

RAPPORT D'ÉTUDE
N°DRC-09-102844-10024A

22/04/2010

**Essais interlaboratoires de caractérisation
du projet de norme ISO/DIS 28540 -HAP**

INERIS

maîtriser le risque |
pour un développement durable |

Essais interlaboratoires de caractérisation du projet de norme ISO/DIS 28540

Dosage des 16 HAP

Unité Chimie, Métrologie, Essais (CIME)
Pôle Caractérisation de l'environnement
Direction des Risques Chroniques

Client :

ONEMA, AQUAREF, participants à l'essai

Liste des personnes ayant participé à l'étude :

MP. Strub, B. Lepot (INERIS), F. Werres (IWW), G. Boom (RIVM), P. Van Zoonen (RIVM)

PRÉAMBULE

Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

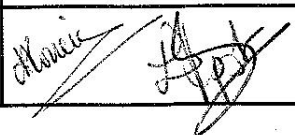
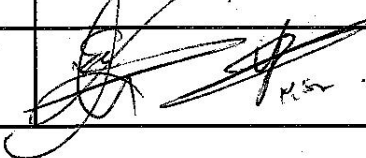

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Nathalie HOUEIX / Bénédicte LEHOT	Marie-Pierre STRUB / Eva LEOZ	Nicolas ALSAC
Qualité	Technicienne / Responsable d'affaires à l'Unité « Chimie, métrologie, essais » Direction des Risques Chroniques	Ingénieur « Mission Eau » / Responsable de l'Unité « Chimie, métrologie, essais » Direction des Risques Chroniques	Responsable du Pôle « Caractérisation de l'environnement » Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIÈRES

1. RESUME	6
2. GLOSSAIRE.....	7
3. OBJECTIF DE L'ESSAI	8
4. ORGANISATION GENERALE DE L'ESSAI	9
4.1 Organisation de l'essai.....	9
4.2 Matériaux d'essai	9
4.3 Participants	10
4.4 Présentation du projet de norme ISO/DIS 28540	11
4.5 Calendrier de l'essai.....	12
5. CONTROLE DES MATERIAUX D'ESSAI	13
5.1 Stabilité.....	13
5.2 Homogénéité.....	13
6. RESULTATS	14
6.1 Algorithmes statistiques	14
6.2 Participants ayant mis en œuvre l'extraction Liquide / Liquide.....	14
6.3 Participants ayant mis en œuvre l'extraction Solide/liquide.....	20
6.4 Etude statistique de la population sans distinction de méthode d'extraction.....	23
6.5 Comparaison entre mode d'extraction liquide/liquide et les 2 modes solide/liquide et liquide/liquide	30
7. CONCLUSIONS	35
8. LISTE DES ANNEXES.....	36

1. RESUME

Un essai interlaboratoires (EIL) a été organisé en mai 2009. Il a porté sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

Cet essai avait pour objectif de valider le projet de norme ISO/DIS 28540 en vue d'une publication par l'ISO TC 147. Les performances et le domaine d'application du projet de norme ont été caractérisés. Deux types d'extraction (Liquide/Liquide et Solide/Liquide) étaient proposés.

Cet essai interlaboratoires a été piloté au niveau européen par l'institut allemand IWW "Rheinisch-Westfaelisches Institut für Wasser", l'institut hollandais RIVM "the National Institut for Public Health and the Environment" et l'INERIS "Institut National de l'Environnement industriel et des RISques". L'institut hollandais RIVM a centralisé les inscriptions ; l'institut allemand IWW a réalisé le suivi de l'homogénéité et de la stabilité des matériaux d'essai et l'INERIS a préparé, distribué les matériaux d'essai et réalisé l'interprétation des données.

Les participants inscrits (23 laboratoires) ont reçu 3 types de matériaux d'essai préparés à partir :

- d'une eau naturelle (eau de rivière), dopée par l'ensemble des 16 HAP,
- d'une eau souterraine, dopée par l'ensemble des 16 HAP,
- d'une eau résiduaire de sortie de station dopée par l'ensemble des 16 HAP.

A ceux-ci, l'organisateur a joint une solution étalon à mettre en œuvre sans préparation pour vérifier les caractéristiques de performance du système analytique de chaque laboratoire.

Les principaux enseignements de cet essai interlaboratoires sont les suivants :

- l'extraction solide / liquide n'a pu être validée en raison du peu de données,
- la norme n'a pu être validée dans sa globalité : les résultats sur l'eau résiduaire n'ont pas été jugés suffisamment reproductibles,
- la norme ISO/FDIS 28540 sera proposée au vote des membres de l'ISO au premier semestre 2010, pour publication en fin d'année. Elle répond à l'évolution technique en termes d'équipement de laboratoires (prise en compte de la GC-MS). Ses performances en termes de LQ restent néanmoins en deçà de la norme ISO 17993¹ (HPLC/Fluo) et insuffisantes pour l'application réglementaire de la DCE dans le cadre de la directive QA/QC².

Mots clés : essai interlaboratoires, HAP, hydrocarbures aromatiques polycycliques, homogénéité, justesse, limite de quantification, matériau d'essai, répétabilité, test de Cochran, test de Grubbs, norme ISO 28540, validation

¹ ISO 17993 : Qualité de l'eau — Dosage de 15 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'eau par HPLC avec détection par fluorescence après extraction liquide-liquide

² DIRECTIVE 2009/90/CE DE LA COMMISSION du 31 juillet 2009 établissant, conformément à la directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil, des spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des eaux

2. GLOSSAIRE

AFNOR	: Association Française de Normalisation
CG	: Chromatographie en phase Gazeuse
CVR	: Coefficient de variation de la reproductibilité
CVrép	: Coefficient de variation de la répétabilité moyen
DCE	: Directive Cadre sur l'Eau
EIL	: Essai Interlaboratoires : opération technique qui consiste à déterminer la concentration d'un échantillon, selon un mode opératoire spécifié au moyen de comparaisons entre différents laboratoires
HAP	: Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
ISO	: International Standard Organisation
LQ	: Limite de Quantification : valeur au-dessous de laquelle il n'est pas possible de quantifier avec une incertitude spécifiée
MS	: Spectrométrie de Masse
NQ	: Norme de Qualité
SC	: Sub-Committee (sous-commission)
SPEEDISK	: extraction solide/liquide à l'aide de disques adsorbants
TC	: Technical Committee (de l'ISO) (commission technique)
WG	: Working Group (groupe de travail)

3. OBJECTIF DE L'ESSAI

La publication par l'ISO TC 147 d'une norme internationale d'essais est soumise à la réalisation préalable d'un essai interlaboratoires de caractérisation de performances de la méthode concernée, dans son domaine d'application. L'organisation de tels essais est toujours délicate, en raison de l'aspect organisationnel attaché, mais aussi en raison du coût d'une telle opération. C'est néanmoins la condition *sine qua non* d'une évaluation de l'adéquation de la méthode avant sa prescription dans un cadre réglementaire, comme par exemple celui de la surveillance de la contamination des masses d'eau par les polluants.

Dans l'optique de contribuer à l'émergence d'une telle méthode, cet essai interlaboratoires est piloté par l'institut allemand IWW "Rheinisch-Westfaelisches Institut für Wasser", l'institut hollandais RIVM "the National Institut for Public Health and the Environment" et l'INERIS "Institut National de l'Environnement industriel et des RISques". Il est destiné à valider le projet de norme ISO/DIS 28540 pour lequel deux types d'extractions sont proposés (Liquide/Liquide et Solide/Liquide).

Il s'adresse à tous les laboratoires européens. L'inscription est centralisée par l'institut Hollandais RIVM, le suivi des matériaux d'essais sur l'aspect homogénéité et stabilité est réalisé par l'institut allemand IWW et la préparation, la distribution des matériaux d'essais et l'exploitation des données sont gérés par l'INERIS. L'interprétation a été préparée par l'INERIS et soumise au consensus de l'ISO/TC 147/SC2/WG19.

4. ORGANISATION GENERALE DE L'ESSAI

4.1 ORGANISATION DE L'ESSAI

L'essai doit permettre l'évaluation de la méthode dans son domaine d'application, c'est à dire :

- dans des matrices couvrant les eaux souterraines, les eaux potables, les eaux de surface et les eaux résiduaires,
- pour des concentrations supérieures à 0,005 µg/L pour les eaux souterraines et supérieures à 0,01 µg/L pour les eaux de surface et les eaux résiduaires.

Les matériaux d'essais doivent donc être représentatifs de ces matrices-concentrations, être suffisamment homogènes pour ne pas biaiser les résultats de l'analyse par un ensemble de laboratoires, et être suffisamment stables pour permettre l'analyse par chacun dans un laps de temps raisonnable correspondant aux pratiques que l'on pourra observer dans l'application usuelle des méthodes. Les données collectées doivent être suffisamment nombreuses pour permettre un traitement statistique conforme à la norme ISO 13528.

Ceci a conduit à la sélection :

- d'une solution étalon destinée à vérifier la performance du processus analytique de chaque participant,
- de 3 matériaux d'essais dopés à des niveaux de concentrations différents et,
- au recrutement des participants par les voies les plus larges possibles.

4.2 MATERIAUX D'ESSAI

L'institut allemand IWW, l'institut hollandais RIVM et l'institut français INERIS ont défini conjointement les matériaux d'essais. L'étude préalable menée en février 2009 (Annexe 1) a permis de déterminer les meilleures conditions opératoires (niveau de concentration, type de matrice). Il a été décidé d'envoyer une solution étalon ainsi que trois matrices différentes : une eau souterraine, une eau de rivière et une eau résiduaire contenant 150 mg/L de MES. Les matrices d'essai sont :

- une matrice d'essai référencée 09/102844 C et 09/102844 D. Ces deux matériaux identiques sont préparés à partir d'une **eau souterraine**. L'eau choisie est l'eau EVIAN dopée à environ 10 ng/L en chaque HAP,
- une matrice d'essai référencée 09/102844 E et 09/102844 F. Ces deux matériaux identiques sont préparés à partir d'une **eau de rivière**, en l'occurrence l'Oise, dopée à environ 45 ng/L en chaque HAP,
- une matrice d'essai référencée 09/102844 G et 09/102844 H. Ces deux matériaux identiques sont préparés à partir d'une boue de station d'épuration mixte dopée à environ 100 ng/L en HAP et d'une **eau résiduaire** de sortie de station d'épuration.

Les valeurs cibles pour chaque paramètre et chaque type de matrice sont présentées dans le Tableau 1. La caractérisation des matrices est présentée en annexe 1.

