



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



**Essai d'intercomparaison analytique sur les
Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)**

Rapport final

Décembre 2006

Convention INERIS: 2006

Convention LNE: 000024

Eva LEOZ-GARZIANDIA
Béatrice LALERE



PREAMBULE

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

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable 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 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.



Ministère de l'Ecologie
et du Développement Durable

Essai d'intercomparaison analytique sur les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Etude : Surveillance des HAP

Programme financé par la
Direction des Préventions des Pollutions et des Risques (DPPR)

Décembre 2006

N. BOCQUET, N. GUILLAUMET, M.P. STRUB, E. LEOZ-GARZIANDIA

Ce document comporte 55 pages (hors couverture et annexes).

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	E. LEOZ-GARZIANDIA	J. POULLEAU	M.RAMEL
Qualité	Unité Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Responsable de l'Unité Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Responsable LCSQA/INERIS Direction des Risques Chroniques
Visa			



Ministère de l'Écologie
et du Développement Durable

LABORATOIRE NATIONAL DE METROLOGIE ET D'ESSAIS

**Essai d'intercomparaison analytique sur les
Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)**

Convention : 000024

**Maryline PEIGNAUX
Béatrice LALERE
Tatiana MACE**

Décembre 2006

TABLE DES MATIERES

1. RESUMÉ.....	3
2. INTRODUCTION	5
3. ORGANISATION GENERALE DE L'ESSAI ET PRESENTATION DU TRAITEMENT STATISTIQUE	6
3.1 Organisation de l'essai	6
3.2 laboratoires participants	7
3.3 Choix des HAP	7
3.4 Préparation des matériaux d'essai	7
3.5 Choix des concentrations	8
3.6 Exploitation statistique des résultats	9
3.6.1 Droite de Henry.....	10
3.6.2 Test de Cochran – Variabilité intra-laboratoire	10
3.6.3 Test de Grubbs - Variabilité interlaboratoire	11
3.6.4 Critère d'évaluation des résultats des laboratoires : Z-score	11
4. CONTRÔLES PRÉALABLES DES MATÉRIAUX D'ESSAI	13
4.1 Détermination de l'homogénéité, suivi de la stabilité et certification du matériau de référence du LNE	13
4.1.1 Fabrication de la solution.....	13
4.1.2 Homogénéité	13
4.1.3 Stabilité.....	14
4.1.4 Certification.....	14
4.2 Détermination de l'homogénéité et suivi de la stabilité des matériaux liquides INERIS	15
4.2.1 Homogénéité	15
4.2.2 Stabilité.....	17
4.3 Détermination de l'homogénéité des matériaux d'essai solides	17
5. RÉSULTATS DE L'ESSAI D'INTERCOMPARAISON	22
5.1 Moyennes et écart-types de reproductibilité sur l'ensemble de la population.....	22
5.2 Moyennes generales et écarts-types de l'essai.....	24
5.3 Evaluation des résultats des laboratoires par les Z-scores	27
6. DISCUSSION SUR LE RENDU DES RÉSULTATS	33

6.1	Choix des méthodes analytiques.....	33
6.1.1	Méthodes analytiques normalisées.....	33
6.1.2	Méthodes mises en œuvre par les participants	34
6.1.3	Discussion	35
6.2	Interprétation des résultats	36
6.2.1	Matériaux de référence du LNE	36
6.2.1.1	Solution ET _{LNE1} (1/2).....	39
6.2.1.2	Solution ET _{LNE2} (1/40).....	39
6.2.1.3	Interférents	41
6.2.2	Solution étalon de l'INERIS.....	41
6.2.3	Extrait INERIS.....	43
6.3	Discussion des résultats.....	44
6.3.1	Résultats des étalons liquides.....	44
6.3.2	Résultats de l'extrait.....	45
6.3.3	Le Benzo[a]Pyrène	46
6.4	Comparaison des résultats par rapport à l'essai d'intercomparaison de 200447	
7.	CONCLUSIONS- RECOMMANDATIONS	51
8.	LISTE DES ANNEXES	53

1. RESUME

Dans le cadre de l'assistance aux Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), un essai d'intercomparaison analytique a été organisé par l'INERIS en collaboration avec le LNE en juin 2006. Cet essai portait sur l'analyse du Benzo[a]Pyrène ([B[a]P] et des autres HAP concernés par la directive 2004/107/CE du 15 décembre 2004.

L'objectif de cet essai était d'une part, de fournir aux AASQA des éléments comparatifs vis-à-vis des résultats obtenus lors du 1^{er} essai d'inter comparaison de 2004 et d'autre part, d'estimer l'incertitude élargie pour l'analyse du B[a]P dans l'air ambiant afin de savoir comment les différents laboratoires se situent par rapport aux exigences de la directive.

De plus, en l'absence de norme EN et sachant que les laboratoires utilisent leurs propres méthodes analytiques, cet essai nous a permis d'obtenir des informations sur les performances analytiques des laboratoires et sur les améliorations possibles, et au final, d'obtenir des premiers éléments de comparabilité des données au niveau national.

Chaque participant a reçu les matériaux suivants :

- Un matériau d'essai liquide préparé par le LNE, constitué d'une solution mère dans du toluène, référencé ET_{LNE}. Il était demandé aux laboratoires d'effectuer une dilution avec le solvant habituellement utilisé dans les proportions suivantes: 1/2 (ET_{LNE1}) et 1/40 (ET_{LNE2}) afin d'obtenir deux solutions de concentration différente mais représentatives des concentrations ambiantes des HAP ;
- Un matériau d'essai liquide préparé par l'INERIS, constitué d'un flacon référencé ET_{INERIS} contenant une solution étalon dans le solvant indiqué par chaque laboratoire (acétonitrile ou dichlorométhane), à analyser directement, sans traitement préalable, destinée à vérifier les performances des chaînes analytiques des différents participants, en dehors de tout effet lié à la préparation d'un matériau solide ou à la présence d'interférents ;
- Un matériau d'essai liquide préparé par l'INERIS, constitué d'un flacon référencé EX contenant un extrait, dans du dichlorométhane, d'un prélèvement réel sur membrane en quartz, à analyser sans autre traitement destiné à évaluer le comportement de chaque participant en présence d'éventuels interférents ;
- Trois matériaux d'essai solides référencés A1, A2 et B contenus dans des boîtes de Pétri. Les matériaux d'essai étaient issus de prélèvements réels effectués sur filtre en quartz à l'aide d'un préleveur grand volume de type ANDERSEN, équipé d'une tête PM10, à un débit de 60 m³/h.

Les principaux résultats de cet essai interlaboratoires sont les suivants :

- La bonne stabilité au cours du temps des mélanges de référence liquides préparés par le LNE a permis de montrer qu'il était possible de développer des Matériaux de Référence Certifiés (MRC) de HAP en solution, et de les utiliser dans le cadre d'un exercice d'intercomparaison ;

Seuls, 5 laboratoires sur douze ont rendu un résultat pour le B[j]F, composé qui fait partie de la liste des HAP complémentaires au B[a]P à surveiller dans l'air ambiant, cités dans la directive européenne. Pour rappel, la directive donne la possibilité de donner un résultat groupé des trois isomères du benzofluoranthène (B[b]F, B[j]F et B[k]F) ; de ce fait, son analyse séparée n'est pas obligatoire dans le cadre des mesures réglementaires des HAP dans l'air ambiant ;

- Quelques participants présentent des résultats de répétabilité médiocre (CV_r élevé) quel que soit le type de matrice. Les résultats obtenus en 2006 ainsi que ceux de 2004 laissent penser que nous sommes face à un problème d'optimisation de la méthode analytique plutôt qu'à une difficulté liée au type de matrice analysée. De plus, toutes les matrices exploitées en 2006 sont liquides ce qui diminue la difficulté de l'essai ;
- Des efforts sur l'optimisation et donc la validation des méthodes d'analyse et des méthodes d'extraction doivent être engagés par les laboratoires afin d'obtenir des résultats plus justes et plus répétables afin de répondre aux exigences d'incertitude de la directive ;
- De plus, les calculs des coefficients de reproductibilité inter et de répétabilité intra laboratoires ont été effectués sans tenir compte des étapes d'extraction et d'évaporation de l'extrait. Une prise en compte de ces deux parties du traitement analytique se traduira certainement par des coefficients plus élevés et des incertitudes élargies très proches de 50% imposées par la directive ;
- Cet exercice met une fois de plus, en évidence la difficulté pour les laboratoires de travailler durant la même campagne de mesure, au voisinage des limites de détection ainsi que sur des concentrations élevées. L'utilisation des appareils de prélèvement à haut débit nécessite une mise en garde des laboratoires d'analyse de la part des AASQA, lorsque de faibles concentrations en B[a]P et autres HAP sont attendues (période estivale pour tous les sites confondus, site ruraux...), mais également dans des situations de fortes concentrations (période hivernale pour toute zone confondue, zones proches des émetteurs...). Les laboratoires avertis devront adapter les domaines de travail en conséquence.

2. INTRODUCTION

La directive européenne 2004/107/CE du 15 décembre 2004, concernant les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et les métaux, devra être mise en application par les pays membres au plus tard le 15 février 2007. Les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) qui réalisent des mesures de HAP en routine, travaillent avec des laboratoires internes et/ou externes pour la réalisation des analyses chimiques.

Un exercice d'intercomparaison analytique a été organisé par l'INERIS en juin 2006, avec la collaboration du LNE. L'organisation de cet essai est similaire à celui organisé en 2004, (*rapport LCSQA convention 04000087 de 2004 : Essai interlaboratoires sur les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). Surveillance des HAP, rapport 1/4*) avec envoi aux laboratoires participants d'étalons liquides à différents niveaux de concentrations, d'un extrait d'un prélèvement réel et de filtres réels. Pour cet exercice le LNE avait préparé un Matériau de Référence Certifié (MRC) liquide contenant quelques interférents analytiques classiques.

Les 6 HAP concernés par la directive ainsi que d'autres HAP classiques devaient être analysés par les laboratoires participants. 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 haut débit**, au niveau des concentrations limites à respecter par rapport aux préconisations de la directive.

L'objectif de l'essai était d'une part, de permettre aux laboratoires ayant déjà participé à l'exercice précédent de comparer leurs résultats et de constater l'évolution, le cas échéant, de leur savoir-faire sur l'analyse des HAP sélectionnés et d'autre part, de permettre à de nouveaux laboratoires de se positionner, élargissant ainsi le nombre de laboratoires pouvant être mandatés par les AASQA.

Cet exercice permet également une meilleure comparabilité des données au niveau national, notamment au vu des obligations réglementaires à venir, et par ailleurs, d'étudier la faisabilité analytique vis-à-vis de la valeur cible affichée dans la directive (1 ng/m^3 en valeur annuelle sur les particules PM₁₀), ainsi que le domaine d'application de la future norme EN (entre $0,05$ et 20 ng/m^3 pour le B[a]P), dans le respect des objectifs de qualité de la directive (incertitude inférieure à 50% pour le B[a]P et les autres HAP).

Le présent rapport présente dans le chapitre 3, l'organisation de l'essai et les traitements statistiques mis en application. Le chapitre 4 détaille les contrôles préalables réalisés par l'INERIS et le LNE, et les chapitres 5 et 6 détaillent les résultats obtenus pour chaque HAP ainsi que les principaux enseignements, en termes de comparabilité des résultats et d'aptitude des laboratoires.

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

3.1 ORGANISATION DE L'ESSAI

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

➤ **Décembre 2005 :**

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

➤ **Avril 2006 :**

Envoi par courrier aux AASQA d'un document décrivant le contexte et le déroulement de l'essai ainsi que le formulaire d'inscription à l'essai d'intercomparaison HAP 2006. Transmission du bulletin d'inscription par la personne responsable des HAP dans chaque association au laboratoire avec lequel l'association travaille, et/ou souhaiterait travailler.

En parallèle, des essais préliminaires ont été réalisés à l'INERIS sur la pertinence des concentrations rencontrées pour un prélèvement réel sur filtre réalisé avec un préleveur grand volume Andersen (débit 60m³/h). Des tests d'homogénéité ont été pratiqués sur les 12 morceaux découpés dans chaque filtre.

➤ **Mai 2006 :**

Réception des bulletins d'inscription des laboratoires intéressés par l'intercomparaison HAP 2006.

Diffusion par mail des documents relatif à l'essai d'intercomparaison aux laboratoires participants.

Préparation des matériaux d'essai par l'INERIS, et certification des matériaux de référence par le LNE.

➤ **19 juin 2006 :**

Expédition des matériaux d'essai accompagnés d'un accusé de réception, du formulaire de consignes, des formulaires de résultats et de l'imprimé "demande de corrections de saisie".

Phase d'analyse par les participants

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

➤ **Juillet 2006 :**

Collecte des bordereaux de résultats: Intégrations des résultats de chaque participant dans la base d'analyse statistique.

➤ **Août - septembre 2006 :**

Vérification des saisies par les laboratoires et envoi à l'INERIS des corrections nécessaires.

➤ **Octobre - novembre 2006 :**

Phase d'analyse statistique des résultats.

➤ **Décembre 2006 :**

Rédaction du rapport final.

3.2 LABORATOIRES PARTICIPANTS

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

3.3 CHOIX DES HAP

Le choix des HAP à mesurer dans les matériaux d'essai correspond à la liste des HAP de la directive européenne 2004/107/CE. Ont été ajoutés à cette liste le phénanthrène, le fluoranthène et le benzo[g,h,i]pérylène afin de pouvoir comparer les résultats à ceux obtenus en 2004.

Dans le tableau 1 se trouve la liste des HAP retenus devant être analysés.

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

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

3.4 PREPARATION DES MATERIAUX D'ESSAI

Trois différents types de matériaux d'essai préparés par le LNE et l'INERIS ont été expédiés le 22 juin 2006 par transport express dans une enceinte réfrigérée.

Ces matériaux d'essai sont les suivants :

- Le matériau d'essai préparé par le LNE était constitué d'une solution mère dans du toluène, référencée ET_{LNE}. Il était demandé aux laboratoires d'effectuer une dilution avec le solvant habituellement utilisé dans les proportions suivantes: 1/2 (ET_{LNE1}) et 1/40 (ET_{LNE2}) afin d'obtenir deux solutions de concentrations différentes.
- Un matériau d'essai liquide préparé par l'INERIS était constitué d'un flacon référencé ET_{INERIS} contenant une solution étalon dans le solvant indiqué par chaque laboratoire (acétonitrile ou dichlorométhane), avec l'ensemble des substances listées dans le tableau 4, à analyser directement, sans traitement préalable.

- Un matériau d'essai liquide préparé par l'INERIS était constitué d'un flacon référencé EX contenant un extrait, dans du dichlorométhane, d'un prélèvement réel sur membrane en quartz, à analyser sans autre traitement.
- Trois matériaux d'essai solides référencés A1, A2 et B étaient contenus dans des boîtes de Pétri. Les matériaux d'essai étaient issus de prélèvements réels effectués sur filtre en quartz à l'aide d'un préleveur grand volume de type ANDERSEN, équipé d'une tête PM10, à un débit de 60 m³/h. Chaque filtre était découpé avec un emporte-pièce en 12 morceaux de 47 mm de diamètre. Les matériaux d'essai A1 et A2 étaient issus du même filtre alors que le matériau d'essai B était issu d'un autre filtre.

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

3.5 CHOIX DES CONCENTRATIONS

Les 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 directive 2004/107/CE), effectué avec un DA-80 munis d'une tête PM10 (appareil grand volume préconisé et le plus couramment utilisé par les AASQA). Le volume d'air ainsi prélevé est de 720 m³.

Dans le tableau suivant sont présentées les concentrations ambiantes calculées pour chaque matériau d'essai, pour le PHE (composé le plus léger) et pour le B[a]P (composé réglementé).

Matériau d'essai	HAP	Concentration théorique (ng/ml)	DA-80 (ng/m ³)
ET_{LNE1} dilution 1/2	PHE	845	1,17
	B[a]P	1655	2,3
ET_{LNE2} dilution 1/40	PHE	42,25	0,06
	B[a]P	82,75	0,1
ET_{INERIS}	PHE	500	0,7
	B[a]P	500	0,7
EX	PHE	8	0,01
	B[a]P	6	0.008
FILTRES	PHE	8	0,01
	B[Ba]P	10	0,01

Tableau 2. Concentrations ambiantes pour le PHE et B[a]P dans chaque matériau d'essai

Les concentrations des HAP sont soit certifiées par le LNE, soit déterminées par l'INERIS. La concentration théorique de l'extrait a été fixée sur la base des résultats obtenus lors de l'essai d'inter comparaison par la population. Celle des filtres a été définie par rapport aux concentrations rencontrées lors de l'essai préliminaire (chapitre 4. 3.).

Le choix des dilutions demandées aux laboratoires concernant l'étalon du LNE, a été fait de façon à couvrir une concentration haute en B[a]P et supérieure à la valeur cible (cas du ET_{LNE1}), ainsi que la limite inférieure préconisée par la future norme CEN (cas du ET_{LNE2}).

L'étalon INERIS quant à lui, représentait une concentration intermédiaire. Les concentrations de l'extrait et des filtres se sont avérées très faibles même malgré les précautions prises afin d'avoir les concentrations les plus élevées possibles à cette période de l'année.

3.6 EXPLOITATION STATISTIQUE DES RESULTATS

Il a été décidé d'un commun accord, 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 5725-2¹. Cette norme a également été utilisée lors de l'exercice organisé en 2004 et pour la plupart des essais d'inter comparaison organisés par l'INERIS.

Le traitement des données envoyées par les laboratoires participants dans cet essai d'inter comparaison, a été réalisé suivant les étapes suivantes :

- Intégration de résultats reçus dans la base des données statistique
- Recherche de résultats aberrants par les experts
 - Visualisation des droites de Henry
- Recherche de résultats aberrants par traitement statistique
 - Test de Cochran : étude des variances intra-laboratoires
 - Test de Grubbs : étude des moyennes inter-laboratoires
- Exploitation des résultats
 - Evaluation des Z-scores

¹ 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.

Les tests de Cochran et de Grubbs présentés ci-dessous sont appliqués aux résultats des laboratoires retenus après l'avis d'expert, et permettent 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.

3.6.1 DROITE DE HENRY

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

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

3.6.2 TEST DE COCHRAN – VARIABILITE INTRA-LABORATOIRE

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

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

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

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

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

3.6.3 TEST DE GRUBBS - VARIABILITE INTERLABORATOIRE

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

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

avec S : écart type de l'essai

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

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

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

3.6.4 CRITERE D'EVALUATION DES RESULTATS 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 »).

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 l'essai 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).

4. CONTROLES PREALABLES DES MATERIAUX D'ESSAI

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

Le suivi de la stabilité des matériaux d'essai liquides « INERIS », étalons et extraits, ont été réalisés au moment de l'analyse par les laboratoires compte tenu de la stabilité restreinte de certains composés choisis.

Le LNE a déterminé l'homogénéité des matériaux de référence et a effectué un suivi de la stabilité des concentrations des HAP contenus dans ces matériaux de référence. Une fois les essais finalisés, la solution étalon a été certifiée.

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

4.1 DETERMINATION DE L'HOMOGENEITE, SUIVI DE LA STABILITE ET CERTIFICATION DU MATERIAU DE REFERENCE DU LNE

4.1.1 FABRICATION DE LA SOLUTION

Des solutions mères pour chaque composé ont été préparées en réalisant une double pesée des produits purs (environ 5 mg) puis en les mettant en solution dans environ 20 ml de toluène dont la masse a été mesurée. Puis, une solution a été réalisée gravimétriquement, avec ajout volumétrique des interférents², puis répartie dans différents flacons numérotés, identifiés et contenant chacun environ 1,2 ml.

4.1.2 HOMOGENEITE

A l'issue de la fabrication du lot de MRC, un certain nombre de flacons a été prélevé aléatoirement et analysé immédiatement afin de déterminer si la solution contenue dans les différents flacons était homogène. Le tableau 3 regroupe la dispersion inter-flacons observée.

Composé	Coefficient de Variation (%)
Phénanthrène	1,1
Fluoranthène	1,0
Benzo[a]anthracène	1,5
Benzo[b]fluoranthène	2,0
Benzo[a]pyrène	1,3
Benzo[g,h,i]perylène	1,4

Tableau 3. Homogénéité des flacons de MRC

² Liste des interférents rajoutés par le LNE: 1-méthylphénanthrène, 1-méthylfluoranthène, dibenzo[a,e]pyrène, 6-nitrobenzo[a]Pyrène, benzo[k]fluoranthène, benzo[e]pyrène et phénanthridine

4.1.3 STABILITE

L'étude de stabilité a été réalisée depuis la fabrication des matériaux (novembre 2005) jusqu'après le rendu des résultats par les laboratoires ayant participé à l'exercice d'inter comparaison (septembre 2006). La figure 1 regroupe les différents résultats obtenus pour les composés étudiés au cours des mois.

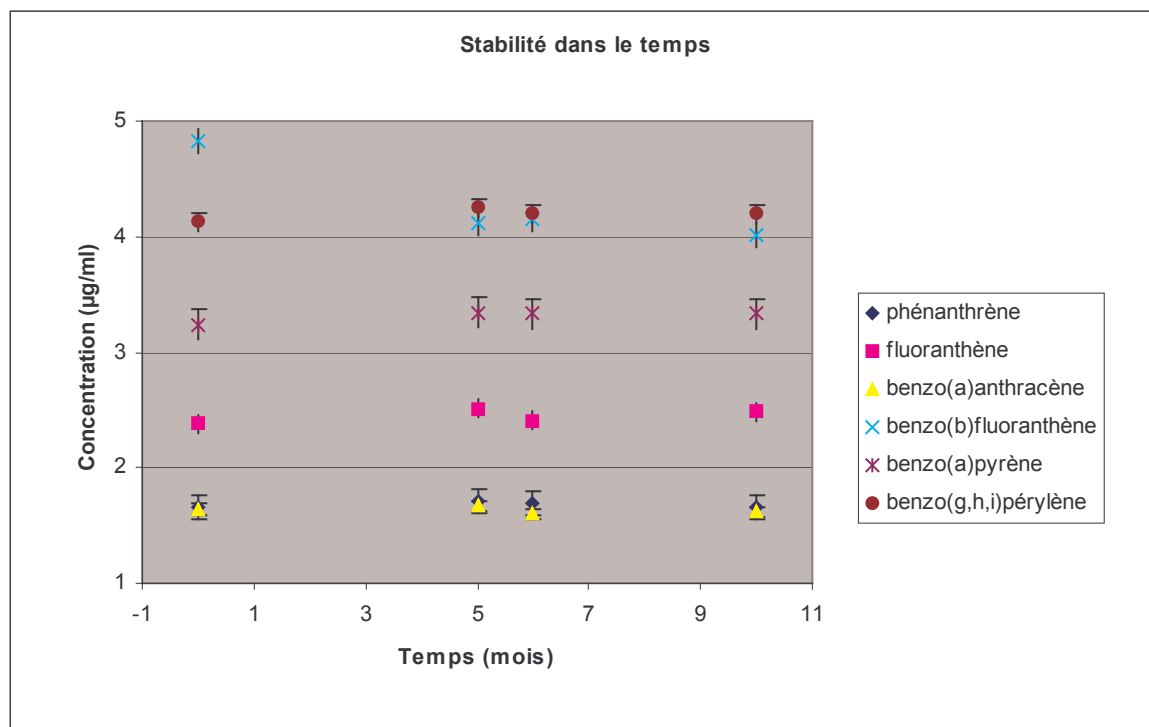


Figure 1. Stabilité du MRC

Pour tous les composés excepté le benzo(b)fluoranthène, il n'existe pas de différence significative entre les concentrations obtenues chaque mois.

La concentration du benzo(b)fluoranthène estimée juste après la préparation du MRC est plus élevée que celles trouvées à partir du mois 5, mais au delà, les valeurs sont constantes. Comme l'essai inter laboratoires a eu lieu entre le mois 6 et le mois 8, la concentration sera considérée comme étant stable. Par contre, des études internes seront menées afin de définir si cette concentration plus élevée que les autres est due à une dégradation du composé ou à des problèmes liés au traitement du signal de l'appareil de mesure.

4.1.4 CERTIFICATION

Les valeurs ont été certifiées en mettant en œuvre la DI/GC-MS et sont regroupées dans le tableau 4.

Composé	Valeur certifiée (µg/g)
Phénanthrène	1,69 ± 0,12 (k=2)
Fluoranthène	2,44 ± 0,10 (k=2)
Benzo(a)anthracène	1,633 ± 0,062 (k=2)
Benzo(b)fluoranthène	4,30 ± 0,34 (k=2)
Benzo(a)pyrène	3,31 ± 0,16 (k=2)
Benzo(g,h,i)perylène	4,09 ± 0,20 (k=2)

Tableau 4. Valeurs certifiées du MRC

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

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

L'étalon (ET_{INERIS}) et l'extrait (EX) INERIS ont subi les mêmes tests que ceux effectués lors de l'essai de 2004.

4.2.1 HOMOGENEITE

Pour chaque matériau d'essai préparé, 2 échantillons sont conservés aléatoirement par l'INERIS de manière à établir l'homogénéité des matériaux, en s'appuyant sur les prescriptions de la 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 chaque matériau.

Les résultats d'analyse ont été interprétés à l'aide de deux tests statistiques en s'appuyant sur les recommandations décrites dans « Proficiency testing in analytical chemistry³ ».

- 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 :

$$\text{Si } F_{\text{calculé}} = \frac{S_x^2}{S_r^2} \left(\text{ou } \frac{S_r^2}{S_x^2} \right) < F_{\text{table}} \quad \text{Équation 1}$$

³ Proficiency testing in analytical chemistry, R.E. Lawn, M. Thompson & R.F. Walker, The Royal Society of Chemistry, (1997), p 51-53.

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

- 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 :

$$Ss = \sqrt{\left[Sx^2 - \left(\frac{Sr^2}{2} \right) \right]}$$

Équation 2

Ss : 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, les ratios Ss/S obtenus pour l'ensemble des substances sont calculés.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant.

Composés	ET _{INERIS}	EX
Phénanthrène	F test : OK	F test : OK
Fluoranthène	F test : OK	F test : OK
Benzo[a]Anthracène	F test : OK	F test : OK
Benzo[b]Fluoranthène	F test : OK	F test : non OK S_x/S = 9.1
Benzo[j]Fluoranthène	-	-
Benzo[k]Fluoranthène	F test : OK	F test : OK
Benzo[a]Pyrène	F test : OK	F test : OK
Dibenzo[a,h]Anthracène	F test : OK	F test : OK
Benzo[g,h,i]Pérylène	F test : OK	F test : OK
Indéno[1,2,3]Pyrène	F test : OK	F test : OK

Tableau 5. Résultats des tests d'homogénéité sur les matériaux d'essai liquides INERIS

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

Au regard des résultats des déterminations analytiques ci-dessus, les matériaux d'essais liquides INERIS présentent une homogénéité (dispersion d'échantillonnage) satisfaisante pour l'ensemble des substances HAP quelle que soit la matrice.

Seul un composé (benzo[b]Fluoranthène) est jugé hétérogène dans l'extrait. L'hétérogénéité observée peut s'expliquer par les faibles concentrations observées pour ce composé dans l'échantillon.

4.2.2 STABILITE

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

Les résultats montrent que :

- pour la solution étalon de concentrations connues en HAP : variation comprise au maximum entre +0,1 et +7%, avec la valeur maximale observée pour le D[ah]A et des valeurs inférieures à 4% pour les autres composés.
- pour l'extrait (EX) : variation comprise entre -1% et +13%, avec la valeur maximale observée pour le D[ah]A, composé dont la concentration est très faible

Les variations observées sont dues essentiellement à l'incertitude de la méthode analytique.

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

Pour cette campagne d'inter comparaison, tous les laboratoires ont reçu les matériaux d'essai le 20 juin 2006, et les analyses ont été effectuées 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 une température inférieure à 4 °C et à l'abri de la lumière.

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

Ils ont été réalisés au moyen de 6 prélèvements réalisés avec un préleveur grand volume ANDERSEN sur le site de l'INERIS. L'objectif était de déterminer la faisabilité de l'utilisation des morceaux d'un même filtre pour la réalisation de l'essai, par l'étude de l'homogénéité des différents morceaux du filtre.

Le même préleveur a été utilisé par la suite pour réaliser les prélèvements destinés aux participants de l'essai d'intercomparaison. Un préleveur ANDERSEN a été installé près du magasin de l'INERIS, là où le trafic de véhicules est le plus important.

Les six prélèvements se sont déroulés sur 6 jours, pendant des périodes de 24 heures à un débit de 60 m³/h. Chaque filtre a été découpé en 12 morceaux de 47 mm de diamètre selon le schéma suivant :

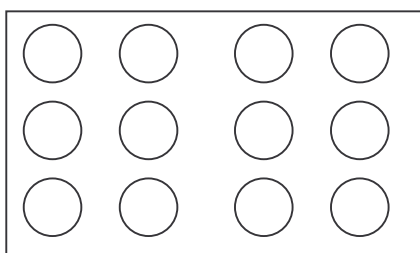


Figure 2. Exemple de découpage des filtres de l'appareil ANDERSEN

Afin de comparer différents solvants d'extraction qui seront proposés par la future norme CEN, la répartition suivante a été effectuée sur les différents filtres prélevés chaque jour :

- Essais 1 et 2 : 2 filtres découpés en 24 morceaux (12 morceaux par filtre): extraction au dichlorométhane + sable à l'ASE
- Essais 3 et 4 : 2 filtres découpés en 24 morceaux (12 morceaux par filtre): extraction au toluène à l'ASE
- Essais 5 et 6 : 2 filtres découpés en 24 morceaux (12 morceaux par filtre): extraction pour moitié au toluène et pour moitié au dichlorométhane + sable. Le choix des morceaux de filtre pour l'extraction au toluène ou l'extraction au dichlorométhane + sable s'est fait de façon aléatoire.

