

COMPARAISON INTER-LABORATOIRES SUR LES PARAMÈTRES NON CONSERVATIFS

GUYANE

Thème C « Améliorer les opérations d'échantillonnage »

Auteurs : Céline FERRET et Bénédicte LEPOT

Juin 2015

Programme scientifique et technique
Année 2014

Note de synthèse

Contexte de programmation et de réalisation

Cette note a été réalisée dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2014 (Action C- Améliorer les opérations d'échantillonnage) dans le cadre du partenariat ONEMA – INERIS 2014, au titre de l'action C 3b (Formation échantillonnage).

Auteur (s) :

Céline FERRET
INERIS
Celine.ferret@ineris.fr

Bénédicte LEPOT
INERIS
Benedicte.lepot@ineris.fr

Vérification du document :

Nathalie GUIGUES
LNE
Nathalie.quigues@lne.fr

Les correspondants

Onema : Isabelle BARTHE-FRANQUIN, isabelle.barthe-franquin@onema.fr

Etablissement : INERIS

Référence du document : C.Ferret et B.Lepot. (2014) Comparaisons inter-laboratoires sur les paramètres non conservatifs. Thème C « Améliorer les opérations d'échantillonnage ». Note de synthèse AQUAREF 2014 DRC-14-136902-10953A – 56p

Droits d'usage :	<i>Accès libre</i>
Couverture géographique :	<i>International</i>
Niveau géographique :	<i>National</i>
Niveau de lecture :	<i>Professionnels, experts</i>
Nature de la ressource :	<i>Document</i>

Sommaire

1	INTRODUCTION	5
2	PARTICIPANTS	7
3	ORGANISATION DE LA CIL	7
3.1	Description des matériaux d'essais	7
3.2	Consignes Fournies.....	8
3.3	Distribution des matériaux d'essai	8
3.4	Réception des échantillons.....	9
3.5	Analyses.....	9
4	RESULTATS	11
4.1	Méthodologie	11
4.2	Etude Qualitative : Métadonnées.....	11
4.3	Etude quantitative.....	15
4.3.2	PARAMETRES PHOSPHORES	26
4.3.3	PARAMETRES CARBONES ET MES	32
4.3.4	METAUX.....	41
4.3.5	CHLOROPHYLLE A ET PHEOPIGMENTS.....	49
5	CONCLUSION	55

1 INTRODUCTION

La surveillance des masses d'eau, en général, et dans le contexte de la Directive Cadre sur l'Eau en particulier, repose sur la qualité et la comparabilité spatio-temporelle des données. Ces deux critères reposent sur la maîtrise d'un certain nombre de paramètres entre le point d'échantillonnage et l'analyse finale, et portent aussi sur une réelle connaissance par les laboratoires prestataires de leurs performances analytiques.

Les comparaisons interlaboratoires constituent un des outils indispensables de cette fiabilité. Plusieurs organisateurs opèrent en France : BIPEA, AGLAE et INERIS. Toutefois, les laboratoires guyanais sont systématiquement pénalisés par rapport aux laboratoires de métropole puisqu'ils reçoivent tardivement les matériaux d'essais.

A la demande de la DEAL Guyane, l'INERIS a organisé une comparaison interlaboratoire (CIL) sur les paramètres non conservatifs pour les laboratoires guyanais lors de sa mission en Guyane¹. Les paramètres sélectionnés sont ceux analysés localement à savoir les nutriments, quelques métaux, les paramètres indiciaires mettant en évidence une pollution organique et carbonée. A cette liste, ont été rajoutés la chlorophylle a et les phéopigments.

La comparaison interlaboratoires "paramètres non conservatifs" organisée par l'INERIS dans le domaine des eaux avait pour objectif de vérifier :

- la performance des laboratoires locaux sur des matériaux d'essais réels sans l'impact expédition Métropole - Guyane
- l'impact de la conservation des échantillons durant le transport vers la Métropole pour les paramètres non conservatifs

Pour ce dernier point, les résultats des laboratoires locaux ont été comparés à ceux d'un laboratoire de Métropole.

¹ CR des Journées de sensibilisation « Opérations d'échantillonnage d'eau en cours d'eau » en Guyane - DRC-14-136902-09586A

2 PARTICIPANTS

Trois laboratoires guyanais et un laboratoire de métropole ont participé à cette CIL analytique.

3 ORGANISATION DE LA CIL

3.1 DESCRIPTION DES MATÉRIAUX D'ESSAIS

Plusieurs matériaux d'essais ont été distribués durant cette CIL. Le détail est présenté dans le Tableau 1. Aucun dopage n'a été réalisé dans ces matrices.

Tableau 1 : Description des matériaux d'essai envoyés aux participants

Matériau d'essai	Paramètres à mesurer	Volume fourni en L	Types de matrices
14/136902/E1_Flacon A1	DBO5, DCO, St_DCO, COT, MES, Azote kjedahl, Phosphore total	2	Eau de sortie de la station d'épuration de Cayenne
14/136902/E1_Flacon A2	DBO5, DCO, St_DCO, COT, MES, Azote kjedahl, Phosphore total	2	
14/136902/E1_Flacon B1	nitrate, nitrite, ammonium, orthophosphate, fer, manganèse, aluminium	1	
14/136902/E1_Flacon B2	nitrate, nitrite, ammonium, orthophosphate, fer, manganèse, aluminium	1	
14/136902/E1_Flacon C1	chlorophylle a et phéopigments	1	Eau naturelle crique Macouria
14/136902/E1_Flacon C2	chlorophylle a et phéopigments	1	
14/136902/E2_Flacon D1	DBO5, DCO, St_DCO, COT, MES, Azote kjedahl, Phosphore total	2	Eau naturelle crique Tonnegrande, Port ININI
14/136902/E2_Flacon D2	DBO5, DCO, St_DCO, COT, MES, Azote kjedahl, Phosphore total	2	
14/136902/E2_Flacon E1	nitrate, nitrite, ammonium, orthophosphate, fer, manganèse, aluminium	1	
14/136902/E2_Flacon E2	nitrate, nitrite, ammonium, orthophosphate, fer, manganèse, aluminium	1	
14/136902/E2_Flacon F1	chlorophylle a et phéopigments	1	Eau naturelle crique Macouria
14/136902/E2_Flacon F2	chlorophylle a et phéopigments	1	

Matériau d'essai	Paramètres à mesurer	Volume fourni en L	Types de matrices
14/136902/Filtres_E1_G1	chlorophylle a et phéopigments	/	Eau naturelle crique Macouria filtrée le 2/09/2014 au laboratoire, date et volume filtré indiqués aux participants
14/136902/Filtres_E1_G2	chlorophylle a et phéopigments	/	
14/136902/Filtres_E2_H1	chlorophylle a et phéopigments	/	
14/136902/Filtres_E2_H2	chlorophylle a et phéopigments	/	

3.2 CONSIGNES FOURNIES

En amont de la CIL, un formulaire de consignes ainsi qu'un formulaire de résultats ont été envoyés aux participants.

Les consignes exigeaient de chaque laboratoire :

- de remettre à température ambiante les matériaux d'essais à leur sortie des enceintes réfrigérées suivie d'une homogénéisation avant le lancement des analyses afin d'éviter une sous-estimation du résultat due à des pertes par adsorption,
- de mettre en œuvre les analyses en appliquant les méthodes de routine propres à chaque participant,
- de veiller à ce que ce soit le même opérateur ou une même équipe qui effectue toutes les analyses pour un paramètre donné, dans un intervalle de temps court.
- de réaliser une analyse par flacon.

Il était autorisé de ne pas restituer l'ensemble des paramètres de la comparaison interlaboratoire lorsque le laboratoire ne réalisait pas de façon routinière un ou plusieurs paramètre(s) demandé(s).

3.3 DISTRIBUTION DES MATÉRIAUX D'ESSAI

Deux cas de figures ont été mis en œuvre pour la distribution des matériaux d'essai selon la localisation des participants :

- Pour le laboratoire situé en métropole : Les flacons et les filtres ont été expédiés par l'organisateur dans deux glacières isothermes contenant chacune le même nombre d'accumulateurs de froid et un enregistreur de température. Les matériaux d'essais ont été expédiés en métropole par transport aérien, le mardi 2 septembre 2014, en fin de matinée.
- Pour les laboratoires locaux : Chaque laboratoire a fourni à l'INERIS, durant les journées techniques « sensibilisation aux opérations d'échantillonnage d'eau en cours d'eau » un nombre conséquent de glacières et d'accumulateurs de froid au regard des flacons à transporter. Les matériaux d'essais ont été récupérés dans leurs emballages respectifs sur Cayenne (laboratoire 14091) ou transportés directement aux laboratoires (14099 et 14095), le mardi 2 septembre 2014 en fin de matinée.

3.4 RÉCEPTION DES ÉCHANTILLONS

A réception des échantillons dans les laboratoires, chaque participant devait retourner un accusé de réception dûment rempli à l'INERIS, voir Tableau 2.

Tableau 2 : Réception des glacières par les participants

Laboratoires	Code laboratoire	Date de réception	Température à réception
Guyane	14091	02/09/2014 - retrait vers 10h30 sur Cayenne - réception au laboratoire à 12h30	6,8°C
	14099	02/09/2014 - dépôt directement au laboratoire à 11h40	15°C
	14095	02/09/2014 - dépôt directement au laboratoire à 11h30	10°C
Métropole	14094	05/09/2014 - 9h30 (glacière N°1)	15°C
		05/09/2014 - 9h30 (glacière N°2)	10,8°C

Les différences de température observées entre les laboratoires locaux ne peuvent être liées qu'à la performance des glacières et des accumulateurs fournis ou éventuellement à une relève de température différente de l'heure du retrait ou du dépôt de la glacière.

Les deux glacières destinées au laboratoire de Métropole ont été expédiées dans les mêmes conditions toutefois, un écart important de température est observé sans explication (même nombre d'accumulateurs de froid, même volume d'échantillons).

3.5 ANALYSES

Les laboratoires avaient jusqu'au 30/09/2014 pour restituer leurs données. Les résultats devaient être reportés dans un formulaire (fichier excel) élaboré par l'organisateur. Un certain nombre de métadonnées associées aux résultats a également été demandé afin d'aider à l'exploitation.

Le Tableau 3 présente les dates de démarrage du processus d'analyse au regard des dates de réception des matériaux d'essais au laboratoire. Le participant 14091 a mis en œuvre le processus analytique dès réception des matériaux d'essais. Le participant 14094, basé en métropole, lance également un maximum d'analyses dès la réception des matériaux d'essais. Seuls les paramètres (COT, ammonium, nitrites, nitrates et orthophosphates) sont réalisés après le week-end soit le 08/09/2014. Les participants 14099 et 14095 annoncent un démarrage du processus analytique plus tardif que les autres participants. Toutefois, dès réception, le participant 14099 a systématiquement filtré et congelé à -20°C les matériaux d'essais jusqu'à l'analyse des paramètres : nitrates, nitrites, ammonium, orthophosphates, chlorophylle a et phéopigments.

Les trois paramètres analysés tardivement, c'est-à-dire entre le 23/09/2014 et le 29/09/2014, sont : l'azote kjeldahl et les orthophosphates pour le participant 14095 et l'ammonium et les orthophosphates pour le participant 14099.

Tableau 3 : Date de démarrage du processus analytique observée pour chaque paramètre et chaque participant

Code laboratoire									
	14091		14094		14095		14099		
Paramètre	Date de réception des matériaux d'essais au laboratoire	Date de démarrage du processus analytique	Date de réception des matériaux d'essais au laboratoire	Date de démarrage du processus analytique	Date de réception des matériaux d'essais au laboratoire	Date de démarrage du processus analytique	Date de réception des matériaux d'essais au laboratoire	Date de démarrage du processus analytique	
Aluminium	02/09/2014	02/09/2014	05/09/2014	05/09/2014	02/09/2014	02/09/2014			
Ammonium	02/09/2014	02/09/2014	05/09/2014	08/09/2014	02/09/2014	03/09/2014	02/09/2014	25/09/2014	
Azote kjedahl	02/09/2014	02/09/2014	05/09/2014	05/09/2014	02/09/2014	29/09/2014			
Chlorophylle a			05/09/2014	05/09/2014	02/09/2014		02/09/2014	05/09/2014	
COT			05/09/2014	08/09/2014	02/09/2014				
DBO5	02/09/2014	02/09/2014	05/09/2014	05/09/2014	02/09/2014	03/09/2014			
DCO					02/09/2014	03/09/2014			
Fer	02/09/2014	02/09/2014	05/09/2014	05/09/2014	02/09/2014	02/09/2014			
Manganèse	02/09/2014	02/09/2014	05/09/2014	05/09/2014	02/09/2014	02/09/2014			
MES	02/09/2014	02/09/2014	05/09/2014	05/09/2014	02/09/2014	03/09/2014	02/09/2014	03/09/2014	
Nitrates	02/09/2014	02/09/2014	05/09/2014	08/09/2014	02/09/2014	03/09/2014	02/09/2014	04/09/2014	
Nitrites	02/09/2014	02/09/2014	05/09/2014	08/09/2014	02/09/2014	03/09/2014	02/09/2014	04/09/2014	
Orthophosphates	02/09/2014	02/09/2014	05/09/2014	08/09/2014	02/09/2014	23/09/2014	02/09/2014	25/09/2014	
Phéopigments			05/09/2014	05/09/2014	02/09/2014		02/09/2014	05/09/2014	
Phosphore total	02/09/2014	02/09/2014	05/09/2014	05/09/2014	02/09/2014	02/09/2014			
St_DCO	02/09/2014	02/09/2014	05/09/2014	05/09/2014	02/09/2014				

4 RESULTATS

4.1 MÉTHODOLOGIE

Devant le faible nombre de participants (4) et l'absence de restitution pour les paramètres suivants : COT et DCO (1 seul laboratoire a rendu des résultats), aucune performance n'a été attribuée. De ce fait, l'exploitation statistique des données a été limitée à des représentations graphiques des moyennes individuelles et écart-types obtenus pour chaque paramètre et matrice présentés.

4.2 ETUDE QUALITATIVE : MÉTADONNÉES

A partir des métadonnées collectées, une synthèse a été réalisée sur les points suivants :

- Limite de quantification (LQ) = plage des LQ observées durant la CIL avec comparaison de la LQ imposée dans l'agrément, voir Tableau 4.

Tableau 4 : Synthèse limites de quantification

Paramètres	Plage LQ laboratoires Guyanais	LQ du laboratoire de métropole	LQ agrément ²
DBO5	0,5 - 5 mg/L	0,5 mg/L	0,5 mg/L
DCO	30 mg/L	Non analysé	30 mg/L
St-DCO	5 mg/L	10 mg/L	
COT	Non analysé	0,1 mg/L	
MES	1 - 2 mg/L	1 mg/L	2 mg/L
Azote Kjeldahl	0,1 - 1 mg/L	1 mg/L	0,5 mg/L
Phosphore	0,1 - 0,5 mg/L	0,01 mg/L	0,01 mg/L
Nitrates	0,02 - 1 mg/L	1 mg/L	0,5 mg(NO ₃)/L
Nitrites	0,003 - 0,05 mg/L	0,01 mg/L	0,01 mg(NO ₂)/L
Ammonium	0,02 - 0,05 mg/L	0,05 mg/L	0,01 mg(NH ₄)/L
Orthophosphates	0,1 - 0,15 mg/L	0,1 mg/L	0,02 mg(PO ₄)/L
Fer *	50 - 50 µg/L	5 µg/L	25 µg/L
Manganèse *	25 - 50 µg/L	2 µg/L	5 µg/L
Aluminium *	30 - 50 µg/L	5 µg/L	20 µg/L
Chlorophylle a	1 µg/L	1 µg/L	1 µg/L
Phéopigments	1 µg/L	1 µg/L	1µg/L

*La LQ agrément présentée est la LQ correspondant aux eaux résiduaires

Les valeurs de LQ annoncées par les laboratoires sont très variables d'un laboratoire à un autre et ne sont pas toujours en accord avec la LQ agrément. Toutefois, il ressort que tous les laboratoires respectent la LQ agrément pour les paramètres MES, chlorophylle a et phéopigments.

