

# Outils pour le renforcement de la traçabilité métrologique dans les programmes de surveillance des milieux aquatiques : intérêt des valeurs de référence pour évaluer l'aptitude des laboratoires dans les CLs

S. Lardy-Fontan, J. Cabillic, E. Alasonati, P. Fisicaro, B.  
Lalère, C. Fallot, A. Rincel

avec la collaboration de E. Ziegler (BIPEA), P. Guarini (AGLAE)

Mars 2017

Rapport d'étape

En partenariat avec



Avec le soutien de





## Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2015 dans le cadre du partenariat ONEMA - AQUAREF 2015, au titre de l'action E- Améliorer la qualité des données bancarisées.

Auteur (s) :

Sophie Lardy-Fontan  
LNE

[sophie.lardy-fontan@lne.fr](mailto:sophie.lardy-fontan@lne.fr)

Béatrice Lalere  
LNE

[beatrice.lalere@lne.fr](mailto:beatrice.lalere@lne.fr)

Julie Cabillic  
LNE

[Julie.cabillic@lne.fr](mailto:Julie.cabillic@lne.fr)

Paola Fisicaro  
LNE

[paola.fisicaro@lne.fr](mailto:paola.fisicaro@lne.fr)

Enrica Alasonati  
LNE

[Enrica.alasonatti@lne.fr](mailto:Enrica.alasonatti@lne.fr)

Carine Fallot  
LNE

[carine.fallot@lne.fr](mailto:carine.fallot@lne.fr)

Anaïs Rincel  
LNE

[anaïs.rincel@lne.fr](mailto:anaïs.rincel@lne.fr)

Eric Ziegler  
BIPEA

[eziegler@bipea.org](mailto:eziegler@bipea.org)

Philippe Guarini  
AGLAE

[philippe.GUARINI@association-aglae.fr](mailto:philippe.GUARINI@association-aglae.fr)

Approbateur :

Sophie Vaslin-Reimann  
LNE

[Sophie.vaslin-reimann@lne.fr](mailto:Sophie.vaslin-reimann@lne.fr)

---

Vérification du document :

Jean-Philippe GHESTEM  
BRGM

[jp.ghestem@brgm.fr](mailto:jp.ghestem@brgm.fr)

## Les correspondants

Onema : Isabelle Barthe-Franquin ([isabelle.barthe-franquin@onema.fr](mailto:isabelle.barthe-franquin@onema.fr))

Etablissement : Sophie Vaslin-Reimann, [sophie.vaslin-reimann@lne.fr](mailto:sophie.vaslin-reimann@lne.fr)

**Référence du document** : S. LARDY-FONTAN, J.CABILLIC, E. ALASONATI, P. FISICARO, B. LALERE, C. FALLOT, A. RINSEL- Mise en œuvre d'outils pour renforcer la traçabilité métrologique des mesures et disposer de données comparables dans le cadre des programmes de surveillance des milieux aquatiques\_ Intérêt des valeurs de référence pour évaluer l'aptitude des laboratoires dans les CILs- Rapport AQUAREF 2015 - 93p.

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

SOMMAIRE

---

**CONTEXTE ..... 8**

**PARTIE 1 : COMPARAISONS INTERLABORATOIRES SUR LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAP) DANS LES SEDIMENTS**

**1. MOLECULES SELECTIONNEES..... 12**

**2. NATURE DES MATERIAUX D'ESSAI..... 12**

2.1 Matériaux d'essai distribués dans le Circuit 38 BIPEA ..... 12

2.2 Matériaux d'essai distribués dans le Circuit 15 M AGLAE ..... 13

**3. ASSIGNATION DES VALEURS DE REFERENCE..... 13**

3.1 Assignation des valeurs de référence de la solution de référence ..... 13

3.2 Assignation des valeurs de référence au Matériau d'essai sédiment BIPEA ..... 14

3.3 Assignation des valeurs de référence au Matériau d'essai sédiment AGLAE ..... 15

3.4 Comparaison des matériaux d'essai sédiments AGLAE et BIPEA..... 16

**4. METHODE DE TRAITEMENT DES RESULTATS ..... 17**

**5. PRESENTATION ET DISCUSSION DES RESULTATS DU CIRCUIT 38 BIPEA ..... 17**

5.1 Données générales ..... 17

5.2 Comparaison de la valeur assignée avec la valeur de référence ..... 25

5.3 Attribution d'un écart normalisé (En) pour la solution contrôle qualité ..... 26

5.4 Sédiment tamise 250µm ..... 27

**6. PRESENTATION ET DISCUSSION DES RESULTATS DE L'ESSAI 15M10.2 D'AGLAE.... 28**

6.1 Données générales ..... 28

6.2 Comparaison de la valeur assignée avec la valeur de référence ..... 37

6.3 Attribution du score En pour la solution contrôle qualité ..... 38

6.4 Attribution du score En pour le sediment tamise 150µm ..... 39

**7. EVALUATION ET AMELIORATION DES PRATIQUES DES LABORATOIRES..... 40**

7.1 Methodologies mises en œuvre par les laboratoires ..... 40

7.2 Etude de l'influence des choix methodologiques du laboratoire sur ses scores de performance ..... 43

7.3 Estimation des incertitudes ..... 46

**8. COMPARAISON AVEC UN ESSAI INTER LABORATOIRES EUROPEEN (13PT WFD1-QC)47**

**9. CONCLUSIONS ..... 48**

**BIBLIOGRAPHIE ..... 50**

**ANNEXE 1: DESCRIPTION DES TRAITEMENTS STATISTIQUES SUITE AUX RESULTATS DES ESSAIS D'APTITUDE ..... 51**

Détermination de la valeur assignée ..... 51

Statistiques de performance ..... 51

**ANNEXE 2: SCORES  $E_N$  OBTENUS PAR LES LABORATOIRES A L'ESSAI BIPEA : SOLUTION DE CONTROLE QUALITE ET SEDIMENT ..... 54**

<b>ANNEXE 3 : SCORES <math>E_N</math> OBTENUS PAR LES LABORATOIRES A L'ESSAI AGLAE : SOLUTION DE CONTROLE QUALITE ET SEDIMENT .....</b>	<b>56</b>
---	-----------

<b>ANNEXE 4 : INCERTITUDES DES MATERIAUX D'ESSAIS DES COMPARAISONS INTERLABORATOIRES AGLAE BIPEA.....</b>	<b>57</b>
---	-----------

## **PARTIE 2 : COMPARAISONS INTERLABORATOIRES SUR LES ORGANOETAINS DANS LES EAUX**

<b>1. PRESENTATION DES ESSAIS INTERLABORATOIRES ORGANOETAINS.....</b>	<b>59</b>
1.1 DESCRIPTION DES MATERIAUX D'ESSAIS ENVOYES PAR AGLAE (EIL 15M23A.1) ..	59
1.2 DESCRIPTION DES MATERIAUX D'ESSAIS ENVOYES PAR LE BIPEA (CIRCUIT 37D)60	
1.3 SOLUTION MULTI-ETALONS DE REFERENCE LNE.....	61
<b>2. VALEURS DE REFERENCE LNE .....</b>	<b>62</b>
2.1 VALEURS DE REFERENCE DANS LES MATERIAUX D'ESSAIS AGLAE.....	62
2.2 VALEURS DE REFERENCE DANS LES MATERIAUX D'ESSAIS BIPEA .....	63
2.3 VALEURS DE REFERENCE DANS LE POINT DE CONTRÔLE .....	63
<b>3. PRESENTATION DES RESULTATS ET DISCUSSION : CIRCUIT AGLAE.....</b>	<b>64</b>
3.1 COMPARAISON AUX VALEURS DE REFERENCE LNE PAR UTILISATION DES ECARTS NORMALISES, $E_N$ .....	68
3.2 INCERTITUDES DE MESURE .....	71
3.3 TRAITEMENT DES METADONNEES .....	71
<b>4. PRESENTATION DES RESULTATS : CIRCUIT BIPEA.....</b>	<b>77</b>
4.1 COMPARAISON AUX VALEURS DE REFERENCE LNE PAR UTILISATION DES ECARTS NORMALISES, $E_n$ .....	81
4.2 INCERTITUDES DE MESURE .....	83
4.3 TRAITEMENT DES METADONNEES .....	83
<b>5. CONCLUSIONS .....</b>	<b>88</b>
<b>CONCLUSIONS GENERALES.....</b>	<b>90</b>
<b>ANNEXE 5 : DOSAGE DES BUTYLETAINS DANS DES ECHANTILLONS D'EAUX NATURELLES .....</b>	<b>91</b>

### **Liste des Figures :**

Figure 1: Etapes nécessaires pour assurer la qualité des données analytiques .....	8
Figure 2 : Présentation des 2 matériaux d'essai sédiment du circuit 38M BIPEA. ....	13
Figure 3 : Comparaison de la contamination (valeur assignée VA) en HAP des sédiments distribués dans le circuit AGLAE et BIPEA. ....	16
Figure 4 : Résultats des déterminations ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) de chacun des 25 laboratoires pour chacun des HAP de la solution de référence. ....	21
Figure 5 : Résultats des déterminations ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) de chacun des 25 laboratoires pour chacun des HAP du sédiment. ....	25
Figure 6 : Statistiques de performance nombre $E_n$ pour la solution de contrôle qualité par paramètre (a) et par laboratoire (b).....	27
Figure 7 : Statistiques de performance nombre $E_n$ pour le sédiment tamisé <250 $\mu\text{m}$ par paramètre (a) et par laboratoire (b) .....	28
Figure 8 : Résultats des déterminations ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) de chacun des 25 laboratoires pour chacun des HAP de la solution de référence. ....	33

Figure 9 : Résultats des déterminations ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) de chacun des 25 laboratoires pour chacun des HAP du sédiment. ....	37
Figure 10: Statistiques de performance nombre En pour la solution de contrôle qualité par paramètre (a) et par laboratoire (b).....	39
Figure 11 : Statistiques de performance nombre En pour le sédiment tamisé <250 $\mu\text{m}$ qualité par paramètre (a) et par laboratoire (b) .....	40
Figure 12 : Synthèse des informations complémentaires recueillies auprès des participants à chacune des CILS AGLAE et BIPEA .....	42
Figure 13 : En des laboratoires pour trois HAP représentatifs en fonction de la méthode de mesure (instrumentale) mise en œuvre pour doser le sédiment BIPEA. ....	44
Figure 14: En des laboratoires pour trois HAP représentatifs en fonction de la méthode de mesure (instrumentale) mise en œuvre pour doser le sédiment AGLAE.....	45
Figure 15 : Traçabilité métrologique : Chaîne d'étalonnage et Incertitude .....	46
Figure 16 : Comparaison de l'évaluation de l'aptitude par l'approche du nombre En et du score Z dans les matériaux d'essai sédiment de la CIL Aglae (a) BIPEA(b) .....	48
Figure 17 : Valeurs mesurées de mono-, di- et tri- butylétain cation dans le lot 1, par les laboratoires du circuit AGLAE. La ligne rouge représente la valeur de référence LNE avec son incertitude élargie. ....	65
Figure 18 : Valeurs mesurées de mono-, di- et tri- butylétain cation dans le lot 2, par les laboratoires du circuit AGLAE. La ligne rouge représente la valeur de référence LNE avec son incertitude élargie. ....	66
Figure 19 : Valeurs mesurées de mono-, di-, tri- et tétra- butylétain cation dans le lot 3, par les laboratoires du circuit AGLAE. La ligne rouge représente la valeur de référence LNE avec son incertitude élargie. ....	68
Figure 20 : Valeurs mesurées de monobutylétain cation dans les lot 1, 2 et 3, en fonction du fournisseur de solutions étalons. Circuit AGLAE. Le diamètre des bulles représente l'incertitude élargie relative (U%). Bulle rouge : valeur de référence. ....	74
Figure 21 : Valeurs mesurées de dibutylétain cation dans les lot 1, 2 et 3, en fonction du fournisseur de solutions étalons. Circuit AGLAE. Le diamètre des bulles représente l'incertitude élargie relative (U%). Bulle rouge : valeur de référence. ....	75
Figure 22 : Valeurs mesurées de tributylétain cation dans les lot 1, 2 et 3, en fonction du fournisseur de solutions étalons. Circuit AGLAE. Le diamètre des bulles représente l'incertitude élargie relative (U%). Bulle rouge : valeur de référence. ....	76
Figure 23 : Valeurs mesurées de mono-, di- et tri- butylétain cation dans le lot 1, par les laboratoires du circuit BIPEA. La ligne rouge représente la valeur de référence LNE avec son incertitude élargie. ....	78
Figure 24 : Valeurs mesurées de mono-, di- et tri- butylétain cation dans le lot 2, par les laboratoires du circuit BIPEA. La ligne rouge représente la valeur de référence LNE avec son incertitude élargie. ....	79
Figure 25. Valeurs mesurées de mono-, di-, tri- et tétra- butylétain cation dans le lot 3, par les laboratoires du circuit BIPEA. La ligne rouge représente la valeur de référence LNE avec son incertitude élargie. ....	80
Figure 26 : Valeurs mesurées de monobutylétain cation dans les lot 1, 2 et 3, en fonction du fournisseur de solutions étalons. Circuit BIPEA. Le diamètre des bulles représente l'incertitude élargie relative (U%). Bulle rouge : valeur de référence. ....	85
Figure 27 : Valeurs mesurées de dibutylétain cation dans les lot 1, 2 et 3, en fonction du fournisseur de solutions étalons. Circuit BIPEA. Le diamètre des bulles représente l'incertitude élargie relative (U%). Bulle rouge : valeur de référence. ....	86
Figure 28 : Valeurs mesurées de tributylétain cation dans les lot 1, 2 et 3, en fonction du fournisseur de solutions étalons. Circuit BIPEA. Le diamètre des bulles représente l'incertitude élargie relative (U%). Bulle rouge : valeur de référence. ....	87

### Liste des Tableaux :

Tableau 1 : Présentation des 9 HAP sélectionnés.....	12
Tableau 2: Valeur de référence et incertitude élargie exprimées en $\mu\text{g L}^{-1}$ de chaque HAP contenu dans la solution de référence. ....	14
Tableau 3: Valeur assignée et incertitude élargie exprimées en $\mu\text{g kg}^{-1}$ de chaque HAP contenu dans le matériau d'essai sédiment BIPEA. ....	15
Tableau 4: Valeur assignée et incertitude élargie exprimées en $\mu\text{g kg}^{-1}$ de chaque HAP contenu dans le matériau d'essai sédiment AGLAE. ....	16
Tableau 5: Description des questions/informations complémentaires recueillies auprès des participants aux CILS AGLAE/BIPEA.....	17

Tableau 6: Comparaison de la valeur assignée avec la valeur de référence pour les 9 HAP étudiés .	26
Tableau 7: Comparaison de la valeur assignée avec la valeur de référence .....	38
Tableau 8: Synthèse des informations complémentaires recueillies auprès des participants à chacune des CILS AGLAE et BIPEA : Prise d'essai de sédiment .....	42
Tableau 9: Comparaison des essais d'aptitude AGLAE, BIPEA et PT-WFD .....	47
Tableau 10: Matériaux d'essai envoyés aux laboratoires pour l'essai butylétains– Circuit AGLAE .....	60
Tableau 11: Matériaux d'essai envoyés aux laboratoires pour l'essai butylétains – Circuit BIPEA.....	61
Tableau 12 : Solution multi-étalons de référence envoyée aux laboratoires pour l'essai butylétains...	61
Tableau 13 : valeurs de référence matériaux d'essais AGLAE.....	63
Tableau 14 : Valeurs de référence matériaux d'essais BIPEA .....	63
Tableau 15 : Valeurs de référence du point de contrôle .....	63
Tableau 16 : Ecart normalisés EN entre les valeurs mesurées par les laboratoires et la valeur de référence – Lot 1 / AGLAE .....	69
Tableau 17 : Ecart normalisés EN entre les valeurs mesurées par les laboratoires et la valeur de référence – Lot 2 / AGLAE .....	70
Tableau 18 : Ecart normalisés EN entre les valeurs mesurées par les laboratoires et la valeur de référence – Lot 3 / AGLAE .....	71
Tableau 19 : Réponses au questionnaire AGLAE.....	72
Tableau 20 : Ecart normalisés EN entre les valeurs mesurées par les laboratoires et la valeur de référence – Lot 1 / BIPEA.....	81
Tableau 21 : Ecart normalisés EN entre les valeurs mesurées par les laboratoires et la valeur de référence – Lot 2 / BIPEA.....	82
Tableau 22 : Ecart normalisés EN entre les valeurs mesurées par les laboratoires et la valeur de référence – Lot 3 / BIPEA.....	82
Tableau 23 : Réponses au questionnaire BIPEA .....	84
Tableau 24 : Comparaison des résultats du circuit AGLAE en terme de score $E_N$ et score- $Z$ .....	88
Tableau 25 : Comparaison des résultats du circuit BIPEA en terme de score $E_N$ et score- $Z$ .....	89
Tableau 26 : Comparaison des incertitudes sur les valeurs assignées et les incertitudes sur les valeurs de référence données par le LNE - circuit AGLAE.....	89
Tableau 27 : Comparaison des incertitudes sur les valeurs assignées et les incertitudes sur les valeurs de référence données par le LNE - circuit BIPEA .....	89

## CONTEXTE

La Directive Cadre sur l'Eau, DCE (2000/60/EC), établit une politique communautaire pour la gestion des eaux intérieures de surface, des eaux souterraines, des eaux estuariennes et des eaux côtières, afin de prévenir et de réduire leur pollution, de promouvoir leur utilisation durable, de protéger leur environnement, d'améliorer l'état des écosystèmes aquatiques et d'atténuer les effets des inondations et des sécheresses. Afin de respecter les exigences de la directive, les concentrations des polluants dans le milieu aqueux ne doivent pas dépasser pour les eaux de surface des limites indiquées comme "Normes de Qualité Environnementale", ou NQE, définies comme la "concentration d'un polluant ou d'un groupe de polluants dans l'eau, les sédiments ou le biote qui ne doit pas être dépassée, afin de protéger la santé humaine et l'environnement". Pour les eaux souterraines, s'y ajoutent des valeurs seuils pour polluants et indicateurs de pollution (directive 2006/118/CE, annexes I et II).