Aucun traitement préalable des eaux n'a été fait, ni addition de stabilisant, ni filtration. Chaque laboratoire a reçu une notice explicative ainsi que le projet de norme ISO/DIS 28540.

Tableau 1 : Valeurs cibles des matériaux d'essais par paramètre

Paramètres	Solution Etalon en ng/mL	Eau souterraine en ng/L	Eau de rivière en ng/L	Eau résiduaire contenant 150 mg/L de MES en ng/L
Acénaphène	25,3	10,1	44,5	97,5
Acénaphylène	25,3	10,1	44,5	97,5
Anthracène	25,4	10,1	44,6	97,8
Benzo [a] anthracène	26,2	10,5	46,1	101,0
Benzo [a] pyrène	24,8	9,9	43,6	95,5
Benzo [b] fluoranthène	25,3	10,1	44,5	97,6
Benzo [g,h,i] pérylène	25,7	10,3	45,2	99,1
Benzo [k] fluoranthène	25,4	10,2	44,8	98,2
Chrysène	25,4	10,1	44,6	97,9
Dibenzo [a,h] anthracène	25,6	10,3	45,1	98,9
Fluoranthène	24,9	10,0	43,8	96,1
Fluorène	25,2	10,1	44,4	97,4
Indéno [1,2,3-c,d] pyrène	26,3	10,5	46,2	101,3
Naphtalène	25,8	10,3	45,5	99,7
Phénanthrène	25,2	10,1	44,4	97,4
Pyrène	25,4	10,2	44,7	98,1

4.3 PARTICIPANTS

L'essai interlaboratoires de caractérisation de performances a été annoncé par le canal des commissions de normalisation concernées, ainsi qu'au travers des réseaux de l'INERIS.

23 laboratoires se sont inscrits, 7 français, 11 européens et 5 extra-européens.

Lors de l'essai en lui-même, 20 laboratoires ont restitué des résultats. La répartition des laboratoires, ayant réellement participé à l'essai, est présentée en Figure 1.

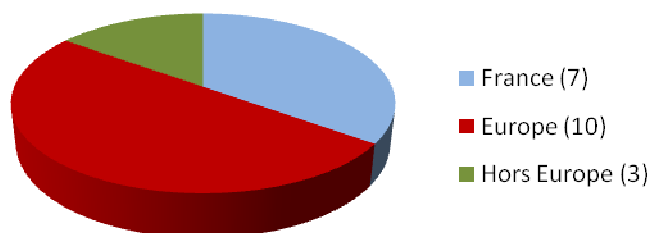


Figure 1 : Laboratoires ayant participé à l'essai ISO/DIS 28540

4.4 PRESENTATION DU PROJET DE NORME ISO/DIS 28540

Le projet de norme internationale ISO/DIS 28540 est une méthode pour la détermination des 16 HAP couvrant des eaux allant des eaux de consommation jusqu'aux eaux résiduaires. Son principe repose sur une extraction suivie d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse avec une détection par spectrométrie de masse. Deux méthodes d'extraction sont proposées : l'extraction liquide/liquide et l'extraction solide/liquide (ou speedisk) avec des conditions spécifiques à respecter (4.4.1 et 4.4.2).

Devant le choix possible laissé par cette norme, lors des inscriptions, les laboratoires devaient stipuler la méthode d'extraction qu'ils allaient mettre en œuvre. Les informations reçues étaient : 7 laboratoires mettant en œuvre l'extraction solide/liquide, 17 laboratoires mettant en œuvre l'extraction liquide/liquide dont 4 réalisant les deux modes d'extraction. Au moment de l'essai, la répartition s'est avérée différente (Figure 2).

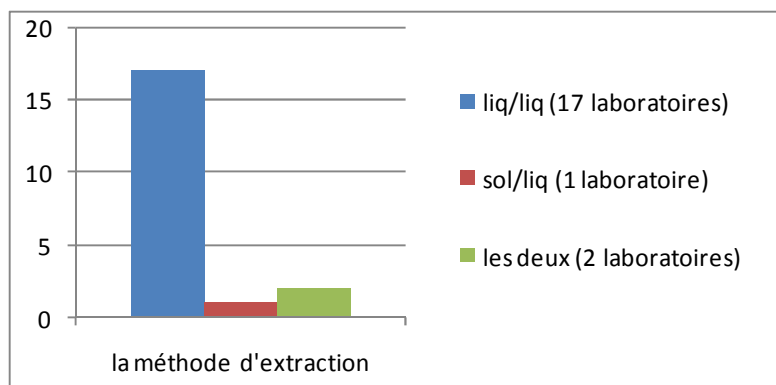


Figure 2 : Méthode d'extraction mise en œuvre durant l'essai

4.4.1 METHODE D'EXTRACTION SPEEDISK

La méthode d'extraction solide/liquide peut être utilisée sur des échantillons contenant jusqu'à 1 000 mg/L de matières en suspension. Elle est réalisée à l'aide de disques adsorbants.

4.4.2 METHODE D'EXTRACTION LIQUIDE/LIQUIDE

La méthode d'extraction liquide/liquide est utilisée seulement pour des échantillons contenant moins de 150 mg/L de matières en suspension.

4.5 CALENDRIER DE L'ESSAI

Les contraintes liées au cycle de normalisation en cours ainsi qu'aux financements associés ont imposé la réalisation des phases techniques de l'essai au cours de l'année 2009. Une consolidation des résultats avant août 2009 a été prévue pour la validation de ceux-ci par l'ISO (qui a en charge la norme ISO/DIS 28540), au cours de sa session de septembre 2009.

Le premier trimestre 2009 a donc été consacré aux études de faisabilité, et à la préparation matérielle et documentaire de l'essai.

L'inscription a été centralisée par l'institut Hollandais RIVM. L'INERIS a été chargé de la fabrication et de l'expédition des matériaux d'essais. Ils ont été préparés le 11 mai, puis envoyés aux laboratoires le jour même. Le suivi des matériaux d'essais (homogénéité et stabilité) a été réalisé par l'institut allemand IWW en même temps que l'analyse par les participants.

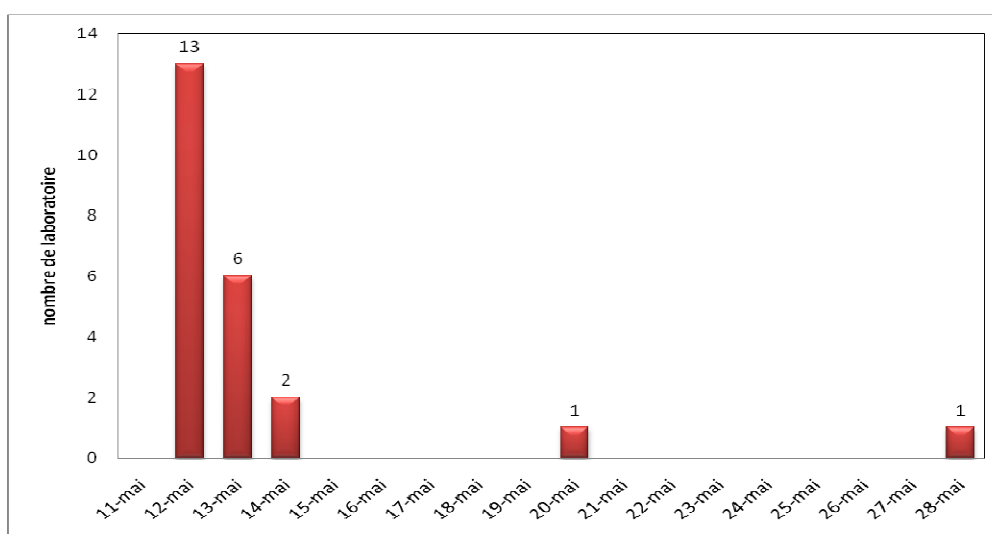


Figure 3 : Date de réception des matériaux d'essai

Deux laboratoires internationaux ont reçu les matériaux d'essai avec quelques jours de retard. Les colis ont été contrôlés par la douane et n'ont pu être livrés à temps. Le laboratoire (9118) ayant reçu les matériaux d'essais le 28 mai n'a pas rendu de données. Le laboratoire (9129) dont les matériaux d'essais ont été réceptionnés le 20 mai n'a pas été écarté avant le traitement statistique car ses valeurs étaient cohérentes avec celles des autres participants.

Un logiciel de saisie, développé par l'INERIS, a permis aux participants de soumettre directement leurs données dans la base dédiée à l'essai, jusqu'au 19 juin 2009. Les traitements statistiques (annexe 2) des résultats ont été réalisés au cours de l'été, et les résultats présentés lors de la réunion de l'ISO TC 147 /SC de septembre 2009.

5. CONTROLE DES MATERIAUX D'ESSAI

Les contrôles « stabilité et homogénéité » ont été réalisés par l'IWW en respectant la procédure INERIS stipulée dans l'annexe 2 (§1).

5.1 STABILITE

Les études de stabilité réalisées sur les matériaux d'essais HAP lors d'essais interlaboratoires antérieurs montrent que les valeurs visées sont stables sur une durée au moins égale au délai d'analyse préconisé.

5.2 HOMOGENEITE

L'homogénéité des matériaux d'essais a été contrôlée afin que la variance inter-échantillon ne biaise pas l'interprétation des résultats (Annexe 2).

Les résultats regroupés dans le Tableau 2 démontrent l'aptitude à l'emploi des matériaux d'essai.

Tableau 2 : Homogénéité des matériaux d'essai reconstitués

Substances HAP	Essai HAP Solution étalon	Essai HAP Eau Souterraine	Essai HAP Eau de rivière	Essai HAP Eau résiduaire
Acénaphène	OK	OK	OK	OK
Acénaphthylène	OK	OK	OK	OK
Anthracène	OK	OK	OK	OK
Benzo [a] anthracène	OK	OK	OK	OK
Benzo [a] pyrène	OK	OK	OK	OK
Benzo [b] fluoranthène	OK	OK	OK	OK
Benzo [g,h,i] pérylène	OK	OK	OK	OK
Benzo [k] fluoranthène	OK	OK	OK	OK
Chrysène	pas OK *	OK	OK	OK
Dibenzo [a,h] anthracène	OK	OK	OK	OK
Fluoranthène	OK	OK	OK	OK
Fluorène	OK	OK	OK	OK
Indéno [1,2,3-cd] pyrène	OK	OK	OK	OK
Naphtalène	OK	OK	OK	OK
Phénanthrène	OK	OK	OK	OK
Pyrène	OK	OK	OK	OK

* substance pour laquelle le matériau d'essai n'est pas homogène selon les critères définis ci-dessus.