Les morceaux des filtres ont été numérotés par ordre chronologique de la gauche vers la droite et du haut vers le bas.

La moyenne et l'écart-type pour chaque composé en ligne (L1, L2 et L3) et en colonne (C1, C2, C3 et C4) ainsi que la moyenne et l'écart-type pour la population totale (tot) ont été calculés selon le schéma suivant :

Filtre 1	Filtre 2	Filtre 3	Filtre 4	Moyenne _{L1}	Ecart-type _{L1}
Filtre 5	Filtre 6	Filtre 7	Filtre 8	Moyenne _{L2}	Ecart-type _{L2}
Filtre 9	Filtre 10	Filtre 11	Filtre 12	Moyenne _{L3}	Ecart-type _{L3}
Moyenne _{C1}	Moyenne _{C2}	Moyenne _{C3}	Moyenne _{C4}	Moyenne _{tot}	
Ecart-type _{C1}	Ecart-type _{C2}	Ecart-type _{C3}	Ecart-type _{C4}	Ecart-type _{tot}	

Tableau 6. Calcul des moyennes et écart-types pour les morceaux des filtres des ANDERSEN

Dans les tableaux 7 et 8 sont regroupés les moyennes et les écart-types de la population totale pour chaque type de solvant d'extraction utilisé (essais 1 à 4) et en fonction du filtre de prélèvement (essais 5 et 6).

HAP analysés		Dichlorométhane + sable						Toluène			
		Essai 1		Essai 2		Essai 3		Essai 4			
		moyenne(ng)	écart-type(%)	moyenne(ng)	écart-type(%)	moyenne(ng)	écart-type(%)	moyenne(ng)	écart-type(%)	moyenne(ng)	écart-type(%)
Phénanthrène	PHE	19,7	15%	10,6	13%	3,9	52%	4,5	26%		
Anthracène	ANT	1,5	21%	0,8	14%	Nd	-	Nd	-		
Fluoranthène	FL			23,6	5%	15,1	15%	7,8	14%		
Pyrène	PY	15,0	7%	23,0	4%	12,4	15%	6,9	22%		
Benzo(a)anthracène	B(a)A	9,6	5%	22,8	8%	12,1	15%	6,3	12%		
Chrysène	CHR	23,2	4%	31,7	5%	22,4	12%	13,7	12%		
Benzo(b)fluoranthène	B(b)F	28,0	4%	43,0	5%	30,0	14%	18,4	12%		
Benzo(k)fluoranthène	B(k)F	10,8	4%	15,1	4%	10,8	13%	6,4	13%		
Benzo(a)pyrène	B(a)P	11,3	6%	25,0	5%	16,2	13%	8,8	15%		
Dibenzo(a,h)anthracène	DB(ah)A	3,2	9%	7,1	6%	3,5	12%	2,4	14%		
Benzo(g,h,i)pérylène	B(ghi)P	19,6	10%	30,6	4%	22,8	16%	14,2	12%		
Indéno(123,cd)pyrène	IP	11,3	7%	30,5	5%	19,8	0%	Nd	-		

Tableau 7. Résultats des essais 1 à 4 pour les tests d'homogénéité des morceaux des filtres des ANDERSEN

HAP analysés		Essai 5						Essai 6			
		Dichlorométhane + sable			Toluène			Dichlorométhane + sable		Toluène	
		moyenne(ng)	écart-type(%)	écart-type(%)	moyenne(ng)	écart-type(%)	écart-type(%)	moyenne(ng)	écart-type(%)	moyenne(ng)	écart-type(%)
Phénanthrène	PHE	2,4	19%		3,8	22%		1,7	27%	3,2	45%
Anthracène	ANT	Nd	-		Nd	-		Nd	-	Nd	-
Fluoranthène	FL	4,1	10%		3,3	9%		3,5	6%	2,7	15%
Pyrène	PY	3,4	2%		2,7	7%		3,0	8%	2,2	22%
Benzo(a)anthracène	B(a)A	4,4	8%		3,7	11%		2,9	9%	2,2	19%
Chrysène	CHR	8,3	9%		6,9	12%		5,8	13%	4,5	9%
Benzo(b)fluoranthène	B(b)F	12,6	13%		12,0	9%		11,8	13%	9,9	12%
Benzo(k)fluoranthène	B(k)F	4,6	6%		4,3	6%		4,1	6%	3,7	16%
Benzo(a)pyrène	B(a)P	5,7	4%		5,5	6%		4,4	6%	4,1	14%
Dibenzo(a,h)anthracène	DB(ah)A	1,8	6%		1,8	8%		1,5	11%	1,3	6%
Benzo(g,h,i)pérylène	B(ghi)P	10,8	12%		11,6	4%		9,3	13%	8,3	12%
Indéno(123,cd)pyrène	IP	6,1	11%		6,2	13%		5,4	7%	5,3	21%

Tableau 8. Résultats des essais 5 et 6 pour les tests d’homogénéité des morceaux des filtres des ANDERSEN

Nous avons observé une diminution des concentrations des HAP au fur et à mesure de la réalisation des prélèvements. Il faut signaler que même si le site choisi était susceptible d'être le plus chargé en HAP, les prélèvements ont eu lieu durant le mois d'avril, période pendant laquelle les concentrations en HAP commencent à devenir assez faibles (*voir rapport LCSQA, Programme pilote national de surveillance des HAP, de décembre 2003*).

Rappelons qu'en règle générale, les écarts-types rencontrés pour les extractions au dichlorométhane sont inférieurs à ceux obtenus pour les extractions au toluène, et ils augmentent en valeur relative dans les deux cas avec la diminution des concentrations en HAP.

Les forts écart-types obtenus pour le PHE, composé par ailleurs le plus léger du groupe, avec extraction au toluène, peuvent être attribués à la phase de concentration par évaporation qui est plus longue lors de l'utilisation de ce solvant.

Les écart-types obtenus pour le B[Ba]P, seul HAP réglementé, sont de l'ordre de 4 à 6 %, lors de l'utilisation du dichlorométhane, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par le groupe CEN TC/264 GT/21 : il n'y a donc pas d'effet d'inhomogénéité sensible du filtre.

Les écart-types des autres HAP concernés par la directive, sont de l'ordre de 10% lors de l'utilisation du dichlorométhane et peuvent augmenter jusqu'à 13% pour les concentrations les plus faibles.

Au vu de ces résultats, le découpage des filtres pour la réalisation de l'essai d'inter comparaison a été jugé satisfaisant.

5. RESULTATS DE L'ESSAI D'INTERCOMPARAISON

Des 13 laboratoires inscrits à l'essai inter laboratoires, 12 ont donné des résultats, un des laboratoires n'a pas pu participer suite à des problèmes techniques.

Les résultats des filtres n'ont pas pu être exploités compte-tenu des faibles concentrations en HAP observées durant la période de prélèvement.

5.1 MOYENNES ET ECART-TYPES DE REPRODUCTIBILITE SUR L'ENSEMBLE DE LA POPULATION

Les tableaux 9 à 12 présentent les résultats bruts obtenus pour l'ensemble des laboratoires et des essais : la valeur moyenne obtenue pour toute la population, le coefficient de variation de la reproductibilité inter laboratoire (CV_R), et le coefficient de variation de la répétabilité intralaboratoire (CV_r).

Composés	Valeur certifiée en ng/ml	Moyenne population en ng/ml	CV_R en ng/ml	CV_r en %	Nbre de labos avec mesures
Phénanthrène	845	731,8	167,9	2,6%	9
Fluoranthène	1220	1194,1	181,2	2,4%	9
Benzo[a]Anthracène	816,5	800,5	107,9	1,2%	10
Benzo[b]Fluoranthène	2150	2081,9	189,0	0,9%	9
Benzo[j]Fluoranthène	-	4,0	/	0,0%	1
Benzo[k]Fluoranthène	-	1878,1	243,1	0,9%	10
Benzo[a]Pyrène	1655	1581,0	266,6	1,5%	10
Dibenzo[a,h]Anthracène	-	15,7	21,1	0,0%	3
Benzo[g,h,i]Pérylène	2045	2042,7	238,2	2,4%	9
Indéno[1,2,3]Pyrène	-	239,1	456,6	3,3%	6

Tableau 9. Valeurs certifiées et résultats bruts obtenus pour l'étalon du LNE: ET_{LNE1}

En ce qui concerne les étalons du LNE, on observe que seuls 6 HAP étaient présents (PHE, FL, B[a]A, B[b]F, B[a]P et B[ghi]P), alors que les laboratoires ont fourni des résultats pour d'autres HAP. En effet, la plupart des laboratoires ont donné une réponse pour le benzo[k]Fluoranthène (B[k]F) qui ne faisait pas partie des HAP certifiés mais des interférents⁴ rajoutés par le LNE.

⁴ Liste des interférents rajoutés par le LNE: 1-méthylphénanthrène, 1-méthylfluoranthène, dibenzo[a,e]pyrène, 6-nitrobenzo[a]Pyrène, benzo[k]fluoranthène, benzo[e]pyrène et phénanthridine

Composés	Valeur certifiée en ng/ml	Moyenne population en ng/ml	CV _R en ng/ml	CV _r en %	Nbre de labos avec mesures
Phénanthrène	42,3	35,4	9,7	3,9%	10
Fluoranthène	61	58,3	8,0	4,6%	10
Benzo[a]Anthracène	40,8	39,4	3,7	1,7%	12
Benzo[b]Fluoranthène	107,5	100,6	7,3	1,4%	11
Benzo[j]Fluoranthène	-	4,5	0,7	0,0%	2
Benzo[k]Fluoranthène	-	93,6	9,4	1,6%	12
Benzo[a]Pyrène	82,8	77,5	10,3	1,7%	12
Dibenzo[a,h]Anthracène	-	7,4	7,2	0,0%	5
Benzo[g,h,i]Pérylène	102,3	101,4	8,8	2,3%	11
Indéno[1,2,3]Pyrène	-	11,8	18,3	2,1%	8

Tableau 10. Valeurs certifiées et résultats bruts obtenus pour l'étalon du LNE:
ET_{LNE2}

Composés	Valeur de dopage visée en ng/ml	Moyenne population en ng/ml	CV _R en ng/ml	CV _r en %	Nbre de labos avec mesures
Phénanthrène	500	427,0	85,2	2,7%	10
Fluoranthène	500	479,5	57,0	1,7%	10
Benzo[a]Anthracène	500	461,8	61,8	1,3%	12
Benzo[b]Fluoranthène	500	493,7	21,5	1,7%	11
Benzo[j]Fluoranthène	500	502,0	39,4	2,4%	5
Benzo[k]Fluoranthène	500	483,9	35,8	2,0%	12
Benzo[a]Pyrène	500	464,8	69,7	2,2%	12
Dibenzo[a,h]Anthracène	500	447,2	84,3	3,5%	12
Benzo[g,h,i]Pérylène	500	472,6	100,8	4,0%	12
Indéno[1,2,3]Pyrène	500	461,1	94,2	2,8%	12

Tableau 11. Valeur de dopage et résultats bruts obtenus pour l'étalon de l'INERIS: ET_{INERIS}

Composés	Moyenne Population en ng/ml	CV _R en ng/ml	CV _r en %	Nbre de labos avec mesures
Phénanthrène	7,2	2,4	4,7%	10
Fluoranthène	14,6	3,8	4,2%	10
Benzo[a]Anthracène	5,5	2,7	2,5%	11
Benzo[b]Fluoranthène	13,8	9,6	3,0%	10
Benzo[j]Fluoranthène	4,5	1,1	3,4%	4
Benzo[k]Fluoranthène	5,5	3,0	2,5%	11
Benzo[a]Pyrène	6,3	2,4	2,1%	11
Dibenzo[a,h]Anthracène	4,6	5,9	14,5%	11
Benzo[g,h,i]Pérylène	13,9	14,5	5,4%	11
Indéno[1,2,3]Pyrène	9,0	2,1	2,3%	11

Tableau 12. Résultats bruts obtenus pour l'extrait de l'INERIS: EX

Pour l'étalon et l'extrait INERIS, la plupart des laboratoires ont donné une réponse pour tous les HAP concernés.

Pour le B[a]P seul HAP réglementé, le nombre de réponses est élevé, entre 10 et 12 réponses sur les 12 laboratoires participants.

5.2 MOYENNES GENERALES ET ECARTS-TYPES DE L'ESSAI

Les tableaux 13 à 16, présentent les **valeurs calculées**, pour chaque substance et chaque matrice étudiée, après traitement statistique des données brutes des laboratoires (voir chapitre 3.6.).

Les valeurs présentées, exprimées avec un chiffre significatif, sont constituées par la valeur moyenne (**X**), l'écart-type (**S**), le coefficient de variation de la reproductibilité inter laboratoire (CV_R), le coefficient de variation de la répétabilité intra laboratoire moyen (CV_r) ainsi que le nombre de résultats de laboratoires restant après élimination des valeurs aberrantes. Le CV_R correspond à l'écart-type relatif (**S/X**).

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

Composés	X générale en ng/ml	S général en ng/ml	CV _R en %	CV _r en %	Nbre de labos hors aberrants
Phénanthrène	759,0	93,8	12,4%	1,1%	7
Fluoranthène	1179,7	188,1	15,9%	1,9%	8
Benzo[a]Anthracène	800,5	107,9	13,5%	1,2%	10
Benzo[b]Fluoranthène	2062,8	57,9	2,8%	0,7%	7
Benzo[k]Fluoranthène	1878,1	243,1	12,9%	0,9%	10
Benzo[a]Pyrène	1629,2	59,0	3,6%	1,2%	7
Benzo[g,h,i]Pérylène	1995,8	78,9	4,0%	1,3%	7

Tableau 13. Résultats obtenus après traitement statistiques pour l'étalon du LNE:
ET_{LNE1}

Composés	X générale en ng/ml	S général en ng/ml	CV _R en %	CV _r en %	Nbre de labos hors aberrants
Phénanthrène	37,3	3,2	8,5%	2,9%	8
Fluoranthène	60,5	4,3	7,2%	2,0%	9
Benzo[a]Anthracène	39,4	3,7	9,3%	1,7%	12
Benzo[b]Fluoranthène	101,1	7,4	7,3%	1,0%	10
Benzo[k]Fluoranthène	94,0	9,8	10,4%	1,3%	11
Benzo[a]Pyrène	81,5	4,9	6,0%	1,4%	10
Benzo[g,h,i]Pérylène	101,4	8,8	8,7%	2,3%	11

Tableau 14. Résultats obtenus après traitement statistique pour l'étalon du LNE:
ET_{LNE2}

Composés	X générale en ng/ml	S général en ng/ml	CV _R en %	CV _r en %	Nbre de labos hors aberrants
Phénanthrène	470,3	21,9	4,7%	1,1%	7
Fluoranthène	495,3	26,7	5,4%	1,3%	8
Benzo[a]Anthracène	483,2	18,0	3,7%	0,7%	8
Benzo[b]Fluoranthène	493,7	21,5	4,4%	1,7%	11
Benzo[j]Fluoranthène	502,0	39,4	7,8%	2,4%	5
Benzo[k]Fluoranthène	483,9	35,8	7,4%	2,0%	12
Benzo[a]Pyrène	482,0	37,8	7,8%	1,9%	11
Dibenzo[a,h]Anthracène	472,1	28,2	6,0%	1,9%	10
Benzo[g,h,i]Pérylène	491,4	21,7	4,4%	2,5%	9
Indéno[1,2,3]Pyrène	494,3	20,0	4,1%	1,9%	10

Tableau 15. Résultats obtenus après traitement statistique pour l'étalon de l'INERIS: ET_{INERIS}

Composés	X générale en ng/ml	S général en ng/ml	CV _R en %	CV _r en %	Nbre de labos hors aberrants
Phénanthrène	7,6	2,6	33,7%	3,1%	7
Fluoranthène	14,6	1,2	8,5%	2,2%	7
Benzo[a]Anthracène	4,4	1,8	40,1%	3,5%	8
Benzo[b]Fluoranthène	10,9	2,8	25,5%	3,1%	9
Benzo[j]Fluoranthène					
Benzo[k]Fluoranthène	3,6	1,1	30,0%	3,7%	7
Benzo[a]Pyrène	5,3	0,8	15,0%	2,8%	8
Dibenzo[a,h]Anthracène	1,1	0,5	50,6%	3,5%	4
Benzo[g,h,i]Pérylène	9,5	1,7	18,3%	3,1%	7
Indéno[1,2,3]Pyrène	9,6	1,7	18,2%	2,0%	8

Tableau 16. Résultats obtenus après traitement statistique pour l'extrait de l'INERIS: EX

5.3 EVALUATION DES RESULTATS DES LABORATOIRES PAR LES Z-SCORES

Le tableau 17 présente les règles de marquage utilisées dans les tableaux 18 à 21.

Les tableaux 18 à 21 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).

3.56	Laboratoire présentant un $ Z_i \geq 3$
-2.3	Laboratoire présentant un $ Z_i $ avec des valeurs entre 2 et 3
0.12 EE	Laboratoire exclu à priori (données erronées suite à l'avis d'expert INERIS)
0.12 EC	Laboratoire exclu pour trop forte dispersion (Test de Cochran)
0.12 EG	Laboratoire exclu pour moyenne trop éloignée (Test de Grubbs)
<u>0.12</u> IC	Laboratoire isolé pour trop forte dispersion (Test de Cochran)
<u>0.12</u> IG	Laboratoire isolé pour moyenne trop éloignée (Test de Grubbs)
ND	Laboratoire n'ayant pas détecté la substance, ni précisé le seuil de détection
NA	Laboratoire n'ayant rendu qu'un ou pas de résultat (non analysé)
NE	Résultat non exploitable

Tableau 17. Règles de marquage des tableaux de Z-scores

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	FL	B[a]A	B[b]F	B[k]F	B[a]P	B[ghi]P
1	1.20	0.88	1.71	7.64 EE	1.63	7.67 EE	7.96 EG
2	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
3	0.14	0.69 EC	0.27	1.73	0.62	1.22	-2.61 EC
4	NA	NA	0.41	-0.85	0.66	0.24	1.70
5	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
6	0.42	0.43	0.20	-0.28	0.35	-0.47	-0.26
7	-1.89	2.08 IG	-2.09	NA	-1.69	-7.76 EE	NA
8	-4.22 EE	-0.84	0.27	-0.01	-0.51	-0.69	-1.04
9	0.73	0.78	0.62	0.77	0.11	1.48	0.73
10	-0.52	0.49	-0.15	-0.09	0.17	-0.95	-0.25
11	1.61 EC	0.40	-0.93	-4.68 EE	-1.49	-8.06 EE	-1.14
12	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
13	-0.08	-0.07	-0.30	-1.27	0.15	-0.82	0.26

Tableau 18. Z-scores pour l'étalon du LNE: ET_{LNE1}

N°Labo	PHE	FL	B[a]A	B[b]F	B[k]F	B[a]P	B[ghi]P
1	0.91	0.56	1.47	1.96	1.35	1.97	0.94
2	NA	NA	0.05	-0.81 EC	-0.50 EC	-1.04 IC	1.77
3	0.29	<u>1.16 IC</u>	<u>0.57 IC</u>	0.76	0.64	0.51	<u>-1.30 IC</u>
4	NA	NA	1.02	0.12	0.99	0.50	0.71
5	<u>-0.66 IC</u>	-1.64	-0.50	-1.04	0.03	-1.49	-0.35
6	1.07	0.86	0.62	0.33	0.71	0.12	-0.09
7	<u>-2.06 IG</u>	-5.03 EE	<u>-2.29 IG</u>	NA	-1.54	-4.95 EE	NA
8	-8.62 EE	-1.05	0.11	-0.07	0.10	-0.66	-1.41
9	-0.20	-0.55	-0.27	-0.77	-0.52	-0.66	-0.70
10	0.34	0.86	0.22	0.53	0.33	0.64	0.39
11	2.59 EC	0.52	-1.19	-1.55	-1.86	-4.90 EE	-0.69
12	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
13	0.31	-0.71	0.20	-0.27	-0.23	0.11	0.74

Tableau 19. Z-scores pour l'étalon du LNE: ET_{LNE2}

N°Labo	PHE	FL	B[a]A	B[b]F	B[<u>i</u>]F	B[k]F	B[a]P	DB[ah]A	B[ghi]P	IP
1	-0.38	-0.77	0.29	0.05	-0.01	0.06	0.54	0.59	-0.34	-0.45
2	NA	NA	<u>-5.56 IC</u>	0.33	0.40	0.38	0.99	1.16	5.15 EG	0.81
3	<u>1.83 IC</u>	0.20 EC	2.33 EC	1.63	NA	1.27	1.04	-0.69 EC	-1.04 EC	0.53
4	NA	NA	1.90	1.29	0.32	1.57	0.85	1.46	0.53	2.11
5	-1.54 EC	-0.66	-0.94 EC	-1.44	NA	-1.20	-2.17	-1.23	-0.56	-4.02 EC
6	0.68	-0.10	0.59	-0.04	<u>-1.68 IG</u>	0.68	-0.38	0.32	-0.17	-0.35
7	-8.40 EG	-6.13 EE	-10.11 EE	NA	NA	-1.36	-5.47 EG	-9.90 EG	-14.56 EE	-15.85 EE
8	-9.83...EE	-1.10	-0.46	-0.18	NA	0.30	-0.07	0.05	-1.56	-0.04
9	-0.91	0.05	-0.75	0.53	NA	-0.80	0.07	-0.16	-0.19	0.27
10	-0.91	0.03	0.05	-0.29	NA	0.15	0.18	-0.27	0.62	-0.76
11	-0.57	2.15 IG	-1.47	-1.75	0.96	-1.45	-1.39	-1.86	2.06	-1.52
12	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
13	0.27	0.39	-0.15	-0.12	NA	0.41	0.34	-0.06	-0.38	-0.60

Tableau 20. Z-scores pour l'étalon de l'INERIS: ET_{INERIS}

N°Labo	PHE	FL	B[a]A	B[b]F	B[<u>]F</u>	B[k]F	B[a]P	DB[ah]A	B[ghi]P	IP
1	0.79	0.30	0.13	1.24	NE	0.75	-0.13	1.68 EE	1.56 EC	1.51
2	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
3	-1.02 EE	-1.34 EC	0.35 EE	-0.36	NA	1.28 EE	-0.38 EE	7.17 EE	-2.60 EE	-2.62 EE
4	NA	NA	-0.68	-1.89	NE	-0.52	-1.73	-0.97	-2.05 IG	-0.99 EC
5	-1.02 EE	6.74 EC	1.69	10.49 EC	NA	5.63 EG	8.24 EG	8.51 EC	27.26 EC	0.99
6	0.52	0.14	-0.66	0.54	NE	0.50	-0.19	0.31 EC	0.03	-0.41
7	1.24	-1.53	3.19 EE	NA	NA	5.91 EE	5.90 EE	16.31 EE	0.27	0.25 EE
8	0.38 EC	-0.69	3.19 EE	0.98	NA	5.91 EE	1.72	34.60 EE	1.57 EC	-0.03
9	-1.66	-5.66 EG	-0.55	-0.72	NA	-1.97 IG	-0.29	1.36 EC	-0.06	-1.19
10	-0.84	1.64	1.40 IC	-0.18	NA	0.82	0.34	1.13	1.20	-0.48
11	-0.25	-0.37	-0.88	-0.47	NE	-0.15	-0.47	-0.70	0.10	-1.16
12	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
13	0.19	0.52	-0.45	0.87	NA	0.57	0.75	0.54	0.51	0.76

Tableau 21. Z-scores pour l'extrait de l'INERIS: EX

6. DISCUSSION SUR LE RENDU DES RESULTATS

6.1 CHOIX DES METHODES ANALYTIQUES

6.1.1 METHODES ANALYTIQUES NORMALISEES

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

Pour information, et en attendant la future norme EN, qui sera certainement publiée fin 2007, les normes existantes et applicables à ce jour pour la mesure des HAP dans l'air ambiant préconisent les méthodes suivantes :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

6.1.2 METHODES MISES EN ŒUVRE PAR LES PARTICIPANTS

Le matériau de référence LNE a été envoyé aux laboratoires dans du toluène et il devait être dilué dans le solvant couramment utilisé par les laboratoires.

L'étalon INERIS a été envoyé dans le solvant sélectionné par chaque laboratoire (dichlorométhane ou acétonitrile) et a pu ainsi être injecté directement dans la chaîne d'étalonnage.

Le matériau d'essai EX, conditionné dans le dichlorométhane, a nécessité un changement de solvant pour 11 laboratoires sur 12.

Trois méthodes analytiques ont été utilisées:

- HPLC/Fluorescence : **9 laboratoires**
- HPLC/Fluorescence et UV : **2 laboratoires**
- GC MS : **1 laboratoire**

Bien que les résultats ne soient pas présentés dans ce rapport, les méthodes d'extraction utilisées pour les morceaux des filtres : A1/A2/B, ont été les suivantes :

- | | |
|----------------|-----------------------|
| ➤ ASE : | 7 laboratoires |
| ➤ Soxhlet : | 3 laboratoires |
| ➤ Ultra sons : | 2 laboratoires |
| ➤ Autre : | 1 laboratoire |

Un laboratoire a utilisé les ultrasons pour le matériau d'essai B et l'ASE pour les matériaux d'essai A1 et A2. Un laboratoire a utilisé un appareil à reflux autre que le soxhlet.

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

Une fois l'extraction effectuée, neuf participants font une évaporation presque à sec avant analyse, deux font une évaporation à sec et un ne fait pas d'évaporation (il s'agit du laboratoire utilisant la GC/MS).

Cinq participants ont utilisé un « keeper », six n'en ont pas utilisé et un participant n'a pas répondu.

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 exercice a été la suivante :

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

6.1.3 DISCUSSION

Du fait de la diversité des méthodes d'analyse mises en œuvre (différents 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.

Cependant, une comparaison des résultats obtenus lors de cet exercice par rapport à ceux obtenus lors de l'essai d'inter comparaison de 2004 sera effectué dans le chapitre 6.4. Dans ce chapitre, les changements de technique d'analyse d'un essai à l'autre seront cités.

6.2 INTERPRETATION DES RESULTATS

L'interprétation des résultats est réalisée à partir des tableaux 9 à 12 « Résultats bruts obtenus pour chaque matériau d'essai », des tableaux 13 à 16 « Valeurs après traitement statistique après tests d'écart pour chaque matériau d'essai » et des courbes de répartition présentées en annexes 2 à 5. 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 obtenues après traitement statistique**, et présentées dans les tableaux 13 à 16. La borne inférieure est déterminée en prenant la valeur de référence de la moyenne diminuée de 3 fois l'écart-type de référence, tandis que la borne supérieure est déterminée par la valeur de référence de la moyenne augmentée de 3 fois l'écart-type de référence.

Pour les étalons certifiés du LNE une interprétation des résultats a également été effectuée par rapport à la valeur certifiée.

L'annexe 2 représente graphiquement la dispersion des résultats des laboratoires pour chaque HAP dans la solution reconstituée de concentration connue ET LNE1.

L'annexe 3 représente graphiquement la dispersion des résultats des laboratoires pour chaque HAP dans la solution reconstituée de concentration connue ET LNE2.

L'annexe 4 représente graphiquement la dispersion des résultats des laboratoires pour chaque HAP dans la matrice ET INERIS.

L'annexe 5 représente graphiquement la dispersion des résultats des laboratoires pour chaque HAP dans la matrice EX.

6.2.1 MATERIAUX DE REFERENCE DU LNE

Les figures 3 à 8 représentent les valeurs certifiées et les valeurs moyennes obtenues lors de l'essai inter-laboratoires.