La DCE repose en partie sur la mise en œuvre de programmes de surveillance, de paramètres qualitatifs et quantitatifs, afin de mesurer l'état chimique des masses d'eau et leur évolution. L'évaluation de la qualité chimique des eaux repose sur la capacité des organismes en charge de la surveillance (Agences et Offices de l'eau notamment) à assurer la comparabilité des données générées:

- ✓ au sein d'un même laboratoire,
- ✓ par les différents laboratoires mandatés dans les pays membres de l'Union Européenne,
- ✓ dans le temps et dans l'espace.

### La qualité de la donnée : concepts

Les étapes fondamentales pour assurer la qualité des données et donc leur comparabilité sont présentées dans la Figure 1 ci-dessous.

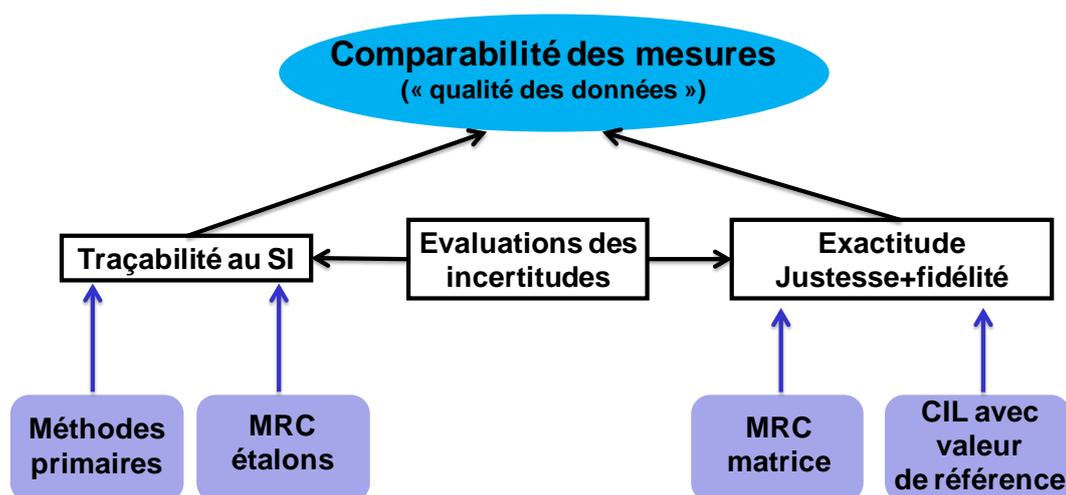


Figure 1: Etapes nécessaires pour assurer la qualité des données analytiques

MRC : Matériau de Référence Certifié ; CIL : comparaison interlaboratoires

Ce schéma expose comment y parvenir en remplissant les trois conditions suivantes:

- ✓ Etablir la traçabilité métrologique,
- ✓ Vérifier la fidélité et la justesse des mesures (« exactitude »),
- ✓ Associer une incertitude au résultat de mesure.

## **Pourquoi des laboratoires intervenant dans la surveillance de la qualité des eaux en application de la DCE doivent-ils prouver leur aptitude ?**

La Directive QA/QC (2009/90/CE), publiée en 2009 a fixé des spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des eaux. L'article 2 demande aux Etats membres de veiller à ce que les laboratoires ou les parties engagées par eux apportent la preuve de leur compétence dans l'analyse des paramètres physico-chimiques ou chimiques. De plus, selon l'article 4 «Critères de performance minimaux pour les méthodes d'analyse», les États membres doivent veiller à ce que les critères de performance minimaux de toutes les méthodes d'analyse utilisées soient fondés sur une incertitude élargie de la mesure inférieure ou égale à 50% ( $k = 2$ ) estimée au niveau des NQE applicables et sur une limite de quantification inférieure ou égale à une valeur de 30% des NQE appropriées.

Ainsi, les laboratoires doivent prouver leur compétence. En effet, leurs données doivent être les plus exactes possibles afin de permettre leur exploitation et leur comparabilité nationale et européenne dans le temps.

Cela s'obtient en établissant leur traçabilité par une chaîne ininterrompue et documentée de comparaisons aux unités du Système International (SI) dans le meilleur des cas, ou à des références communes, quand la traçabilité au SI n'est pas possible.

## **Comment établir la traçabilité métrologique des résultats d'analyse?**

Le laboratoire dispose, quand ils existent, de 2 outils pour y parvenir :

- ✓ l'utilisation de matériaux de référence certifiés (MRC)<sup>1</sup>,
- ✓ l'utilisation de méthodes de références primaires<sup>2</sup>,

Lorsque le laboratoire ne peut recourir à ces outils, la participation à des comparaisons interlaboratoires avec une valeur de référence comme valeur assignée permet de garantir l'exactitude des résultats des laboratoires.

En outre, pour qu'une mesure soit comparable à une autre portant sur le même objet, il faut que la technique de mesure de chacune ait été raccordée jusqu'à la méthode primaire avec une chaîne ininterrompue d'étalons certifiés (incertitudes à chaque niveau prises en compte) et que le résultat de la mesure soit exact (c'est-à-dire que sa justesse, sa fidélité et son incertitude soient évaluées grâce à la mise en œuvre de matériaux de référence à matrices et/ou à la participation aux essais inter laboratoires pour lesquels les objets soumis à l'essai sont fournis avec une valeur de référence) comme cela est expliqué dans le rapport AQUAREF «comparabilité et qualité des résultats» de 2011.

## **Les comparaisons interlaboratoires CILs :**

Actuellement, aucun matériau de référence pour les HAP et le TBT dans l'eau n'est disponible (principalement pour des raisons de stabilité et d'adsorption des composés sur

---

<sup>1</sup> Un matériau de référence certifié est un matériau de référence, accompagné d'une documentation délivrée par un organisme faisant autorité et fournissant une ou plusieurs valeurs de propriétés spécifiées avec les incertitudes et les traçabilités associées, en utilisant des procédures valables (VIM 3, §5.14).

<sup>2</sup> Une méthode de référence primaire est une méthode ayant les plus hautes qualités métrologiques dont toutes les étapes sont décrites et comprises, pour laquelle un bilan complet d'incertitudes peut être établi en référence aux unités du S.I. et dont les résultats ne font pas référence à la mesure de la quantité de matière d'un étalon de même nature du mesurand pour mesurer un analyte dans un échantillon » BIPM Comité Consultatif pour la Quantité de Matière, 1995, 1, 38p

les parois des récipients). Les matériaux de référence pour les HAP et le TBT dans les sédiments sont peu nombreux<sup>3</sup>. C'est pourquoi, les CILs apparaissent comme un outil et un levier déterminant pour garantir la comparabilité des données.

Les comparaisons interlaboratoires (CILs) sont définies comme l'organisation, l'exécution et l'évaluation d'essais ou de mesurages sur des échantillons identiques ou semblables par au moins deux laboratoires différents dans des conditions prédéterminées.

La mise en œuvre d'une comparaison interlaboratoires peut répondre à différents objectifs dont les trois principaux sont :

- ✓ Attribuer une valeur consensuelle à une caractéristique d'un objet (par exemple un matériau de référence)
- ✓ Estimer l'exactitude (justesse et fidélité) d'une méthode de mesure
- ✓ Evaluer l'aptitude d'un laboratoire par rapport à l'ensemble de sa profession.

Un essai d'aptitude consiste à utiliser les comparaisons interlaboratoires pour déterminer la performance d'un laboratoire en matière d'essais ou de mesurages (norme NF EN ISO/CEI 17043).

De nombreuses CILs sont régulièrement organisées en France, dans le domaine de l'eau, notamment sous la responsabilité de deux organisateurs AGLAE et BIPEA. Dans le cas d'un essai d'aptitude, l'homogénéité de l'échantillon est primordiale et sa stabilité doit être contrôlée et garantie pendant toute la durée de l'exercice. Le coût de certification de la valeur de la propriété des échantillons de la CIL constitue un frein à ce type de certification et les valeurs assignées, sont en général déterminées en prenant la moyenne consensuelle par exemple des essais. Cependant, l'exactitude de ces valeurs assignées, n'est pas toujours établie, pouvant de ce fait entraîner des problèmes d'interprétation et d'exploitation des résultats par la présence de biais éventuels. L'utilisation d'une méthode primaire pour assigner la valeur de référence permet d'assurer la comparabilité des mesures. Ainsi, plutôt que d'organiser de nouvelles CILs supplémentaires, le LNE s'est focalisé sur l'attribution de valeurs de référence à des matériaux d'essai distribués lors de comparaisons existantes, afin de garantir l'exactitude des valeurs.

Ainsi, en 2015, notre action s'est focalisée sur 2 classes de micropolluants réglementées dont la maîtrise analytique pose question :

- les **hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans les sédiments**. Ce sont des composés réglementés depuis plusieurs dizaines d'années et très documentés dans la bibliographie. Malgré cela, il subsiste des difficultés analytiques (Partie 1 de ce rapport).

- les **organoétains dans les eaux**. Ce sont des substances réglementées dans la DCE depuis 2001 pour lesquelles on observe toujours des problèmes liées à la qualité des étalons commerciaux et à la définition du mesurande. (Partie 2 de ce rapport).

Cette étude a été réalisée en partenariat avec chacun des deux principaux OCIL français : BIPEA et AGLAE ; soit au total 4 circuits d'essais d'aptitude.

En 2014, l'étude de faisabilité et la rédaction des cahiers de charges de ces 4 essais avaient été réalisées permettant ainsi la mise en œuvre des essais et l'interprétation des résultats en 2015.<sup>4</sup>

Le présent rapport se propose de présenter et discuter les résultats et enseignements obtenus au travers de ces exercices.

---

<sup>3</sup> J. Cabillic, G. Labarraque – Inventaire des MRC disponibles pour les substances prioritaires de la DCE – Liste actualisation 2011- Rapport AQUAREF 2011 – 11 p

<sup>4</sup> Lardy-Fontan, M. Desenfant V., B. Lepot, Le Diouron, B. Lalere, E. Alasonati, A. Rincel, P. Fiscaro – Outils pour le renforcement de la traçabilité métrologique dans les programmes de surveillance des milieux aquatiques. – Rapport AQUAREF 2014 – 72 p

**PARTIE 1 : COMPARAISONS INTERLABORATOIRES SUR LES  
HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAP)  
DANS LES SEDIMENTS**

**S. LARDY-FONTAN, J.CABILLIC, C. FALLOT, B. LALERE**

**Avec la collaboration de E. ZIEGLER (BIPEA), P. GUARINI (AGLAE)**

## 1. MOLECULES SELECTIONNEES

Afin de représenter l'ensemble des HAP retrouvés dans l'environnement, neuf ont été sélectionnés. Ils présentent des propriétés physicochimiques contrastées : large gamme de volatilité et de polarité représentatives des difficultés analytiques liées à l'analyse de cette classe de molécules hétérogène (Tableau 1)

Tableau 1 : Présentation des 9 HAP sélectionnés

		SANDRE	CAS	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Log Kow	Solubilité dans l'eau à 25°C (mg L <sup>-1</sup> )
Naphtalène	NAPHT	1517	91-20-3	128,16	3,2	3,3
Anthracène	ATR	1458	120-12-7	178,23	0,07	4,45
Fluoranthène	FRT	1191	206-44-0	202,26	0,27	4,9
Benzo(b)floranthène	BbFRT	1116	205-99-2	252,31	0,001	6,57
Benzo(k)floranthène	BkFRT	1117	207-08-9	252,31	0,0008	6,8
Benzo(a)pyrène	BaP	1115	50-32-8	252,31	0,0038	6,06
Benzo(ghi)pérlène	BghiP	1118	191-24-2	276,33	0,002	6,5
Dibenzo(ah)anthracène	DaATR	1621	53-70-3	278,35	0,0005	6,84
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	INDPR	1204	193-39-5	276,33	0,0008	6,58

## 2. NATURE DES MATERIAUX D'ESSAI

### 2.1 MATERIAUX D'ESSAI DISTRIBUES DANS LE CIRCUIT 38 BIPEA

Trois matériaux d'essai ont été distribués au cours de cet exercice :

- Une solution de référence préparée par le LNE contenant les neuf HAP étudiés dans l'acétonitrile.
- Deux sédiments de rivière :
  - un matériau d'essai identique à celui distribué en routine dans le circuit 38
  - un deuxième matériau d'essai spécifique à cet exercice de collaboration.

Les différences majeures entre ces deux matériaux d'essai sont illustrées au travers de la **Figure 2** et décrites ci-dessous :

Un sédiment de rivière a été prélevé, séché et tamisé à 2 mm. Puis le sédiment a été tamisé à 250 µm avant d'être séparé en deux lots de sédiment.

Le premier sédiment se caractérise par une granulométrie supérieure à 250 µm et donc une plus grande hétérogénéité supposée. Son niveau de contamination est ajusté artificiellement par ajout (dopage) des HAP ciblés (18) du circuit. C'est sur ce matériau que l'évaluation de l'aptitude des laboratoires au travers du score Z est réalisée. Chaque participant à l'essai a reçu 200-250g de ce matériau.

Le deuxième sédiment se caractérise par une granulométrie inférieure à 250 µm. Considérant que les niveaux de contamination de ce sédiment répondaient au cahier des charges de cet exercice, il a été décidé de ne pas ajuster les niveaux de contamination. Chaque participant à l'essai a reçu 50 g environ de ce matériau.

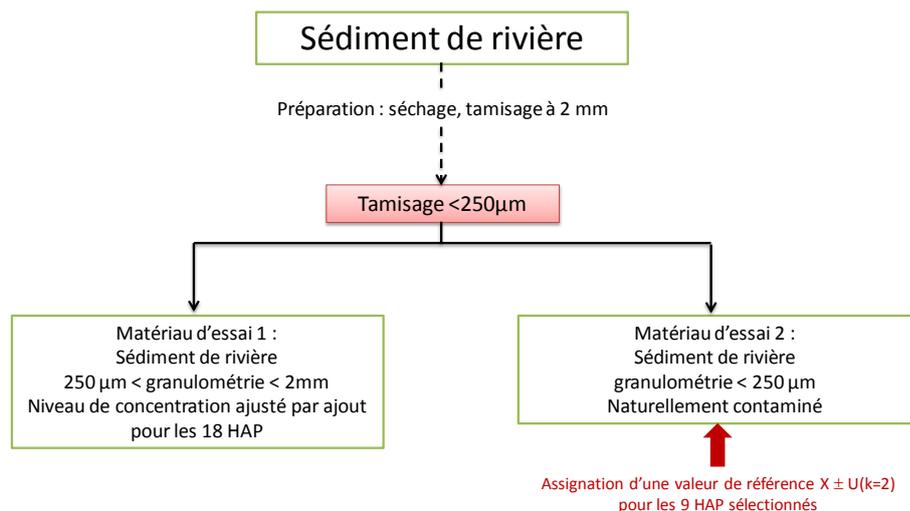


Figure 2 : Présentation des 2 matériaux d'essai sédiment du circuit 38M BIPEA.

## 2.2 MATERIAUX D'ESSAI DISTRIBUES DANS LE CIRCUIT 15 M AGLAE

Deux matériaux d'essai ont été distribués au cours de cet exercice :

- Une solution de référence préparée par le LNE contenant les neuf HAP étudiés dans l'acétonitrile.
- Un sédiment de rivière différent de celui fourni dans le circuit BIPEA et tamisé à 150µm. Considérant le niveau de contamination de ce sédiment ainsi que la volonté de disposer d'un matériau représentatif, naturellement contaminé, seul un ajout de Dibenzo(a,h)anthracène a été réalisé afin de permettre aux laboratoires de quantifier cette substance.

Les consignes données aux laboratoires étaient d'analyser les matériaux d'essai dans des conditions de répétabilité (c'est à dire avec un même dispositif analytique, manipulé par un même technicien (ou une même équipe de techniciens), dans un court intervalle de temps (même série analytique). Ces mesures doivent être considérées comme des essais entièrement indépendants, c'est à dire obtenues comme s'il s'agissait de mesures effectuées sur des échantillons totalement différents. En particulier, toutes les opérations depuis le prélèvement du matériau dans le flacon jusqu'à l'expression des résultats doivent être répétées.

Le résultat devait être accompagné de son incertitude relative élargie avec un facteur d'élargissement  $k=2$ .

## 3. ASSIGNATION DES VALEURS DE REFERENCE

### 3.1 ASSIGNATION DES VALEURS DE REFERENCE DE LA SOLUTION DE REFERENCE

Les solutions de références ont été préparées gravimétriquement. Les valeurs de référence de la solution de référence ont été définies par la méthode de référence basée sur le principe de la dilution isotopique associée à la chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. La méthodologie utilisée est exposée ci-dessous :

- ✓ **Etude d'homogénéité** : analyse de dix ampoules ( $n=10$ ) prélevées aléatoirement dans le lot en triplicat d'injection.
- ✓ **Etude la stabilité** : suivi sur la période de réalisation des deux essais BIPEA et AGLAE (avril-juillet 2015).

✓ **Assignation de la valeur de référence** : la valeur assignée a été établie par la méthode de référence d'analyse des HAP : la dilution isotopique associée à la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Les composés marqués utilisés sont les HAP marqués au carbone 13.

L'incertitude a été calculée à partir des résultats de 13 flacons prélevés aléatoirement dans le lot fabriqué pour l'essai AQUAREF. Aucune inhomogénéité ni instabilité du matériau n'a été mise en évidence. L'annexe présente le bilan des différentes composantes de l'incertitude considérée et leurs contributions respectives dans l'incertitude assignée à la valeur de référence.

Le Tableau 2 présente, pour chacun des HAP en solution, les valeurs de référence et leur incertitude élargie.