² Avis relatif aux limites de quantification des couples « paramètre-matrice » de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques

Concernant les autres paramètres, une des explications est que la majorité des laboratoires ne sont pas agréés (3 laboratoires sur les 4) donc n'ont aucune obligation de respecter les LQ agrément. En effet :

- Un seul laboratoire sur les 4 est agréé pour la majorité des paramètres, à l'exception de la St-DCO, du COT et du Phosphore. Toutefois, il ne respecte pas dans cette CIL les LQ agrément pour les paramètres suivants : azote Kjeldahl, nitrates, ammonium et orthophosphates. L'origine de cette difficulté ne semble pas liée à la quantité envoyée (Tableau 1).
- Un laboratoire est accrédité mais non agréé pour le COT, les nitrates, les nitrites, l'ammonium, le fer, le manganèse et l'aluminium.
- Les deux autres laboratoires ne sont ni agréés ni accrédités, toutefois on remarque que pour certains paramètres les LQ annoncées (plage basse) sont en accord avec les LQ agrément (DBO5, DCO, MES, Azote Kjeldahl, nitrites, nitrates, chlorophylle a et phéopigments).
- Normes et processus analytiques mis en œuvre en Guyane pour les paramètres restitués.

Tous les participants ont restitué des valeurs pour les paramètres suivants : MES, Nitrates, Nitrites, Ammonium et Orthophosphates. Le détail des normes et du processus analytique mis en œuvre est présenté dans le Tableau 5 et le Tableau 6.

Tableau 5 : Synthèse des normes mises en œuvre lors de la CIL pour les paramètres MES, Nitrates, Nitrites, Ammonium et Orthophosphates

	Laboratoires Guyanais			Laboratoire de métropole
MES	NF EN 872		Non renseigné	NF EN 872
	66%		34%	
Nitrates	NF EN ISO 10304-1	Méthode interne	Non renseigné	NF EN ISO 10304-1
	33,3%	33,3%	33,3%	
Nitrites	NF EN ISO 10304-1	NF EN 26777	Non renseigné	NF EN 26777
	33,3%	33,3%	33,3%	
Ammonium	NF T 90-015-2	NF EN ISO 14911	Non renseigné	NF T 90-015-2
	33,3%	33,3%	33,3%	
Orthophosphates	NF EN ISO 6878		Non renseigné	NF EN ISO 6878
	66,6%		33,3%	

Tableau 6 : Synthèse du processus analytique mis en œuvre pour les paramètres Nitrates, Nitrites, Ammonium et Orthophosphates

Processus analytique	Laboratoires Guyanais			Laboratoire de métropole
	Oui	Non	Oui après filtration	
Stockage à l'abri de la lumière	Oui	Non	Oui après filtration	Oui
	33,3%	33,3%	33,3%	
Température de stockage	5°C+/-3°C	-20°C	Non renseigné	Entre 2 et 8°C
	33,3%	33,3%	33,3%	
Durée de la remise en température ambiante	30 minutes	4 heures	Non renseigné	1 heure
	33,3%	33,3%	33,3%	
Prétraitement mis en œuvre (filtration, minéralisation extraction) Nitrates et Nitrites	Filtration		Non renseigné	Non renseigné
	66,6%		33,3%	
Prétraitement mis en œuvre (filtration, minéralisation extraction) Ammonium et orthophosphates	Filtration	Non renseigné		Non renseigné
	33,3%	66,6%		
Nature et type (filtre, acide, solvant) Nitrates et Nitrites	Filtre nitrocellulose	GF/F	Non renseigné	Non renseigné
	33,3%	33,3%	33,3%	
Nature et type (filtre, acide, solvant) Ammonium et orthophosphates	GF/F	Non renseigné		Non renseigné
	33,3%	66,6%		
Etalonnage (en matrice, en solvant)	Eau		En matrice	Eau ultra pure
	66,6%		33,3%	
Etalonnage (externe, interne)	Externe			Externe
	100%			

Faute de données suffisantes sur le processus analytique, les MES n'ont pas été intégrées dans ce tableau.

Pour les autres paramètres (DBO5, DCO, ST DCO, Azote Kjeldahl, phosphore, fer, manganèse, aluminium, chlorophylle a et phéopigments), la restitution de valeurs est plus aléatoire. Le détail des normes mises en œuvre est toutefois précisé dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Synthèse des normes mises en œuvre lors de la CIL pour les paramètres DBO5, DCO, ST DCO, Azote Kjeldahl, Phosphore, fer, manganèse, aluminium, chlorophylle a et phéopigments

Paramètres	Laboratoires Guyanais			Laboratoire de métropole	Commentaires Nombre de participants ayant restitué des données
DBO5	NF EN 1899-1	NF EN 1899-2	Non renseigné	NF EN 1899-2	2 locaux, 1 en métropole
	33%	33%	33%		
DCO	NF T 90-101	Non renseigné		Non renseigné	1 local
	33%	66%			
ST DCO	ISO 15705	Non renseigné		ISO 15705	1 local, 1 en métropole
	33%	66%			
Azote Kjeldahl	NF T 90-110	NF EN 25663	Non renseigné	NF EN 25663	2 locaux, 1 en métropole
	33%	33%	33%		
Phosphore	NF EN ISO 6878	EN ISO 11885	Non renseigné	NF EN ISO 11885	2 locaux, 1 en métropole
	33%	33%	33%		
Fer	FD T 90-112	EN ISO 11885	Non renseigné	NF EN ISO 11885	2 locaux, 1 en métropole
	33%	33%	33%		
Manganèse	FD T 90-112	EN ISO 11885	Non renseigné	NF EN ISO 11885	2 locaux, 1 en métropole
	33%	33%	33%		
Aluminium	NF EN ISO 12020	EN ISO 11885	Non renseigné	NF EN ISO 11885	2 locaux, 1 en métropole
	33%	33%	33%		
Chlorophylle a	Non renseigné			NF T-90-117	1 local, 1 en métropole
	100%				
Phéopigments	Non renseigné			NF T-90-117	1 local, 1 en métropole
	100%				

- Méthode utilisée et valeur des incertitudes (k=2) restituées par les participants Guyanais et le laboratoire de Métropole pour chaque paramètre :

Tableau 8 : Synthèse des incertitudes restituées lors de la CIL

Paramètres	Laboratoires guyanais		Laboratoire Métropole	
	Méthodes utilisées	Plage de valeur en %	Méthode utilisée	Valeur en %
DBO5	NF ISO 11352 (EIL) - CIL	25% - 40%	Carte de contrôle	20%
DCO	NF ISO 11352 (EIL)	25%	Non analysé	
St-DCO	CIL	40%	EIL	30%
COT	Non analysé		EIL	30%
MES	Non renseigné - NF ISO 11352 (EIL)	1%- 25%	Carte de contrôle	10%
Azote Kjeldahl	NF ISO 11352 (EIL) -CIL	25% - 35%	Carte de contrôle	15%
Phosphore	CIL	40%	Carte de contrôle	20%
Nitrates	NF ISO 11352 (EIL) - CIL	10% - 40%	Plan d'expérience	20%
Nitrites	NF ISO 11352 (EIL) - CIL	10% - 40%	Plan d'expérience	30%
Ammonium	NF ISO 11352 (EIL)/GUM - CIL	10% - 40%	EIL	40%
Orthophosphates	GUM - CIL	2% - 20%	Validation	10%
Fer	NF ISO 11352 (EIL) / CIL	10%	Carte de contrôle	30%
Manganèse	NF ISO 11352 (EIL) / CIL	10% - 30%	Carte de contrôle	25%
Aluminium	NF ISO 11352 (EIL) / CIL	10% - 20%	Carte de contrôle	25%
Chlorophylle a	GUM	Non renseigné	Carte de contrôle	35%
Phéopigments	GUM	Non renseigné	Carte de contrôle	35%

La norme NF ISO 11352³ récemment publiée (février 2013) est déjà mise en œuvre au niveau des laboratoires guyanais. L'estimation de l'incertitude de mesure dans les laboratoires guyanais est majoritairement basée sur les données issues des comparaisons interlaboratoires.

4.3 ETUDE QUANTITATIVE

Pour chaque paramètre, deux matériaux d'essais (Eau 1 et Eau 2) de concentration différente ont été envoyés aux participants. Les résultats individuels (mesure 1 et mesure 2), les résultats moyennés, l'écart type sur les 2 mesures ainsi que les incertitudes sont regroupés dans les tableaux ci-dessous. Des représentations graphiques sont également présentées.

³ NF ISO 11352 « Qualité de l'eau – Estimation de l'incertitude de mesure basée sur des données de validation et de contrôle qualité »

4.3.1.1 PARAMETRES AZOTES

4.3.1.2 AMMONIUM

Les résultats obtenus lors de cette CIL sont regroupés dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Résultats obtenus pour le paramètre ammonium

Matériau d'essai	Identification laboratoire	Mesure Flacon 1 (mg/L)	Mesure Flacon 2 (mg/L)	Moyenne Mesures	Écart-type Mesures	Incertitude sur la mesure du flacon 1 (k=2) recalculé par rapport au résultat	Incertitude sur la mesure du flacon 2 (k=2) recalculé par rapport au résultat	Commentaires
Eau 1 : Eau de sortie de la station d'épuration de Cayenne	14091	0,04	0,04	0,04	0	0,016	0,016	
	14095	0,05	0,05	0,05	0	0,005	0,005	<LQ
	14099	0,06	0,06	0,06	0	0,002	0,002	
	14094	0,05	0,05	0,05	0	0,02	0,02	<LQ
Eau 2 : Eau naturelle crique Tonnegrande , Port ININI	14091	0,03	0,03	0,03	0	0,012	0,012	<LQ
	14095	0,05	0,05	0,05	0	0,005	0,005	<LQ
	14099	0,02	0,02	0,02	0	0,004	0,002	<LQ
	14094	0,05	0,05	0,05	0	0,02	0,02	<LQ

La Figure 1 présente les résultats des participants pour le paramètre ammonium.

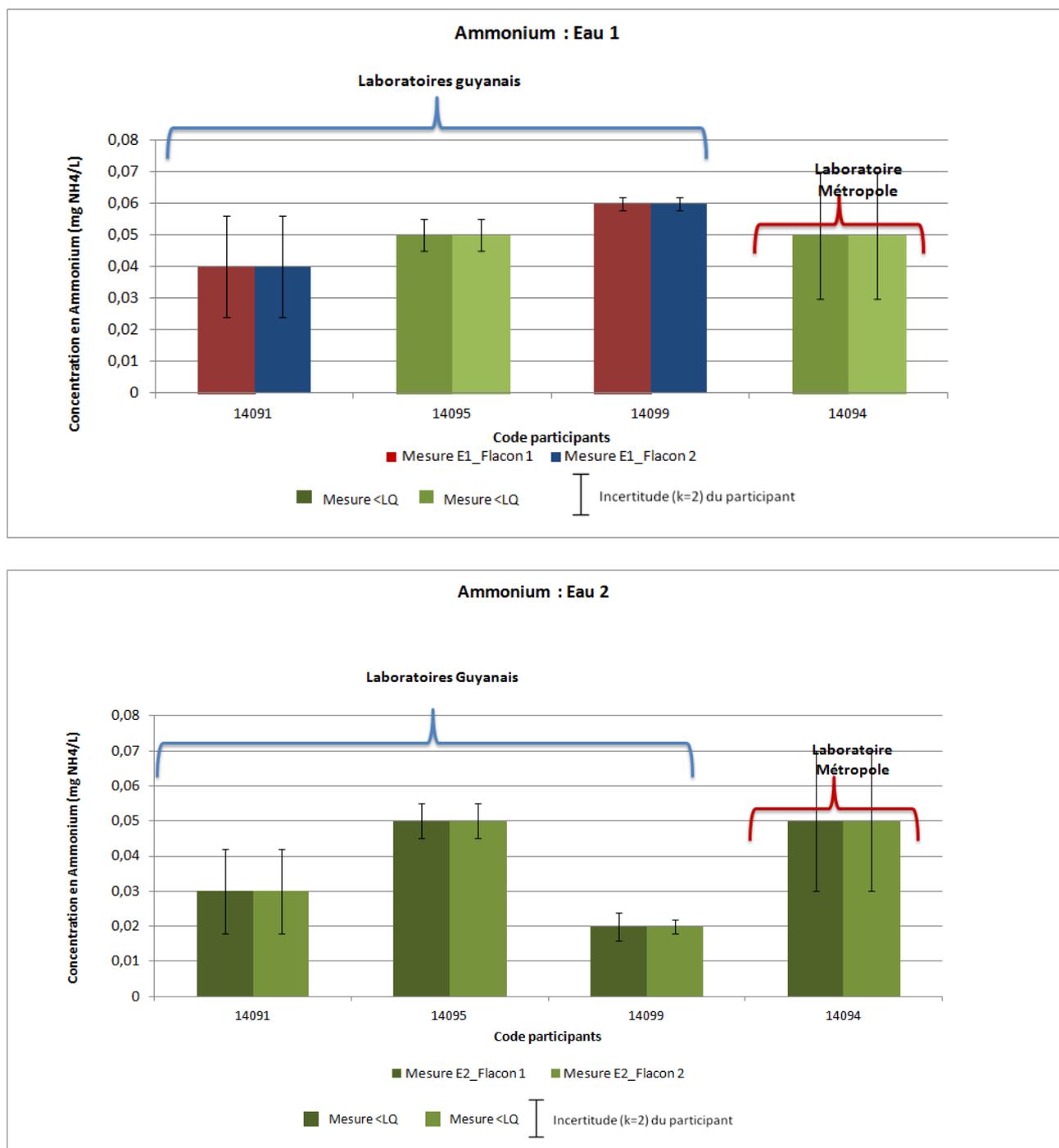


Figure 1 : Ammonium - Résultats des participants pour l'eau 1 (haut) et l'eau 2 (bas)

Il en ressort que, quel que soit le matériau d'essai (eau 1 et eau 2), les laboratoires guyanais ou de métropole fournissent des résultats équivalents. L'analyse tardive (25/09/2014) réalisée par le participant 14099 n'a pas d'impact sur le résultat. Pour mémoire, l'échantillon avait été filtré et congelé à -20°C dès réception le 2/09/2014.

4.3.1.3 NITRITES

Les résultats en nitrites obtenus lors de cette CIL sont regroupés dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Résultats obtenus pour le paramètre nitrites

Matériau d'essai	Identification laboratoire	Mesure Flacon 1 (mg/L)	Mesure Flacon 2 (mg/L)	Moyenne Mesures	Écart-type Mesures	Incertitude sur la mesure des flacons 1 et 2 (k=2) recalculé par rapport au résultat	Commentaires
Eau 1 : Eau de sortie de la station d'épuration de Cayenne	14091	0,02	0,02	0,02	0	0,008	
	14095	0,05	0,05	0,05	0	0,005	<LQ
	14099	0,02	0,02	0,02	0	0,01	
	14094	0,03	0,03	0,03	0	0,009	
Eau 2 : Eau naturelle crique Tonnegrande, Port ININI	14091	0,003	0,003	0,003	0	0,0012	<LQ
	14095	0,05	0,05	0,05	0	0,005	<LQ
	14099	0,02	0,02	0,02	0	0,01	<LQ
	14094	0,02	0,02	0,02	0	0,006	

La Figure 2 présente les résultats des participants pour le paramètre nitrites.