La solution étalon ne satisfait pas au critère d'homogénéité pour le paramètre chrysène. Devant les résultats observés pour l'ensemble des substances, la non-homogénéité limitée au chrysène est difficilement explicable, et ne remet pas en cause l'adéquation du matériau d'essai.

6. RESULTATS

6.1 ALGORITHMES STATISTIQUES

L'INERIS a choisi de déterminer les valeurs de référence des matériaux d'essais (moyenne et écart-type pour chaque substance testée) à partir des résultats obtenus par l'ensemble des laboratoires participant à l'essai en s'appuyant sur la norme NF ISO 5725-2 après élimination des valeurs aberrantes (tests de Cochran et Grubbs).

Pour information, les Z-score ont été déterminés et sont fournis en annexe 3. Le but de l'exercice reste bien de valider le projet de norme et d'établir les caractéristiques des méthodes analytiques et non de vérifier l'aptitude des participants.

Les algorithmes statistiques sont décrits dans l'annexe 2 (§2).

6.2 PARTICIPANTS AYANT MIS EN ŒUVRE L'EXTRACTION LIQUIDE / LIQUIDE

19 participants ont rendu des résultats selon le protocole d'extraction « Liquide/Liquide ».

6.2.1 RESULTATS DES LABORATOIRES AVANT TRAITEMENT STATISTIQUE

Les tableaux (Tableau 3, Tableau 4, Tableau 5) ci-dessous indiquent pour chaque substance, la valeur de dopage, la moyenne, l'écart-type général, les écarts-types interlaboratoires et de reproductibilité pour l'ensemble des résultats des laboratoires et des matrices avant traitement statistique.

- Eau souterraine :

Tableau 3 : Résultats bruts obtenus sur le matériau d'essai « Eau souterraine »
(extraction Liquide/Liquide)

<i>Substances ou Paramètres</i>	<i>Valeur de dopage en ng/L</i>	<i>Moyenne Population en ng/L</i>	<i>Ecart-type Population en ng/L</i>	<i>CV_R en %</i>	<i>CV_{rép} en %</i>	<i>Nombre de labos avec mesures</i>	<i>Ecart-type interlaboratoire S_L en ng/L</i>	<i>Ecart-type de reproductibilité S_R en ng/L</i>
Acénaphène	10,1	11,90	7,79	65,5%	10,9%	18	6,75	9,78
Acénaphylène	10,1	10,33	9,57	92,6%	6,6%	18	9,56	9,60
Anthracène	10,1	11,51	10,66	92,6%	8,6%	18	10,67	10,90
Benzo_[a]_anthracène	10,5	15,88	26,85	169,0%	6,5%	19	27,28	27,32
Benzo_[a]_pyrène	9,9	21,19	47,06	222,1%	8,5%	19	48,26	48,32
Benzo_[b]_fluoranthène	10,2	18,99	34,87	183,6%	10,3%	19	35,73	35,76
Benzo_[g,h,i]_pérylène	10,3	21,96	50,36	229,4%	11,1%	19	51,63	51,86
Benzo_[k]_fluoranthène	10,2	15,99	25,25	157,9%	9,4%	19	25,89	25,92
Chrysène	10,1	16,54	25,22	152,4%	11,5%	19	25,80	25,87
Dibenzo_[a,h]_anthracène	10,3	104,31	364,51	349,4%	24,1%	19	0*	758,94
Fluoranthène	10,0	17,87	20,43	114,3%	7,9%	18	20,20	21,08
Fluorène	10,1	10,66	4,89	45,9%	7,7%	18	4,86	4,99
Indéno_[1,2,3-c,d]_pyrène	10,5	21,68	47,89	220,9%	11,9%	19	49,11	49,27
Naphtalène	10,3	20,03	21,98	109,7%	13,5%	19	21,26	24,81
Phénanthrène	10,1	16,97	23,38	137,8%	8,4%	18	23,12	24,12
Pyrène	10,2	18,55	23,54	126,9%	8,8%	19	23,66	23,95

* Valeur négative de S_L², on prend par convention S_L = 0 (ISO 5725-2, § 7.4.5.4)

- Eau de rivière :

Tableau 4 : Résultats bruts obtenus sur le matériau d'essai « Eau de rivière »
(Extraction Liquide/Liquide)

<i>Substances ou Paramètres</i>	<i>Valeur de dopage en ng/L</i>	<i>Moyenne Population en ng/L</i>	<i>Ecart-type Population en ng/L</i>	<i>CV_R en %</i>	<i>CV_{rép} en %</i>	<i>Nombre de labos avec mesures</i>	<i>Ecart-type interlaboratoire S_L en ng/L</i>	<i>Ecart-type de reproductibilité S_R en ng/L</i>
Acénaphène	44,5	29,54	13,47	45,6%	5,5%	18	13,62	13,81
Acénaphylène	44,5	28,07	13,96	49,7%	8,8%	19	13,25	13,88
Anthracène	44,6	30,00	15,72	52,4%	10,0%	18	15,64	15,94
Benzo_[a]_anthracène	46,1	33,64	23,52	69,9%	9,0%	19	23,17	24,21
Benzo_[a]_pyrène	43,6	35,32	27,10	76,7%	13,2%	19	25,88	31,48
Benzo_[b]_fluoranthène	44,5	39,56	25,20	63,7%	11,8%	19	24,66	27,99
Benzo_[g,h,i]_pérylène	45,2	32,80	25,89	78,9%	16,2%	19	24,66	30,92
Benzo_[k]_fluoranthène	44,8	29,49	16,75	56,8%	10,3%	19	16,36	18,36
Chrysène	44,6	33,90	18,28	53,9%	10,3%	19	17,20	19,44
Dibenzo_[a,h]_anthracène	45,1	27,92	17,83	63,9%	14,6%	19	17,89	19,10
Fluoranthène	43,8	42,46	23,50	55,3%	8,6%	18	23,33	24,00
Fluorène	44,4	31,73	13,85	43,7%	7,3%	18	13,81	14,00
Indéno_[1,2,3-c,d]_pyrène	46,2	29,59	22,85	77,2%	14,9%	19	22,12	26,46
Naphtalène	45,5	31,78	22,25	70,0%	7,6%	19	22,24	22,41
Phénanthrène	44,4	37,13	26,69	71,9%	8,7%	18	26,64	27,53
Pyrène	44,7	42,85	19,47	45,4%	10,0%	19	18,74	20,51

- Eau résiduaire :

Tableau 5 : Résultats bruts obtenus sur le matériau d'essai « Eau résiduaire »
(Extraction Liquide/Liquide)

Substances ou Paramètres	Valeur de dopage en ng/L	Moyenne Population en ng/L	Ecart-type Population en ng/L	CV_R en %	CV_{rép} en %	Nombre de labos avec mesures	Ecart-type interlaboratoire S_L en ng/L	Ecart-type de reproductibilité S_R en ng/L
Acénaphène	97,5	59,05	30,35	51,4%	9,0%	18	28,22	29,05
Acénaphylène	97,5	47,52	32,91	69,2%	9,8%	18	32,79	33,23
Anthracène	97,8	53,56	37,27	69,6%	11,8%	18	37,25	37,89
Benzo_[a]_anthracène	101,1	63,63	47,32	74,4%	16,1%	18	47,16	48,35
Benzo_[a]_pyrène	95,5	61,15	52,83	86,4%	17,9%	17	52,66	55,23
Benzo_[b]_fluoranthène	97,6	76,77	59,53	77,5%	16,2%	17	59,62	60,81
Benzo_[g,h,i]_pérylène	99,1	57,46	44,02	76,6%	17,0%	16	43,63	46,13
Benzo_[k]_fluoranthène	98,2	52,13	40,19	77,1%	15,1%	17	40,23	40,95
Chrysène	97,9	64,15	49,74	77,5%	18,2%	18	49,47	51,21
Dibenzo_[a,h]_anthracène	98,9	39,89	27,73	69,5%	18,9%	17	27,76	29,19
Fluoranthène	96,1	97,93	77,15	78,8%	13,5%	18	76,68	78,53
Fluorène	97,4	73,39	37,77	51,5%	10,8%	18	37,46	38,67
Indéno_[1,2,3-c,d]_pyrène	101,3	57,84	46,01	79,6%	17,5%	16	46,22	47,35
Naphtalène	99,7	43,21	25,25	58,4%	10,8%	17	23,20	30,58
Phénanthrène	97,4	106,29	73,69	69,3%	12,1%	18	73,27	74,93
Pyrène	98,1	89,34	62,79	70,3%	14,6%	18	62,01	65,07

6.2.2 RESULTATS DES LABORATOIRES APRES TRAITEMENT STATISTIQUE

Les tableaux (Tableau 6, Tableau 7, Tableau 8) indiquent pour chaque substance, la valeur de dopage, la moyenne, l'écart-type, les écarts-types interlaboratoires et de reproductibilité après traitement statistique selon la norme NF ISO 5725-2. Les valeurs de référence sont obtenues après élimination des laboratoires, par experts, de la population ayant remis des valeurs seuil < LQ et élimination des valeurs aberrantes par les tests de Cochran et de Grubbs.