**Tableau 2: Valeur de référence et incertitude élargie exprimées en  $\mu\text{g L}^{-1}$  de chaque HAP contenu dans la solution de référence.**

	Concentration solution ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	U (k=2) ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	U (k=2) (%)
Naphtalène	251	38	15
Anthracène	333	40	12
Fluoranthène	1011	61	6
Benzo(b)fluoranthène	932	75	8
Benzo(k)fluoranthène	774	31	4
Benzo(a)pyrène	484	24	5
Dibenzo(a,h)anthracène	312	47	15
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	498	50	10
Benzo(g,h,i)pérylène	509	61	12

### 3.2 ASSIGNATION DES VALEURS DE REFERENCE AU MATERIAU D'ESSAI SEDIMENT BIPEA

Les études d'homogénéité et de stabilité ont été conduites par le BIPEA. Les valeurs de référence des HAP dans le sédiment ont été définies par la méthode de référence basée sur le principe de la dilution isotopique associée à la chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. Les HAP marqués au carbone 13 ont été utilisés comme homologues marqués des HAP analysés. L'extraction des sédiments a été réalisée par extraction liquide sous pression à chaud (PLE) (dichlorométhane, 140 bar, 100°C, 2 cycles, 5 min de temps de chauffage, 6 min temps statique, 70% flush, 100 s purge, purification dans la cellule silice/cuivre activé).

L'incertitude a été calculée à partir des résultats des répliqués de 3 flacons (6 résultats) avec une prise d'essai de 1 g. L'annexe présente le bilan des différentes composantes de l'incertitude considérée et leurs contributions respectives dans l'incertitude.

Le Tableau 3 présente les valeurs assignées au matériau d'essai et leur incertitude élargie (k=2) pour chacun des 9 HAP sélectionnés. Les valeurs attribuées à ce matériau confirment son caractère faiblement contaminé avec des concentrations comprises entre  $24,8 \pm 5,9 \mu\text{g kg}^{-1}$  pour le naphtalène,  $365,1 \pm 58,9 \mu\text{g kg}^{-1}$  pour le fluoranthène et  $181,0 \pm 30,3 \mu\text{g kg}^{-1}$  pour le benzo(a)pyrène. Les niveaux des incertitudes relatives élargies associées à ces valeurs sont compris entre 12% pour le dibenzo(a,h)anthracène et 26% pour l'anthracène, du même ordre de grandeur que des incertitudes revendiquées par

d'autres instituts nationaux de métrologie (Itoh et al., 2009)<sup>5</sup> ou matériaux de référence certifiés (NMIJ 7307, SRM 1941b) pour des molécules/matrices comparables. Ils sont, compte tenu de la complexité de la matrice et de son faible niveau de contamination, satisfaisants.

Avec les incertitudes fournies, aucune inhomogénéité du matériau n'a été mise en évidence pour une prise d'essai minimale de 1g du matériau.

**Tableau 3: Valeur assignée et incertitude élargie exprimées en  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de chaque HAP contenu dans le matériau d'essai sédiment BIPEA.**

	Concentration sédiment ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	U (k=2) ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	U relative (k=2) (%)
Naphtalène	24,8	5,9	24
Anthracène	26,2	6,8	26
Fluoranthène	365,1	58,9	16
Benzo(b)fluoranthène	185,0	31,1	17
Benzo(k)fluoranthène	92,1	12,4	14
Benzo(a)pyrène	181,0	30,3	17
Dibenzo(a,h)anthracène	32,7	3,9	12
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	150,0	26,2	17
Benzo(g,h,i)pérylène	174,7	24,0	14

### 3.3 ASSIGNATION DES VALEURS DE REFERENCE AU MATERIAU D'ESSAI SEDIMENT AGLAE

Les études d'homogénéité et de stabilité ont été conduites par AGLAE. Les valeurs de référence des HAP dans le sédiment (<150 $\mu\text{m}$ ) du circuit 15 M AGLAE ont été définies par la méthode de référence basée sur le principe de la dilution isotopique associée à la chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. Les HAP marqués au carbone 13 ont été utilisés comme homologues marqués des HAP analysés. L'extraction des sédiments a été réalisée par extraction liquide sous pression à chaud (PLE) (dichlorométhane, 140 bar, 100°C, 2 cycles, 5 min de temps de chauffage, 6 min temps statique, 70% flush, 100 s purge, purification dans la cellule silice/cuivre activé).

Le Tableau 4 présente les valeurs assignées au matériau d'essai et leur incertitude élargie pour chacun des 9 HAP sélectionnés. Les valeurs attribuées à ce matériau sont de  $220\pm 20 \mu\text{g kg}^{-1}$  pour l'anthracène,  $2475\pm 371 \mu\text{g kg}^{-1}$  pour le fluoranthène et  $609\pm 122 \mu\text{g kg}^{-1}$  pour le benzo(a)pyrène. Les niveaux des incertitudes relatives élargies associées à ces valeurs sont compris entre 6% pour le benzo(ghi)pérylène et 25% pour le naphtalène, 40% pour le dibenzo(a,h)anthracène, du même ordre de grandeur que des incertitudes revendiquées par d'autres instituts nationaux de métrologie (Itoh et al., 2009)<sup>6</sup> ou matériaux de référence certifiés (NMIJ 7307, SRM 1941b) pour des molécules/matrices comparables. Ils sont, compte tenu de la complexité de la matrice et de son faible niveau de contamination, satisfaisants.

<sup>5</sup> N. Itoh, Y. Aoyagi, A. Takatsu, T. Yarita Certified reference material for quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment from the National Metrology Institute of Japan. Anal Bioanal Chem (2009) 393:2039 - 2049

Avec les incertitudes fournies, aucune inhomogénéité du matériau n'a été mise en évidence pour une prise d'essai minimale de 1g du matériau.

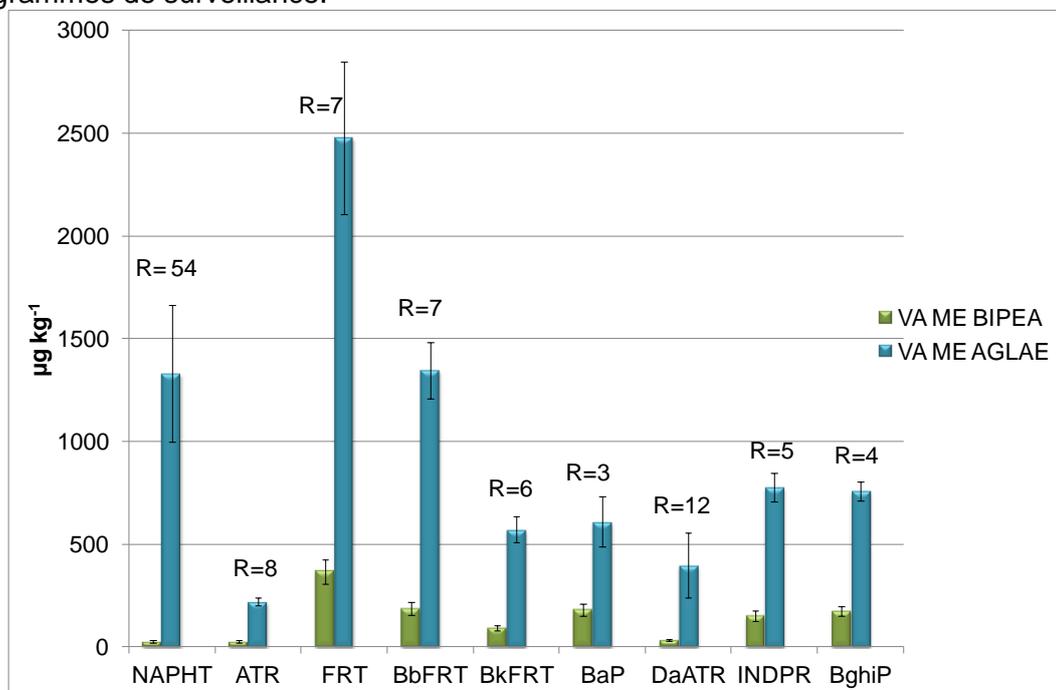
**Tableau 4: Valeur assignée et incertitude élargie exprimées en  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de chaque HAP contenu dans le matériau d'essai sédiment AGLAE.**

	Concentration sédiment ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	U (k=2) ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	U (k=2) (%)
Naphtalène	1329	332	25
Anthracène	220	20	9
Fluoranthène	2475	371	15
Benzo(b)fluoranthène	1345	135	10
Benzo(k)fluoranthène	570	63	11
Benzo(a)pyrène	609	122	20
Dibenzo(a,h)anthracène	397	159	40
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	776	70	9
Benzo(g,h,i)pérylène	759	46	6

### 3.4 COMPARAISON DES MATERIAUX D'ESSAI SEDIMENTS AGLAE ET BIPEA

Dans le contexte de ces exercices, il n'a pas été possible de distribuer un même matériau d'essai sédiment au sein des deux circuits AGLAE ET BIPEA.

La Figure 3 présente les niveaux de contamination, au travers des valeurs assignées par le LNE, de ces 2 sédiments. Selon les molécules, ils diffèrent d'un facteur 3 pour le benzo(a)pyrène à un facteur 54 pour le naphtalène. Ces matériaux naturellement contaminés sont représentatifs des niveaux de contamination des milieux aquatiques métropolitains et donc des échantillons analysés par les laboratoires qui officient dans les programmes de surveillance.



**Figure 3 : Comparaison de la contamination (valeur assignée VA) en HAP des sédiments distribués dans le circuit AGLAE et BIPEA.**

R = rapport [sédiment AGLAE] / [sédiment BIPEA]

#### **4. METHODE DE TRAITEMENT DES RESULTATS**

Les traitements statistiques qui ont été conduits par les OCILs et le LNE sur les données de ces CILs sont décrits en Annexe 1.

Chaque organisateur a conduit ses propres traitements statistiques, en respectant les exigences liées à son accréditation, de manière à attribuer un score de performance à chaque laboratoire ayant participé au circuit d'évaluation de l'aptitude (score Z pour le circuit 38 pour le BIPEA et score Z et score Zeta pour le circuit 15M pour AGLAE).

Dans le cadre du présent travail, le LNE a choisi de réaliser une évaluation de la performance au travers d'un estimateur de performances : l'écart normalisé  $E_N^7$  (une valeur de  $-1 < E_N < 1$  fournit une preuve objective que l'estimation de l'incertitude est cohérente avec le résultat x annoncé).

En outre, les OCILs demandent aux participants de renseigner des champs informatifs sur des éléments pertinents de leurs méthodologies/procédures permettant d'analyser leurs scores de performances. Dans le cadre de cet exercice, des questions supplémentaires ont été posées aux participants :

**Tableau 5: Description des questions/informations complémentaires recueillies auprès des participants aux CILS AGLAE/BIPEA**

<b>CIL BIPEA</b>	<b>CIL AGLAE</b>
Votre laboratoire est-il accrédité pour l'analyse d'un ou plusieurs de ces paramètres ?	
Votre laboratoire est-il agréé pour l'analyse d'un ou plusieurs de ces paramètres ?	
Utilisez-vous des Matériaux de Référence Certifiés en solution ou des composés de haute pureté dans le cadre du contrôle interne de qualité pour ces paramètres ?	
Masse de prise d'essai de sédiment (en g pour une mesure)	
Utilisez-vous des Matériaux de Référence Certifiés de sédiments dans le cadre du contrôle interne de qualité pour ces paramètres ?	
Procédé d'extraction / purification	Procédé d'extraction
Technique d'analyse mise en œuvre	Technique d'analyse mise en œuvre
Contrôle du Rendement%	
Correction du Rendement%	

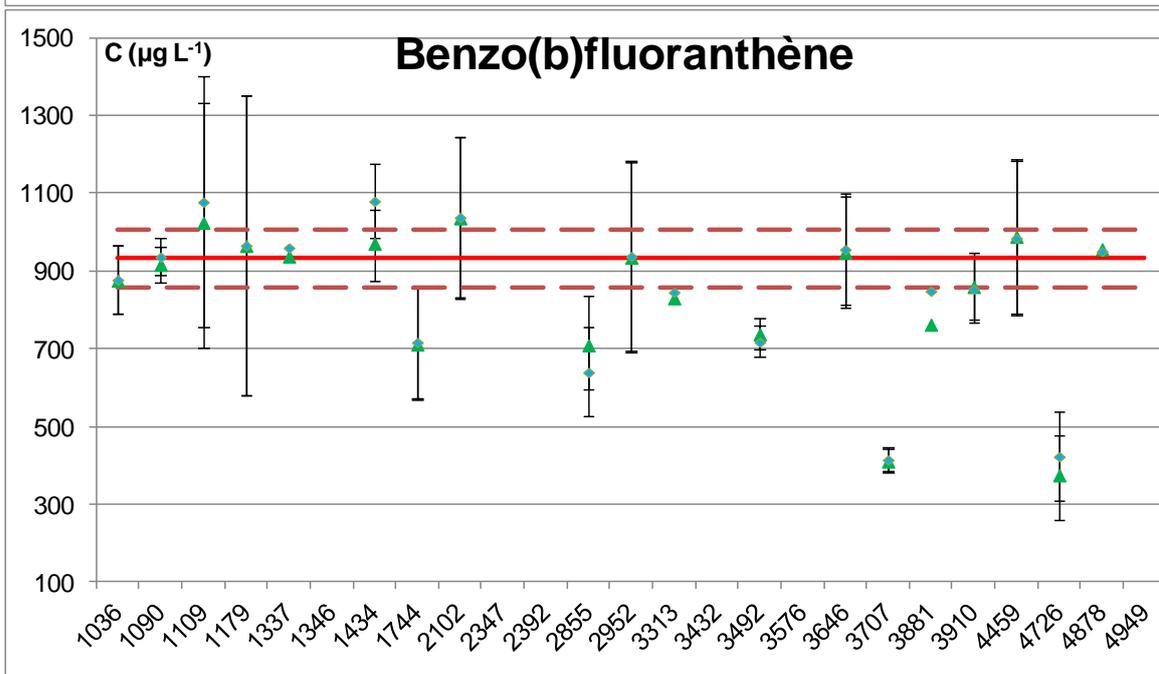
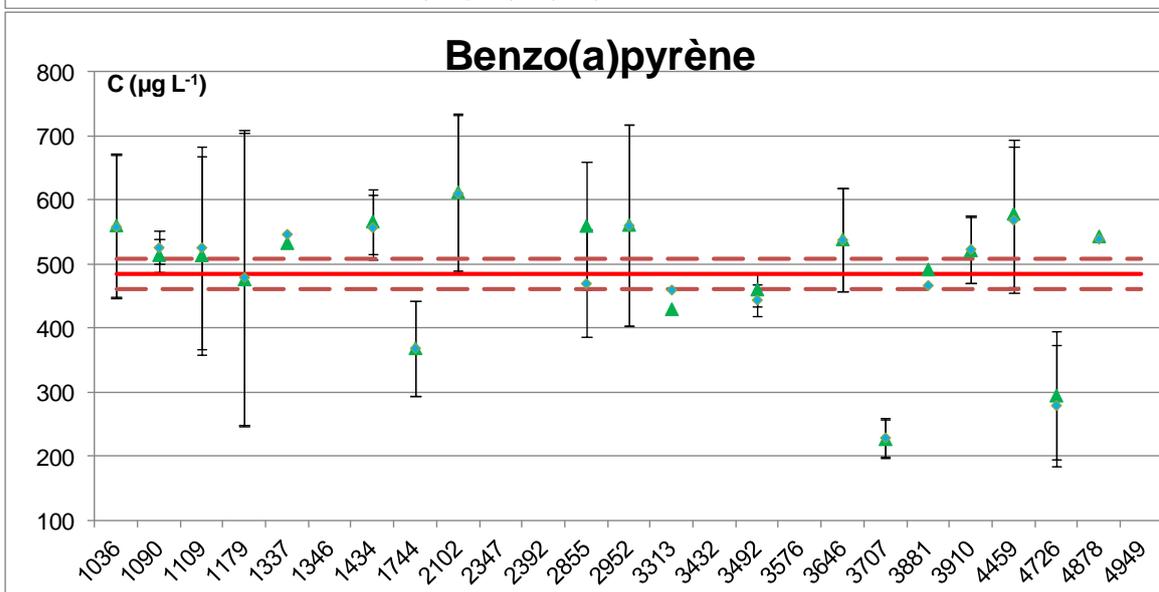
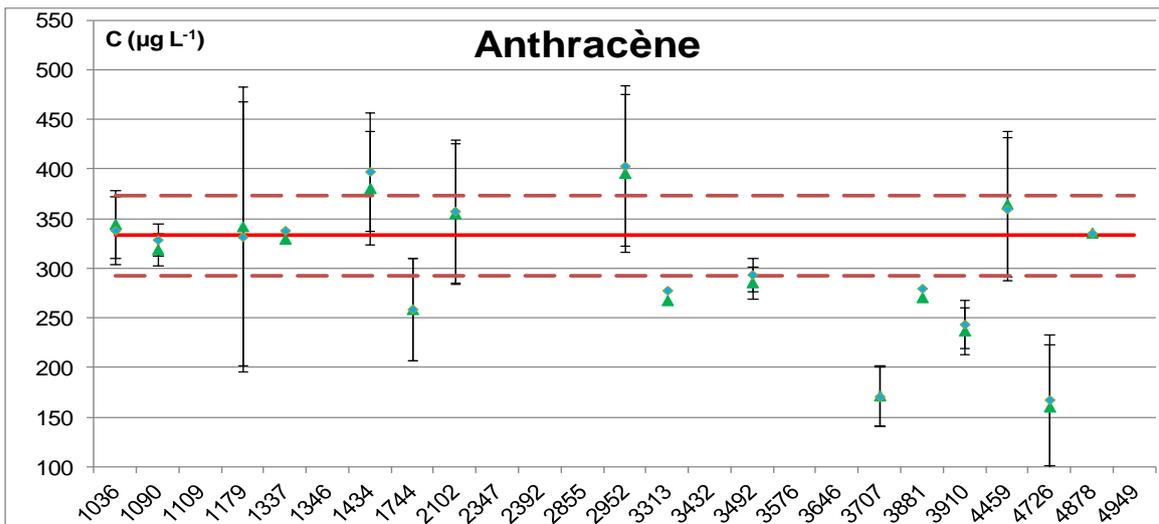
#### **5. PRESENTATION ET DISCUSSION DES RESULTATS DU CIRCUIT 38 BIPEA**