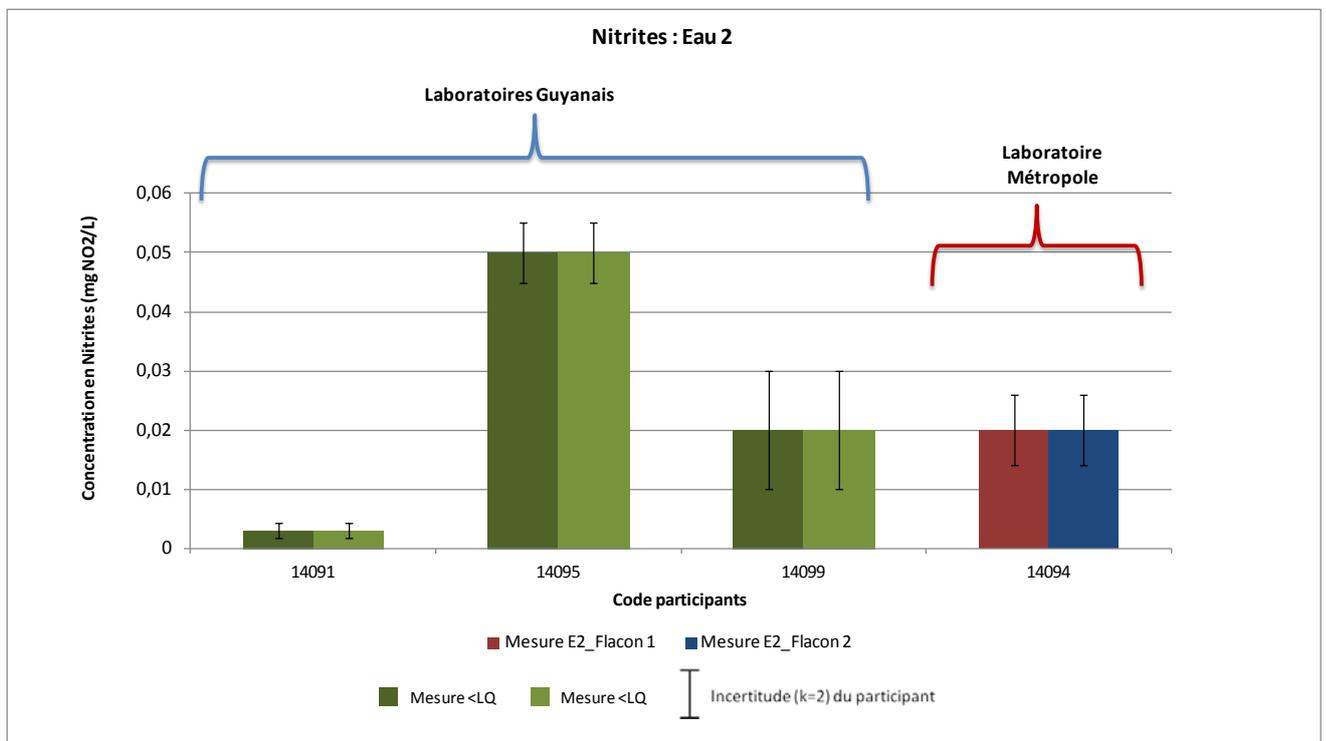
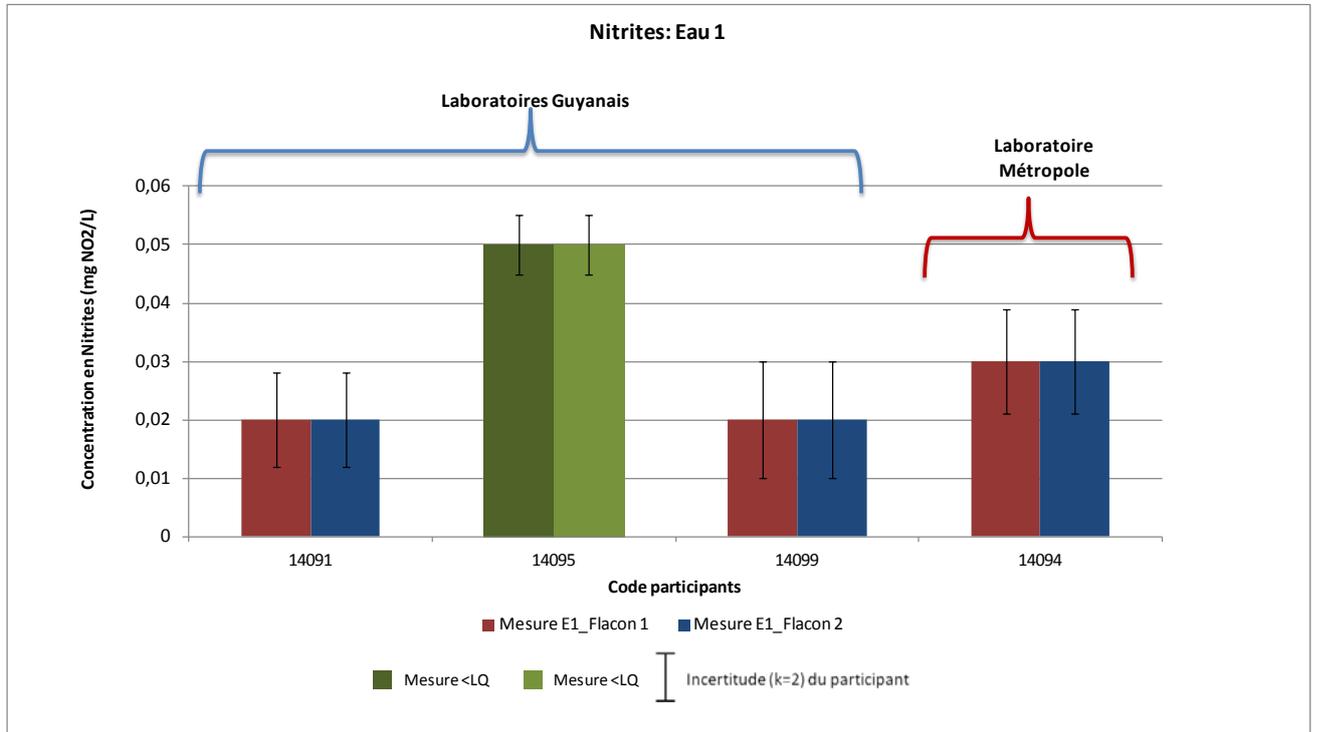


Figure 2 : Nitrites - Résultats des participants pour l'eau 1 (haut) et l'eau 2 (bas)

Il en ressort pour :

- Le matériau d'essai Eau 1 : les laboratoires guyanais ou de métropole fournissent des résultats équivalents (en prenant en compte l'incertitude associée au résultat). Ce qui pourrait signifier que pour ce paramètre l'effet transport (métropole) et le délai avant analyse dans ce cas bien précis, ne semblerait pas affecter le résultat. Il faut toutefois garder à l'esprit que les flacons ont été remplis à ras bord afin de limiter les échanges, la perte durant le transport jusqu'au laboratoire et qu'ils ont été transportés selon les préconisations d'AQUAREF⁴ (réfrigération à $3\pm 2^{\circ}\text{C}$ pendant une nuit puis expédition en enceinte isotherme ayant la capacité de maintenir la température interne à $5\pm 3^{\circ}\text{C}$).
- Le matériau d'essai Eau 2 : Seul le laboratoire de métropole quantifie des nitrites (valeur à 2 fois la LQ). Les autres restituent des valeurs inférieures à leur LQ dont un laboratoire (1491) annonçant une LQ inférieure à la concentration retrouvée par le laboratoire de métropole.

⁴ Module spécifique DOM- Transport et Acheminement des échantillons en provenance des DOM accessible sous http://www.aquaref.fr/system/files/MOD_DOM_V2_Version2012-2013.pdf

4.3.1.4 NITRATES

Les résultats obtenus lors de cette CIL sont regroupés dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Résultats obtenus pour le paramètre nitrates

Matériau d'essai	Identification laboratoire	Mesure Flacon 1 (mg/L)	Mesure Flacon 2 (mg/L)	Moyenne Mesures	Écart-type Mesures	Incertitude sur la mesure des flacons 1 et 2 (k=2) recalculé par rapport au résultat	Commentaires
Eau 1 : Eau de sortie de la station d'épuration de Cayenne	14091	0,4	0,4	0,4	0	0,16	
	14095	4,7	4,7	4,7	0	0,47	
	14099	4,9	4,9	4,9	0	0,02	
	14094	4,9	4,9	4,9	0	0,98	
Eau 2 : Eau naturelle crique Tonnegrande, Port ININI	14091	0,3	0,3	0,3	0	0,12	<LQ
	14095	1	1	1	0	0,1	<LQ
	14099	0,1	0,1	0,1	0	0,02	
	14094	1	1	1	0	0,2	<LQ

La Figure 3 présente les résultats des participants pour le paramètre nitrates.

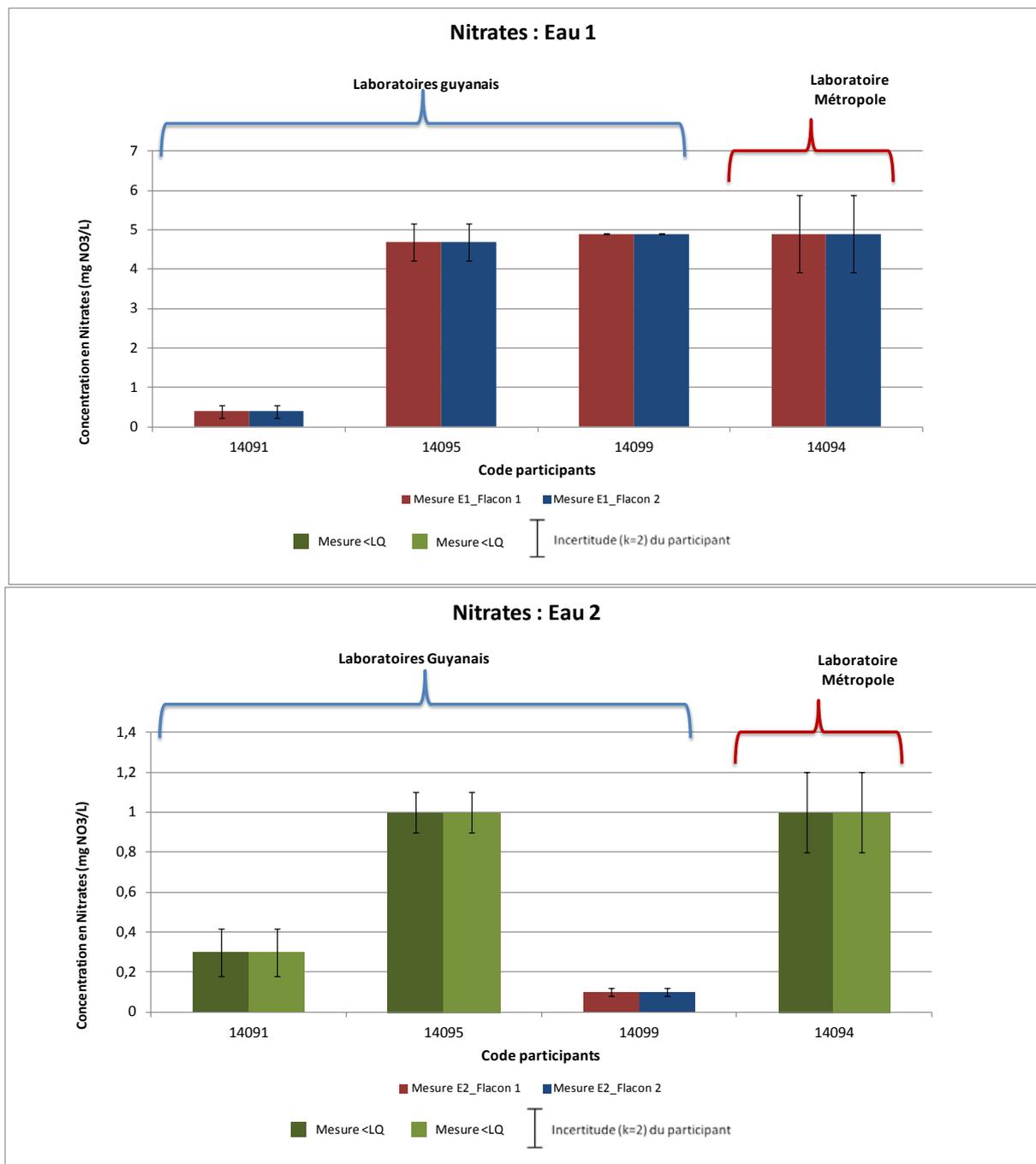


Figure 3 : Nitrates - Résultats des participants pour l'eau 1 (haut) et l'eau 2 (bas)

Il en ressort pour :

- Le matériau d'essai Eau 1 : Le laboratoire 14091 a quantifié des concentrations en nitrates de l'ordre de 0,5 mg NO₃/L pour la mesure 1 et la mesure 2. Ces concentrations sont inférieures à celles quantifiées par les autres laboratoires (14095, 14099 et 14094), qui sont de l'ordre de 5 mg NO₃/L. Il s'agit peut être d'une erreur de calcul liée à une dilution éventuelle du matériau d'essai. Les autres laboratoires (14095, 14099 et 14094) restituent des valeurs cohérentes entre elles.
- Le matériau d'essai Eau 2 : Le laboratoire 14099 a quantifié des concentrations en nitrates de l'ordre de 0,1 mg NO₃/L pour la mesure 1 et la mesure 2. Les autres laboratoires ont restitué des teneurs inférieures à la limite de quantification LQ. Toutefois, les teneurs quantifiées par le laboratoire 14099 sont très faibles au regard des LQ restituées par les autres laboratoires.

Les résultats obtenus par les laboratoires guyanais comparés à ceux du laboratoire de métropole ne sont pas significativement différents. Ce qui indiquerait que l'effet transport (métropole) et le délai avant analyse dans ce cas bien précis, n'affecte pas le résultat. Toutefois il faut garder à l'esprit que les flacons ont été remplis à ras bord afin de limiter les échanges, la perte durant le transport jusqu'au laboratoire et qu'ils ont été transportés selon les préconisations d'AQUAREF⁵ (réfrigération à 3±2°C pendant une nuit puis expédition en enceinte isotherme ayant la capacité de maintenir la température interne à 5±3°C).

⁵ Module spécifique DOM- Transport et Acheminement des échantillons en provenance des DOM accessible sous http://www.aquaref.fr/system/files/MOD_DOM_V2_Version2012-2013.pdf

4.3.1.5 AZOTE KJELDAHL

Les résultats obtenus lors de cette CIL sont regroupés dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Résultats obtenus pour le paramètre azote Kjeldahl

Matériau d'essai	Identification laboratoire	Mesure Flacon 1 (mg/L)	Mesure Flacon 2 (mg/L)	Moyenne Mesures	Écart-type Mesures	Incertitude sur la mesure du flacon 1 (k=2) recalculé par rapport au résultat	Incertitude sur la mesure du flacon 2 (k=2) recalculé par rapport au résultat	Commentaires
Eau 1 : Eau de sortie de la station d'épuration de Cayenne	14091	0,5	0,5	0,5	0	0,175	0,175	
	14095	1	1	1	0	0,25	0,25	< LQ
	14099							
	14094	1,2	1,1	1,15	0,071	0,18	0,165	
Eau 2 : Eau naturelle crique Tonnegrande, Port ININI	14091	0,4	0,4	0,4	0	0,14	0,14	
	14095	1	1	1	0	0,25	0,25	< LQ
	14099							
	14094	1	1	1	0	0,15	0,15	< LQ

La Figure 4 présente les résultats des participants pour le paramètre azote Kjeldahl.

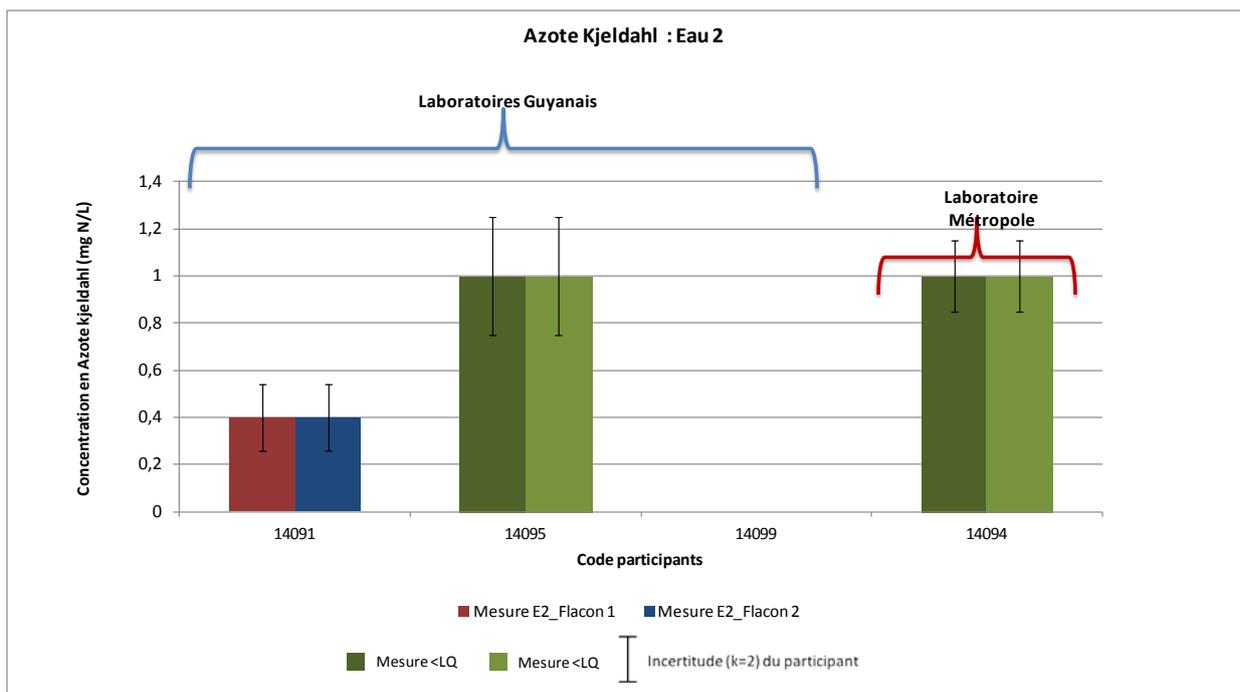
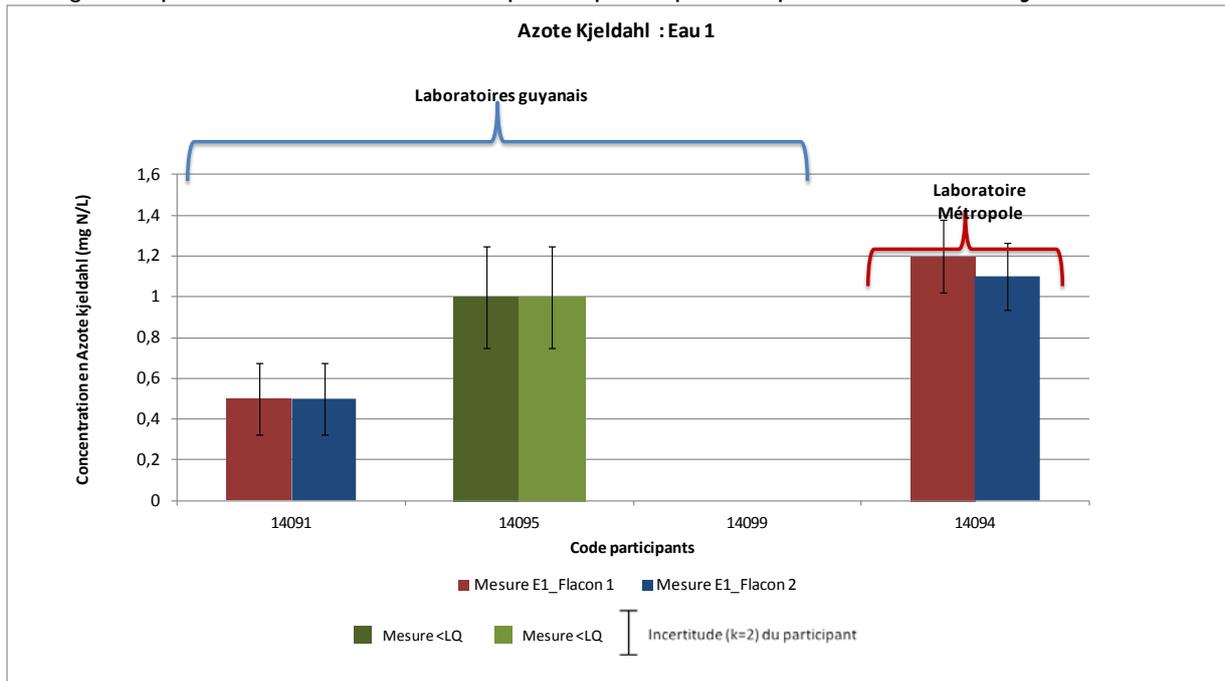