- Eau souterraine :

Tableau 6 : Valeurs statistiques après tests d'écart sur le matériau d'essai « Eau souterraine »
(Extraction Liquide/Liquide)

Substances ou Paramètres	Valeur de dopage en ng/L	moyenne de référence en ng/L	Ecart-type de référence en ng/L	CV_R en %	CV_{rép} en %	Nombre de labos exclus	Nombre de labos hors aberrants	Ecart-type interlaboratoire S_L en ng/L	Ecart-type de reproductibilité S_R en ng/L
Acénaphène	10,1	11,77	5,11	43,4%	7,6%	3	15	4,54	4,68
Acénaphylène	10,1	9,30	3,14	33,7%	7,4%	6	12	3,11	3,21
Anthracène	10,1	8,60	3,20	37,1%	8,3%	4	14	3,19	3,32
Benzo_[a]_anthracène	10,5	8,83	3,97	44,9%	5,2%	6	13	3,67	3,72
Benzo_[a]_pyrène	9,9	8,66	3,29	38,0%	7,6%	5	14	3,33	3,43
Benzo_[b]_fluoranthène	10,2	8,82	2,32	26,3%	11,2%	4	15	2,27	2,47
Benzo_[g,h,i]_pérylène	10,3	8,58	2,14	24,9%	13,2%	4	15	2,10	2,38
Benzo_[k]_fluoranthène	10,2	8,90	2,30	25,9%	8,7%	4	15	2,30	2,45
Chrysène	10,1	9,70	3,57	36,8%	7,2%	5	14	3,60	3,68
Dibenzo_[a,h]_anthracène	10,3	8,30	2,45	29,5%	14,0%	6	13	2,39	2,69
Fluoranthène	10,0	10,54	3,20	30,4%	7,7%	5	13	3,16	3,31
Fluorène	10,1	10,81	3,31	30,6%	8,5%	3	15	3,27	3,42
Indéno_[1,2,3-c,d]_pyrène	10,5	8,08	2,62	32,4%	12,8%	5	14	2,61	2,81
Naphtalène	10,3	12,06	4,81	39,9%	10,6%	4	15	4,84	5,04
Phénanthrène	10,1	12,29	7,25	58,9%	7,3%	4	14	7,24	7,28
Pyrène	10,2	9,66	3,09	32,0%	7,4%	5	14	2,88	2,99

- Eau de rivière :

Tableau 7 : Valeurs statistiques après tests d'écart sur le matériau d'essai « Eau de rivière »
(Extraction Liquide/Liquide)

Substances ou Paramètres	Valeur de dopage en ng/L	Moyenne de référence en ng/L	Ecart- type de référence en ng/L	CV_R en %	CV_{rép} en %	Nombre de labos exclus	Nombre de labos hors aberrants	Ecart-type interlaboratoire S_L en ng/L	Ecart-type de reproductibilité S_R en ng/L
Acénaphène	44,5	30,74	12,73	41,4%	5,0%	2	16	12,90	13,03
Acénaphylène	44,5	26,51	13,52	51,0%	6,8%	4	15	12,81	12,87
Anthracène	44,6	28,31	14,42	50,9%	9,9%	1	17	14,37	14,59
Benzo_[a]_anthracène	46,1	27,19	13,56	49,9%	6,5%	3	16	13,087	13,23
Benzo_[a]_pyrène	43,6	30,33	13,88	45,8%	8,2%	2	17	14,02	14,26
Benzo_[b]_fluoranthène	44,5	34,04	13,79	40,5%	6,9%	3	16	13,78	14,13
Benzo_[g,h,i]_pérylène	45,2	26,85	9,56	35,6%	8,3%	3	16	9,87	10,20
Benzo_[k]_fluoranthène	44,8	23,63	7,94	33,6%	5,4%	4	15	7,83	7,99
Chrysène	44,6	30,33	15,14	49,9%	7,1%	2	17	14,49	14,71
Dibenzo_[a,h]_anthracène	45,1	24,58	10,18	41,4%	10,7%	2	17	10,30	10,68
Fluoranthène	43,8	35,59	12,46	35,0%	7,9%	2	16	12,36	12,75
Fluorène	44,4	31,37	14,19	45,2%	6,9%	1	17	14,16	14,30
Indéno_[1,2,3-c,d]_pyrène	46,2	25,69	11,96	46,6%	7,5%	3	16	12,14	12,33
Naphtalène	45,5	27,54	15,87	57,6%	6,7%	2	17	15,81	15,92
Phénanthrène	44,4	30,17	16,83	55,8%	5,6%	5	13	16,82	16,87
Pyrène	44,7	38,58	14,38	37,3%	7,6%	2	17	13,86	14,37

- Eau résiduaire :

Tableau 8 : Valeurs statistiques après tests d'écart sur le matériau d'essai « Eau résiduaire »
(Extraction Liquide/Liquide)

Substances ou Paramètres	Valeur de dopage en ng/L	moyenne de référence en ng/L	Ecart-type de référence en ng/L	CV_R en %	CV_{rép} en %	Nombre de labos exclus	Nombre de labos hors aberrants	Ecart-type interlaboratoire S_L en ng/L	Ecart-type de reproductibilité S_R en ng/L
Acénaphène	97,5	56,13	26,70	47,6%	7,4%	2	16	26,62	26,93
Acénaphthylène	97,5	39,92	14,28	35,8%	10,9%	3	15	14,04	14,97
Anthracène	97,8	48,25	29,95	62,1%	7,6%	3	15	29,91	30,10
Benzo_[a]_anthracène	101,1	70,53	46,93	66,5%	10,1%	5	13	46,84	47,20
Benzo_[a]_pyrène	95,5	58,59	40,82	69,7%	10,1%	5	12	40,75	41,05
Benzo_[b]_fluoranthène	97,6	82,41	56,72	68,8%	10,3%	5	12	56,65	06,94
Benzo_[g,h,i]_pérylène	99,1	62,73	44,00	70,1%	10,0%	5	11	43,91	44,27
Benzo_[k]_fluoranthène	98,2	57,47	40,63	70,7%	15,5%	3	14	40,56	41,07
Chrysène	97,9	66,80	45,06	67,5%	11,9%	5	13	44,95	45,41
Dibenzo_[a,h]_anthracène	98,9	45,28	28,53	63,0%	12,9%	4	13	28,34	29,09
Fluoranthène	96,1	83,43	56,77	68,0%	10,0%	5	13	56,67	57,10
Fluorène	97,4	73,39	37,77	51,5%	10,8%	0	18	37,46	38,67
Indéno_[1,2,3-c,d]_pyrène	101,3	65,24	49,19	75,4%	9,9%	5	11	49,11	49,44
Naphtalène	99,7	35,11	11,34	32,3%	6,7%	2	15	11,26	11,59
Phénanthrène	97,4	79,09	50,94	64,4%	8,5%	5	13	50,88	51,12
Pyrène	98,1	87,04	56,94	65,4%	9,8%	4	14	56,82	57,33

La moyenne, l'écart-type de répétabilité et le z-score de chaque participant sont présentés en annexe 3 « Protocole Extraction Liquide/Liquide Matériaux d'essais : tableau Moyenne, écart-type de répétabilité et des Zscores des laboratoires ».

6.3 PARTICIPANTS AYANT MIS EN ŒUVRE L'EXTRACTION SOLIDE/LIQUIDE

Seuls trois participants ont mis en œuvre cette méthode, ce qui est insuffisant pour procéder à un traitement statistique dédié. Pour information, les tableaux (Tableau 9, Tableau 10, Tableau 11) présentent pour chaque substance, la valeur de dopage, la moyenne, l'écart-type, le coefficient de variation de la reproductibilité CV_R et de la répétabilité $CV_{rép}$ pour l'ensemble des résultats des laboratoires et des matrices.

- Eau souterraine :

Tableau 9 : Résultats bruts sur le matériau d'essai « Eau souterraine »
(extraction solide/liquide)

<i>Substances ou Paramètres</i>	<i>Valeur de dopage en ng/L</i>	<i>Moyenne Population en ng/L</i>	<i>Ecart-type Population en ng/L</i>	<i>CV_R en %</i>	<i>$CV_{rép}$ en %</i>	<i>Nombre de labos avec mesures</i>	<i>Ecart-type interlaboratoire S_L en ng/L</i>	<i>Ecart-type de reproductibilité S_R en ng/L</i>
Acénaphène	10,1	8,39	7,18	85,6%	4,5%	3	7,17	7,20
Acénaphylène	10,1	8,13	7,07	87,0%	3,0%	3	7,07	7,08
Anthracène	10,1	7,55	6,37	84,3%	11,6%	3	6,36	6,38
Benzo_[a]_anthracène	10,5	8,38	6,69	79,8%	37,2%	3	6,68	6,72
Benzo_[a]_pyrène	9,9	9,99	2,76	27,6%	9,7%	3	2,72	2,88
Benzo_[b]_fluoranthène	10,1	11,10	0,94	8,5%	7,8%	3	0,79	1,28
Benzo_[g,h,i]_pérylène	10,3	12,65	1,40	11,1%	7,5%	3	1,30	1,66
Benzo_[k]_fluoranthène	10,2	12,28	1,40	11,4%	12,3%	3	1,12	2,01
Chrysène	10,1	13,35	7,71	57,8%	8,9%	3	7,66	7,87
Dibenzo_[a,h]_anthracène	10,3	12,47	1,11	8,9%	7,0%	3	1,01	1,35
Fluoranthène	10,0	10,11	5,35	52,9%	12,4%	3	5,33	5,40
Fluorène	10,1	9,06	5,90	65,0%	10,0%	3	5,89	5,92
Indéno_[1,2,3-c,d]_pyrène	10,5	13,31	2,33	17,5%	4,9%	3	2,31	2,39
Naphtalène	10,3	18,11	5,77	31,8%	5,5%	3	5,75	5,83
Phénanthrène	10,1	10,05	5,66	56,3%	3,9%	3	5,65	5,67
Pyrène	10,2	13,25	0,88	6,7%	4,0%	3	0,83	1,01

- Eau de rivière :

Tableau 10 : Résultats bruts sur le matériau d'essai « Eau de rivière »
(extraction solide/liquide)

<i>Substances ou Paramètres</i>	<i>Valeur de dopage en ng/L</i>	<i>Moyenne Population en ng/L</i>	<i>Ecart-type Population en ng/L</i>	<i>CV_R en %</i>	<i>CV_{rép} en %</i>	<i>Nombre de labos avec mesures</i>	<i>Ecart-type interlaboratoire S_L en ng/L</i>	<i>Ecart-type de reproductibilité S_R en ng/L</i>
Acénaphène	44,5	22,11	19,06	86,2%	2,6%	3	19,06	19,09
Acénaphylène	44,5	27,24	21,25	78,0%	8,6%	3	21,25	21,27
Anthracène	44,6	23,47	18,33	78,1%	7,3%	3	18,32	18,35
Benzo_[a]_anthracène	46,1	34,81	14,06	40,4%	5,8%	3	14,01	14,18
Benzo_[a]_pyrène	43,6	54,73	7,63	13,9%	4,7%	3	7,52	7,96
Benzo_[b]_fluoranthène	44,5	57,83	2,50	4,3%	5,1%	3	1,97	3,65
Benzo_[g,h,i]_pérylène	45,2	67,17	22,35	33,3%	3,5%	3	22,32	22,43
Benzo_[k]_fluoranthène	44,8	52,71	14,53	27,6%	7,3%	3	14,39	14,97
Chrysène	44,6	40,15	11,51	28,7%	3,5%	3	11,49	11,57
Dibenzo_[a,h]_anthracène	45,1	56,22	15,52	27,6%	3,7%	3	15,49	15,62
Fluoranthène	43,8	36,89	11,01	29,8%	7,9%	3	10,91	11,28
Fluorène	44,4	24,83	19,35	77,9%	5,9%	3	19,34	19,40
Indéno_[1,2,3-c,d]_pyrène	46,2	66,94	30,86	46,1%	4,7%	3	30,82	30,96
Naphtalène	45,5	32,47	17,56	54,1%	5,5%	3	17,54	17,62
Phénanthrène	44,4	25,36	14,53	57,3%	5,3%	3	14,51	14,56
Pyrène	44,7	43,14	8,32	19,3%	6,5%	3	8,20	8,66