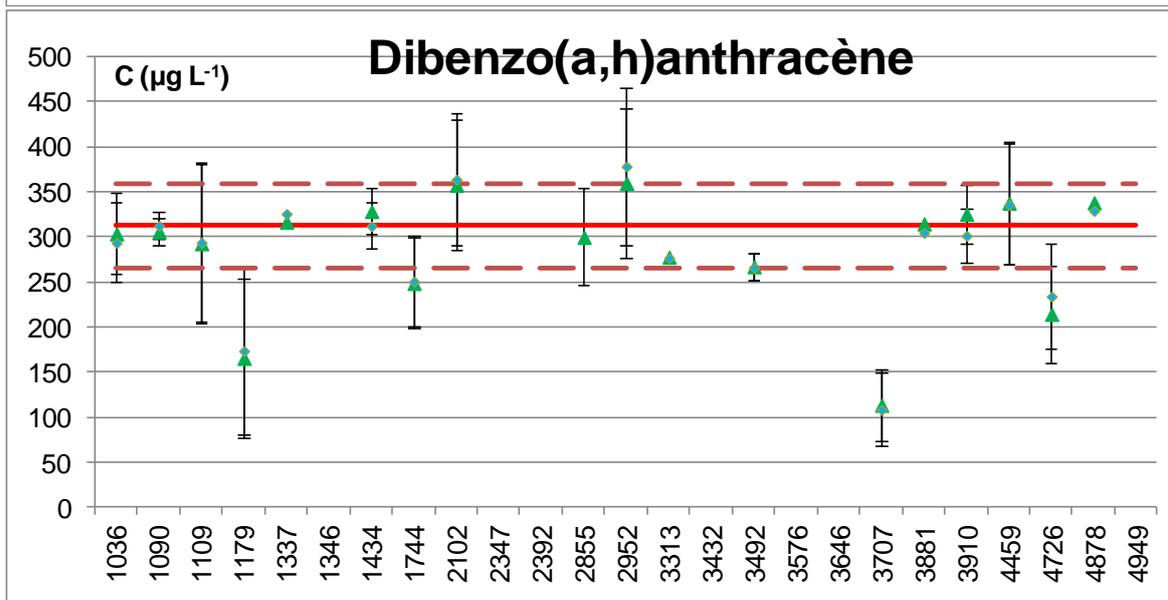
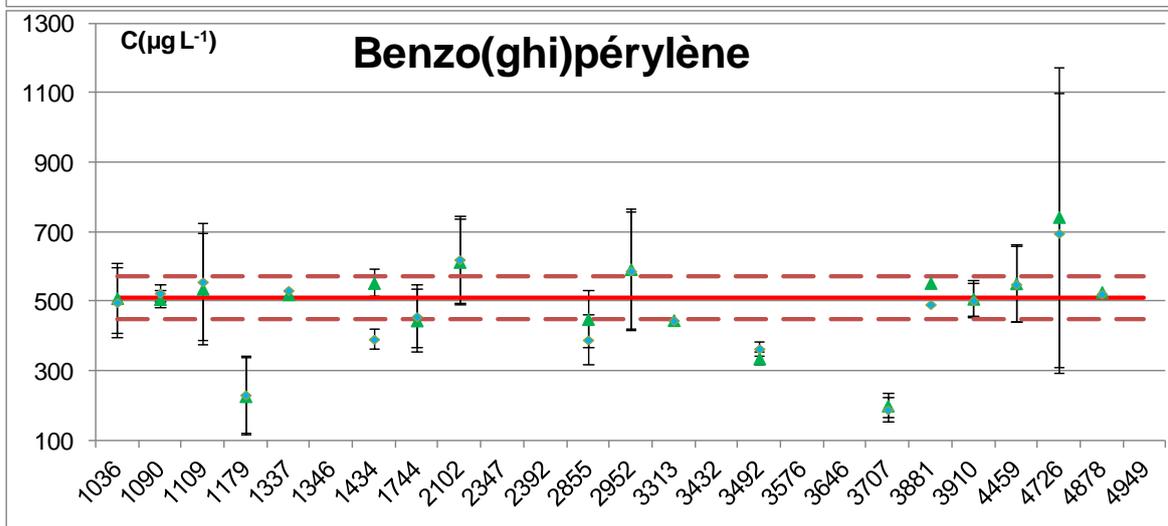
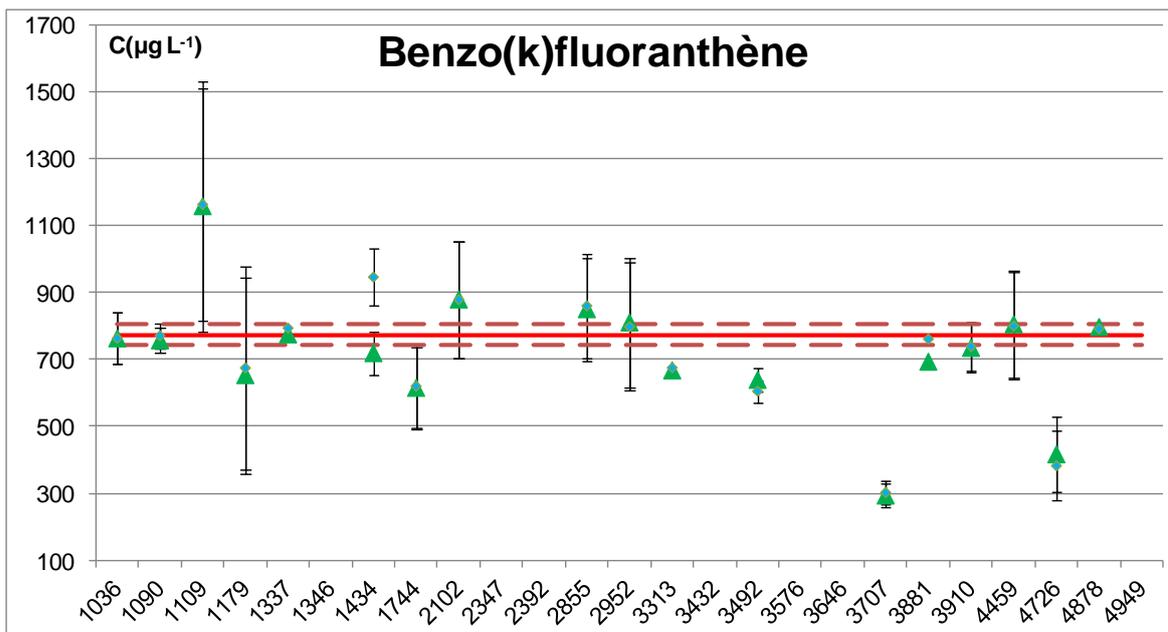
##### **5.1 DONNEES GENERALES**

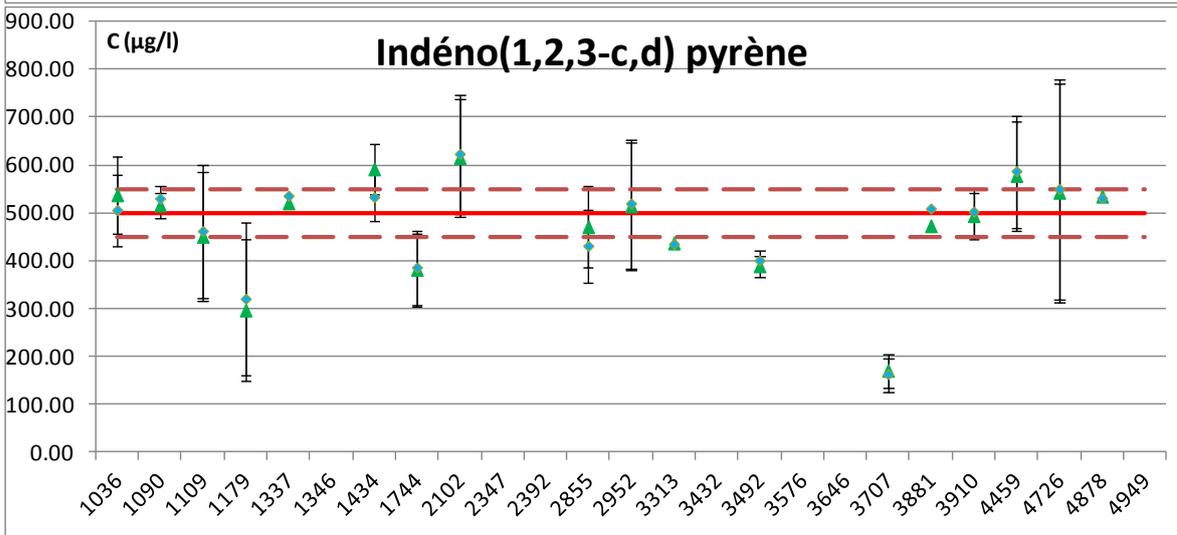
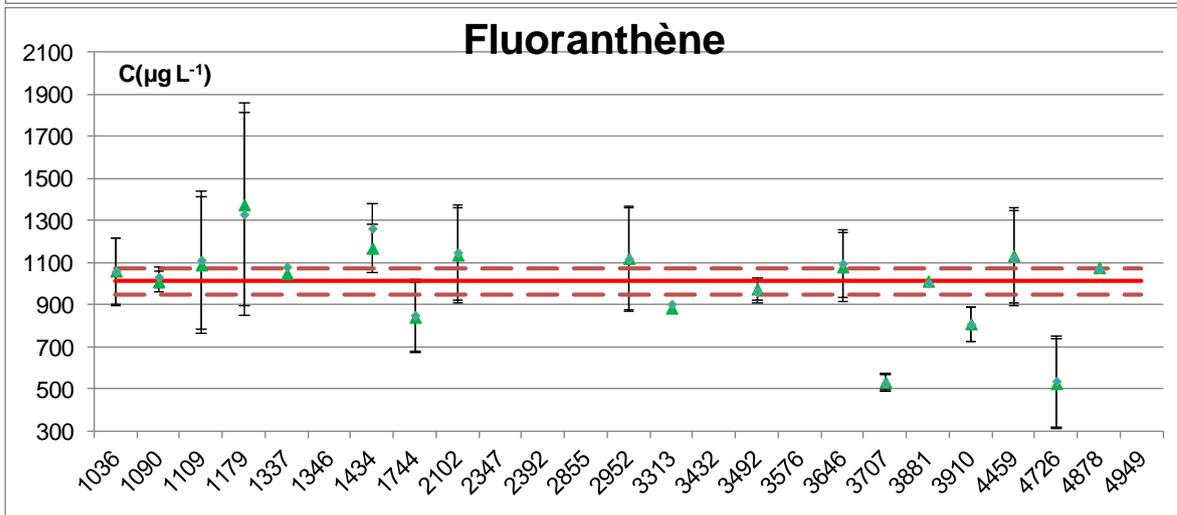
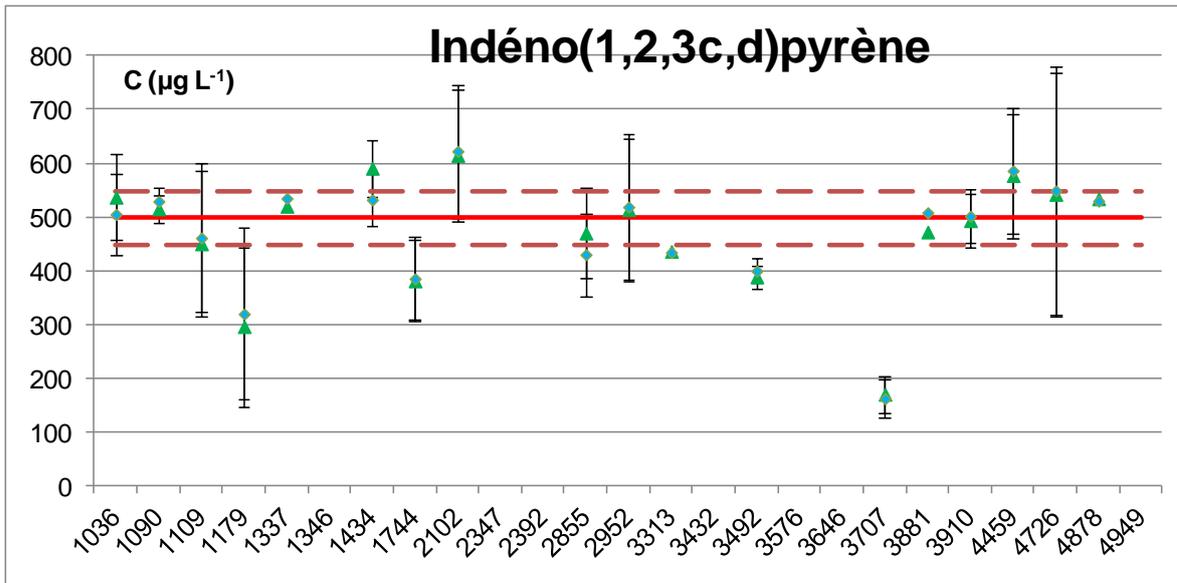
Dans le contexte de ce travail, les laboratoires inscrits au circuit 38 BIPEA ont été laissés libres de participer à l'exercice AQUAREF. 25 laboratoires se sont inscrits à cet essai pour les HAP, 18 ont participé à l'exercice AQUAREF soit pour un ou pour les deux matériaux d'essai. La démarche proactive de certains laboratoires pour soutenir les travaux d'Aquaref et l'amélioration de la qualité des données de mesure se doit d'être soulignée.

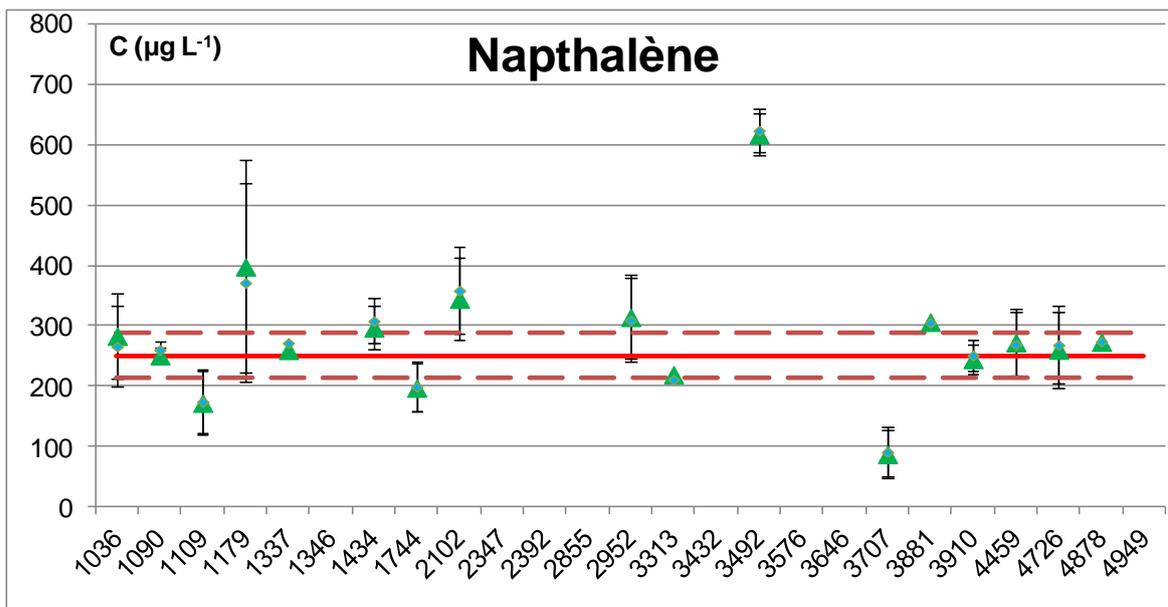
La figure 4 présente, pour chacun des 9 HAP, une représentation graphique des résultats des laboratoires (chaque laboratoire ayant rendu deux résultats de mesure). La valeur de référence et son incertitude sont également représentées.