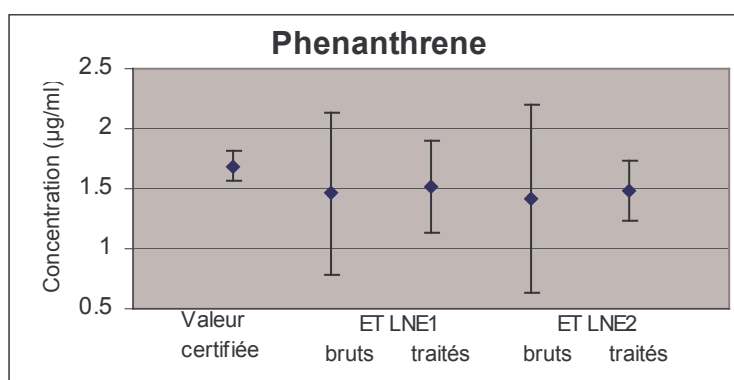


Figure 3. Comparaison de la valeur certifiée et des valeurs moyennes pour le Phénanthrène

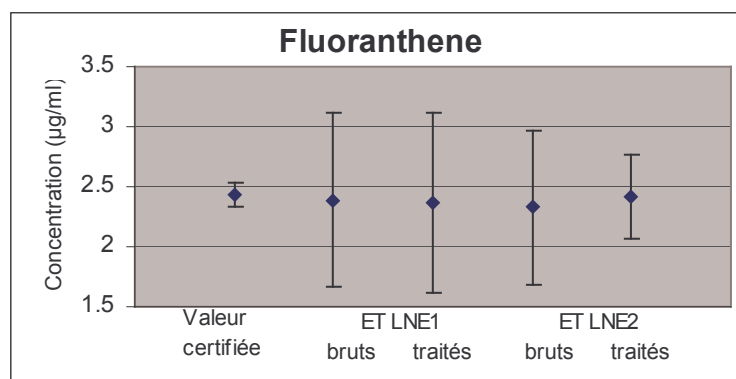


Figure 4. Comparaison de la valeur certifiée et des valeurs moyennes pour le Fluoranthène

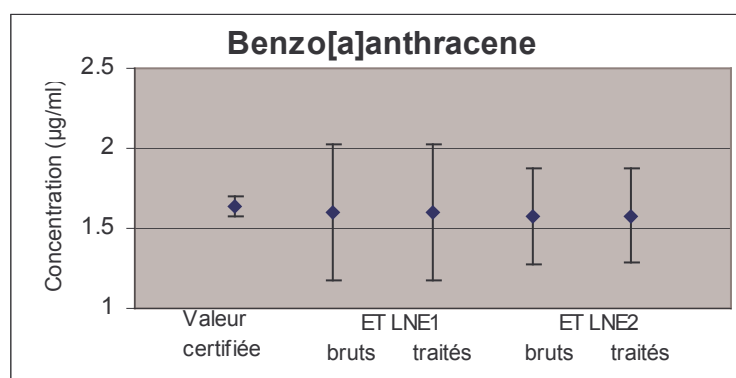


Figure 5. Comparaison de la valeur certifiée et des valeurs moyennes pour le Benzo[a]anthracène

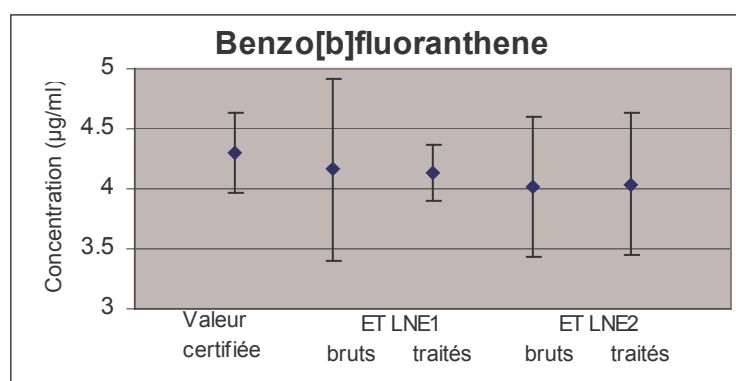


Figure 6. Comparaison de la valeur certifiée et des valeurs moyennes pour le Benzo[b]fluoranthène

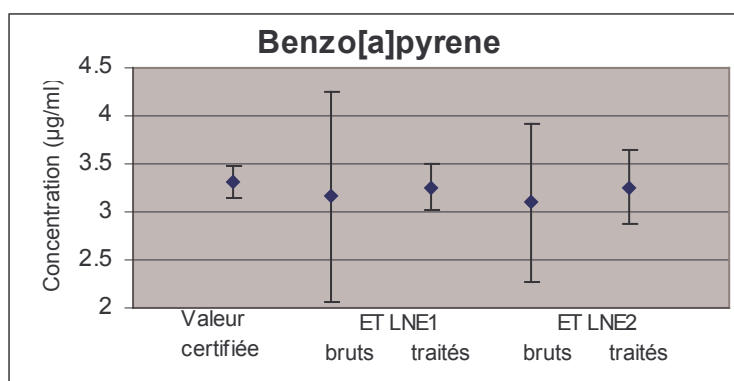


Figure 7. Comparaison de la valeur certifiée et des valeurs moyennes pour le Benzo[a]pyrène

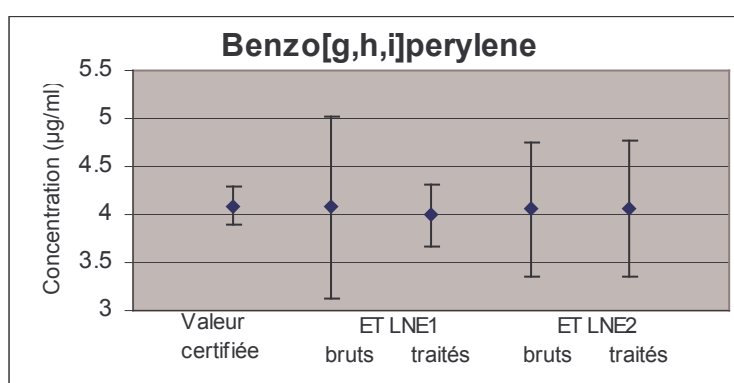


Figure 8. Comparaison de la valeur certifiée et des valeurs moyennes pour le Benzo[g,h,i]perylène

Vu les incertitudes, il n'existe pas de différence significative entre la valeur certifiée et les valeurs moyennes pour les solutions ET_{LNE1} et ET_{LNE2} . Il faut cependant noter que :

- La valeur certifiée est toujours légèrement supérieure aux moyennes des laboratoires ; ceci peut être dû au fait que lors de la dilution, la plupart des laboratoires ne tiennent pas compte de la densité des solvants ou bien que certains laboratoires présentent des valeurs plus faibles,
- Les incertitudes des valeurs issues de l'essai inter-laboratoires sont 2 à 8 fois plus élevées que celle de la valeur certifiée.

De ce fait, une analyse plus poussée des résultats a été effectuée par rapport aux valeurs moyennes trouvées par la population ainsi que des coefficients de reproductibilité et de répétabilité obtenus.

6.2.1.1 SOLUTION ET_{LNE1} (1/2)

La totalité des laboratoires n'ont pas remis des résultats pour tous les HAP. Pour le B[a]P, 10 laboratoires ont donné une réponse.

Les résultats bruts (tableau 9) montrent une forte dispersion des résultats interlaboratoires (coefficient de variation de la reproductibilité interlaboratoires (CV_R) compris entre 9 % et 23 %), avec un écart-type pour le B[a]P de 266,6 ng/ml (CV_R=16,9 %). Il faut néanmoins signaler que la dispersion est moindre à l'intérieur de chaque laboratoire (coefficient de variation de la répétabilité intralaboratoires (CV_r) compris entre 0,9 % et 2,6 %) avec un CV_r moyen de 1,5 % pour le B[a]P. Après traitement statistique le nombre de laboratoires écartés est variable en fonction des composés : 3 participants écartés pour l'analyse du B[a]P, 2 participants écartés pour l'analyse du PHE, B[b]F et B[ghi]P, 1 participant écarté pour l'analyse du FL et aucun pour l'analyse du B[a]A et B[k]F (tableau 13).

Les coefficients de variation de reproductibilité interlaboratoires (CV_R) observés, pour les participants « non aberrants », diminuent par rapport à ceux observés pour la totalité de la population et sont de l'ordre de 2,8 % à 15,9 %, avec une valeur de 3,6 % pour le B[a]P (tableau 13).

Les courbes de répartition présentées en annexe 2 montrent des coefficients de répétabilité (CV_r) assez proches d'un participant à l'autre et pour chaque composé, à quelques exceptions près. La répétabilité moyenne (CV_r) de l'ensemble des participants pour les 7 HAP est de 1,2 % (minimum 0,7 % et maximum 1,9 % en fonction du composé). Les participants présentant une dispersion supérieure de 2 à 3 fois à la valeur moyenne, sont peu nombreux et ceci est observé pour des cas isolés.

Le tableau 18 (Z-scores pour l'étalon ET_{LNE1}), montre que les laboratoires 1 et 11, présentent des Z-Scores supérieurs à 3 pour le B[b]F et le B[a]P, et que le laboratoire 7 présente également un Z-score supérieur à 3 pour le B[a]P. Ce dernier n'a pas donné de résultat pour le B[b]F.

Pour rappel, le B[a]P est réglementé par la directive 2004/107/CE et le B[b]F fait partie de la liste des HAP complémentaires préconisés par cette directive et à surveiller sur un nombre plus restreint de sites.

Il est important de signaler que ces laboratoires ont été écartés soit par l'avis d'expert, soit par les tests statistiques par rapport à une population qui présentait des résultats très proches et très homogènes. Avant même l'élimination des aberrants, les valeurs moyennes correspondant aux résultats bruts des concentrations pour ces deux composés, étaient très proches de la certifiée (voir figures 6 et 7), avec un écart de 3 % pour le B[b]F et 4 % pour le B[a]P (Après élimination des aberrants nous atteignons un écart moyen de 2 % pour le B[a]P).

6.2.1.2 SOLUTION ET_{LNE2} (1/40)

Un nombre plus important de laboratoires a remis des résultats pour l'ET_{LNE2} que pour l'étalon précédent. Pour le B[a]P la totalité des laboratoires ont donné une réponse (12/12).

Les résultats bruts (tableau 10) mettent en évidence une dispersion des résultats similaire à celle obtenue pour l'étalon précédent ($8,7 \% < CV_R < 27,4 \%$), avec un écart-type de reproductibilité pour le B[a]P de 10,3 ng/ml ($CV_R = 13,3 \%$). La répétabilité est assez faible : $1,4 \% < CV_r < 4,6 \%$, avec un CV_r de 1,7 % pour le B[a]P.

Il faut noter que l'écart-type moyen de répétabilité (CV_r) est plus faible pour la solution ET_{LNE1} qui était plus concentrée, alors que la reproductibilité moyenne (CV_R) est plus faible pour la solution la moins concentrée (ET_{LNE2}). Ceci laisse penser à une meilleure maîtrise pour des concentrations plus faibles en HAP (voir tableau 2).

Le nombre de laboratoires écartés par l'avis d'expert et analyse statistique est plus faible que pour l'étalon précédent et variable en fonction des composés : 2 participants écartés pour l'analyse du B[a]P et PHE, 1 participant écarté pour l'analyse du FL, B[b]F et B[k]F, et aucun pour l'analyse du B[a]A et B[ghi]P (tableau 14).

Les coefficients de variation de reproductibilité interlaboratoires (CV_R) observés, pour les participants non aberrants, diminuent par rapport à ceux observés pour la totalité de la population et sont de l'ordre de 6 % à 10,4 %, avec la valeur la plus faible pour le B[a]P (tableau 14).

La répétabilité moyenne (CV_r) de l'ensemble des participants pour les 7 HAP est de 2 % (minimum 1% et maximum 2,9% en fonction du HAP). Le laboratoire 2 présente des valeurs supérieures à deux fois la valeur moyenne pour trois HAP concernés par la directive (B[a]A, B[b]F et B[k]F) et pour deux autres HAP (PHE et FL), dans le cas du laboratoire 7.

Le tableau 19 (Z-scores pour l'étalon ET_{LNE2}), montre que le laboratoire 2 a été écarté par le test de Cochran, car il présentait une dispersion de ses résultats trop importante par rapport à celle de la population pour le B[b]F et le B[k]F et a également été isolé pour les mêmes raisons pour le B[a]P. C'est donc sa maîtrise globale de l'analyse qui est sujette à questionnement.

Les laboratoires 7 et 11 présentent un Z-score supérieur à 3 pour le B[a]P.

Une fois de plus, Il est important de signaler que ces laboratoires ont été écartés par les tests statistiques par rapport à une population qui présentait des résultats très proches et très homogènes. Les résultats bruts des concentrations, en tenant compte de tous les laboratoires ayant donné des valeurs pour les deux HAP concernés par la directive, étaient très proches de la valeur certifiée (voir figures 6 et 7), écart de 6 % pour le B[b]F et le B[a]P (pour rappel, les tests statistiques ont permis, après l'élimination de 2 laboratoires, de passer à 1 % pour le B[a]P).

6.2.1.3 INTERFERENTS

Lors de l'exercice d'inter comparaison de cette année, des composés supposés pouvoir représenter des interférents pour ce type d'analyses ont été ajoutés dans la solution (tableau 22).

Composé	Concentration (µg/ml)
Benzo[k]fluoranthene	≈ 4,1
Benzo[e]pyrene	≈ 3,3
Phenanthridine	≈ 3,8
1-méthylphénanthrène	≈ 0,13
1-méthylfluoranthène	≈ 0,13
6-nitrobenzo[a]pyrène	≈ 0,13
Dibenzo[a,e]pyrène	≈ 0,13

Tableau 22. Composés présents dans la solution certifiée

Concernant le benzo[k]fluoranthène, les concentrations trouvées sont proches de celles introduites (tableaux 9, 10, 13 et 14).

Certains laboratoires ont déterminé une concentration en benzo[j]fluoranthène alors que ce composé n'a pas été introduit dans la solution. Les concentrations données sont faibles, ce qui laisse penser qu'il pourrait s'agir d'une pollution de leur système analytique. D'autres ont également trouvé de l'indéno[1,2,3]pyrène et du dibenzo[a,h]anthracène. Comme précédemment, ces substances n'ont pas été ajoutées à la solution. Ces résultats laissent plutôt penser à une pollution du système analytique plutôt qu'à une mauvaise identification des pics compte tenu des temps de rétention et de leur réponse en HPLC et GC.

6.2.2 SOLUTION ETALON DE L'INERIS

La presque totalité des laboratoires a remis des résultats pour tous les HAP dans l'ET_{INERIS}, à l'exception du B[j]F pour lequel seuls 5 laboratoires ont donné une réponse. Les résultats bruts (tableau 11) mettent en évidence une dispersion des résultats proche de celle obtenue pour l'étalon LNE₁ (4,4 %<CV_R<21,3 %), avec un écart-type de reproductibilité pour le B[a]P de 69,7 ng/ml (CV_R=15 %). Encore une fois, la répétabilité est faible (1,3 %<CV_r<4 %) avec un CV_r de 2,2 % pour le B[a]P.

Le nombre de laboratoires écartés par l'avis d'expert et analyse statistique est très variable en fonction des composés : 4 participants écartés pour l'analyse du B[a]A, 3 participants écartés pour le PHE et le B[ghi]P, 2 participants écartés pour le FL, DB[ah]A et IP, 1 participant écarté pour l'analyse du B[a]P, et aucun pour l'analyse du B[b]F, B[j]F et B[k]F (tableau 15).

Les valeurs de dopage sont bien retrouvées par l'ensemble des participants « non aberrants » dont l'écart moyen est proche de 4 % pour le B[a]P. Ce sont le PHE et le DB[ah]A qui donnent lieu à valeur moyenne la plus éloignée de la valeur de référence (écart de 6 %).

Les coefficients de variation de reproductibilité (CV_R) observés, pour les participants non aberrants, diminuent par rapport à ceux observés pour la totalité de la population et sont de l'ordre de 3,7 % à 7,8 %, avec la valeur la plus importante pour le B[a]P et le B[j]F (tableau 15). Ils sont plus faibles que ceux obtenus pour les étalons du LNE.

Le coefficient de variation moyen de répétabilité (CV_r) de l'ensemble des participants, hors aberrants, pour les 10 HAP est de 1,7 % (minimum 0,7 % et maximum 2,4 % en fonction du HAP). Les participants présentant des résultats supérieurs de deux à trois fois la valeur moyenne, sont un peu plus nombreux que dans le cas des matériaux de référence LNE. Les laboratoires 5 et 7 présentent des valeurs 3 fois supérieures à la moyenne de la population pour 3 et 4 HAP respectivement, et les laboratoires 2, 3 et 4 présentent des valeurs 2 fois supérieures pour 2, 4 et 5 composés respectivement.

Pour rappel, tous les HAP présents dans l'étalons INERIS à l'exception du PHE et du FL sont cités par la directive.

Le tableau 20 (Z-scores pour l'étalon ET_{INERIS}), montre que le laboratoire 3 a été écarté suite à une dispersion trop importante de ses résultats pour 4 HAP et isolé pour 1 HAP. Le laboratoire 5 a été écarté pour les mêmes raisons et le laboratoire 7, a été écarté pour avoir une moyenne trop éloignée de celle de la population pour 3 HAP dont le B[a]P et présente des Z-scores supérieurs à 3 pour 4 autres composés.

Encore une fois, il faut signaler que ces laboratoires ont été écartés par les tests statistiques par rapport à une population qui présentait des résultats très proches et très homogènes pour tous les HAP. La valeur moyenne calculée à partir des résultats bruts de tous les laboratoires, a donné des résultats très proches de la valeur de référence (voir tableau 23).

Comme on peut observer sur le tableau suivant, l'élimination de certains laboratoires a surtout permis d'améliorer les résultats pour le PHE (non concerné par la directive), DB[ah]A et IP composés à surveiller dans un nombre de sites plus limité. Pour le B[a]P les résultats de la totalité des laboratoires restent très corrects.

Composés	Ecart/valeur de dopage	Ecart/valeur de dopage
	(toute la population)	(hors aberrants)
Phénanthrène	15%	6%
Fluoranthène	4%	1%
Benzo[a]Anthracène	8%	3%
Benzo[b]Fluoranthène	1%	1%
Benzo[j]Fluoranthène	0%	0%
Benzo[k]Fluoranthène	3%	3%
Benzo[a]Pyrène	7%	4%
Dibenzo[a,h]Anthracène	11%	6%
Benzo[g,h,i]Pérylène	5%	2%
Indéno[1,2,3]Pyrène	8%	1%

Tableau 23. Ecart des résultats de l'étalons INERIS par rapport à la valeur de dopage

6.2.3 EXTRAIT INERIS

La plupart des laboratoires ont remis des résultats pour tous les HAP dans l'EX, à l'exception du B[j]F pour lequel seuls 4 laboratoires ont donné une réponse.

Les résultats bruts (tableau 12) mettent en évidence une dispersion très élevée par rapport aux trois essais précédents ($22,7 \% < CV_R < 128,7 \%$), avec un écart-type pour le B[a]P de 2,4 ng/ml ($CV_R = 38,5\%$). La répétabilité est bonne : $2,1 \% < CV_r < 14,5 \%$, avec le CV_r le plus faible pour le B[a]P.

Le nombre de laboratoires écartés par l'avis d'expert et l'analyse statistique est très variable et très dépendant des faibles concentrations rencontrées : 7 participants écartés pour le DB[a,h]A⁵; 4 participants écartés pour l'analyse du B[j]F, B[k]F et B[ghi]P, 3 participants écartés pour le PHE, FL, B[a]A, B[B[a]P et IP, et 1 participant écarté pour l'analyse du B[b]F (tableau 16).

Les coefficients de variation de reproductibilité (CV_R) observés, pour les participants non aberrants, diminuent par rapport à ceux observés pour la totalité de la population et sont de l'ordre de 8,5 % à 50,6 %, avec la valeur la plus importante pour le DB[ah]A et le B[a]A, composés se trouvant à de très faibles concentrations (tableau 16). Les valeurs restent plus élevées que pour les échantillons précédents, avec une amélioration notable pour le B[a]P pour lequel le coefficient passe de 38,5 % à 15 %.

⁵ Pour rappel, lorsqu'un laboratoire rend un résultat inférieur à la limite de détection, le résultat est accepté et la valeur donnée est notée, mais il est écarté par la suite via l'avis d'expert avant la réalisation des tests statistiques, afin de ne pas biaiser le résultat final. Dans le cas du DB[a,h]A la plupart des laboratoires ont donné des résultats en dessous de la limite de détection.

Le coefficient de variation moyen de répétabilité intralaboratoire (CV_r) de l'ensemble des participants, hors aberrants, pour les 10 HAP est de 3 % (minimum 2 % et maximum 3,7 % en fonction du HAP). Les participants présentant un résultat de deux à trois fois la valeur moyenne, ne sont pas très nombreux. Les laboratoires 4 et 9 présentent des valeurs 2 fois supérieures à la moyenne de la population pour 4 et 5 composés respectivement,

Le tableau 21 (Z-scores pour le matériau EX), montre que les laboratoires 3 et 7 ont souvent été écartés par l'avis d'expert suite au rendu de résultats en dessous de la limite de détection pour 8 HAP sur 12. Le laboratoire 8 a été écarté pour les mêmes raisons et parce qu'il présentait des résultats trop dispersés ; et le laboratoire 4 a été écarté parce qu'il avait soit une moyenne trop éloignée de celle de la population (pour 2 HAP dont le B[a]P) soit des résultats trop dispersés (pour 4 HAP).

Il est intéressant de remarquer qu'un certain nombre de laboratoires (4 et 8 par exemple) ne présentant jusqu'alors aucune difficulté sur la dispersion de leurs résultats, se retrouvent avec une dispersion intralaboratoire (CV_r) importante dans ce type de matrice « extrait ». Compte tenu des HAP pour lesquels un problème se pose, la raison peut être liée aux faibles concentrations pour ces HAP dans la matrice à analyser. Signalons également que, pour cette même raison, beaucoup de laboratoires ont donné des résultats en dessous de la limite de détection.

6.3 DISCUSSION DES RESULTATS

Les résultats obtenus sont en général très satisfaisants compte tenu des faibles concentrations visées dans certaines matrices (tableau 2). Les concentrations les plus faibles, étant de l'ordre de 0,008 ng/m³ pour le B[a]P.

Seuls, 5 laboratoires sur douze ont rendu des résultats pour le B[j]F, composé qui fait partie de la liste des HAP complémentaires au B[a]P à surveiller dans l'air ambiant, et cité dans la directive européenne. Pour rappel, la directive donne la possibilité de donner un résultat groupé des trois isomères du benzofluoranthène (B[b]F, B[j]F et B[k]F). De ce fait, son analyse séparée ne sera pas nécessaire dans le cadre des mesures réglementaires des HAP dans l'air ambiant.

6.3.1 RESULTATS DES ETALONS LIQUIDES

Malgré la bonne qualité des laboratoires qui présentaient pour la plupart des coefficients de répétabilité moyens assez faibles (1,5 %, 1,9 % et 2,4 % pour les étalons ET_{LNE1}, ET_{LNE2} et ET_{INERIS} respectivement), certains d'entre eux ont été, soit écartés par l'avis d'expert, soit écartés par les tests statistiques. Il faut rappeler que les laboratoires n'ayant pas rendu de résultats ou ayant rendu un résultat en dessous de la limite de quantification apparaissent comme ayant été écartés par l'avis d'expert sur les tableaux des Z-scores.

Si on s'intéresse exclusivement aux HAP concernés par la directive, on observe tout d'abord que c'est l'ET_{LNE1} (le plus concentré) qui a posé le plus de problèmes lors du rendu de résultats. En effet deux laboratoires sur les 12 participants n'ont pas rendu des résultats (**laboratoires 2 et 5**) et trois laboratoires ont été écartés par l'avis d'expert pour l'analyse du B[a]P (**laboratoires 1, 7 et 11**).

Tous les laboratoires ont rendu des résultats pour l'ET_{LNE2}. Deux laboratoires ont été écartés par l'avis d'expert pour l'analyse du B[a]P (**laboratoires 7 et 11**), et le **laboratoire 2** a été écarté par les tests statistiques pour dispersion trop importante pour deux HAP et isolé pour le B[a]P.

Pour l'ET_{INERIS}, tous les laboratoires ont rendu des résultats. Le **laboratoire 7** a été écarté par l'avis d'expert pour 2 HAP concernés par la directive et a été écarté par les tests statistiques pour moyenne trop éloignée de celle de la population pour 2 autres HAP dont le B[a]P. Les **laboratoires 3 et 5** ont été écartés par les tests pour trop forte dispersion pour respectivement 2 et 1 composé.

A ce niveau, alors que les exercices ne sont pas entachés de la représentativité du prélèvement, ni de problèmes liés au pré traitement, les coefficients de reproductibilité inter laboratoire (CV_R) restent élevés et au dessus de 10 % pour la plupart des HAP quant ils sont calculés en tenant compte de tous les laboratoires (tableaux 7 à 9). Les avis d'expert ainsi que les tests statistiques permettent d'améliorer cette reproductibilité, avec des valeurs en dessous de 10 % dans le cas des ET_{NLNE2} et ET_{INERIS} (tableaux 14 et 15).

Les résultats pour l'ET_{LNE1} restent élevés et mettent en évidence un problème lors de l'analyse des échantillons concentrés qui pourrait être lié à un mauvais choix de la gamme d'étalonnage. Si cette situation perdure, elle pourrait poser un problème lors de l'analyse des échantillons hivernaux prélevés avec des appareils haut débit. Néanmoins ce problème est moins visible pour le B[a]P que pour les autres HAP concernés par la directive (voir tableau 13).

6.3.2 RESULTATS DE L'EXTRAIT

Les plus grandes difficultés ont été rencontrées au sein des laboratoires lors de l'analyse de l'extrait INERIS. Ces problèmes sont essentiellement dus aux faibles concentrations mesurées pour certains HAP et à la difficulté liée à l'analyse d'un échantillon réel, qui comprenait un plus grand nombre de HAP ainsi que des interférents.

Ces difficultés se sont traduites d'une part, par un nombre important de résultats en dessous des limites de détection et donc l'élimination par les tests statistiques et par l'avis d'expert, et d'autre part, par des valeurs plus élevées, en moyenne, des coefficients de répétabilité et de reproductibilité : CV_r moyen de 4,5 % et CV_R moyen de 27 %.

Les **laboratoires 3 et 7** ont rendu un nombre très important de résultats en dessous des limites de quantification, y compris pour le B[a]P. Le **laboratoire 5**, a été écarté par les tests statistiques pour des valeurs moyens ainsi que pour dispersion trop élevée.

L'analyse de cette matrice s'est avérée difficile mais a permis d'une part, de mettre une fois de plus en évidence, les difficultés liées à l'analyse des échantillons peu concentrés, et d'autre part, d'obtenir des données pour le B[a]P pour 10 laboratoires sur 12.

6.3.3 LE BENZO[A]PYRENE

En ce qui concerne les résultats obtenus pour le B[a]P, seul composé réglementé par la directive et pour lequel une valeur cible a été définie, entre 7 et 11 laboratoires sur 12 ont passé les tests statistiques et ont rendu des résultats acceptables pour les différentes matrices.

Les coefficients de répétabilité sont très satisfaisants et mettent en évidence une très bonne maîtrise des laboratoires pour l'analyse de ce composé. Ils sont en moyenne de l'ordre de 1,5 %, 1,7 %, 2,2 % et 2,1 % pour les ET_{LNE1}, ET_{LNE2}, ET_{INERIS} et EX respectivement.

En se basant sur la norme NF EN ISO/CEI 17025⁶ qui permet l'utilisation de la fidélité ou coefficient de reproductibilité (CV_R) pour estimer une incertitude élargie en utilisant la formule suivante :

$$\text{Incertitude élargie} = 2 \times \text{CV}_R \text{ (ISO 5725-2)}$$

Les incertitudes élargies obtenues pour le B[a]P lors de cet essai ont pu être calculées et sont présentées sur le tableau 24. Dans ce tableau sont présentées les estimations effectuées en tenant compte de la totalité des laboratoires ayant rendu un résultat, ainsi que de ceux ayant été retenus (hors aberrants) suite aux différentes étapes (avis expert et tests statistiques).

A titre de comparaison lors de l'inter comparaison effectuée entre les différents laboratoires européens participants au groupe CEN TC/264 GT/21, chargé de rédiger la future norme européenne pour le prélèvement et l'analyse du B[a]P dans l'air ambiant, les incertitudes élargies estimées à partir des résultats obtenus avec 9 laboratoires pour les essais laboratoire et 6 laboratoires pour les essais terrain étaient les suivantes :

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

La directive européenne impose une incertitude élargie inférieure à 50% pour la mesure du B[a]P et les autres HAP que ce soit pour des mesures fixes ou des mesures indicatives (annexe IV de la directive 2004/107/CE). L'estimation des incertitudes élargies pour les HAP autres que le B[a]P est présentée en annexe 6.

⁶ NF EN ISO/CEI 17025. Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnage et d'essais. Septembre 2005

Essai	Laboratoires	Benzo[a]Pyrène		Vis à vis de la directive
		CV _R (CV _r)	Incertitude élargie	
ET LNE1	Tous (10/12)	16,9% (1,5%)	33,8%	Ok mais étalon !!
	Retenus (7/12)	3,6% (1,2%)	7,2%	Ok
ET LNE2	Tous (12/12)	13,3% (1,7%)	26,6%	Ok mais étalon !!
	Retenus (10/12)	6,0% (1,4%)	12,0%	Ok mais étalon !!
ET INERIS	Tous (12/12)	15,0% (2,2%)	30,0%	Ok mais étalon !!
	Retenus (11/12)	7,8% (1,9%)	15,6%	Ok mais étalon !!
EX	Tous (11/12)	38,5% (2,1%)	77%	En dehors
	Retenus (8/12)	15,0% (2,8%)	30%	OK mais extrait !!