Figure 4 : Azote Kjeldahl - Résultats des participants pour l'eau 1 (haut) et l'eau 2 (bas)

Il en ressort pour:

- Le matériau d'essai Eau 1 : Deux laboratoires (14091 et 14094) sur les 3 ayant restitué des valeurs pour ce paramètre, quantifiant de l'azote Kjeldahl à des teneurs vraiment différentes. L'analyse tardive de l'azote kjeldahl par le participant 14095 ne semble pas avoir d'impact sur le résultat (valeur du même ordre de grandeur que le participant 14094).
- Le matériau d'essai Eau 2 : Deux laboratoires (14095 et 14094) sur les 3 quand à eux ont des résultats équivalents. Le 3^{ème} laboratoire (14091) quantifie la même concentration que dans le matériau d'essai 1. Il utilise la norme NF T 90-110, or après vérification cette norme est annulée depuis 1994 et remplacée par NF EN 25663 (T90-110).

4.3.2 PARAMETRES PHOSPHORES

4.3.2.1 ORTHOPHOSPHATES

Les résultats obtenus lors de cette CIL sont regroupés dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Résultats obtenus pour le paramètre orthophosphates

Matériau d'essai	Identification laboratoire	Mesure Flacon 1 (mg/L)	Mesure Flacon 2 (mg/L)	Moyenne Mesures	Écart-type Mesures	Incertitude sur la mesure du flacon 1 (k=2) recalculé par rapport au résultat	Incertitude sur la mesure du flacon 2 (k=2) recalculé par rapport au résultat	Commentaires
Eau 1 : Eau de sortie de la station d'épuration de Cayenne	14091	2,89	2,88	2,885	0,007	0,1445	0,144	
	14095	1,49	1,45	1,47	0,028	0,149	0,145	
	14099	2,83	2,82	2,825	0,007	0,07	0,04	
	14094	3	2,94	2,97	0,042	0,6	0,294	
Eau 2 : Eau naturelle crique Tonnegrande, Port ININI	14091	0,1	0,1	0,1	0	0,02	0,02	<LQ
	14095	0,15	0,15	0,15	0	0,015	0,015	<LQ
	14099	0,1	0,1	0,1	0	0,006	0,002	<LQ
	14094	0,02	0,02	0,02	0	0,002	0,002	<LQ

La Figure 5 présente les résultats des participants pour le paramètre orthophosphates.

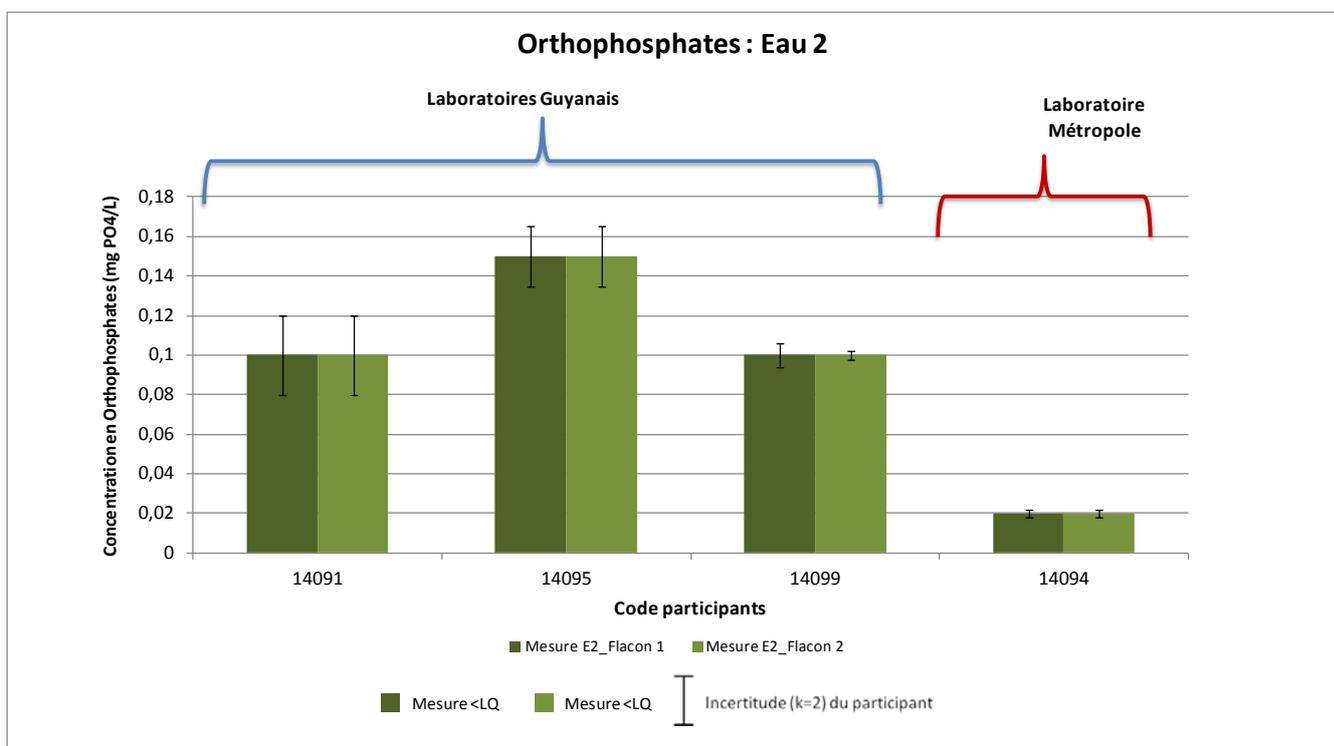
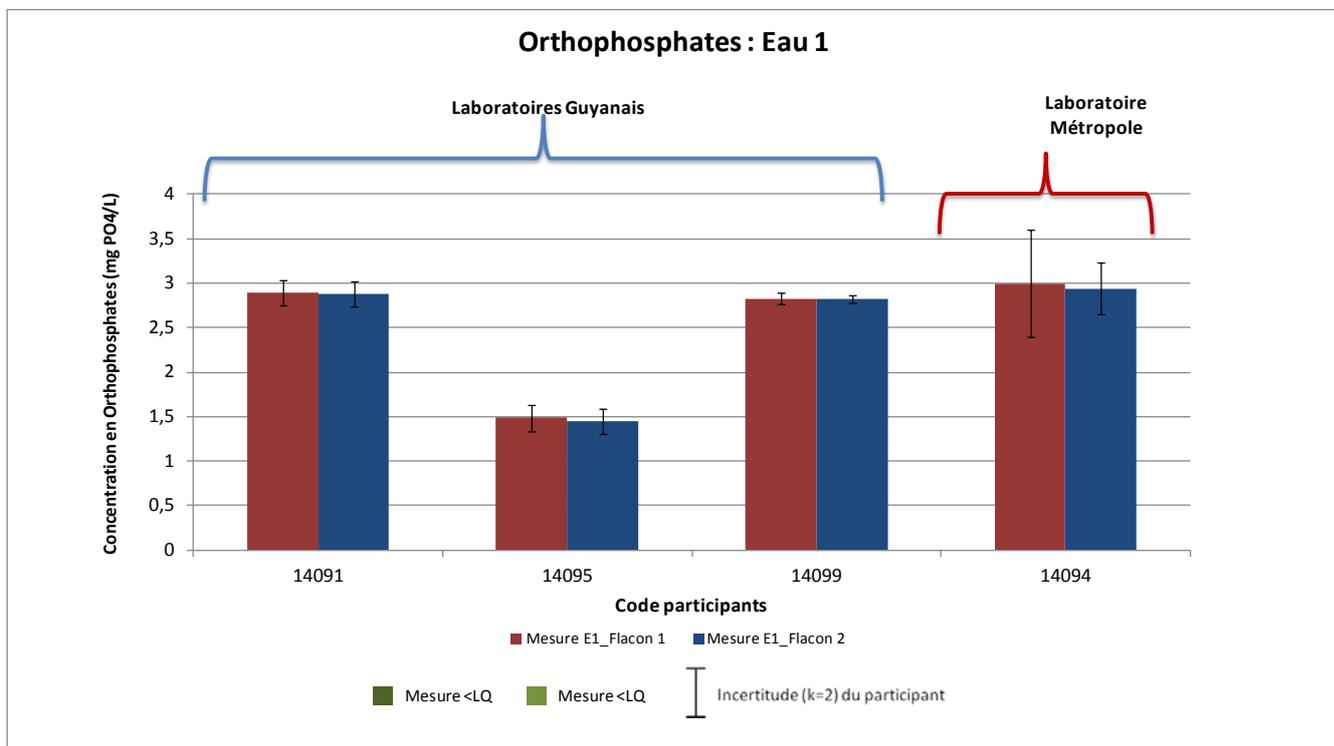


Figure 5 : Orthophosphates - Résultats des participants pour l'eau 1 (haut) et l'eau 2 (bas)

Il en ressort pour:

- Le matériau d'essai Eau 1 : Trois laboratoires, sur les 4 ayant restitué des valeurs pour ce paramètre, quantifient des orthophosphates à des teneurs voisines (2,9 mg PO₄/L). Par contre, le laboratoire 14095 restitue des concentrations en orthophosphates 2 fois plus faibles (1,5 mg PO₄/L). Ce participant a réalisé son analyse tardivement (le 23/09/2014, conservation à 3±2°C), ce qui peut en partie expliquer cette sous-estimation.
- Le matériau d'essai Eau 2 : Tous les laboratoires restituent des valeurs inférieures à leur limite de quantification.

Les résultats obtenus par les laboratoires guyanais comparés à ceux du laboratoire de métropole ne sont pas significativement différents (sauf participant 14095 pour l'Eau1). Le transport (métropole) et le délai avant analyse dans ce cas bien précis, ne semblerait pas affecter le résultat.

Il faut toutefois garder à l'esprit que les flacons ont été remplis à ras bord afin de limiter les échanges, la perte durant le transport jusqu'au laboratoire et qu'ils ont été transportés selon les préconisations d'AQUAREF⁶ (réfrigération à 3±2°C pendant une nuit puis expédition en enceinte isotherme ayant la capacité de maintenir la température interne à 5±3°C).

⁶ Module spécifique DOM- Transport et Acheminement des échantillons en provenance des DOM accessible sous http://www.aquaref.fr/system/files/MOD_DOM_V2_Version2012-2013.pdf

4.3.2.2 PHOSPHORE TOTAL

Les résultats obtenus lors de cette CIL sont regroupés dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Résultats obtenus pour le paramètre phosphore total

Matériau d'essai	Identification laboratoire	Mesure Flacon 1 (mg/L)	Mesure Flacon 2 (mg/L)	Moyenne Mesures	Écart-type Mesures	Incertitude sur la mesure du flacon 1 (k=2) recalculé par rapport au résultat	Incertitude sur la mesure du flacon 2 (k=2) recalculé par rapport au résultat	Commentaires
Eau 1 : Eau de sortie de la station d'épuration de Cayenne	14091	1,2	1,2	1,2	0	0,12	0,12	
	14095							
	14099							
	14094	1,3	1,1	1,2	0,14	0,26	0,22	
Eau 2 : Eau naturelle crique Tonnegrande, Port ININI	14091	0,1	0,1	0,1	0	0,04	0,04	
	14095							
	14099							
	14094	0,1	0,1	0,1	0	0,02	0,02	<LQ

La Figure 6 présente les résultats des participants pour le paramètre phosphore total.