<sup>7</sup> L'écart normalisé  $E_N$ , appelé compatibilité de mesure dans le VIM est la propriété d'un ensemble de résultats de mesure correspondant à un mesurande spécifié, telle que la valeur absolue de la différence des valeurs mesurées pour toute paire de résultats de mesure est plus petite qu'un certain multiple choisi de l'incertitude-type de cette différence (VIM, §2.47)









**Figure 4 : Résultats des déterminations ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) de chacun des 25 laboratoires pour chacun des HAP de la solution de référence.**

Mise en perspective avec la valeur de référence (valeur de référence  $\pm$  incertitude élargie U (k=2))

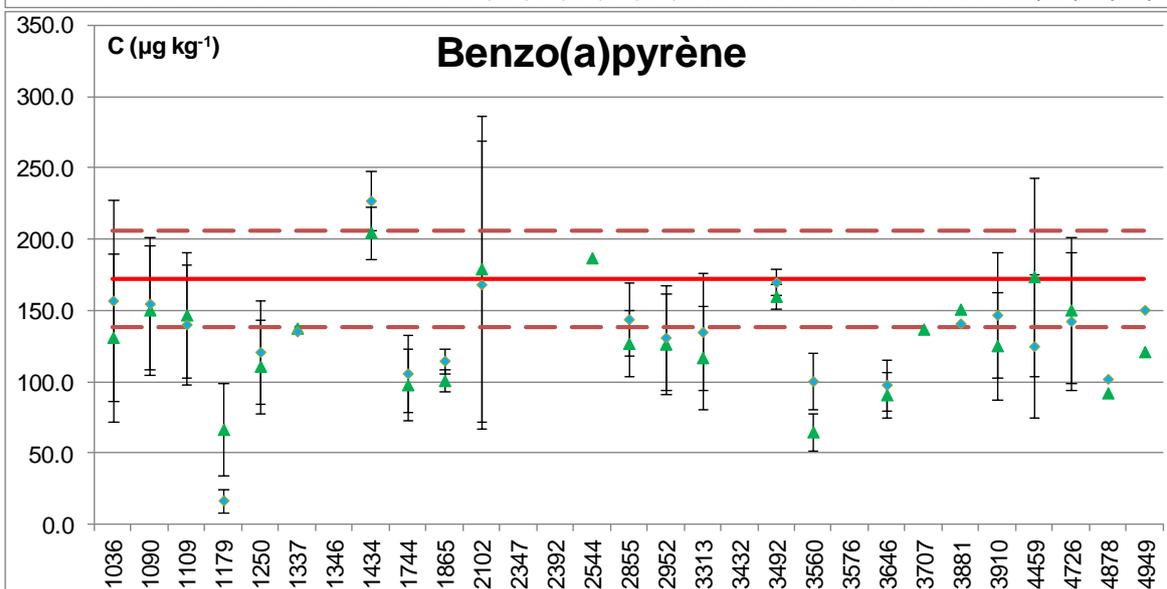
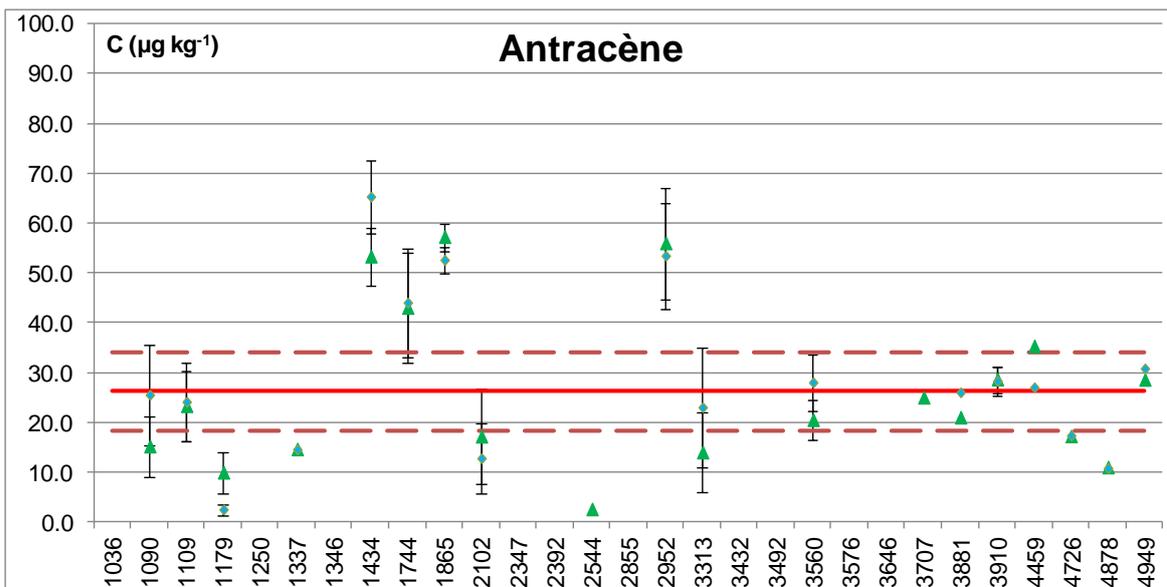


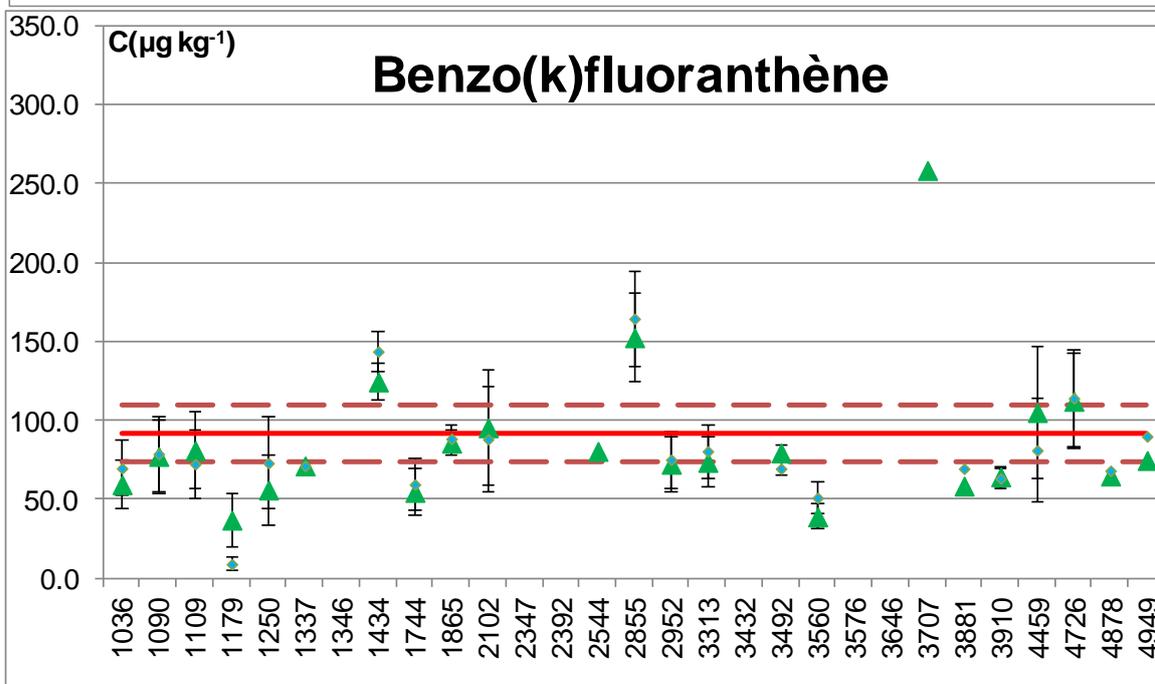
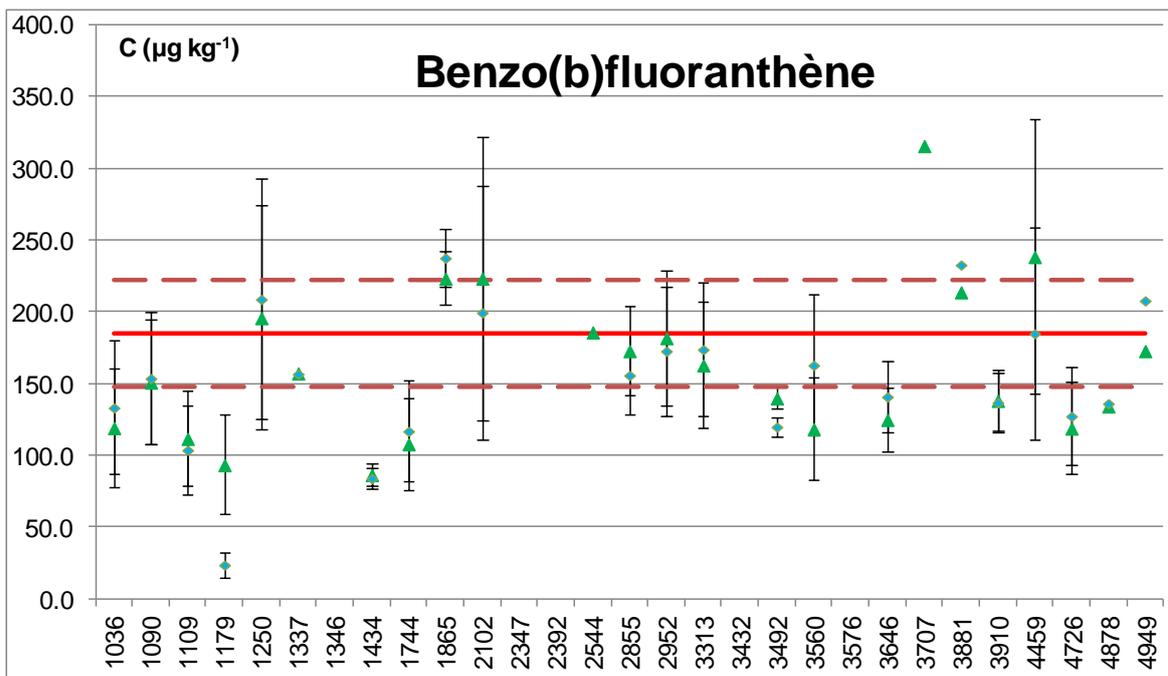
Mesure du laboratoire  $\pm$  U (k=2)

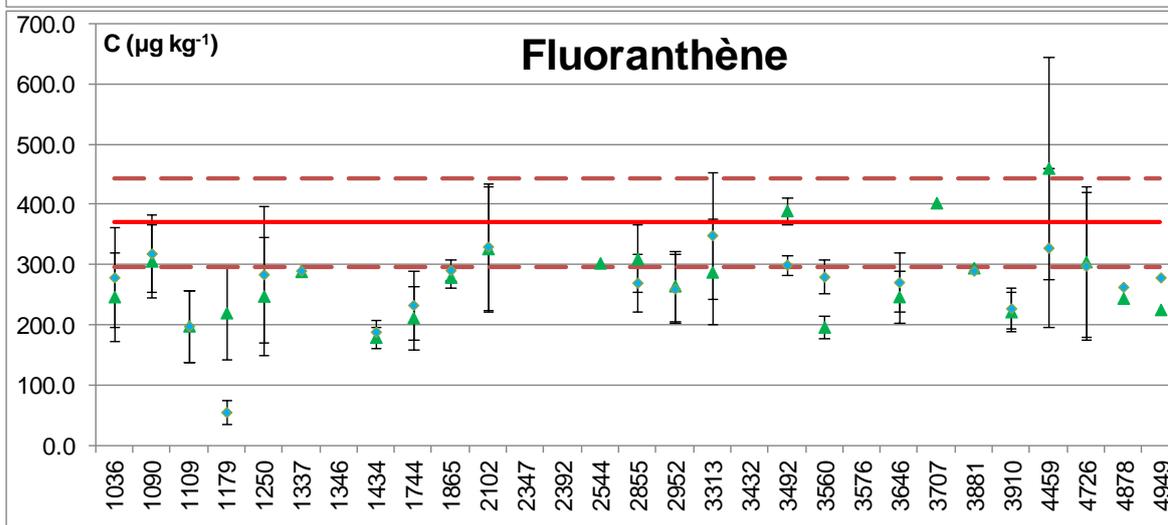
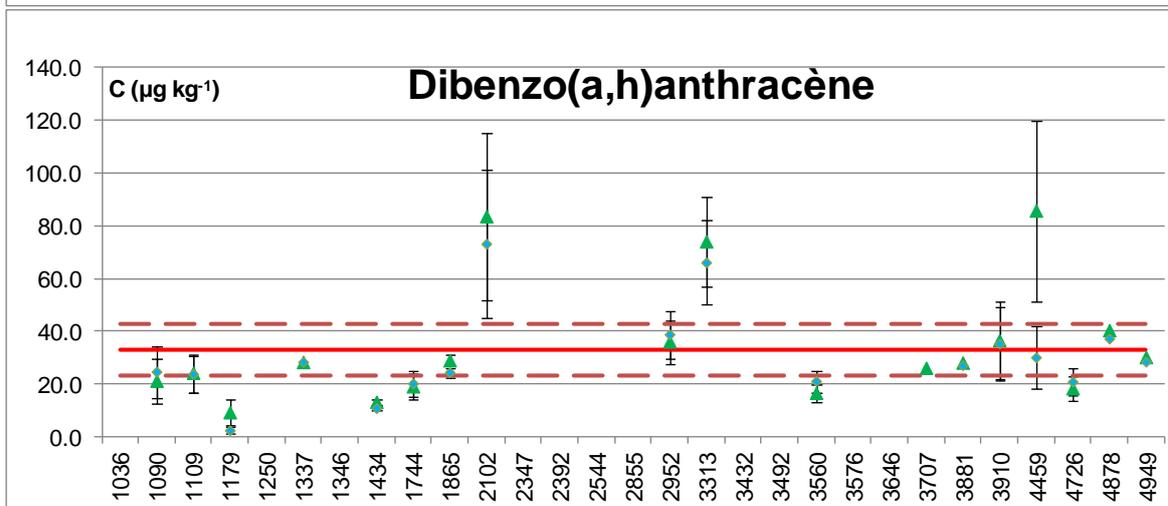
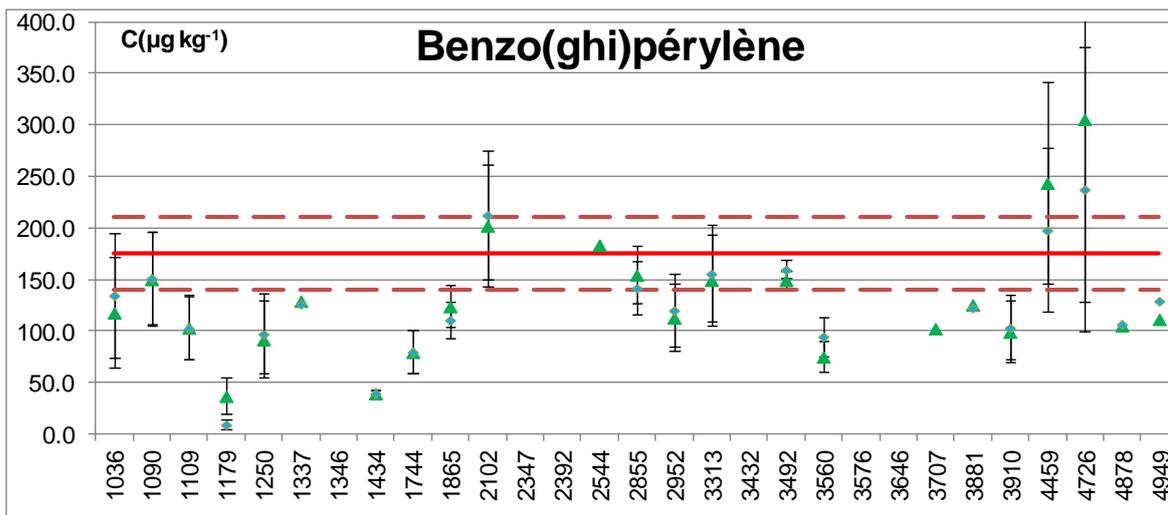


Valeur assignée  $\pm$  U (k=2)

La Figure 5 présente, pour chacun des 9 HAP ciblés par cet essai d'aptitude, une représentation graphique des résultats des laboratoires dans le sédiment. La valeur de référence et son incertitude sont également représentées.







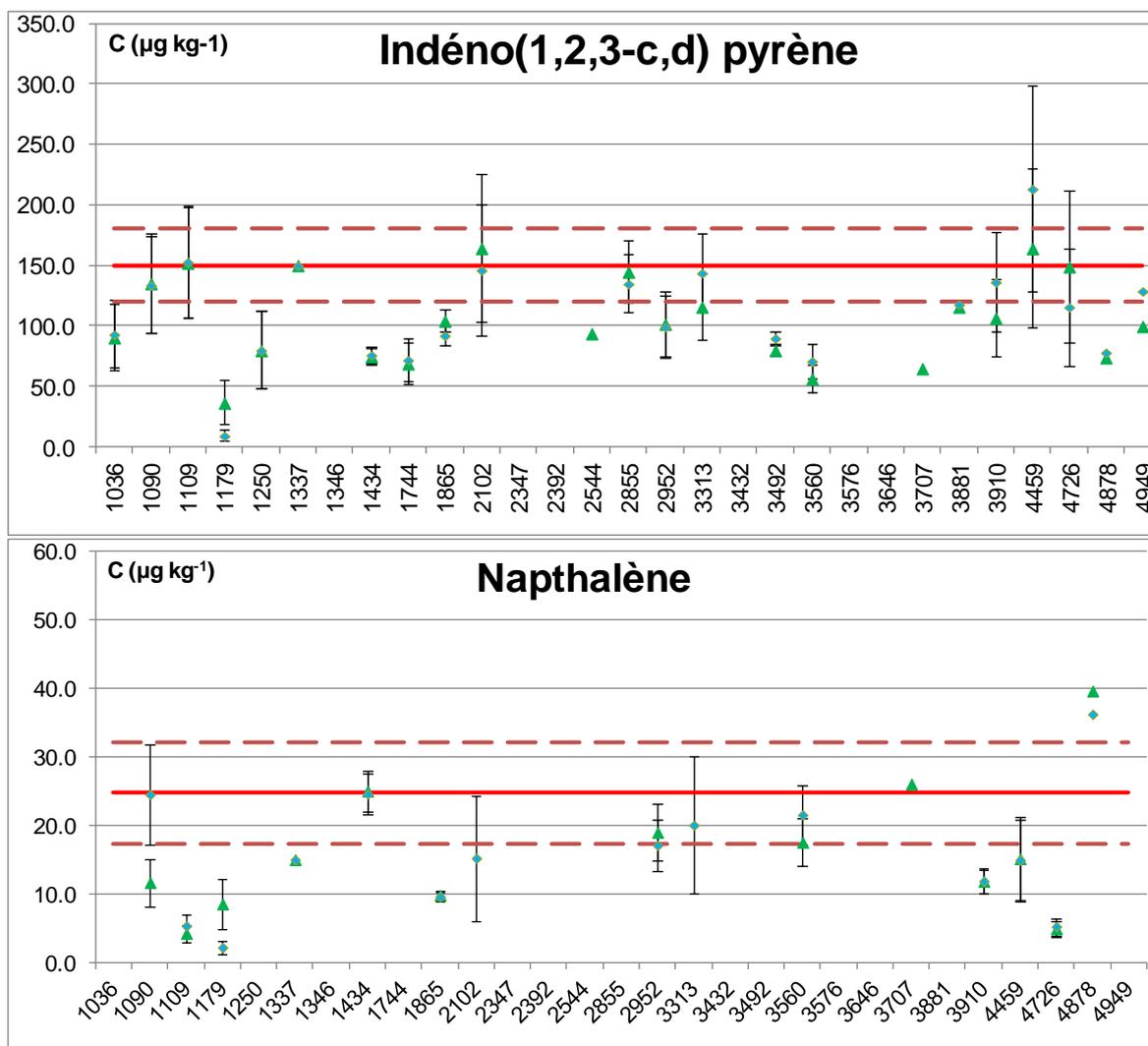


Figure 5 : Résultats des déterminations ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) de chacun des 25 laboratoires pour chacun des HAP du sédiment.