Tableau 24. Estimation des incertitudes élargies pour le B[a]P

On observe que, bien que toutes les valeurs, à une exception près, soient en dessous des préconisations de la directive, il ne s'agissait que des échantillons liquides, et pourtant les résultats obtenus étaient médiocres en comparaison de ceux obtenus par le groupe CEN. Seul, dans le cas de l'étalon ET_{LNE1} on obtient une incertitude élargie en dessous de 10% mais en tenant exclusivement compte de laboratoires « non aberrants » : 7 laboratoires sur 12. Les faibles concentrations observées pourraient expliquer en parti les fortes valeurs observées mais seulement dans le cas de l'extrait.

Les résultats des autres HAP présentés en annexe 6 sont encore moins satisfaisants avec des valeurs supérieures à 50 % pour tous les HAP dans le cas de l'extrait, et très peu de résultats en dessous de 10 %.

Il conviendra dans l'expérience suivante d'utiliser des filtres réels afin d'introduire dans le calcul de l'incertitude élargie l'étape d'extraction et d'évaporation, afin d'observer si, en travaillant avec des concentrations plus proches de la réalité, l'incertitude totale reste en dessous des 50 % préconisés par la directive.

6.4 COMPARAISON DES RESULTATS PAR RAPPORT A L'ESSAI D'INTERCOMPARAISON DE 2004

Une comparaison a été faite entre les résultats obtenus cette année et ceux obtenus en 2004. Seuls 9 laboratoires sur 12 ont participé aux deux essais.

Nous avons choisi de présenter les résultats par rapport aux numéros de code fournis cette année.

Dans le tableau 25, sont présentés les coefficients de reproductibilité (CV_R) obtenus lors de chaque essai, avec entre parenthèses le nombre de laboratoires retenus pour les calculs. Ensuite, les coefficients de répétabilité (CV_r) pour chaque matrice et pour chaque essai sont également présentés. La figure 9 montre les résultats obtenus pour ces derniers.

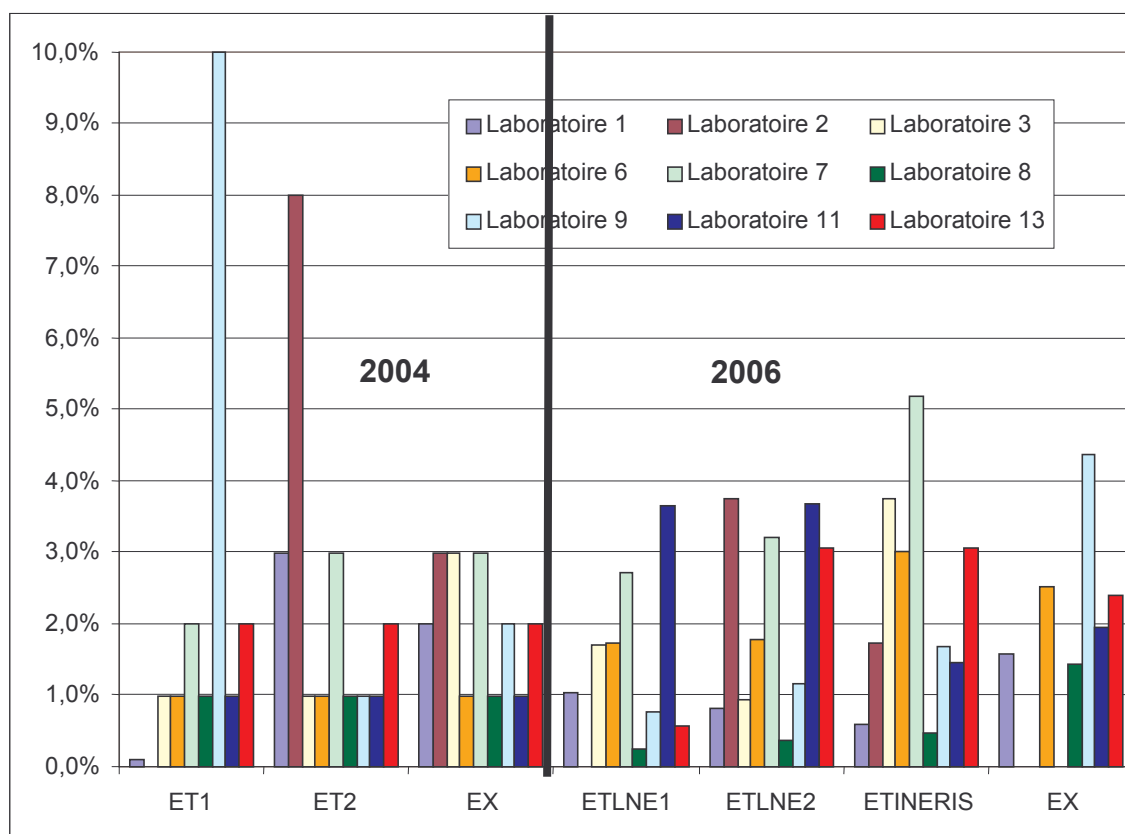


Figure 9. Coefficients de répétabilité (CV_r) obtenus durant les essais 2004 et 2006

On observe une nette amélioration de la dispersion intra laboratoire pour certains laboratoires, comme par exemple les laboratoires 1, 2, 8, et 9. Pour le laboratoire n°2 l'amélioration est moins nette mais Il faut signaler que ce dernier a changé la méthode analytique utilisée par rapport à 2004 et utilise désormais la HPLC, de ce fait les résultats obtenus sont difficilement comparables. Une évolution très positive de ces laboratoires est à signaler.

L'effet contraire est observé pour les laboratoires 3, 6, 7, 11 et 13, avec des augmentations plus au moins importantes en fonction de la matrice analysée. Dans le tableau 25 on peut observer que les concentrations équivalentes des matrices utilisées dans chaque essai étaient relativement proches et, sauf dans le cas de l'extrait de 2006, ne peuvent pas à elles seules, justifier des écarts importants observés entre les deux essais.

	INTER COMPARAISON 2004			INTER COMPARAISON 2006			
	ET1	ET2	EX	ET _{LNE1}	ET _{LNE2}	ET _{INERIS}	EX
Concentration B[a]P (DA-80, 24h) ng/m ³	0,02	0,37	0,05	2,3	0,1	0,7	0,008
Coefficients de réproductibilité (CV _R) (n° de laboratoires "non aberrants")	9,3% (10/12)	8,2% (10/12)	34,4% (11/12)	3,6% (7/12)	6% (10/12)	7,8% (11/12)	15% (8/12)
N° des laboratoires en 2006	Coefficients de répétabilité (Cv _r)						
Laboratoire 1	0,1%	3,0%	2,0%	1,0%	0,8%	0,6%	1,6%
Laboratoire 2	NU*	8,0%	3,0%	NA**	3,7%	1,7%	NA**
Laboratoire 3	1,0%	1,0%	3,0%	1,7%	0,9%	3,7%	NA**
Laboratoire 6	1,0%	1,0%	1,0%	1,7%	1,8%	3,0%	2,5%
Laboratoire 7	2,0%	3,0%	3,0%	2,7%	3,2%	5,2%	NA**
Laboratoire 8	1,0%	1,0%	1,0%	0,2%	0,4%	0,5%	1,4%
Laboratoire 9	10,0%	1,0%	2,0%	0,8%	1,2%	1,7%	4,4%
Laboratoire 11	1,0%	1,0%	1,0%	3,7%	3,7%	1,5%	1,9%
Laboratoire 13	2,0%	2,0%	2,0%	0,6%	3,1%	3,1%	2,4%

*NU: non utilisable

**NA : non analysé, ou < limite de détection

Tableau 25. Comparaison des coefficients de reproductibilité (CV_R) et de répétabilité (CV_r) entre les essais réalisés en 2004 et 2006

Sur le tableau 26 sont présentés les coefficients de répétabilité (CV_r) pour chaque matrice pour les laboratoires ayant uniquement participé à l'essai de 2006.

On observe de très faibles coefficients pour les laboratoires 5 et 10 et un peu plus élevés pour le laboratoire 4.

	INTER COMPARAISON 2006			
	ET _{LNE1}	ET _{LNE2}	ET _{INERIS}	EX
Concentration B[a]P (DA-80, 24h) ng/m ³	2,3	0,1	0,7	0,008
Coefficients de reproductibilité (CV_R) (n° de laboratoires "non aberrants")	3,6% (7/12)	6% (10/12)	7,8% (11/12)	15% (8/12)
laboratoires 2006	Coefficients de répétabilité (CV_r)			
Laboratoire 4	2,4%	0,7%	3,7%	6,7%
Laboratoire 5	NA	0,8%	0,5%	0,5%
Laboratoire 10	0,7%	0,6%	0,7%	1,7%

Tableau 26. Coefficients de répétabilité (CV_r) pour trois laboratoires en 2006.

Les laboratoires ayant des coefficients élevés ainsi que ceux pour lesquels les coefficients se sont dégradés, devront effectuer quelques efforts d'optimisation et de validation de leurs méthodes d'analyse afin d'obtenir des résultats plus répétables et plus justes, afin de répondre aux exigences d'incertitudes de la directive.

De plus, il faut se rappeler que la partie extraction et évaporation n'a pas pu être prise en compte lors du calcul de ces coefficients de reproductibilité ni dans l'estimation des incertitudes élargies. Cette prise en compte se traduira certainement par des coefficients plus élevés et des incertitudes élargies très proches de 50% imposées par la directive. De ce fait, les efforts qui seront réalisés par les laboratoires seront très importants et nécessaires afin de pouvoir répondre correctement aux préconisations de la directive.

7. CONCLUSIONS- RECOMMANDATIONS

Cet essai interlaboratoires effectué en collaboration avec le LNE a permis de mettre en évidence quelques difficultés analytiques, mais aussi d'identifier les informations que les AASQA devront fournir à leur laboratoire afin d'adapter la méthode analytique à l'analyse de leurs échantillons.

Les calculs des coefficients de répétabilité et de reproductibilité intra et inter laboratoires ont été effectués sans tenir compte de la partie extraction et évaporation de l'extrait. En effet, compte tenu des faibles concentrations en HAP durant la période de dopage des filtres, il a été décidé de différer ces essais sur la prochaine campagne d'inter comparaison.

Quelques participants présentent des difficultés quel que soit le type de matrice analysé. C'est le cas par exemple du laboratoire 7 qui a été écarté lors du traitement statistique des résultats du B(a)P sur toutes les matrices. Les laboratoires 2 et 11 ont également rencontré des problèmes lors de l'analyse du B(a)P sur le matériau de référence du LNE. Les problèmes rencontrés lors de l'analyse de l'extrait sont plutôt liés aux faibles concentrations en B[a]P rencontrées, 6 fois inférieures à la limite basse d'application de la future norme européenne.

Les résultats obtenus en 2006 ainsi que ceux de 2004 laissent penser à un problème d'optimisation de la méthode analytique plutôt qu'à une difficulté liée au type de matrice analysée. De plus, toutes les matrices analysées en 2006 étaient liquides ce qui diminue la difficulté de l'essai.

Des efforts d'optimisation et de validation des méthodes analytiques (extraction, purification, identification et quantification des composés...) doivent donc être engagés par les laboratoires afin d'obtenir des résultats plus répétables et plus justes pour pouvoir répondre aux exigences d'incertitudes de la directive.

Cet exercice met une fois de plus, en évidence la difficulté pour les laboratoires à travailler tout à la fois, à proximité des limites de détection ainsi que sur des concentrations élevées. L'utilisation des appareils à haut débit nécessite une mise en garde par les AASQA au niveau de leurs laboratoires lorsque des faibles concentrations en B[a]P et autres HAP sont attendues (période estivale pour tous les sites confondus, site rural...), mais également pour des fortes concentrations (période hivernale pour toute zone confondue, zone proche des émetteurs...). Une fois les laboratoires avertis, les gammes d'étalonnage les plus appropriées pourront être choisies afin d'adapter la méthode analytique.

8. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Laboratoires participant à l'essai interlaboratoires	1
Annexe 2	Courbes de répartition statistique pour le matériau d'essai « ET _{LNE1} »	7
Annexe 3	Courbes de répartition statistique pour le matériau d'essai « ET _{LNE2} »	7
Annexe 4	Courbes de répartition statistique pour le matériau d'essai « ET _{INERIS} »	10
Annexe 5	Courbes de répartition statistique pour le matériau d'essai « EX »	9
Annexe 6	Estimation des incertitudes élargies pour les HAP autres que le B[a]P	2

ANNEXE 1

(1 page)

Laboratoires participant à l'essai interlaboratoires

Laboratoires (par ordre alphabétique) et AASQA associée :

- ATMO Picardie, Amiens
AASQA : Atmo Picardie
- CARSO, Lyon
AASQA : GIERSA (ASCOPARG, COPARLY)
- Courtage Chimie Service, Marseille
AASQA : AIRFOBEP
- Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS), Verneuil-en-Halatte
- Institut Pasteur de Lille, Lille
AASQA : ATMO Nord Pas de Calais
- Laboratoire Central de la Préfecture de Police (LCP), Paris
- Laboratoire Départemental d'Analyse de la Charente Maritime (LDA 17), La Rochelle
AASQA : ATMO Poitou Charentes
- Laboratoire Départemental Frank Duncombe, Caen
AASQA : AIR COM
- Laboratoire des Pyrénées, Lagor
AASQA : AIRAQ
- Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris (LHVP), Paris
AASQA : AIRPARIF
- Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (LNE), Paris
- Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW), Karlsruhe (Allemagne)
AASQA : ASPA
- Micropolluants technologie, Thionville
AASQA : ATMOSF'AIR, LIG'AIR, ATMO Champagne Ardennes, AERFOM, AIR Languedoc Roussillon, ASQAB, ARPAM

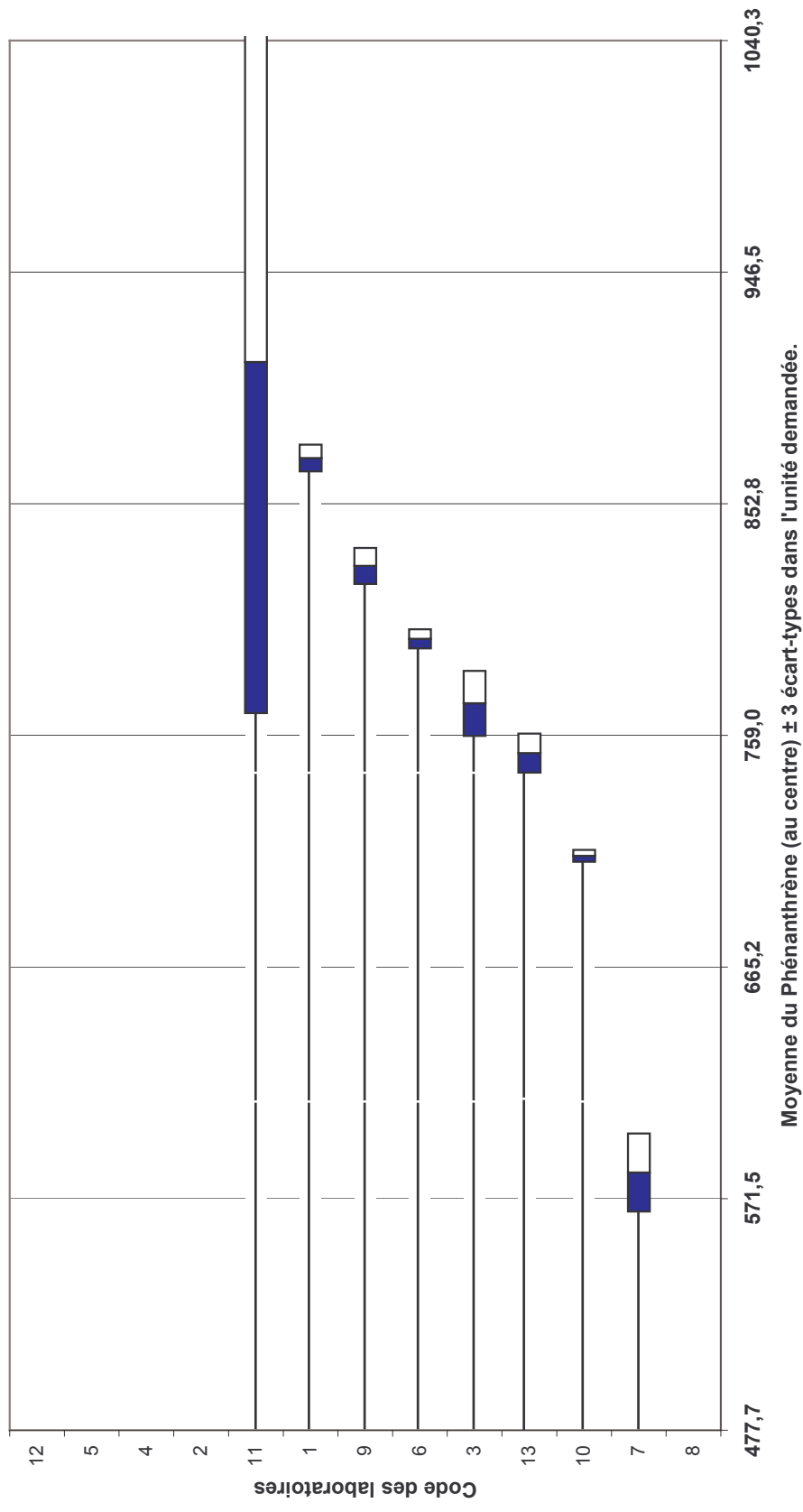
ANNEXE 2

(7 pages)

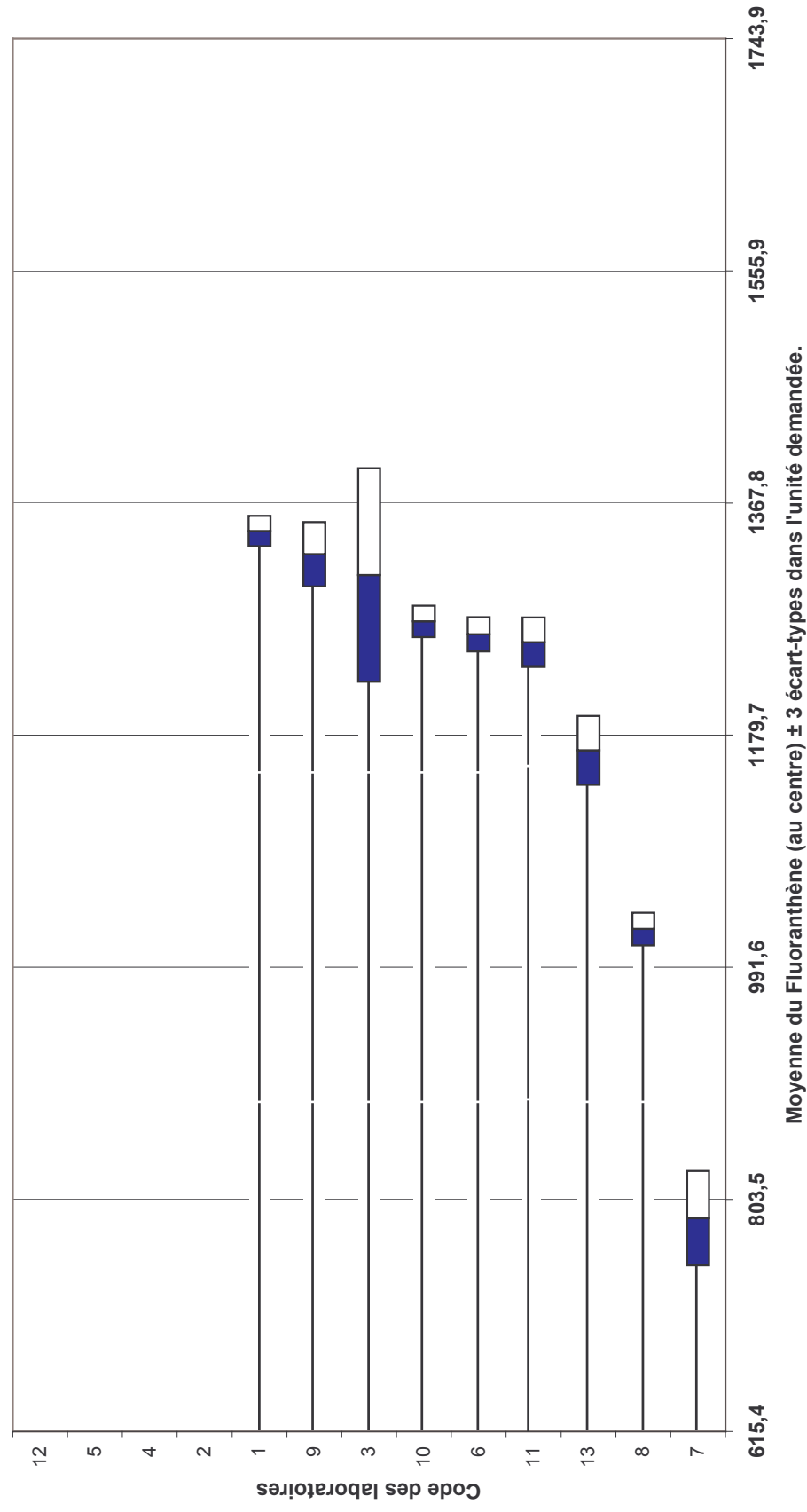
Courbes de répartition statistique pour le matériau d'essai

« ET_{LNE1} »

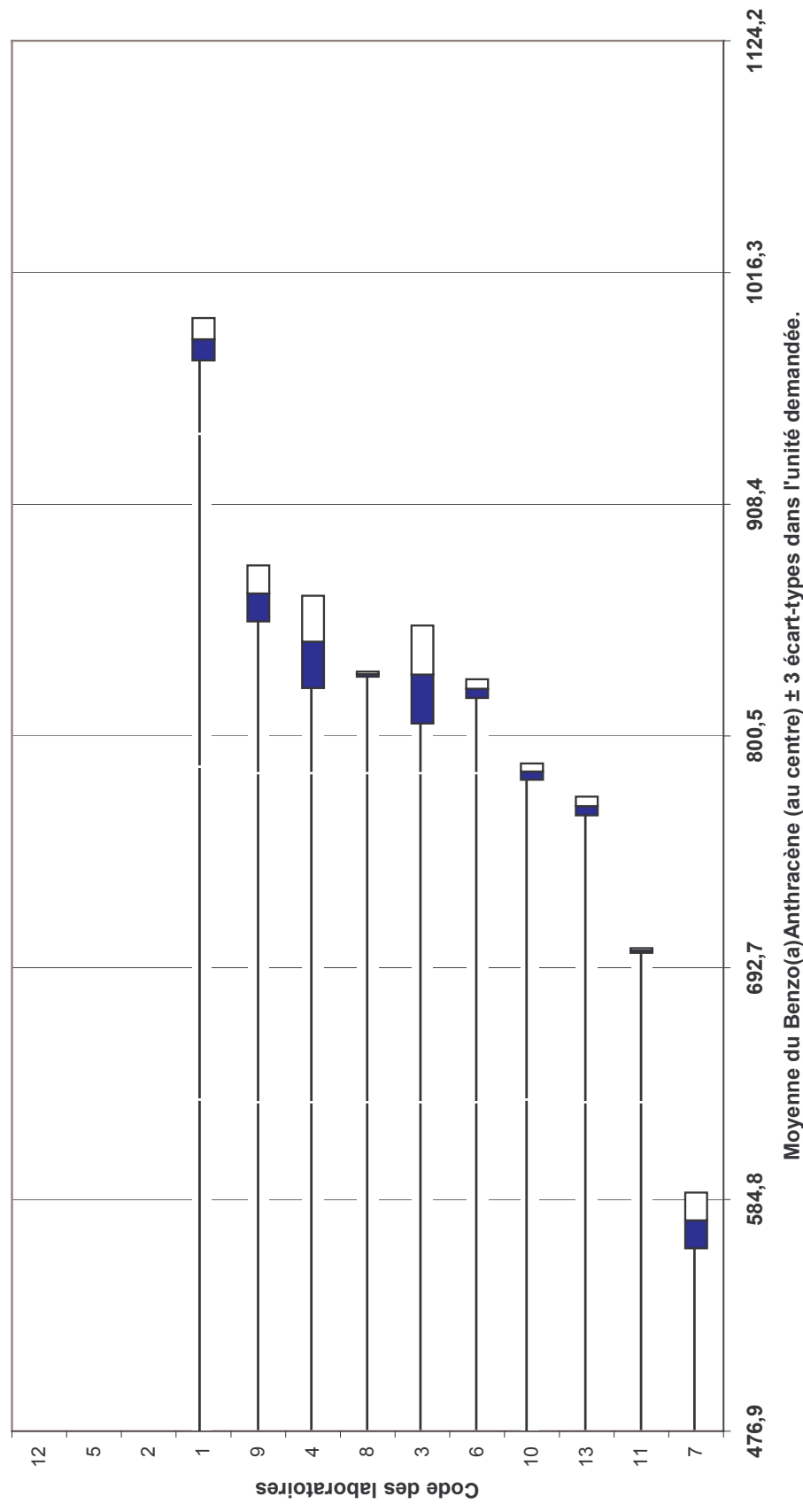
Programme ET_LNE1 - Campagne 2006-1 - Phénanthrène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



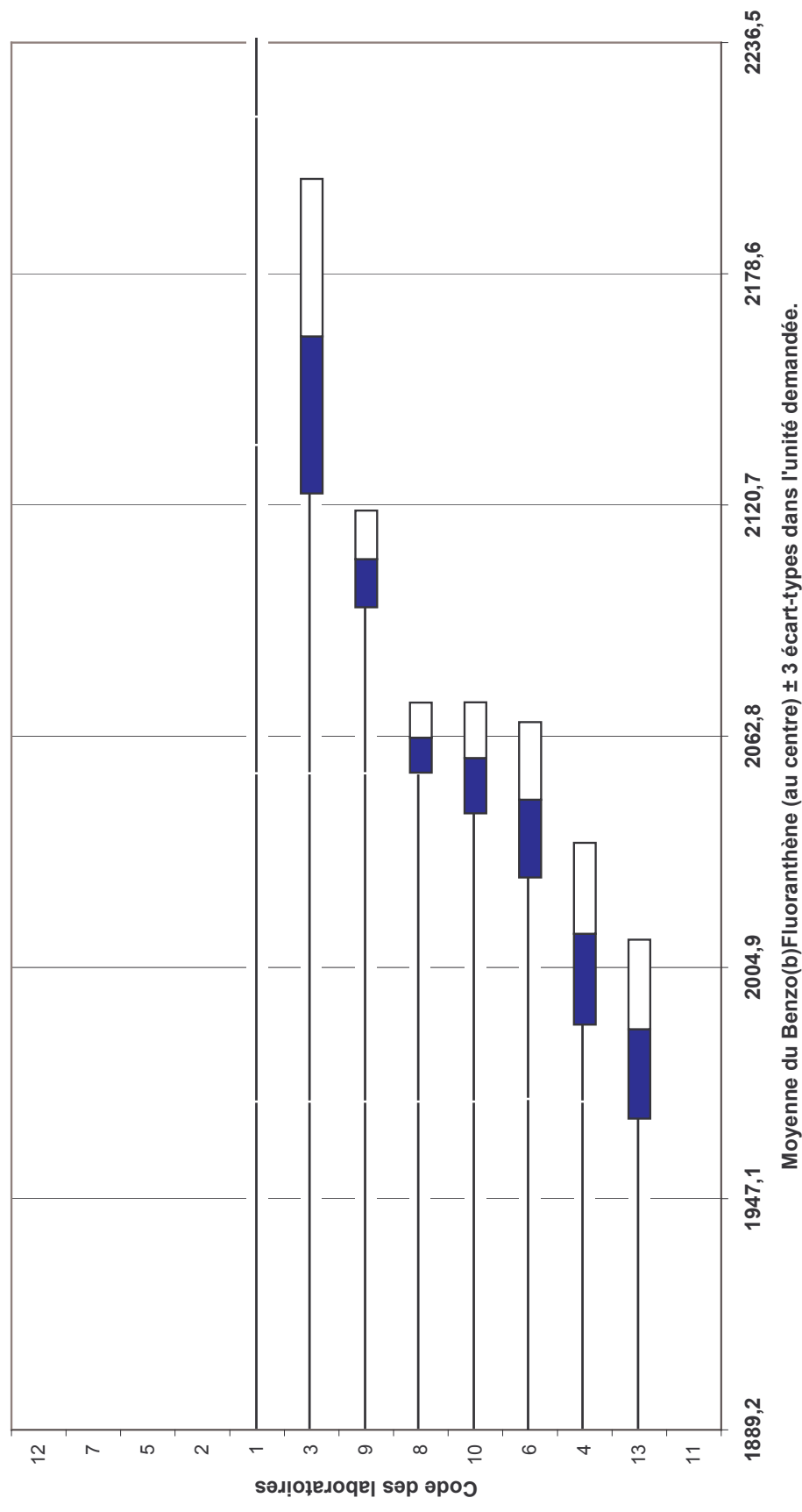
Programme ET_LNE1 - Campagne 2006-1 - Fluoranthène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



