

Comparaisons interlaboratoires sur les substances prioritaires de  
la Directive Cadre Eau

Campagne 2013 : « Pesticides DCE Compatible »

Rapport d'essai final

Partie 1

Approche globale

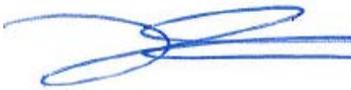
Niveau de confidentialité : public

Le 10 avril 2014

Bénédicte Lepot

*Direction des Risques Chroniques  
Pôle Caractérisation de l'Environnement  
Unité Chimie, Métrologie*

Le présent rapport d'essai ne concerne que les objets ou produits soumis à essai.  
La reproduction de ce rapport d'essai n'est autorisée que sous sa forme intégrale.

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Bénédicte Lepot / Nathalie Houeix	Eva Leoz	Nicolas ALSAC
Qualité	Coordonnateur / Coordonnateur en formation Unité « Chimie, Métrologie, Essais »	Responsable de l'unité « Chimie, Métrologie, Essais »	Direction des Risques Chroniques Responsable du pôle « caractérisation de l'environnement »
Visa			



ACCREDITATION  
N° 1-2291

Portée disponible sur  
[www.cofrac.fr](http://www.cofrac.fr)

*L'accréditation par le Cofrac atteste de la compétence des organisateurs de comparaisons inter-laboratoires. Certaines prestations rapportées dans ce rapport ne sont pas couvertes par l'accréditation. Elles sont identifiées au sein du rapport avec la mention (hors portée d'accréditation).*

DRC-14-136908-04203A

Parc Technologique Alata BP 2 F-60550 Verneuil-en-Halatte  
tél +33(0)3 44 55 66 77 fax +33(0)3 44 55 66 99 internet [www.ineris.fr](http://www.ineris.fr)

Institut national de l'environnement industriel et des risques  
Etablissement public à caractère industriel et commercial - RCS Senlis B 381 984 921- Siret 381 984 921 00019 - APE 743B



# TABLE DES MATIERES

AVANT PROPOS .....	5
GLOSSAIRE .....	6
DEFINITION .....	7
DOCUMENTS DE REFERENCE .....	8
<b>1 CLIENTS.....</b>	<b>9</b>
<b>2 ORGANISATION DES COMPARAISONS INTERLABORATOIRES « EAU » SUR LES SUBSTANCES DE LA DCE.....</b>	<b>9</b>
<b>3 ESSAIS NON COUVERTS PAR L'ACCREDITATION .....</b>	<b>11</b>
<b>4 PRESENTATION DU RAPPORT .....</b>	<b>11</b>
<b>5 INTRODUCTION .....</b>	<b>13</b>
5.1 CONTEXTE .....	13
5.2 OBJECTIFS.....	14
<b>6 PROGRAMME DE LA CIL .....</b>	<b>15</b>
<b>7 PARTICIPANTS A L'ESSAI .....</b>	<b>15</b>
<b>8 DESCRIPTION DES MATERIAUX D'ESSAI.....</b>	<b>17</b>
8.1 DESCRIPTION ET CONSIGNES .....	17
8.2 CARACTERISTIQUES DES MATRICES.....	19
8.3 SUIVI DES EXPEDITIONS.....	20
<b>9 HOMOGENEITE ET STABILITE DES ECHANTILLONS .....</b>	<b>21</b>
9.1 MATERIAUX D'ESSAIS « EAU NATURELLE 1 ET 2 » .....	21
9.1.1 Essais de faisabilité en amont.....	21
9.1.2 Homogénéité des matériaux.....	21
9.1.3 Stabilité des matériaux d'essai .....	23
9.2 MATERIAU D'ESSAI « SOLUTION DE REFERENCE ».....	23
<b>10 RESULTATS DE LA CIL - PARTIE HORS PORTEE D'ACCREDITATION .....</b>	<b>25</b>
10.1 EXPLOITATION DES DONNEES DE CONTROLE QUALITE.....	25
10.1.1 Eau exempte de pesticides « Blanc » .....	25
10.1.2 Point de contrôle.....	32
<b>11 RESULTATS DE LA COMPARAISON INTERLABORATOIRE .....</b>	<b>43</b>
11.1 EXPLOITATION DES DONNEES DES MATERIAUX D'ESSAIS .....	43
11.1.1 Généralités.....	43
11.1.2 Etude des données brutes.....	44
11.1.3 Méthodes mises en œuvre .....	44
11.1.4 Etude de l'influence des méthodes mises en œuvre par les participants.....	48
11.1.5 Traitement statistique mis en œuvre .....	50
11.2 PRESENTATION DES RESULTATS.....	52
11.2.1 Matériau d'essai « Eau naturelle 1 » .....	52
11.2.2 Matériau d'essai « Eau naturelle 2 » .....	64
11.2.3 Matériau d'essai « solution de référence ».....	73
<b>12 CONCLUSION .....</b>	<b>79</b>



## TABLE DES TABLEAUX ET DES FIGURES

<i>Tableau 1 : Organisation des comparaisons interlaboratoires « eau » sur les substances de la DCE</i>	9
<i>Tableau 2 : liste des substances présentées à la CIL Pesticides DCE compatible</i>	17
<i>Tableau 3 : Caractéristiques des matrices prélevées</i>	19
<i>Tableau 4 Homogénéité des matériaux d'essai envoyés</i>	22
<i>Tableau 5 : Point de contrôle : liste des participants en dehors des <math>\pm 50\%</math> de la valeur cible</i>	40
<i>Tableau 6 : Partie <u>sous accréditation</u> : Méthodes mises en œuvre par les participants pour l'analyse des pesticides (aldrine, atrazine, chlorfenvinphos, chlopyrifos-éthyl, cybutryne, dichlorvos, dieldrine, endrine, isodrine, p,p' DDT, simazine, terbutryne et trifluraline) dans les matériaux d'essai Eaux Naturelles 1 et 2</i>	45
<i>Tableau 7 : Partie hors portée d'<u>accréditation</u> : Méthodes mises en œuvre par les participants pour l'analyse des pesticides (cyperméthrine, heptachlore, heptachlore époxyde, somme (aldrine, dieldrine, endrine, isodrine) et somme (heptachlore, heptachlore-époxyde)) dans les matériaux d'essai Eaux Naturelles 1 et 2</i>	47
<i>Tableau 8 : Restitution de la performance (score z) au regard de la substance et de la matrice (eau naturelle 1, eau naturelle2)</i>	51
<i>Tableau 9 : Partie sous accréditation : Liste des laboratoires exclus et motifs de l'exclusion pour le matériau d'essai « Eau naturelle 1 »</i>	53
<i>Tableau 10 : Partie hors portée d'accréditation : Liste des laboratoires exclus et motifs de l'exclusion pour le matériau d'essai « Eau naturelle 1 »</i>	57
<i>Tableau 11 : Valeurs statistiques, approche robuste après test d'écart sur le matériau d'essai « Eau naturelle 1 »</i>	59
<i>Tableau 12 : Partie sous accréditation : Liste des laboratoires exclus et motifs de l'exclusion pour le matériau d'essai « Eau naturelle 2 »</i>	65
<i>Tableau 13 : Partie hors portée d'accréditation : Liste des laboratoires exclus et motifs de l'exclusion pour le matériau d'essai « Eau naturelle 2 »</i>	67
<i>Tableau 14 : Valeurs statistiques, approche robuste après test d'écart sur le matériau d'essai « Eau naturelle 2 »</i>	68
<i>Tableau 15 : Résultats bruts obtenus sur le matériau d'essai « solution de référence »</i>	74
<i>Tableau 16 : Partie accréditation : Liste des laboratoires exclus et motifs de l'exclusion pour le matériau d'essai « Solution de référence »</i>	74
<i>Tableau 17 : Valeurs statistiques, approche robuste après test d'écart sur le matériau « solution de référence »</i>	75
<i>Tableau 18 : Valeurs statistiques, approche MRC après test d'écart sur le matériau « solution de référence »</i>	75
<i>Tableau 19 : Synthèse des laboratoires présentant un score supérieur ou inférieur à 3 (score z et score zéta)</i>	78

## TABLE DES FIGURES

Figure 1 : Suivi de la température lors de l'acheminement des cinq colis.....	20
Figure 2 : Valeurs obtenues dans le matériau « Blanc-eau exempt de pesticides» par les participants pour l'atrazine.....	26
Figure 3 : Valeurs obtenues dans le matériau « Blanc-eau exempt de pesticides» par les participants pour le chlorfenvinphos.....	26
Figure 4 : Valeurs obtenues dans le matériau « Blanc-eau exempt de pesticides» par les participants pour le chlorpyrifos éthyl.....	27
Figure 5 : Valeurs obtenues dans le matériau « Blanc-eau exempt de pesticides» par les participants pour la cybutryne.....	27
Figure 6 : Valeurs obtenues dans le matériau « Blanc-eau exempt de pesticides» par les participants pour la cyperméthrine.....	28
Figure 7 : Valeurs obtenues dans le matériau « Blanc-eau exempt de pesticides» par les participants pour le dichlorvos.....	28
Figure 8 : Valeurs obtenues dans le matériau « Blanc-eau exempt de pesticides» par les participants pour la somme (aldrine, dieldrine, endrine, isodrine).....	29
Figure 9 : Valeurs obtenues dans le matériau « Blanc-eau exempt de pesticides» par les participants pour la somme (heptachlore et heptachlore epoxyde).....	29
Figure 10 : Valeurs obtenues dans le matériau « Blanc-eau exempt de pesticides» par les participants pour le pp'DDT.....	30
Figure 11 : Valeurs obtenues dans le matériau « Blanc-eau exempt de pesticides» par les participants pour la simazine.....	30
Figure 12 : Valeurs obtenues dans le matériau « Blanc-eau exempt de pesticides» par les participants pour la terbutryne.....	31
Figure 13 : Valeurs obtenues dans le matériau « Blanc-eau exempt de pesticides» par les participants pour la trifluraline.....	31
Figure 14 : Aldrine -Point de contrôle.....	33
Figure 15 : Chlorfenvinphos -Point de contrôle.....	34
Figure 16 : Chlorpyrifos éthyl -Point de contrôle.....	34
Figure 17 : Cybutryne -Point de contrôle.....	35
Figure 18 : Cyperméthrine -Point de contrôle.....	35
Figure 19 : Dichlorvos -Point de contrôle.....	36
Figure 20 : Dieldrine -Point de contrôle.....	36
Figure 21 : Endrine -Point de contrôle.....	37
Figure 22 : Heptachlore -Point de contrôle.....	37
Figure 23 : Heptachlore epoxyde -Point de contrôle.....	38
Figure 24 : Isodrine -Point de contrôle.....	38
Figure 25 : pp'DDT -Point de contrôle.....	39
Figure 26 : Trifluraline -Point de contrôle.....	39
Figure 27 : Partie sous accréditation : Score z par laboratoire - Matériau d'essai « Eau naturelle 1 ».....	61
Figure 27 : Partie hors portée d'accréditation : Score z par laboratoire - Matériau d'essai « Eau naturelle 1 ».....	62
Figure 29 : Partie sous accréditation : Score z par laboratoire - Matériau d'essai « Eau naturelle 2 ».....	70
Figure 30 : Partie hors portée d'accréditation : Score z par laboratoire - Matériau d'essai « Eau naturelle 2 ».....	71
Figure 31 : Score zéta par laboratoire et pour l'atrazine, la simazine et la terbutryne - Solution de référence.....	76
Figure 32 : Score z par laboratoire et pour l'atrazine, la simazine et la terbutryne- Solution de référence.....	77

## AVANT PROPOS

---

---

Pour mémoire, le rapport est scindé en deux documents pour en faciliter la lecture : le corps du rapport présentant l'approche globale dans la partie 1, et les compléments associés présentant les résultats individuels dans la partie 2. Les résultats et les commentaires relatifs à leur exploitation et à leur interprétation font référence aux tableaux et graphes des compléments, et il est plus aisé de les lire avec ces compléments en vis-à-vis. Chaque document est identifié par un numéro unique inscrit sur toutes les pages, le numéro de la page et le nombre total de pages sont indiqués à chaque page.

Le présent rapport annule et remplace le rapport provisoire « données brutes » référencé DRC-14-136908-00423A diffusé le 28 janvier 2014 et vient compléter le rapport partie 2 référencé DRC-14-136908-04204A.

Il 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 équivalents qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Étant 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.

## GLOSSAIRE

---

CIL	<p>Une comparaison interlaboratoires est une opération technique qui consiste à déterminer la concentration d'un échantillon, selon un mode opératoire spécifié au moyen de comparaisons entre différents laboratoires.</p> <p>Cette comparaison implique plusieurs laboratoires. Elle est définie et mise en œuvre pour permettre aux laboratoires d'évaluer et de démontrer leurs performances dans des secteurs déterminés d'essais, d'étalonnages ou de mesurages.</p> <p>NOTE : Deux termes peuvent être utilisés : « essais interlaboratoires » ou « essais d'intercomparaison »</p>
OCIL	Organisateur de comparaisons interlaboratoires
ONEMA	Office National de l'Eau et des Milieux Aquatiques
MRC	Matériau de référence certifié
LQ	Limite de quantification
Valeur assignée	Valeur attribuée à une grandeur particulière et reconnue, parfois par convention, comme ayant une incertitude appropriée à un usage donné (NF ISO 13528).
DCE	Directive Cadre sur l'Eau
SDP	Substance Dangereuse Prioritaire
Matrice	Elément naturel, élément physique ainsi que l'ensemble de ses constituants autres que l'espèce à analyser dans lequel la substance objet de l'essai interlaboratoires est placée.
NQE	Norme de qualité environnementale
Solution de dopage	Solution de concentration connue en substance(s) dissoute(s) dans un solvant
Matériau d'essai	<p>Matrice d'intérêt contenant l'élément objet de l'essai interlaboratoires, éventuellement ajouté à l'aide d'une solution de dopage.</p> <p>Les matériaux d'essais sont également appelés, dans le référentiel LAB-CIL REF 02, support de comparaison.</p>

## DEFINITION

---

---

Moyenne : Moyenne des  $x$  mesures effectuées par le participant

Ecart type : Ecart type des  $x$  mesures effectuées par le participant

$CV_r$  : écart type des  $x$  mesures effectuées par le participant divisé par la moyenne des  $x$  mesures effectuées par le participant en % [(Ecart type / moyenne) en %]

Moyenne population : Moyenne des moyennes des mesures

Ecart type population : Ecart type des moyennes des mesures

$CV_R$  : Ecart type des moyennes des mesures divisé par la moyenne des moyennes des mesures en %

$CV_{rép}$  : Coefficient de variation de répétabilité moyen, moyenne des  $CV_r$  des participants

Nombre de décimales : nombre imposé dans le formulaire de consignes

$S_L$  : Ecart type interlaboratoire

$S_R$  : écart type de reproductibilité

$S_r$  : écart type de répétabilité

$x^*$  : moyenne robuste obtenue par l'algorithme A.

$s^*$  : écart-type robuste pour l'évaluation de l'aptitude obtenu par l'algorithme A

$u_{x^*}$  : incertitude type  $u_x$

$w^*$  : écart type robuste obtenu par l'algorithme S

$IC_R$  : intervalle de confiance de reproductibilité

$IC_r$  : intervalle de confiance de répétabilité

$X_{MRC}$  : valeur de référence issue du certificat du matériau de référence certifié

$\sigma$  : écart-type robuste pour l'évaluation de l'aptitude (prescrit, perçu ou  $s^*$  : écart-type robuste pour l'évaluation de l'aptitude obtenu par l'algorithme A) pouvant intégrer l'hétérogénéité du matériau d'essai et/ou l'incertitude type associée à la valeur de référence issue du certificat du matériau de référence certifié

$U_{X_{MRC}}$  : incertitude type issue du certificat du matériau d'essai certifié

score  $z$  : critère de performance fourni à chaque participant permettant de mesurer son écart par rapport à la valeur assignée. La valeur assignée est la moyenne robuste.

score zéta : critère de performance fourni dans le cas d'un matériau de référence (solution étalon certifiée) à chaque participant permettant de mesurer son écart par rapport à la valeur assignée. La valeur assignée est la valeur référence du matériau certifiée.

## DOCUMENTS DE REFERENCE

---

---

**LAB-CIL REF 02** Organismes de comparaisons interlaboratoires - Exigences pour l'accréditation - Révision 03 - Mars 2011.

**NF ISO 5725-1** Application de la statistique - Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure - Partie 1 : principes généraux et définitions - décembre 1994

**NF ISO 5725-2** Application de la statistique - Exactitude (justesse et fidélité) des résultats de mesure - Partie 2 : méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée - décembre 1994

**NF ISO 5725-5** Application de la statistique - Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure - Partie 5 : méthodes alternatives pour la détermination de la fidélité d'une méthode de mesure normalisée - décembre 1998

**NF ISO 13528** Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaisons interlaboratoires - décembre 2005

**NF ISO 3534-2** Vocabulaire et symboles Partie 2 : Statistique appliquée - décembre 2006

**NF X06-050** Application de la statistique - Etude de la normalité d'une distribution - décembre 1995

# 1 CLIENTS

---

ONEMA (Office National de l'Eau et des Milieux Aquatiques)

Direction Générale

"Le Nadar" Hall C 5

Square Félix Nadar

94 300 VINCENNES

Laboratoires ayant participé à la comparaison interlaboratoires.

## 2 ORGANISATION DES COMPARAISONS INTERLABORATOIRES « EAU » SUR LES SUBSTANCES DE LA DCE

---

La comparaison interlaboratoires (CIL) a été organisée et mise en œuvre par du personnel habilité cité dans le *Tableau 1*.

*Tableau 1 : Organisation des comparaisons interlaboratoires « eau » sur les substances de la DCE*

Organisateur	Personnel OCIL Prénom et Nom	Fonction OCIL	Coordonnées
INERIS Parc technologique Alata 60550 Verneuil- en-Halatte  03.44.55.66.77  03.44.55.66.99	Eva LEOZ	Pilote des CIL	
	Bénédicte LEPOT	Coordonnateur de l'essai	Tel : 03.44.55.68.14 <a href="mailto:Benedicte.lepot@ineris.fr">Benedicte.lepot@ineris.fr</a>
	Jean-Pierre BLANQUET, Hervé ADRIEN	Préparateurs des matériaux d'essai	
	José GUARNERI	Gestion du site internet Développement et conception de l'outil de traitement statistique	



### **3 ESSAIS NON COUVERTS PAR L'ACCRÉDITATION**

---

Les matériaux d'assurance qualité ne sont pas couverts par l'accréditation. Les résultats des matériaux d'assurance qualité sont présentés dans le § 1, paragraphe clairement identifié dans le titre comme étant une partie hors portée d'accréditation.

Les substances cyperméthrine, heptachlore, heptachlore époxyde, somme (aldrine, dieldrine, endrine, isodrine) et somme (heptachlore, heptachlore-époxyde) ne sont pas couvertes par l'accréditation. Les résultats sont présentés dans les tableaux avec la notion « hors portée d'accréditation ».

### **4 PRESENTATION DU RAPPORT**

---

Le rapport est scindé en deux documents pour en faciliter la lecture : le corps du rapport présentant l'approche globale dans la partie 1, et les compléments associés présentant les résultats individuels dans la partie 2 du rapport référencé DRC-14-136908-04204A.

Chaque document est identifié par un numéro unique inscrit sur toutes les pages, le numéro de la page et le nombre total de pages sont indiqués à chaque page.

Ce rapport annule et remplace le rapport d'essai provisoire « données brutes » référencé DRC-14-136908-00423A diffusé le 28 janvier 2014 aux participants.



## 5 INTRODUCTION

---

L'INERIS est mandaté par l'ONEMA pour organiser des comparaisons interlaboratoires dans le domaine de la surveillance des eaux sur les substances identifiées comme problématiques ou peu testées.

Ces comparaisons analytiques sont non payantes et ouvertes à tout laboratoire, organisme français ou européen réalisant des mesures dans le domaine de l'eau (eaux naturelles) et/ou contribuant à la surveillance des milieux dans le cadre de la Directive Cadre Eau en France.

### 5.1 CONTEXTE

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. Leurs missions sont différentes. Les organisateurs BIPEA et AGLAE proposent aux laboratoires des comparaisons interlaboratoires d'aptitude récurrentes en vue de l'obtention de l'agrément du Ministère de l'Environnement. Tandis que l'INERIS organise des comparaisons interlaboratoires ponctuelles sur les substances de la DCE, substances identifiées comme problématiques ou peu testées, en vue d'améliorer les connaissances sur la métrologie de ces substances. Au cours de ce type d'essais, l'INERIS intègre également des matériaux de type « assurance qualité » (blanc, point de contrôle) afin d'obtenir une meilleure compréhension des résultats obtenus sur les matériaux d'essai.

L'intégration de nouvelles substances « pesticides » dans la directive 2013/39/EU<sup>1</sup> ont conduit l'INERIS à organiser une comparaison interlaboratoires (CIL) en 2013 sur cette famille. Cette CIL a intégré également certains pesticides « classiques » afin de vérifier le maintien des performances des laboratoires participants. Les niveaux visés pour cette CIL étaient les niveaux régulièrement quantifiés dans le milieu aquatique en prenant en compte les normes de qualité environnementales et les limites de quantification définies dans l'avis du 21 janvier 2012<sup>2</sup>.

---

<sup>1</sup> Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy

<sup>2</sup> Avis relatif aux limites de quantification des couples "paramètres-matrice" de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques.

## 5.2 OBJECTIFS

La comparaison interlaboratoires "Pesticides-DCE Compatible" organisée par l'INERIS dans le domaine des eaux avait pour objectif d'établir la performance des laboratoires participants sur des matériaux d'essais faiblement dopés en pesticides

Elle était également destinée à :

- vérifier la capacité des laboratoires à atteindre les limites de quantification de l'agrément des laboratoires (avis du 21 janvier 2012) ;
- tester les performances des laboratoires sur les nouvelles substances pesticides de la directive 2013/39/EU ;
- connaître les pratiques mises en œuvre au sein des laboratoires français et européens lors de l'analyse des pesticides dans les eaux naturelles ;
- améliorer la qualité des analyses en particulier pour les pesticides dans les eaux.

## 6 PROGRAMME DE LA CIL

---

En 2013, la comparaison interlaboratoires analytique dans le domaine de l'eau, a porté sur la famille des pesticides.

Les substances concernées étaient :

- **Sous couvert d'accréditation** : aldrine, atrazine, chlorfenvinphos, chlopyrifos-éthyl, cybutryne, dichlorvos, dieldrine, endrine, isodrine, p,p' DDT, simazine, terbutryne et trifluraline
- **Hors portée d'accréditation** : cyperméthrine, heptachlore, heptachlore époxyde, somme (heptachlore, heptachlore exoépoxyde) et somme (aldrine, dieldrine, endrine, isodrine)

Le programme annuel pour les comparaisons interlaboratoires analytiques Eau (IM-1540\_EILS\_PROG\_ANNUEL « DRC-13-136908-10059A ») a été élaboré en concertation avec le groupe consultatif. Ce groupe est constitué *a minima* d'experts techniques compétents sur la matrice, les méthodes d'analyse et d'un expert ayant des compétences reconnues en terme de traitement statistiques des données. Ce groupe est défini dans le compte-rendu plan de campagne (IM-1550).

Le programme annuel (IM-1540AB\_EILS\_PROG\_ANNUEL) a été diffusé via la normalisation, les sites internet <http://www.ineris.fr/cil> et <http://www.aquaref.fr>, les agences de l'eau ainsi qu'aux participants ayant déjà participés à une CIL par le passé.

L'organisation générale de la comparaison interlaboratoires et les différents traitements statistiques sont présentés dans la partie 2 du rapport référencé DRC-14-136908-04204A.

## 7 PARTICIPANTS A L'ESSAI

---

25 laboratoires ont participé à cet essai.

Les équipements utilisés par les participants, les méthodologies appliquées et les résultats relatifs aux essais sont présentés dans le présent rapport de façon anonyme, en utilisant le code confidentiel qui leur a été fourni lors de leur inscription aux essais.



## 8 DESCRIPTION DES MATERIAUX D'ESSAI

### 8.1 DESCRIPTION ET CONSIGNES

Les participants inscrits à la comparaison interlaboratoires ont reçu :

- Deux matériaux d'essai issus du même lot référencés « Eau naturelle 1 » [13/136908/EN1\_Flacon X et 13/136908/EN1\_Flacon Y]
- Deux matériaux d'essai issus du même lot référencés « Eau naturelle 2 » [13/136908/EN2\_Flacon X et 13/136908/EN2\_Flacon Y]

Les matériaux d'essai « Eau naturelle 1 » et « Eau naturelle 2 » étaient des matériaux d'essai préparés à partir de la même eau de surface. L'eau a été dopée avec les substances « pesticides » listées dans le *Tableau 2*, aucun agent de conservation n'a été rajouté. Une seule analyse par flacon devait être réalisée. Toutes les substances devaient être recherchées même si le matériau n'avait pas été dopé par l'ensemble des substances citées.

*Tableau 2 : Liste des substances présentées à la CIL Pesticides DCE compatible*

	Substances	N° CAS	Eau naturelle 1	Eau naturelle 2
Substances sous couvert d'accréditation	Aldrine	309-00-2	X	X
	Atrazine	1912-24-9	X	Non dopée
	Chlorfenvinphos	470-90-6	Non dopée	X
	Chlorpyrifos Ethyl	2921-88-2	Non dopée	X
	Cybutryne <sup>3</sup>	28159-98-0	X	X
	Dichlorvos <sup>3</sup>	62-73-7	X	X
	Dieldrine	60-57-1	X	X
	Endrine	72-20-8	X	X
	Isodrine	465-73-6	X	X
	pp'DDT	50-29-3	X	Non dopée
	Simazine	122-34-9	Non dopée	X
	Terbutryne <sup>3</sup>	212-950-5	X	X
	Trifluraline	1582-09-8	X	Non dopée
Substances hors portée d'accréditation	Somme (Aldrine, Dieldrine, Endrine, Isodrine)		X	X
	Cyperméthrine (Somme 4 isomères) <sup>3</sup>	52315-07-8	X	X
	Heptachlore <sup>3</sup>	76-44-8	X	X
	Heptachlore exo epoxyde <sup>3</sup>	1024-57-3	X	X
	Somme (Heptachlore, Heptachlore exo epoxyde) <sup>3</sup>		X	X

<sup>3</sup> Nouvelles substances « pesticides » intégrées dans la directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 august 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy

Volontairement, l'heptachlore endo époxyde (CAS 28044-83-9), interférent connu de l'heptachlore exo époxyde a été rajouté aux matériaux d'essais « Eau naturelle 1 » et « Eau naturelle 2 » afin de vérifier que les laboratoires étaient en mesure de séparer cette substance de l'heptachlore exo époxyde. Les participants n'étaient pas informés de cet ajout.

- Un matériau d'essai référencé « Solution de Référence » [13/136908/Sol\_Réf\_Flacon X]. Ce matériau d'essai était un matériau certifié depuis 2006, préparé dans le solvant acétonitrile. Les niveaux de concentration étaient compris entre 75 et 150 µg/l. Les substances à rechercher étaient des substances sous couvert d'accréditation : atrazine, simazine, terbutryne. Deux analyses par ampoule devaient être réalisées.

Ils ont également reçu plusieurs solutions destinées aux contrôles qualité (hors portée d'accréditation) :

- Un matériau d'essai « Eau exempte de pesticides » (eau d'Evian) destiné à la détermination du blanc [13/136908/Blanc\_Flacon X]. Ce matériau était une eau minérale Evian®. Une seule analyse devait être réalisée.
- Une solution de dopage [13/136908/Sol\_Dopage\_Flacon X] et un matériau d'essai « Eau exempte de pesticides » [13/136908/PC\_Eau\_Flacon X] destinés à la fabrication du point de contrôle. Cette solution devait être préparée suivant une procédure particulière, définie dans le formulaire de consignes (DRC-13-136908-10974B). Une seule analyse devait être réalisée.

Les flacons ont été expédiés dans des glacières isothermes contenant des accumulateurs de froid, selon les conditions définies dans le mode opératoire MO0899. Un suivi de température a été réalisé sur 5 envois.

Les analyses devaient être mises en œuvre en appliquant les méthodes de routine propres à chaque laboratoire. Le processus de dérivation et d'extraction des matériaux d'essais était à réaliser au plus tard le **25 novembre 2013**. Si ce point n'était pas respecté, l'organisateur ne prendrait pas en compte, lors de l'élaboration des valeurs assignées, les résultats issus d'un processus de préparation tardif.

Le même opérateur ou une même équipe devait effectuer toutes les analyses pour un paramètre donné, dans un intervalle de temps court.

Ces analyses devaient être considérées comme des essais indépendants : toutes les opérations devaient être répétées, depuis le prélèvement dans les flacons jusqu'à l'expression du résultat final.