Mise en perspective avec la valeur de référence (valeur de référence  $\pm$  incertitude élargie U (k=2))





  
 Mesure du laboratoire  $\pm$  U (k=2)      Valeur assignée  $\pm$  U (k=2)

## 5.2 COMPARAISON DE LA VALEUR ASSIGNEE AVEC LA VALEUR DE REFERENCE

La comparaison de la valeur assignée (valeur consensuelle) avec la valeur de référence a été réalisée pour chacun des matériaux d'essai en respectant les recommandations de la norme 13528. Le principe est d'évaluer la significativité de la différence de ces deux valeurs par rapport à l'incertitude-type sur cette différence. Si la différence est supérieure à deux fois son incertitude-type alors elle est comme significative et il convient d'en rechercher les raisons.

Les résultats sont présentés ci-dessous (Tableau 6).

Tableau 6: Comparaison de la valeur assignée avec la valeur de référence pour les 9 HAP étudiés

Substance	Significativité de la différence valeur assignée (BIPEA) /valeur de référence (LNE) pour la solution d'assurance qualité	Significativité de la différence valeur assignée (BIPEA) /valeur de référence (LNE) pour le sédiment
NAPHT	Non significatif	Significatif
ATR	Non significatif	Significatif
FRT	Non significatif	Significatif
BbFRT	Non significatif	Significatif
BkFRT	Non significatif	Significatif
BaP	Non significatif	Non significatif
DaATR	Non significatif	Significatif
INDPR	Non significatif	Significatif
BghiP	Non significatif	Significatif

Pour la solution d'assurance qualité, il n'y a pas de différence significative entre la valeur consensuelle (issue de l'ensemble des participants) et la valeur de référence et ce quelque soit le composé. Au contraire, pour le matériau sédiment, le seul paramètre pour lequel cette différence n'est pas significative est le BaP.

L'hypothèse d'un biais commun à l'ensemble des laboratoires participants peut être faite d'autant plus si l'on considère le très faible niveau de contamination du matériau d'essai distribué. Une discussion plus poussée sera conduite dans le paragraphe 7 de ce rapport afin d'essayer de comprendre son origine.

Cette première approche a permis de regarder la population des laboratoires ayant participé à la CIL dans son ensemble. Pour aller plus loin dans la compréhension, l'évaluation de la performance au travers du score En a été choisie comme approche d'évaluation de l'aptitude pour chaque laboratoire. En effet, contrairement au score Z, cet évaluateur prend en compte les incertitudes liées à la valeur de référence et à la valeur du laboratoire. L'ensemble des scores En, pour l'ensemble des paramètres et des laboratoires ayant participé à l'exercice est présenté en Annexe 2. Il est utile de préciser que ceci a été possible pour les laboratoires ayant pas fourni leurs incertitudes de mesure.

### 5.3 ATTRIBUTION D'UN ECART NORMALISE (EN) POUR LA SOLUTION CONTROLE QUALITE

La Figure 6a présente, pour l'ensemble des laboratoires, le pourcentage, par composé, de résultats dont l'estimation de l'incertitude est cohérente avec le résultat annoncé ( $-1 < En < 1$ ). La Figure 6b présente la part des résultats dont l'estimation de l'incertitude est cohérente ( $-1 < En < 1$ ) ainsi que la part de résultats non cohérents ( $-1 > En$  et  $1 > En$ ) avec le résultat annoncé par laboratoire.

Lorsque le laboratoire présente :

- moins de 50% de  $-1 < En < 1 \Rightarrow$  non satisfaisant
- de 50 à 75% de  $-1 < En < 1 \Rightarrow$  discutable
- plus de >75% de  $-1 < En < 1 \Rightarrow$  satisfaisant

Les résultats permettent de présenter une image générale de l'aptitude des laboratoires ayant participé à l'essai :

- Selon ces paramètres, le pourcentage de laboratoires ayant obtenu un score En compris entre  $] -1; 1[$  sont de 60% pour le BaP, 61% pour le BkFRT, 63% pour l'ATR et le BbFRT, 65% pour le NAPHT, 68% pour l'INDPR, 71% pour le BghiP et le FRT et 78% pour le DaATR ;

- Pour un laboratoire, les niveaux de maîtrise (score En compris entre]-1; 1[) tous paramètres confondus sont compris entre 0% (3707) et 100% (1036 et 4459), et une médiane de 67%.
- A l'exception du laboratoire 3707 qui présente 100% En<-1, il n'y a pas d'effet systématique observé.

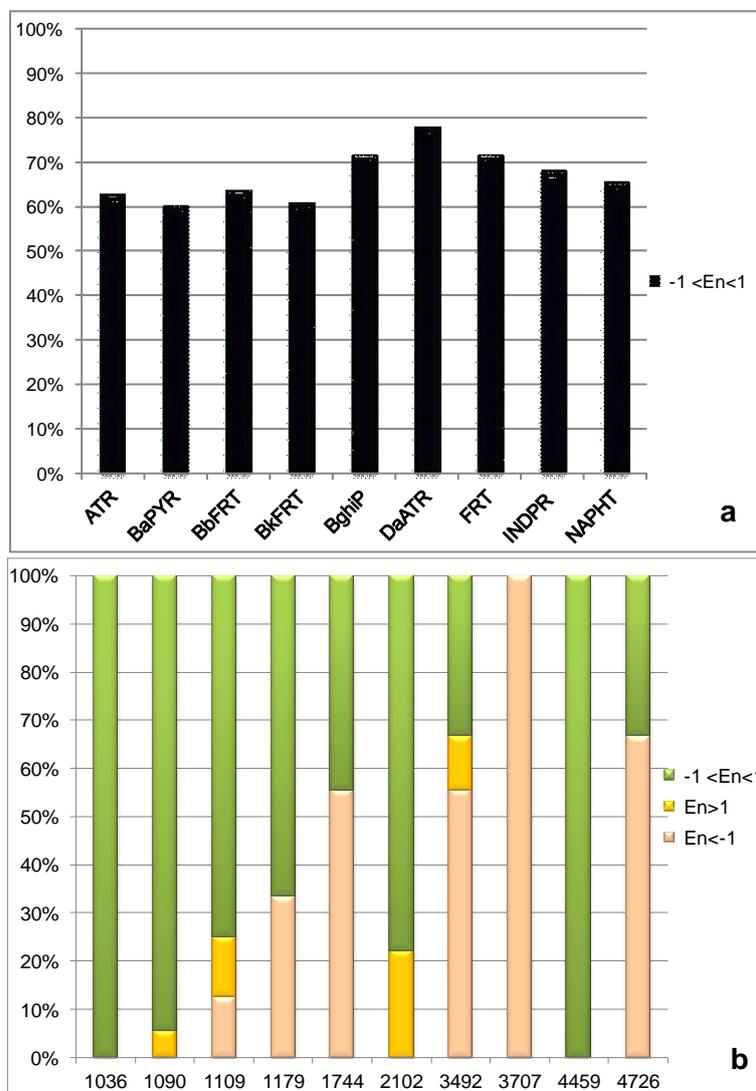


Figure 6 : Statistiques de performance nombre En pour la solution de contrôle qualité par paramètre (a) et par laboratoire (b)

#### 5.4 SEDIMENT TAMISE 250µM

La Figure 7 présente une image générale de l'aptitude des laboratoires ayant participé à l'essai :

- Selon ces paramètres, le pourcentage de laboratoires ayant obtenu un nombre En compris entre ]-1; 1[ sont de 58% pour le BaP, 56% pour le BkFRT, 92% pour l'ATR, 50% pour le BbFRT, 37% pour le NAPHT, 47% pour l'INDPR et le BghiP et le FRT et 42% pour le DaATR ;

- Pour un laboratoire, les niveaux de maîtrise (score En compris entre]-1; 1[) tous paramètres confondus sont compris entre 0% (1179) et 94% (1090 et 4459), et une médiane à 56%.

- A l'exception du laboratoire 1179 qui présente 100% En<-1, il n'y a pas d'effet systématique observé.

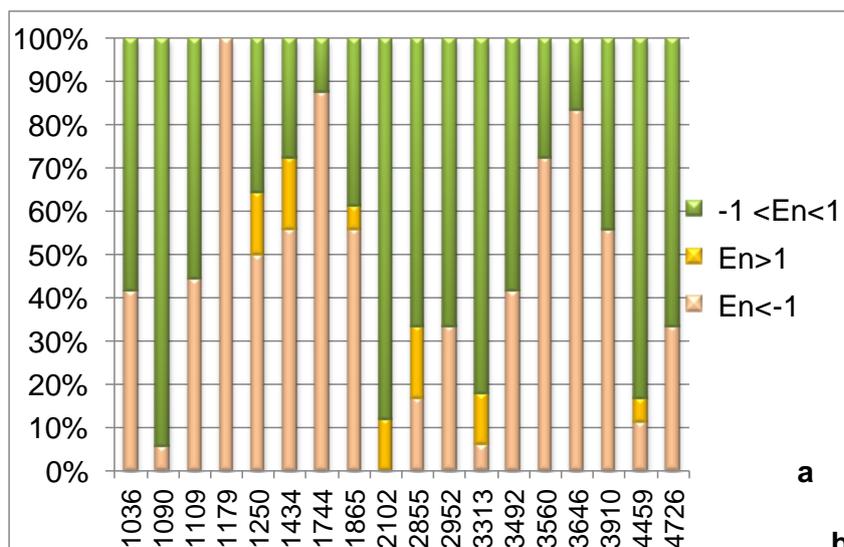


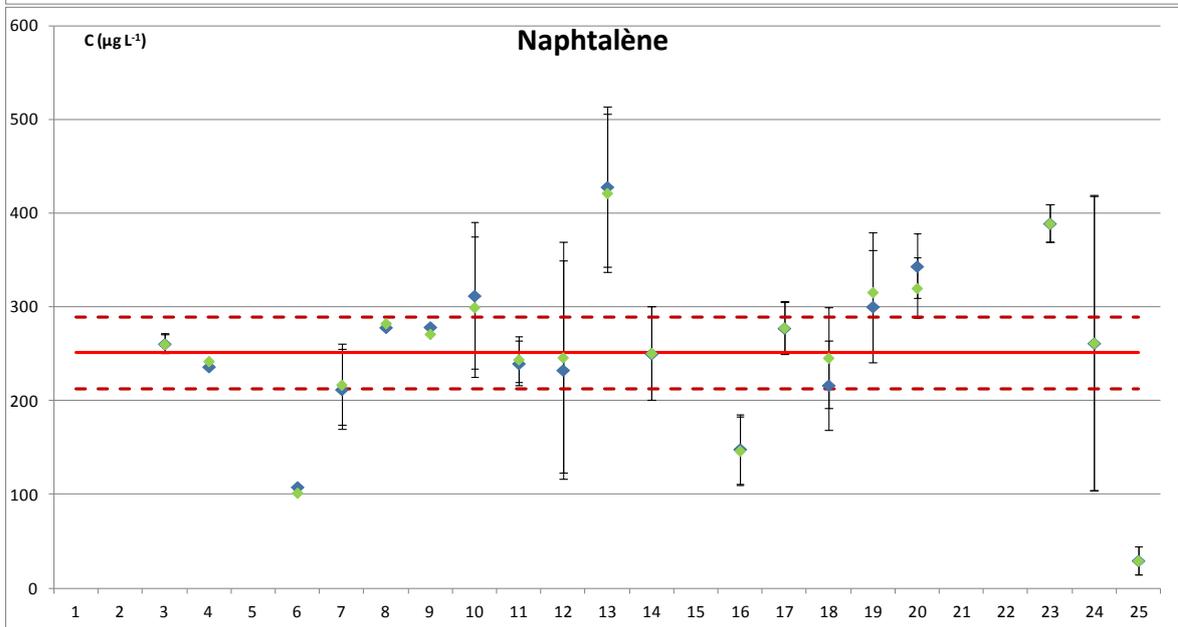
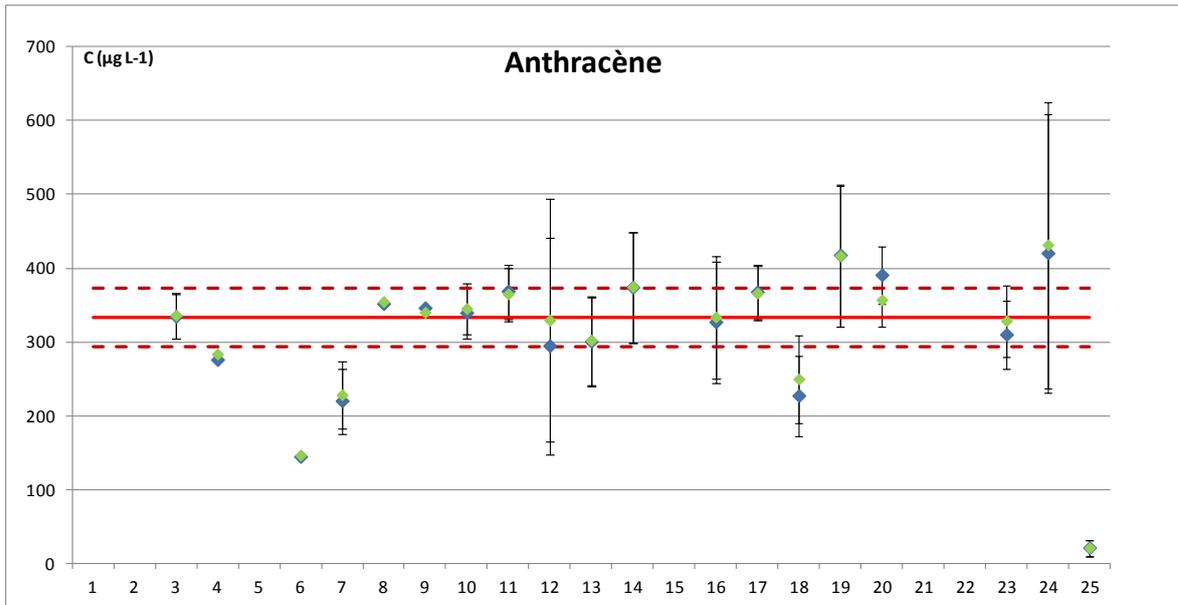
Figure 7 : Statistiques de performance nombre En pour le sédiment tamisé <250µm par paramètre (a) et par laboratoire (b)

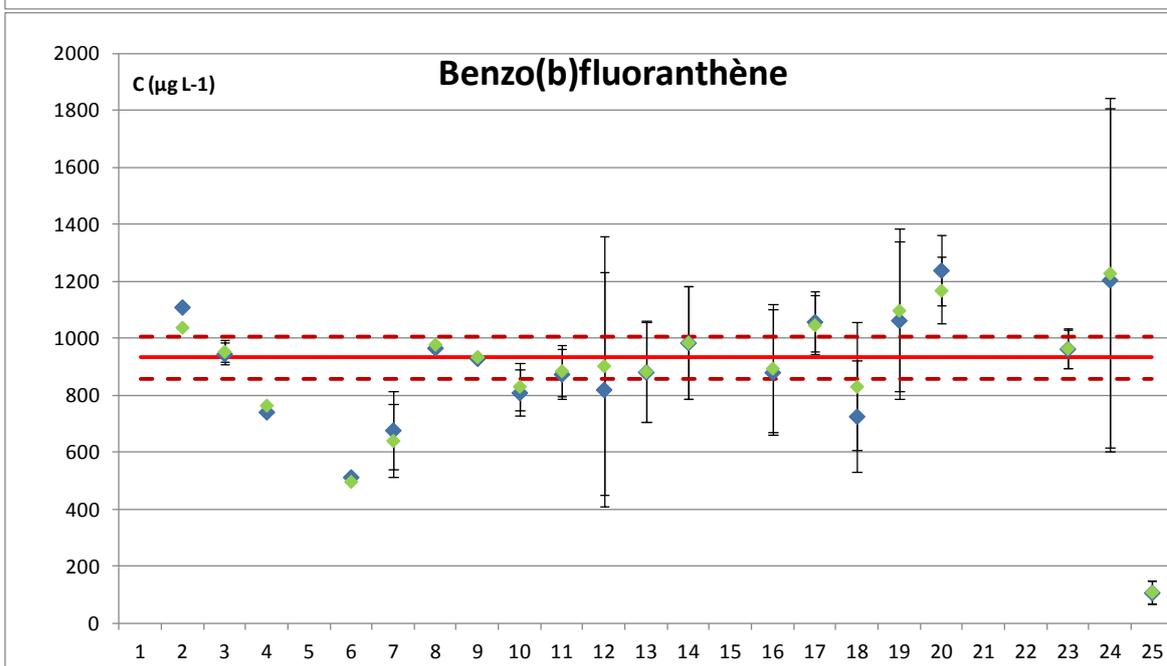
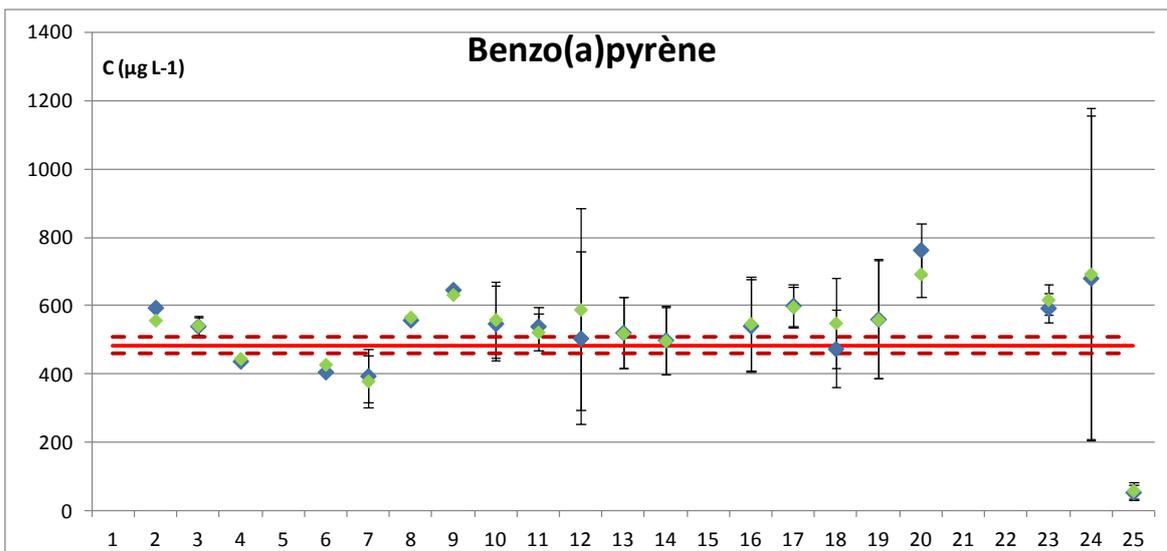
## 6. PRESENTATION ET DISCUSSION DES RESULTATS DE L'ESSAI 15M10.2 D'AGLAE