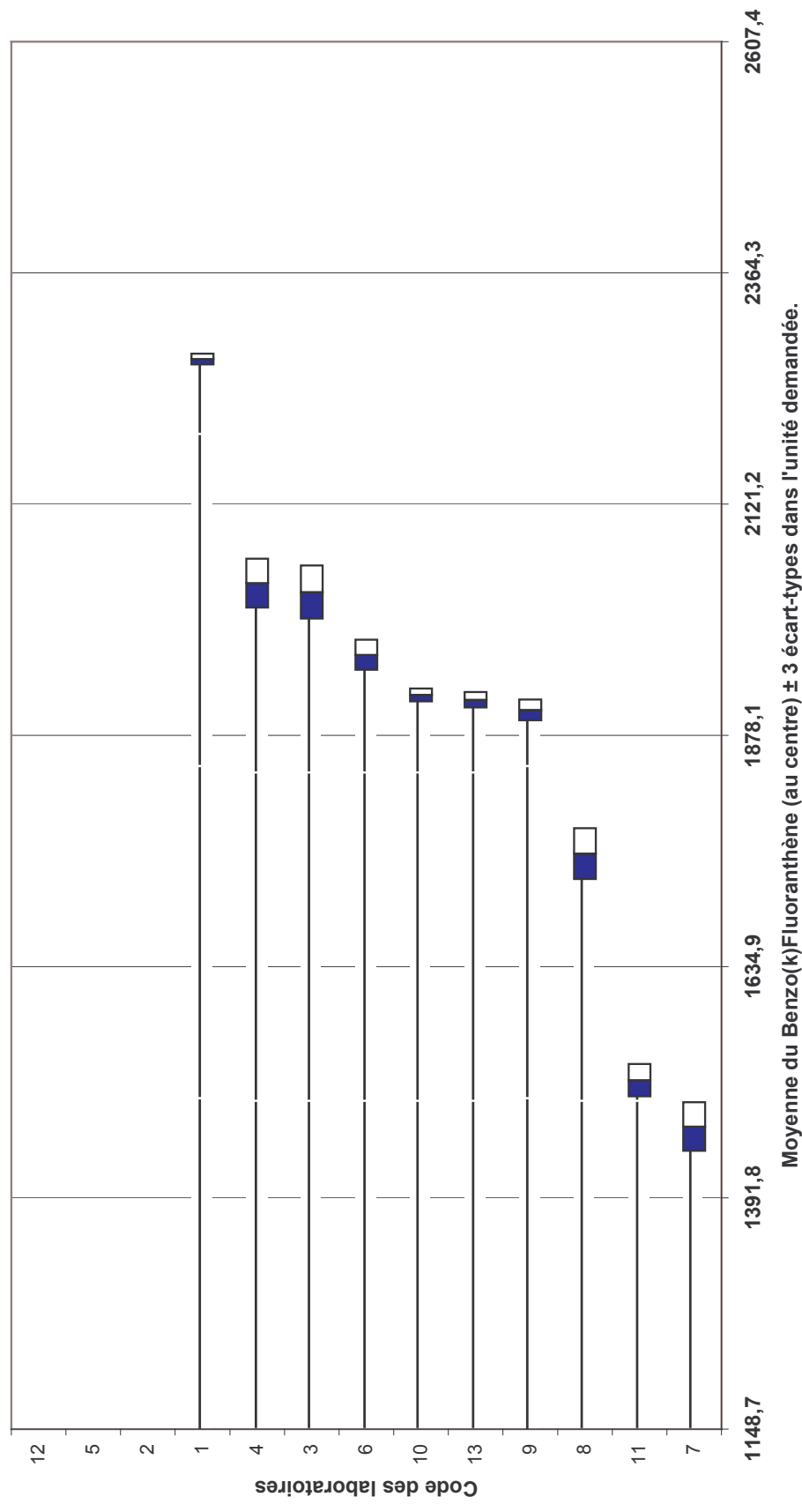
Programme ET_LNE1 - Campagne 2006-1 - Benzo_a_Anthracène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



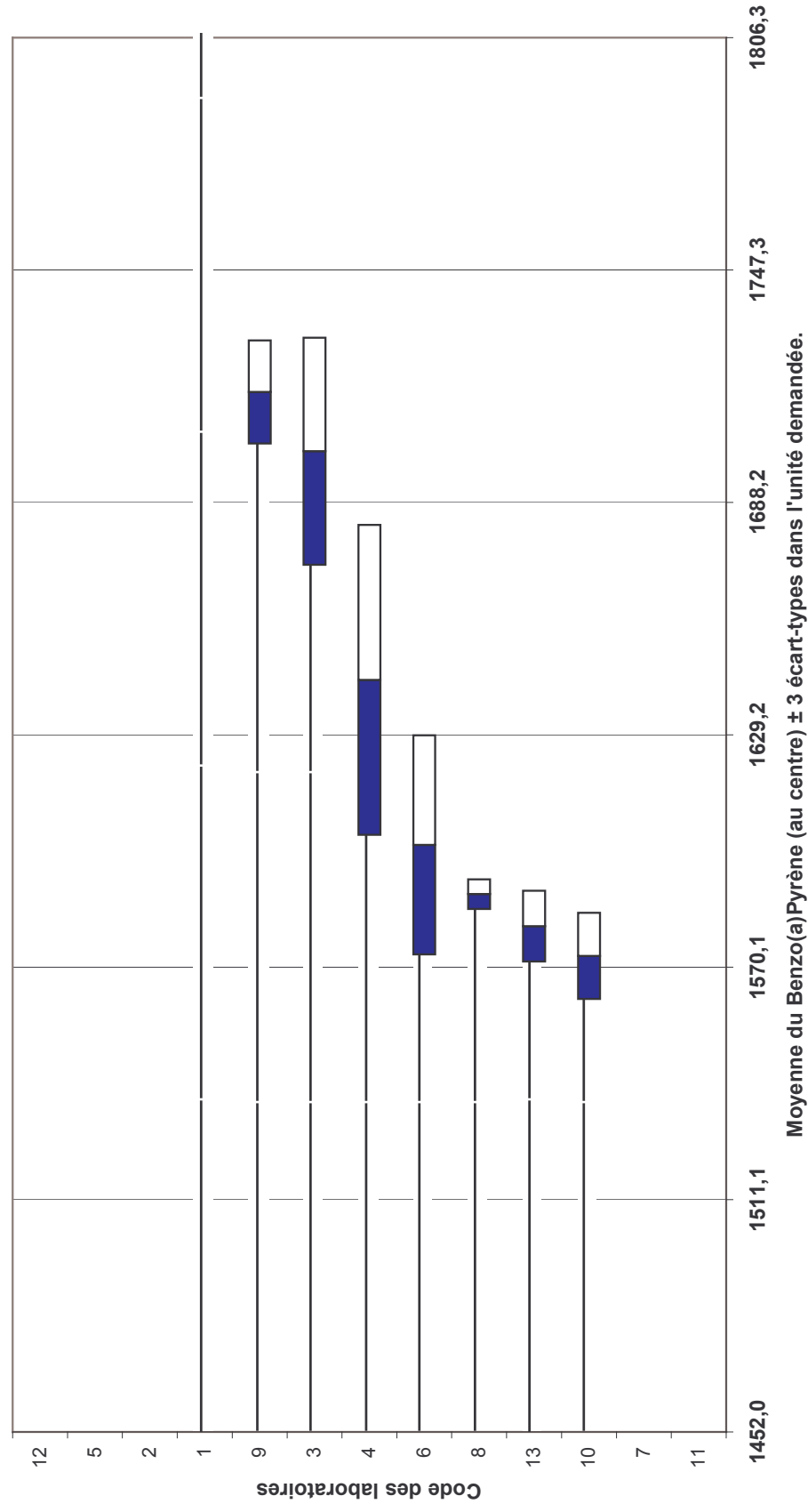
Programme ET_LNE1 - Campagne 2006-1 - Benzo_b_Fluoranthène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



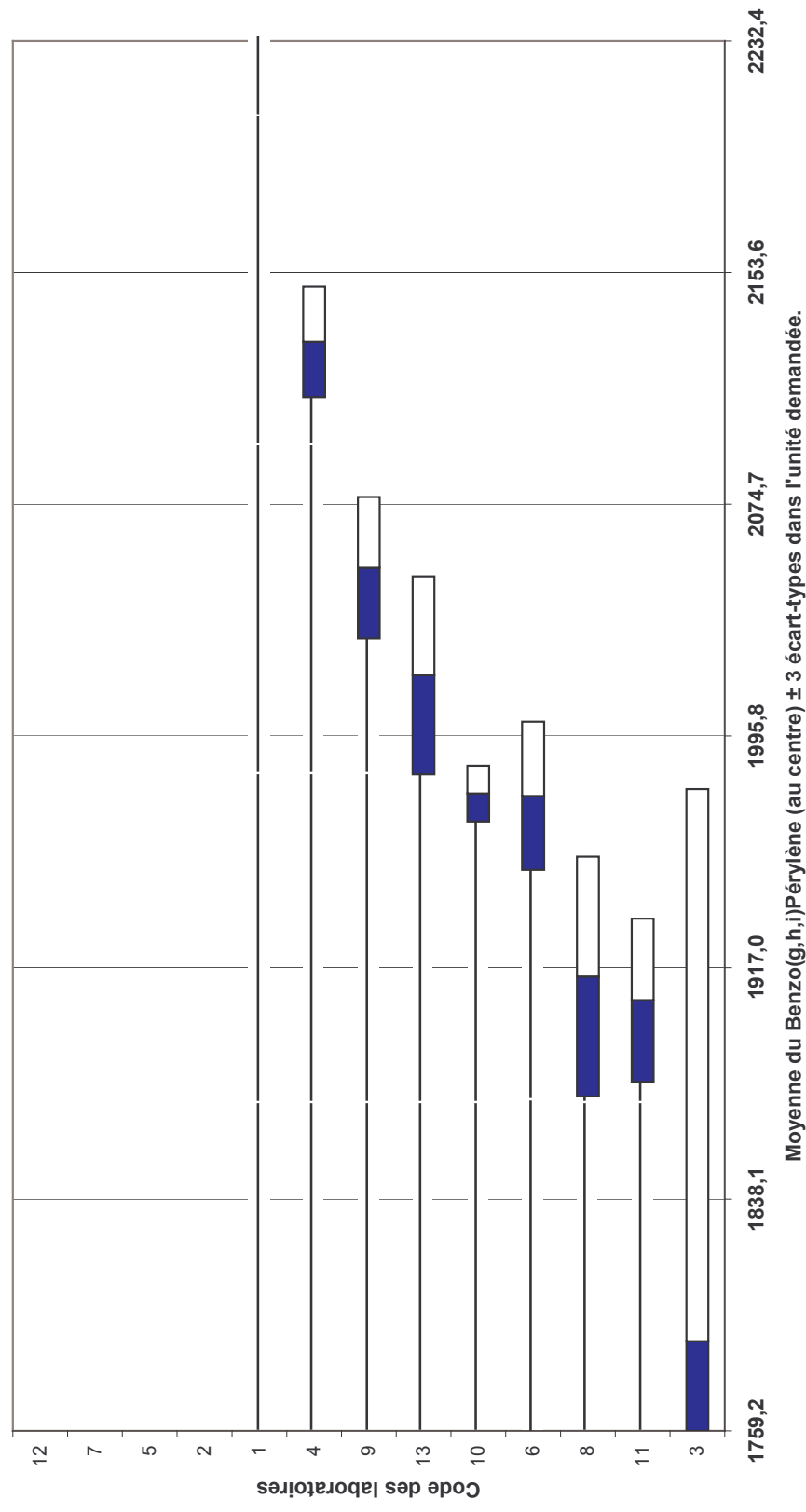
Programme ET_LNE1 - Campagne 2006-1 - Benzo_k_Fluoranthène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



Programme ET_LNE1- Campagne 2006-1 - Benzo_a_Pyrène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



Programme ET_LNE1 - Campagne 2006-1 - Benzo_g_h_i_Pérylène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



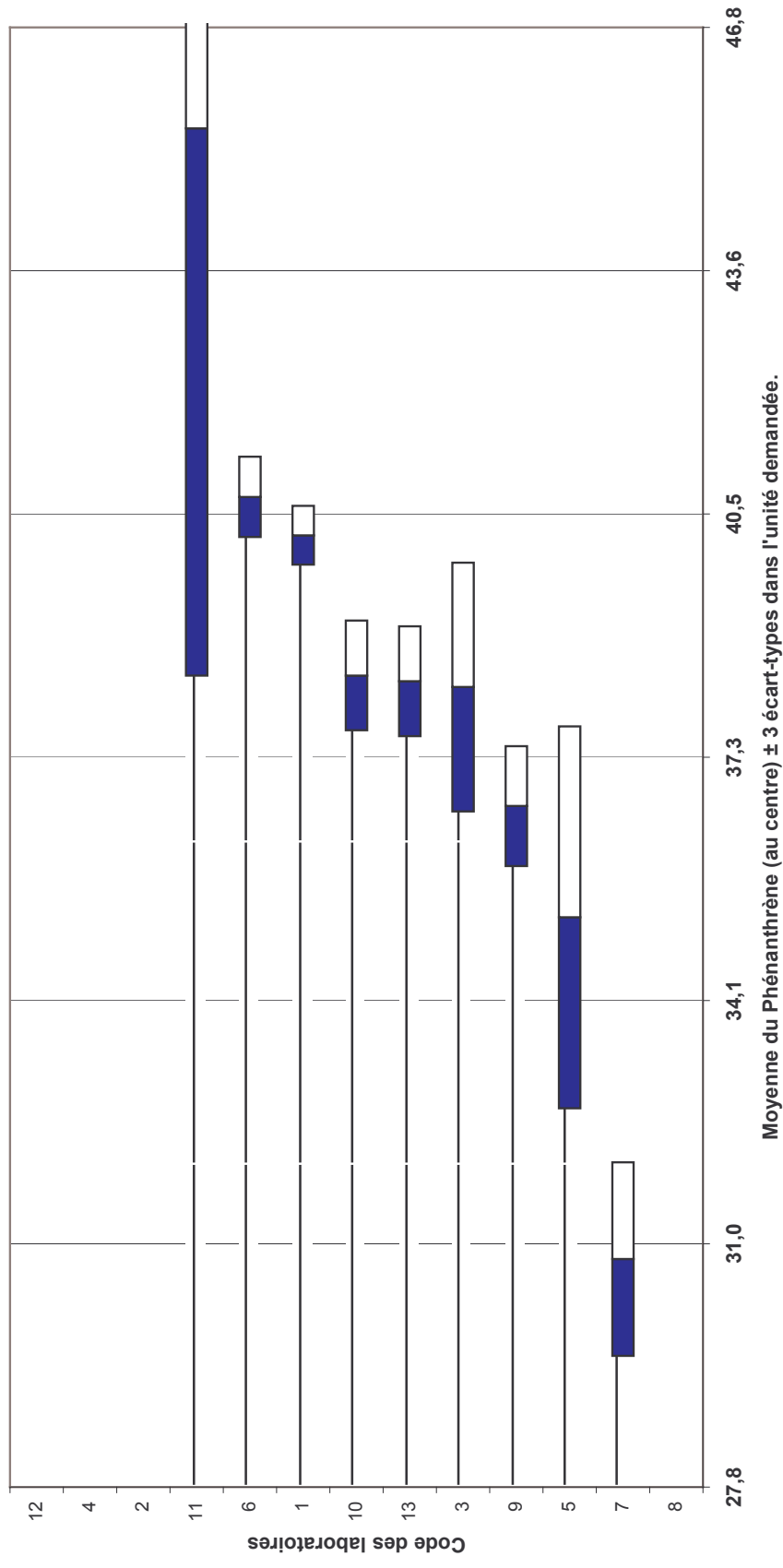
ANNEXE 3

(7 pages)

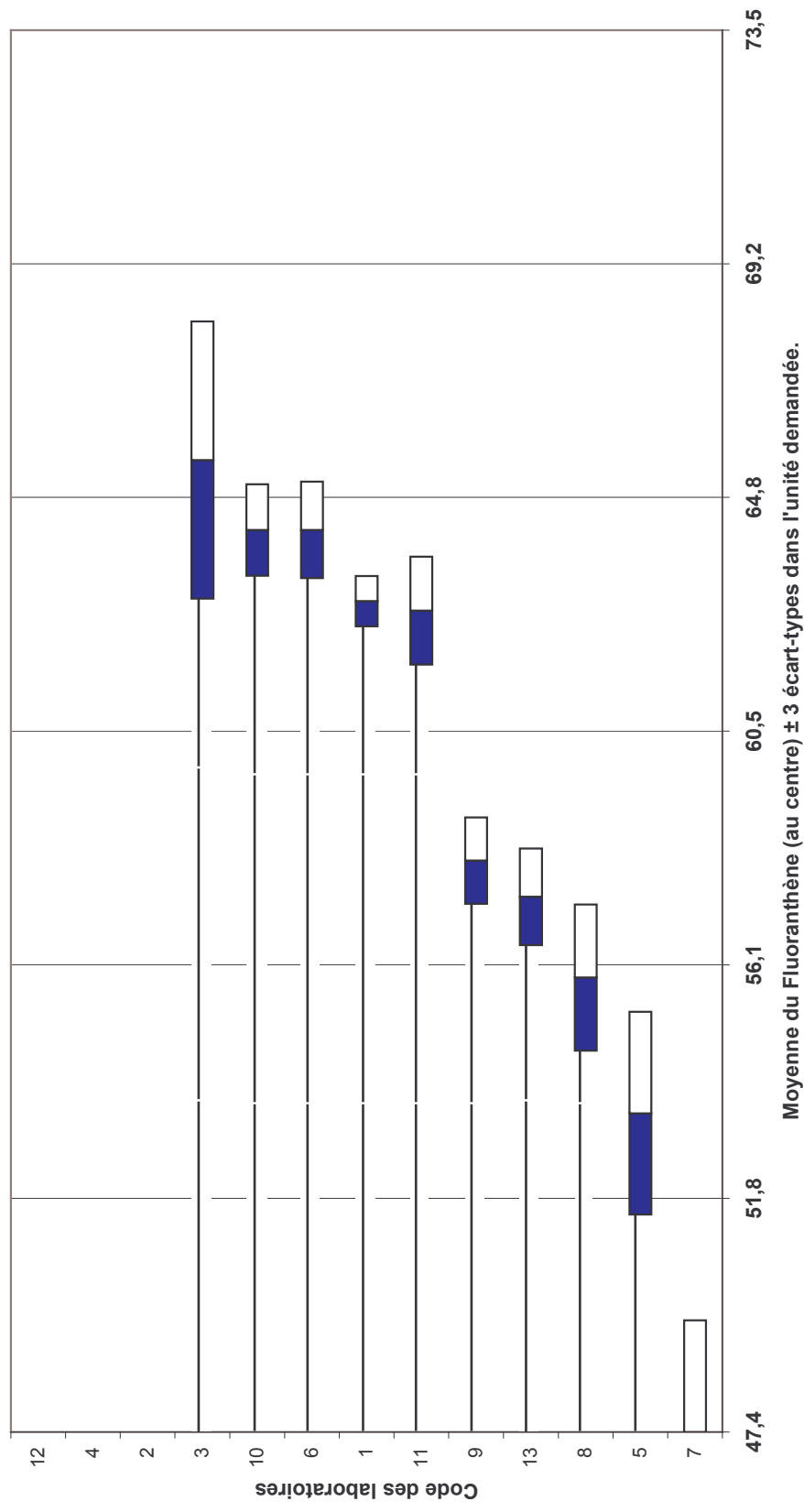
Courbes de répartition statistique pour le matériau d'essai

« ET_{LNE2} »

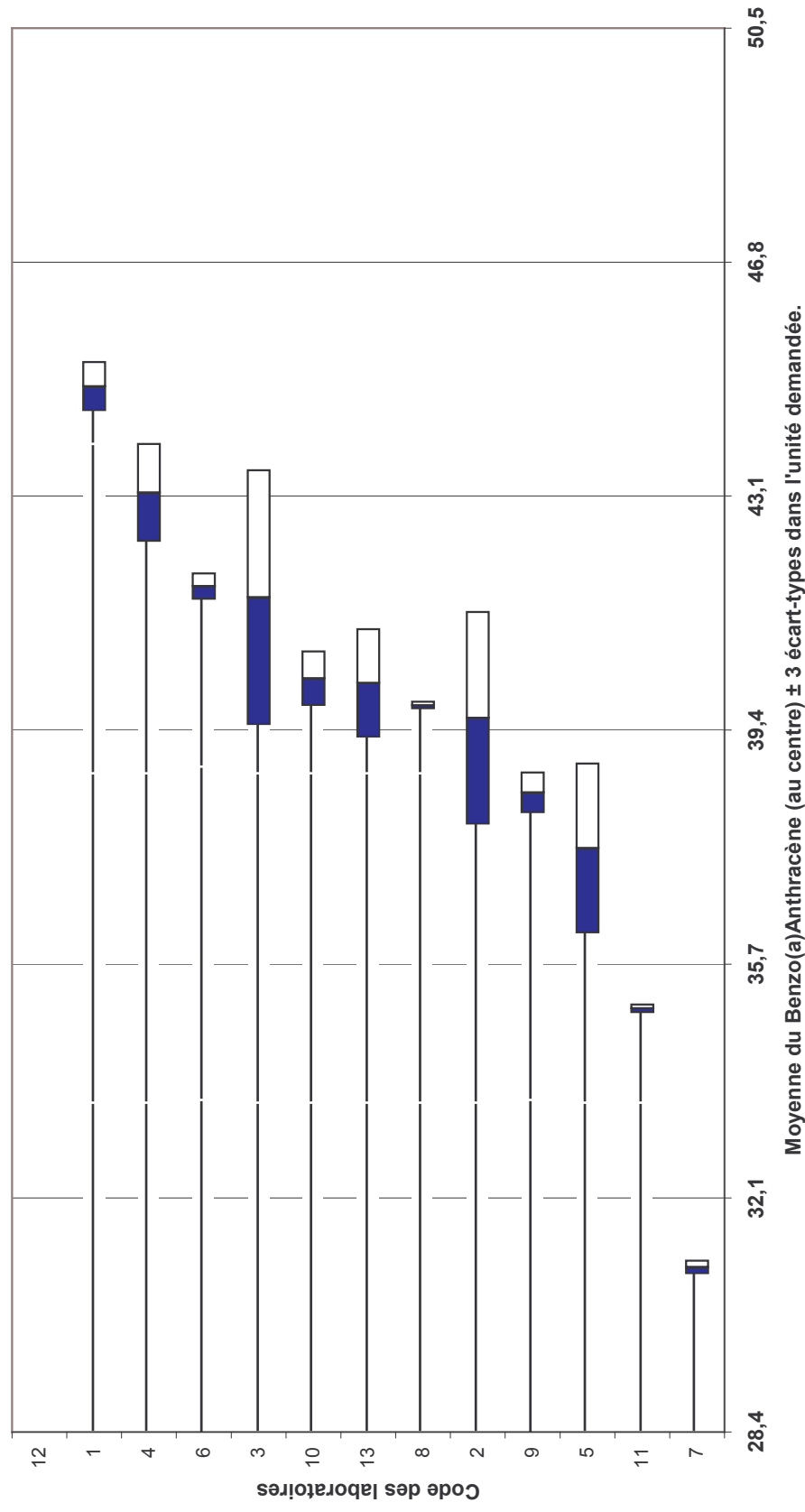
Programme ET_LNE2 - Campagne 2006-1 - Phénanthrène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



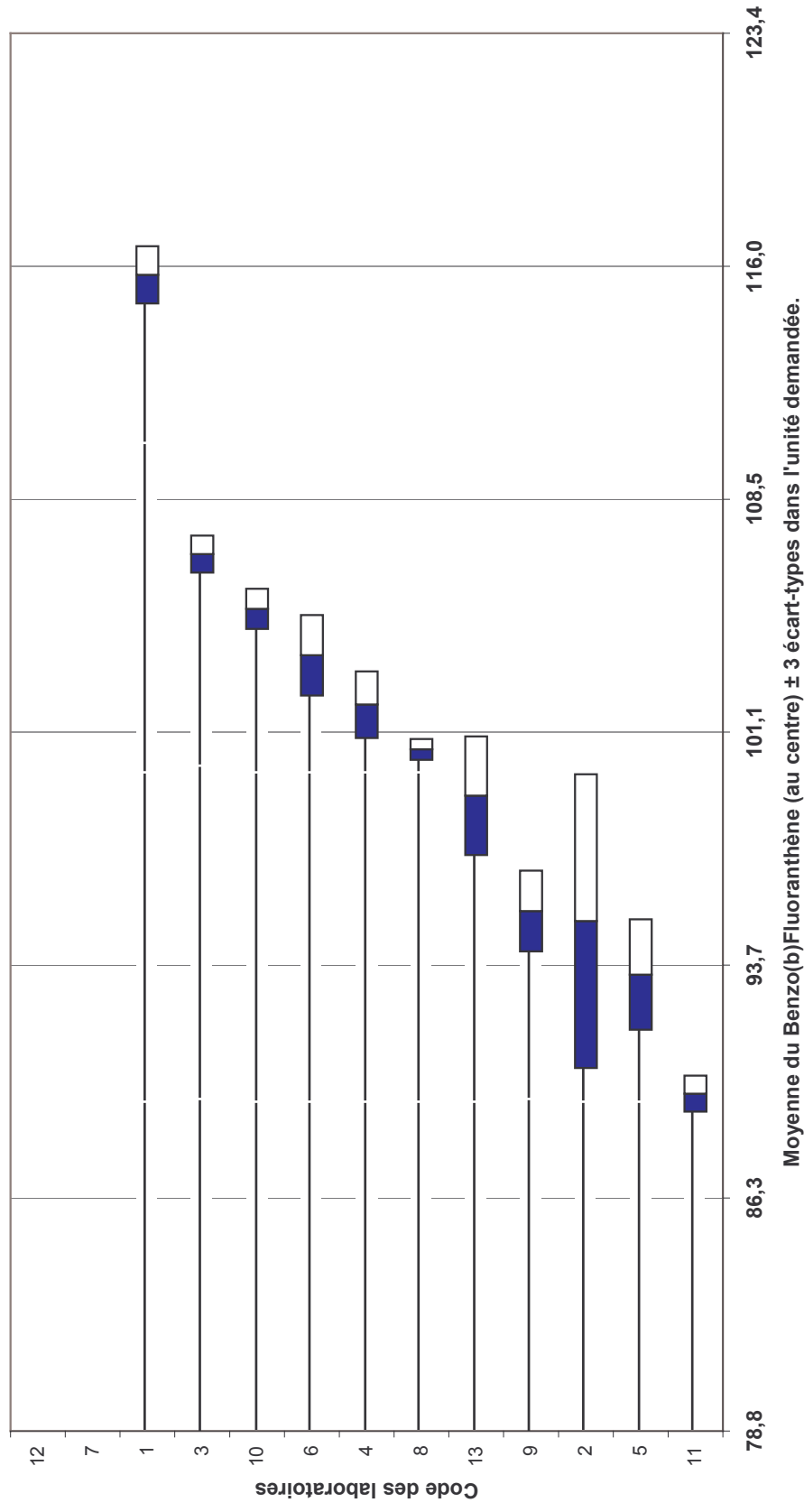
Programme ET_LNE2 - Campagne 2006-1 - Fluoranthène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



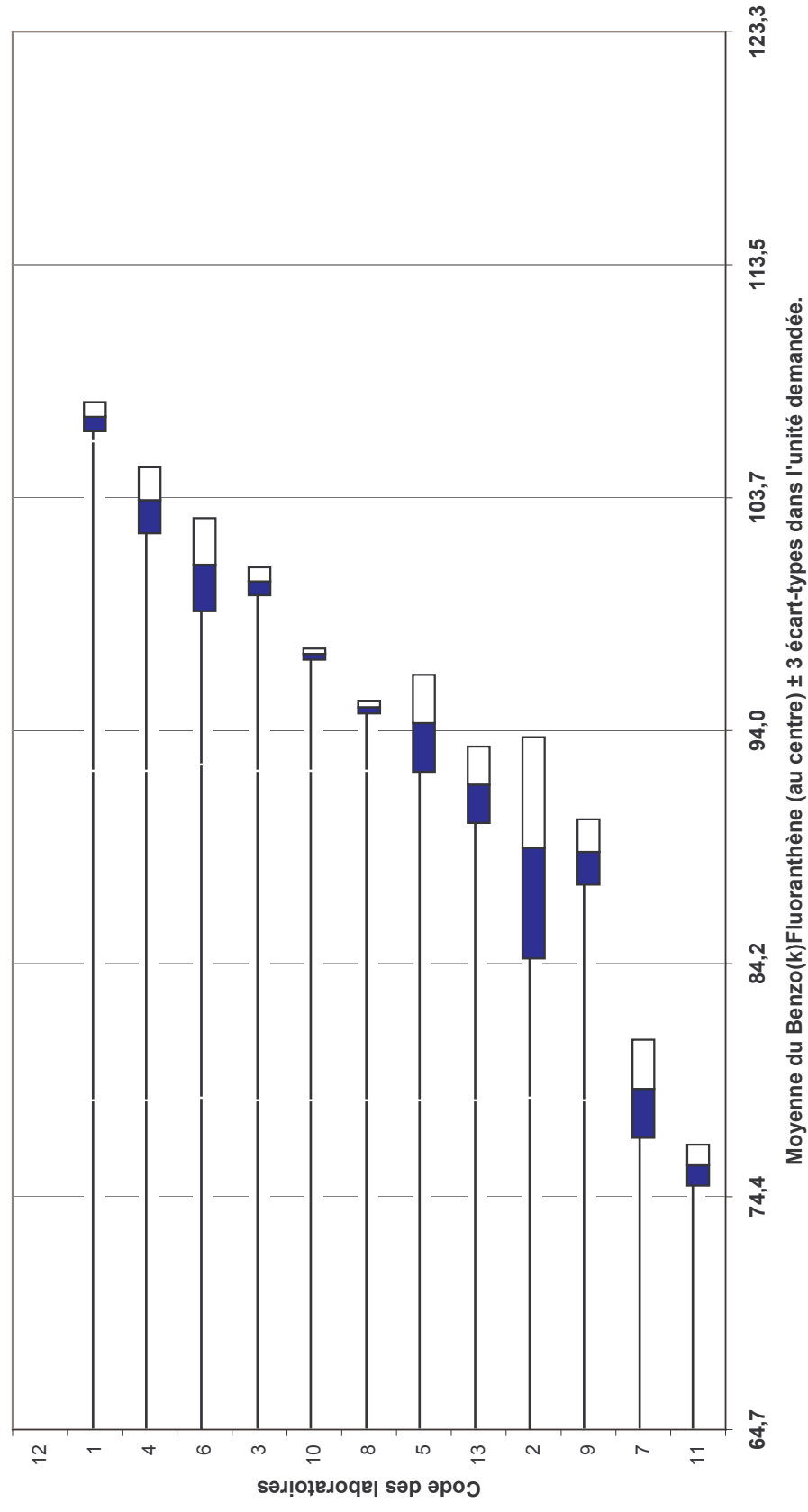
Programme ET_LNE2 - Campagne 2006-1 - Benzo_a_Anthracène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