Une remise à température ambiante des matériaux d'essais et des matériaux d'assurance qualité à leur sortie des enceintes réfrigérées suivie d'une homogénéisation étaient à mettre en œuvre avant le lancement des analyses afin d'éviter une sous-estimation du résultat due à des pertes par adsorption.

## 8.2 CARACTERISTIQUES DES MATRICES

Les matrices « Eau naturelle 1 » et « Eau naturelle 2 » proviennent de la même eau de surface. Les caractéristiques de cette eau de surface sont présentées dans le *Tableau 3* et le *Tableau 4*. Les analyses ont été réalisées par le laboratoire de l'INERIS.

*Tableau 3 : Caractéristiques des matrices prélevées : paramètres de base*

Paramètres	Eau naturelle 1 / Eau naturelle 2
pH unité pH	7,95
Conductivité en $\mu\text{S}/\text{cm}$ à 25°C	499
MES en mg/L	112
COT en mg/L	10,3
$\text{HCO}_3^-$ en mg/L	306
$\text{Cl}^-$ en mg/L	14,5
$\text{NO}_3^-$ en mg/L	13,8
$\text{SO}_4^{2-}$ en mg/L	23
Ca en mg/L	91,3
Mg en mg/L	5,07
Na en mg/L	7,98
K en mg/L	3,92

*Tableau 4 : Caractéristiques des matrices prélevées : Pesticides*

	Substances	Concentration avant dopage Eau naturelle 1 / Eau naturelle2 (ng/L)
Substances sous couvert d'accréditation	Aldrine	< 2,5
	Atrazine	<b>4,47</b>
	Chlorfenvinphos	< 0,5
	Chlorpyriphos Ethyl	< 10
	Cybutryne <sup>4</sup>	< 0,5
	Dichlorvos <sup>4</sup>	< 0,2
	Dieldrine	< 1
	Endrine	< 1
	Isodrine	< 1,2
	pp'DDT	< 0,5
	Simazine	<b>1,60</b>
	Terbutryne <sup>4</sup>	< 0,5
	Trifluraline	< 1
	Substances hors portée d'accréditation	Somme (Aldrine, Dieldrine, Endrine, Isodrine)
Cyperméthrine (Somme 4 isomères) <sup>4</sup>		Non analysé
Heptachlore <sup>4</sup>		< 0,2
Heptachlore exo epoxyde <sup>4</sup>		< 0,2
	Somme (Heptachlore, Heptachlore exo epoxyde <sup>4</sup> )	< 0,4

<sup>4</sup> Nouvelles substances « pesticides » intégrées dans la directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 august 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy

L'eau de surface utilisée pour la préparation des matériaux d'essai « Eau naturelle 1 » et « Eau naturelle 2 » contenait quelques traces d'atrazine (4,47 ng/L) et de simazine (1,60 ng/L).

### 8.3 SUIVI DES EXPEDITIONS

Cinq enregistreurs de température ont été déposés dans cinq colis différents parmi les 25 envoyés. Les 5 colis ont été sélectionnés en prenant en compte la localisation géographique des participants.

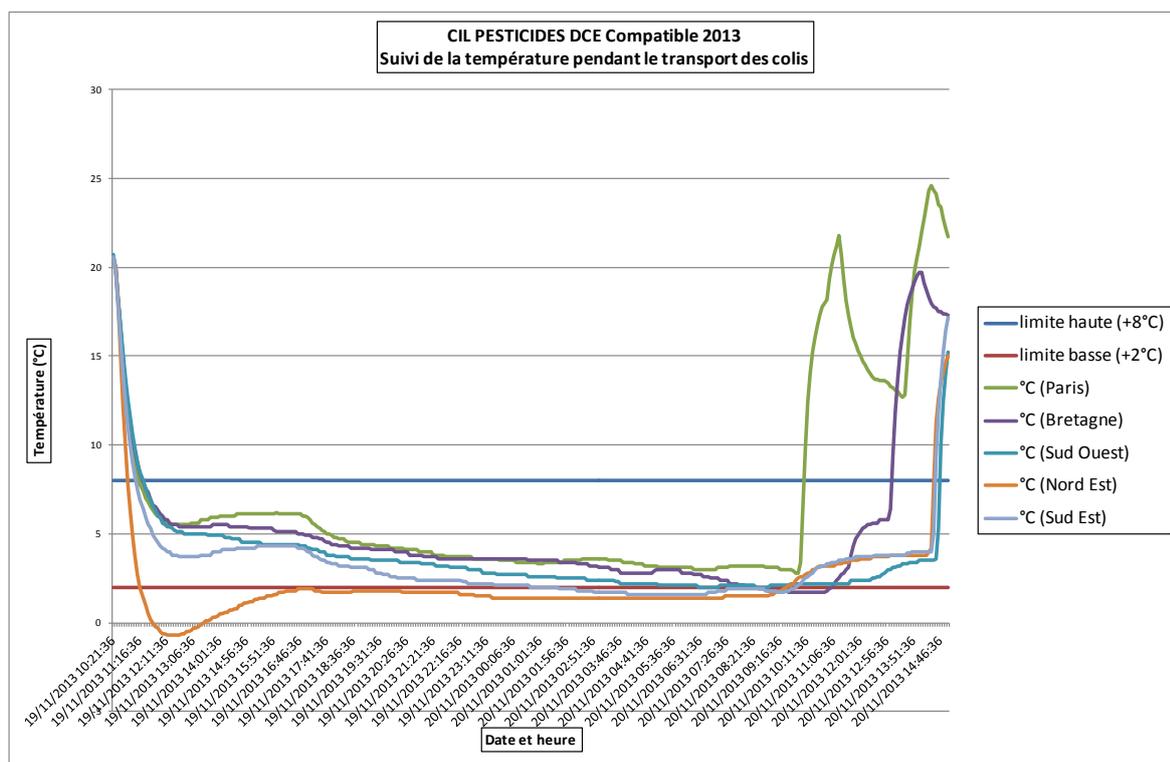


Figure 1 : Suivi de la température lors de l'acheminement des cinq colis

Le suivi des expéditions (Figure 1) montre que :

- Les 5 colis ont été réceptionnés le 20/11/2013 entre 10 heures et 15 heures.
- La température interne des enceintes était comprise entre 1,5°C et 6°C, selon la situation géographique du laboratoire participant.

La température extérieure lors de l'envoi des colis (le 19/11/2013, après midi) était de l'ordre de 8°C. Et la température extérieure observée, le 20/11/2013 matin, était de l'ordre de 6°C. Des chûtes de neige ont été observées dans le Nord Est et le Sud Est, ce qui peut expliquer les valeurs inférieures à 2°C pour les colis de ces régions.

En parallèle, il était demandé à chaque laboratoire de mesurer la température interne du colis dès réception. Les températures relevées étaient comprises entre 1 et 8°C.

La conservation des matériaux d'essai durant l'expédition a été maîtrisée jusqu'à la réception par les laboratoires. Dès la réception, les matériaux d'essais étaient sous la responsabilité du participant.

## 9 HOMOGENEITE ET STABILITE DES ECHANTILLONS

---

### 9.1 MATERIAUX D'ESSAIS « EAU NATURELLE 1 ET 2 »

#### 9.1.1 Essais de faisabilité en amont

Des essais de faisabilité ont été réalisés en amont de l'envoi des matériaux en septembre 2013, sur les matériaux d'essai « Eau naturelle 1 » et « Eau naturelle 2 ». Ils ont porté sur l'ensemble des pesticides hormis la cyperméthrine. Les niveaux de concentration étaient les mêmes que ceux de l'essai réel.

Cet essai de faisabilité a permis de tester l'homogénéité, la stabilité du matériau avant l'envoi.

Cet essai a permis de montrer que :

- les pesticides étudiés étaient majoritairement homogènes. Les substances posant quelques soucis d'homogénéité étaient l'aldrine (Eau naturelle 2), l'isodrine (Eau naturelle 1 et Eau naturelle 2), la simazine (Eau naturelle 2) et le pp'DDT (Eau naturelle 1).
- le dichlorvos s'hydrolysait rapidement (pesticide le moins stable). Un délai d'extraction au regard de cette substance a été fixé à 6 jours.

#### 9.1.2 Homogénéité des matériaux

L'homogénéité du matériau a été vérifiée au moment de sa distribution, c'est-à-dire le 20/11/2013 selon la méthodologie explicitée dans l'annexe 1 du rapport, partie 2, référencé DRC-14-136908-04204A.

Les essais d'homogénéité ont porté sur l'ensemble des substances hormis les sommes [somme (aldrine, dieldrine, endrine, isodrine) et somme (heptachlore, heptachlore époxyde)] et la cyperméthrine.

Le *Tableau 5* présente les résultats d'homogénéité obtenus pour les substances sélectionnées dans les 2 matrices distribuées. Les matériaux d'essai sont considérés comme suffisamment homogènes s'ils respectent le critère  $S_s/\sigma \leq 0,3$ .

Dans le cas où  $S_s^2$  est négatif, alors c'est le rapport  $S_x/\sigma$  qui est examiné.

Tableau 5 Homogénéité des matériaux d'essai envoyés

	Substances	Eau naturelle 1	Eau naturelle 2
<b>Substances sous couvert d'accréditation</b>	<b>Aldrine</b>	$S_s / \sigma = 0,254$	$S_s / \sigma = 0,053$
	<b>Atrazine</b>	$S_s / \sigma = 0,147$	Non dopée
	<b>Chlorfenvinphos</b>	Non dopée	$S_s / \sigma = 0,138$
	<b>Chlorpyriphos Ethyl</b>	Non dopée	$S_s / \sigma = 0,194$
	<b>Cybutryne<sup>5</sup></b>	$S_s / \sigma = 0,901$	$S_s / \sigma = 0,105$
	<b>Dichlorvos<sup>5</sup></b>	$S_s / \sigma = 0,092$	$S_s / \sigma = 0,090$
	<b>Dieldrine</b>	$S_x / \sigma = 0,148$	$S_x / \sigma = 0,102$
	<b>Endrine</b>	$S_s / \sigma = 0,291$	$S_s / \sigma = 0,293$
	<b>Isodrine</b>	$S_x / \sigma = 0,048$	$S_s / \sigma = 0,023$
	<b>pp'DDT</b>	$S_x / \sigma = 0,091$	Non dopée
	<b>Simazine</b>	Non dopée	$S_x / \sigma = 0,186$
	<b>Terbutryne<sup>5</sup></b>	$S_s / \sigma = 0,127$	$S_s / \sigma = 0,177$
	<b>Trifluraline</b>	$S_s / \sigma = 0,105$	Non dopée
<b>Substances hors portée d'accréditation</b>	<b>Somme (Aldrine, Dieldrine, Endrine, Isodrine)</b>	Non concerné, il s'agit d'une somme de substances	Non concerné, il s'agit d'une somme de substances
	<b>Cyperméthrine (Somme 4 isomères)<sup>5</sup></b>	Non réalisé	Non réalisé
	<b>Heptachlore<sup>5</sup></b>	$S_x / \sigma = 0,204$	$S_s / \sigma = 0,208$
	<b>Heptachlore exo époxyde<sup>5</sup></b>	$S_s / \sigma = 0,050$	$S_s / \sigma = 0,046$
	<b>Somme (Heptachlore, Heptachlore exo époxyde)<sup>5</sup></b>	Non concerné, il s'agit d'une somme de substances	Non concerné, il s'agit d'une somme de substances

Les constats observés lors de l'essai de faisabilité sur l'hétérogénéité des substances aldrine (Eau naturelle 2), isodrine (Eau naturelle 1 et Eau naturelle 2), simazine (Eau naturelle 2) et pp'DDT (Eau naturelle 1) n'ont pas été observés lors des essais d'homogénéité réalisés sur les matériaux d'essais envoyés.

Le matériau d'essai « eau naturelle 2 » a été jugé homogène pour l'ensemble des substances.

Le matériau d'essai « eau naturelle 1 » a été jugé homogène pour l'ensemble des substances hormis pour la cybutryne.

Pour la cybutryne, l'écart-type inter-échantillons a été intégré dans l'écart-type pour l'évaluation de l'essai d'aptitude. Ainsi, le biais lié à la variabilité des matériaux d'essais distribués, n'a pas été imputé aux participants lors des tests de performance.

<sup>5</sup> Nouvelles substances « pesticides » intégrées dans la directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 august 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy

### **9.1.3 Stabilité des matériaux d'essai**

La stabilité du matériau a été vérifiée entre le 20/11/2013 et le 25/11/2013 (date limite d'extraction § 8.1). Elle a été réalisée sur les matériaux d'essais « Eau naturelle 1 », « Eau naturelle 2 » selon la méthodologie explicitée dans l'annexe 1 du rapport, partie 2, référencé DRC-14-136908-04204A.

Les résultats obtenus par les tests ont montré que les matériaux d'essai 1 et 2 étaient stables sur la période étudiée pour toutes les substances sauf pour le dichlorvos dans le matériau d'essai « Eau naturelle 2 ». La concentration de cette substance a chuté de moitié entre le 20/11/2013 et le 25/11/2013.

Au regard de l'instabilité observée sur la substance dichlorvos dans le matériau d'essai « Eau naturelle 2 », aucune performance ne sera fournie aux participants pour cette substance.

## **9.2 MATERIAU D'ESSAI « SOLUTION DE REFERENCE »**

Le matériau d'essai « solution de référence » a été produit par le LNE. Il s'agit d'un matériau qui a fait l'objet :

- d'un essai interlaboratoires entre les laboratoires de référence ;
- d'une étude initiale d'homogénéité ;
- d'une étude de stabilité à court terme et moyen terme.

La stabilité à long terme du matériau de référence est vérifiée annuellement depuis sa date initiale de certification (juillet 2006). Une étude supplémentaire de vérification de l'homogénéité du matériau de référence a également été réalisée pendant la durée de cette comparaison interlaboratoires.

L'étalonnage du matériau de référence est réalisé à l'aide d'une méthode d'analyse par dilution isotopique en HPLC/MS selon une méthode de référence développée par le laboratoire accrédité du LNE et référencée 372-E0506 .

Les études de stabilité montrent qu'il n'était pas à craindre de variation significative de la concentration initiale des 3 substances (atrazine, simazine et terbutryne), dès lors que le matériau de référence est conservé dans son conditionnement d'origine, et que les conditions de stockage (température à 4°C maximale) sont respectées.



## 10 RESULTATS DE LA CIL - PARTIE HORS PORTEE D'ACCREDITATION

---

### 10.1 EXPLOITATION DES DONNEES DE CONTROLE QUALITE

Avant d'exploiter les résultats de l'essai, les caractéristiques de performance du système analytique de chaque laboratoire a été vérifiée sur :

- La maîtrise des interférences (contamination des réactifs, verrerie de laboratoire, système de mesure et défauts instrumentaux) par l'analyse d'un blanc.
- L'exactitude de l'analyse par un point de contrôle.

Le recensement de difficultés sur ces points aura certainement des répercussions sur l'ensemble de la comparaison interlaboratoires.

#### 10.1.1 Eau exempte de pesticides « Blanc »

Ce matériau a permis d'évaluer, pour chaque participant, la maîtrise de l'ensemble des influences suivantes : contamination des réactifs, de la verrerie de laboratoire, du système de mesure et des défauts instrumentaux (Cf § 8.1).

Les résultats montrent que :

- La majorité des participants ont analysé le matériau d'essai « Blanc » au même titre que les matériaux d'essais « Eau naturelle ». Toutefois, deux types de valeurs ont été restitués par les participants :
  - des valeurs annoncées inférieures à la limite de quantification du participant indiquant que la substance n'a pas été retrouvée dans le matériau d'essai « blanc », ces valeurs sont identifiées par une barre bleue sur les figures 2 à 13.
  - des valeurs quantifiées indiquant que la substance est réellement retrouvée dans le matériau d'essai « blanc », ces valeurs sont identifiées par une barre rouge sur la *Figure 2* (atrazine) et *Figure 12* (terbutryne).
- Le laboratoire (13792) a quantifié deux pesticides (atrazine, terbutryne) dans le matériau « eau exempt de pesticides ». Mais, il restitue des concentrations de l'ordre du ng/l, concentrations en dessous des limites de quantification (LQ) les plus fréquemment rendues dans cette comparaison interlaboratoires.
- Les autres laboratoires ont tous rendu des concentrations inférieures à leur limite de quantification (LQ). Les LQ fournies oscillent entre 0,1 et 400 ng/L selon le pesticide. Certaines limites de quantification déclarées sont très élevées. C'est le cas du participant 13774 qui ne quantifie pas de pesticides dans son blanc, mais a annoncé des LQ plus importantes que l'ensemble des participants (entre 100 et 400 ng/L).
- Tous les laboratoires parviennent à atteindre la valeur de la norme de qualité environnementale (NQE) pour 3 pesticides : l'atrazine (*Figure 2*), le chlorfenvinphos (*Figure 3*) et la simazine (*Figure 11*).
- Aucun laboratoire à ce jour n'est en mesure d'atteindre la valeur de la norme de qualité environnementale (NQE : 0,0002 ng/l) pour l'*heptachlore* et l'*heptachlore epoxyde* (*Figure 9*)

- Le laboratoire 13761 est le seul à atteindre les valeurs des normes de qualité environnementale pour la cybutryne (Figure 5), la cyperméthrine (Figure 6) et le dichlorvos (Figure 7).

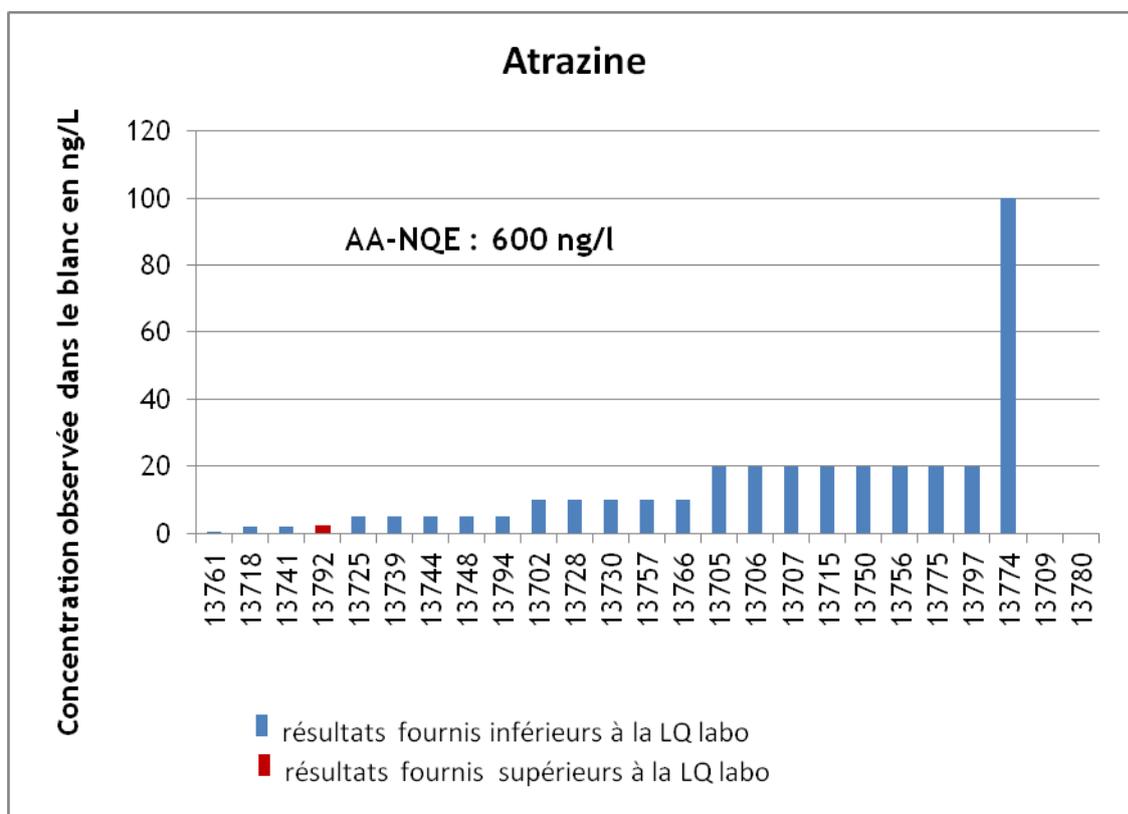


Figure 2 : Valeurs obtenues dans le matériau « Blanc-eau exempte de pesticides » par les participants pour l'atrazine

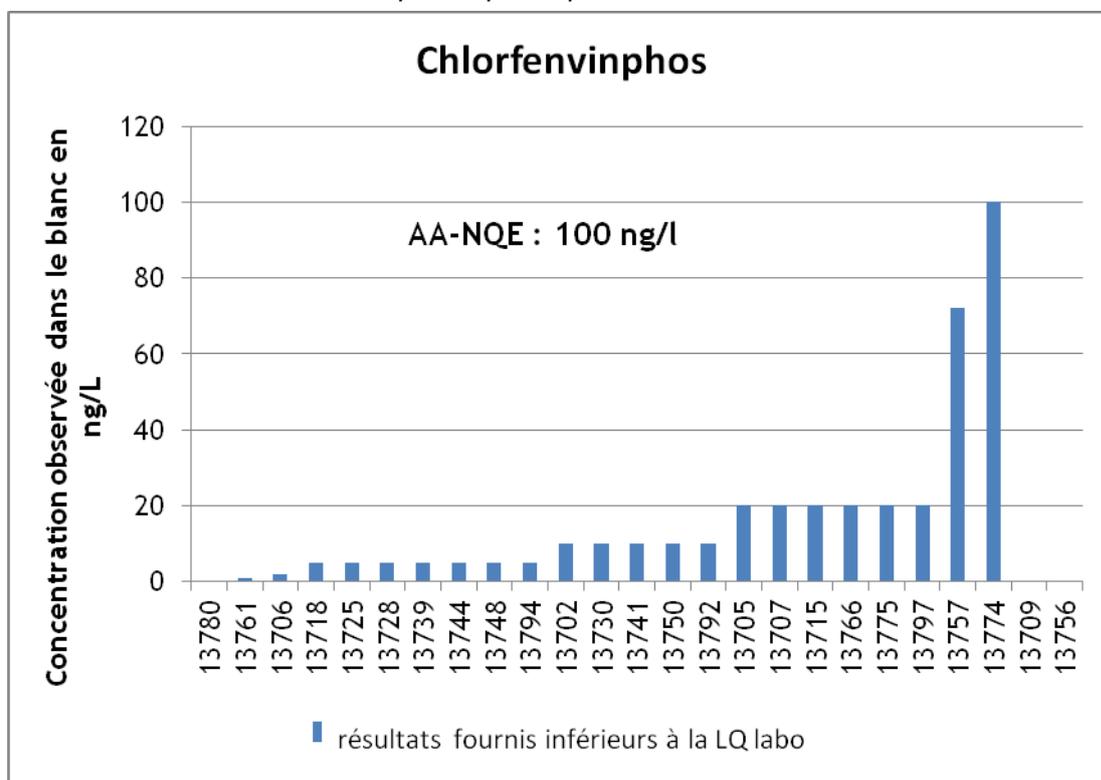


Figure 3 : Valeurs obtenues dans le matériau « Blanc-eau exempte de pesticides » par les participants pour le chlorfenvinphos

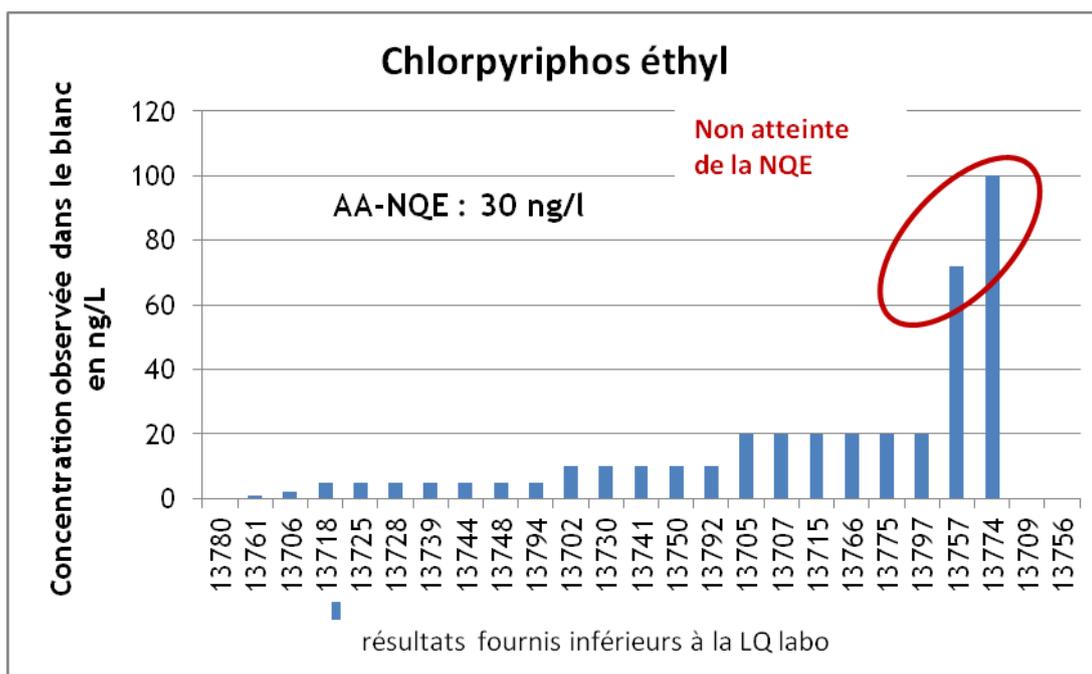


Figure 4 : Valeurs obtenues dans le matériau « Blanc-eau exempte de pesticides » par les participants pour le chlorpyriphos éthyl

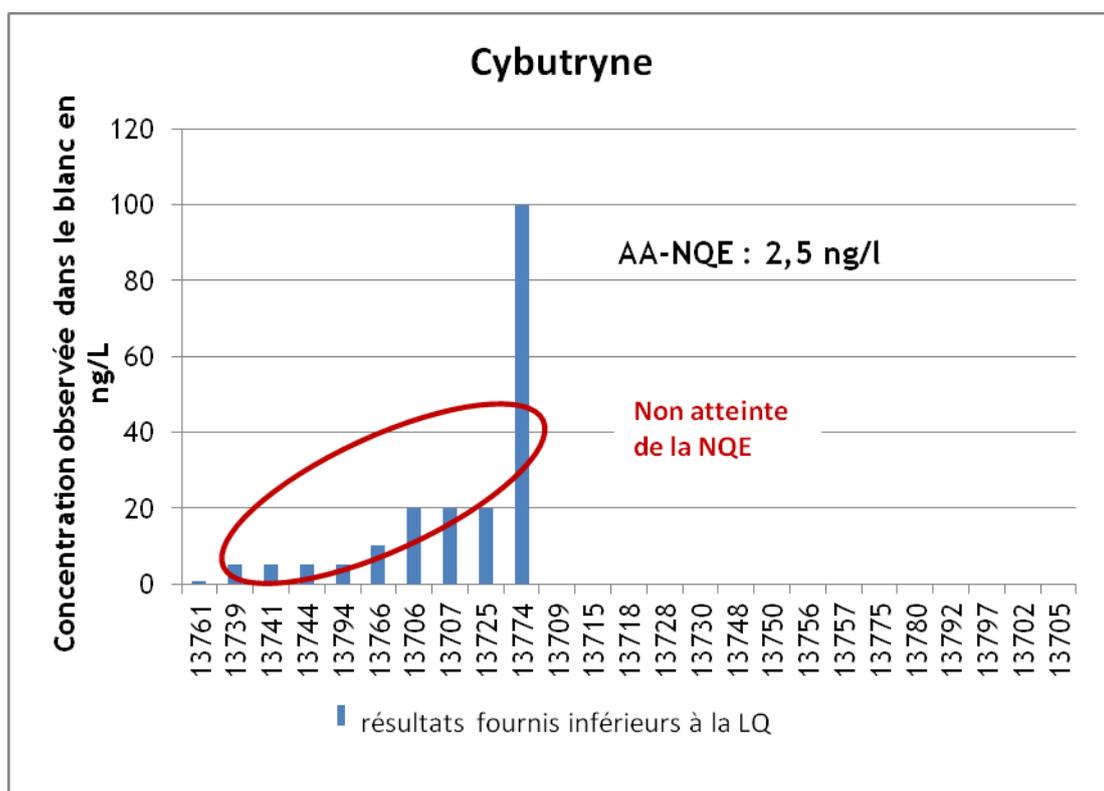


Figure 5 : Valeurs obtenues dans le matériau « Blanc-eau exempte de pesticides » par les participants pour la cybutryne