- Eau résiduaire :

Tableau 11 : Résultats bruts sur le matériau d'essai « Eau résiduaire »
(extraction solide/liquide)

<i>Substances ou Paramètres</i>	<i>Valeur de dopage en ng/L</i>	<i>Moyenne Population en ng/L</i>	<i>Ecart-type Population en ng/L</i>	<i>CV_R en %</i>	<i>CV_{rép} en %</i>	<i>Nombre de labos avec mesures</i>	<i>Ecart-type interlaboratoire S_L en ng/L</i>	<i>Ecart-type de reproductibilité S_R en ng/L</i>
Acénaphène	97,5	55,39	25,80	46,6%	6,2%	3	25.77	25.91
Acénaphylène	97,5	69,42	54,49	78,5%	12,9%	3	53.82	56.46
Anthracène	97,8	102,26	23,40	22,9%	6,9%	3	23.14	24.16
Benzo_[a]_anthracène	101,0	172,00	60,87	35,4%	4,6%	3	60.76	61.21
Benzo_[a]_pyrène	95,5	189,80	80,67	42,5%	5,9%	2	80.51	81.13
Benzo_[b]_fluoranthène	97,6	199,47	39,20	19,7%	3,3%	2	39.06	39.62
Benzo_[g,h,i]_pérylène	99,1	215,79	112,31	52,0%	3,3%	2	112.24	112.53
Benzo_[k]_fluoranthène	98,2	230,28	168,02	73,0%	2,2%	2	167.96	168.22
Chrysène	97,9	212,96	128,08	60,1%	4,7%	3	127.99	128.34
Dibenzo_[a,h]_anthracène	98,9	151,44	72,04	47,6%	8,8%	2	71.55	73.50
Fluoranthène	96,1	252,75	57,01	22,6%	5,1%	3	56.63	58.15
Fluorène	97,4	92,12	31,75	34,5%	10,6%	3	31.29	33.10
Indéno_[1,2,3-c,d]_pyrène	101,3	275,71	82,80	30,0%	11,4%	2	80.89	88.30
Naphtalène	99,7	32,88	33,38	101,5 %	3,6%	2	33.38	33.39
Phénanthrène	97,4	181,84	41,73	23,0%	9,8%	3	40.69	44.73
Pyrène	98,1	275,81	45,89	16,6%	3,6%	3	45.63	46.67

La moyenne, l'écart-type de répétabilité et le z-score de chaque participant et pour chaque matrice sont présentés en annexe 4.

Peu de participants ont réalisé une extraction solide / liquide, mais il est néanmoins possible de présenter une étude statistique sur la population, en englobant les résultats obtenus indifféremment par l'une ou l'autre méthode.

6.4 ETUDE STATISTIQUE DE LA POPULATION SANS DISTINCTION DE METHODE D'EXTRACTION

Deux participants ont mis en œuvre les 2 méthodes d'extraction proposées, ce qui explique un effectif de 22 données individuelles et 20 laboratoires.

6.4.1 RESULTATS DES LABORATOIRES AVANT TRAITEMENT STATISTIQUE

Les quatre tableaux ci-dessous (Tableau 12, Tableau 13, Tableau 14, Tableau 15) présentent pour chaque substance, la valeur de dopage, la moyenne, l'écart-type, le coefficient de variation de la reproductibilité et de la répétabilité, les écarts-types interlaboratoires et de reproductibilité avant le traitement statistique, pour les 3 matériaux d'essai et la solution étalon.

- Solution étalon :

Tableau 12 : Résultats bruts sur la « solution étalon »
(sans distinction de méthode d'extraction)

<i>Substances ou Paramètres</i>	<i>Valeur de dopage en ng/L</i>	<i>Moyenne Population en ng/L</i>	<i>Ecart-type Population en ng/L</i>	<i>CV_R en %</i>	<i>CV_{rép} en %</i>	<i>Nombre de labos avec mesures</i>	<i>Ecart-type inter-laboratoire S_L en ng/L</i>	<i>Ecart-type de reproductibilité S_R en ng/L</i>
Acénaphène	25300	30830	28512	92,5%	4,7%	22	21366	21429
Acénaphylène	25300	31321	28271	90,3%	5,3%	22	21148	21252
Anthracène	25400	29450	20207	68,6%	5,6%	22	15187	15334
Benzo_[a]_anthracène	26200	27172	9023	33,2%	5,7%	22	8116	8381
Benzo_[a]_pyrène	24800	27744	9219	33,2%	7,2%	22	8260	8742
Benzo_[b]_fluoranthène	25300	26668	8708	32,7%	6,1%	22	7830	8042
Benzo_[g,h,i]_pérylène	25700	27126	9049	33,4%	6,5%	22	8092	8309
Benzo_[k]_fluoranthène	25400	27166	8524	31,4%	6,0%	22	7531	7804
Chrysène	25400	27069	9277	34,3%	5,9%	22	8425	8677
Dibenzo_[a,h]_anthracène	25600	27575	7823	28,4%	4,5%	21	7706	7926
Fluoranthène	24900	26714	10284	38,5%	4,8%	22	8565	8687
Fluorène	25200	30715	27640	90,0%	4,6%	22	20613	20682
Indéno_[1,2,3-c,d]_pyrène	26300	26679	7330	27,5%	5,7%	21	7746	8045
Naphtalène	25800	30184	23039	76,3%	4,7%	22	17342	17431
Phénanthrène	25200	29400	19397	66,0%	6,0%	22	14751	14933
Pyrène	25400	27860	10241	36,8%	5,8%	22	8419	8699

- Eau souterraine :

Tableau 13 : Résultats bruts sur le matériau d'essai « eau souterraine »
(sans distinction de méthode d'extraction)

<i>Substances ou Paramètres</i>	<i>Valeur de dopage en ng/L</i>	<i>Moyenne Population en ng/L</i>	<i>Ecart-type Population en ng/L</i>	<i>CV_R en %</i>	<i>CV_{rép} en %</i>	<i>Nombre de labos avec mesures</i>	<i>Ecart-type interlaboratoire S_L en ng/L</i>	<i>Ecart-type de reproductibilité S_R en ng/L</i>
Acénaphène	10,1	11,37	7,65	67,3%	10,0%	21	6,74	9,38
Acénaphthylène	10,1	10,02	9,14	91,2%	6,0%	21	9,13	9,16
Anthracène	10,1	10,94	10,13	92,6%	9,0%	21	10,13	10,34
Benzo_[a]_anthracène	10,5	14,82	25,07	169,1%	10,7%	22	25,41	25,45
Benzo_[a]_pyrène	9,9	19,59	43,73	223,3%	8,6%	22	44,69	44,75
Benzo_[b]_fluoranthène	10,1	17,86	32,38	181,3%	10,0%	22	33,07	33,10
Benzo_[g,h,i]_pérylène	10,3	20,63	46,73	226,5%	10,6%	22	47,73	47,95
Benzo_[k]_fluoranthène	10,2	15,46	23,41	151,4%	9,8%	22	23,91	23,95
Chrysène	10,1	16,09	23,49	146,0%	11,1%	22	23,94	24,02
Dibenzo(a,h)anthracène	10,3	91,19	338,85	371,6%	21,7%	22	0 *	701,70
Fluoranthène	10,0	16,77	19,11	114,0%	8,6%	21	18,90	19,72
Fluorène	10,1	10,43	4,92	47,1%	8,1%	21	4,89	5,00
Indéno_[1,2,3-c,d]pyrène	10,5	20,48	44,43	216,9%	10,9%	22	45,39	45,54
Naphtalène	10,3	19,76	20,43	103,4%	12,5%	22	19,74	23,03
Phénanthrène	10,1	15,98	21,77	136,2%	7,8%	21	21,54	22,46
Pyrène	10,2	17,81	21,87	122,8%	8,2%	22	21,95	22,21

* Valeur négative de S_L², on prend par convention S_L = 0 (ISO 5725-2, § 7.4.5.4)

- Eau de rivière :

Tableau 14 : Résultats bruts sur le matériau d'essai « eau de rivière »
(sans distinction de méthode d'extraction)

<i>Substances ou Paramètres</i>	<i>Valeur de dopage en ng/L</i>	<i>Moyenne Population en ng/L</i>	<i>Ecart-type Population en ng/L</i>	<i>CV_R en %</i>	<i>CV_{rép} en %</i>	<i>Nombre de labos avec mesures</i>	<i>Ecart-type interlaboratoire S_L en ng/l</i>	<i>Ecart-type de reproductibilité S_R en ng/L</i>
Acénaphène	44,5	28,45	14,06	49,4%	5,1%	21	14,19	14,35
Acénaphylène	44,5	27,95	14,49	51,8%	8,8%	21	13,93	14,45
Anthracène	44,6	29,07	15,78	54,3%	9,7%	21	15,72	15,98
Benzo_[a]_anthracène	46,1	33,81	22,21	65,7%	8,6%	22	21,84	22,80
Benzo_[a]_pyrène	43,6	38,03	26,12	68,7%	12,0%	22	24,99	30,03
Benzo_[b]_fluoranthène	44,5	42,17	24,29	57,6%	10,9%	22	23,67	26,67
Benzo_[g,h,i]_pérylène	45,2	37,71	27,80	73,7%	14,5%	22	26,81	31,89
Benzo_(k)_fluoranthène	44,8	32,80	18,20	55,5%	9,9%	22	17,81	19,47
Chrysène	44,6	34,77	17,47	50,2%	9,3%	22	16,44	18,47
Dibenzo_[a,h]_anthracène	45,1	31,97	19,93	62,3%	13,1%	22	19,97	20,92
Fluoranthène	43,8	41,67	22,03	52,9%	8,5%	21	21,87	22,52
Fluorène	44,4	30,75	14,38	46,8%	7,1%	21	14,34	14,51
Indéno_[1,2,3-c,d]_pyrène	46,2	34,93	26,74	76,6%	13,5%	22	26,27	29,52
Naphtalène	45,5	31,88	21,30	66,8%	7,3%	22	21,27	21,43
Phénanthrène	44,4	35,43	25,38	71,6%	8,2%	21	25,32	26,13
Pyrène	44,7	42,89	18,21	42,5%	9,5%	22	17,50	19,16

- Eau résiduaire :

Tableau 15 : Résultats bruts sur le matériau d'essai « eau résiduaire »
(sans distinction de méthode d'extraction)