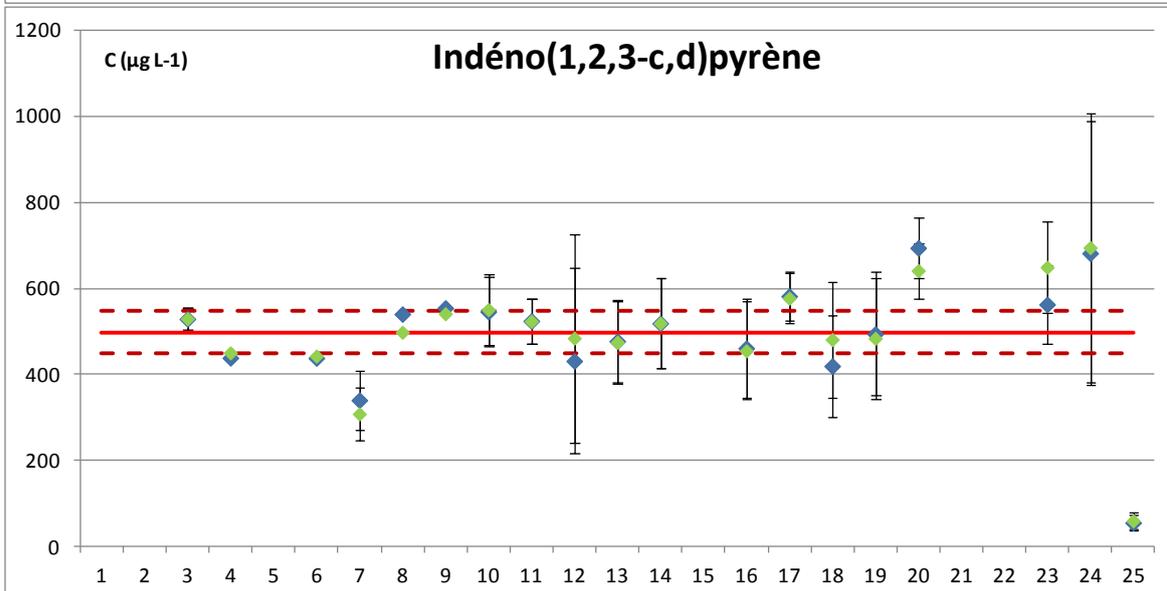
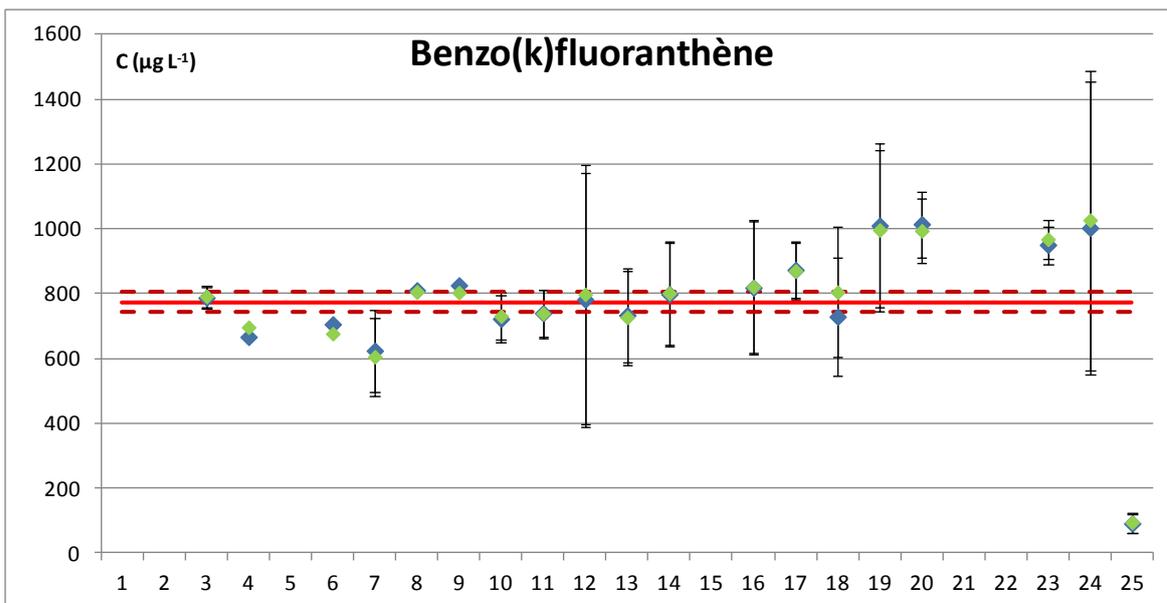
### 6.1 DONNEES GENERALES

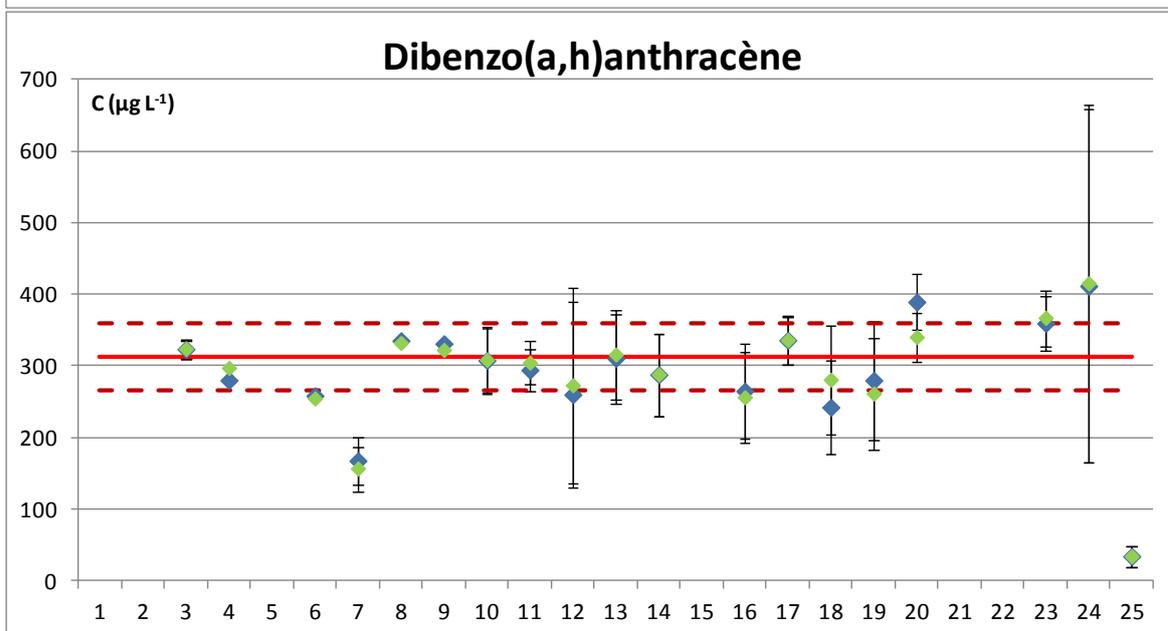
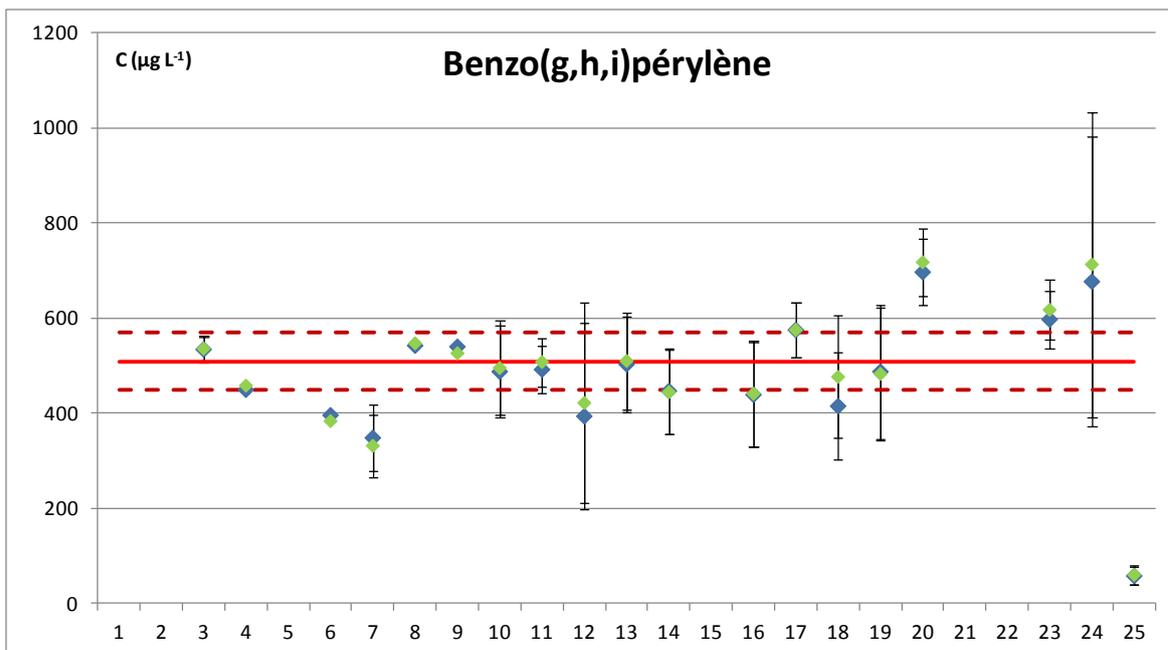
Dans le contexte de ce travail, les laboratoires inscrits à l'essai 15M10.2 d'AGLAE ont été laissés libres de participer à l'exercice AQUAREF. 25 laboratoires se sont inscrits à cet essai pour les HAP, tous les laboratoires ont participé à l'exercice AQUAREF pour 1 ou les 2 matériaux d'essai. La démarche proactive de certains laboratoires pour soutenir les travaux Aquaref et l'amélioration de la qualité des données de mesure doit ainsi être soulignée.

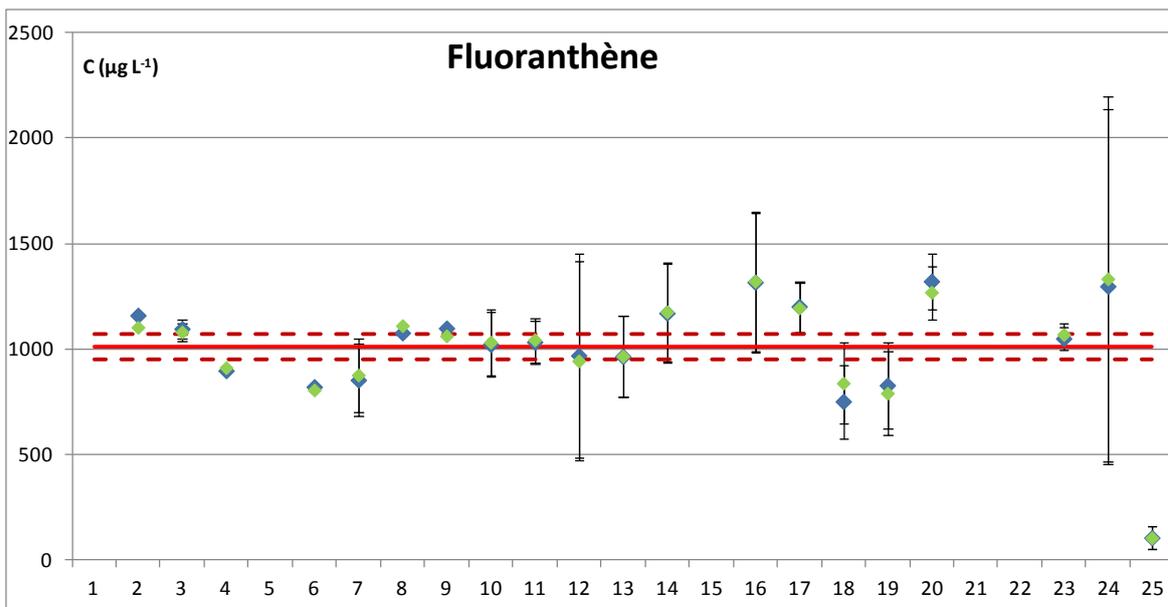
La Figure 8 présente, pour chacun des 9 HAP, les résultats des laboratoires (chaque laboratoire ayant rendu deux résultats de mesure). La valeur de référence et son incertitude sont également représentées.





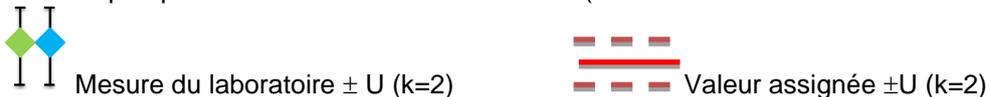






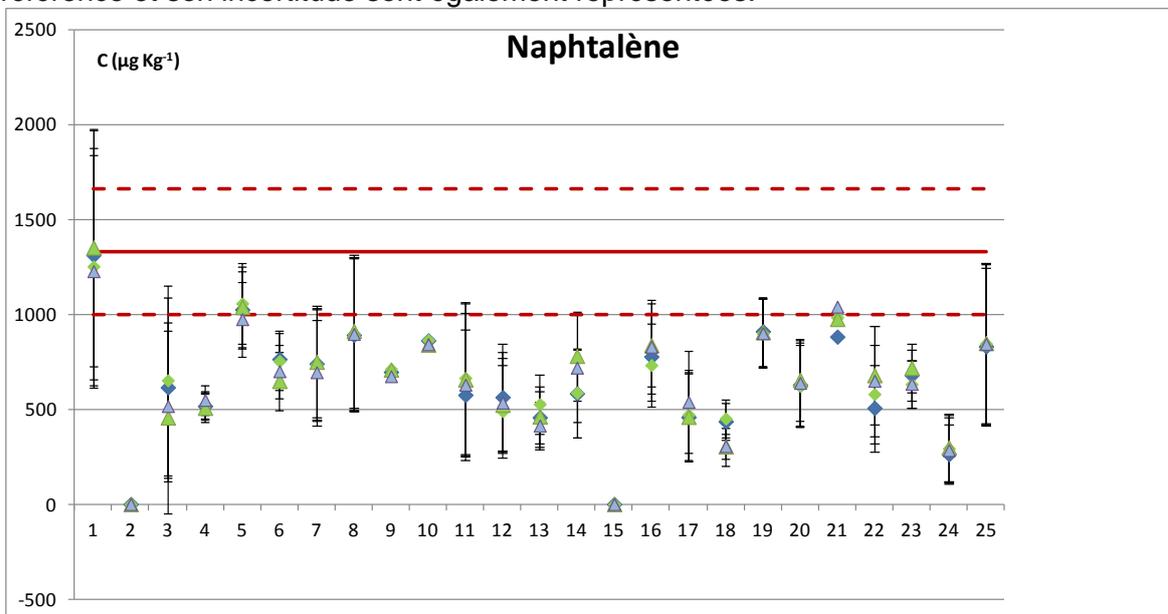
**Figure 8 : Résultats des déterminations ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) de chacun des 25 laboratoires pour chacun des HAP de la solution de référence.**