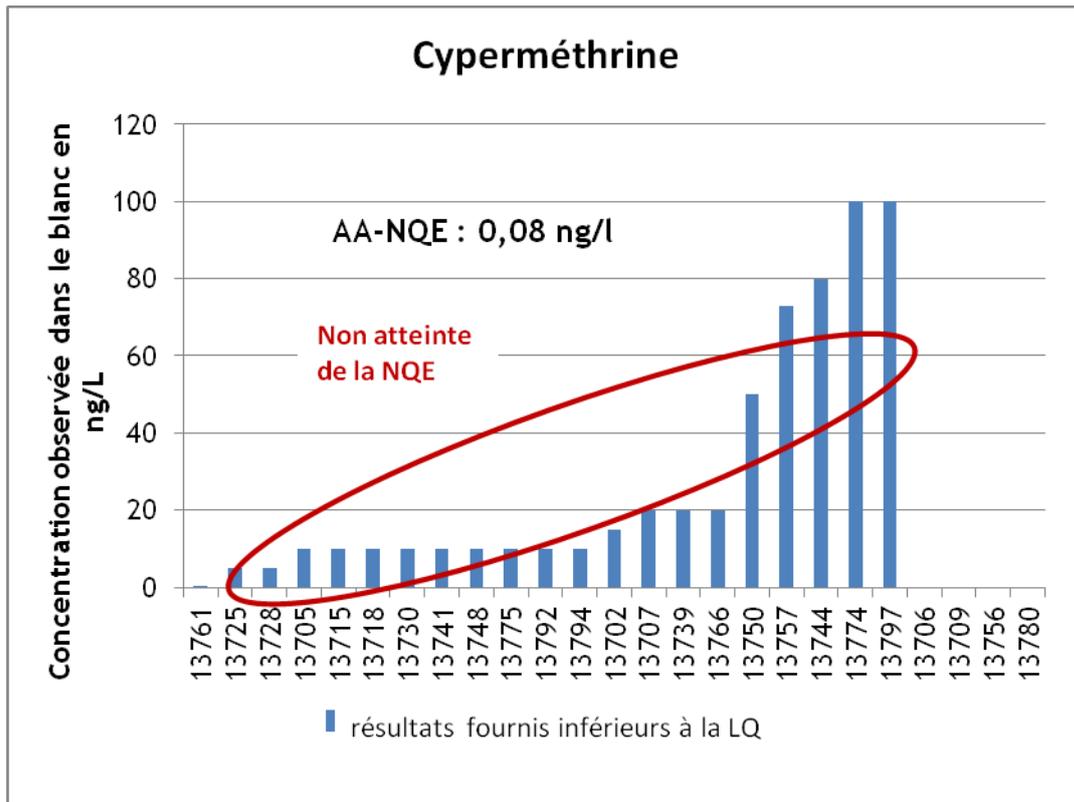


Figure 6 : Valeurs obtenues dans le matériau « Blanc-eau exempte de pesticides » par les participants pour la cyperméthrine

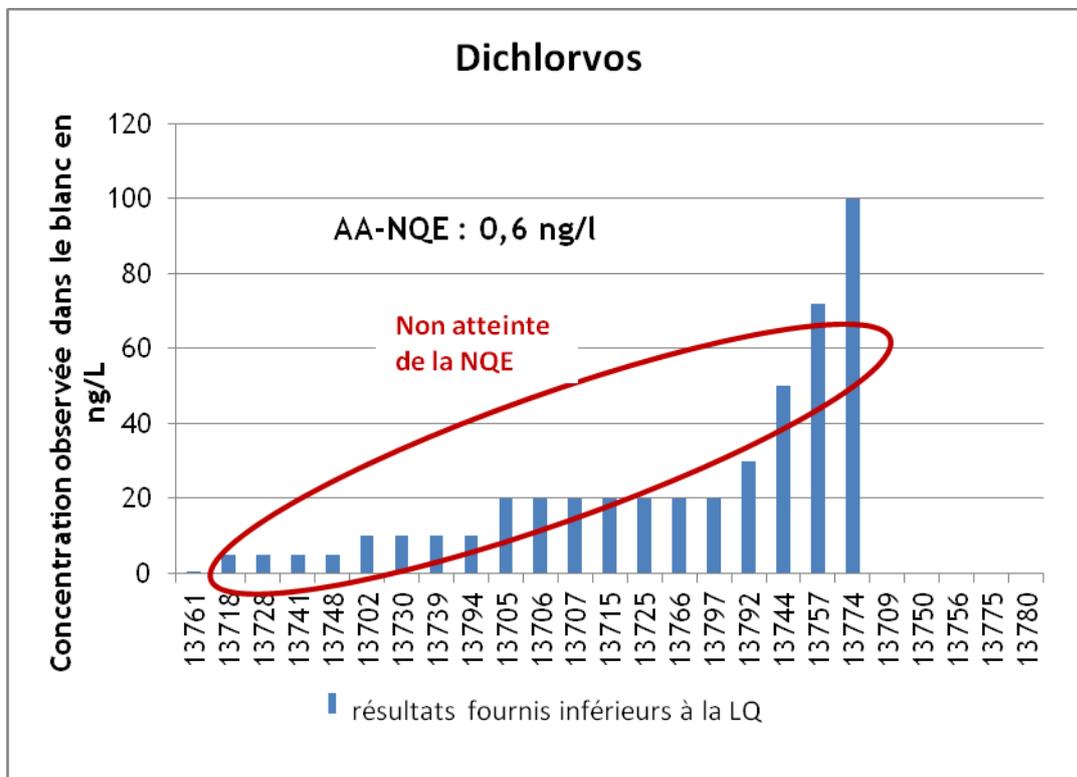


Figure 7 : Valeurs obtenues dans le matériau « Blanc-eau exempte de pesticides » par les participants pour le dichlorvos

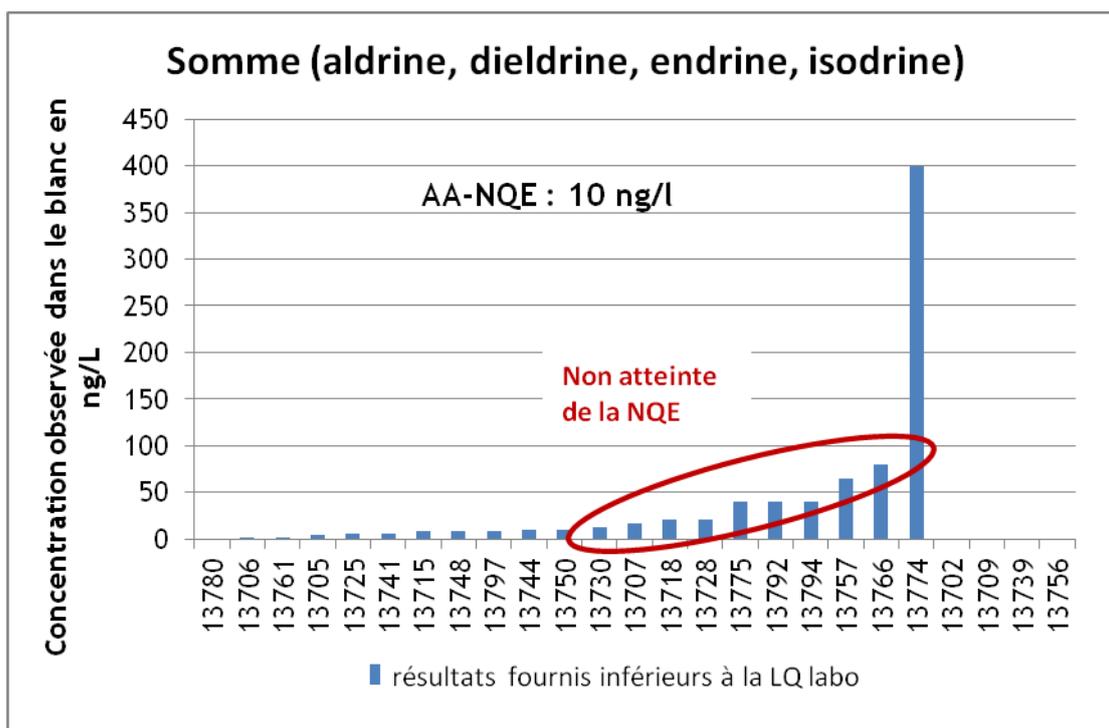


Figure 8 : Valeurs obtenues dans le matériau « Blanc-eau exempte de pesticides » par les participants pour la somme (aldrine, dieldrine, endrine, isodrine)

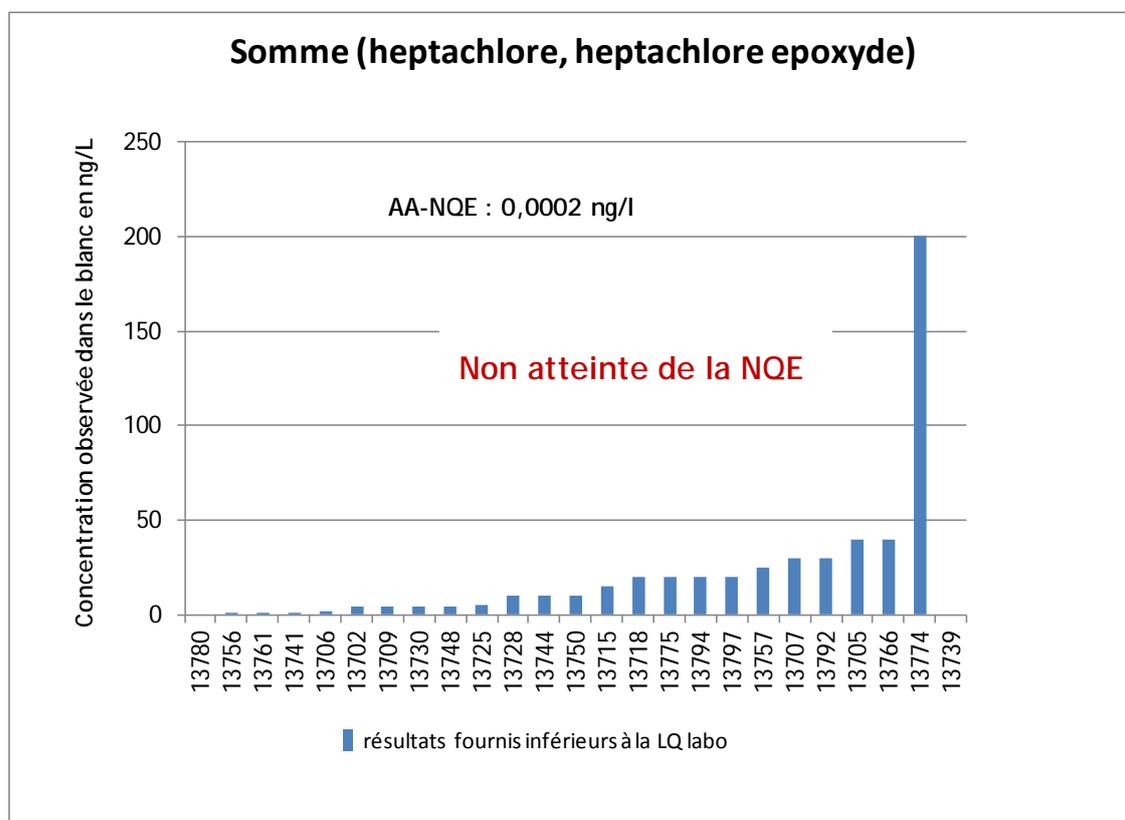


Figure 9 : Valeurs obtenues dans le matériau « Blanc-eau exempte de pesticides » par les participants pour la somme (heptachlore et heptachlore epoxyde)

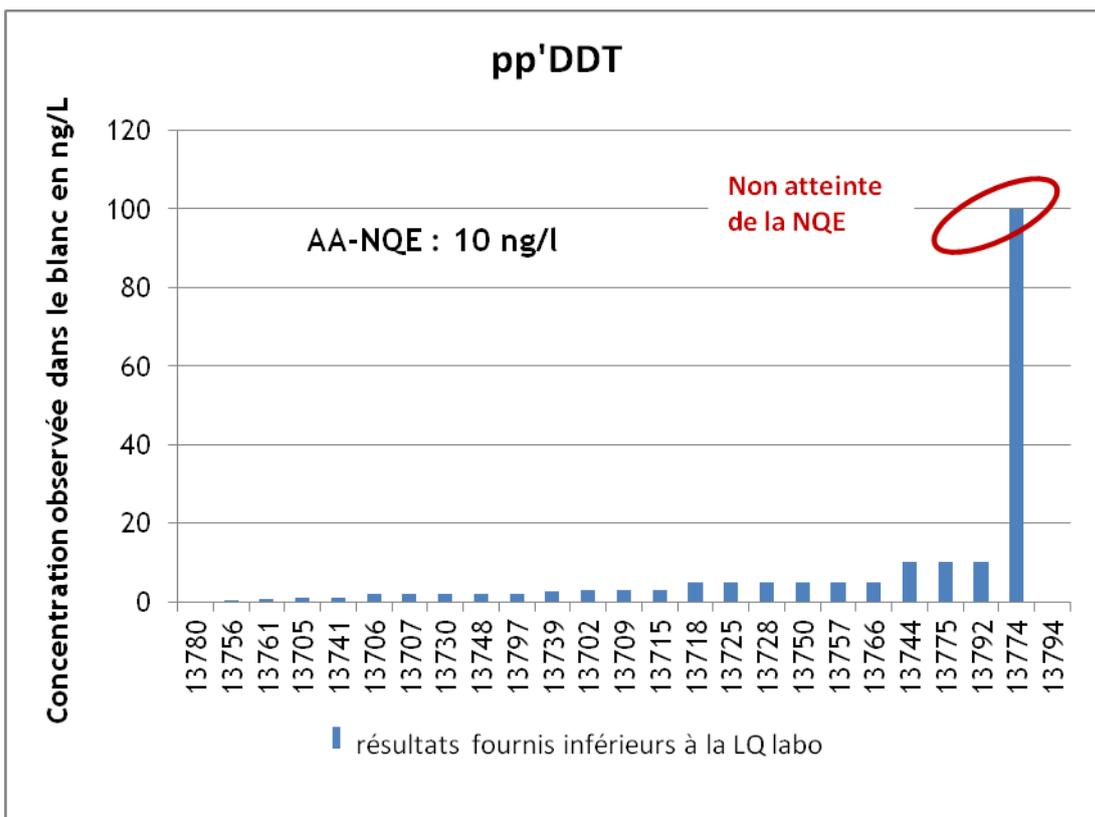


Figure 10 : Valeurs obtenues dans le matériau « Blanc-eau exempte de pesticides » par les participants pour le pp'DDT

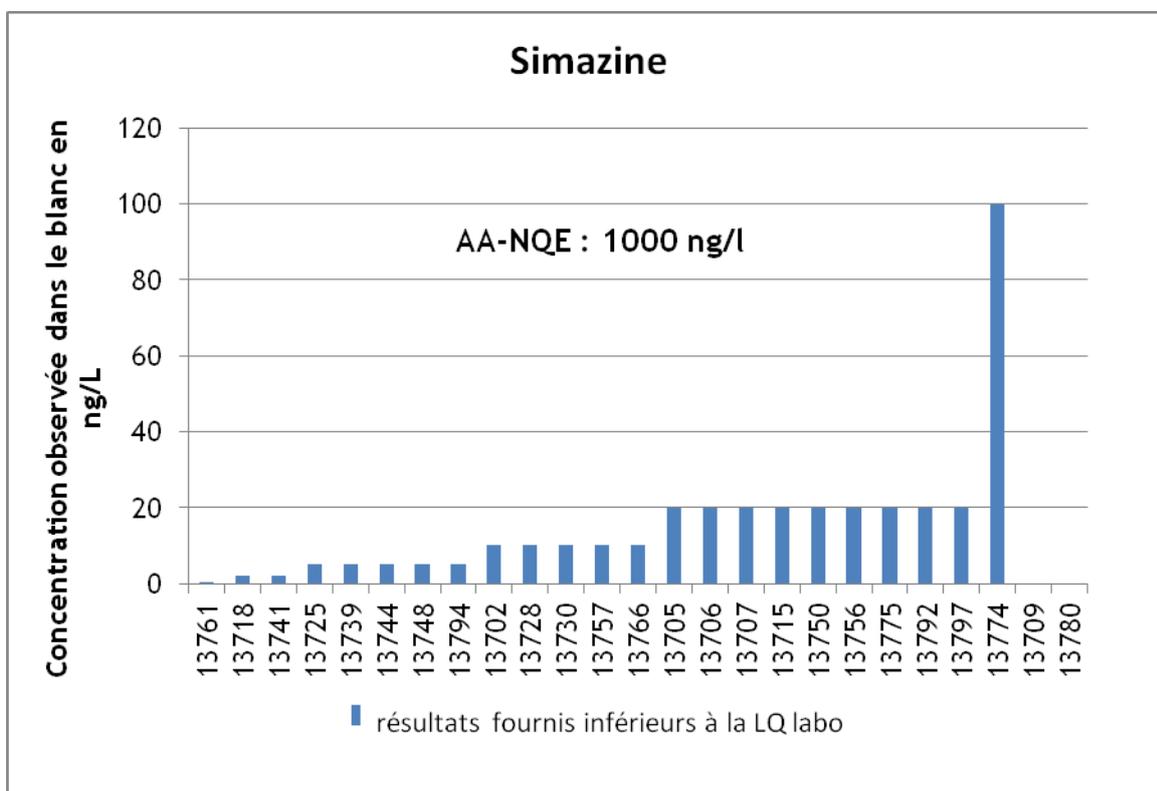


Figure 11 : Valeurs obtenues dans le matériau « Blanc-eau exempte de pesticides » par les participants pour la simazine

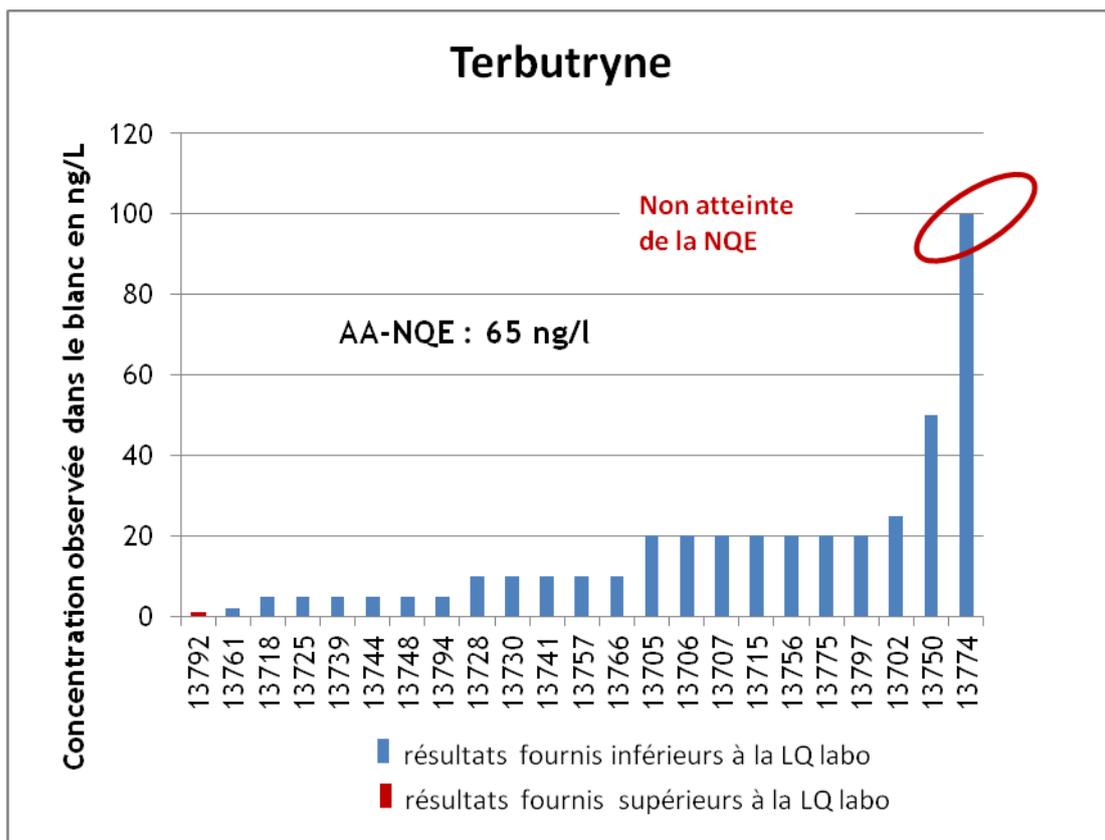


Figure 12 : Valeurs obtenues dans le matériau « Blanc-eau exempte de pesticides » par les participants pour la terbutryne

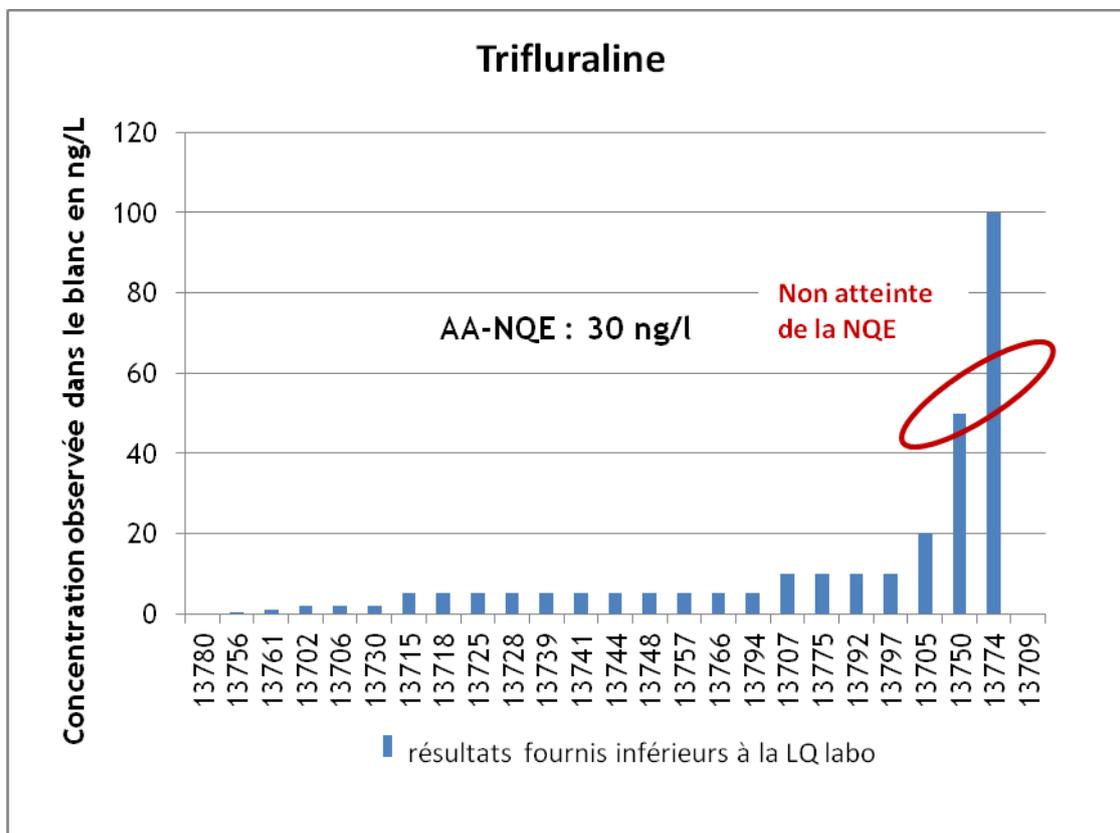


Figure 13 : Valeurs obtenues dans le matériau « Blanc-eau exempte de pesticides » par les participants pour la trifluraline

La majorité des participants maîtrisent les influences liées à une contamination des réactifs, de la verrerie de laboratoire, du système de mesure et aux défauts instrumentaux.

### 10.1.2 Point de contrôle

Ce matériau a permis d'évaluer, pour chaque participant, les biais en relation avec la justesse. Pour ce matériau, les participants ont reçu une solution de dopage et un matériau d'essai « Eau exempte de pesticides » destiné à la fabrication du point de contrôle. Cette solution devait être préparée suivant une procédure particulière, définie dans le formulaire de consigne IM1541AC référencé (DRC-13-136908-10974B).

Une seule analyse devait être réalisée. La concentration du point de contrôle n'a pas été annoncée aux participants.

Pour chaque substance, les résultats individuels ont été représentés par rapport à la :

- valeur cible de dopage  $\pm 20\%$  de la valeur cible ;
- valeur cible de dopage  $\pm 50\%$  de la valeur cible.

La valeur cible correspond à la valeur visée du point de contrôle, elle se situe entre le niveau de concentration du matériau d'essai « Eau naturelle 1 » et celui du matériau d'essai « Eau naturelle 2 ». C'est une valeur théorique estimée par calcul.

Les figures 14 à 26 présentent les concentrations obtenues pour le point de contrôle sur les 13 pesticides. La valeur cible du point de contrôle est encadrée à  $\pm 20\%$  et  $\pm 50\%$ .

Il en ressort pour le point de contrôle :

- La substance la mieux maîtrisée est la cybutryne. 90% des participants ayant analysé la substance se retrouvent entre les bornes de la valeur cible à  $\pm 50\%$  (*Figure 17*). Par contre cette substance a été analysée par un faible nombre de participants (10 participants sur les 25 inscrits). Cette substance fait partie des nouvelles substances de la directive 2013/39/EU.
- Les substances Chlorpyrifos éthyl, Isodrine, pp'DDT et Trifluraline semblent également maîtrisées. 72% à 84% de la totalité des participants se retrouvent entre les bornes de la valeur cible à  $\pm 50\%$  (*Figure 16*, *Figure 24*, *Figure 25* et *Figure 26*). Ces substances sont des substances dangereuses de la directive fille 2008/105/CE et la presque totalité des laboratoires a quantifié ces substances.
- Les substances les moins maîtrisées sont : le dichlorvos, l'heptachlore époxyde et le chlorfenvinphos. Selon la substance, seulement 10 à 14 laboratoires se retrouvent entre les bornes de la valeur cible à  $\pm 50\%$  (*Figure 15*, *Figure 19*, *Figure 23*).
  - Pour les deux substances (dichlorvos, chlorfenvinphos), la majorité des autres laboratoires ont des limites de quantification plus élevées que les valeurs ciblées (10 ng/L). Les Limites de quantification annoncées sont en accord avec les LQ réglementaires qui sont de 30 ng/L.
  - L'origine des difficultés des participants sur l'heptachlore époxyde pourrait provenir de la restitution de la somme de l'heptachlore endo époxyde (CAS 28044-83-9) et de l'heptachlore exo époxyde (CAS 1024-57-3). Or les consignes étaient de restituer uniquement l'heptachlore exo époxyde, comme l'exige la directive 2013/39/UE (*Figure 23*). Il sera intéressant de vérifier si cette hypothèse se reproduit sur les matériaux d'essai « Eau naturelle 1 » et « Eau naturelle 2 ».

- Plusieurs participants n'ont pas restitué de résultats pour le matériau d'essai « point de contrôle » sur plusieurs substances. Il s'agit principalement des participants :
  - 13709 pour le chlorfenvinhos, l'endrine, la cyperméthrine, le dichlorvos, le chlorpyrifos éthyl, la cybutryne et la trifluraline.
  - 13756 pour le chlorfenvinhos, la cyperméthrine, le dichlorvos, le chlorpyrifos éthyl, la cybutryne et l'isodrine.
  - 13780 pour la cyperméthrine, le dichlorvos et la cybutryne.