<i>Substances ou Paramètres</i>	<i>Valeur de dopage en ng/L</i>	<i>Moyenne Population en ng/L</i>	<i>Ecart-type Population en ng/L</i>	<i>CV_R en %</i>	<i>CV_{rép} en %</i>	<i>Nombre de labos avec mesures</i>	<i>Ecart-type interlaboratoire S_L en ng/L</i>	<i>Ecart-type de reproductibilité S_R en ng/L</i>
Acénaphène	97,5	58,52	29,22	49,9%	8,6%	21	27,27	28,03
Acénaphylène	97,5	50,65	35,76	70,6%	10,3%	21	35,53	36,45
Anthracène	97,8	60,60	39,30	64,9%	11,1%	21	39,23	39,83
Benzo_[a]_anthracène	101,0	79,30	61,62	77,7%	14,5%	21	61,52	62,37
Benzo_[a]_pyrène	95,5	75,06	67,17	89,5%	16,6%	19	67,16	69,06
Benzo_[b]_fluoranthène	97,6	90,03	69,02	76,7%	14,9%	19	69,06	70,01
Benzo_[g,h,i]_pérylène	99,1	75,55	71,48	94,6%	15,5%	18	71,58	73,01
Benzo_[k]_fluoranthène	98,2	71,39	78,70	110,2%	13,8%	19	79,22	79,61
Chrysène	97,9	85,66	81,30	94,9%	16,3%	21	81,30	82,29
Dibenzo_[a,h]_anthracène	98,9	51,95	47,05	90,6%	17,8%	19	47,31	48,40
Fluoranthène	96,1	120,05	92,01	76,6%	12,3%	21	91,64	93,11
Fluorène	97,4	76,07	36,85	48,4%	10,8%	21	36,53	37,82
Indéno_[1,2,3-c,d]_pyrène	101,3	82,74	85,29	103,1%	16,8%	18	85,72	87,10
Naphtalène	99,7	42,13	25,28	60,0%	10,0%	19	23,46	30,10
Phénanthrène	97,4	117,09	74,32	63,5%	11,8%	21	73,88	75,63
Pyrène	98,1	115,97	89,62	77,3%	13,0%	21	89,14	91,06

6.4.2 RESULTATS DES LABORATOIRES APRES TRAITEMENT STATISTIQUE

Les tableaux (Tableau 16, Tableau 17, Tableau 18, Tableau 19) présentent pour chaque substance, la valeur de dopage, la moyenne de référence, l'écart-type de référence après traitement statistique. Les valeurs de référence sont obtenues après élimination par les experts de la population ayant remis des valeurs seuil <LQ et après élimination des valeurs aberrantes suite aux tests de Cochran et de Grubbs, selon la norme NF ISO 5725-2.

- Solution étalon :

Tableau 16 : Valeurs statistiques après tests d'écart sur le matériau d'essai
« point de contrôle » (sans distinction de méthode d'extraction)

Substances ou Paramètres	Valeur de dopage en ng/L	moyenne de référence en ng/L	Ecart- type de référence en ng/L	CV_R en %	CV_{rép} en %	Nombre de labos exclus	Nombre de labos hors aberrants	Ecart-type interlaboratoire S_L en ng/L	Ecart-type de reproductibilité S_R en ng/L
Acénaphène	25300	28806	7474	25,9%	3,4%	4	18	7452	7537
Acénaphthylène	25300	28817	7284	25,3%	4,6%	3	19	7239	7418
Anthracène	25400	27765	5771	20,8%	4,9%	3	19	5713	5942
Benzo_[a]_anthracène	26200	26268	5761	21,9%	4,0%	4	18	5766	5874
Benzo_[a]_pyrène	24800	26425	5041	19,1%	5,7%	4	18	5033	5302
Benzo_[b]_fluoranthène	25300	27260	6651	24,4%	5,0%	1	21	6658	6909
Benzo_[g,h,i]_pérylène	25700	25851	4477	17,3%	4,3%	3	19	4312	4505
Benzo_[k]_fluoranthène	25400	26810	5726	21,4%	4,6%	3	19	5715	5862
Chrysène	25400	25626	3734	14,6%	4,3%	4	18	3643	3877
Dibenzo_[a,h]_anthracène	25600	25434	6021	23,7%	3,3%	3	18	5935	6001
Fluoranthène	24900	26067	5739	22,0%	4,0%	3	19	5707	5833
Fluorène	25200	28752	6665	23,2%	3,2%	4	18	6644	6727
Indéno_[1,2,3-c,d]_pyrène	26300	24915	5421	21,8%	4,6%	3	18	5309	5449
Naphtalène	25800	28202	6609	23,4%	4,7%	3	19	6569	6729
Phénanthrène	25200	26697	5617	21,0%	4,4%	5	17	5580	5725
Pyrène	25400	26839	5188	19,3%	4,0%	5	17	5155	5287

- Eau souterraine :

Tableau 17: Valeurs statistiques après tests d'écart sur le matériau d'essai « eau souterraine »
(sans distinction de méthode d'extraction)

<i>Substances ou Paramètres</i>	<i>Valeur de dopage en ng/L</i>	<i>moyenne de référence en ng/L</i>	<i>Ecart-type de référence en ng/L</i>	<i>CV_R en %</i>	<i>CV_{rép} en %</i>	<i>Nombre de labos exclus</i>	<i>Nombre de labos hors aberrants</i>	<i>Ecart-type interlaboratoire S_L en ng/L</i>	<i>Ecart-type de reproductibilité S_R en ng/L</i>
Acénaphène	10,1	10,33	2,12	20,5%	7,5%	6	15	2,03	2,24
Acénaphylène	10,1	9,71	3,11	32,0%	6,9%	7	14	3,08	3,18
Anthracène	10,1	8,42	3,68	43,7%	8,9%	4	17	3,68	3,78
Benzo_[a]_anthracène	10,5	8,75	4,31	49,3%	11,2%	6	16	4,12	4,16
Benzo_[a]_pyrène	9,9	8,90	3,17	35,6%	7,9%	5	17	3,19	3,30
Benzo_[b]_fluoranthène	10,1	9,20	2,30	25,0%	10,7%	4	18	2,23	2,43
Benzo_[g,h,i]_pérylène	10,3	9,26	2,53	27,3%	12,2%	4	18	2,52	2,76
Benzo_[k]_fluoranthène	10,2	9,35	2,48	26,6%	10,7%	3	19	2,47	2,70
Chrysène	10,1	10,07	4,53	45,0%	11,4%	3	19	4,46	4,63
Dibenzo_[a,h]_anthracène	10,3	9,08	2,79	30,7%	12,7%	6	16	2,77	3,00
Fluoranthène	10,0	10,46	3,47	33,2%	8,6%	5	16	3,44	3,57
Fluorène	10,1	10,52	3,68	35,0%	8,7%	3	18	3,65	3,77
Indéno_[1,2,3-c,d]_pyrène	10,5	9,00	3,24	36,0%	11,4%	5	17	3,25	3,40
Naphtalène	10,3	13,07	5,33	40,8%	9,7%	4	18	5,35	5,51
Phénanthrène	10,1	11,90	6,89	57,9%	6,7%	4	17	6,88	6,92
Pyrène	10,2	10,29	3,14	30,5%	6,8%	5	17	2,93	3,03

- Eau de rivière :

Tableau 18 : Valeurs statistiques après tests d'écart sur le matériau d'essai « eau de rivière »
(sans distinction de méthode d'extraction)

<i>Substances ou Paramètres</i>	<i>Valeur de dopage en ng/L</i>	<i>moyenne de référence en ng/L</i>	<i>Ecart-type de référence en ng/L</i>	<i>CV_R en %</i>	<i>CV_{rép} en %</i>	<i>Nombre de labos exclus</i>	<i>Nombre de labos hors aberrants</i>	<i>Ecart-type interlaboratoire S_L en ng/L</i>	<i>Ecart-type de reproductibilité S_R en ng/L</i>
Acénaphène	44,5	29,87	11,32	37,9%	4,7%	4	17	11,47	11,57
Acénaphylène	44,5	26,63	14,27	53,6%	7,1%	4	18	13,75	13,80
Anthracène	44,6	27,59	14,62	53,0%	9,5%	1	20	14,57	14,76
Benzo_[a]_anthracène	46,1	28,39	13,54	47,7%	6,3%	3	19	13,07	13,23
Benzo_[a]_pyrène	43,6	33,99	15,76	46,4%	7,7%	2	20	15,86	16,07
Benzo_[b]_fluoranthène	44,5	37,79	15,44	40,9%	6,6%	3	19	15,32	15,63
Benzo_[g,h,i]_pérylène	45,2	29,93	12,82	42,8%	7,9%	4	18	12,90	13,22
Benzo_[k]_fluoranthène	44,8	24,78	8,95	36,1%	5,4%	6	16	8,85	9,00
Chrysène	44,6	31,80	14,83	46,6%	6,6%	2	20	14,19	14,34
Dibenzo_[a,h]_anthracène	45,1	29,33	15,71	53,6%	9,6%	2	20	15,89	16,13
Fluoranthène	43,8	35,79	11,96	33,4%	7,9%	2	19	11,86	12,25
Fluorène	44,4	30,39	14,66	48,2%	6,8%	1	20	14,62	14,75
Indéno_[1,2,3-c,d]_pyrène	46,2	28,35	13,85	48,9%	7,3%	4	18	13,99	14,17
Naphtalène	45,5	28,28	15,74	55,7%	6,6%	2	20	15,66	15,77
Phénanthrène	44,4	29,27	16,08	54,9%	5,6%	5	16	16,07	16,12
Pyrène	44,7	39,26	13,57	34,6%	7,4%	2	20	13,04	13,54

- Eau résiduaire :

Tableau 19 : Valeurs statistiques après test d'écart sur le matériau d'essai « eau résiduaire »
(sans distinction de méthode d'extraction)