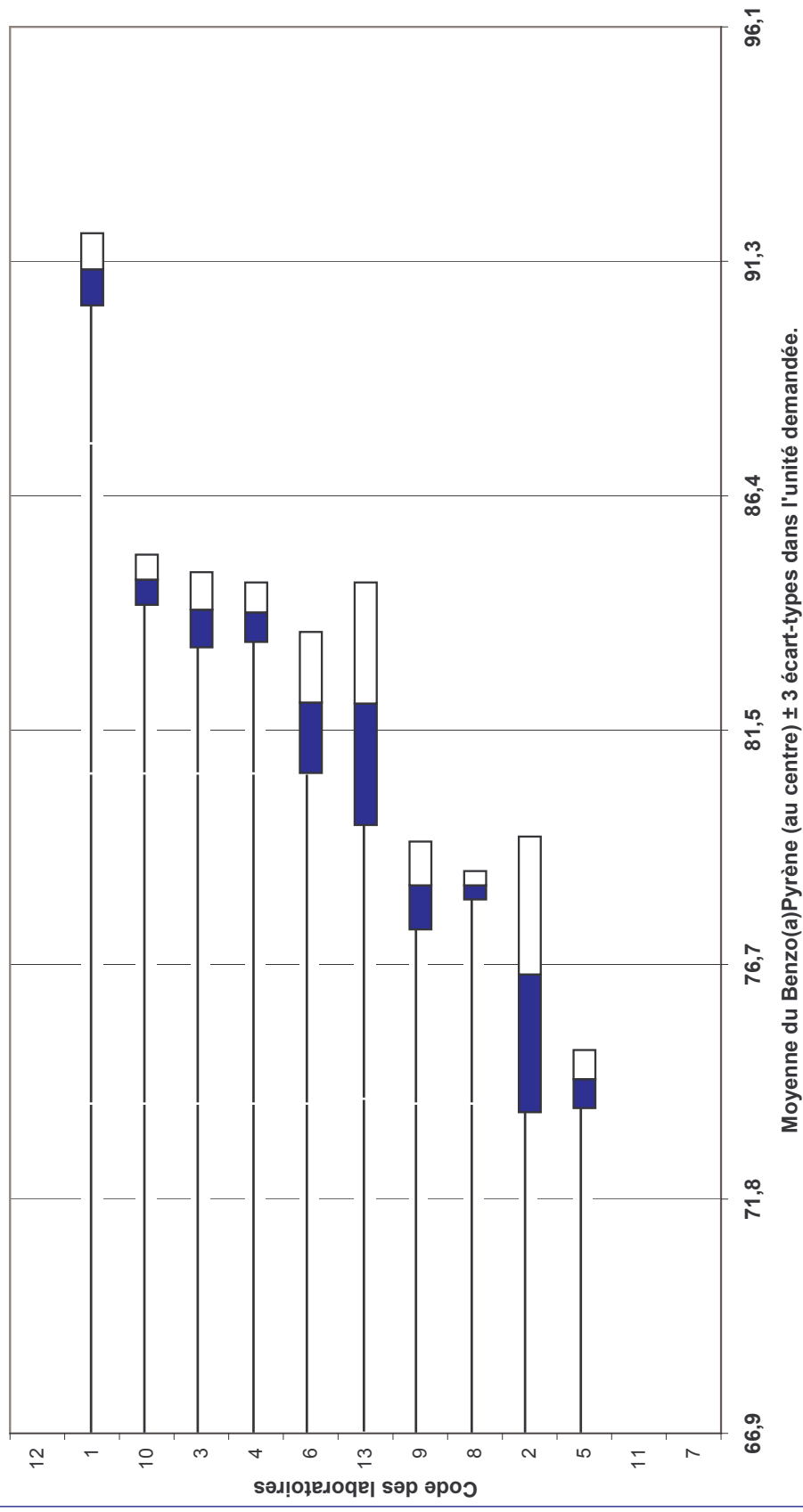
Programme ET_LNE2 - Campagne 2006-1 - Benzo_b_Fluoranthène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



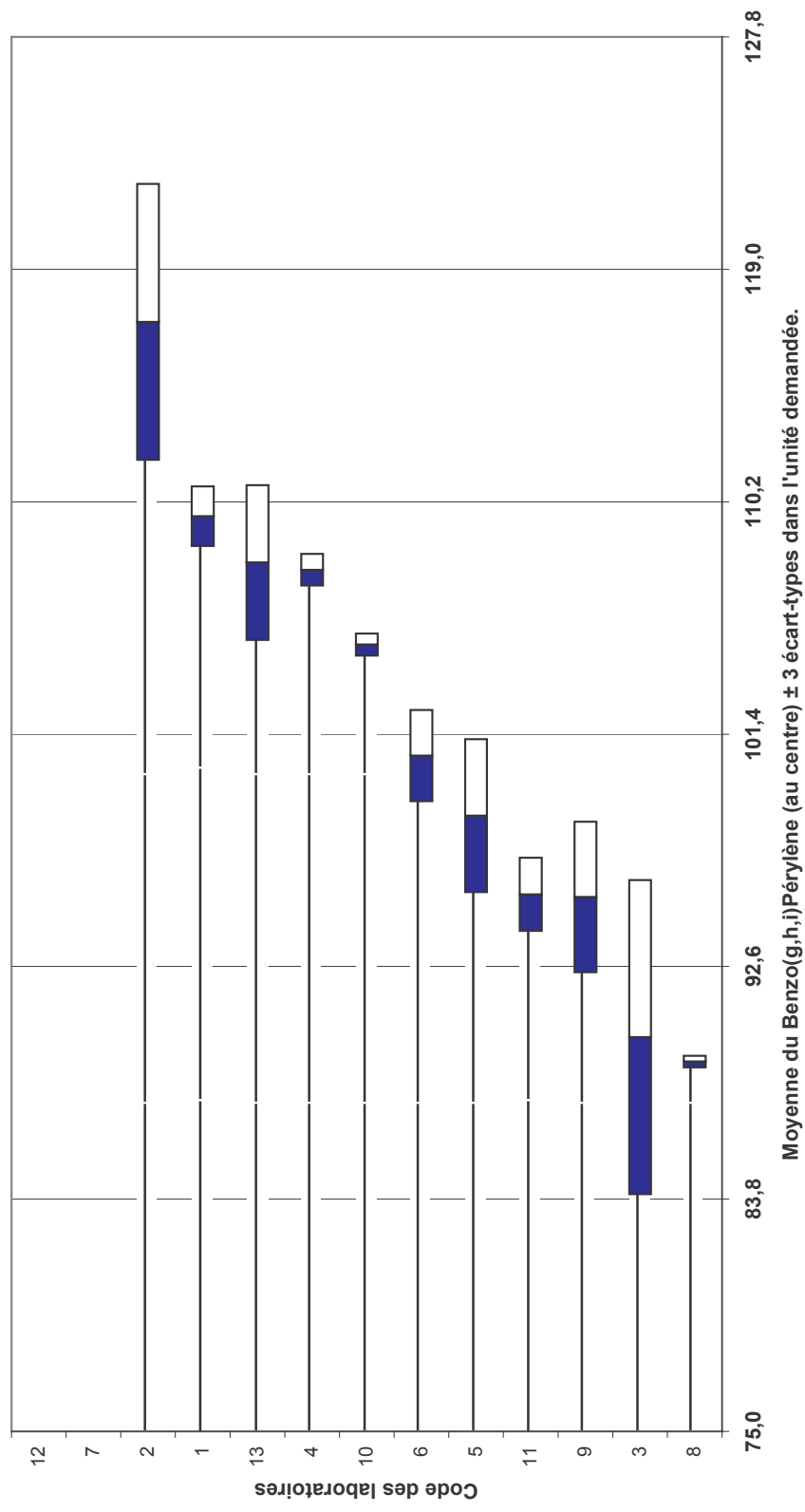
Programme ET_LNE2 - Campagne 2006-1 - Benzo_k_Fluoranthène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



Programme ET_LNE2 - Campagne 2006-1 - Benzo_a_Pyrène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



Programme ET_LNE2 - Campagne 2006-1 - Benzo_g_h_i_Pérylène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



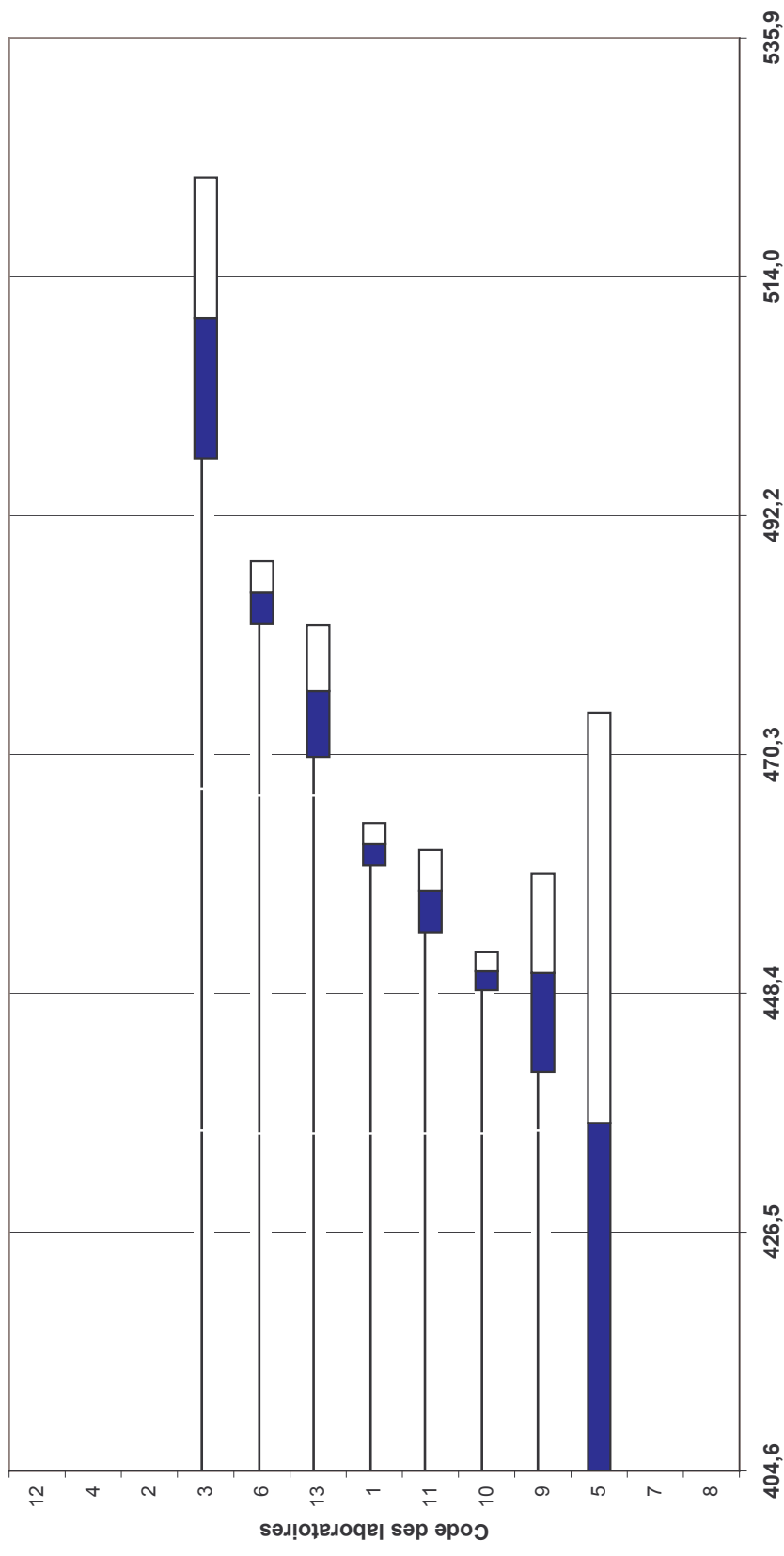
ANNEXE 4

(10 pages)

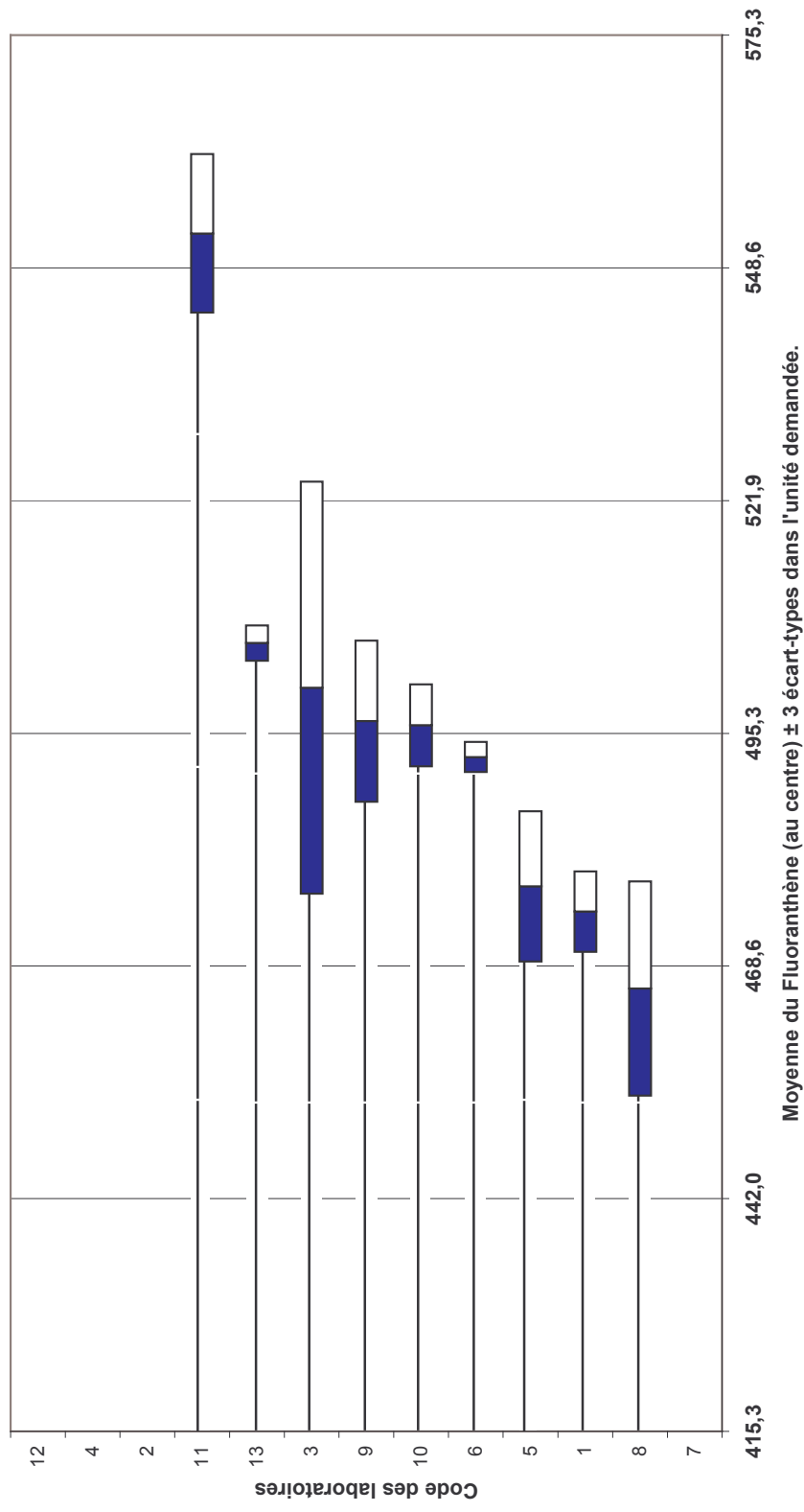
Courbes de répartition statistique pour le matériau d'essai

« ET INERIS »

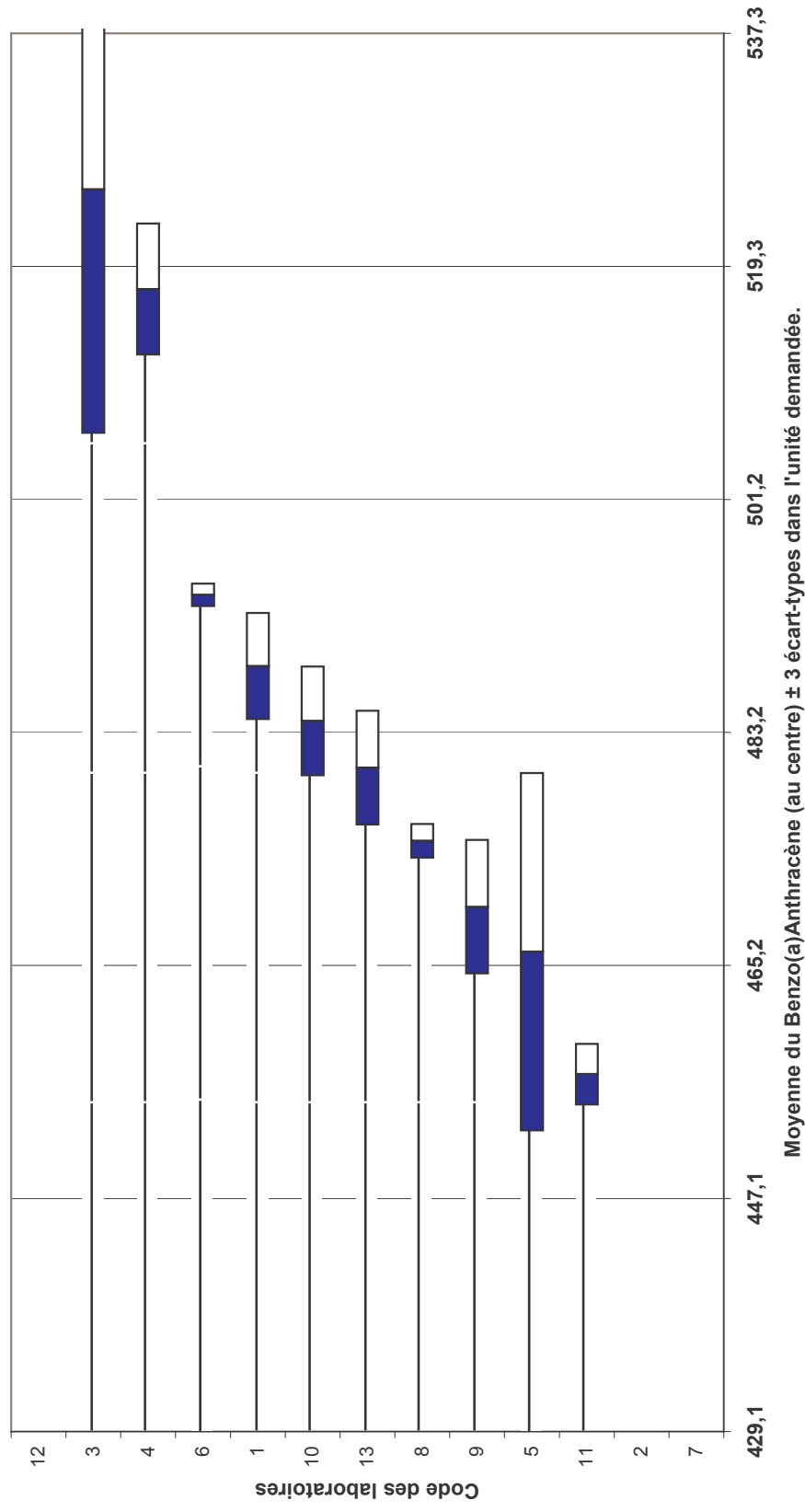
Programme ET_INERIS - Campagne 2006-1 - Phénanthrène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



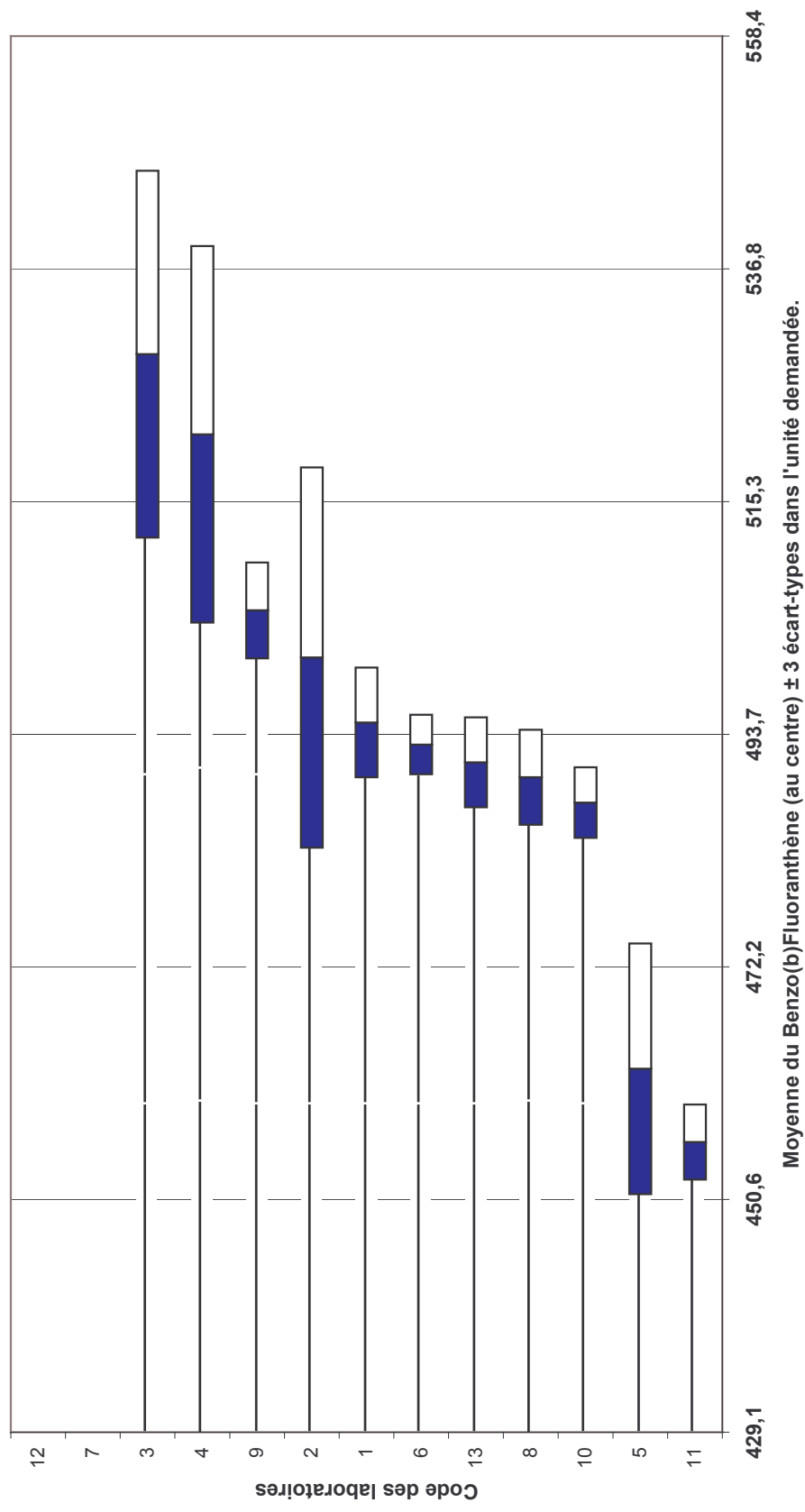
Programme ET_INERIS - Campagne 2006-1 - Fluoranthène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



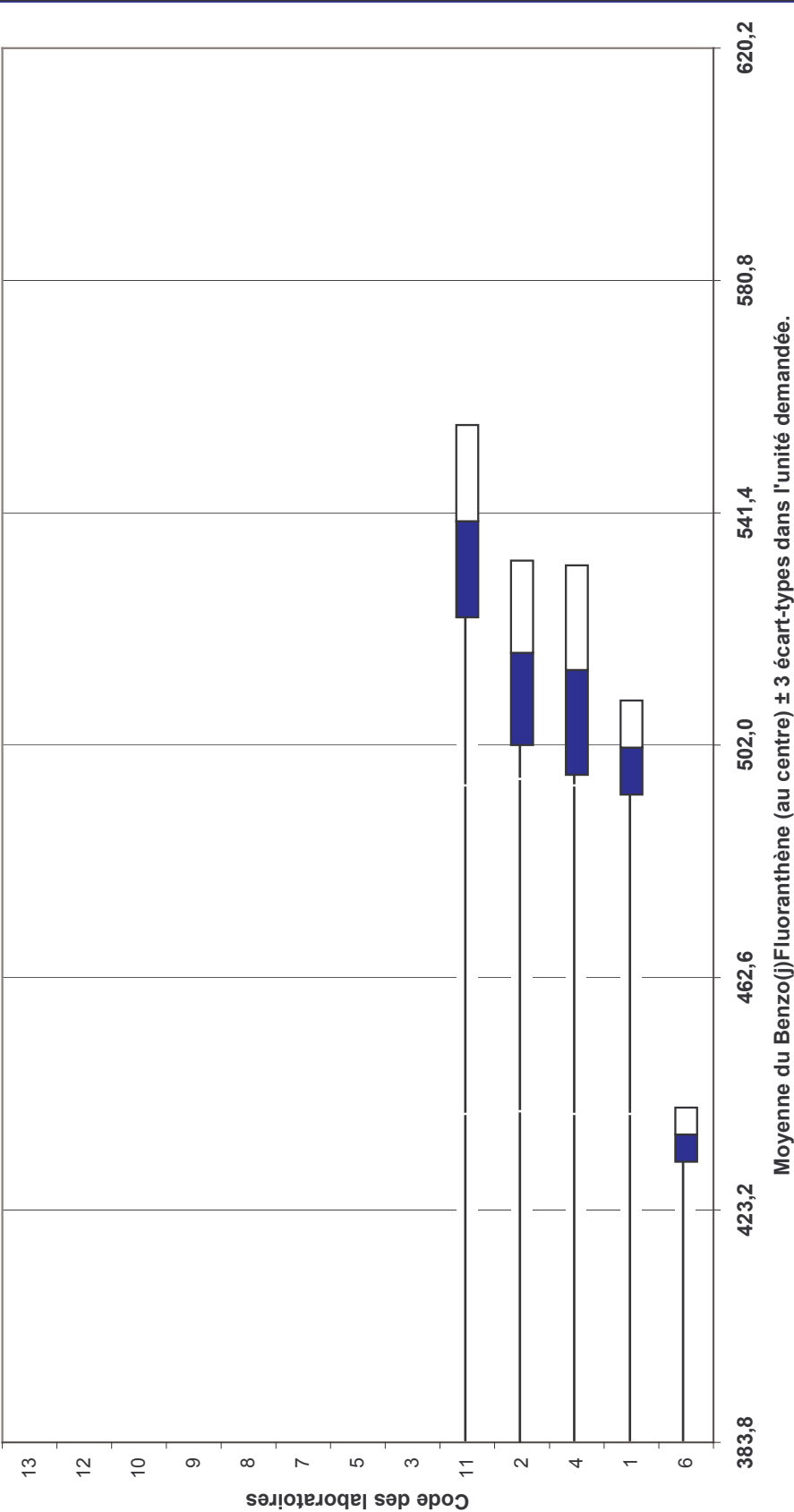
Programme ET_INERIS - Campagne 2006-1 - Benzo_a_Anthracène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