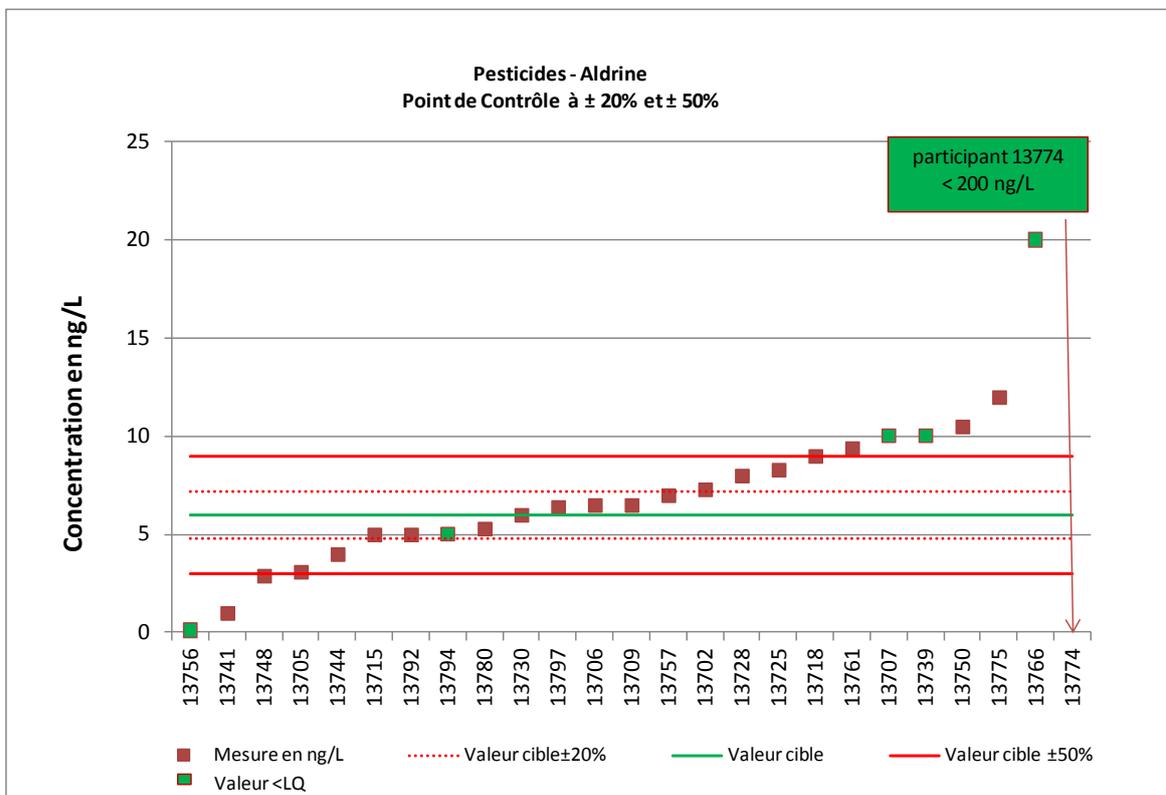


Figure 14 : Aldrine -Point de contrôle

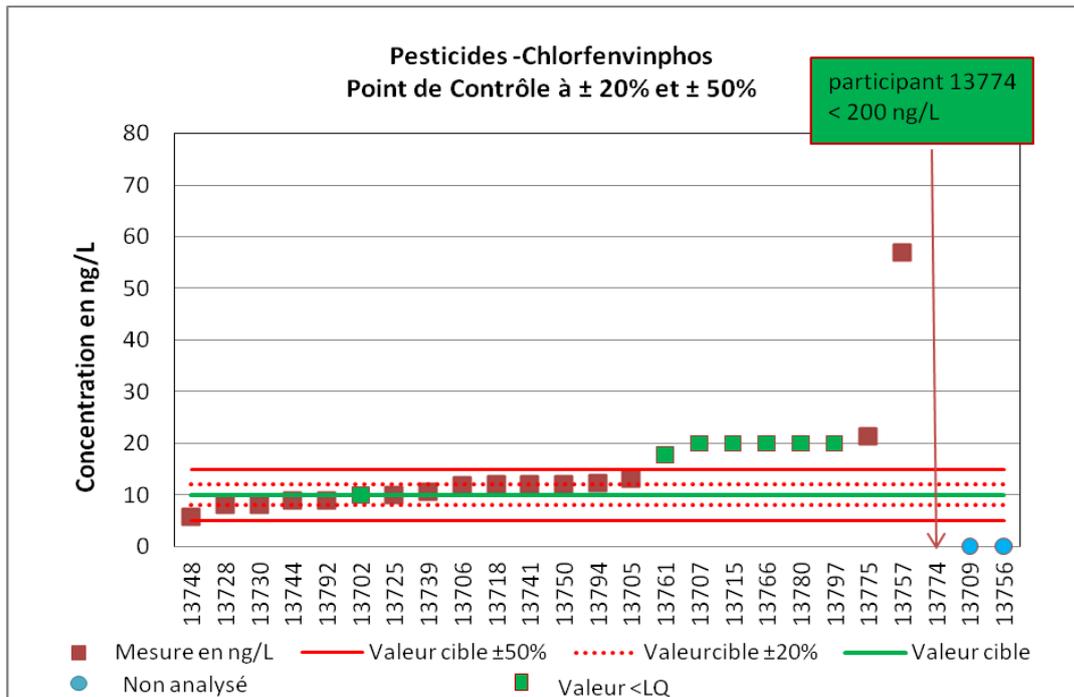


Figure 15 : Chlorfenvinphos -Point de contrôle

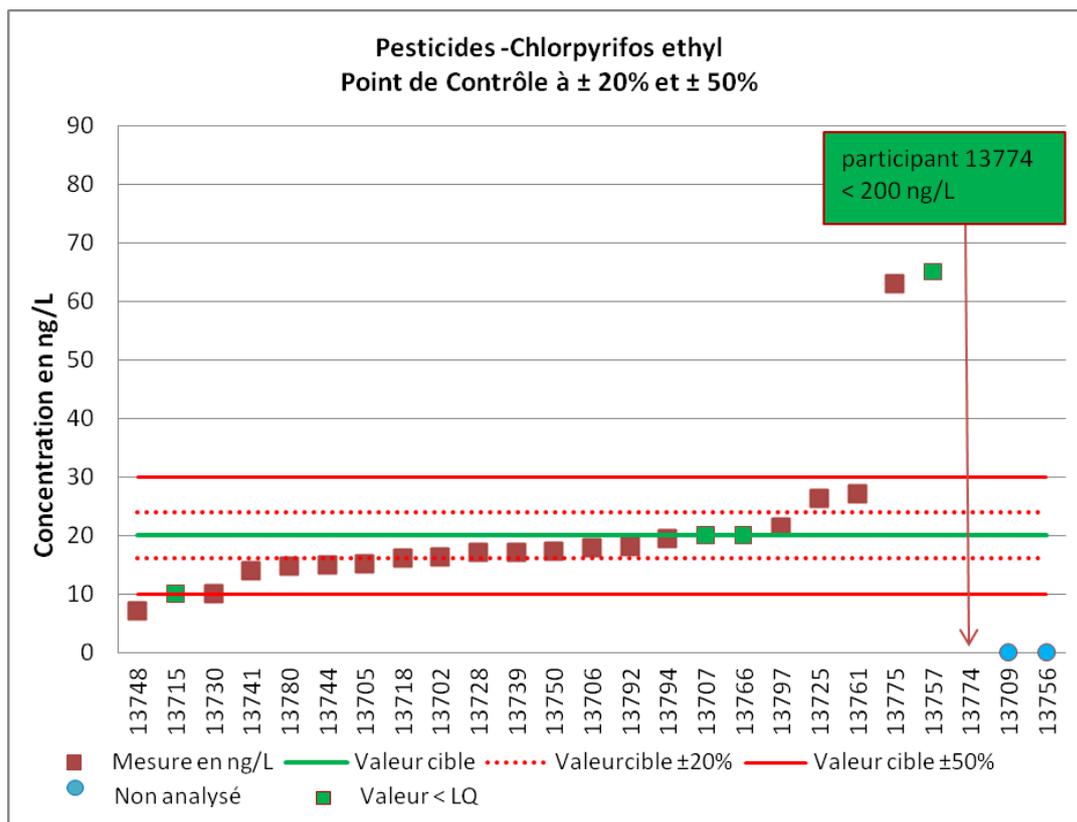


Figure 16 : Chlorpyrifos éthyl -Point de contrôle

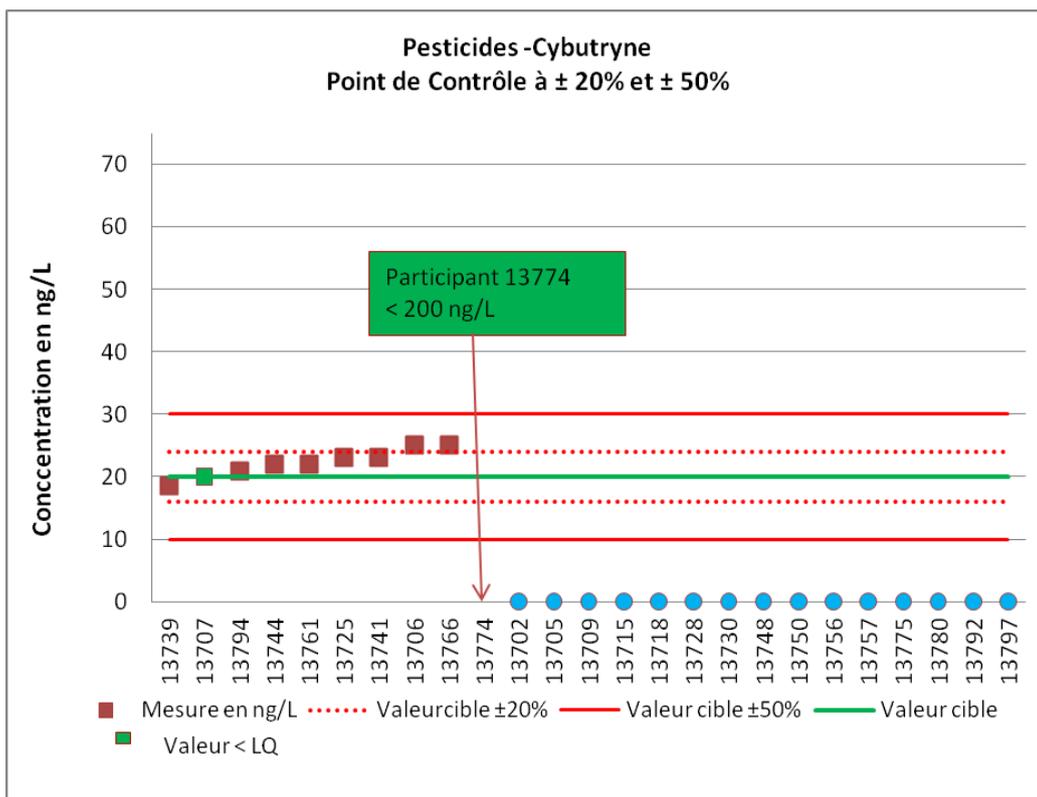


Figure 17 : Cybutryne -Point de contrôle

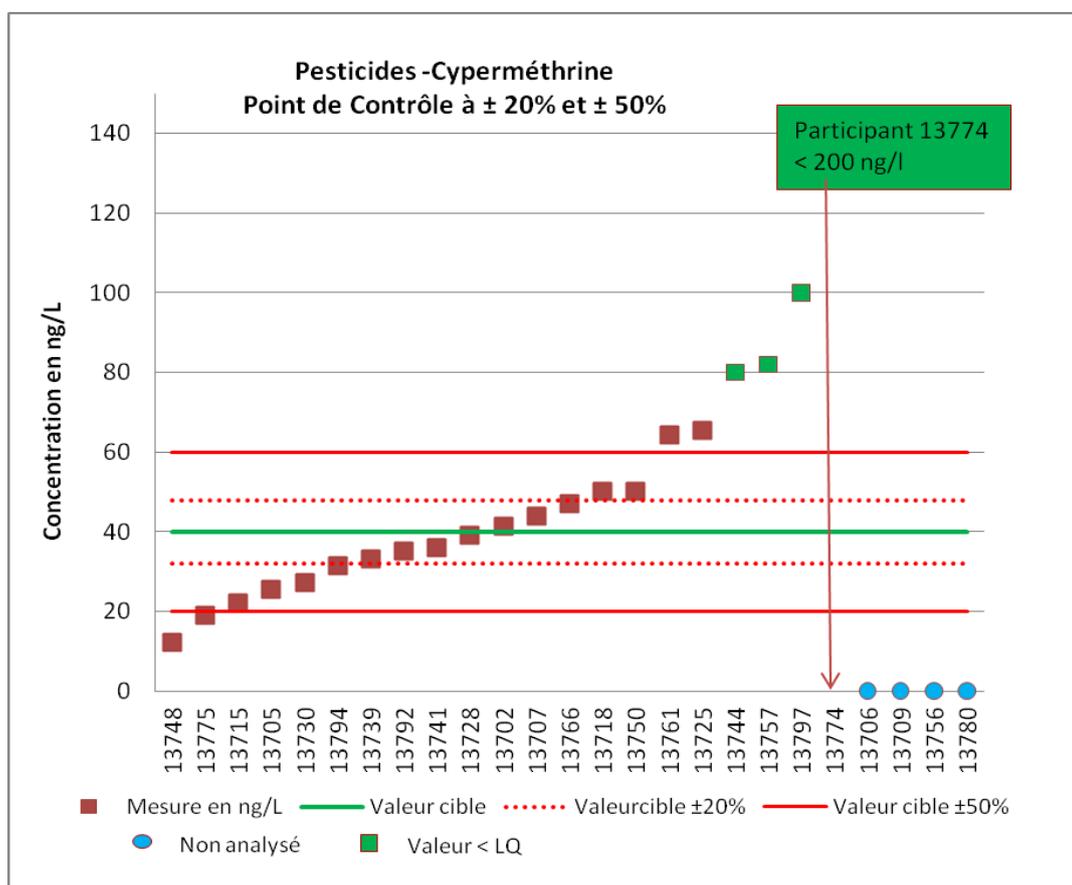


Figure 18 : Cyperméthrine -Point de contrôle

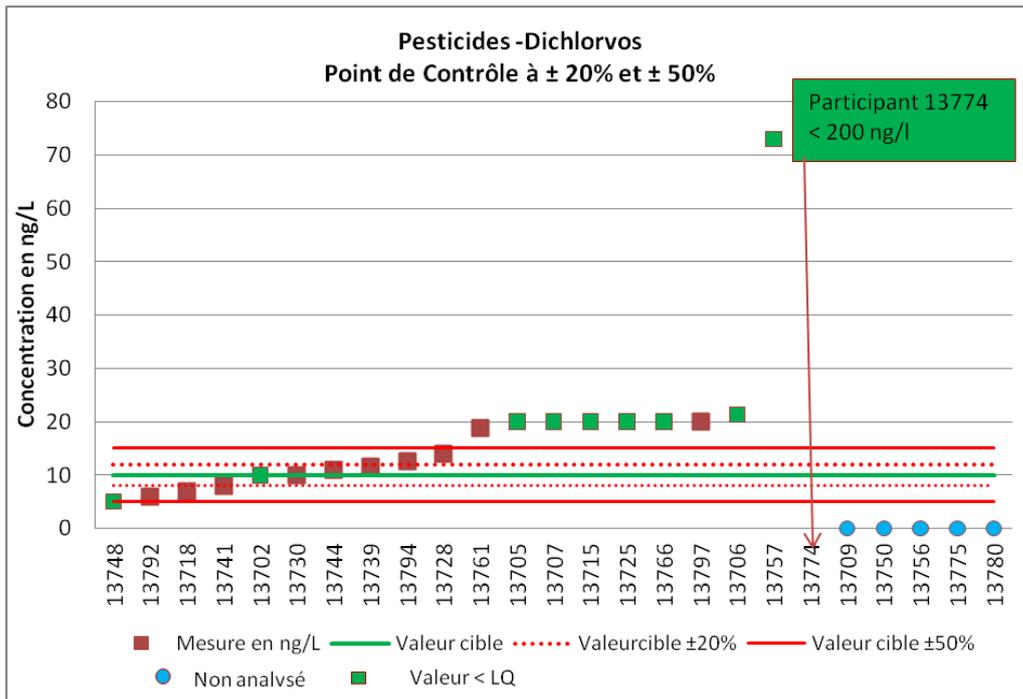


Figure 19 : Dichlorvos -Point de contrôle

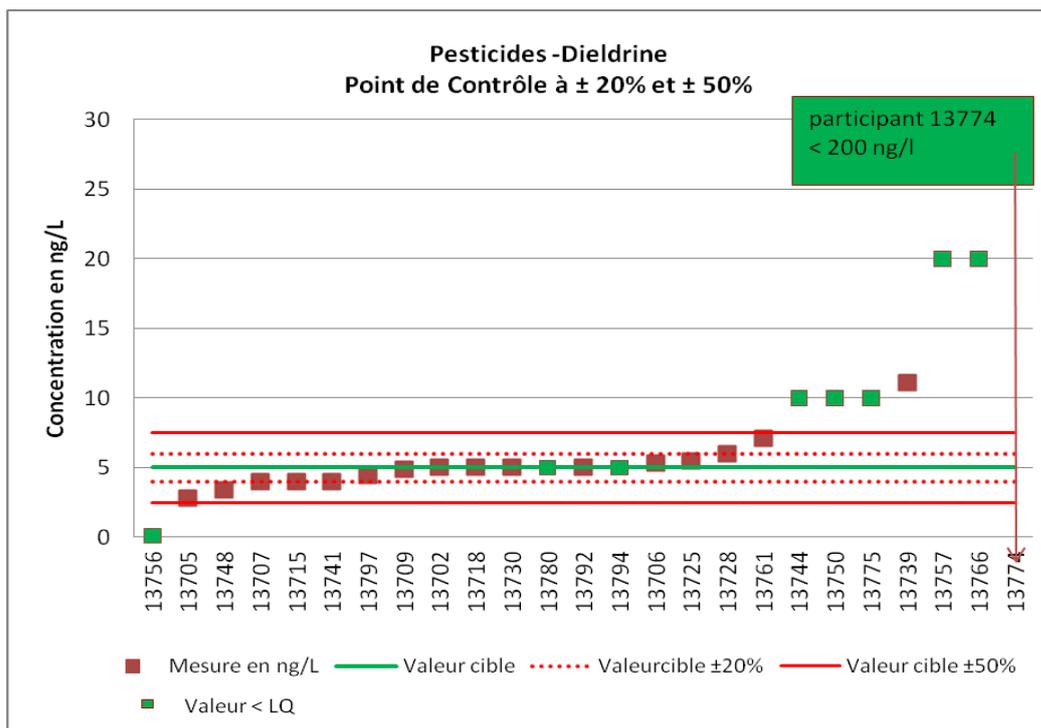


Figure 20 : Dieldrine -Point de contrôle

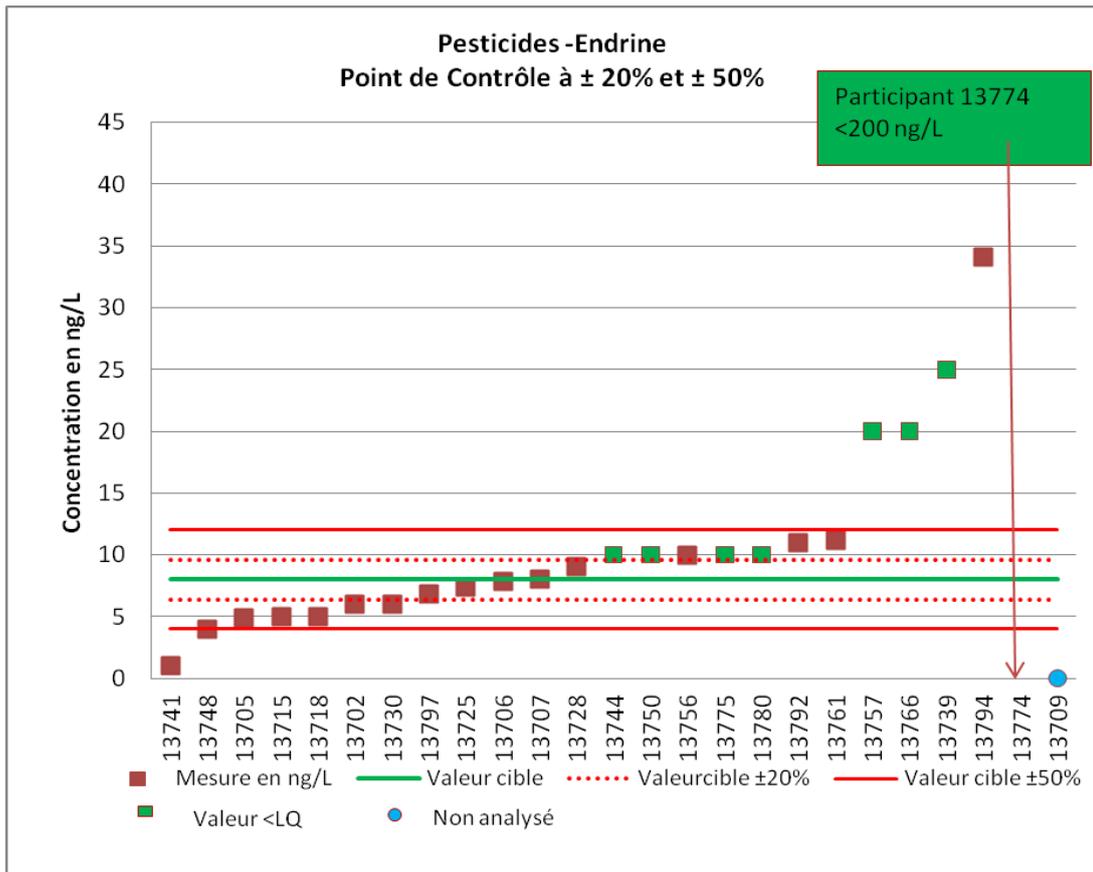


Figure 21 : Endrine -Point de contrôle

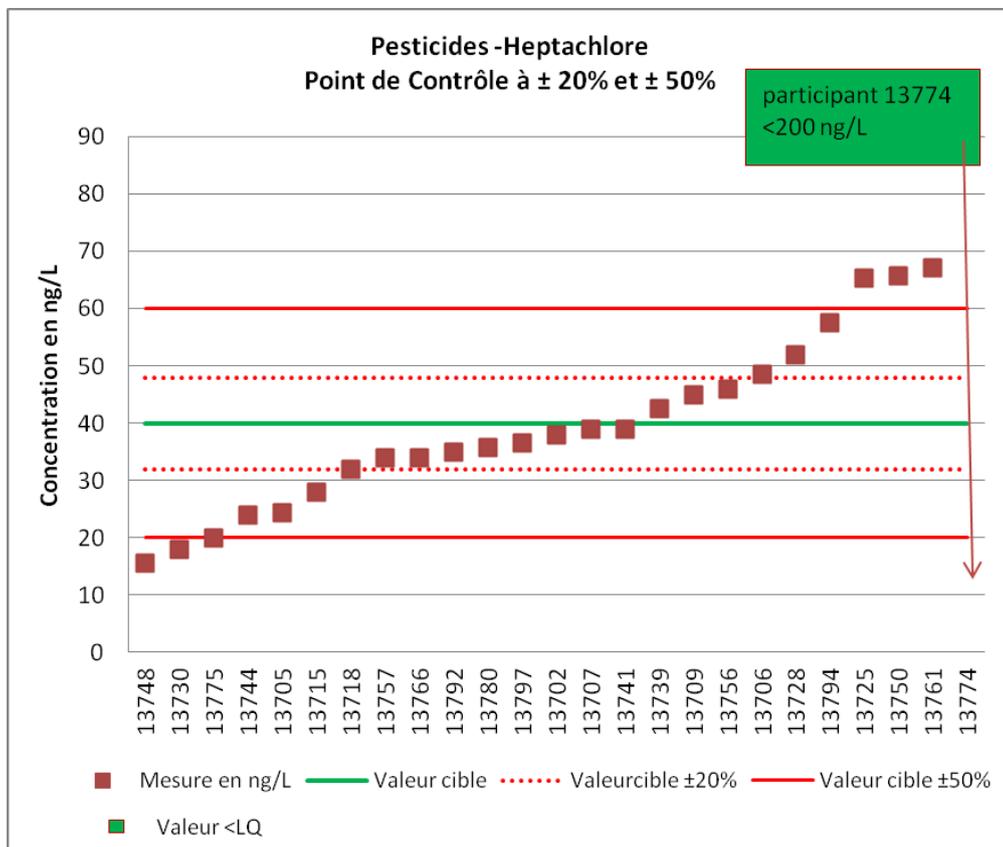


Figure 22 : Heptachlore -Point de contrôle

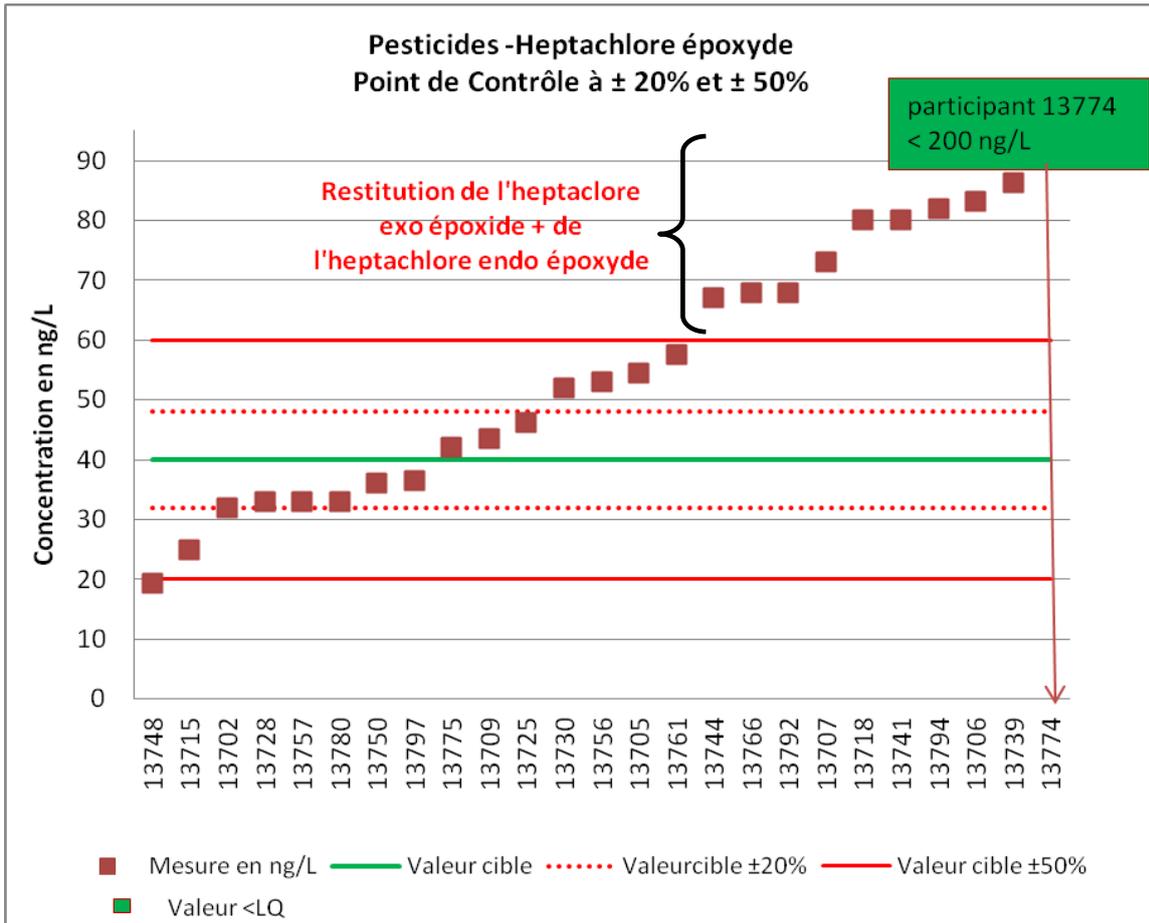


Figure 23 : Heptachlore époxyde -Point de contrôle

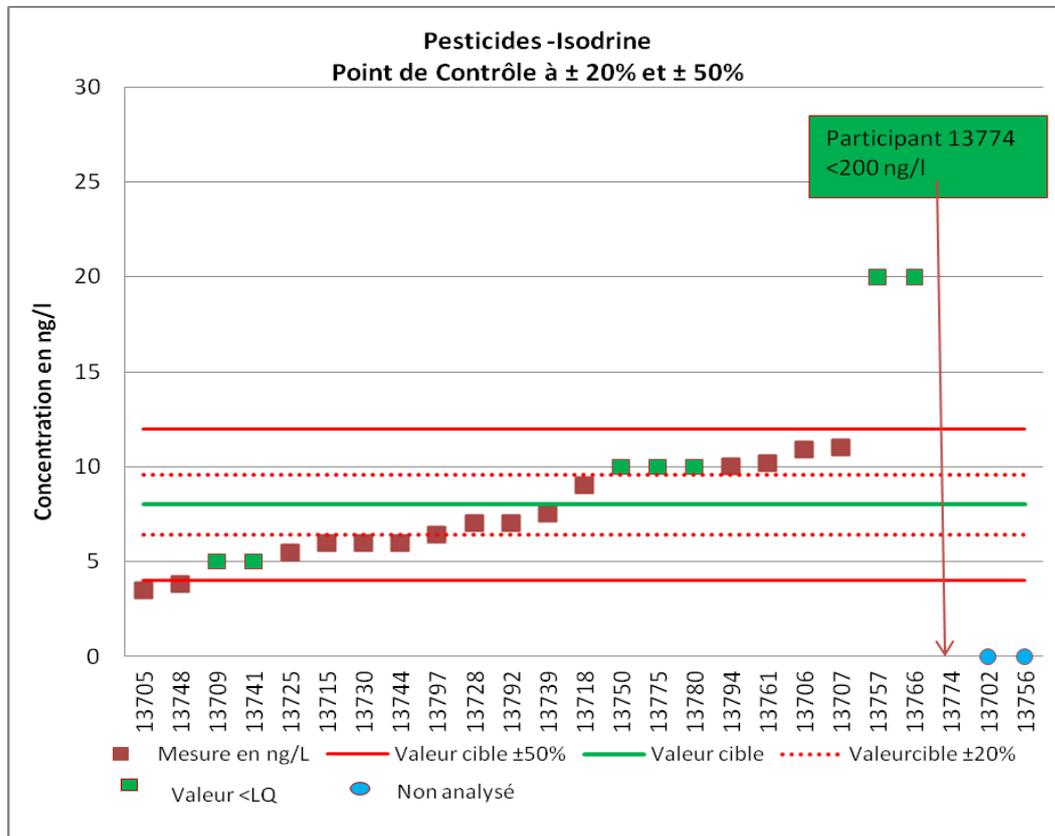


Figure 24 : Isodrine -Point de contrôle

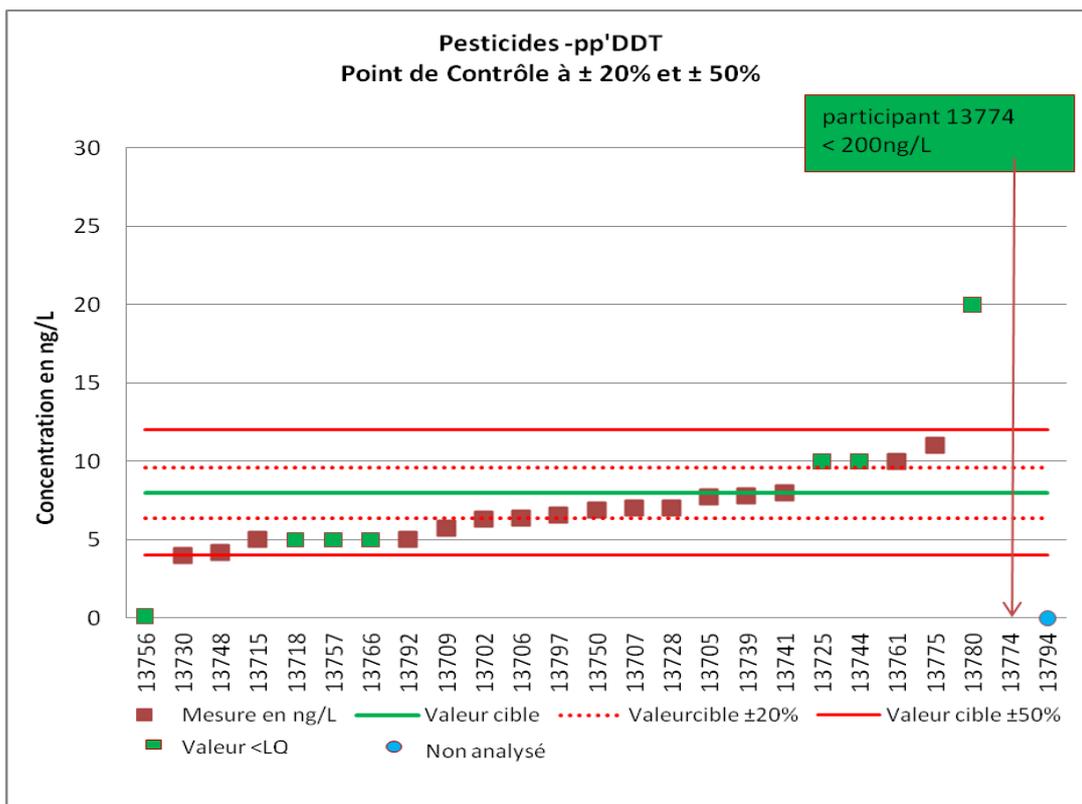


Figure 25 : pp'DDT -Point de contrôle

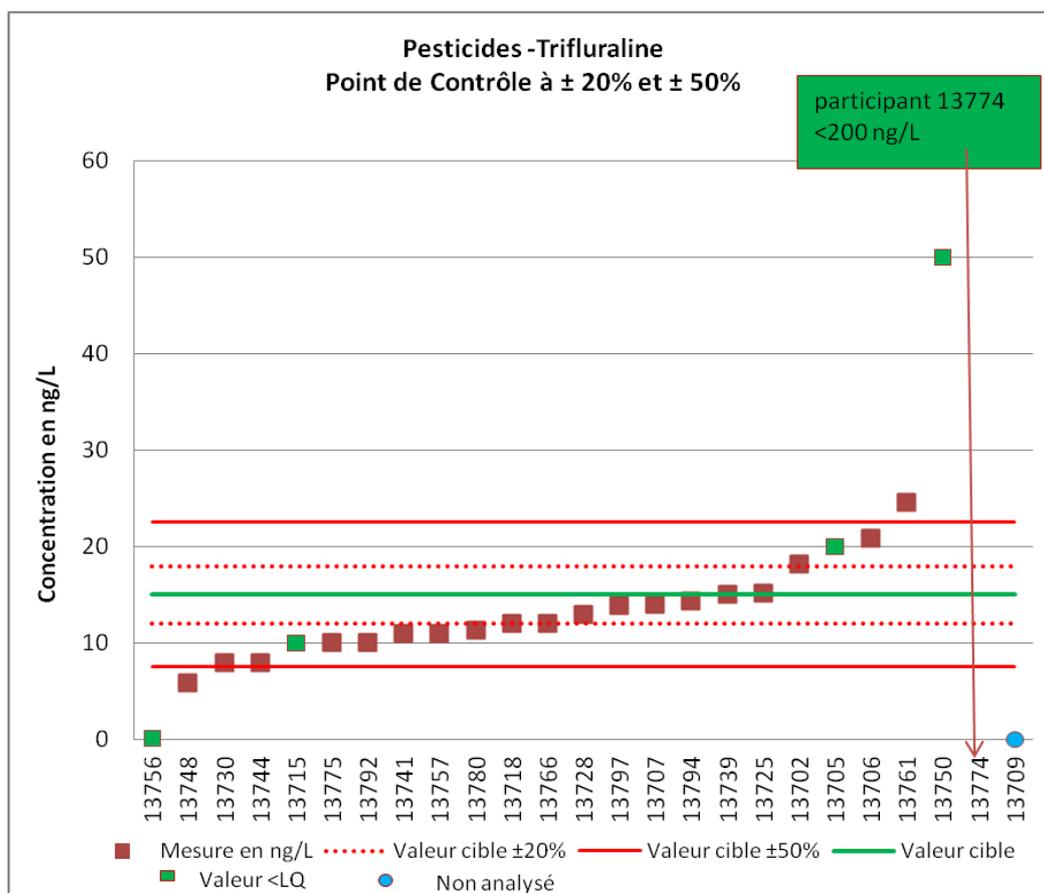


Figure 26 : Trifluraline -Point de contrôle

Les participants ne retrouvant pas les valeurs du point de contrôle à  $\pm 50\%$  de la valeur cible sont listés dans le *Tableau 6*.

*Tableau 6 : Point de contrôle : liste des participants en dehors des  $\pm 50\%$  de la valeur cible*

Participants	Substances pour lesquelles les concentrations restituées sont en dehors de la valeur cible $\pm 50\%$
13705	Dichlorvos, Isodrine
13706	Dichlorvos, Heptachlore époxyde
13707	Aldrine, chlorfenvinphos, Dichlorvos, Heptachlore époxyde
13715	Chlorfenvinphos, Dichlorvos
13718	Heptachlore époxyde
13725	Cyperméthrine, Dichlorvos, Heptachlore
13730	Heptachlore
13739	Aldrine, Dieldrine, Endrine, Heptachlore époxyde
13741	Aldrine, Endrine, Heptachlore époxyde
13744	Cyperméthrine, Dieldrine, Heptachlore époxyde
13748	Chlorpyrifos éthyl, Cyperméthrine, Heptachlore, Heptachlore époxyde, Isodrine, Trifluraline
13750	Aldrine, Dieldrine, Heptachlore, Trifluraline
13756	Aldrine, Dieldrine, pp'DDT, Trifluraline
13757	Chlorfenvinphos, Chlorpyrifos éthyl, Cyperméthrine, Dichlorvos, Dieldrine, Endrine, Isodrine
13761	Aldrine, Chlorfenvinphos, Heptachlore, Cyperméthrine, Dichlorvos, Trifluraline
13766	Aldrine, Chlorfenvinphos, Heptachlore époxyde, Dichlorvos, Dieldrine, Endrine, Isodrine
13774	Aldrine, Chlorfenvinphos, Chlorpyrifos éthyl, Cybutryne, Cyperméthrine, Dichlorvos, Dieldrine, Endrine, Heptachlore, Heptachlore époxyde, Isodrine, pp'DDT, Trifluraline
13775	Aldrine, Chlorfenvinphos, Chlorpyrifos éthyl, Cyperméthrine, Dieldrine
13780	Chlorfenvinphos, pp'DDT
13792	Heptachlore époxyde
13794	Endrine, Heptachlore époxyde
13797	Chlorfenvinphos, Cyperméthrine, Dichlorvos

Ces laboratoires, présentant à ce stade des difficultés dans leur processus analytique pour le point de contrôle, risquent de présenter les mêmes difficultés sur ces substances sur les matériaux d'essais « Eau naturelle 1 » et « Eau naturelle 2 ». Les laboratoires identifiés comme présentant un problème de justesse (Test de Grubbs) et/ou un problème de dispersion (Test de Cochran) (cf. rapport partie 2 annexe 7) sont listés ci-dessous :

- 13718 : il présente des problèmes de dispersion sur la substance heptachlore epoxyde et sur la somme (heptachlore, heptachlore epoxyde) dans le matériau d'essai « Eau naturelle 1 » ;
- 13750 : il présente des problèmes de justesse sur la trifluraline dans le matériau d'essai « Eau naturelle 2 » ;
- 13756 : il présente des problèmes de dispersion sur la dieldrine (Eau naturelle 2) ;
- 13757, quant à lui présente des problèmes de justesse pour le chlorpyrifos éthyl, le dichlorvos dans le matériau d'essai « Eau naturelle 2 » et de dispersion pour ces mêmes substances et pour le chlopyrifos et la cyperméthrine dans le matériau d'essai « Eau naturelle 1 » ;

- 13761 présente un souci de dispersion sur la cyperméthrine dans le matériau d'essai « Eau naturelle 1 » ;
- 13766 : présente un problème de justesse pour l'aldrine pour le matériau d'essai « Eau naturelle 1 » ;
- 13774 : présente des problèmes de justesse par la suite sur quasiment l'ensemble des substances : aldrine, atrazine, chlorfenvinphos, chlopyrifos éthyl, cybutryne, dichlorvos, dieldrine, endrine, heptachlore, heptachlore epoxyde, isodrine, pp'DDT, simazine, somme (aldrine, dieldrine, isodrine, endrine), somme (heptachlore, heptachlore epoxyde), terbutryne et trifluraline pour le matériau d'essai «Eau naturelle 1 » et pour les substances : aldrine, atrazine, chlorfenvinphos, chlopyrifos éthyl, dichlorvos, dieldrine, endrine, isodrine, pp'DDT, simazine, somme (aldrine, dieldrine, isodrine, endrine) et trifluraline dans le matériau d'essai «Eau naturelle 2 ». Il restitue systématiquement pour le matériau d'essai « Eau naturelle 1 » une valeur inférieure à une limite de quantification (LQ) avec une LQ comprise en général entre 30 ng/l et 400 ng/l ;
- 13775 va également répercuter son erreur de justesse pour le chlorpyrifos éthyl sur les deux matériaux d'essais. Il présente également un souci de dispersion sur la cyperméthrine dans le matériau d'essai « eau naturelle 1 » ;
- 13780 a également un souci de justesse pour le pp'DDT dans le matériau d'essai « eau naturelle 1 » ;
- 13794 présente des problèmes de justesse pour la somme (heptachlore, heptachlore époxyde) sur le matériau d'essai « eau naturelle 1 ». Il a également des soucis de dispersion pour l'endrine sur les deux matériaux d'essai.

Quant aux laboratoires (13705, 13715, 13725, 13730, 13739, 13741, 13744, 13748, 13792), ils ne sont pas identifiés comme des laboratoires ayant des problèmes de justesse sur les substances pour lesquelles les concentrations restituées sur le matériau d'essai « point de contrôle » étaient en dehors de la valeur cible  $\pm 50\%$  (*Tableau 6*).

Les laboratoires 13706 et 13797, quant à eux présentent des résultats douteux en terme de justesse (test de Grubbs) :

- le laboratoire 13706 pour la substance dichlorvos ;
- le laboratoire 13797 pour la substance cyperméthrine.



## 11 RESULTATS DE LA COMPARAISON INTERLABORATOIRE

---

### 11.1 EXPLOITATION DES DONNEES DES MATERIAUX D'ESSAIS

#### 11.1.1 Généralités

Le détail du traitement statistique est rappelé en annexe 1 de la partie 2 du rapport référencé DRC-14-136908-04204A.

Les valeurs assignées ont été définies en s'appuyant sur les normes NF ISO 13528 et NF ISO 5725-5.

- Pour le matériau d'essai « solution de référence » :

La valeur assignée pour ce matériau d'essai a été prise égale à la valeur de référence du matériau certifié utilisé. Pour ce matériau d'essai, il a également été demandé à chaque participant de restituer son incertitude type sur le résultat en  $\mu\text{g/L}$ . Cette information était destinée à pouvoir évaluer la performance des laboratoires au moyen du score zéta.

L'objectif du score zéta était de comparer la performance du laboratoire par rapport à la valeur assignée (ici valeur de référence du certificat), en tenant compte de l'incertitude associée à son résultat d'analyse, au lieu de tenir compte de l'incertitude de l'ensemble des participants. Toutefois, l'incertitude type n'a pas toujours été fournie par les participants ou a été restituée, il semblerait, en pourcentage.

En parallèle, la performance des laboratoires a été évaluée au moyen du score z. Le résultat de sa performance (score zéta) pourra être différent de celui qu'il a obtenu avec le score z, selon que son incertitude sera supérieure ou inférieure à celle de l'ensemble des participants.

En cas d'écart significatif entre le score z et score zéta, le laboratoire examinera sa procédure d'essai, étape par étape, afin de s'interroger sur le budget d'incertitude qu'il a évalué dans cette procédure. Ce budget permet d'identifier les étapes de la procédure où apparaissent les plus grandes incertitudes, de sorte qu'il puisse voir où déployer ses efforts pour obtenir des améliorations. Si les scores zéta du laboratoire dépassent de manière répétitive le signal d'action, cela signifie que son budget ne permet pas d'identifier toutes les sources d'incertitudes significatives. Si un laboratoire a un biais important et si son intervalle d'incertitude  $X \pm U_x$  n'inclut pas la valeur assignée alors il aura aussi un score zéta important.

L'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude  $\hat{\sigma}$  choisi pour ce matériau d'essai « solution de référence » est égal à l'écart-type robuste  $s^*$  déterminé à partir des résultats des participants en appliquant l'Algorithme A de la norme NF ISO 13528, à celui-ci a été intégré l'incertitude type associée à la valeur de référence issue du certificat du matériau de référence certifié.

- Pour les matériaux d'essai « Eau naturelle 1 et Eau naturelle 2 » :

La valeur assignée a été prise égale à la moyenne robuste des résultats fournis par les participants de l'essai d'intercomparaison. L'intérêt de l'analyse robuste est de calculer la valeur assignée et les autres paramètres statistiques à partir de la totalité des données y compris celles qui pourraient être jugées comme suspectes par un dire d'expert ou par un test de valeur aberrante. Le traitement des données appliqué minimise le poids des valeurs suspectes c'est à dire des valeurs « extrêmes », pour que ces dernières n'impactent pas de façon significative la valeur de cette valeur assignée.