<i>Substances ou Paramètres</i>	<i>Valeur de dopage en ng/L</i>	<i>moyenne de référence en ng/L</i>	<i>Ecart-type de référence en ng/L</i>	<i>CV_R en %</i>	<i>CV_{rép} en %</i>	<i>Nombre de labos exclus</i>	<i>Nombre de labos hors aberrants</i>	<i>Ecart-type interlaboratoire S_L en ng/L</i>	<i>Ecart-type de reproductibilité S_R en ng/L</i>
Acénaphène	97,5	56,02	25,85	46,1%	7,2%	2	19	25,77	26,07
Acénaphthylène	97,5	43,27	22,60	52,2%	9,7%	4	17	22,48	22,94
Anthracène	97,8	57,25	35,10	61,3%	7,5%	3	18	35,04	35,29
Benzo_[a]_anthracène	101,0	89,56	62,68	70,0%	9,1%	5	16	62,61	62,91
Benzo_[a]_pyrène	95,5	77,34	64,66	83,6%	9,5%	5	14	64,60	64,87
Benzo_[b]_fluoranthène	97,6	99,14	68,17	68,8%	9,3%	5	14	68,16	68,36
Benzo_[g,h,i]_pérylène	99,1	68,87	47,03	68,3%	9,4%	6	12	46,95	47,27
Benzo_[k]_fluoranthène	98,2	61,07	41,56	68,0%	14,5%	4	15	41,40	41,86
Chrysène	97,9	76,51	49,37	64,5%	11,1%	6	15	49,26	49,70
Dibenzo_[a,h]_anthracène	98,9	49,23	31,13	63,2%	12,5%	5	14	30,96	31,64
Fluoranthène	96,1	121,27	93,31	76,9%	11,4%	3	18	93,12	93,88
Fluorène	97,4	76,07	36,85	48,4%	10,8%	0	21	36,53	37,82
Indéno_[1,2,3-c,d]_pyrène	101,3	77,37	59,50	76,9%	12,8%	4	14	59,25	60,21
Naphtalène	99,7	34,84	13,52	38,8%	6,3%	2	17	13,46	13,79
Phénanthrène	97,4	118,72	75,86	63,9%	9,8%	1	20	75,56	76,76
Pyrène	98,1	120,35	91,65	76,2%	8,7%	4	17	91,56	91,92

La moyenne, l'écart-type de répétabilité et le z-score de chaque participant pour chaque substance et matrice sont présentés en annexe 5. Les courbes de représentation statistiques sont présentées pour les trois matériaux d'essai en **Annexe 6**.

6.5 COMPARAISON ENTRE MODE D'EXTRACTION LIQUIDE/LIQUIDE ET LES 2 MODES SOLIDE/LIQUIDE ET LIQUIDE/LIQUIDE

Les trois tableaux ci-dessous (Tableau 20, Tableau 21, Tableau 22) regroupent les moyennes et les écarts types de référence pour chaque substance et chaque matrice en fonction du mode d'extraction liquide/liquide et des deux modes d'extractions solide/liquide et liquide/liquide, selon la norme NF ISO 5725-2.

Tableau 20 : Moyennes et écarts-types de référence pour chaque substance dans le matériau d'essai « eau de rivière »

EAU DE RIVIERE	Liquide/Liquide		Liquide/Liquide et Solide/Liquide	
	<i>moyenne de référence en ng/L</i>	<i>écart-type de référence en ng/L</i>	<i>moyenne de référence en ng/L</i>	<i>écart-type de référence en ng/L</i>
Acénaphène	30,74	12,73	29,87	11,32
Acénaphthylène	26,51	13,52	26,63	14,27
Anthracène	28,31	14,42	27,59	14,62
Benzo_[a]_anthracène	27,19	13,56	28,39	13,54
Benzo_[a]_pyrène	30,33	13,88	33,99	15,76
Benzo_[b]_fluoranthène	34,04	13,79	37,79	15,44
Benzo_[g,h,i]_pérylène	26,85	9,56	29,93	12,82
Benzo_[k]_fluoranthène	23,63	7,94	24,78	8,95
Chrysène	30,33	15,14	31,80	14,83
Dibenzo_[a,h]_anthracène	24,58	10,18	29,33	15,71
Fluoranthène	35,59	12,46	35,79	11,96
Fluorène	31,37	14,19	30,39	14,66
Indéno_[1,2,3 - c,d]_pyrène	25,69	11,96	28,35	13,85
Naphtalène	27,54	15,87	28,28	15,74
Phénanthrène	30,17	16,83	29,27	16,08
Pyrène	38,58	14,38	39,26	13,57

Tableau 21 : Moyennes et écarts-types de référence pour chaque substance dans le matériau d'essai « eau souterraine »

EAU SOUTERRAINE	Liquide/Liquide		Liquide/Liquide et Solide/Liquide	
	<i>moyenne de référence en ng/L</i>	<i>écart-type de référence en ng/L</i>	<i>moyenne de référence en ng/L</i>	<i>écart-type de référence en ng/L</i>
Acénaphthène	11,77	5,11	10,33	2,12
Acénaphthylène	9,30	3,14	9,71	3,11
Anthracène	8,60	3,20	8,51	3,48
Benzo [a] anthracène	8,83	3,97	8,75	4,31
Benzo [a] pyrène	8,66	3,29	8,90	3,17
Benzo [b] fluoranthène	8,82	2,32	9,20	2,30
Benzo [g,h,i] pérylène	8,58	2,14	9,26	2,53
Benzo [k] fluoranthène	8,90	2,30	9,35	2,48
Chrysène	9,70	3,57	10,07	4,53
Dibenzo [a,h] anthracène	8,30	2,45	9,08	2,79
Fluoranthène	10,54	3,20	10,46	3,47
Fluorène	10,81	3,31	10,52	3,68
Indéno [1,2,3 - c,d] pyrène	8,08	2,62	9,00	3,24
Naphtalène	12,06	4,81	13,07	5,33
Phénanthrène	12,29	7,25	11,90	6,89
Pyrène	9,66	3,09	10,29	3,14

Tableau 22 : Moyennes et écarts-types de référence pour chaque substance dans le matériau d'essai « eau résiduaire »

EAU RESIDUAIRE	Liquide/Liquide		Liquide/Liquide et Solide/Liquide	
	<i>moyenne de référence</i>	<i>écart-type de référence</i>	<i>moyenne de référence</i>	<i>écart-type de référence</i>
Acénaphthène	56,13	26,70	56,02	25,85
Acénaphthylène	39,92	14,28	43,27	22,60
Anthracène	48,25	29,95	57,25	35,10
Benzo [a] anthracène	70,53	46,93	89,56	62,68
Benzo [a] pyrène	58,59	40,82	77,34	64,66
Benzo [b] fluoranthène	82,41	56,72	99,14	68,17
Benzo [g,h,i] pérylène	62,73	44,00	68,87	47,03
Benzo [k] fluoranthène	57,47	40,63	61,07	41,56
Chrysène	66,80	45,06	76,51	49,37
Dibenzo [a,h] anthracène	45,28	28,53	49,23	31,13
Fluoranthène	83,43	56,77	121,27	93,31
Fluorène	73,39	37,77	76,07	36,85
Indéno [1,2,3 - c,d] pyrène	65,24	49,19	77,37	59,50
Naphtalène	35,11	11,34	34,84	13,52
Phénanthrène	79,09	50,94	118,72	75,86
Pyrène	87,04	56,94	120,35	91,65

Les trois figures ci-dessous (Figure 4, Figure 5, Figure 6) présentent des graphiques qui comparent le mode d'extraction liquide/liquide et les deux modes (liquide/liquide et solide/liquide). Ils représentent les moyennes de référence plus ou moins un écart-type pour chaque substance et pour chaque matrice.

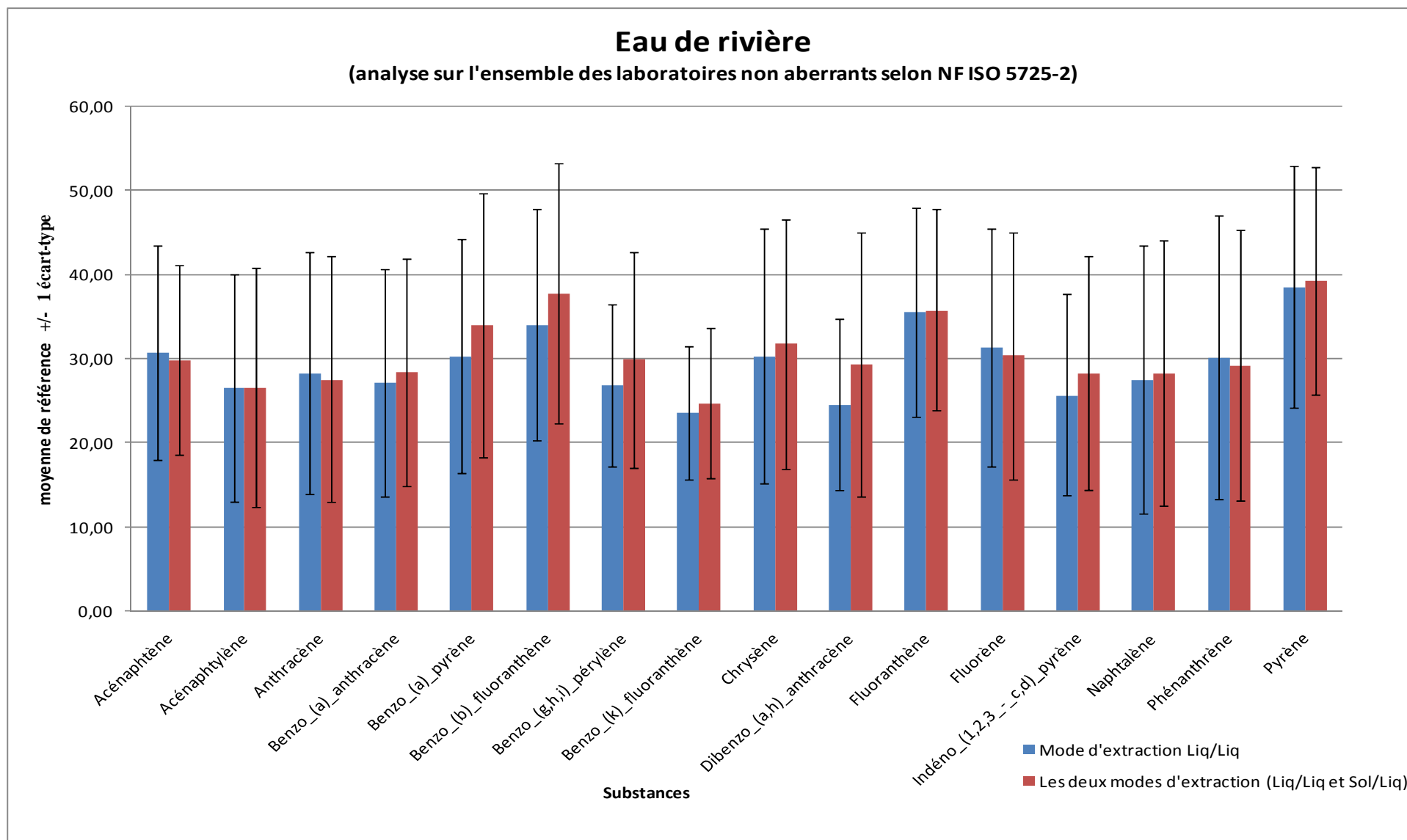


Figure 4 : Moyennes de référence \pm un écart-type pour chaque substance : comparaison mode d'extraction Liq/Liq et deux modes (Liq/Liq et Sol/Liq)