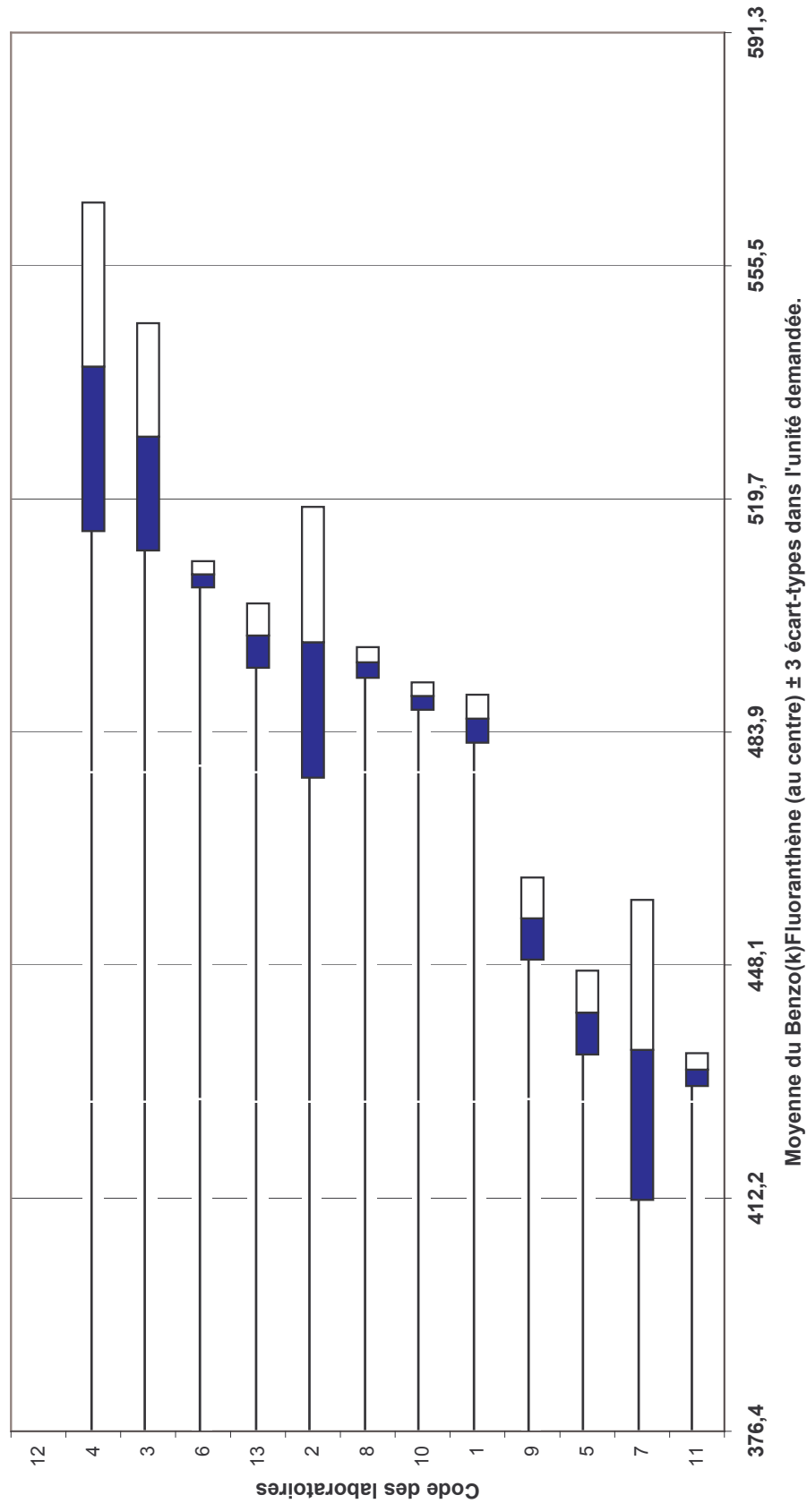
Programme ET_INERIS - Campagne 2006-1 - Benzo_b_Fluoranthène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



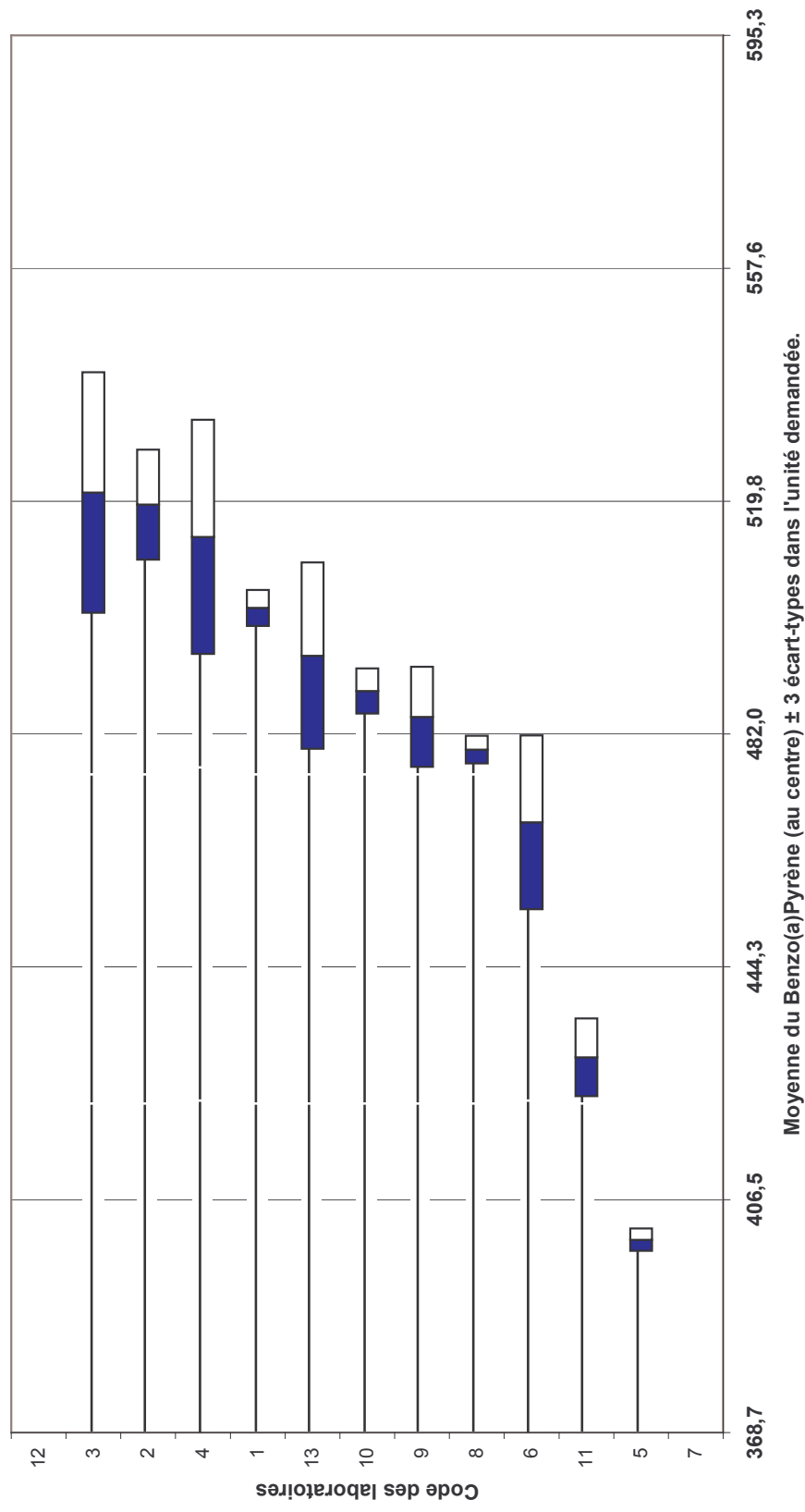
Programme ET_INERIS - Campagne 2006-1 - Benzo_j_Fluoranthène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



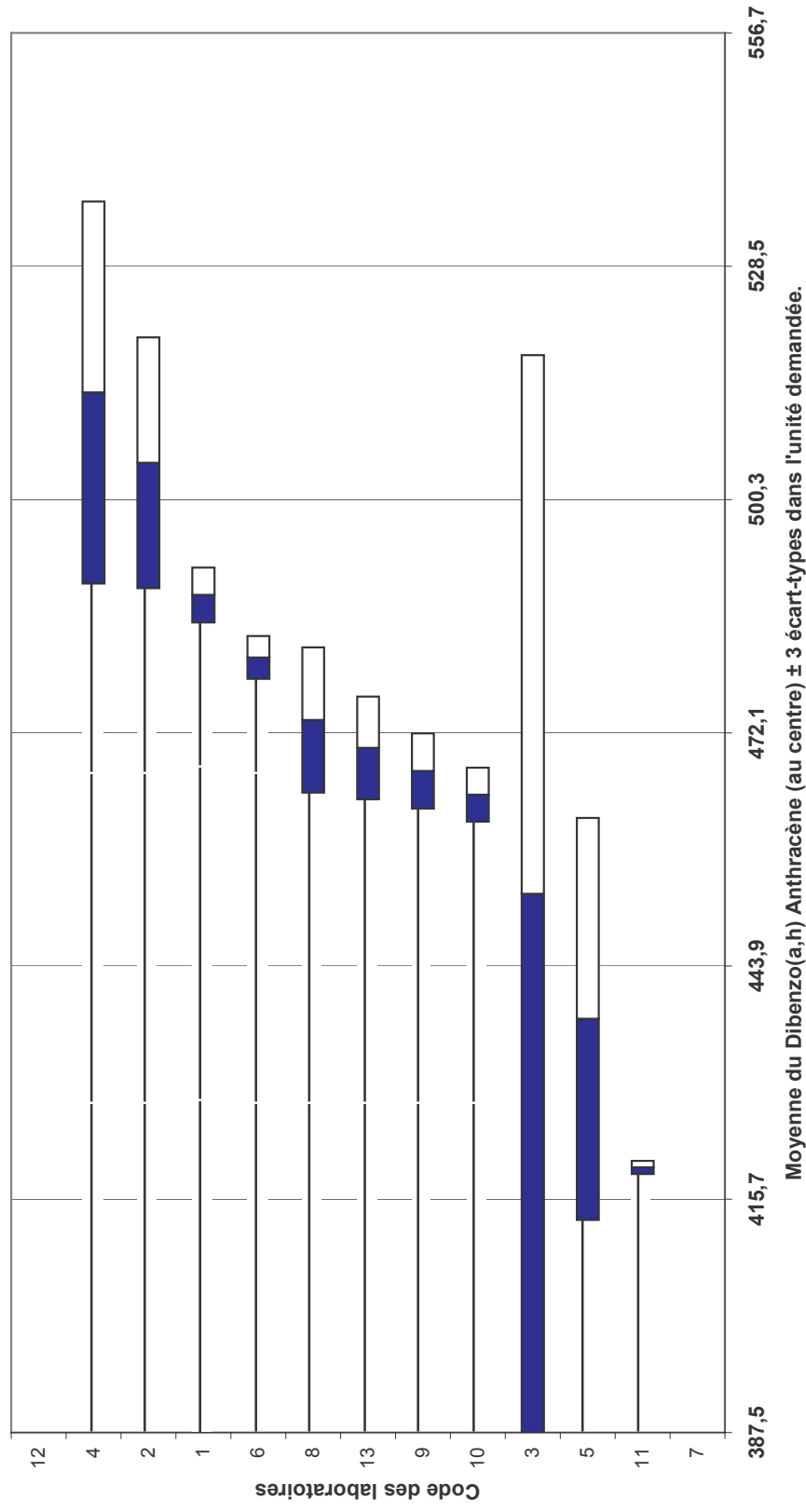
Programme ET_INERIS - Campagne 2006-1 - Benzo_k_Fluoranthène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



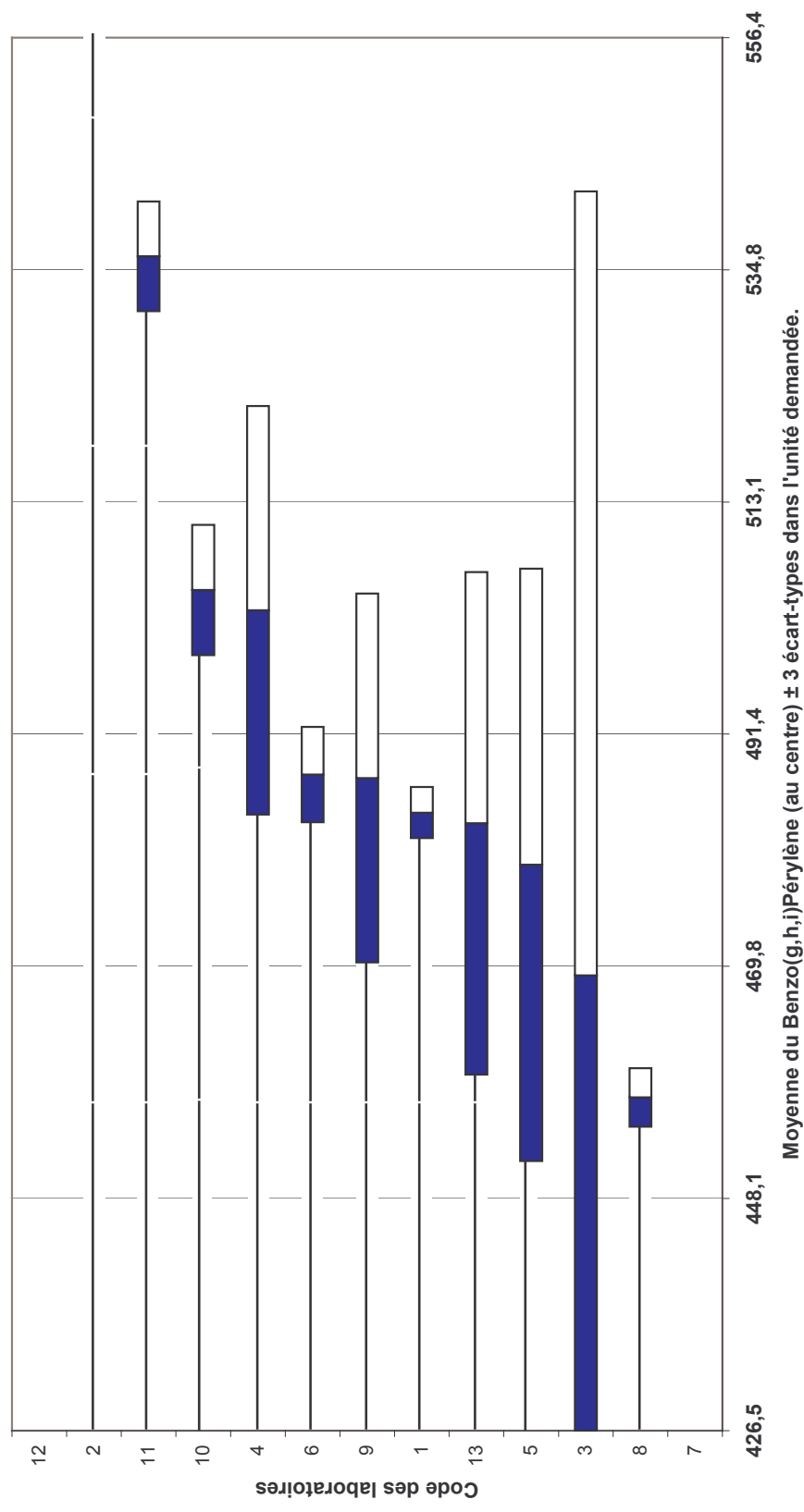
Programme ET_INERIS - Campagne 2006-1 - Benzo_a_Pyrène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



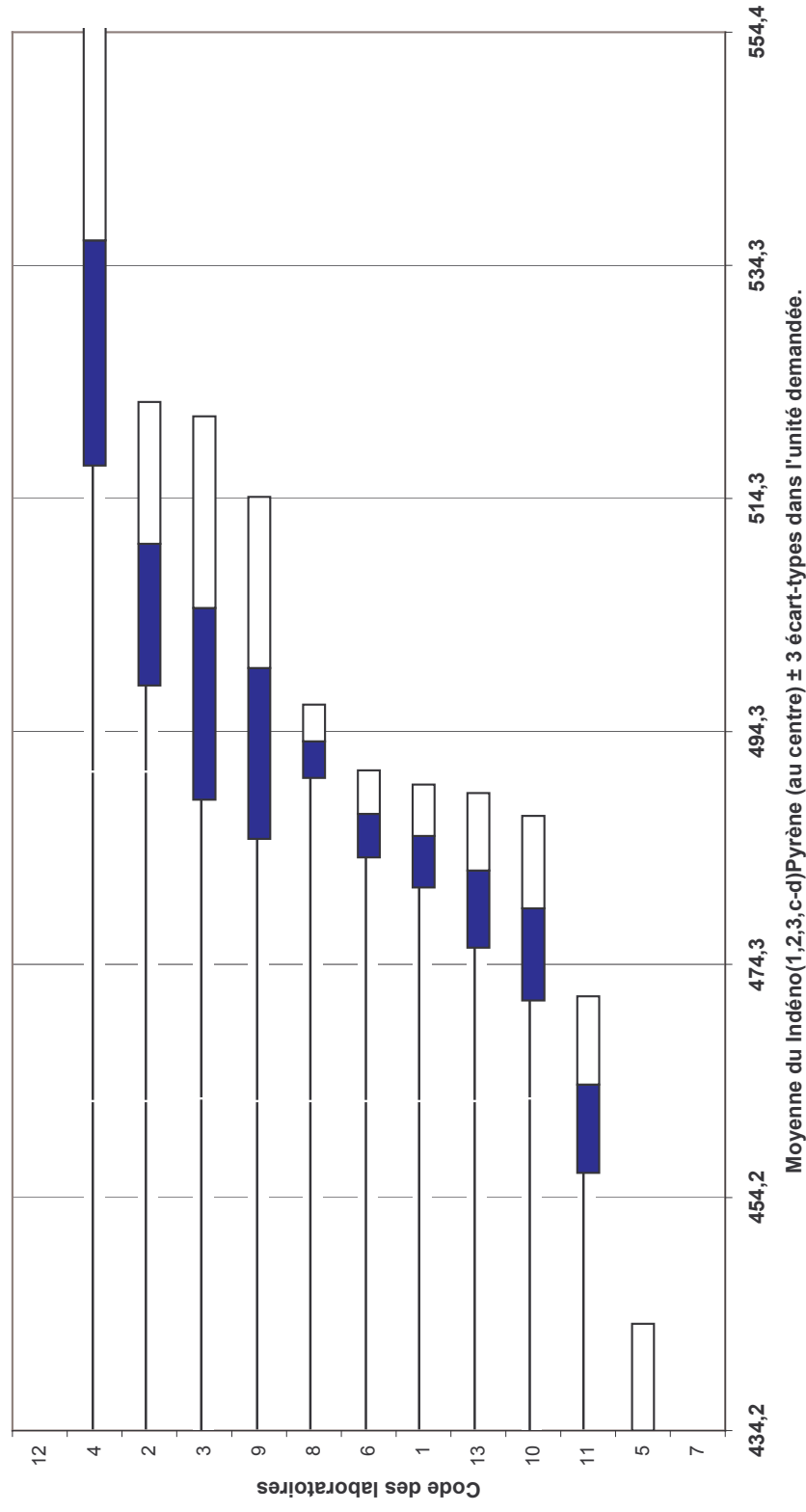
Programme ET_INERIS - Campagne 2006-1 - Dibenzo_a_h_Anthracène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



Programme ET_INERIS - Campagne 2006-1 - Benzo_g_h_i_Pérylène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



Programme ET_INERIS - Campagne 2006-1 - Indéno_1_2_3_c_d_Pyrène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



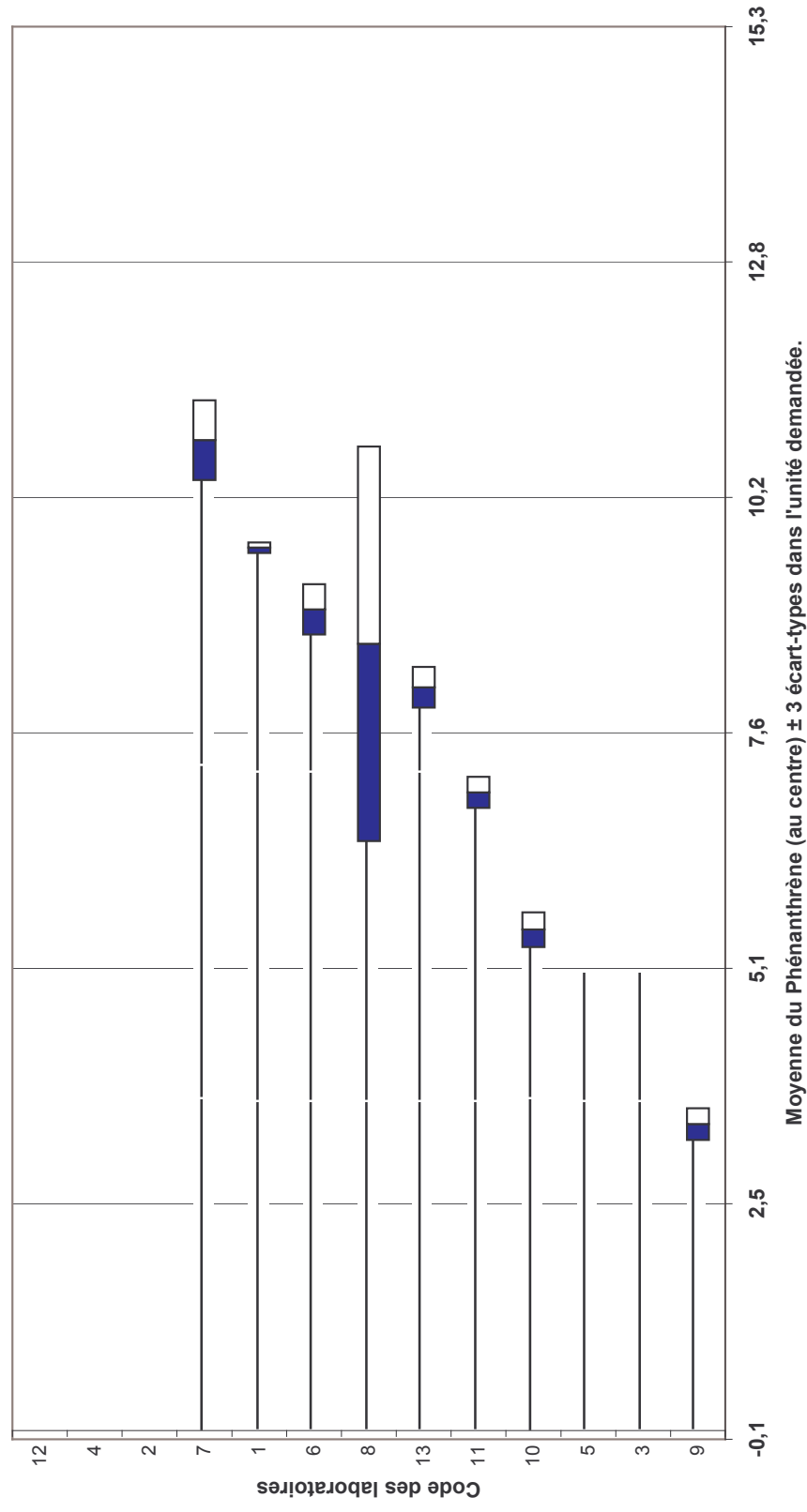
ANNEXE 5

(9 pages)

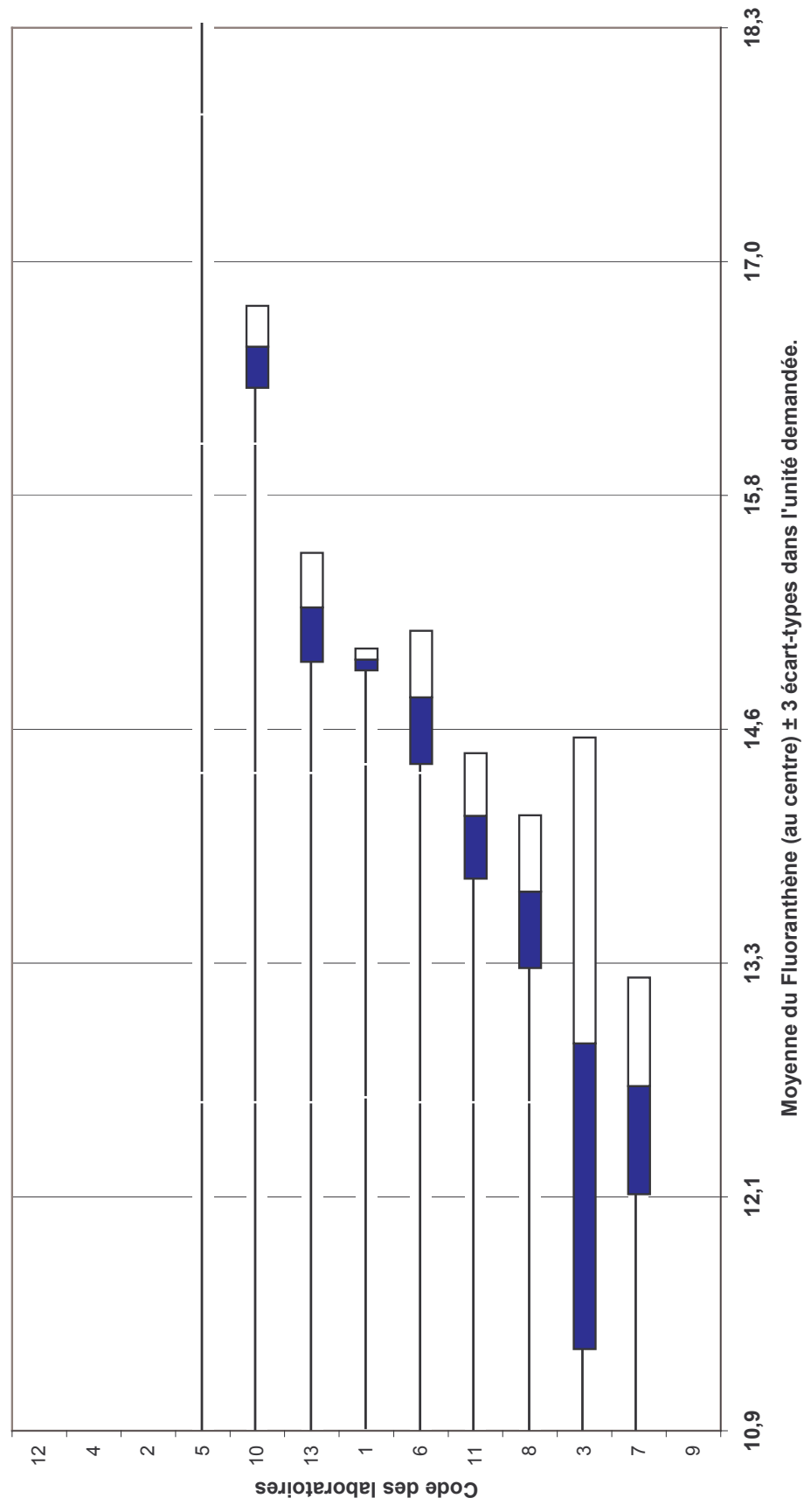
Courbes de répartition statistique pour le matériau d'essai

« EX »