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

L'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude  $\hat{\sigma}$  choisi pour ces matériaux d'essai est égal à l'écart-type robuste  $s^*$  déterminé à partir des résultats des participants en appliquant l'Algorithme A de la norme NF ISO 13528.

Pour la cybutryne (substance hétérogène) dans le matériau d'essai « Eau naturelle 1 », l'écart-type interéchantillons a été intégré dans l'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude.

### 11.1.2 Etude des données brutes

L'ensemble des données brutes collectées a bénéficié en premier lieu d'une étape d'examen par expert afin d'écarter certaines valeurs lors du calcul de la valeur assignée. Les valeurs retirées ont été :

- les valeurs restituées inférieures à la limite de quantification ;
- les valeurs restituées après le 25 novembre 2013 pour réaliser l'extraction (formulaire de consigne IM1541AC).

La méthodologie retenue pour l'exclusion des données « Limite de Quantification » est présentée dans le *Tableau 7*.

*Tableau 7 : Règles d'exclusion pour la restitution de 2 valeurs*

	Données reçues	Données prises en compte
<b>1<sup>er</sup> cas</b>	C, <LQ	aucune
<b>2<sup>ème</sup> cas</b>	<LQ, <LQ	aucune

Les valeurs écartées pour cet essai sont présentées en §11.2.1 et en § 11.2.2.

### 11.1.3 Méthodes mises en œuvre

Les tableaux 7 et 8 synthétisent les méthodes mises en œuvre par les participants pour analyser les pesticides.

Tableau 8 : Partie sous accréditation : Méthodes mises en œuvre par les participants pour l'analyse des pesticides (aldrine, atrazine, chlorfenvinphos, chlopyrifos-éthyl, cybutryne, dichlorvos, dieldrine, endrine, isodrine, p,p' DDT, simazine, terbutryne et trifluraline) dans les matériaux d'essai Eaux Naturelles 1 et 2

Processus analytique				
Pratiques mises en œuvre par les laboratoires lors de la comparaison interlaboratoires Pesticides (Nombre de participants 25)				
Extraction	Liquide/Liquide	Extraction en phase solide (SPE)	Solide/Liquide	Commentaires
	84%	8%	4%	4% : pas de réponse
Solvant mis en œuvre	dichlorométhane	hexane	Autre	Commentaires
	36%	20%	24 à 44%	Les autres solvants mis en œuvre sont <ul style="list-style-type: none"> <li>• 8 à 12 % : dichlorométhane/acétate d'éthyle (80/20)</li> <li>• 16 à 24% : hexane et dichlorométhane</li> <li>• pour 4% : méthanol et acétate d'éthyle</li> <li>• 4% des participants font une injection sans prétraitement</li> </ul> 8 à 12% : pas de réponse
Evaporation presque à sec	Oui		Non	Commentaires
	4%		96%	/
Utilisation keeper concentration de l'extrait	Oui		Non	Commentaires
	28%		72%	/
Techniques analytiques	GC/MS/MS	GC/MS	Autre	Commentaires
	52%	32%	16%	Les autres techniques mises en œuvre par les laboratoires : <ul style="list-style-type: none"> <li>• 4% : GC/ECD</li> <li>• 4% : LC/MS/MS</li> <li>• 4% : LC/MS/MS ou GC/MS/MS</li> <li>• 4% : GC/MS ETQ</li> </ul>
Méthodes normalisées mises en œuvre	Méthode interne	NF EN 6468	Autre	Commentaires
	32%	24%	28%	Les autres méthodes mises en œuvre par les laboratoires : <ul style="list-style-type: none"> <li>• 12% : NF ISO 10695</li> <li>• 4% : NF ISO 27108</li> <li>• 4% : NF ISO 11369</li> <li>• 4% : méthode interne selon NF EN 11369</li> <li>• 4% : méthode interne selon NF EN ISO 6468, NF ISO 10695, NF ISO 12918 et NF ISO CD 28581</li> <li>• 16% : pas de réponse</li> </ul>
Etalonnage	Interne		Externe	Commentaires
	76%		24%	/

*Processus analytique*      *Pratiques mises en œuvre par les laboratoires lors de la comparaison interlaboratoires Pesticides (Nombre de participants 25)*

Nombre d'étalons internes	1 seul étalon interne	plusieurs étalons internes (2 à 6)	Commentaires
	36%	36%	1 étalon interne : Atrazine D5, azobenzene, Chrysène D12, HBB, HCB C13, Hexachlorobenzene 13C, PCB30  Plusieurs étalons internes : voir la liste en bas du tableau*.  28% : pas de réponse
Milieu dans lequel l'étalonnage est réalisé	Solvant	Matrice	Commentaires
	68%	20%	12% : pas de réponse
Stockage à l'abri de la lumière	Oui	Non	Commentaires
	96%	4%	/
Purification	Oui	Non	Commentaires
	96%	4%	/
Résultats corrigés	Oui	Non	Commentaires
	64%	28%	Les résultats sont corrigés par rapport : <ul style="list-style-type: none"> <li>• l'étalon interne pour 16%</li> <li>• l'atrazine D5 pour 12%</li> <li>• par rapport au rendement d'extraction pour 8%</li> <li>• aux étalons internes d'extraction pour 4%</li> <li>• l'azobenzène pour 4%</li> <li>• l'étalon d'injection 2,4,5,6 tétrachloro-m-xylène pour 4%</li> <li>• au rendement d'extraction étalonnage interne</li> </ul>

\*anthracène D10/chrysène D12, Chlorpyrifos D6/Terbuthylazine D5, MIX Pesticides chlorés/C13 Triazines deutérées, PCB81\*/transpermethrin d6, pendimethalinD5/chlorpyrifos-methylD6/alachlorD13, trans nonachlore/triazophos/atrazine D5, Pentachlorobenzene13C/Methoprothryne/4,4'\_DDT/C13 Fenpropathrin/Parathion Ethyl D10, Isoproturon d6/Monuron d6/Atrazine d5/hydroxyatrazine d5, simazine d5, terbuthylazine d5

Tableau 9 : Partie hors portée d'accreditation : Méthodes mises en œuvre par les participants pour l'analyse des pesticides (cyperméthrine, heptachlore, heptachlore époxyde, somme (aldrine, dieldrine, endrine, isodrine) et somme (heptachlore, heptachlore-époxyde)) dans les matériaux d'essai Eaux Naturelles 1 et 2

Processus analytique		Pratiques mises en œuvre par les laboratoires lors de la comparaison interlaboratoires Pesticides (Nombre de participants 25)		
Extraction	Liquide/Liquide	Extraction en phase solide (SPE)	Solide/Liquide	Commentaires
	84%	8%	4%	4% : pas de réponse
Solvant mis en œuvre	dichlorométhane	hexane	Autre	Commentaires
	36%	20%	40%	Les autres solvants utilisés sont : <ul style="list-style-type: none"> <li>• 12% : dichlorométhane et acétate d'éthyle (80/20)</li> <li>• 24% : hexane et dichlorométhane</li> <li>• 4% : méthanol et acétate d'éthyle</li> <li>• 4% : pas de réponse</li> </ul>
Evaporation presque à sec	Oui		Non	Commentaires
	4%		96%	/
Utilisation keeper lors de la concentration de l'extrait	Oui		Non	Commentaires
	28%		72%	/
Techniques analytiques	GC/MS/MS	GC/MS	Autre	Commentaires
	52%	32%	16%	Les autres techniques analytiques sont : <ul style="list-style-type: none"> <li>• 4% : GC/ECD</li> <li>• 4% : LC/MS/MS</li> <li>• 4% : LC/MS/MS ou GC/MS/MS</li> <li>• 4% : GC/MS ETQ</li> </ul>
Méthodes normalisées mises en œuvre	Méthode interne	NF EN 6468	Autre	Commentaires
	32%	24%	28%	Les autres méthodes mises en œuvre sont : <ul style="list-style-type: none"> <li>• 12% : NF ISO 10695</li> <li>• 4% : NF ISO 27108</li> <li>• 4% : NF ISO 11369</li> <li>• 4% : méthode interne selon NF EN 11369</li> <li>• 4% : méthode interne selon NF EN ISO 6468, NF ISO 10695, NF ISO 12918 et NF ISO CD 28581</li> <li>• 16% : pas de réponse</li> </ul>
Etalonnage	Interne		Externe	Commentaires
	76%		24%	/

Processus analytique		Pratiques mises en œuvre par les laboratoires lors de la comparaison interlaboratoires Pesticides (Nombre de participants 25)		
Nombre d'étalons internes	1 seul étalon interne	plusieurs étalons internes (2 à 6)		Commentaires  <b>1 étalon interne :</b> Atrazine D5, azobenzene, Chrysène D12, HBB, HCB C13, Hexachlorobenzene 13C, PCB30  <b>Plusieurs étalons internes :</b> Voir la liste en bas du tableau**  28% : pas de réponse
	36%	36%		
Milieu dans lequel l'étalonnage est réalisé	Solvant	Matrice		Commentaires
	68%	20%		
Stockage à l'abri de la lumière	Oui	Non		Commentaires
	96%	4%		
Purification	Oui	Non		Commentaires
	96%	4%		
Résultats corrigés	Oui	Non		Commentaires  Les résultats sont corrigés par rapport : <ul style="list-style-type: none"> <li>• l'étalon interne pour 16%</li> <li>• l'atrazine D5 pour 12%</li> <li>• au rendement d'extraction pour 8%</li> <li>• aux étalons internes d'extraction pour 4%</li> <li>• azobenzène pour 4%</li> <li>• l'étalon d'injection 2,4,5,6 tétrachloro-m- pour 4%</li> <li>• au rendement d'extraction étalonnage interne</li> </ul>
	64%	28%		

\*\*anthracène D10/chrysène D12, Chlorpyrifos D6/Terbuthylazine D5, MIX Pesticides chlorés/C13 Triazines deutérées, PCB81\*/transperméthrin d6, pendiméthalinD5/chlorpyrifos-méthylD6/alachlorD13, trans nonachlore/triazophos/atrazine D5, Pentachlorobenzene13C/Methoprothryne/4,4'\_DDT/C13 Fenpropathrin/Parathion Ethyl D10, Isoproturon d6/Monuron d6/Atrazine d5/hydroxyatrazine d5, simazine d5, terbuthylazine d5

#### 11.1.4 Étude de l'influence des méthodes mises en œuvre par les participants

À partir des métadonnées fournies pour les participants, une comparaison spécifique par étape du protocole analytique a été menée, afin d'identifier parmi les différentes étapes du protocole analytique celles qui pouvaient être techniquement équivalentes ou non.

Cette comparaison a été réalisée sur les résultats obtenus par les participants ayant mis en œuvre :

- Un mode de détection différent : GC/MS, GC/MS/MS,
- Un étalonnage différent : étalonnage interne et étalonnage externe,

Dans le cadre de cet essai, on pourrait émettre l'hypothèse d'une sous-estimation des résultats par le mode de détection GC/MS par rapport au mode de détection GC/MS/MS si l'on comparait uniquement les moyennes. Mais si l'on compare pour chaque substance, la moyenne associée à l'écart type du mode de détection GC/MS à celle du mode de détection GC/MS/MS, on remarque que pour toutes les substances, il y a un recouvrement des résultats pour les 2 modes de détection (Figure 27). De même, les droites de Henry n'ont pas mis en évidence un effet bimodal.