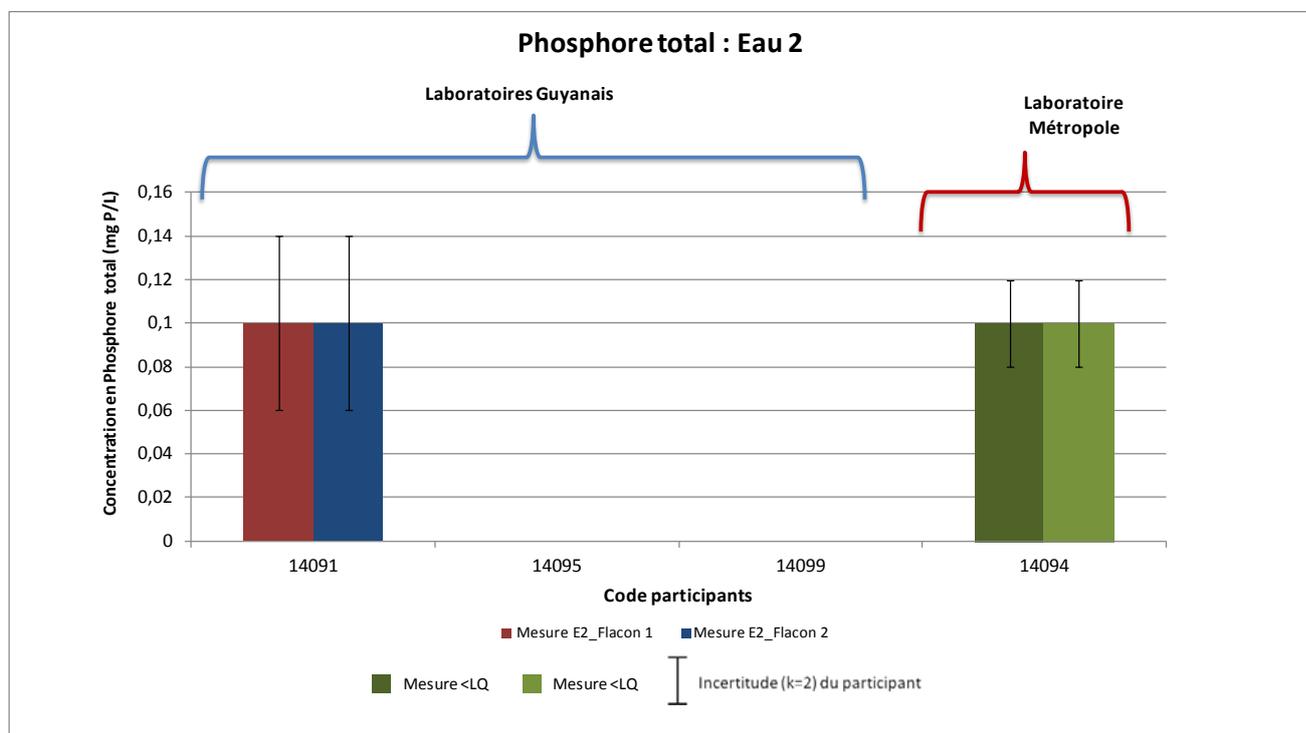
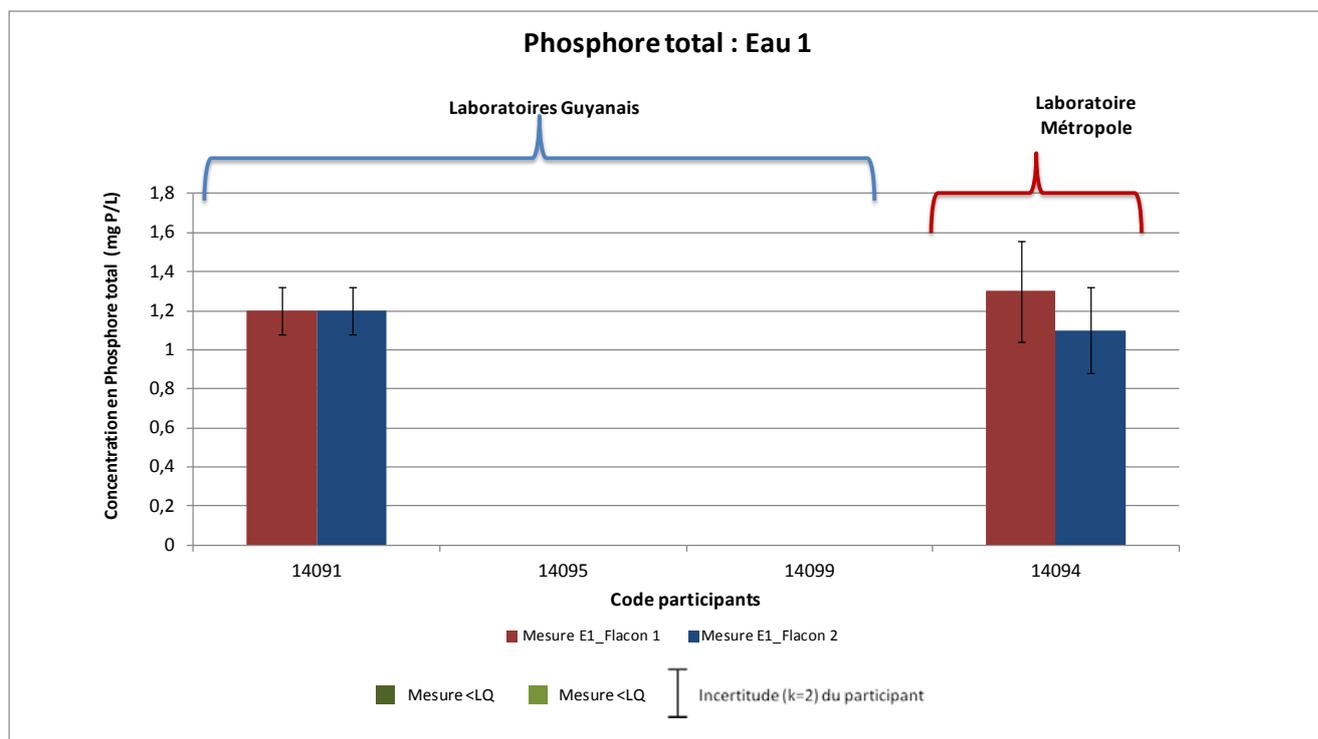


Figure 6 : Phosphore total - Résultats des participants pour l'eau 1 (haut) et l'eau 2 (bas)

Il en ressort pour:

- Le matériau d'essai Eau 1 : Les deux laboratoires ayant restitué des valeurs pour le phosphore total quantifient les mêmes teneurs dans les deux flacons. Le laboratoire guyanais (14091) et le laboratoire de métropole (14094) fournissent des résultats équivalents (en prenant en compte l'incertitude associée au résultat).
- Le matériau d'essai Eau 2 : Le même constat est observé. Le laboratoire de métropole (14094) annonce des valeurs inférieures à sa limite de quantification (LQ : 0,1 mg P/L), tandis que le laboratoire 14091 quantifie une concentration en phosphore de 0,1 mg P/L, c'est-à-dire une concentration égale à sa valeur de LQ (voir Tableau 4).

Les résultats obtenus par les laboratoires guyanais comparés à ceux du laboratoire de métropole ne sont pas significativement différents. Le transport (métropole) et le délai avant analyse dans ce cas bien précis, ne semblerait pas affecter le résultat. Il faut toutefois garder à l'esprit que les flacons ont été remplis à ras bord afin de limiter les échanges, la perte durant le transport jusqu'au laboratoire et qu'ils ont été transportés selon les préconisations d'AQUAREF⁷ (réfrigération à $3\pm 2^{\circ}\text{C}$ pendant une nuit puis expédition en enceinte isotherme ayant la capacité de maintenir la température interne à $5\pm 3^{\circ}\text{C}$).

⁷ Module spécifique DOM- Transport et Acheminement des échantillons en provenance des DOM accessible sous http://www.aquaref.fr/system/files/MOD_DOM_V2_Version2012-2013.pdf

4.3.3 PARAMETRES CARBONES ET MES

4.3.3.1 DBO5

Les résultats obtenus lors de cette CIL sont regroupés dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Résultats obtenus pour le paramètre DBO₅

Matériau d'essai	Identification laboratoire	Mesure Flacon 1 (mg/L)	Mesure Flacon 2 (mg/L)	Moyenne Mesures	Écart-type Mesures	Incertitude sur la mesure du flacon 1 (k=2) recalculé par rapport au résultat	Incertitude sur la mesure du flacon 2 (k=2) recalculé par rapport au résultat	Commentaires
Eau 1 : Eau de sortie de la station d'épuration de Cayenne	14091	0,5	0,5	0,5	0	0,2	0,2	
	14095	5	5	5	0	1,25	1,25	<LQ
	14099							
	14094	0,8	0,8	0,8	0	0,16	0,16	
Eau 2 : Eau naturelle crique Tonnegrande, Port ININI	14091	0,5	0,5	0,5	0	0,2	0,2	<LQ
	14095	5	5	5	0	1,25	1,25	<LQ
	14099							
	14094	1,4	0,5	0,95	0,64	0,28	0,1	

La Figure 7 présente les résultats des participants pour le paramètre DBO₅.

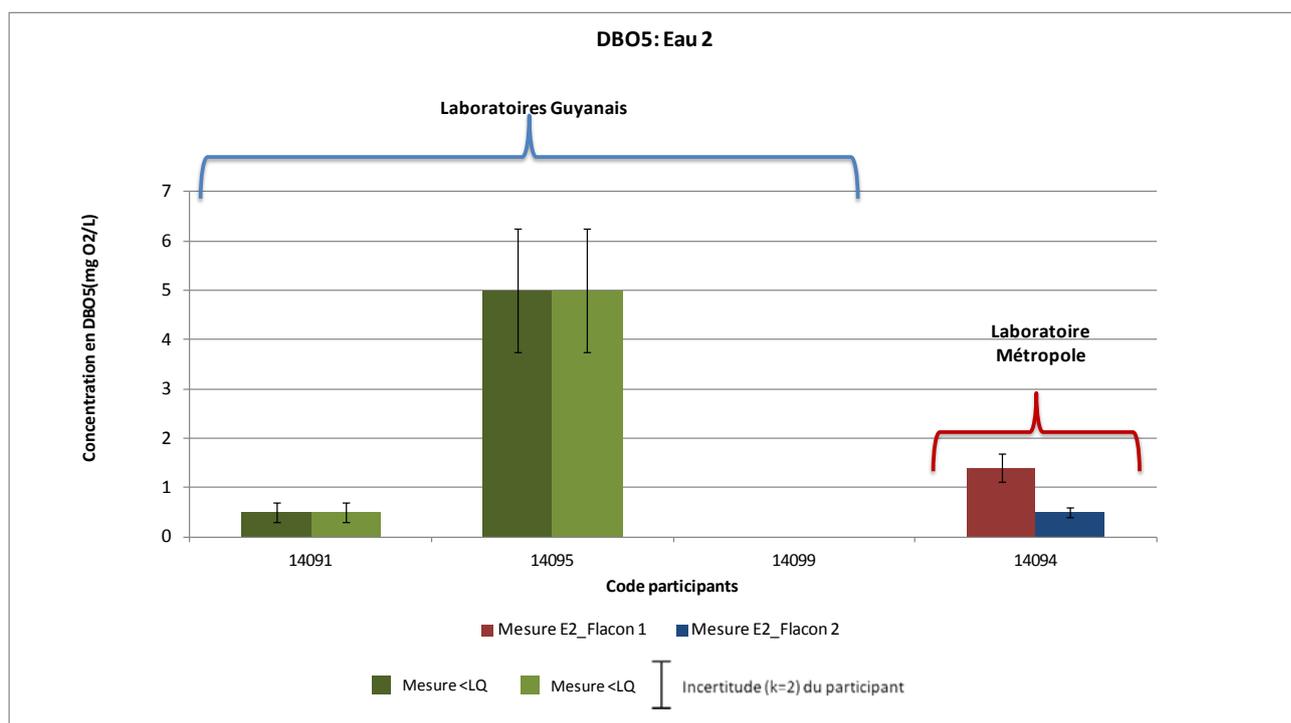
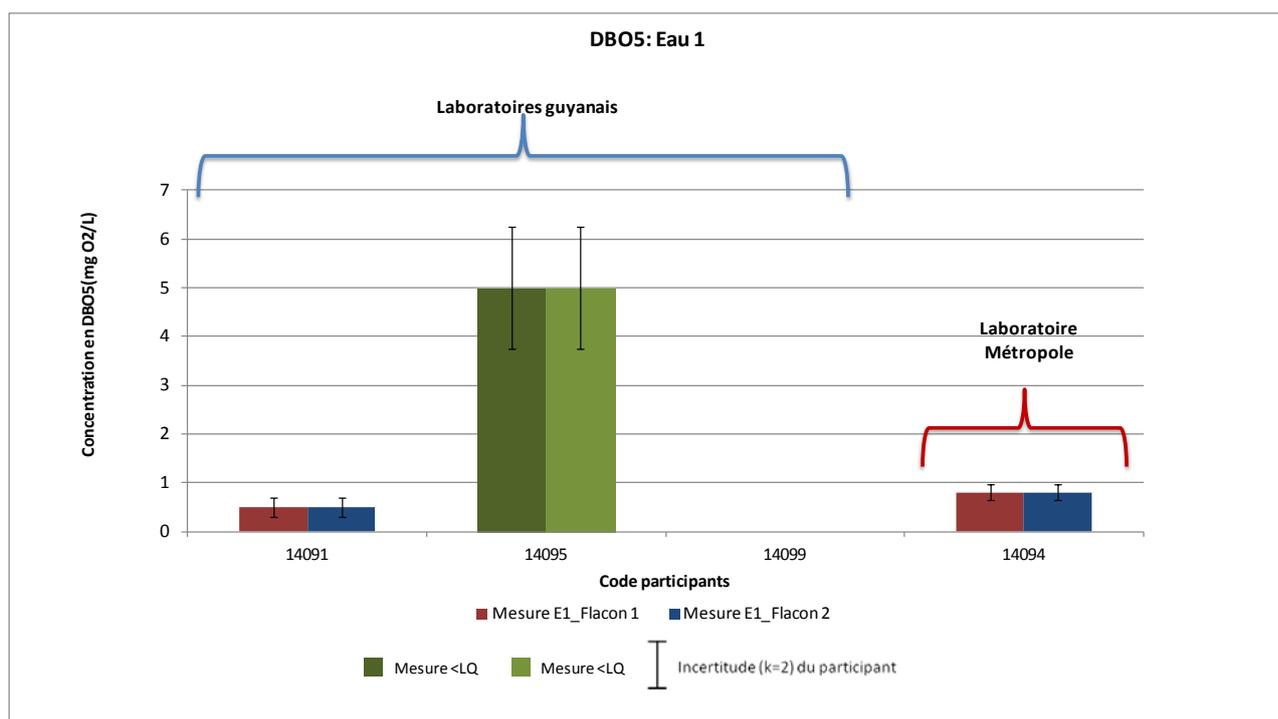


Figure 7 : DBO₅ - Résultats des participants pour l'eau 1 (haut) et l'eau 2 (bas)

Il en ressort pour le matériau d'essai eau 1, une bonne cohérence entre les résultats du laboratoire 14091 et le laboratoire de métropole. Ce constat n'est pas observé pour le matériau d'essai Eau 2 (valeurs quantifiées par le laboratoire 14094). Toutefois, les teneurs retrouvées dans les deux matériaux sont très proches des limites de quantification et de la LQ agrément (0,5 mg/L). Le laboratoire 14095, quant à lui, ne présente pas une méthode suffisamment sensible (LQ : 5 mg/L).

4.3.3.2 DCO

Les résultats obtenus lors de cette CIL sont regroupés dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Résultats obtenus pour le paramètre DCO

Matériau d'essai	Identification laboratoire	Mesure Flacon 1 (mg/L)	Mesure Flacon 2 (mg/L)	Moyenne Mesures	Écart-type Mesures	Incertitude sur la mesure du flacon 1 (k=2) recalculé par rapport au résultat	Incertitude sur la mesure du flacon 2 (k=2) recalculé par rapport au résultat	Commentaires
Eau 1 : Eau de sortie de la station d'épuration de Cayenne	14091							
	14095	66	64	65	1,41	16,5	16	
	14099							
	14094							
Eau 2 : Eau naturelle crique Tonnegrande, Port ININI	14091							
	14095	30	30	30	0	7,5	7,5	<LQ
	14099							
	14094							

Seul le participant 14095 a rendu des résultats, il n'y donc pas de représentation graphique.

4.3.3.3 ST-DCO

Les résultats obtenus lors de cette CIL sont regroupés dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Résultats obtenus pour le paramètre St-DCO

Matériau d'essai	Identification laboratoire	Mesure Flacon 1 (mg/L)	Mesure Flacon 2 (mg/L)	Moyenne Mesures	Écart-type Mesures	Incertitude sur la mesure des flacons 1 et 2 (k=2) recalculé par rapport au résultat	Commentaires
Eau 1 : Eau de sortie de la station d'épuration de Cayenne	14091	5	5	5	0	2	< LQ
	14095						
	14099						
	14094	17	17	17	0	5,1	
Eau 2 : Eau naturelle crique Tonnegrande, Port ININI	14091	5	5	5	0	2	< LQ
	14095						
	14099						
	14094	10	10	10	0	3	<LQ

La Figure 8 présente les résultats des participants pour le paramètre St-DCO.

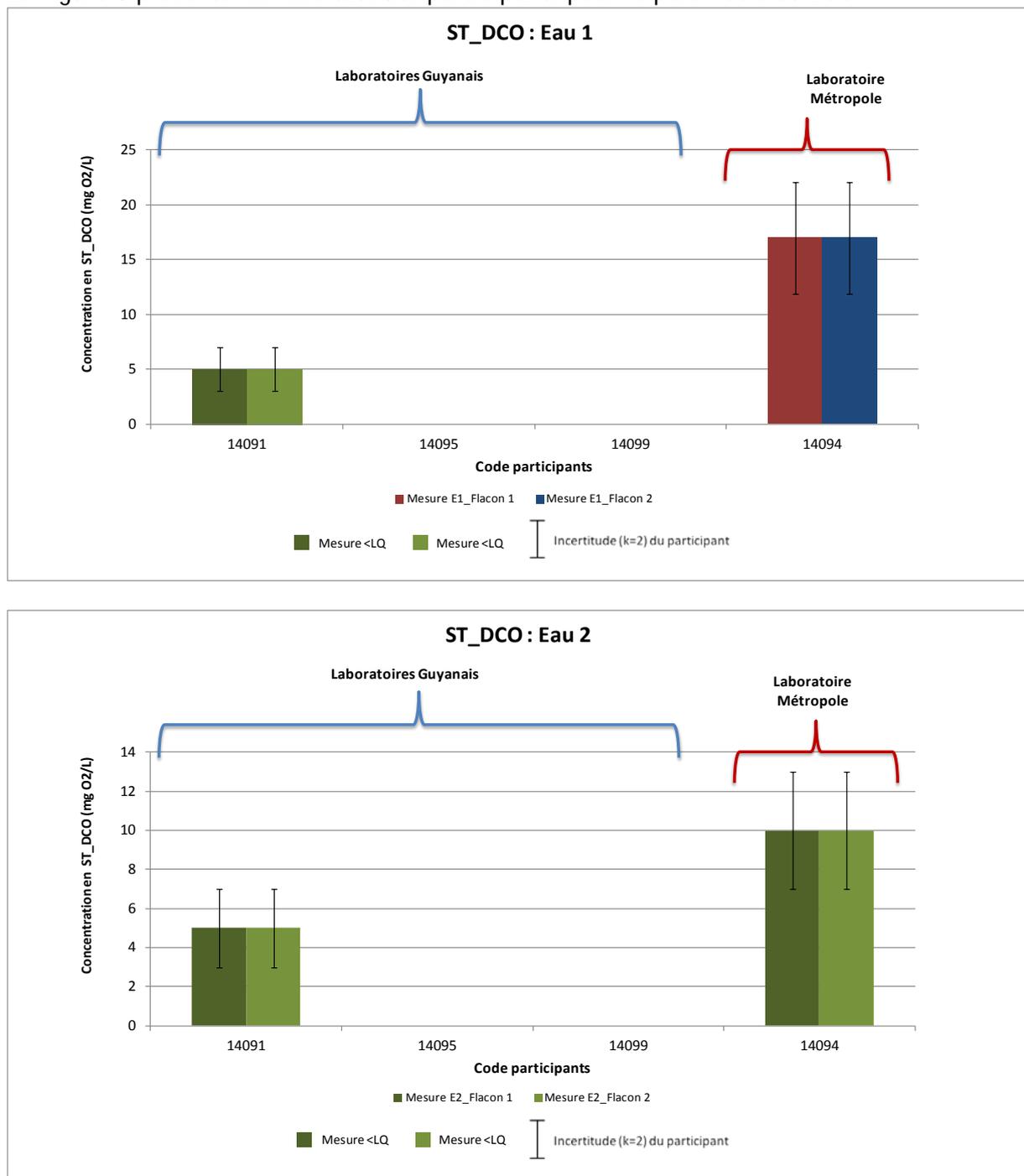


Figure 8 : St-DCO - Résultats des participants pour l'eau 1 (haut) et l'eau 2 (bas) Deux laboratoires ont restitué des valeurs pour ce paramètre ST-DCO.