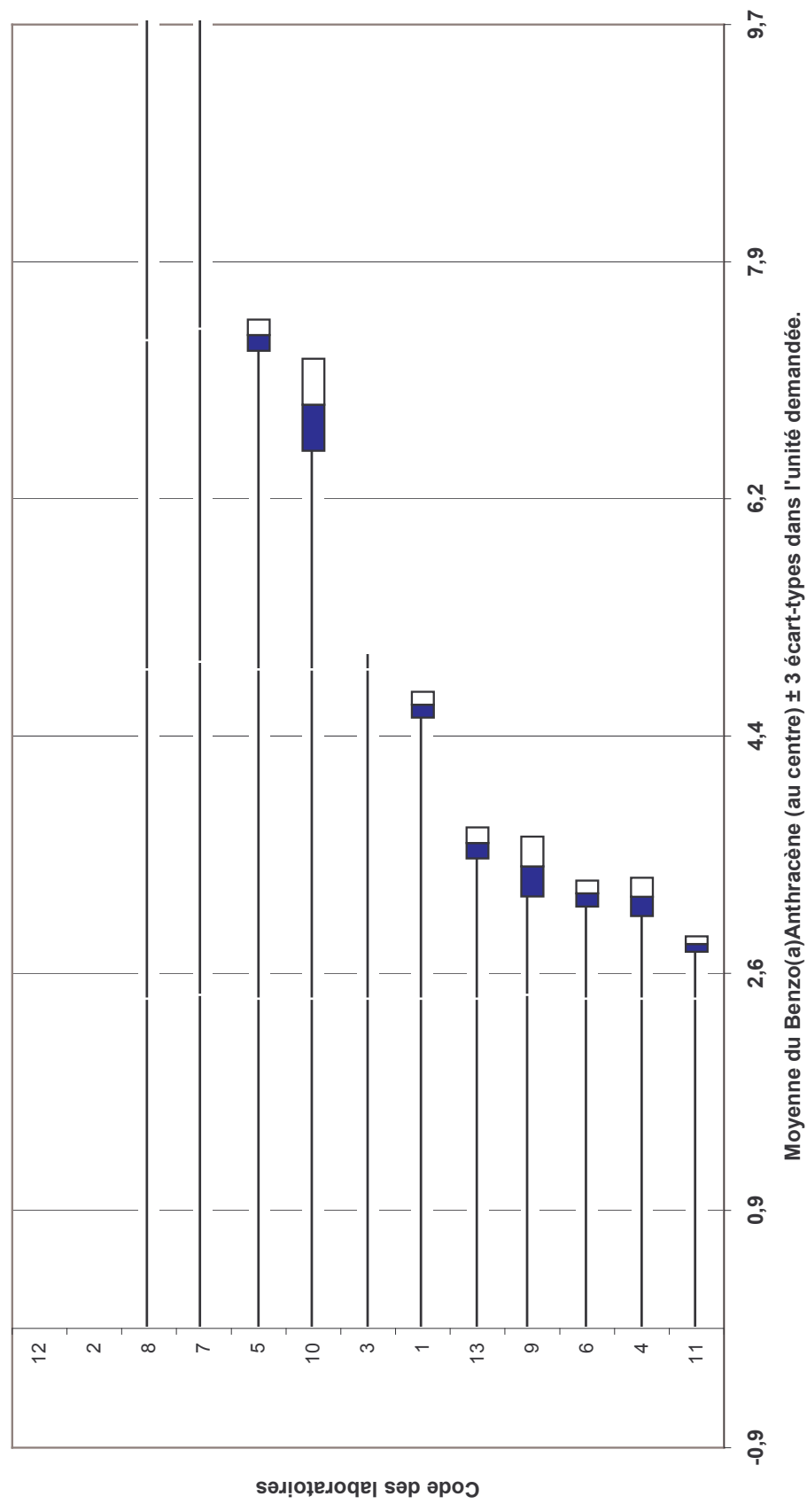
Programme EX - Campagne 2006-1 - Phénanthrène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



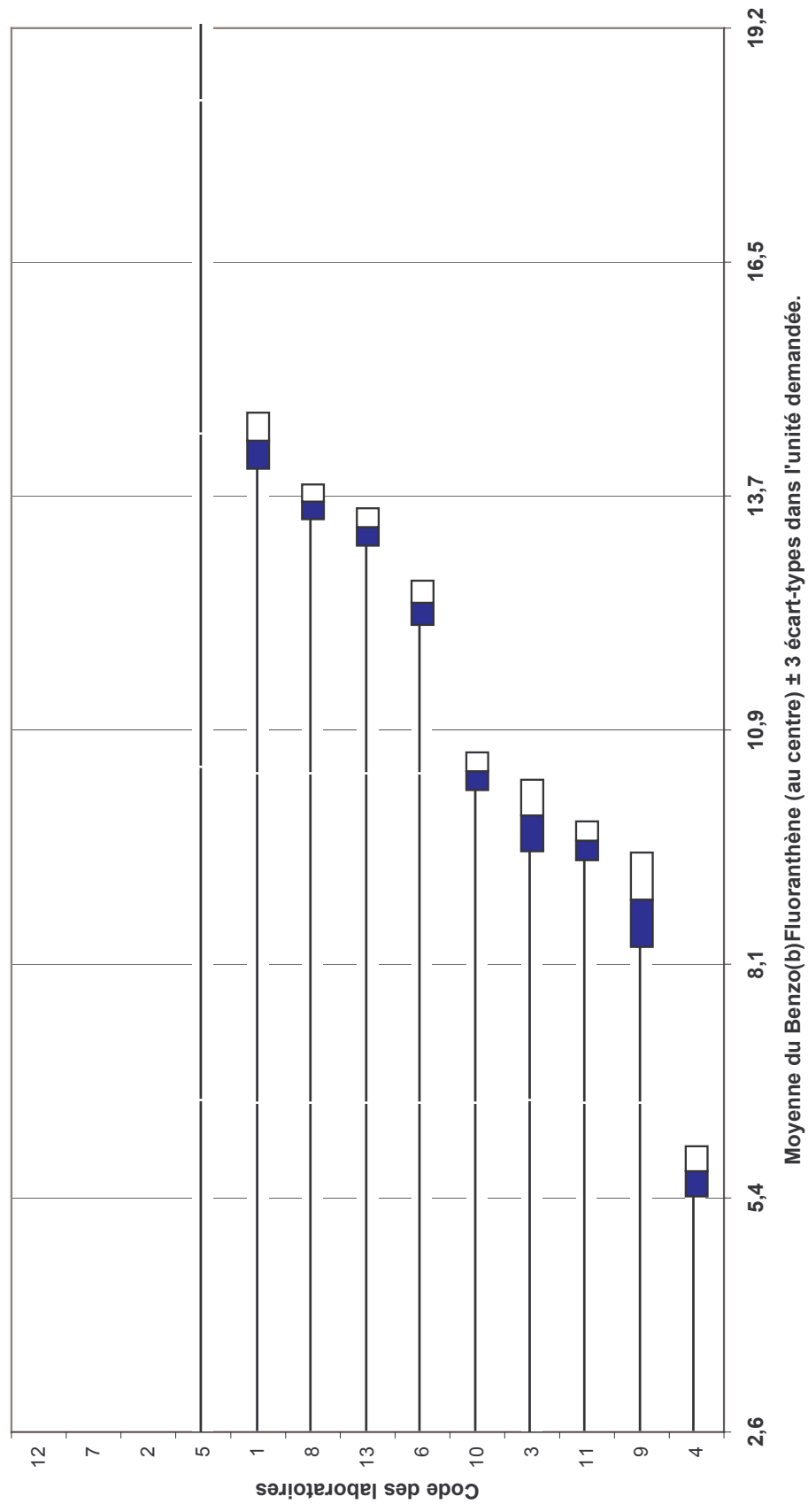
Programme EX - Campagne 2006-1 - Fluoranthène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



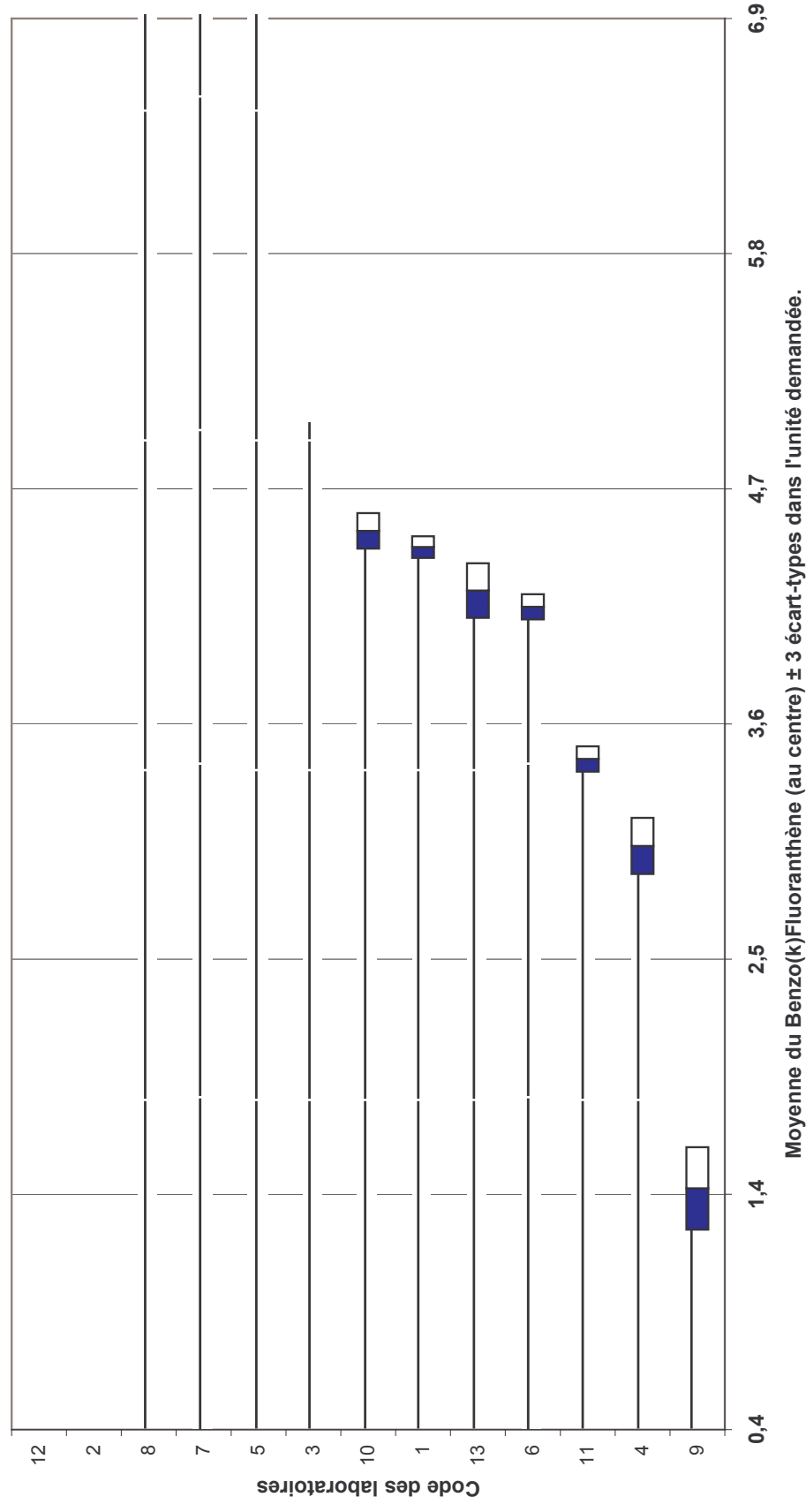
Programme EX - Campagne 2006-1 - Benzo_a_Anthracène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



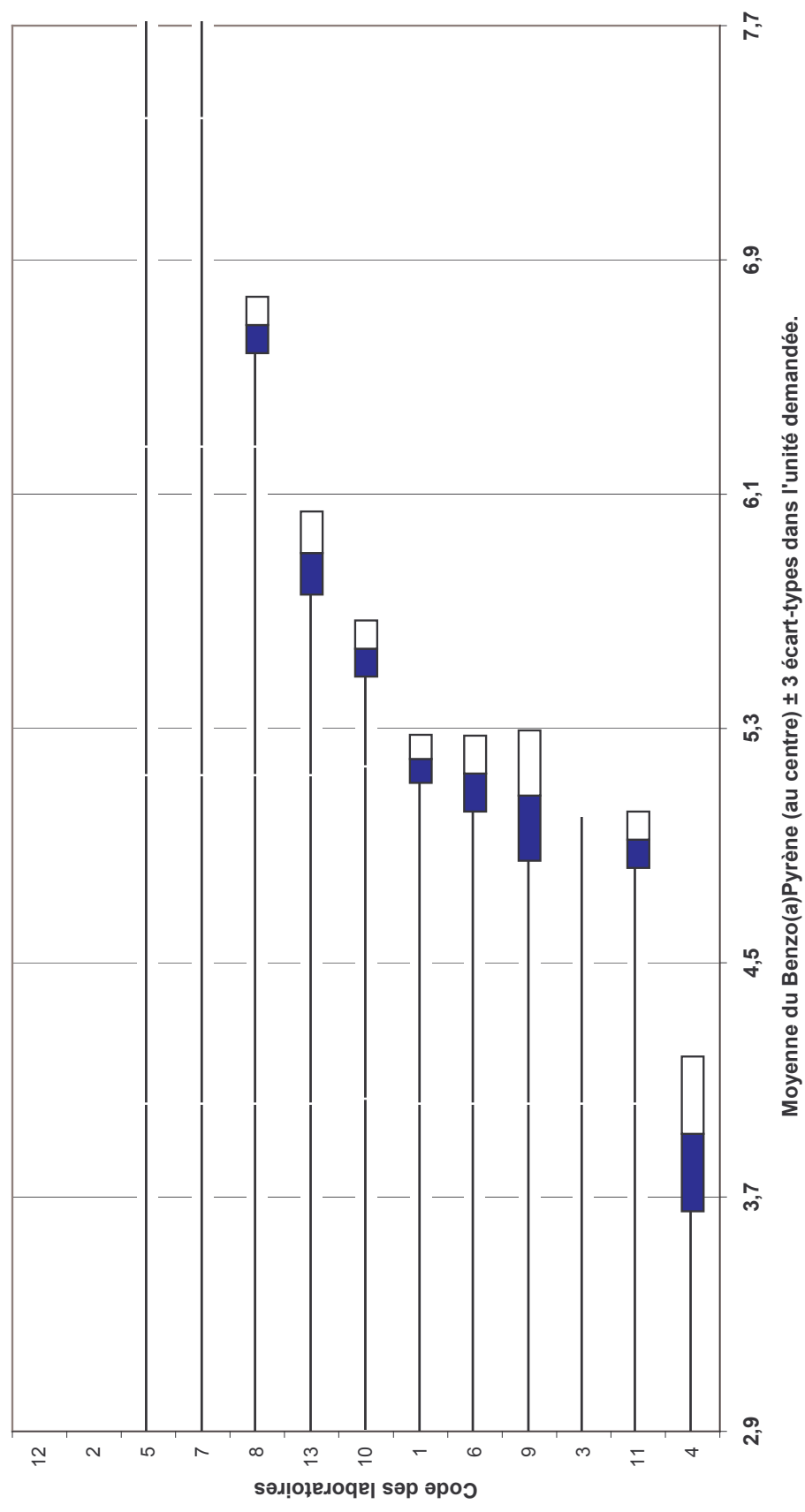
Programme EX - Campagne 2006-1 - Benzo_b_Fluoranthène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



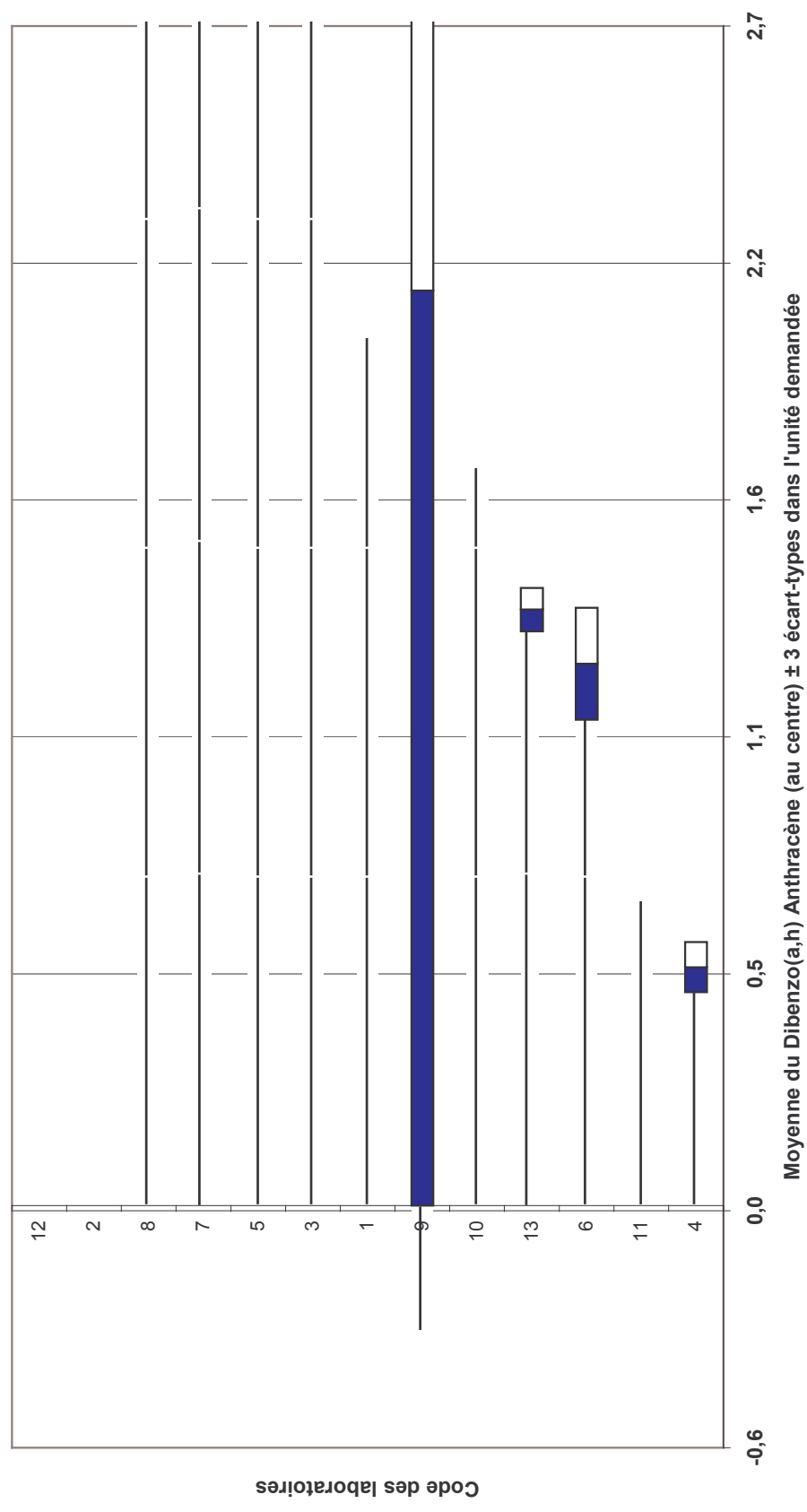
Programme EX - Campagne 2006-1 - Benzo_k_Fluoranthène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



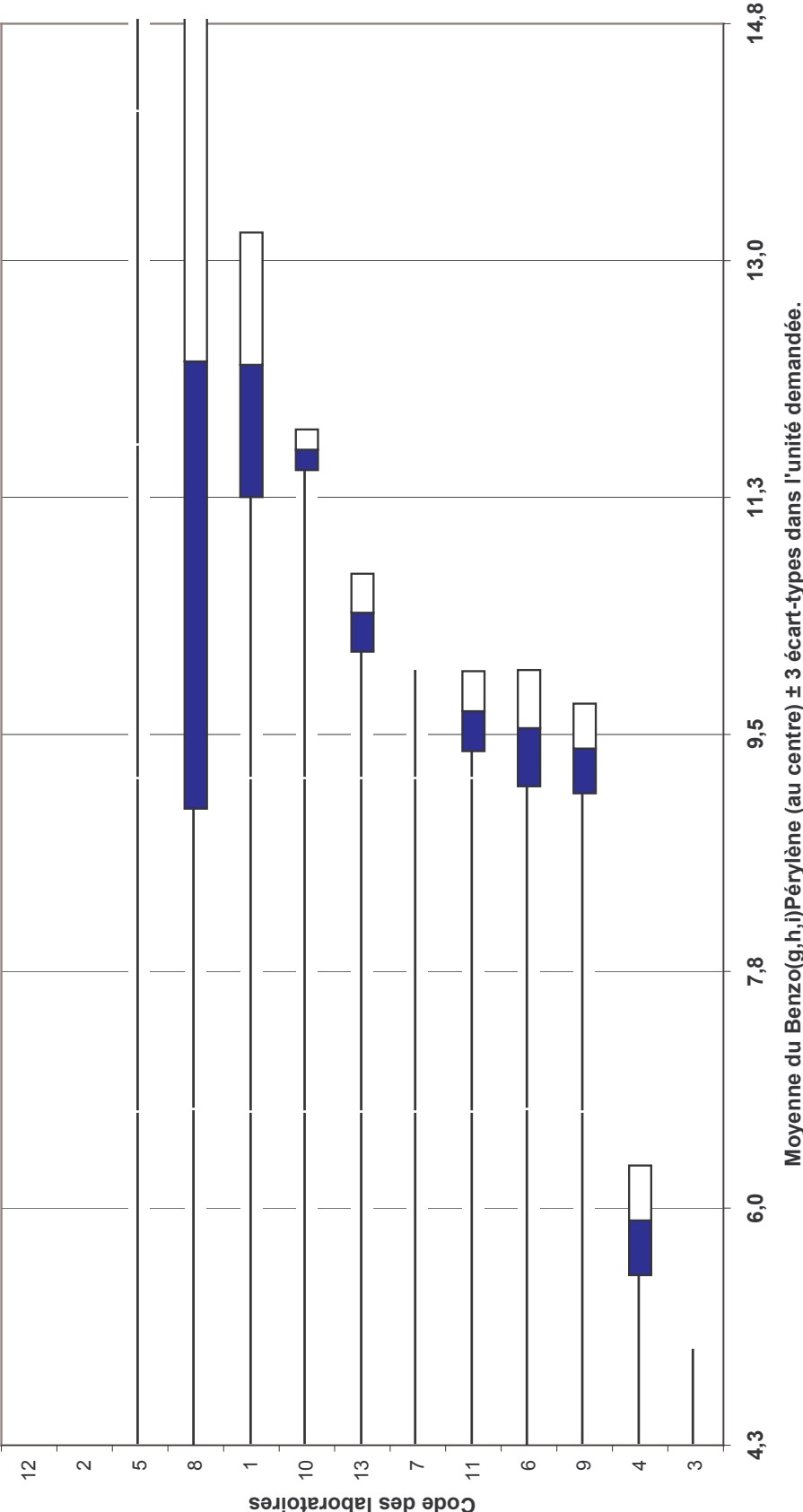
Programme EX - Campagne 2006-1 - Benzo_a_Pyrène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



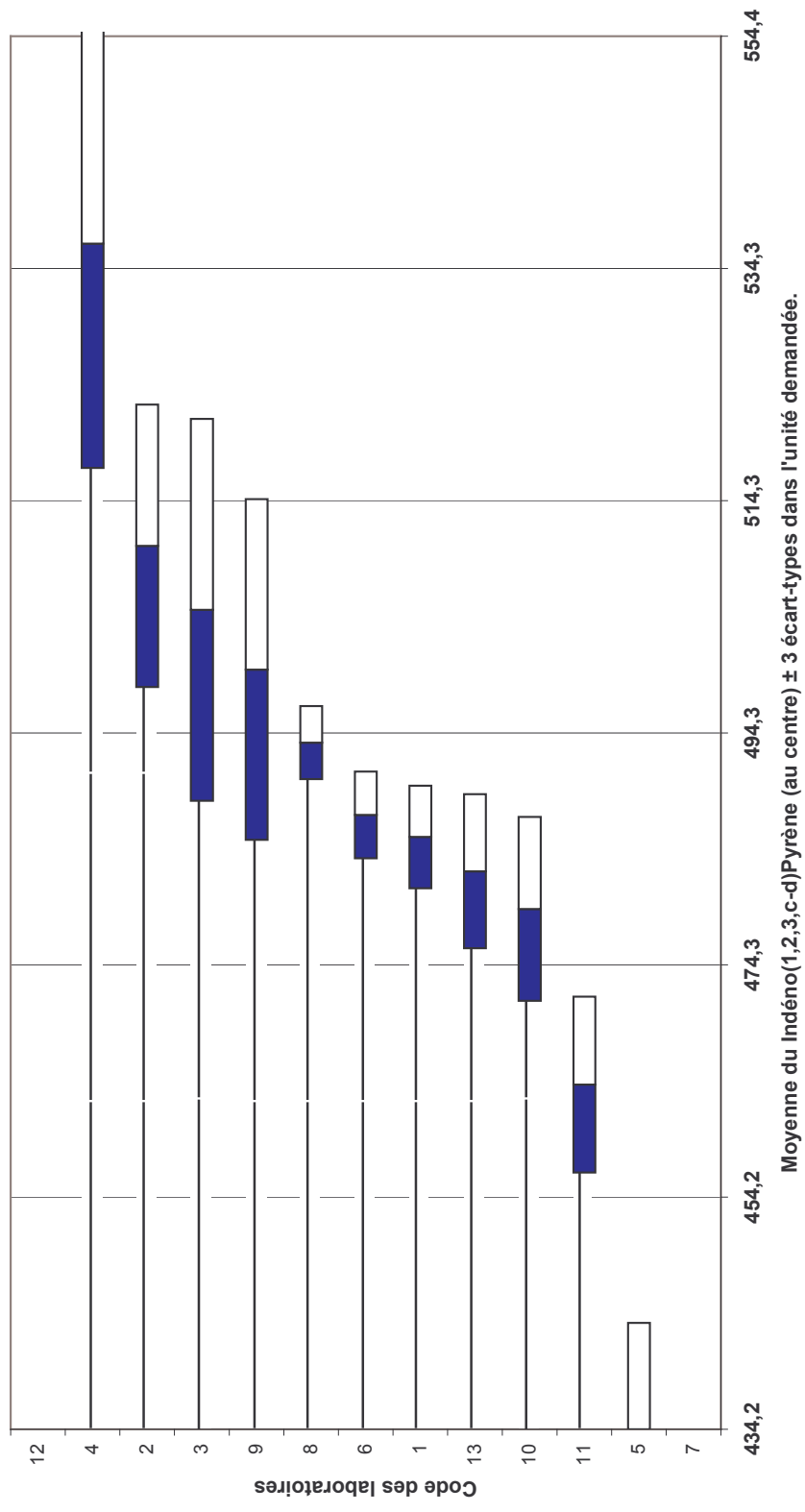
Programme EX - Campagne 2006-1 - Dibenzo_a_h_Anthracène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



Programme EX - Campagne 2006-1 - Benzo_g_h_i_Pérylène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



Programme ET_INERIS - Campagne 2006-1 - Indéno_1_2_3_c_d_Pyrène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



ANNEXE 6

(2 pages)

Courbes de répartition statistique pour le matériau d'essai

Essai	Laboratoire	Benzo[a]anthracène		Vis à vis de la directive
		CV _R (CV _r)	Incertitude élargie	
ET LNE1	Tous (10/12)	13,5% (1,2%)	27%	Ok mais étalon !!
	Retenus (10/12)	13,5% (1,2%)	27%	Ok mais étalon !!
ET LNE2	Tous (12/12)	9,3% (1,7%)	18,6%	Ok mais étalon !!
	Retenus (12/12)	9,3% (1,7%)	18,6%	Ok mais étalon !!
ET INERIS	Tous (12/12)	13,4% (1,3%)	26,8%	Ok mais étalon !!
	Retenus (8/12)	3,7% (0,7%)	7,4%	Ok
EX	Tous (11/12)	49,2% (2,5%)	98,4	En dehors
	Retenus (8/12)	40,1% (3,5%)	80,2	En dehors

Essai	Laboratoire	Benzo[b]Fluoranthène		Vis à vis de la directive
		CV _R (CV _r)	Incertitude élargie	
ET LNE1	Tous (9/12)	9,1% (0,9%)	18,2%	Ok mais étalon !!
	Retenus (7/12)	2,8% (0,7%)	5,6%	Ok
ET LNE2	Tous (11/12)	7,2% (1,4%)	14,4%	Ok mais étalon !!
	Retenus (10/12)	7,3% (1,0%)	14,6%	Ok mais étalon !!
ET INERIS	Tous (11/12)	4,4% (1,7%)	8,8%	Ok
	Retenus (11/12)	4,4% (1,7%)	8,8%	Ok
EX	Tous (10/12)	69,3% (3,0%)	138,6%	En dehors
	Retenus (9/12)	25,5% (3,1%)	51%	En dehors

Essai	Laboratoire	Benzo[k]Fluoranthène		Vis à vis de la directive
		CV _R (CV _r)	Incertitude élargie	
ET LNE1	Tous (10/12)	12,9% (0,9%)	25,8%	Ok mais étalon !!
	Retenus (10/12)	12,9% (0,9%)	25,8%	Ok mais étalon !!
ET LNE2	Tous (12/12)	10,1% (1,6%)	20,2%	Ok mais étalon !!
	Retenus (11/12)	10,4% (1,3%)	20,8%	Ok mais étalon !!
ET INERIS	Tous (12/12)	7,4% (2,0%)	14,8%	Ok mais étalon !!
	Retenus (12/12)	7,4% (2,0%)	14,8%	Ok mais étalon !!
EX	Tous (11/12)	55,1% (2,5%)	110,2%	En dehors
	Retenus (7/12)	30,0% (3,7%)	60%	En dehors

Essai	Laboratoire	Indeno[1,2,3-cd]pyrène		Vis à vis de la directive
		CV _R	Incertitude élargie	
ET INERIS	Tous (12/12)	20,4% (2,8%)	40,8%	Ok mais étalon !!
	Retenus (10/12)	4,4% (1,9%)	8,8%	Ok
EX	Tous (11/12)	22,7% (2,3%)	45,4%	Ok mais extrait !!
	Retenus (8/12)	18,2% (2,0%)	36,4%	OK mais extrait !!

Essai	Laboratoire	Dibenzo[a,h]anthracène		Vis à vis de la directive
		CV _R	Incertitude élargie	
ET INERIS	Tous (12/12)	18,8% (3,5%)	37,6%	Ok mais étalon !!
	Retenus (10/12)	6,0% (1,9%)	12%	Ok mais étalon !!
EX	Tous (11/12)	128,7% (14,5%)	257,4%	En dehors
	Retenus (4/12)	50,6% (3,5%)	101,2%	En dehors