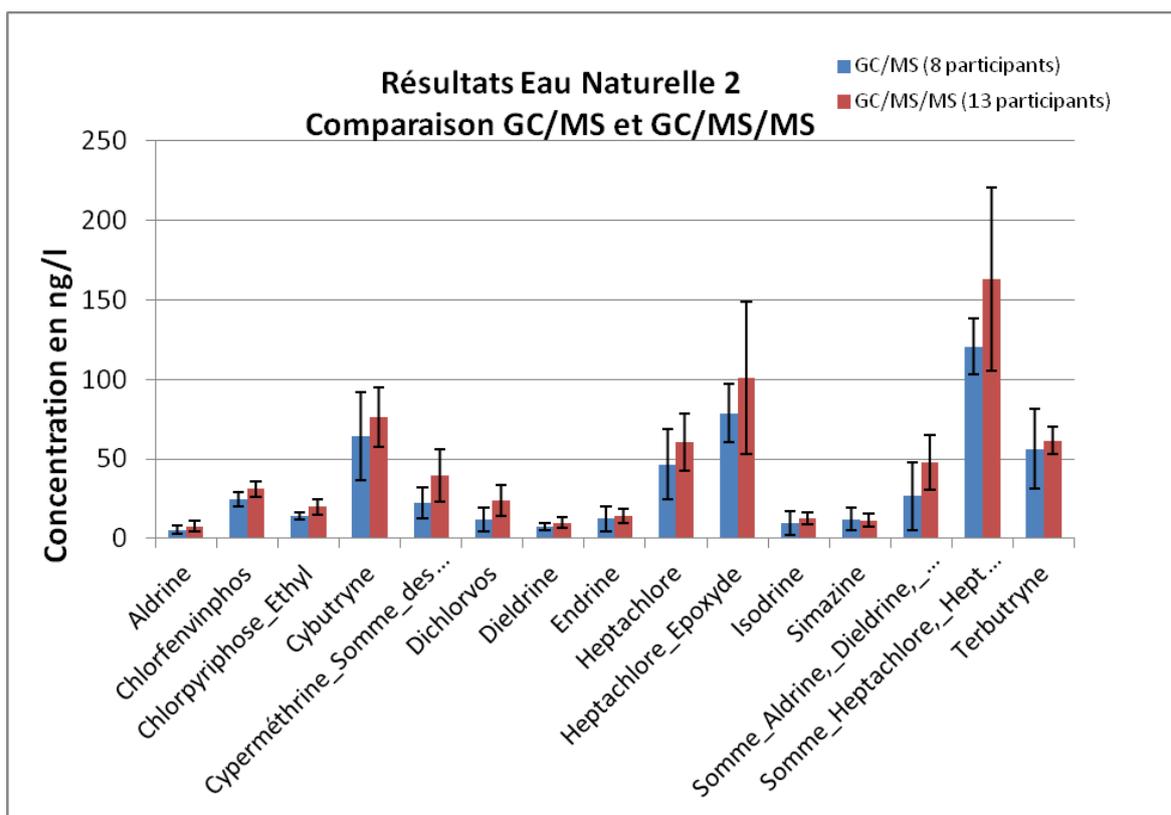


Figure 27 : Comparaison des résultats fournis par le mode de détection GC/MS avec les résultats fournis par le mode de détection GC/MS/MS

### 11.1.5 Traitement statistique mis en œuvre

Le traitement statistique appliqué aux données a permis de déterminer :

- Pour les matériaux d'essais « Eau naturelle 1 » et « Eau naturelle 2 »
  - La valeur assignée (moyenne robuste) et son incertitude associée pour chaque substance et chaque matériau d'essai ;
  - La performance de chaque participant par rapport aux valeurs assignées (statistique de performance : score z) ;
- Pour le matériau de référence « solution de référence »
  - La performance de chaque participant par rapport à la valeur de référence du certificat de deux façons : le score z et le score zéta

En parallèle, les intervalles de confiance de répétabilité et de reproductibilité pour chaque substance et chaque matériau d'essai sont fournis. Ces données permettront d'avoir une vision générale de l'essai et seront utiles aux laboratoires pour estimer leurs incertitudes.

Les valeurs suspectes ou aberrantes des participants ont été identifiées ; même si le traitement des données par application de statistiques robustes n'exige pas de repérer au préalable les valeurs suspectes par des tests statistiques, la norme NF ISO 5725-5 (§6.1.4), préconise d'appliquer aux données les tests de valeurs aberrantes de façon à ce que les participants et l'organisateur, dans une démarche d'amélioration, tirent profit d'une recherche des causes ayant conduit à l'obtention de ces valeurs ou des configurations incohérentes ou aberrantes.

Au regard des résultats obtenus sur les matériaux d'essai « Eau naturelle 1 » et « Eau naturelle 2 » il a été décidé qu'aucune restitution de performance (score z) ne sera fournie pour les substances suivantes (*Tableau 10*) :

- Eau naturelle 1 : cybutryne, dichlorvos, pp'DDT et cyperméthrine à cause du faible taux de participation,
- Eau naturelle 2 : dichlorvos à cause d'une instabilité observée,
- Eau naturelle 1 et Eau naturelle 2 : les substances pour lesquelles ces matériaux d'essai n'ont pas été dopés :
  - à savoir le chlorfenvinphos, le chlorpyrifos et la simazine pour le matériau d'essai « eau naturelle 1 »
  - Et l'atrazine, le pp'DDT et la trifluraline pour le matériau d'essai « eau naturelle 2 »

Tableau 10 : Restitution de la performance (score z) au regard de la substance et de la matrice (eau naturelle 1, eau naturelle 2)

	Substances	Eau naturelle 1	Eau naturelle 2
<b>Substances sous couvert d'accréditation</b>	Aldrine	Restitution de la performance	Restitution de la performance
	Atrazine	Restitution de la performance	Aucune restitution de performance, matériau d'essai non dopé par l'atrazine
	Chlorfenvinphos	Aucune restitution de performance, matériau d'essai non dopé en chlorfenvinphos	Restitution de la performance
	Chlorpyrifos Ethyl	Aucune restitution de performance, matériau d'essai non dopé en chlorpyrifos éthyl	Restitution de la performance
	Cybutryne <sup>6</sup>	Aucune restitution de performance, faible taux de participation	Restitution à titre informatif de la performance
	Dichlorvos <sup>6</sup>	Aucune restitution de performance, faible taux de participation	Aucune restitution de performance, matériau d'essai non stable (§ 9.1.3)
	Dieldrine	Restitution de la performance	Restitution de la performance
	Endrine	Restitution de la performance	Restitution de la performance
	Isodrine	Restitution de la performance	Restitution de la performance
	pp'DDT	Aucune restitution de performance, faible taux de participation	Aucune restitution de performance, matériau d'essai non dopé en pp'DDT
	Simazine	Aucune restitution de performance, matériau d'essai non dopé en simazine	Restitution de la performance
	Terbutryne <sup>6</sup>	Restitution de la performance	Restitution de la performance
	Trifluraline	Restitution de la performance	Aucune restitution de performance, matériau d'essai non dopé en trifluraline
<b>Substances hors portée d'accréditation</b>	Somme (Aldrine, Dieldrine, Endrine, Isodrine)	Restitution de la performance	Restitution de la performance
	Cyperméthrine (Somme 4 isomères) <sup>6</sup>	Aucune restitution de performance, faible taux de participation	Restitution de la performance
	Heptachlore <sup>6</sup>	Restitution de la performance	Restitution de la performance
	Heptachlore Epoxyde <sup>6</sup>	Restitution de la performance	Restitution de la performance
	Somme (Heptachlore, Heptachlore époxyde) <sup>6</sup>	Restitution de la performance	Restitution de la performance

## 11.2 PRESENTATION DES RESULTATS

Dans ce chapitre sont présentés, pour chaque matériau d'essai, les résultats obtenus, avant et après traitement statistique ainsi qu'un histogramme reportant sur un même graphe la performance des laboratoires (score z, score zéta). Cet histogramme permet à chaque laboratoire de se comparer globalement aux autres laboratoires et de mettre en évidence, le cas échéant, un problème de méthode si un score insatisfaisant se retrouve pour plusieurs paramètres analogues, ou s'il est isolé. Ce sont des éléments qui peuvent être utiles pour rechercher la cause des écarts.

L'ensemble des résultats relatifs à chaque matériau d'essai est regroupé dans la partie 2 du rapport référencé DRC-14-136908-04204A :

- L'annexe 3 présente les différents types de tableaux et de graphes ainsi que les légendes associées fournies dans cette comparaison interlaboratoire ;
- L'annexe 4 présente les données brutes des participants ;
- L'annexe 5 présente les données individuelles : moyenne, écart-type de répétabilité, coefficient de variabilité de répétabilité, score z de chaque participant ;
- L'annexe 6 présente les courbes de répartition statistiques ;
- L'annexe 7 fournit les performances de chaque participant selon l'approche retenue (score z et/ou score zéta) ainsi que les résultats du Test de Cochran (variabilité intralaboratoire) et du Test de Grubbs (justesse).

### 11.2.1 Matériau d'essai « Eau naturelle 1 »

Les caractéristiques de cette eau naturelle sont présentées dans le tableau 2 (§ 0). Les laboratoires ont reçu 2 flacons d'environ 1 litre appartenant au même lot. Les processus d'extraction devaient être réalisés avant le 25 novembre 2013. Une seule analyse par flacon était demandée.

Les données brutes collectées ont été expertisées avant le lancement des calculs statistiques (§ 11.1.2). Les valeurs exclues selon les critères définis dans le *Tableau 7* et le motif de l'exclusion sont présentés dans le *Tableau 11* et *Tableau 12*.

Pour le matériau d'essai « Eau naturelle 1 » et selon les substances, les données des participants ont été exclues pour le calcul des valeurs assignées. Le *Tableau 11* et le *Tableau 12* présentent les données écartées des participants ainsi que le motif de l'exclusion.

*Tableau 11 : Partie sous accréditation : Liste des laboratoires exclus et motifs de l'exclusion pour le matériau d'essai « Eau naturelle 1 »*

Substances	Identification Laboratoire	Mesure 1	Mesure 2	Incertitude	Moyenne des mesures	Ecart_type des mesures	S <sub>r</sub> en %	Avis Expert	Commentaire Avis Expert
Aldrine	13756	0,1	0,1		0,10	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ et date début analyse >25/11/2013
	13718	5,0	5,0	25,0	5,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ et date début analyse >25/11/2013
	13725		5,0	60,0	5,00	Non calculé	Non calculé	Exclus	1 valeur <LQ
	13757	5,0	5,0		5,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13780	5,0	5,0	60,0	5,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13794	5,0	5,0	33,0	5,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ et date début analyse >25/11/2013
	13707	10,0	10,0	35,0	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13739	10,0	10,0	2,9	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13750	10,0	10,0		10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13775	10,0	10,0	40,0	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13792	10,0	10,0	60,0	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
Atrazine	13766	20,0	20,0		20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13774	100,0	100,0	30,0	100,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13707	20,0	20,0	20,0	20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13756	20,0	21,0		20,50	0,71	3,4%	Exclus	date début analyse >25/11/2013
	13794	24,1	23,3	6,0	23,70	0,57	2,4%	Exclus	date début analyse >25/11/2013
	13718	26,0	23,0	25,0	24,50	2,12	8,7%	Exclus	date début analyse >25/11/2013
	13725		33,2	40,0	33,20	Non calculé	Non calculé	Exclus	1 valeur rendue
Cybutryne	13774	100,0	100,0	30,0	100,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13794	7,5	7,9	23,0	7,70	0,28	3,7%	Exclus	date début analyse >25/11/2013
	13766	10,0	10,0		10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13706	20,0	20,0	30,0	20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13707	20,0	20,0		20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13725	20,0	20,0	40,0	20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
Dichlorvos	13774	100,0	100,0	30,0	100,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13718	5,0	5,0	25,0	5,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ et date début analyse >25/11/2013
	13748	5,0	5,0	23,0	5,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13728	7,0	5,0	3,5	6,00	1,41	23,6%	Exclus	1 valeur <LQ
	13702	10,0	10,0	5,0	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13730	10,0	10,0	5,0	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13739	10,0	10,0	1,6	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
13794	10,0	10,0	40,0	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ et date début analyse >25/11/2013	

Substances	Identification Laboratoire	Mesure 1	Mesure 2	Incertitude	Moyenne des mesures	Ecart_type des mesures	S <sub>r</sub> en %	Avis Expert	Commentaire Avis Expert
	13705	20,0	20,0	7,0	20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13706	20,0	20,0	17,0	20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13707	20,0	20,0	45,0	20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13715	20,0	20,0	6,8	20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13725	20,0	20,0	50,0	20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13766	20,0	20,0		20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13797	20,0	20,0	4,0	20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13792	30,0	30,0	60,0	30,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13744	50,0	50,0	50,0	50,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13757	82,0	81,0		81,50	0,71	0,9%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13774	100,0	100,0	30,0	100,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13756	0,1	0,1		0,10	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ et date début analyse >25/11/2013
	13718	5,0	5,0	25,0	5,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ et date début analyse >25/11/2013
	13725		5,0	60,0	5,00	Non calculé	Non calculé	Exclus	1 valeur <LQ
	13780	5,0	5,0	50,0	5,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13794	5,0	5,0	12,0	5,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ et date début analyse >25/11/2013
	13728	6,0	5,0	2,7	5,50	0,71	12,9%	Exclus	1 valeur <LQ
	13792	2,0	10,0	60,0	6,00	5,66	94,3%	Exclus	1 valeur <LQ
	13739	10,0	10,0	1,7	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13744	10,0	10,0	25,0	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13750	10,0	10,0		10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13775	10,0	10,0	40,0	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13757	20,0	20,0		20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13766	20,0	20,0		20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13774	100,0	100,0	30,0	100,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13756	0,1	0,1		0,10	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ et date début analyse >25/11/2013
	13702	3,0	3,0	1,5	3,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13730	3,0	3,0	1,0	3,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13718	5,0	5,0	25,0	5,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ et date début analyse >25/11/2013
	13725		5,0	60,0	5,00	Non calculé	Non calculé	Exclus	1 valeur <LQ
	13792	10,0	9,0	60,0	9,50	0,71	7,4%	Exclus	1 valeur <LQ
	13744	10,0	10,0	30,0	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13750	10,0	10,0		10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13775	10,0	10,0	40,0	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13780	10,0	10,0	60,0	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13757	20,0	20,0		20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13766	20,0	20,0		20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ

Substances	Identification Laboratoire	Mesure 1	Mesure 2	Incertitude	Moyenne des mesures	Ecart_type des mesures	S <sub>r</sub> en %	Avis Expert	Commentaire Avis Expert
	13739	25,0	25,0	5,8	25,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13794	35,2	37,9	21,0	36,55	1,91	5,2%	Exclus	date début analyse > 25/11/2013
	13774	100,0	100,0	30,0	100,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
Isodrine	13709	5,0	5,0		5,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13718	5,0	5,0	30,0	5,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ et date début analyse >25/11/2013
	13725		5,0	60,0	5,00	Non calculé	Non calculé	Exclus	1 valeur <LQ
	13794	5,0	5,0	22,0	5,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ et date début analyse >25/11/2013
	13741	5,0	8,0	4,0	6,50	2,12	32,6%	Exclus	1 valeur <LQ
	13792	4,0	10,0	60,0	7,00	4,24	60,6%	Exclus	1 valeur <LQ
	13744	10,0	10,0	30,0	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13775	10,0	10,0	40,0	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13780	10,0	10,0	60,0	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13757	20,0	20,0		20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13766	20,0	20,0		20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13774	100,0	100,0	30,0	100,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
pp' DDT	13756	0,1	0,1		0,10	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ et date début analyse >25/11/2013
	13706	2,0	2,0	42,0	2,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13707	2,0	2,0	35,0	2,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13730	2,0	2,0	1,0	2,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13748	2,0	2,0	30,0	2,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13797	2,0	2,0	2,0	2,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13702	3,0	3,0	1,5	3,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13709	3,0	3,0		3,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13718	5,0	5,0	30,0	5,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ et date début analyse >25/11/2013
	13750	5,0	5,0		5,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13757	5,0	5,0		5,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13766	5,0	5,0		5,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13725		10,0	60,0	10,00	Non calculé	Non calculé	Exclus	1 valeur <LQ
	13744	10,0	10,0	20,0	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13775	10,0	10,0	50,0	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13792	10,0	10,0	60,0	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
13780	20,0	20,0	60,0	20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ	
	13774	100,0	100,0	30,0	100,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
Terbutryne	13725		11,7	40,0	11,70	Non calculé	Non calculé	Exclus	1 valeur rendue
	13794	11,8	11,8	14,0	11,80	0,00	0,0%	Exclus	date début analyse >25/11/2013
	13718	12,0	12,0	30,0	12,00	0,00	0,0%	Exclus	date début analyse >25/11/2013
	13705	20,0	20,0	6,4	20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ

Substances	Identification Laboratoire	Mesure 1	Mesure 2	Incertitude	Moyenne des mesures	Ecart_type des mesures	S, en %	Avis Expert	Commentaire Avis Expert
	13706	20,0	20,0	30,0	20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13707	20,0	20,0	25,0	20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13715	20,0	20,0	2,0	20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13756	20,0	20,0		20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ et date début analyse >25/11/2013
	13797	20,0	20,0	6,0	20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13702	25,0	25,0	12,5	25,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13750	50,0	50,0		50,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13774	100,0	100,0	30,0	100,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
Trifluraline	13756	0,1	0,1		0,10	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ et date début analyse >25/11/2013
	13728	5,0	5,0		5,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13718	6,0	7,0	30,0	6,50	0,71	10,9%	Exclus	date début analyse>25/11/2013
	13725		8,5	40,0	8,50	Non calculé	Non calculé	Exclus	1 valeur rendue
	13794	9,8	10,1	33,0	9,95	0,21	2,1%	Exclus	date début analyse>25/11/2013
	13707	10,0	10,0	30,0	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13775	10,0	10,0	45,0	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13797	10,0	10,0	6,0	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13705	20,0	20,0	4,0	20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13750	50,0	50,0		50,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
13774	100,0	100,0	30,0	100,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ	

Tableau 12 : Partie hors portée d'accréditation : Liste des laboratoires exclus et motifs de l'exclusion pour le matériau d'essai  
« Eau naturelle 1 »

Substances	Identification Laboratoire	Mesure 1	Mesure 2	Incertitude	Moyenne des mesures	Ecart_type des mesures	S <sub>r</sub> en %	Avis Expert	Commentaire Avis Expert
Cyperméthrine (Somme des 4 isomères)	13725		5,0	60,0	5,00	Non calculé	Non calculé	Exclus	1 valeur <LQ
	13705	10,0	10,0	2,3	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13715	10,0	10,0	6,0	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13718	10,0	10,0	25,0	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ et date début analyse >25/11/2013
	13730	10,0	10,0	5,0	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13741	10,0	10,0	3,5	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13748	10,0	10,0	34,0	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13792	10,0	10,0	60,0	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13794	10,0	10,0	26,0	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ et date début analyse >25/11/2013
	13702	15,0	15,0	7,5	15,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13707	20,0	20,0	25,0	20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13739	20,0	20,0	3,8	20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13766	20,0	20,0		20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13750	50,0	50,0		50,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13744	80,0	80,0	50,0	80,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13757	82,0	88,0		85,00	4,24	5,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
13774	100,0	100,0	30,0	100,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ	
13797	100,0	100,0	60,0	100,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ	
Heptachlore	13756	0,1	0,1		0,10	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13718	5,0	5,0	25,0	5,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ et date début analyse >25/11/2013
	13725		9,4	40,0	9,40	Non calculé	Non calculé	Exclus	1 valeur rendue
	13707	10,0	10,0	30,0	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13715	10,0	10,0	3,0	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13797	10,0	10,0	6,0	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13757	20,0	20,0		20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13766	20,0	20,0		20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13780	20,0	20,0	60,0	20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13794	29,5	32,4	9,0	30,95	2,05	6,6%	Exclus	date début analyse >25/11/2013
13774	100,0	100,0	30,0	100,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ	
Heptachlore Epoxyde	13739	10,0	10,0	2,0	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13750	10,0	10,0		10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13780	10,0	10,0	40,0	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13797	10,0	10,0	6,0	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13725		10,1	40,0	10,10	Non calculé	Non calculé	Exclus	1 valeur rendue

Substances	Identification Laboratoire	Mesure 1	Mesure 2	Incertitude	Moyenne des mesures	Ecart_type des mesures	S <sub>r</sub> en %	Avis Expert	Commentaire Avis Expert
	13756	12,0	11,0		11,50	0,71	6,1%	Exclus	date début analyse >25/11/2013
	13718	10,0	20,0	25,0	15,00	7,07	47,1%	Exclus	date début analyse >25/11/2013
	13707	20,0	20,0	40,0	20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13766	20,0	20,0		20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13794	21,3	21,0	20,0	21,15	0,21	1,0%	Exclus	date début analyse >25/11/2013
	13774	100,0	100,0	30,0	100,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13715	15,0	15,0	3,9	15,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13756	17,0	16,0		16,50	0,71	4,3%	Exclus	date début analyse >25/11/2013
	13725		19,5	40,0	19,50	Non calculé	Non calculé	Exclus	1 valeur rendue
	13718	15,0	25,0	25,0	20,00	7,07	35,4%	Exclus	date début analyse >25/11/2013
	13797	20,0	20,0	6,0	20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13757	27,0	26,0		26,50	0,71	2,7%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13707	30,0	30,0		30,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13766	40,0	40,0		40,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13794	50,8	53,4	22,0	52,10	1,84	3,5%	Exclus	date début analyse >25/11/2013
	13774	200,0	200,0	30,0	200,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13725		5,0	60,0	5,00	Non calculé	Non calculé	Exclus	1 valeur <LQ
	13744	10,0	10,0	30,0	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13718	20,0	20,0	25,0	20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ et date début analyse >25/11/2013
	13794	35,2	37,9	46,0	36,55	1,91	5,2%	Exclus	date début analyse >25/11/2013
	13775	40,0	40,0	40,0	40,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13757	65,0	65,0		65,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13766	80,0	80,0		80,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13774	400,0	400,0	30,0	400,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
<b>Somme (heptachlore, heptachlore epoxyde)</b>									
<b>Somme (Aldrine, Dieldrine, Endrine, Isodrine)</b>									

Le *Tableau 13* présente les valeurs assignées obtenues selon l'approche robuste. La valeur assignée est prise égale à la moyenne robuste des résultats fournis par les participants de la comparaison interlaboratoires à l'exception des valeurs exclues (*Tableau 11* et *Tableau 12*).

*Tableau 13 : Valeurs statistiques, approche robuste après test d'écart sur le matériau d'essai « Eau naturelle 1 »*

	Substances (en ng/litre)	Valeur ciblée par dopage	Moyenne robuste $x^*$	Ecart-type robuste pour l'évaluation de l'aptitude $s^*$	Incertitude type $u_{x^*}$ de la valeur assignée	Ecart-type interlaboratoire $S_L$	Ecart-type de reproductibilité $S_R$	Ecart type de répétabilité $S_r$	$IC_R$ relatif (%)	$IC_r$ relatif (%)	Nombre de laboratoires ayant remis des résultats	Nombre de laboratoires ayant mesures exclues
<b>Partie sous accréditation</b>	Aldrine	5	3,18	1,27	0,46	1,22	1,32	0,51	91,37%	35,29%	25	13
	Atrazine	20	23,36	4,20	1,27	4,07	4,32	1,47	39,25%	13,30%	23	6
	Chlorfenvinphos	Matériau d'essai « eau naturelle 1 » non dopé										
	Chlorpyrifos éthyl	Matériau d'essai « eau naturelle 1 » non dopé										
	Cybutryne <sup>1 (*)</sup>	8	6,56	1,83	0,85	1,36	1,36	0,00	65,81%	0,00%	10	6
	Dichlorvos <sup>1 (*)</sup>	2	3,05	2,33	2,06	2,29	2,36	0,55	982,13%	228,50%	20	18
	Dieldrine	4	3,63	1,31	0,49	1,26	1,35	0,47	82,83%	28,69%	25	14
	Endrine	4	3,57	1,46	0,61	1,38	1,54	0,68	99,26%	43,66%	24	16
	Isodrine	5	4,06	2,11	0,80	2,09	2,14	0,45	117,17%	24,79%	23	12
	pp_DDT <sup>(*)</sup>	4	3,91	1,62	0,83	1,61	1,64	0,33	107,93%	21,53%	24	18
	Simazine	Matériau d'essai « eau naturelle 1 » non dopé										
	Terbutryne <sup>1</sup>	10	9,32	2,56	0,97	2,51	2,61	0,72	62,39%	17,17%	23	12
Trifluraline	10	7,34	2,62	0,91	2,50	2,73	1,10	81,17%	32,66%	24	11	
<b>Partie Hors portée d'accréditation</b>	Cyperméthrine <sup>1 (*)</sup> (4 isomères)	10	10,82	6,13	4,42	5,83	6,42	2,69	255,21%	106,90%	21	18
	Heptachlore <sup>1</sup>	10	6,79	2,49	0,83	2,39	2,58	0,95	81,97%	30,19%	25	11
	Heptachlore Epoxyde <sup>1</sup>	10	10,61	4,56	1,52	4,39	4,73	1,75	96,18%	35,70%	25	11
	Somme (Heptachlore, Heptachlore epoxyde) <sup>1</sup>	20	16,32	6,64	2,22	6,46	6,82	2,18	90,23%	28,88%	24	10
	Somme (Aldrine, Dieldrine, Endrine, Isodrine)	18	13,60	5,83	2,02	5,70	5,95	1,69	95,31%	27,04%	21	8

Nota :

<sup>1</sup> : nouvelles substances intégrées dans la directive 2013/39/EU

<sup>(\*)</sup> : aucune restitution de performance ne sera fournie pour ces substances du fait du faible taux de participation ou du nombre important d'exclusion

*Les sigles indiqués en têtes de colonne du tableau sont présentés dans le chapitre Définition et en annexe 3.*

La *Figure 28* présente les performances (score z) de chaque participant pour les pesticides (partie sous accréditation) par rapport aux valeurs assignées (approche robuste), tandis que la *Figure 29* présente les performances (score z) pour les pesticides identifiés dans la partie hors portée d'accréditation.

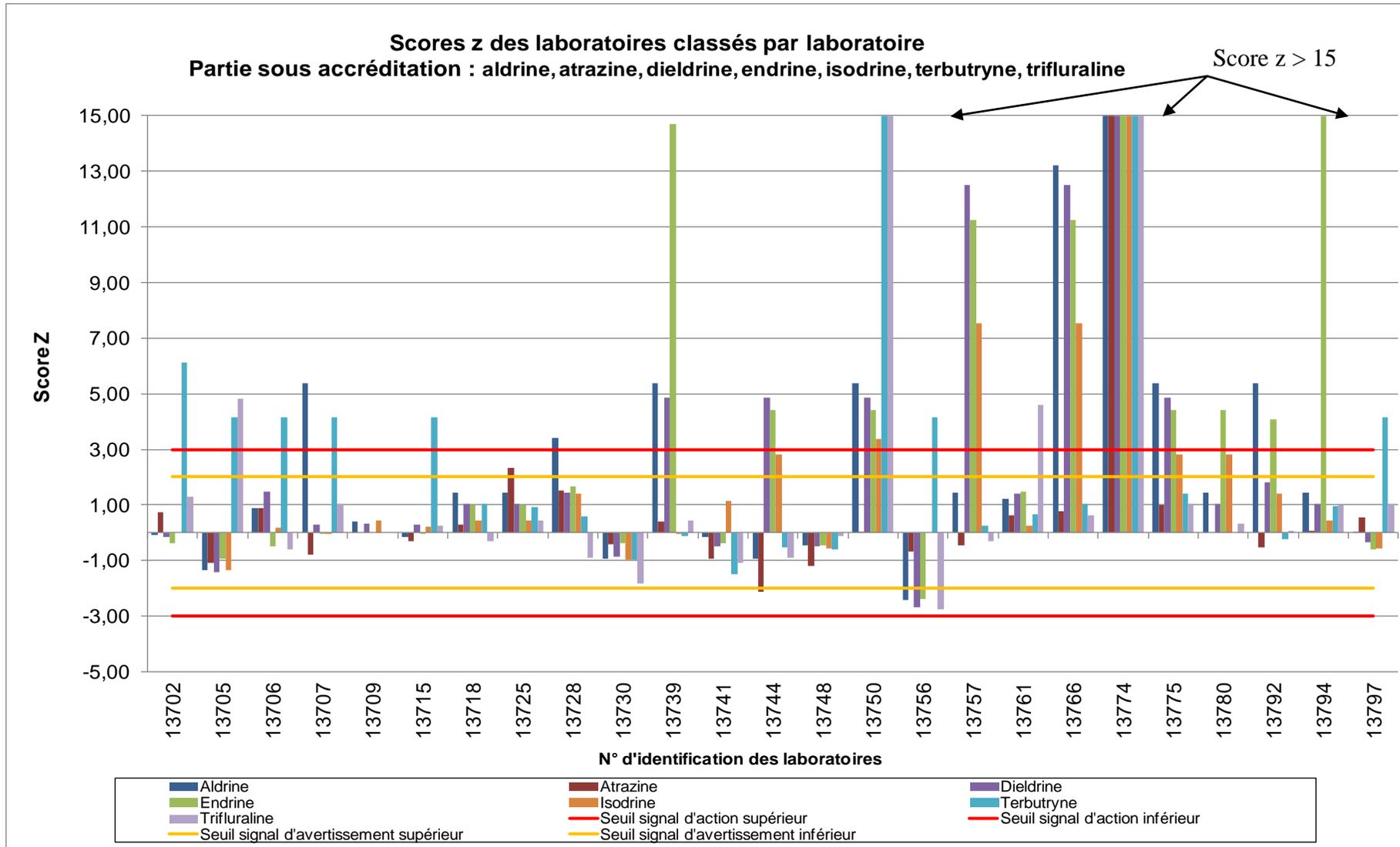


Figure 28 : Partie sous accréditation : Score z par laboratoire - Matériau d'essai « Eau naturelle 1 »

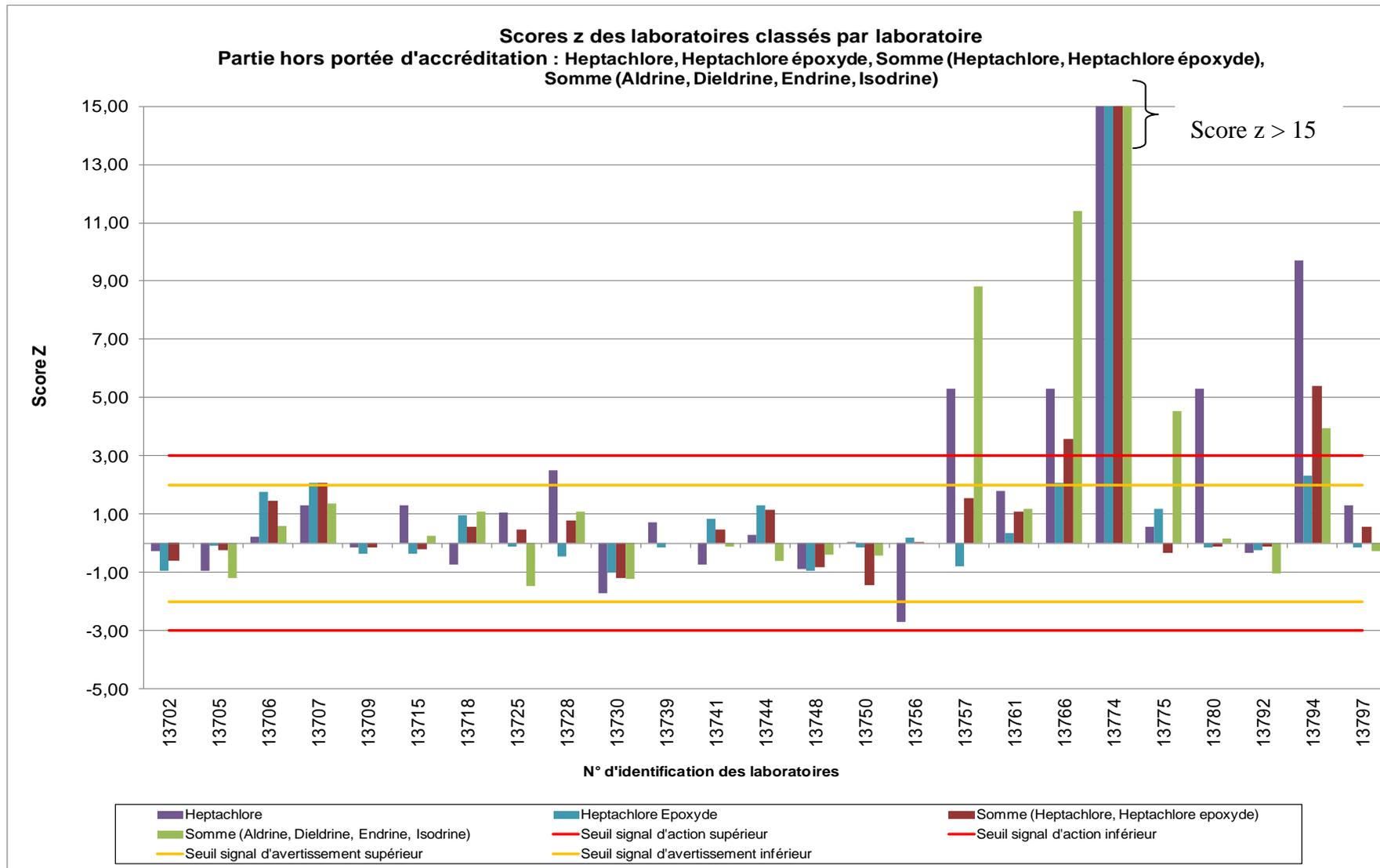


Figure 29 : Partie hors portée d'accréditation : Score z par laboratoire - Matériau d'essai « Eau naturelle 1 »

- Synthèse :

Pour ce matériau d'essai « Eau naturelle 1 », les niveaux de dopage visés étaient des concentrations voisines des LQ réglementaires (avis du 21/01/2012) en prenant en considération les nouvelles LQ imposées à partir du 15 juillet 2013 (pour les substances aldrine, dieldrine, endrine, isodrine et pp' DDT) et/ou les valeurs des normes de qualité environnementales (directive 2013/39/EU) en appliquant un coefficient multiplicatif (Dichlorvos, heptachlore, heptachlore époxyde, cyperméthrine). L'objectif était en outre de vérifier la capacité des laboratoires à atteindre les limites de quantification fixées dans l'avis du 21/01/2012.