Il en ressort pour :

- Le matériau d'essai eau 1 : seul le laboratoire de métropole (14094) restitue des valeurs quantifiées en St-DCO de l'ordre de 15 mg O₂/L. Le laboratoire 14091 a annoncé des valeurs inférieures à sa LQ (LQ : 5 mg/L). Cette observation est étrange, on aurait plutôt imaginé le phénomène inverse (ST_DCO quantifié dans le laboratoire guyanais et dégradation et perte de la valeur de ST_DCO lors de la mesure dans le laboratoire de métropole).
- Le matériau d'essai eau 2 : les deux laboratoires restituent des valeurs inférieures à leur LQ. Pour ce dernier cas, les données restituées ne sont pas significativement différentes.

4.3.3.4 COT

Les résultats obtenus lors de cette CIL sont regroupés dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Résultats obtenus pour le paramètre COT

Matériau d'essai	Identification laboratoire	Mesure Flacon 1 (mg/L)	Mesure Flacon 2 (mg/L)	Moyenne Mesures	Écart-type Mesures	Incertitude sur la mesure du flacon 1 (k=2) recalculé par rapport au résultat	Incertitude sur la mesure du flacon 2 (k=2) recalculé par rapport au résultat	Commentaires
Eau 1 : Eau de sortie de la station d'épuration de Cayenne	14091							
	14095							
	14099							
	14094	6,5	6,4	6,45	0,07	0,65	0,64	
Eau 2 : Eau naturelle crique Tonnegrande, Port ININI	14091							
	14095							
	14099							
	14094	3,9	3,9	3,9	0	0,39	0,39	

Seul le participant 14094 a rendu des résultats, il n'y a donc pas de représentation graphique.

4.3.3.5 MATIERES EN SUSPENSION

Les résultats obtenus lors de cette CIL sont regroupés dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Résultats obtenus pour le paramètre MES

Matériau d'essai	Identification laboratoire	Mesure Flacon 1 (mg/L)	Mesure Flacon 2 (mg/L)	Moyenne Mesures	Écart-type Mesures	Incertitude sur la mesure du flacon 1 (k=2) recalculé par rapport au résultat	Incertitude sur la mesure du flacon 2 (k=2) recalculé par rapport au résultat	Commentaires
Eau 1 : Eau de sortie de la station d'épuration de Cayenne	14091	2,6	2,4	2,5	0,14	0,78	0,72	
	14095	2	2	2	0,00	0,5	0,5	<LQ
	14099	1,9	1,7	1,8	0,14	0,1	0,1	
	14094	1	1	1	0,00	0,3	0,3	
Eau 2 : Eau naturelle crique Tonnegrande, Port ININI	14091	11,2	10,6	10,9	0,42	2,24	2,12	
	14095	9	8	8,5	0,71	2,25	2	
	14099	7,3	6,4	6,85	0,64	0,1	0,1	
	14094	7	7	7	0,00	2,1	2,1	

La Figure 9 présente les résultats des participants pour le paramètre MES.

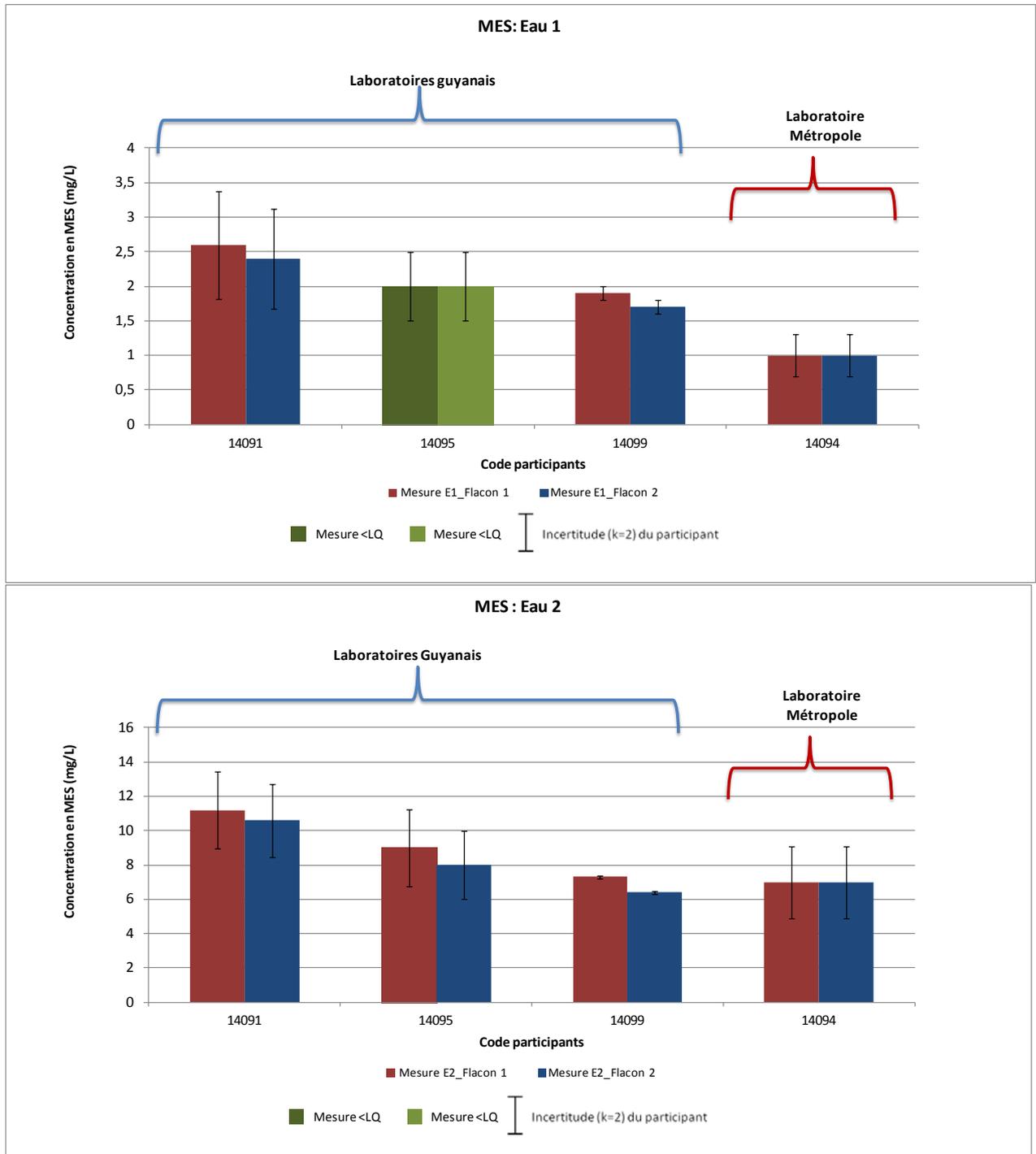


Figure 9 : MES - Résultats des participants pour l'eau 1 (haut) et l'eau 2 (bas)

Il en ressort pour :

- Le matériau d'essai eau 1 : Les concentrations en MES retrouvées par les laboratoires guyanais et le laboratoire de métropole oscillent autour de la LQ de la méthode mise en œuvre (LQ méthode : 2 mg/L). En sachant que l'incertitude de mesure au niveau de la LQ est d'environ 50% alors nous pouvons considérer que les résultats ne sont pas significativement différents entre les laboratoires guyanais et de métropole.
- Le matériau d'essai eau 2 : Les concentrations en MES retrouvées par les laboratoires ne sont pas significativement différentes.

Les résultats obtenus par les laboratoires guyanais comparés à ceux du laboratoire de métropole ne sont pas significativement différents. Le transport (métropole) et le délai avant analyse dans ce cas bien précis, ne semblerait pas affecter le résultat. Il faut toutefois garder à l'esprit que les flacons ont été remplis à ras bord afin de limiter les échanges, les modifications chimiques durant le transport jusqu'au laboratoire et qu'ils ont été transportés selon les préconisations d'AQUAREF⁸ (réfrigération à $3\pm 2^{\circ}\text{C}$ pendant une nuit puis expédition en enceinte isotherme ayant la capacité de maintenir la température interne à $5\pm 3^{\circ}\text{C}$).

⁸ Module spécifique DOM- Transport et Acheminement des échantillons en provenance des DOM accessible sous http://www.aquaref.fr/system/files/MOD_DOM_V2_Version2012-2013.pdf

4.3.4 METAUX

4.3.4.1 FER

Les résultats obtenus lors de cette CIL sont regroupés dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Résultats obtenus pour le paramètre Fer

Matériau d'essai	Identification laboratoire	Mesure Flacon 1 (µg/L)	Mesure Flacon 2 (µg/L)	Moyenne Mesures	Écart-type Mesures	Incertitude sur la mesure du flacon 1 (k=2) recalculé par rapport au résultat	Incertitude sur la mesure du flacon 2 (k=2) recalculé par rapport au résultat	Commentaires
Eau 1 : Eau de sortie de la station d'épuration de Cayenne	14091	67	66	66,5	0,71	13,4	13,2	
	14095	51	50	50,5	0,71	5,1	5	
	14099							
	14094	71	61	66	7,07	21,3	18,3	
Eau 2 : Eau naturelle crique Tonnegrande, Port ININI	14091	650	600	625	35,36	65	60	
	14095	543	541	542	1,41	54,3	54,1	
	14099							
	14094	341	322	331,5	13,44	102,3	96,6	

La Figure 10 présente les résultats des participants pour le paramètre Fer.

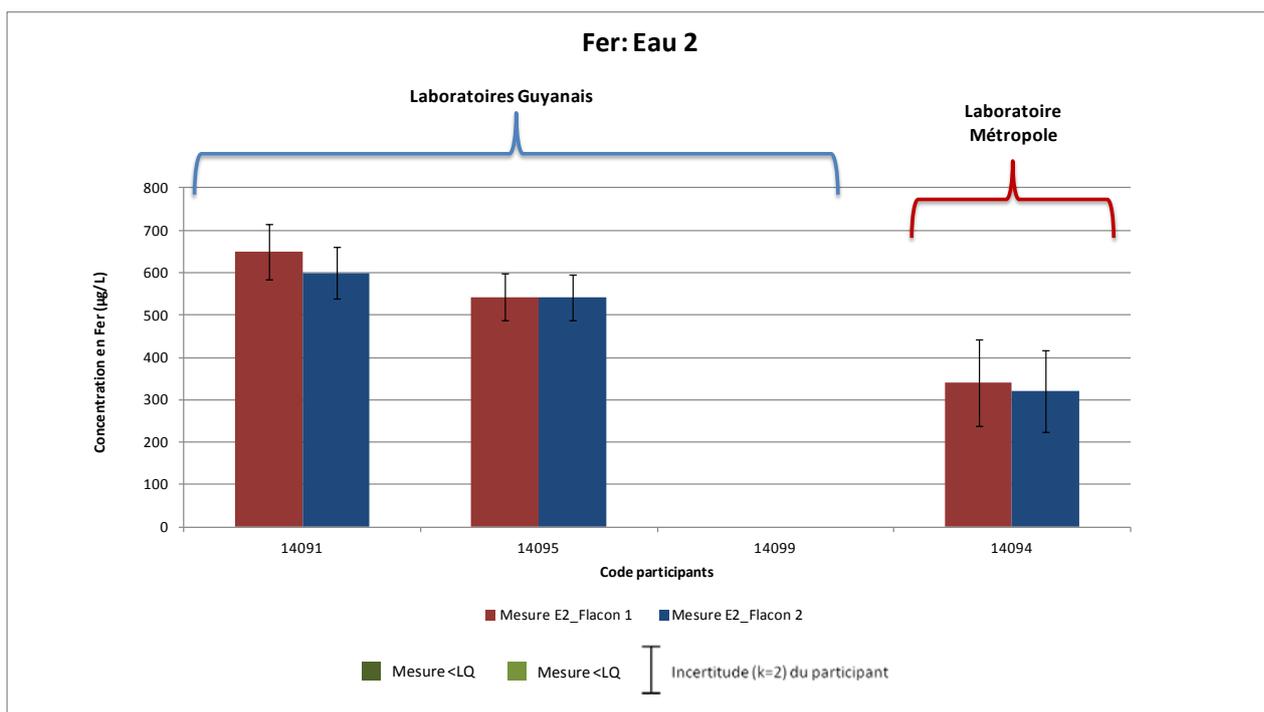
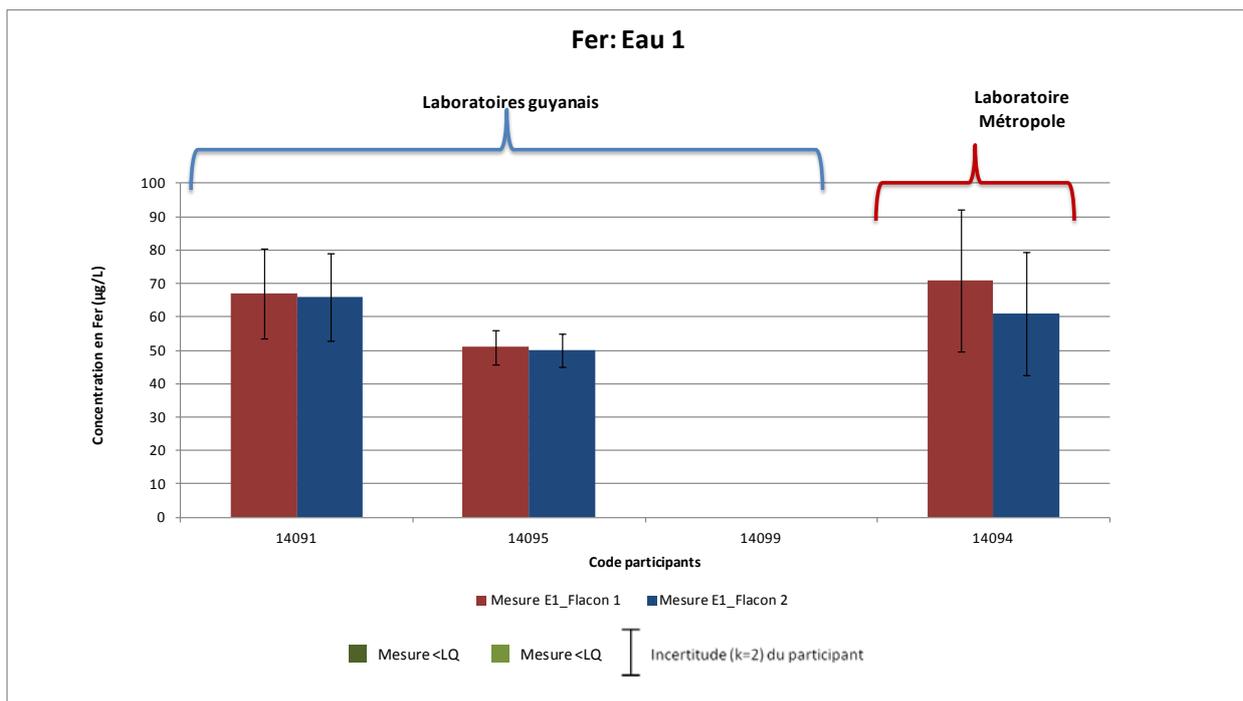


Figure 10 : Fer - Résultats des participants pour l'eau 1 (haut) et l'eau 2 (bas)

Il en ressort pour :

- Le matériau d'essai eau 1 : Les concentrations en fer retrouvées par les laboratoires guyanais et le laboratoire de métropole ne sont pas significativement différentes. Elles oscillent entre 50 et 71 µg/L.
- Le matériau d'essai eau 2 : Les concentrations en fer retrouvées par les laboratoires guyanais sont dix fois plus importantes que celles retrouvées lors du matériau d'essai Eau 1. De plus, elles sont jusqu'à deux fois plus élevées que celles retrouvées par le laboratoire de métropole.