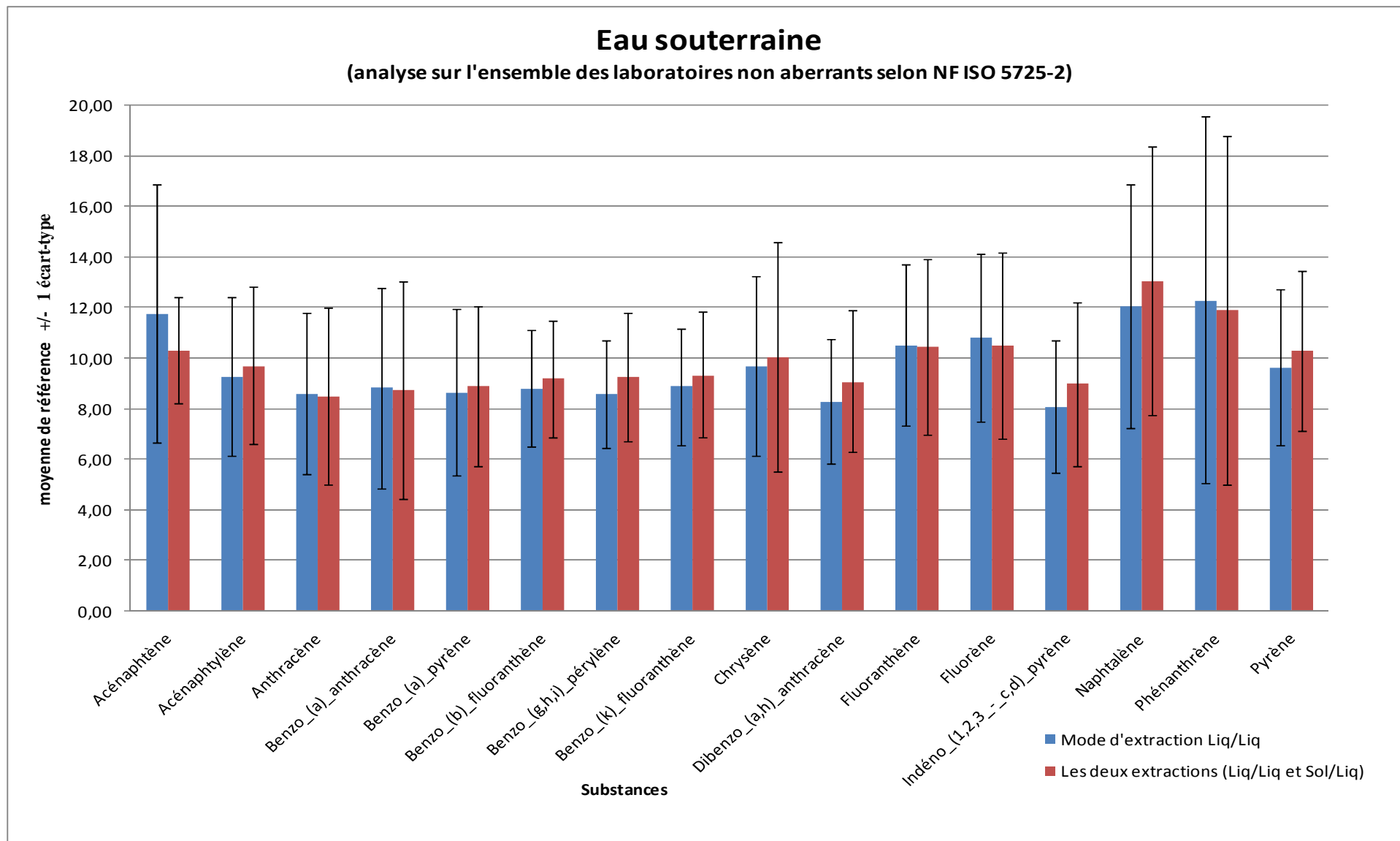


Figure 5 : Moyennes de référence \pm un écart-type pour chaque substance : comparaison mode d'extraction Liq/Liq et deux modes (Liq/Liq et Sol/Liq)

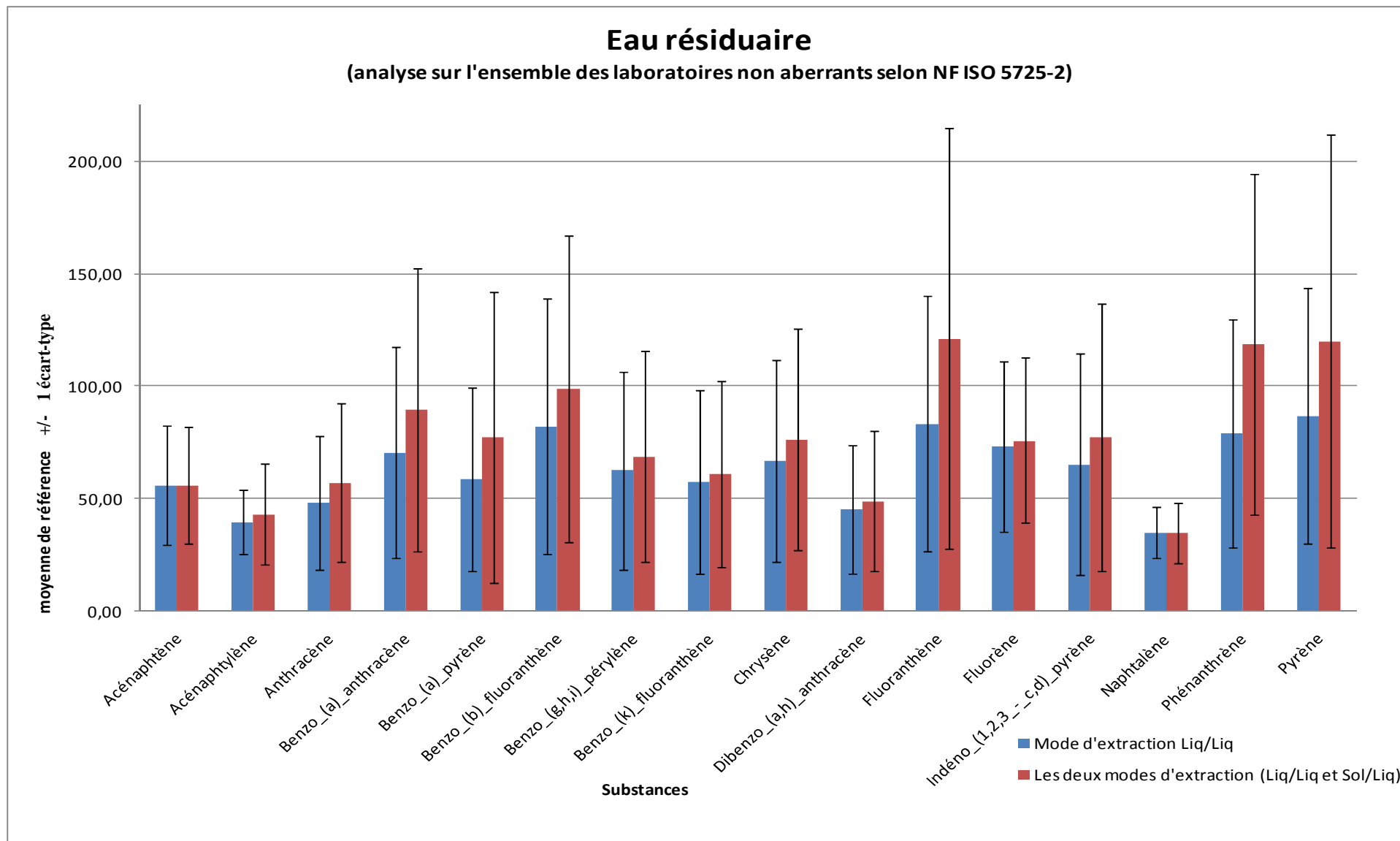


Figure 6 : Moyennes de référence \pm un écart-type pour chaque substance : comparaison mode d'extraction Liq/Liq et deux modes (Liq/Liq et Sol/Liq)

7. CONCLUSIONS

Les principaux enseignements de cet essai interlaboratoires sont les suivants :

- La méthode par extraction liquide/liquide est applicable aux eaux souterraines et aux eaux de rivière; sa reproductibilité et son rendement permettent sa validation pour ces matrices.
- Pour ces mêmes matrices, les deux modes d'extraction ne conduisent pas à des résultats significativement différents. Néanmoins, les données recueillies sur l'application de l'extraction solide/liquide sont insuffisantes à la validation.
- Aucune méthode ne possède les caractéristiques suffisantes à la validation pour les eaux résiduaires.
- Même dans le cadre d'un exercice officiel qui peut leur être bénéfique, tous les laboratoires ne respectent pas les consignes.

La norme ISO/FDIS 28540 sera proposée au vote des membres de l'ISO au premier semestre 2010, pour une publication en fin d'année. Elle répond à l'évolution technique en termes d'équipement de laboratoires (prise en compte de la GC-MS). Ses performances en termes de LQ restent néanmoins en deçà de la norme ISO 17993³ (HPLC/Fluo) et insuffisantes pour l'application réglementaire de la DCE dans le cadre de la directive QA/QC⁴.

³ ISO 17993 : Qualité de l'eau — Dosage de 15 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'eau par HPLC avec détection par fluorescence après extraction liquide-liquide

⁴ DIRECTIVE 2009/90/CE DE LA COMMISSION du 31 juillet 2009 établissant, conformément à la directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil, des spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des eaux

8. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
1	Données de caractérisation des matériaux d'essai Essais préliminaires	3
2	Description des Contrôles réalisés à l'INERIS et des algorithmes statistiques	2
3	HAP - Protocole Extraction Liquide/Liquide Matériaux d'essais : tableau Moyenne, écart-type de répétabilité et des Zscores des laboratoires	12
4	HAP - Protocole Extraction Solide/Liquide Matériaux d'essais : tableau Moyenne, écart-type de répétabilité et des Zscores des laboratoires	6
5	HAP - Méthode globale (2 modes d'extraction) Matériaux d'essais : tableau Moyenne, écart-type de répétabilité et des Zscores des laboratoires	12
6	HAP - Méthode globale : Courbes de répartition statistiques des 3 matériaux d'essai « eau de rivière », « eau souterraine », « eau résiduaire »	48
7	HAP - Données de performance des deux modes d'extractions Liquide / Liquide et Solide / Liquide selon NF ISO 5725-2	4