A cette liste de substances l'heptachlore endo époxyde a été volontairement rajouté au matériau d'essai « Eau naturelle 1 » afin de vérifier la capacité des laboratoires à ne restituer que l'heptachlore exo epoxyde (CAS 1024-57-3) comme l'exige la directive 2013/39/EU.

Plusieurs substances non présentes dans le matériau d'essai « Eau naturelle 1 » devaient également être recherchées dans cette comparaison interlaboratoires. Il s'agissait du chlorfenvinphos, le chlorpyrifos et de la simazine. L'ensemble des laboratoires, pour le chlorfenvinphos et le chlorpyrifos éthyl, a restitué des concentrations inférieures à leur limite de quantification. Concernant la simazine, deux laboratoires l'ont quantifié (13741 et 13761) mais à des concentrations de 2 ng/L, concentration inférieure aux LQ annoncées par l'ensemble des autres participants. Les teneurs retrouvées par ces deux laboratoires sont en accord avec les résultats de la caractérisation de l'eau de surface. Une concentration de l'ordre de 1,60 ng/L en simazine avait été mise en évidence (§ 0).

Les résultats obtenus sur le matériau d'essai « Eau naturelle 1 » mettent en évidence :

- Pour les pesticides (partie sous accréditation) :
  - L'atrazine et la trifluraline, paramètres classiques régulièrement présentés dans les comparaisons interlaboratoires réglementaires, sont les paramètres pour lesquels le nombre de laboratoires ayant des mesures exclues est le plus faible (6 mesures exclues pour l'atrazine et 11 valeurs exclues pour la trifluraline). De plus, l'atrazine est le paramètre le mieux maîtrisé dans cette comparaison avec un intervalle de confiance de reproductibilité relatif de 39%.
  - La terbutryne, est une nouvelle substance intégrée dans la directive 2013/39/EU, dont la valeur de dopage visée était 6 fois plus faible que la norme de qualité environnementale (NOE : 65 ng/L). Les résultats montrent que la moitié des laboratoires (11 laboratoires sur les 23) travaille à cette faible teneur (10 ng/L) avec un intervalle de confiance de reproductibilité relatif satisfaisant (62%).
  - L'aldrine, la dieldrine, l'endrine, l'isodrine et le pp'DDT, sont les substances pour lesquelles les valeurs de dopage visées étaient comprises entre 4 et 5 ng/L. Les résultats montrent (*Tableau 11*) qu'environ 26 % à 42 % des laboratoires français n'ont pas amélioré leur limite de quantification au regard de l'avis du 21 janvier 2012. Les LQ annoncées par ces laboratoires sont les LQ réglementaires exigibles jusqu'en juillet 2013 (LQ avant juillet 2013 : 10 ng/L, LQ exigible après juillet 2013 : 2ng/L). Aucune restitution de la performance (score z) n'a été remise pour le pp'DDT du fait du nombre très important d'exclusion (75 % d'exclusion).

- La cybutryne et le dichlorvos sont les 2 substances pour lesquelles les laboratoires présentent le plus de difficultés. Cela, se traduit par un nombre important d'exclusion ou une très faible participation. Pour rappel, le dichlorvos et la cybutryne sont deux nouvelles substances intégrées à la directive de 2013/39/EU. Aucune restitution de la performance (score z) n'a été remise pour ces substances.
- Pour les pesticides (partie hors portée d'accréditation) :
  - L'heptachlore, l'heptachlore epoxyde (exo epoxyde) sont les substances pour lesquelles les valeurs de dopage visées étaient de 10 ng/L par substance (pour mémoire : LQ agrément heptachlore : 20 ng/L, NQE Somme (heptachlore, heptachlore exo époxyde) : 20 ng/L). Ces substances ont été intégrées dans la directive de 2013/39/EU. Les résultats sont encourageants, 56% des laboratoires sont à ce jour en capacité de travailler à des LQ inférieures à celles imposées réglementairement en France.
  - Concernant la cyperméthrine, il s'agit d'une nouvelle substance intégrée à la directive de 2013/39/EU, pour laquelle la NQE est fixée à 0,08 ng/L. Les résultats montrent qu'à ce jour peu de laboratoires sont en mesure de la quantifier à une concentration de l'ordre de 10 ng/L (5 laboratoires sur les 21 inscrits). Aucune restitution de la performance (score z) n'a été remise pour la cyperméthrine du fait du nombre très important d'exclusion (86 % d'exclusion).

#### 11.2.2 Matériau d'essai « Eau naturelle 2 »

Les caractéristiques de cette eau naturelle sont présentées dans le tableau 2 (§ 0). Les laboratoires ont reçu 2 flacons d'environ 1 litre appartenant au même lot. Les processus d'extraction devaient être réalisés avant le 25 novembre 2013, soit sous un délai de 5 jours après réception. Une seule analyse par flacon était demandée.

Les données brutes collectées ont eu une expertise avant le lancement des calculs statistiques (§ 11.1.2). Les valeurs exclues et le motif de l'exclusion sont présentés dans le *Tableau 14* et le *Tableau 15*.

Tableau 14 : Partie sous accréditation : Liste des laboratoires exclus et motifs de l'exclusion pour le matériau d'essai « Eau naturelle 2 »

Substances	Identification Laboratoire	Mesure 1	Mesure 2	Incertitude	Moyenne des mesures	Ecart_type des mesures	S <sub>i</sub> en %	Avis Expert	Commentaire Avis Expert
Aldrine	13756	0,1	0,1		0,10	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ et date début analyse >25/11/2013
	13718	5,0	6,0	25,0	5,50	0,71	12,9%	Exclus	date début analyse >25/11/2013
	13794	7,4	5,0	33,0	6,20	1,70	27,4%	Exclus	1 valeur <LQ et date début analyse >25/11/2013
	13725		7,6	40,0	7,60	Non calculé	Non calculé	Exclus	1 valeur rendue
	13707	10,0	10,0	35,0	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13739	10,0	10,0	2,9	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13766	20,0	20,0		20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13774	100,0	100,0	30,0	100,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
Chlorfenvinphos	13718	29,0	29,0	25,0	29,00	0,00	0,0%	Exclus	date début analyse>25/11/2013
	13725		33,8	40,0	33,80	Non calculé	Non calculé	Exclus	1 valeur rendue
	13794	37,9	40,3	16,0	39,10	1,70	4,3%	Exclus	date début analyse>25/11/2013
	13757	63,0	61,0		62,00	1,41	2,3%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13774	100,0	100,0	30,0	100,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
Chlorpyriphos Ethyl	13718	16,0	16,0	25,0	16,00	0,00	0,0%	Exclus	date début analyse >25/11/2013
	13794	20,5	21,5	76,0	21,00	0,71	3,4%	Exclus	date début analyse >25/11/2013
	13707	20,0	26,0	35,0	23,00	4,24	18,4%	Exclus	1 valeur <LQ
	13725		26,0	40,0	26,00	Non calculé	Non calculé	Exclus	1 valeur rendue
	13757	73,0	70,0		71,50	2,12	3,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13774	100,0	100,0	30,0	100,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
Cybutryne	13794	65,6	76,1	23,0	70,85	7,42	10,5%	Exclus	date début analyse>25/11/2013
	13774	100,0	100,0	30,0	100,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
Dichlorvos	13730	4,0	5,0	2,0	4,50	0,71	15,7%	Exclus	date début analyse>25/11/2013
	13718	5,0	5,0	25,0	5,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ et date début analyse >25/11/2013
	13748	5,0	5,5	46,0	5,25	0,35	6,7%	Exclus	1 valeur <LQ
	13705	20,0	20,0	7,0	20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13715	20,0	20,0	6,8	20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13725	20,0	20,0	50,0	20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13757	81,0	78,0		79,50	2,12	2,7%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13774	100,0	100,0	30,0	100,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
Dieldrine	13756	11,0	0,1		5,55	7,71	138,9%	Exclus	1 valeur <LQ et date début analyse>25/11/2013
	13794	8,6	8,7	12,0	8,65	0,07	0,8%	Exclus	date début analyse>25/11/2013
	13718	9,0	9,0	25,0	9,00	0,00	0,0%	Exclus	date début analyse>25/11/2013
	13725		9,2	40,0	9,20	Non calculé	Non calculé	Exclus	1 valeur rendue
	13744	10,0	10,0	25,0	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13750	10,0	10,0		10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ

Substances	Identification Laboratoire	Mesure 1	Mesure 2	Incertitude	Moyenne des mesures	Ecart_type des mesures	S <sub>i</sub> en %	Avis Expert	Commentaire Avis Expert
	13739	10,0	10,5	1,7	10,25	0,35	3,4%	Exclus	1 valeur <LQ
	13757	20,0	20,0		20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13766	20,0	20,0		20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13774	100,0	100,0	30,0	100,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
Endrine	13718	10,0	9,0	25,0	9,50	0,71	7,4%	Exclus	date début analyse >25/11/2013
	13744	10,0	10,0	30,0	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13725		12,4	40,0	12,40	Non calculé	Non calculé	Exclus	1 valeur rendue
	13756	15,0	14,0		14,50	0,71	4,9%	Exclus	date début analyse >25/11/2013
	13757	20,0	20,0		20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13766	20,0	20,0		20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13739	25,0	25,0	5,8	25,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13794	66,5	57,6	21,0	62,05	6,29	10,1%	Exclus	date début analyse >25/11/2013
Isodrine	13774	100,0	100,0	30,0	100,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13709	5,0	5,0		5,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13725		6,3	40,0	6,30	Non calculé	Non calculé	Exclus	1 valeur rendue
	13718	6,0	7,0	30,0	6,50	0,71	10,9%	Exclus	date début analyse >25/11/2013
	13744	10,0	10,0	30,0	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13794	13,9	12,1	22,0	13,00	1,27	9,8%	Exclus	date début analyse >25/11/2013
Simazine	13766	20,0	20,0		20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13774	100,0	100,0	30,0	100,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13718	2,0	11,0	30,0	6,50	6,36	97,9%	Exclus	date début analyse >25/11/2013
	13728	10,0	12,7	3,8	11,35	1,91	16,8%	Exclus	1 valeur <LQ
	13794	15,2	14,1	11,0	14,65	0,78	5,3%	Exclus	date début analyse >25/11/2013
	13725		17,1	40,0	17,10	Non calculé	Non calculé	Exclus	1 valeur rendue
	13705	20,0	20,0	2,6	20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13706	20,0	20,0	30,0	20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13707	20,0	20,0	35,0	20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13715	20,0	20,0	2,2	20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13750	20,0	20,0		20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13756	20,0	20,0		20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ et date début analyse >25/11/2013
Terbutryne	13797	20,0	20,0	4,0	20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13774	100,0	100,0	30,0	100,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13792	20,0	20,0	60,0	20,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13756	58,0	65,0		61,50	4,95	8,0%	Exclus	date début analyse >25/11/2013
	13725		61,6		61,60	Non calculé	Non calculé	Exclus	1 valeur rendue
	13794	59,7	68,5	14,0	64,10	6,22	9,7%	Exclus	date début analyse >25/11/2013
	13718	70,0	71,0	30,0	70,50	0,71	1,0%	Exclus	date début analyse >25/11/2013
13774	100,0	100,0	30,0	100,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ	

Tableau 15 : Partie hors portée d'accréditation : Liste des laboratoires exclus et motifs de l'exclusion pour le matériau d'essai  
« Eau naturelle 2 »

Substances	Identification Laboratoire	Mesure 1	Mesure 2	Incertitude	Moyenne des mesures	Ecart_type des mesures	S <sub>r</sub> en %	Avis Expert	Commentaire Avis Expert
<b>Cyperméthrine (Somme des 4 isomères)</b>	13718	10,0	10,0	25,0	10,00	0,00	0,0%	Exclus	date début analyse >25/11/2013
	13725		15,5	40,0	15,50	Non calculé	Non calculé	Exclus	1 valeur rendue
	13794	37,7	36,4	26,0	37,05	0,92	2,5%	Exclus	date début analyse >25/11/2013
	13750	50,0	50,0		50,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13744	80,0	80,0	50,0	80,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13757	88,0	89,0		88,50	0,71	0,8%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13774	100,0	100,0	30,0	100,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13797	100,0	100,0	60,0	100,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
<b>Heptachlore</b>	13718	26,0	28,0	25,0	27,00	1,41	5,2%	Exclus	date début analyse >25/11/2013
	13756	50,0	47,0		48,50	2,12	4,4%	Exclus	date début analyse >25/11/2013
	13725		56,9	40,0	56,90	Non calculé	Non calculé	Exclus	1 valeur rendue
	13774	100,0	100,0	30,0	100,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13794	139,0	139,0	9,0	139,00	0,00	0,0%	Exclus	date début analyse >25/11/2013
<b>Heptachlore Epoxyde</b>	13718	10,0	10,0	25,0	10,00	0,00	0,0%	Exclus	date début analyse >25/11/2013
	13725		86,6	40,0	86,60	Non calculé	Non calculé	Exclus	1 valeur rendue
	13756	95,0	89,0		92,00	4,24	4,6%	Exclus	date début analyse >25/11/2013
	13774	100,0	100,0	30,0	100,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13794	155,5	158,9	20,0	157,20	2,40	1,5%	Exclus	date début analyse >25/11/2013
<b>Somme (Heptachlore, Heptachlore Epoxyde)</b>	13718	41,0	43,0	25,0	42,00	1,41	3,4%	Exclus	date début analyse >25/11/2013
	13756	145,0	136,0		140,50	6,36	4,5%	Exclus	date début analyse >25/11/2013
	13725		143,5	40,0	143,50	Non calculé	Non calculé	Exclus	1 valeur rendue
	13774	200,0	200,0	30,0	200,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs < LQ
	13794	294,5	297,9	22,0	296,20	2,40	0,8%	Exclus	date début analyse >25/11/2013
<b>Somme (Aldrine, Dieldrine, Endrine, Isodrine)</b>	13744	10,0	10,0	30,0	10,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13718	30,0	31,0	25,0	30,50	0,71	2,3%	Exclus	date analyse >25/11/2013
	13725		35,5	40,0	35,50	Non calculé	Non calculé	Exclus	1 valeur rendue
	13757	52,0	52,0		52,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13766	80,0	80,0		80,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	13794	96,4	78,4	46,0	87,40	12,73	14,6%	Exclus	date analyse >25/11/2013
	13774	400,0	400,0	30,0	400,00	0,00	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ

Le *Tableau 16* présente les valeurs assignées obtenues selon l'approche robuste. La valeur assignée est prise égale à la moyenne robuste des résultats fournis par les participants de la comparaison interlaboratoires à l'exception des valeurs exclues (*Tableau 14* et *Tableau 15*).

*Tableau 16 : Valeurs statistiques, approche robuste après test d'écart sur le matériau d'essai « Eau naturelle 2 »*

	Substances (en ng/litre)	Valeur ciblée par dopage	Moyenn e robuste x*	Ecart-type robuste pour l'évaluation de l'aptitude s*	Incertitude type u <sub>x</sub> <sup>*</sup> de la valeur assignée	Ecart-type interlaboratoire S <sub>L</sub>	Ecart-type de reproductibilité S <sub>R</sub>	Ecart type de répétabilité S <sub>r</sub>	IC <sub>R</sub> relatif (%)	IC <sub>r</sub> relatif (%)	Nombre de laboratoires ayant remis des résultats	Nombre de laboratoi res ayant mesures exclues
<b>Partie sous accréditatio n</b>	Aldrine	10	6,99	3,46	1,05	3,36	3,55	1,16	107,69%	35,02%	25	8
	Atrazine	Matériau d'essai « Eau naturelle 2 » non dopé										
	Chlorfenvinphos	30	29,46	5,13	1,51	4,93	5,33	2,02	38,15%	14,46%	23	5
	Chlorpyriphos_Ethyl	20	18,11	4,65	1,41	4,52	4,78	1,56	55,97%	18,28%	23	6
	Cybutryne <sup>1(***)</sup>	80	73,38	20,05	8,86	19,45	20,64	6,93	66,53%	22,34%	10	2
	Dichlorvos <sup>1(*)</sup>	30	20,86	8,95	3,23	8,89	9,01	1,44	95,02%	15,14%	20	8
	Dieldrine	10	9,40	3,51	1,13	3,38	3,64	1,36	83,03%	30,99%	25	10
	Endrine	15	12,33	4,29	1,38	4,16	4,41	1,46	76,71%	25,44%	24	9
	Isodrine	15	11,71	5,09	1,59	5,04	5,14	0,99	93,55%	18,09%	23	7
	pp'DDT	Matériau d'essai « Eau naturelle 2 » non dopé										
	Simazine	10	11,78	4,48	1,69	4,42	4,53	0,97	85,61%	18,25%	23	12
	Terbutryne <sup>1</sup>	60	60,13	11,93	3,62	11,59	12,25	3,96	43,19%	13,96%	23	6
Trifluraline	Matériau d'essai « Eau naturelle 2 » non dopé											
<b>Partie Hors Portée d'accréditatio n</b>	Cyperméthrine <sup>1</sup> (Somme des 4 isomères)	80	34,26	16,95	5,88	16,74	17,15	3,72	109,08%	23,67%	21	8
	Heptachlore <sup>1</sup>	80	51,41	19,76	5,52	19,53	19,98	4,23	81,35%	17,21%	25	5
	Heptachlore Epoxyde <sup>1</sup>	80	88,75	37,63	10,52	37,36	37,89	6,29	89,35%	14,82%	25	5
	Somme (Heptachlore, Heptachlore epoxyde) <sup>1</sup>	160	142,67	52,44	14,66	51,96	52,92	10,09	77,64%	14,80%	25	5
	Somme (Aldrine, Dieldrine, Endrine, Isodrine)	50	42,28	16,92	5,65	16,70	17,14	3,85	87,57%	19,69%	21	7

<sup>1</sup> : nouvelles substances intégrées dans la directive 2013/39/EU

(<sup>1</sup>) : aucune restitution de performance ne sera fournie pour le dichlorvos du fait de l'instabilité de cette substance durant la comparaison

(<sup>2</sup>) : restitution de la performance à titre informatif

Les sigles indiqués en têtes de colonne du tableau sont présentés dans le chapitre Définition et en annexe 3.

La *Figure 30* présente les performances (score z) de chaque participant pour les pesticides (partie sous accréditation) par rapport aux valeurs assignées (approche robuste), tandis que la *Figure 31* présente les performances (score z) pour les pesticides identifiés dans la partie hors portée d'accréditation.

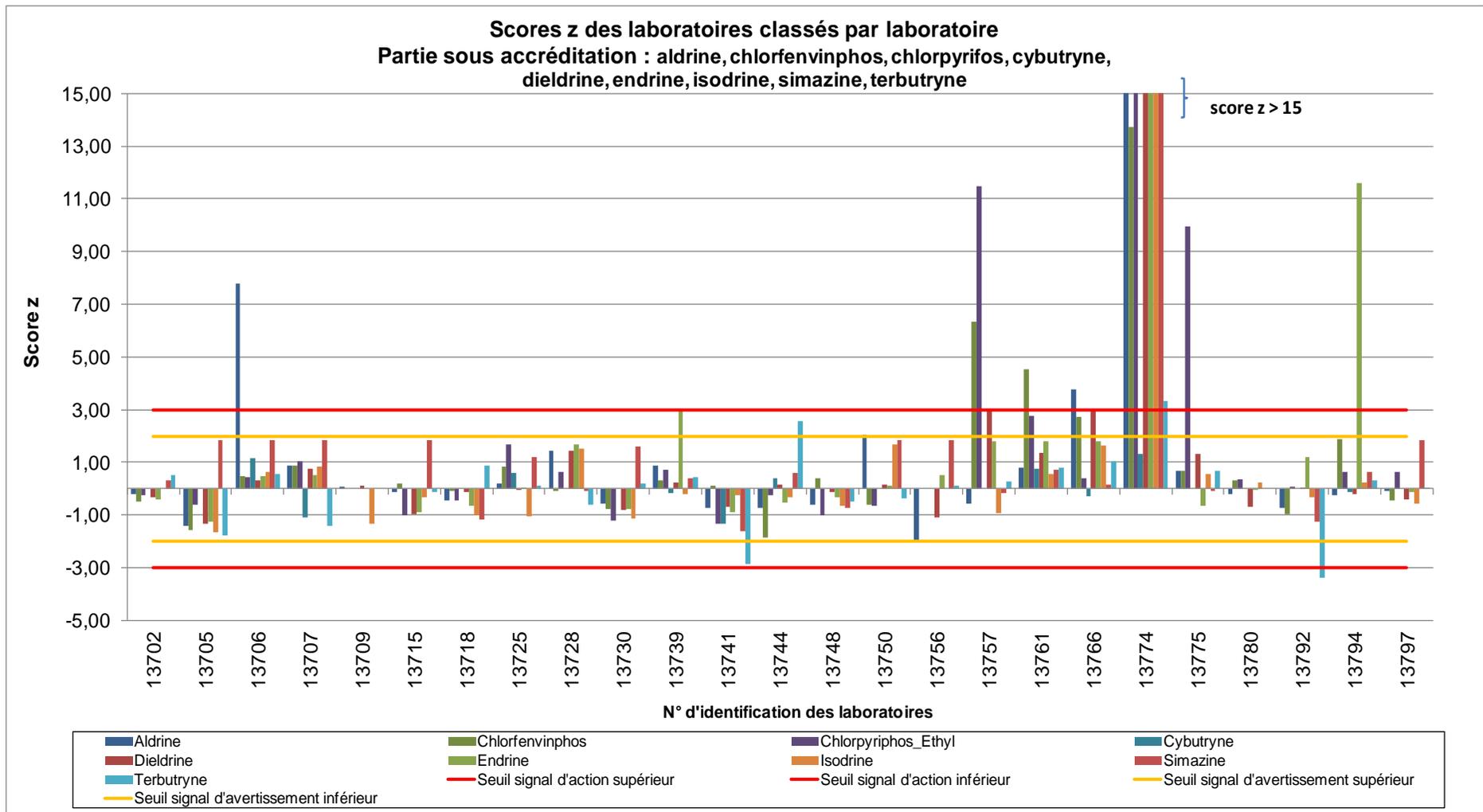


Figure 30 : Partie sous accréditation : Score z par laboratoire - Matériau d'essai « Eau naturelle 2 »

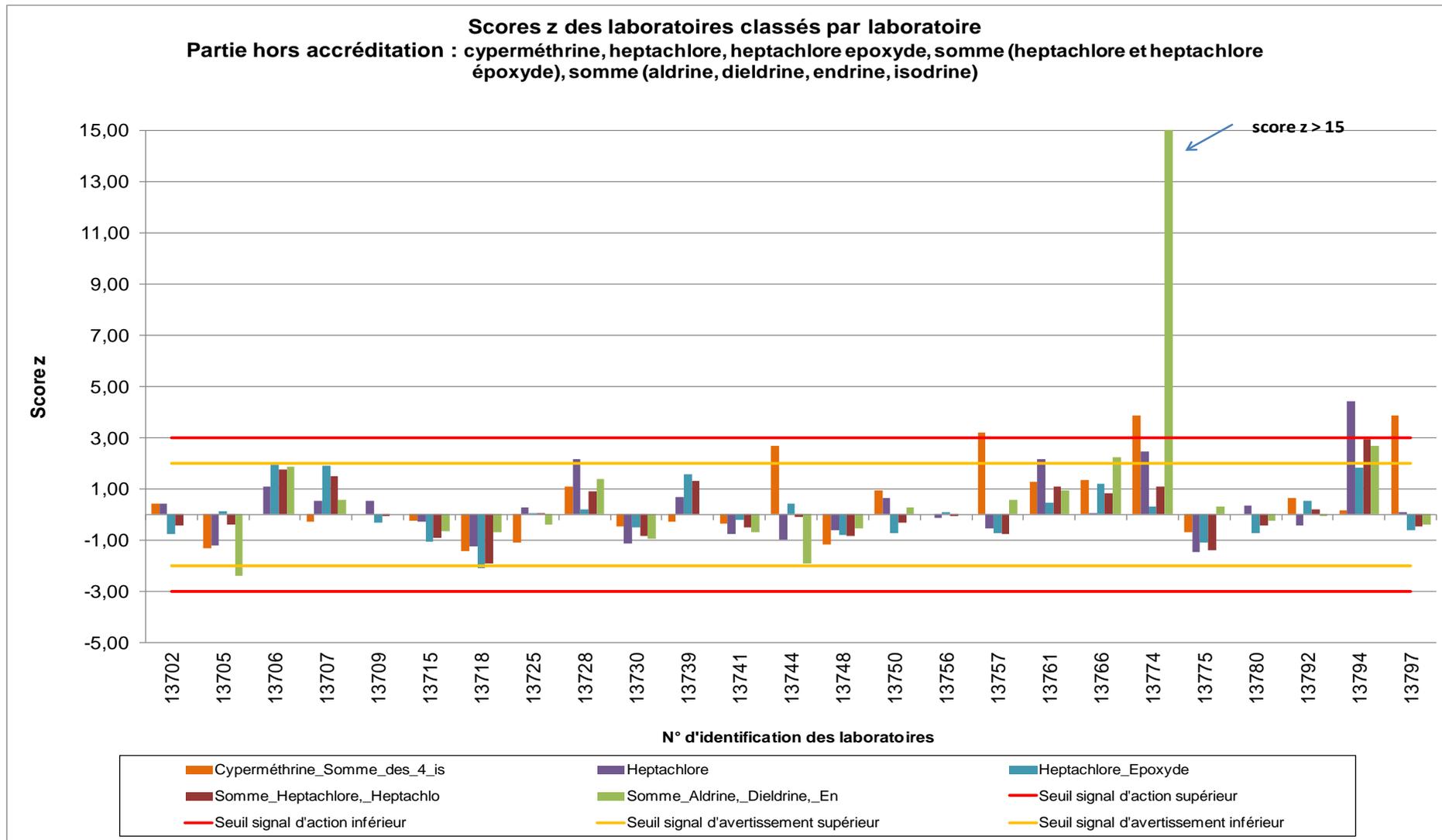


Figure 31 : Partie hors portée d'accréditation : Score z par laboratoire - Matériau d'essai « Eau naturelle 2 »

- Synthèse :

Les teneurs visées pour ce matériau d'essai « Eau naturelle 2 » sont plus élevées que les valeurs visées sur le matériau d'essai « Eau naturelle 1 ». Elles sont 2 à 10 fois plus importantes.