Les techniques analytiques mises en œuvre par les laboratoires sont différentes : minéralisation à l'acide nitrique suivie d'une détection par absorption atomique selon le FD T 90-112⁹ pour le laboratoire 14091 et seulement acidification à l'acide nitrique suivie d'une détection par ICP-OES selon NF EN ISO 11885¹⁰ pour les deux autres laboratoires (14094 et 14095). Les teneurs retrouvées par le laboratoire 14091 sont donc justifiées (valeurs plus élevées que celles des laboratoires 14094 et 14095) du fait d'une attaque totale de l'échantillon et non uniquement d'une acidification de celui-ci.

Le transport (métropole) et le délai avant analyse dans ce cas bien précis (matériau d'essai Eau 2 ayant une concentration en MES (5-10 mg/L) plus importante que le matériau d'essai Eau 1), semblerait affecter le résultat. En effet, les métaux (sous forme totale) ont tendance à se fixer préférentiellement sur les particules. C'est pour cette raison, qu'il est recommandé^{9,10} d'acidifier le plus rapidement possible les échantillons si l'on recherche les métaux totaux ou de filtrer de préférence sur le terrain suivi d'une acidification si l'on recherche les métaux sur phase aqueuse.

⁹ FDT 90-112 : Dosage de huit éléments métalliques (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Pb) par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme Méthodes de dosage directe et après complexation et extraction

¹⁰ NF EN ISO 11885 Dosage d'éléments choisis par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES)

4.3.4.2 ALUMINIUM

Les résultats obtenus lors de cette CIL sont regroupés dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Résultats obtenus pour le paramètre Aluminium

Matériau d'essai	Identification laboratoire	Mesure Flacon 1 (µg/L)	Mesure Flacon 2 (µg/L)	Moyenne Mesures	Écart-type Mesures	Incertitude sur la mesure du flacon 1 (k=2) recalculé par rapport au résultat	Incertitude sur la mesure du flacon 2 (k=2) recalculé par rapport au résultat	Commentaires
Eau 1 : Eau de sortie de la station d'épuration de Cayenne	14091	30	30	30	0	9	9	données < LQ
	14095	50	50	50	0	5	5	données < LQ
	14099							
	14094	25	20	22,5	3,54	6,25	5	
Eau 2 : Eau naturelle crique Tonnegrande, Port ININI	14091	190	170	180	14,14	38	34	
	14095	317	314	315,5	2,12	31,7	31,4	
	14099							
	14094	191	178	184,5	9,19	47,75	44,5	

La Figure 11 présente les résultats des participants pour le paramètre aluminium.

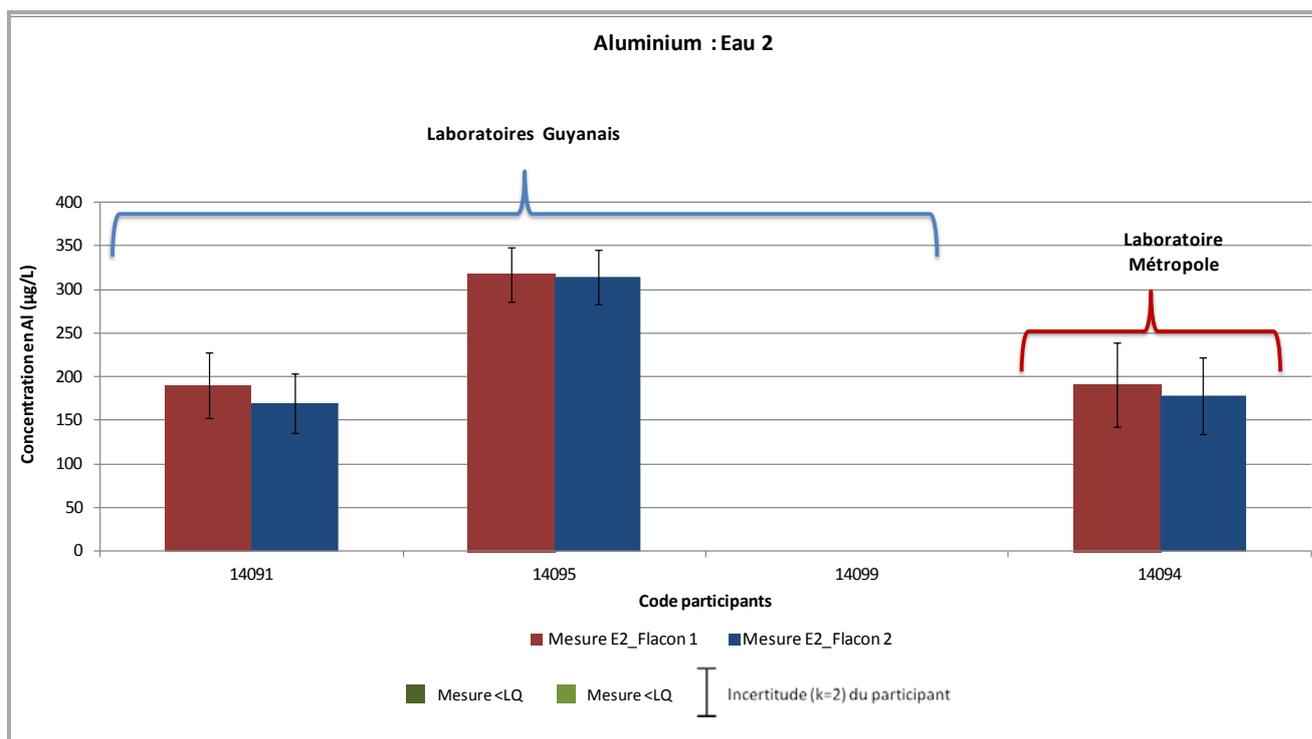
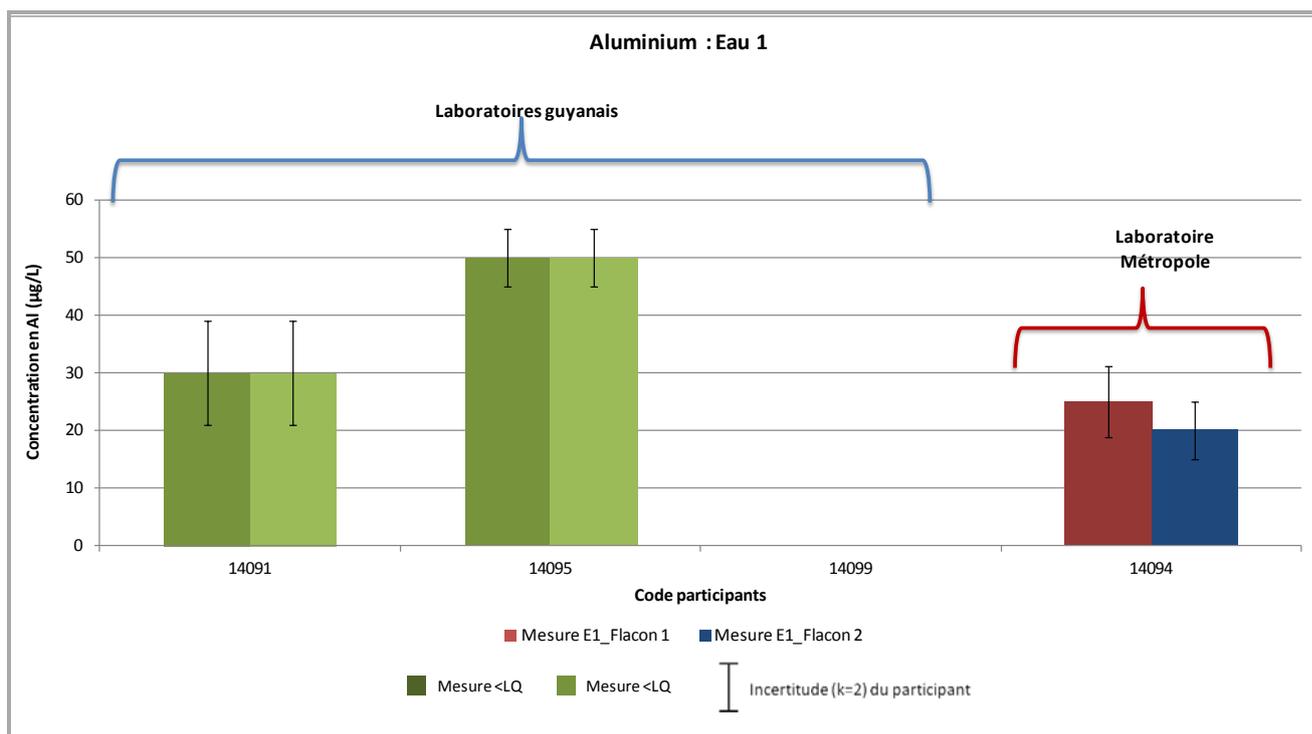


Figure 11 : Aluminium - Résultats des participants pour l'eau 1 (haut) et l'eau 2 (bas)

Il en ressort pour :

- Le matériau d'essai eau 1 : Les laboratoires guyanais ont quantifié des valeurs inférieures à leur LQ (LQ oscillant entre 30 et 50 mg/L selon le laboratoire). Le laboratoire de métropole présentant une LQ plus basse (LQ 19094 : 5 µg/L, voir Tableau 4) quantifie des concentrations en aluminium de l'ordre de 20 µg/L.
- Le matériau d'essai eau 2 : Tous les laboratoires quantifient de l'aluminium. Les concentrations oscillent entre 170 et 320 µg/L. Les différences observées peuvent provenir des processus analytiques mis en œuvre par les laboratoires, à savoir la réalisation d'une minéralisation à l'acide nitrique suivie d'une détection par absorption atomique (laboratoire 14091) ou juste d'une acidification à l'acide nitrique suivie d'une détection par ICP OES (laboratoire 14094 et 14095). De plus, la norme mise en œuvre par le laboratoire 19091 (NF EN ISO 12020) ne permet pas, dans tous les cas, une analyse quantitative des silicates et des oxydes d'aluminium. A cela, s'ajoute le délai avant stabilisation à l'acide de l'échantillon.

4.3.4.3 MANGANESE

Les résultats obtenus lors de cette CIL sont regroupés dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Résultats obtenus pour le paramètre manganèse

Matériau d'essai	Identification laboratoire	Mesure Flacon 1 (µg/L)	Mesure Flacon 2 (µg/L)	Moyenne Mesures	Écart-type Mesures	Incertitude sur la mesure du flacon 1 (k=2) recalculé par rapport au résultat	Incertitude sur la mesure du flacon 2 (k=2) recalculé par rapport au résultat	Commentaires
Eau 1 : Eau de sortie de la station d'épuration de Cayenne	14091	50	50	50	0	15	15	<LQ
	14095	38	35	36,5	2,12	3,8	3,5	
	14099							
	14094	44	42	43	1,41	11	10,5	
Eau 2 : Eau naturelle crique Tonnegrande, Port ININI	14091	50	50	50	0	15	15	<LQ
	14095	25	25	25	0	2,5	2,5	<LQ
	14099							
	14094	5	5	5	0	1,25	1,25	<LQ

La Figure 12 présente les résultats des participants pour le paramètre manganèse.

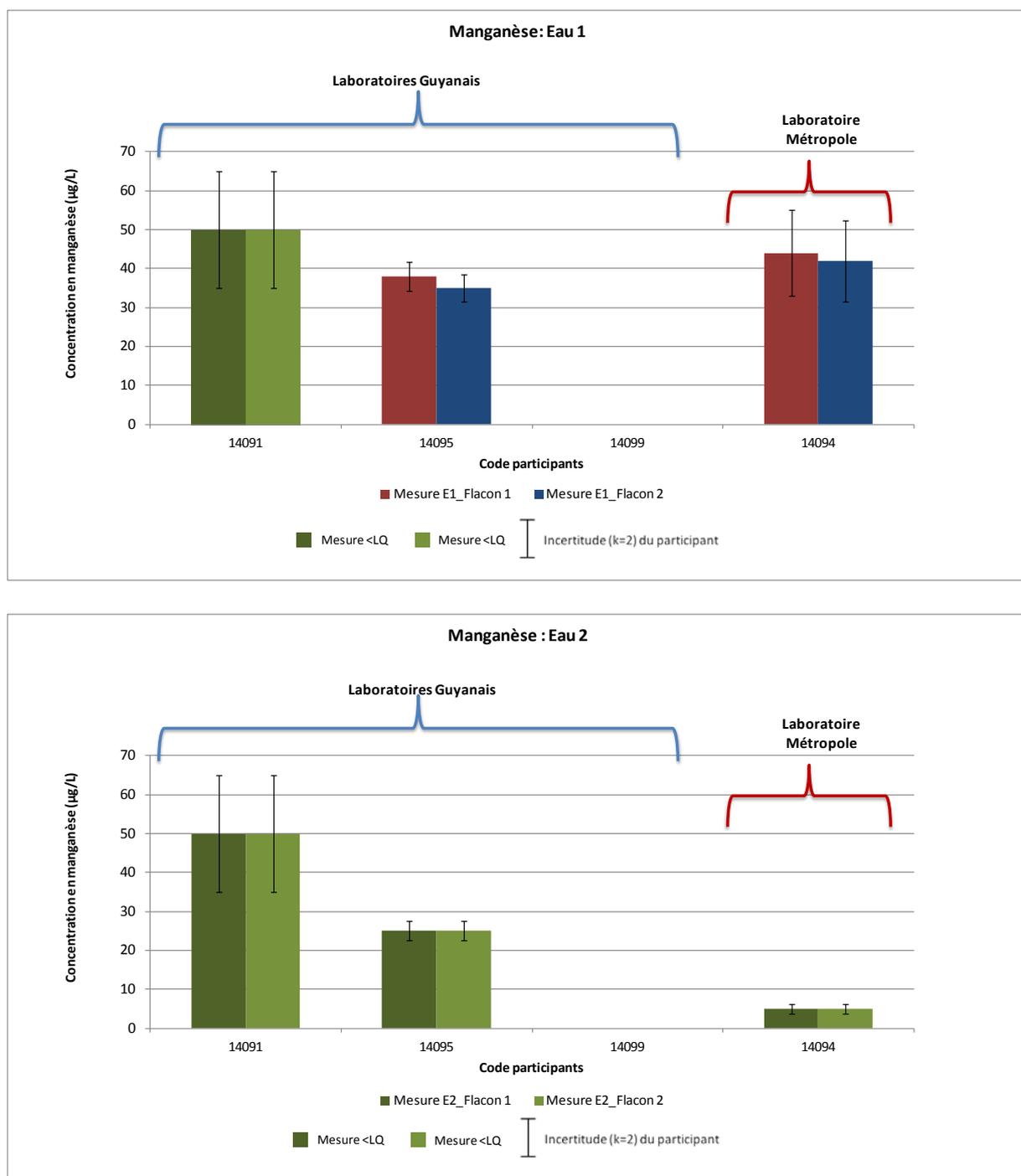


Figure 12 : Manganèse - Résultats des participants pour l'eau 1 (haut) et l'eau 2 (bas)

Il en ressort que, quel que soit le matériau d'essai (eau 1 et eau 2), les laboratoires guyanais ou de métropole fournissent des résultats équivalents.

4.3.5 CHLOROPHYLLE A ET PHEOPIGMENTS

Chaque laboratoire a reçu deux flacons de matériau d'essai Eau 1 et deux flacons du matériau d'essai Eau 2. Ces deux matériaux d'essai avaient la même origine, il s'agissait d'eau naturelle provenant de la crique Macouria. En parallèle, chacun a également reçu 2 filtres pour chaque matériau d'essai. La filtration des échantillons a été réalisée par l'organisateur (voir Tableau 1), toutefois au regard de la matrice à filtrer (présence de colloïdes), seulement 250 à 300 ml ont pu être filtrés.

4.3.5.1 CHLOROPHYLLE A

Les résultats obtenus lors de cette CIL sont regroupés dans le Tableau 23.

Tableau 23 : Résultats obtenus pour le paramètre Chlorophylle a

Matériau d'essai	Identification laboratoire	Mesure 1 (µg/L)	Mesure 2 (µg/L)	Mesure 3 (µg/L)	Mesure 4 (µg/L)	Moyenne Mesures	Écart-type Mesures	Incertitude sur la mesure du flacon 1 (k=2) recalculé par rapport au résultat	Commentaires
Eau naturelle crique Macouria « Echantillons Eau »	14091								
	14095								
	14099	1,3	1,1	1,5	1,3	1,3	0,16		
	14094	4	4	4	4	4	0	1,4	<LQ
Eau naturelle crique Macouria « Echantillons Filtres »	14091								
	14095								
	14099	1,2	1,1	1,4	1,4	1,275	0,15		
	14094	4	4	4	4	4	0	1,4	<LQ

La Figure 13 présente les résultats des participants pour le paramètre chlorophylle a.

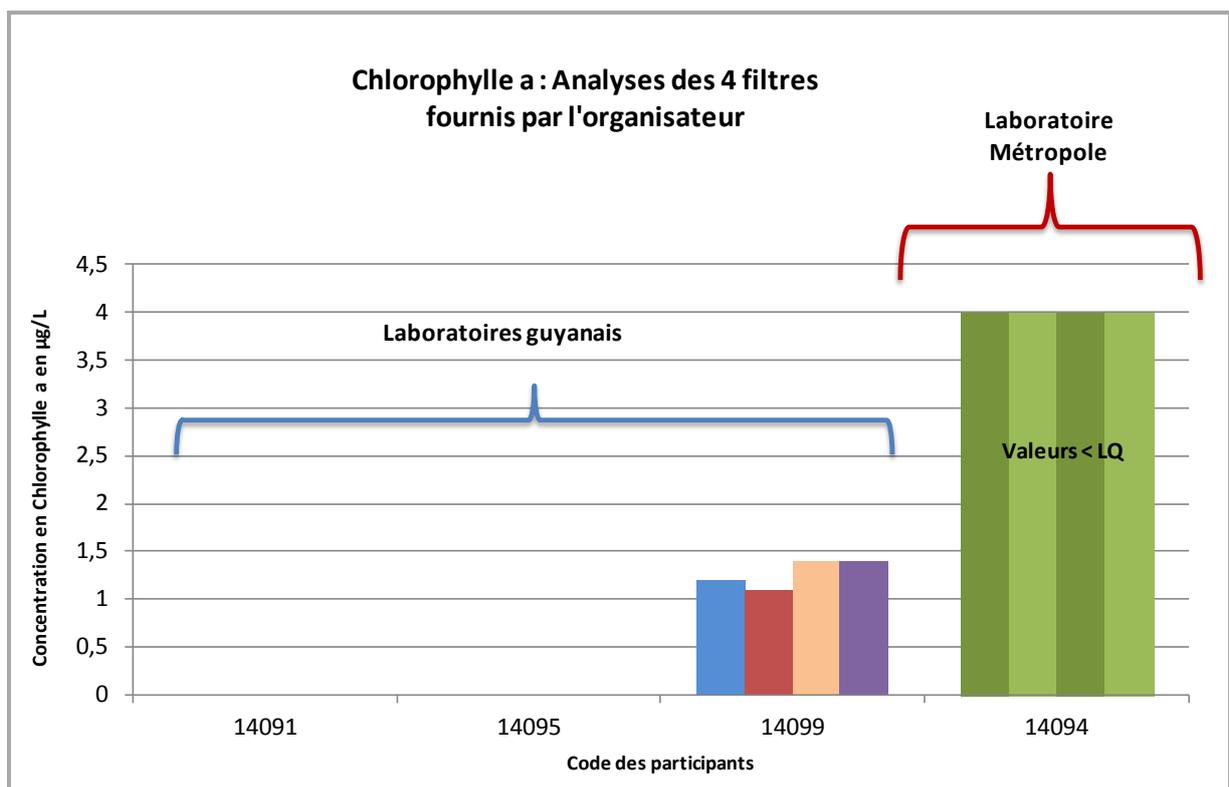
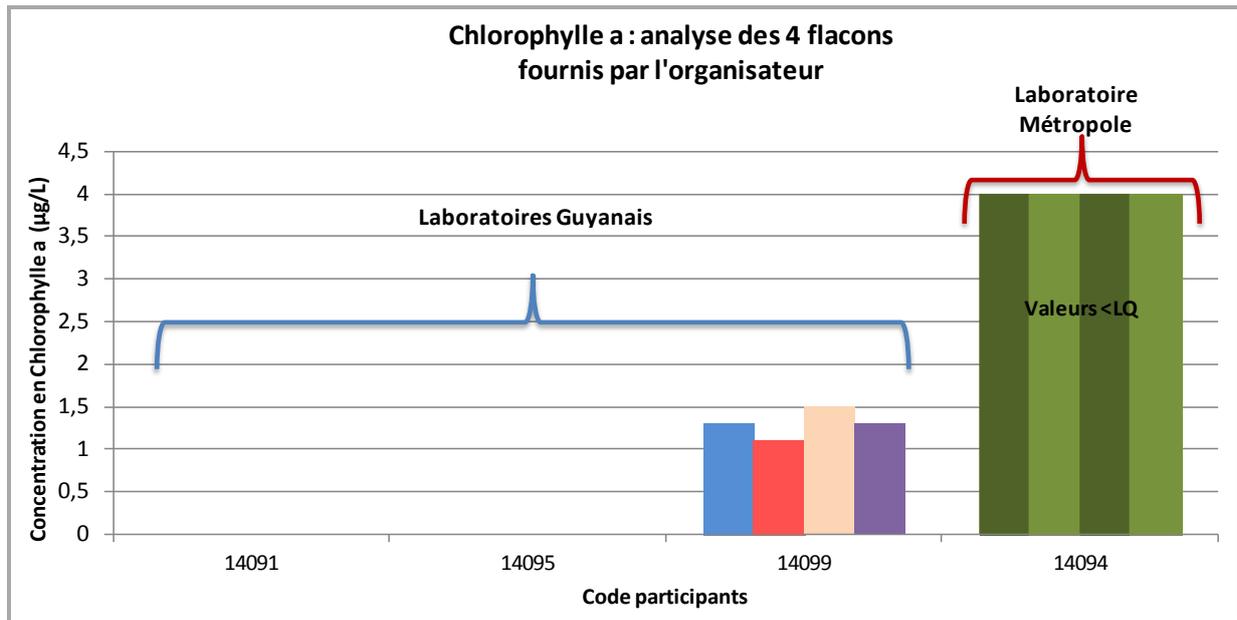


Figure 13 : Chlorophylle a - Résultats des participants pour les eaux 1, 2 (haut) et les filtres (bas)

Un seul laboratoire en Guyane réalise localement la mesure de la chlorophylle a. Il s'agit du laboratoire 14099. Il a retrouvé les mêmes concentrations en chlorophylle a, quel que soit le support analysé : eau ou filtre.

Quant au laboratoire de métropole, il remet des valeurs inférieures à la limite de quantification (LQ).

Lors du rendu des résultats, il a été précisé que sa LQ est de 1 µg/L si un litre d'eau est filtré, mais au regard de la matrice à filtrer (présence de colloïdes), seulement 250 à 300 ml ont pu être filtrés, d'où une augmentation de sa LQ à 4 µg/L.

La méthode mise en œuvre pour la chlorophylle a n'est pas assez sensible.

Ces résultats ne permettent pas de conclure si le transport a eu un impact sur le paramètre chlorophylle a.

4.3.5.2 PHEOPIGMENTS

Les résultats obtenus lors de cette CIL sont regroupés dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Résultats obtenus pour le paramètre Phéopigments

Matériau d'essai	Identification laboratoire	Mesure 1 (µg/L)	Mesure 2 (µg/L)	Mesure 3 (µg/L)	Mesure 4 (µg/L)	Moyenne Mesures	Écart-type Mesures	Incertitude sur la mesure du flacon 1 (k=2) recalculé par rapport au résultat	Commentaires
Eau naturelle Macouria « Echantillons Eau »	14091								
	14095								
	14099	2	1,9	2	1,8	1,925	0,096		
	14094	4	4	4	4	4	0	1,4	<LQ
Eau naturelle Macouria « Echantillons Filtres »	14091								
	14095								
	14099	1,8	1,9	2,1	1,8	1,9	0,14		
	14094	6	4	4	4	4,5	1	1,4	<LQ

La Figure 14 présente les résultats des participants pour le paramètre phéopigments.

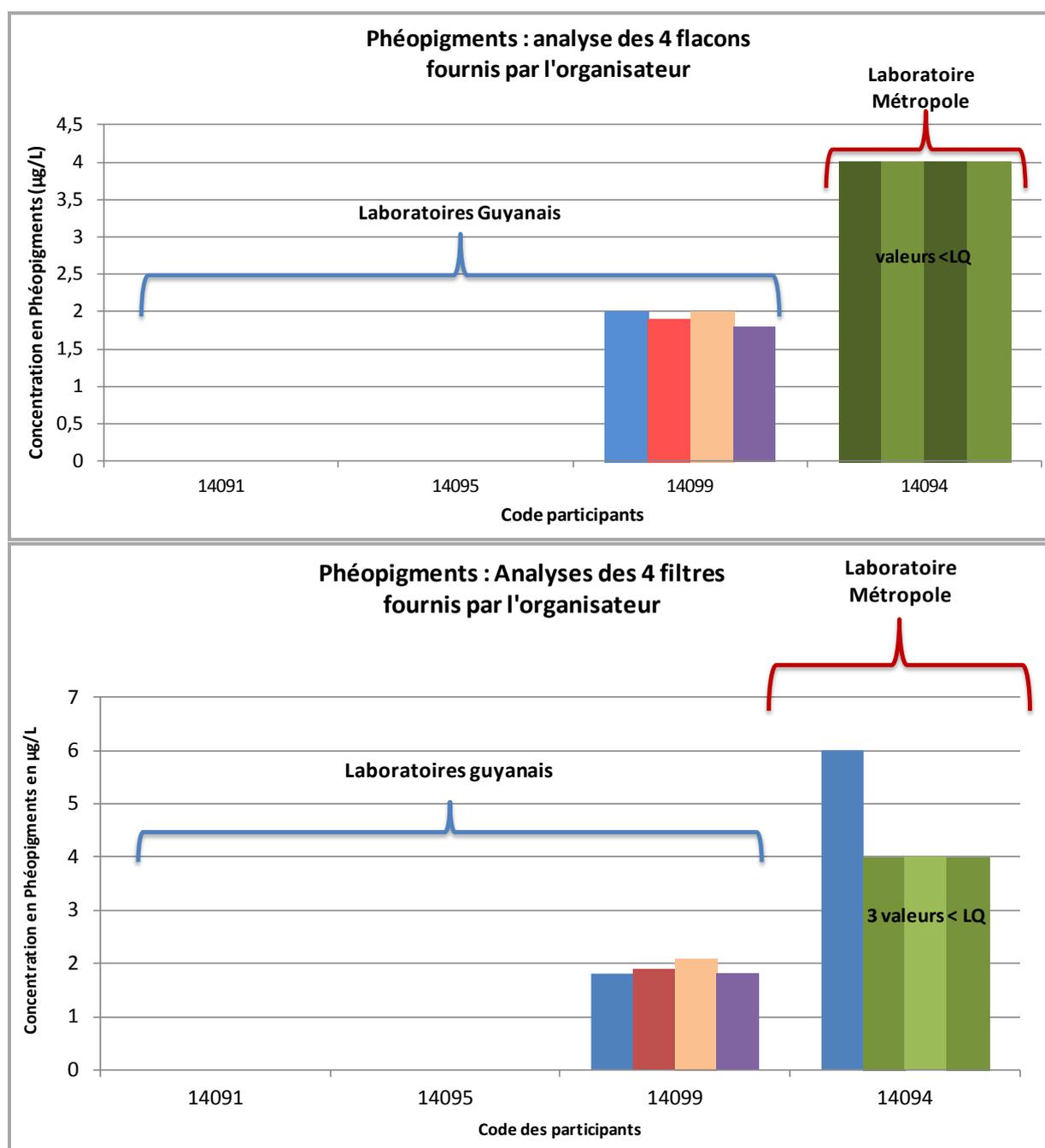


Figure 14 : Phéopigments - Résultats des participants pour les eaux 1, 2 (haut) et les filtres (bas)

Un seul laboratoire en Guyane réalise localement la mesure des phéopigments. Il s'agit du laboratoire 14099. Il a retrouvé les mêmes concentrations en phéopigments, quel que soit le support analysé : eau ou filtre.

Quant au laboratoire de métropole, il rend la majorité de ses valeurs inférieures à la limite de quantification (LQ). Lors du rendu des résultats, il a été précisé que sa LQ est de 1 µg/L si 1 litre est filtré, mais au regard de la matrice à filtrer (présence de colloïdes), seulement 250 à 300 ml ont pu être filtrés d'où une augmentation de sa LQ à 4 µg/L.

Ces résultats ne permettent pas de conclure si le transport a eu un impact sur le paramètre phéopigments.

5 CONCLUSION

Cette comparaison interlaboratoire analytique organisée à l'issue des journées de sensibilisation en Guyane a rassemblé les 3 laboratoires locaux et un laboratoire de métropole.

Elle a porté sur les paramètres azotés (ammonium, nitrites, nitrates, azote Kjeldahl), les paramètres phosphorés (orthophosphates, phosphore total), les paramètres carbonés (DBO5, DCO, ST-DCO, COT), les MES, les métaux (fer, aluminium, manganèse), la chlorophylle a et les phéopigments.

Les objectifs de cette CIL étaient de vérifier :

- la performance des laboratoires locaux sur des matériaux d'essais réels sans l'impact expédition Métropole - Guyane
- l'impact de la conservation des échantillons durant le transport vers la Métropole pour les paramètres non conservatifs

Pour ce dernier point, les résultats des laboratoires locaux ont été comparés à ceux d'un laboratoire de Métropole.

Les constats observés, dans ce cas bien précis (faible nombre de participants, matrice faiblement concentrée en paramètres à rechercher), sont listés ci-dessous :

- les laboratoires guyanais ne sont pas agréés pour effectuer des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques, mais pour certains paramètres et laboratoires, les LQ annoncées sont en accord avec les LQ agrément (DBO5, DCO, MES, Azote Kjeldahl, nitrites, nitrates, chlorophylle a et phéopigments).
- les niveaux de concentration des matériaux d'essai Eau 1 et Eau 2 sont proches des limites de quantification des laboratoires participants, ce qui ne permet pas d'identifier l'impact lié au transport des échantillons vers la métropole pour de nombreux paramètres.
- la faible participation sur certains paramètres (DCO, ST_DCO, COT, chlorophylle a et phéopigments) ne permet pas de conclure pour ces paramètres.
- l'attribution d'un score n'a pas pu être réalisée, seule la comparaison des moyennes entre les différents participants a pu être étudiée.

- une bonne cohérence pour les deux matériaux d'essais Eau 1 et Eau 2 entre les résultats issus des laboratoires guyanais et le laboratoire de Métropole pour les paramètres suivants (ammonium, nitrates, orthophosphates, phosphore total, matières en suspension, manganèse). Toutefois, il faut garder à l'esprit que les flacons ont été remplis à ras bord afin de limiter les échanges, les modifications chimiques durant le transport jusqu'au laboratoire et qu'ils ont été transportés selon les préconisations d'AQUAREF¹¹ (réfrigération à $3\pm 2^{\circ}\text{C}$ pendant une nuit puis expédition en enceinte isotherme ayant la capacité de maintenir la température interne à $5\pm 3^{\circ}\text{C}$).

Dans le cas où les préconisations AQUAREF sont respectées (remplissage à ras bord, réfrigération à $3\pm 2^{\circ}\text{C}$ pendant une nuit et transport dans une enceinte dont la capacité interne de celle-ci est capable de maintenir une température interne de $5\pm 3^{\circ}\text{C}$), il semblerait dans ce cas bien précis (limité à un essai, à quelques participants et à quelques matrices) qu'il n'y ait pas d'impact significatif pour certains paramètres sur le résultat que l'échantillon soit analysé localement ou en Guyane.

Des essais complémentaires seront menés en 2015 afin de conforter ou non ces observations et d'élaborer des listes de substances considérées comme instables en fonction du délai de transport entre l'échantillonnage et le laboratoire.

¹¹ Module spécifique DOM- Transport et Acheminement des échantillons en provenance des DOM accessible sous http://www.aquaref.fr/system/files/MOD_DOM_V2_Version2012-2013.pdf