L'heptachlore endo époxyde a été volontairement rajouté au matériau d'essai « Eau naturelle 2 » afin de vérifier la capacité des laboratoires à ne restituer que l'heptachlore exo époxyde (CAS 1024-57-3) comme l'exige la directive 2013/39/EU.

Plusieurs substances non intégrées dans le matériau d'essai « Eau naturelle 2 » devaient également être recherchées. Il s'agissait de l'atrazine, du pp'DDT et de la trifluraline. L'ensemble des laboratoires, pour le pp'DDT et la trifluraline, a restitué des concentrations inférieures à leur limite de quantification. Concernant l'atrazine, 8 laboratoires sur 23 l'ont quantifié à des concentrations comprises entre de 3 et 10 ng/L. Les teneurs retrouvées sont en accord avec les résultats de la caractérisation de l'eau de surface. Une concentration de l'ordre de 4,47 ng/L en atrazine avait été mise en évidence (§ 0).

Les résultats obtenus sur le matériau d'essai « Eau naturelle 2 » mettent en évidence :

- Pour les pesticides (partie sous accréditation) :
  - Les participants quantifient plus facilement les pesticides dans ce matériau d'essai « Eau naturelle 2 ». Le nombre de valeurs exclues oscillent entre 2 et 12 contre 6 à 18 lors du matériau d'essai « Eau naturelle 1 ». Toutefois, un participant restitue toujours à ces teneurs des valeurs inférieures à sa LQ (LQ à 100 ng/L) pour la totalité des substances. Il s'agit du laboratoire 13774.
  - L'aldrine, la dieldrine, l'endrine, l'isodrine, avait des valeurs de dopage comprises entre 10 et 15 ng/L. Ces teneurs sont de l'ordre des LQ réglementaires exigibles jusqu'en juillet 2013 (LQ avant juillet 2013 : 10 ng/L, LQ exigible après juillet 2013 : 2 ng/L). Les résultats montrent (*Tableau 14*) qu'environ 13 % à 25 % des laboratoires français n'ont pas amélioré leur limite de quantification au regard de l'avis du 21 janvier 2012. Les LQ annoncées par ces laboratoires sont comprises entre 10 et 100 ng/L.
  - La cybutryne : il s'agit d'une nouvelle substance intégrée à la directive de 2013/39/EU, ayant une NQE de 2,5 ng/L. Peu de laboratoires ont rendu un résultat sur cette substance (10 sur les 25 inscrits). Toutefois, ces laboratoires sont en mesure de quantifier la cybutryne à une teneur de 80 ng/L avec un intervalle de confiance de reproductibilité relatif satisfaisant (38 %). Au regard du faible taux de participation, la restitution de la performance est fournie à titre indicatif.
  - La terbutryne, est une nouvelle substance intégrée dans la directive 2013/39/EU, dont la valeur de dopage visée était de 60 ng/L, soit la norme de qualité environnementale (NQE : 65 ng/L). Les résultats montrent que 74% des laboratoires (17 laboratoires sur les 23) sont en mesure de quantifier la terbutryne au niveau de la NQE avec un intervalle de confiance de reproductibilité relatif satisfaisant (43 %).
  - Le dichlorvos, est une nouvelle substance intégrée dans la directive 2013/39/EU. Du fait de l'instabilité de cette substance observée pendant les essais de stabilité, aucune restitution de la performance (score z) n'a été remise pour cette substance.

- Pour les pesticides (partie hors portée d'accréditation) :
  - L'heptachlore, l'heptachlore epoxyde (exo epoxyde), sont deux nouvelles substances intégrées dans la directive 2013/39/EU, dont la valeur de dopage visée était de 80 ng/L pour chaque substance (NQE : 0,0002 ng/L). Les résultats montrent que 80% des laboratoires sont en capacité de quantifier ces teneurs. Toutefois, la NQE de la somme de ces deux substances est de 0,0002 ng/L.
  - Concernant la cyperméthrine, il s'agit d'une nouvelle substance intégrée à la directive de 2013/39/EU, pour laquelle la NQE est fixée à 0,08 ng/L. La valeur de dopage visée était 1000 fois plus élevée que la NQE. Les résultats montrent que les laboratoires ne sont pas encore en mesure de quantifier cette substance à des teneurs moindres. 76% des laboratoires inscrits retrouvent ces fortes teneurs.

### 11.2.3 Matériau d'essai « solution de référence »

Pour mémoire, il s'agit un matériau de référence se présentant sous la forme d'ampoules ambrées scellées, contenant environ 1,2 ml d'une solution de pesticides : atrazine, simazine et terbutryne dans l'acétonitrile. Les laboratoires participants à l'essai devaient l'analyser en double (deux injections).

Le *Tableau 17* présente pour chaque substance, les résultats bruts avant traitement statistique.

Les données du participant 13774 ont été exclues pour le calcul des valeurs assignées. Le *Tableau 18* présente les données écartées du participant ainsi que le motif de l'exclusion.

Le *Tableau 19* et le *Tableau 20* présentent simultanément les valeurs de référence obtenues selon l'approche robuste et selon l'approche MRC (Matériau de référence).

La *Figure 32* présente les performances (score zéta) de chaque participant pour ces 3 substances par rapport aux valeurs de référence (valeur certificat). Cette restitution a pu être réalisée uniquement pour les laboratoires ayant restitués une incertitude type sur le résultat en µg/l. Pour ce matériau d'essai, le score z a également été calculé et est présenté en *Figure 33*. Une synthèse des laboratoires présentant un score supérieur ou inférieur à 3 (score z et score zéta) est présentée dans le *Tableau 21*.

Tableau 17 : Résultats bruts obtenus sur le matériau d'essai « solution de référence »

	Substances (en µg/litre )	Valeur du matériau certifié	Moyenne Population	Ecart-type Population	CV <sub>R</sub> en %	CV <sub>rép</sub> en %	Nombre de labos avec mesures	Ecart-type interlaboratoire S <sub>L</sub>	Ecart-type de reproductibilité S <sub>R</sub>	Ecart-type de répétabilité S <sub>r</sub>
<b>Partie sous accréditation</b>	Atrazine	103	106,36	35,15	33,05%	3,42%	21	34,91	35,38	5,77
	Simazine	113	120,40	42,74	35,50%	1,76%	21	42,67	42,80	3,31
	Terbutryne	122	116,45	37,62	32,31%	2,72%	21	37,49	37,75	4,45

Tableau 18 : Liste des laboratoires exclus  
et motifs de l'exclusion pour le matériau d'essai « Solution de référence »

	Substances	Identification Laboratoire	Mesure 1	Mesure 2	Incertitude participants	Moyenne des mesures	Ecart_type des mesures	S <sub>r</sub> en %	Avis Expert	Commentaire Avis Expert
<b>Partie sous accréditation</b>	Atrazine	13774	200,0	200,0	30,0	200,00	0,0000	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	Atrazine	13715	0,1	0,1	0,0	0,10	0,0000	0,0%	Exclus	erreur d'un facteur 1000
	Simazine	13774	200,0	200,0	30,0	200,00	0,0000	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	Simazine	13715	0,1	0,1	0,0	0,10	0,0000	0,0%	Exclus	erreur d'un facteur 1000
	Terbutryne	13774	200,0	200,0	30,0	200,00	0,0000	0,0%	Exclus	2 valeurs <LQ
	Terbutryne	13715	0,1	0,1	0,0	0,10	0,0000	0,0%	Exclus	erreur d'un facteur 1000

Tableau 19 : Valeurs statistiques, approche robuste après test d'écart sur le matériau « solution de référence »

	Substances (en µg/litre )	Valeur du matériau certifié	Moyenne robuste x*	Ecart-type robuste pour l'évaluation de l'aptitude s*	Incertitude type $u_{x^*}$ de la valeur assignée	Ecart-type interlaboratoire $S_L$	Ecart-type de reproductibilité $S_R$	Ecart type de répétabilité $S_r$	$IC_R$ relatif (%)	$IC_r$ relatif (%)	Nombre de laboratoires ayant remis des résultats	Nombre de laboratoires ayant mesures exclues
<b>Partie sous accréditation</b>	Atrazine	103	106,78	17,12	4,91	16,71	17,53	5,28	34,48%	10,39%	21	2
	Simazine	113	122,74	24,55	7,04	24,47	24,62	2,78	42,15%	4,75%	21	2
	Terbutryne	122	118,68	21,27	6,10	20,97	21,58	5,11	38,20%	9,04%	21	2

Tableau 20 : Valeurs statistiques, approche MRC après test d'écart sur le matériau « solution de référence »

	Substances (en µg/litre )	Valeur de référence certifiée $X_{MRC}$	Ecart-type pour l'évaluation de l'aptitude $\sigma$	Incertitude type $u_{X_{MRC}}$	$u_{ x^*-X_{MRC} }$	Ecart-type interlaboratoire $S_L$	Ecart-type de reproductibilité $S_R$	Ecart type de répétabilité $S_r$	$IC_R$ relatif (%)	$IC_r$ relatif (%)
<b>Partie sous accréditation</b>	Atrazine	103	20,35	11,00	12,05	16,71	17,53	5,28	34,48%	10,39%
	Simazine	113	28,51	14,50	16,12	24,47	24,62	2,78	42,15%	4,75%
	Terbutryne	122	28,86	19,50	20,43	20,97	21,58	5,11	38,20%	9,04%

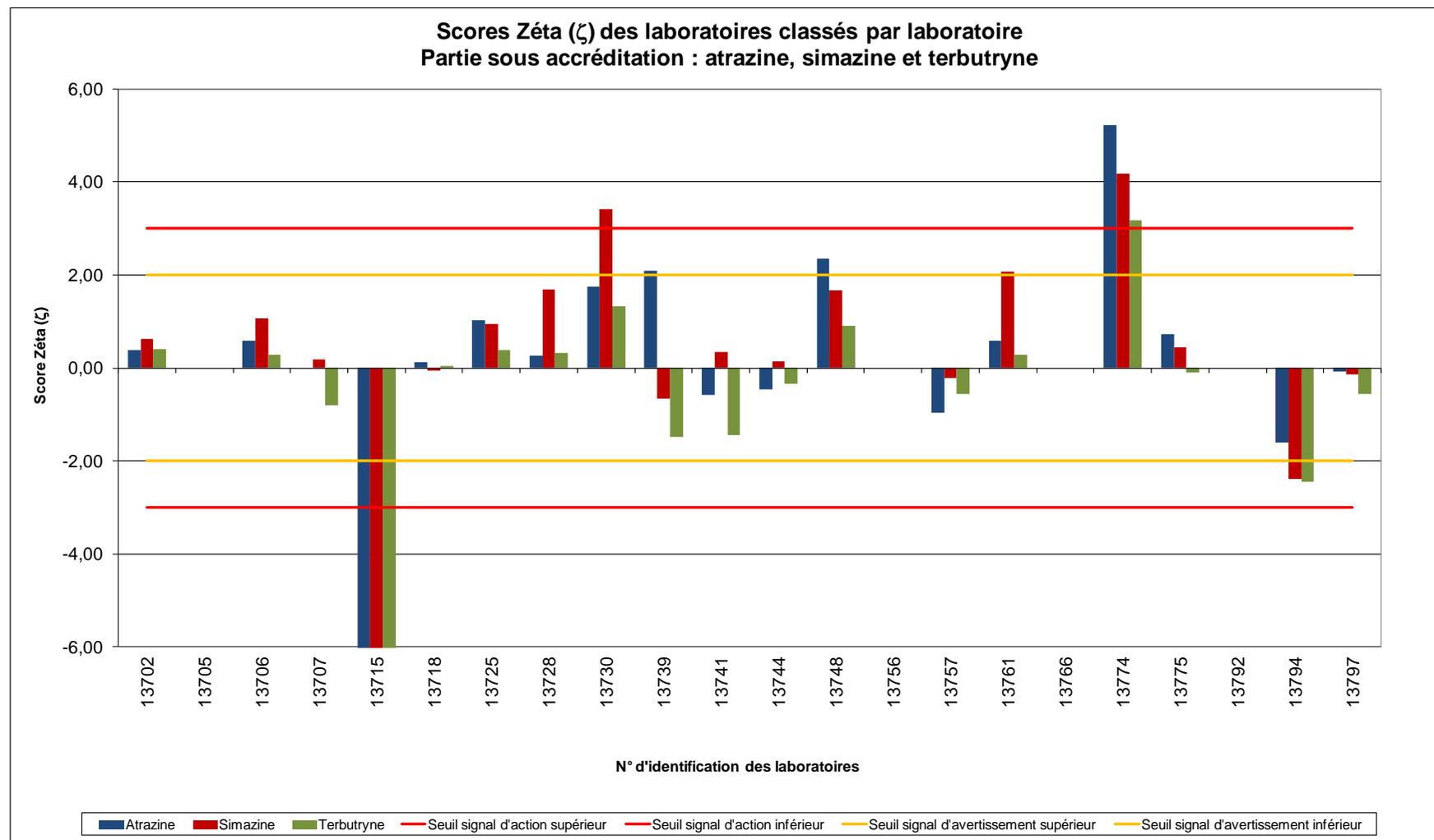


Figure 32 : Score zéta par laboratoire et pour l'atrazine, la simazine et la terbutryne - Solution de référence

Les laboratoires 13705, 13756 et 13766 n'ont pas restitué leur incertitude sur la valeur de référence. Le score Zéta n'a pas pu être calculé pour ces 3 laboratoires.

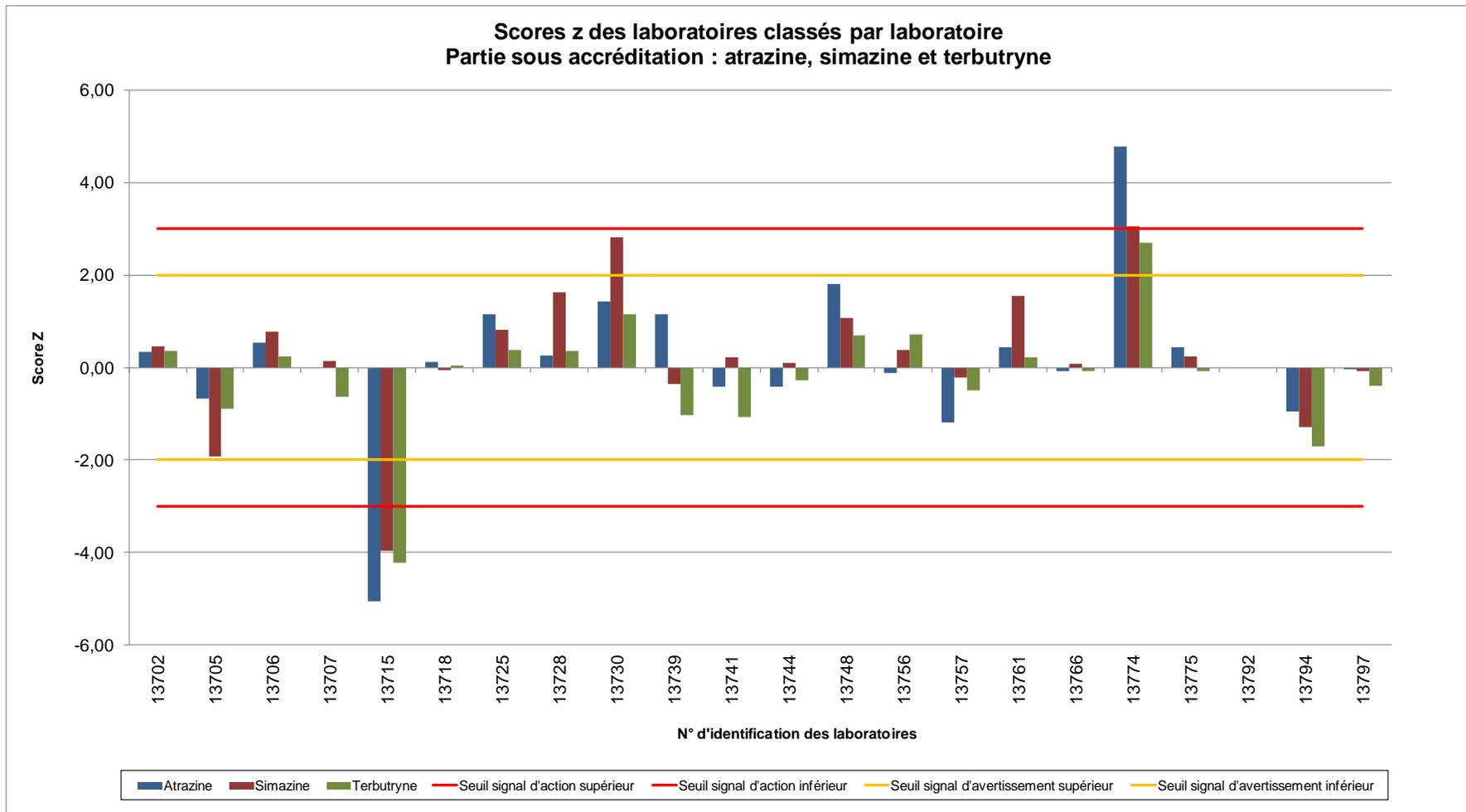


Figure 33 : Score z par laboratoire et pour l'atrazine, la simazine et la terbutryne- Solution de référence

Tableau 21 : Synthèse des laboratoires présentant un score supérieur ou inférieur à 3 (score z et score zéta)

Substances	Participants présentant	
	un score z (supérieur à 3 ou inférieur à -3)	un score zéta (supérieur à 3 ou inférieur à -3)
Atrazine	13715, 13774	13715, 13774
Simazine	13715	13715, 13774, 13730
Terbutryne	13715	13715, 13774

- **Synthèse :**

Les teneurs visées pour les 3 pesticides (atrazine, simazine et terbutryne) pour ce matériau certifié « solution de référence » sont élevées (de l'ordre de 100 µg/L).

Le *Tableau 19* et le *Tableau 20* mettent en évidence que les intervalles de confiance de reproductibilité relatifs obtenus, quelle que soit la substance, sont relativement élevés et surprenants du fait que les laboratoires devaient analyser la solution de référence sans aucune étape de préparation. Ils oscillent entre 34,5 % (atrazine) et 42,2 % (simazine). Les causes peuvent être dues aux éventuels problèmes liés à la dilution ou à un changement de solvant (50% des laboratoires ont changé de solvant).

Quant au *Tableau 21*, quelque soit le mode de performance calculé (score z ou score zéta), il en ressort que les mêmes participants présentent des problèmes de justesse. Il s'agit des participants 13715 et 13774.

Les participants 13705, 13756 et 13766 n'ont pas restitué d'incertitude de mesure sur la solution de référence, l'évaluation de la performance par le score zéta n'a pas pu être réalisée.

Concernant la simazine et la terbutryne, le participant 13774 présente un score z correct, mais présente un score zéta >3. Le score zéta et le score z sont deux indicateurs complémentaires. Le score zéta ne peut remplacer le score z. Il permet seulement de vérifier si l'incertitude de mesure du processus analytique n'est pas sous estimée.

Si le score zéta obtenu est supérieur ou égal à 3,00 ou plusieurs scores zéta supérieurs ou égaux à 2,00, cela indique que l'incertitude de mesure est sous-estimée par le participant. Cela semble être le cas pour le participant 13774 pour les substances simazine et terbutryne et pour le participant 13730 pour la substance simazine.

Ces participants doivent revoir leur bilan d'incertitude pour identifier si une source d'incertitude n'a pas été oubliée ou sous estimée.

## 12 CONCLUSION

---

Pour les matériaux d'essai « Eau naturelle 1 » et « Eau naturelle 2 », deux niveaux de dopage ont été choisis :

- un niveau de dopage bas, voisin des LQ réglementaires (avis du 21/01/2012), en prenant en considération les nouvelles LQ imposées à partir du 15 juillet 2013 (pour les substances aldrine, dieldrine, endrine, isodrine et pp' DDT) et/ou les valeurs des normes de qualité environnementales (directive 2013/39/EU) en appliquant un coefficient multiplicatif (Dichlorvos, heptachlore, heptachlore époxyde, cyperméthrine). L'objectif était en outre de vérifier la capacité des laboratoires à atteindre les limites de quantification fixées dans l'avis du 21/01/2012.
- un niveau de dopage élevé, c'est-à-dire 2 à 10 fois plus élevé que le niveau de dopage bas. L'objectif était de permettre aux laboratoires de vérifier leur capacité analytique sur une plage de concentration plus confortable et réelle des concentrations pouvant être retrouvées dans les milieux aquatiques.

A cette liste de substances l'heptachlore endo époxyde a été volontairement rajouté aux matériaux d'essai « Eaux naturelles » afin de vérifier la capacité des laboratoires à ne restituer que l'heptachlore exo epoxyde (CAS 1024-57-3) comme l'exige la directive 2013/39/EU.

Plusieurs substances non présentes dans les matériaux d'essai « Eaux naturelles » devaient également être recherchées dans cette comparaison interlaboratoire. Il s'agissait du chlorfenvinphos, le chlorpyrifos et de la simazine pour le matériau d'essai « Eau naturelle 1 » et l'atrazine, le pp'DDT et la trifluraline pour le matériau d'essai « Eau naturelle 2 ».

Le *Tableau 22* synthétise les moyennes et les incertitudes obtenues sur les trois matériaux d'essai.

Tableau 22 : Moyennes et incertitudes obtenues sur les 3 matériaux d'essai

	Substances	Eau naturelle 1		Eau naturelle 2		Solution de référence		
		Moyenn e robuste x* (ng/ L)	IC <sub>R</sub> relatif (%)	Moyenn e robuste x* (ng/ L)	IC <sub>R</sub> relatif (%)	Moyenne robuste x* (µg/L)	Valeur de référence certifiée X <sub>MRC</sub>	IC <sub>R</sub> relatif (%)
<b>Substances sous couvert d'accréditation</b>	Aldrine	3,18	91,37	6,99	107,69	/	/	/
	Atrazine	23,36	39,25	non dopé	non dopé	106,78	103	34,48
	Chlorfenvinphos	non dopé	non dopé	29,46	38,15	/	/	/
	Chlorpyrifos Ethyl	non dopé	non dopé	18,11	55,97	/	/	/
	Cybutryne <sup>6</sup>	6,56	65,81	73,38	66,53	/	/	/
	Dichlorvos <sup>6</sup>	3,05	982,13	20,86	95,02	/	/	/
	Dieldrine	3,63	82,83	9,40	83,03	/	/	/
	Endrine	3,57	99,26	12,33	76,71	/	/	/
	Isodrine	4,06	117,17	11,71	93,55	/	/	/
	pp'DDT	3,91	107,93	non dopé	non dopé	/	/	/
	Simazine	non dopé	non dopé	11,78	85,61	122,74	113	42,15
	Terbutryne <sup>6</sup>	9,32	62,39	60,13	43,19	118,68	122	38,20
	Trifluraline	7,34	81,17	non dopé	non dopé	/	/	/
<b>Substances hors portée d'accréditation</b>	Cyperméthrine <sup>1</sup> (Somme des 4 isomères)	10,82	255,21	34,26	109,08	/	/	/
	Heptachlore <sup>1</sup>	6,79	81,97	51,41	81,35	/	/	/
	Heptachlore Epoxyde <sup>1</sup>	10,61	96,18	88,75	89,35	/	/	/
	Somme (Heptachlore, Heptachlore epoxyde) <sup>1</sup>	16,32	90,23	142,67	77,64	/	/	/
	Somme (Aldrine, Dieldrine, Endrine, Isodrine)	13,60	95,31	42,28	87,57	/	/	/

Il en ressort que :

- Les participants n'ont pas retrouvé les substances non présentes dans les matériaux d'essai « Eaux naturelles », à savoir les substances chlorfenvinphos, chlorpyrifos, pp'DDT et trifluraline. Certains participants ont retrouvé de la simazine et de l'atrazine mais à des teneurs très faibles (2 ng/L pour la simazine et de l'ordre de 3 à 10 ng/L pour l'atrazine). La matrice utilisée pour la préparation des matériaux d'essais « Eaux naturelles » contenait des traces de ces deux substances (§ 0).

<sup>6</sup> Nouvelles substances « pesticides » intégrées dans la directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 august 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy

- Les intervalles de confiance de reproductibilité relatifs obtenus pour le matériau d'essai « solution de référence », quelle que soit la substance, sont relativement élevés et surprenants du fait que les laboratoires devaient l'analyser sans aucune étape de préparation. Ils oscillent entre 34,5 % (atrazine) et 42,2 % (simazine). L'origine possible peut provenir du fait que 50 % des laboratoires ont dû changer de solvant avant injection de la solution de référence ou ont dû diluer la solution de référence avant analyse.
- L'intervalle de confiance de reproductibilité relatif pour l'atrazine est du même ordre de grandeur sur le matériau d'essai « Eau naturelle 1 ». Il est de 39,25 % contre 34,48 % dans le matériau d'essai « Solution de référence ». Or, le matériau d'essai « Eau naturelle 1 » a subi tout le processus analytique (étape de préparation, d'extraction et de détection). Le même constat peut être observé pour la terbutryne entre la solution de référence et le matériau d'essai « Eau naturelle 2 ».
- Concernant les matériaux d'essais « Eau naturelle 1 », « Eau naturelle 2 », les concentrations visées sont plus élevées dans le matériau d'essai « Eau naturelle 2 ». Elles sont 2 à 10 fois plus importantes. Les intervalles de confiance de reproductibilité relatifs sont identiques sur le matériau d'essai « Eau naturelle 1 » et « Eau naturelle 2 » pour la cybutryne, la dieldrine et l'heptachlore. Pour les autres substances (hormis l'aldrine), les intervalles de confiance de reproductibilité relatifs sont plus faibles dans le matériau d'essai « Eau naturelle 2 », ceci s'explique en partie parce que les concentrations en ces substances sont plus importantes. Ils oscillent entre 38,15 % (chlorfenvinphos) et 109,08 % (cyperméthrine) contre 39,5 % (atrazine) et 982,13 % (dichlorvos) pour le matériau d'essai « Eau naturelle 1 ».
- Pour les substances (aldrine, dieldrine, endrine, isodrine et pp'DDT), les laboratoires n'ont pas tous amélioré leur LQ au regard de l'avis du 21/01/2012. Les LQ annoncées par les laboratoires sont les LQ réglementaires exigibles jusqu'en juillet 2013 (LQ avant juillet 2013 : 10 ng/L, LQ exigible après juillet 2013 : 2 ng/L).
- Actuellement, peu de laboratoires sont en capacité d'analyser aux teneurs visées certaines nouvelles substances intégrées dans la directive 2013/39/EU. Il s'agit de la cybutryne, du dichlorvos et de la cyperméthrine.
- Une instabilité de la substance dichlorvos a été observée lors de l'essai interlaboratoire. Cette substance se dégrade très rapidement due à ses propriétés (volatilité, adsorption), perte de 50 % au bout de deux jours, dans le matériau d'essai « Eau naturelle 2 ». Des essais complémentaires de stabilité seront à prévoir par l'organisateur afin d'identifier l'origine de cette instabilité.
- Les difficultés de justesse mises en évidence pour un participant sur l'ensemble des pesticides en terme de performance (score  $z > 3$ ) pour une matrice donnée sont en général retrouvées tout au long de l'essai quel que soit le matériau d'essai.

*Fin du rapport d'essai final partie 1 présentant l'approche globale.*

*Voir rapport d'essai final partie 2 présentant les résultats individuels.*