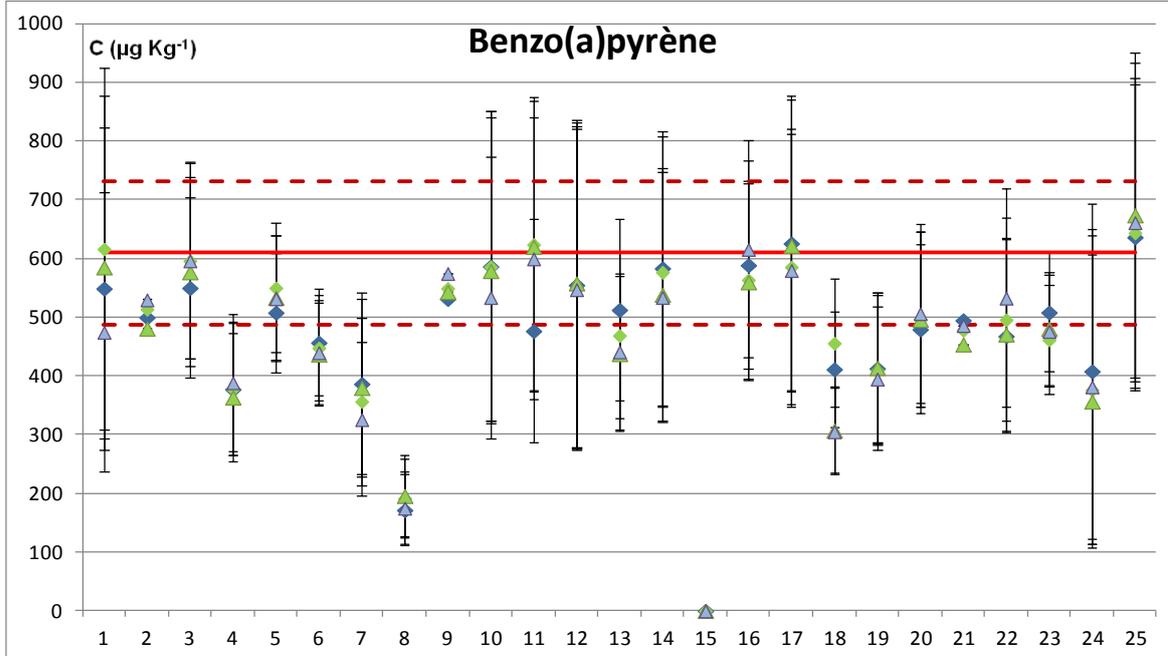
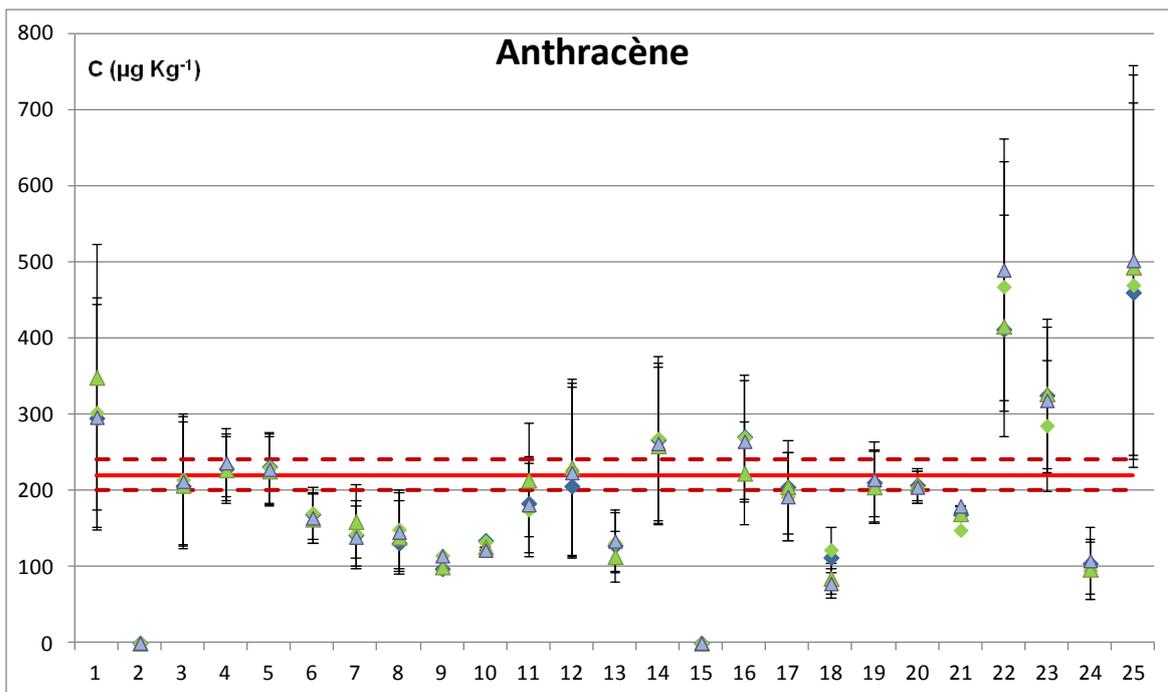
Mise en perspective avec la valeur de référence (valeur de référence  $\pm$  incertitude élargie U (k=2))

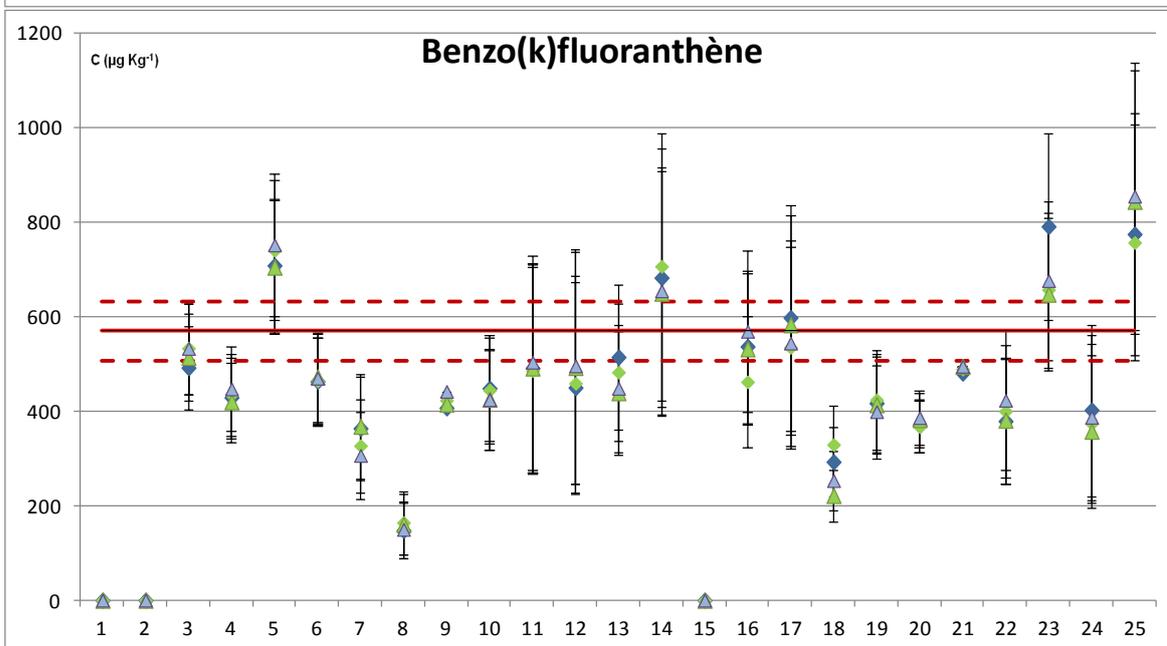
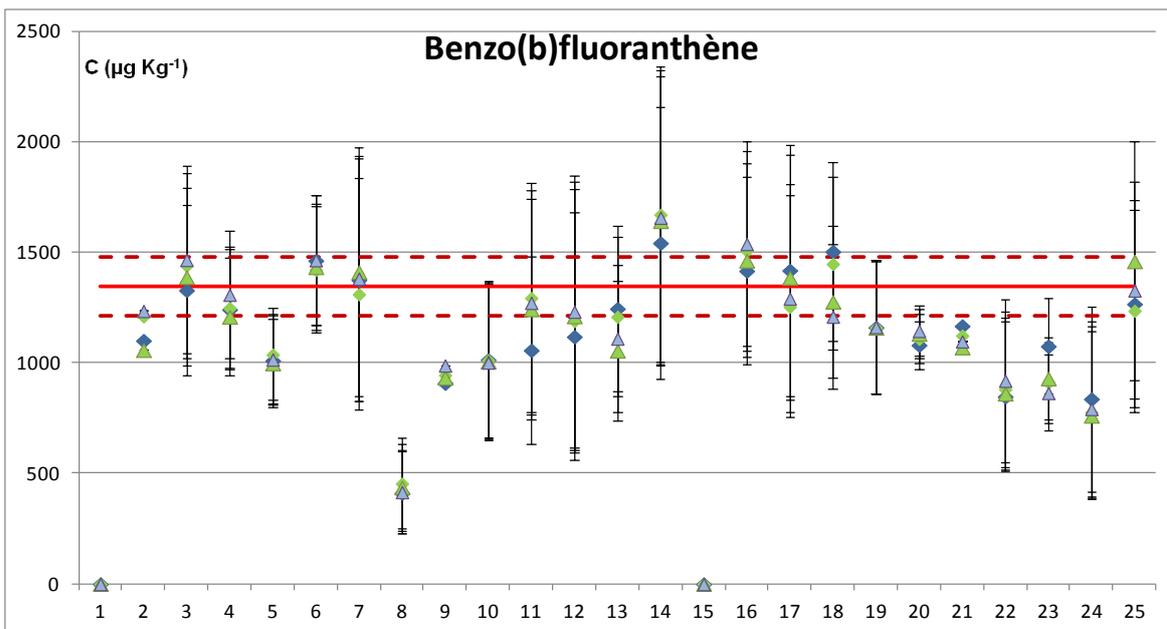


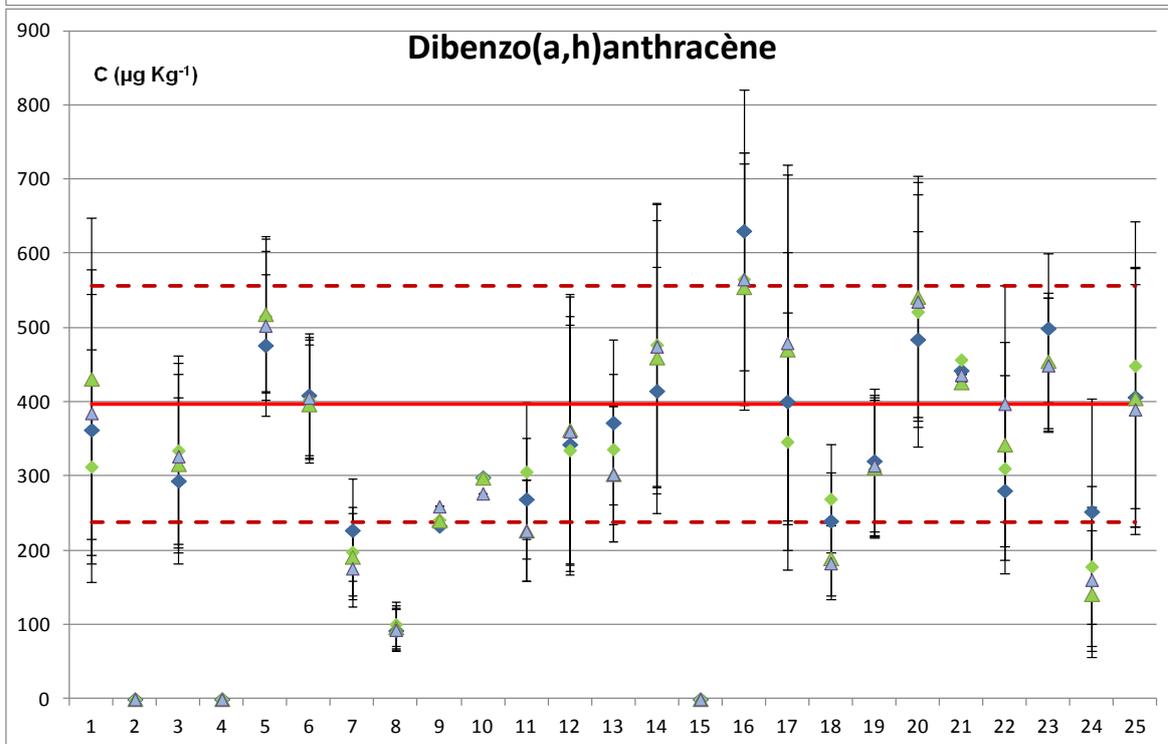
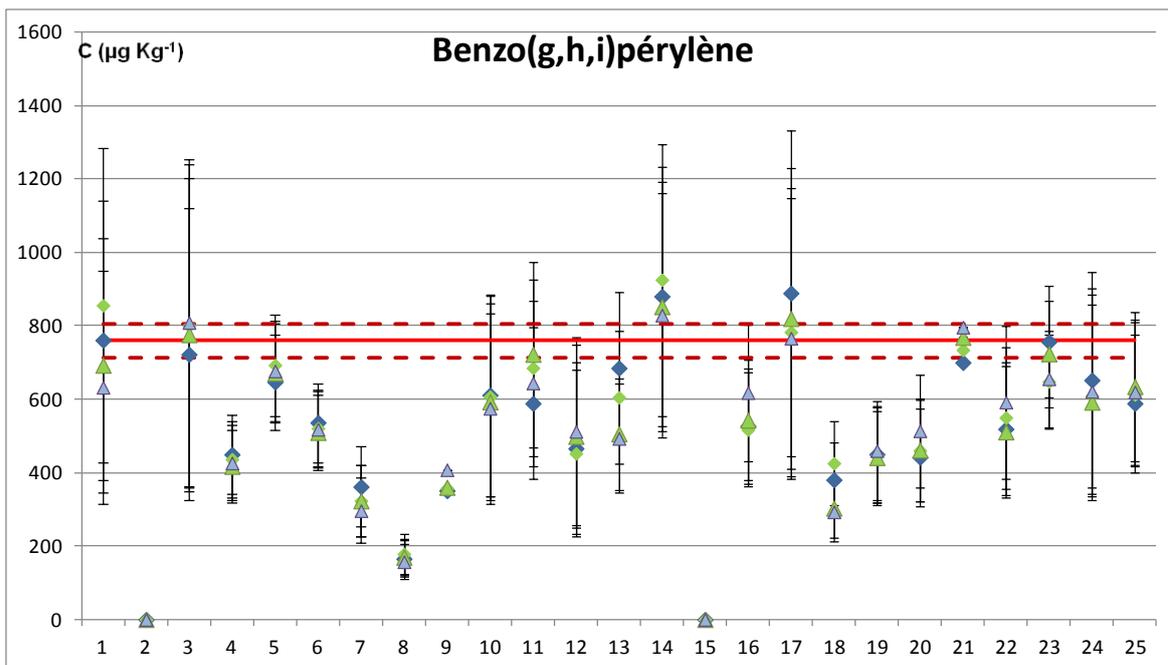
*Remarque :* Le laboratoire 25 a une sous-estimation systématique et constante de la concentration pour tous les HAP ce qui peut laisser penser à une erreur de calcul (prise en compte de la dilution).

La Figure 9 présente, pour chacun des 9 HAP ciblés par cet essai d'aptitude, une représentation graphique des résultats des laboratoires dans le sédiment. La valeur de référence et son incertitude sont également représentées.









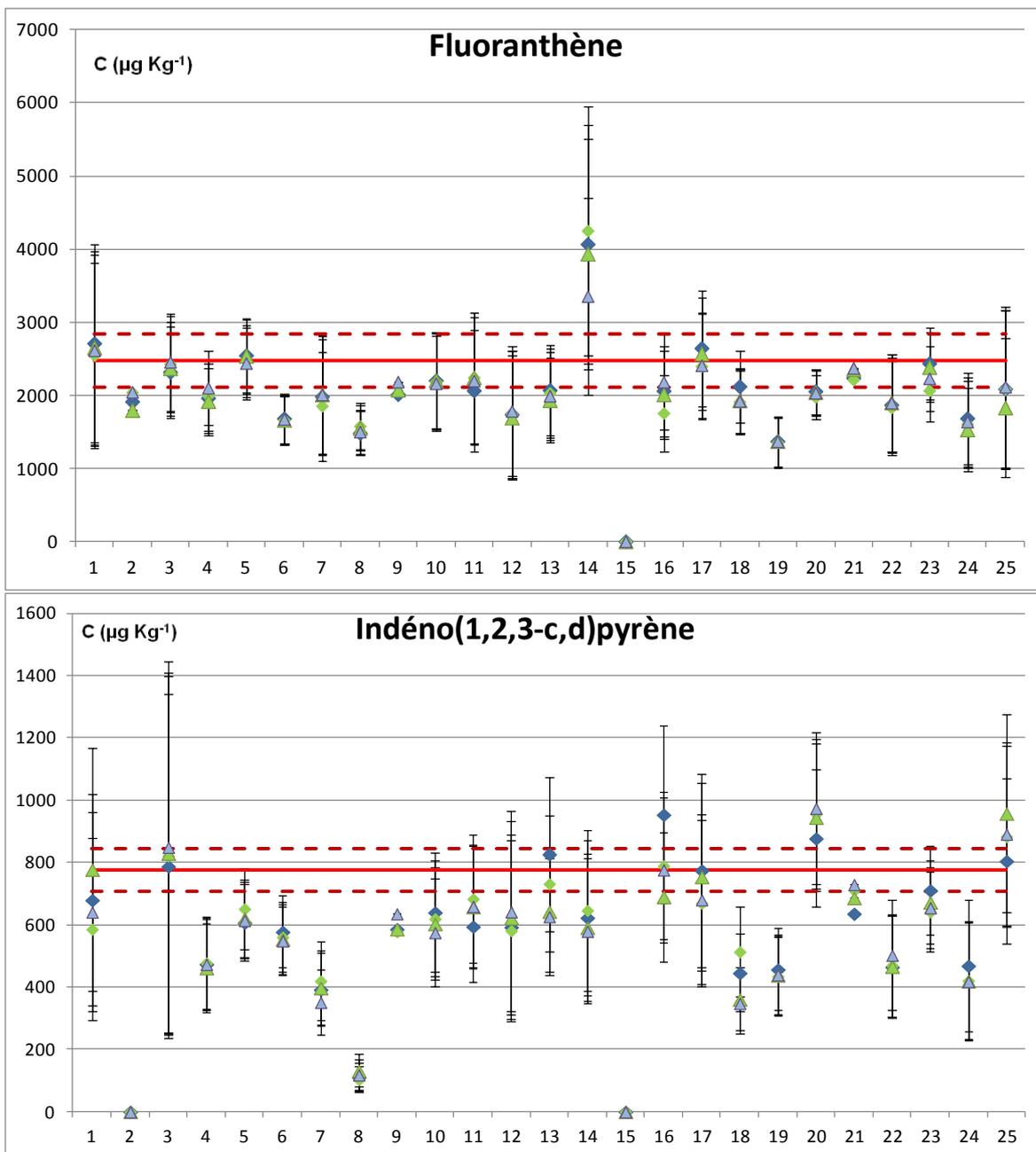


Figure 9 : Résultats des déterminations ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) de chacun des 25 laboratoires pour chacun des HAP du sédiment.

Mise en perspective avec la valeur de référence (valeur de référence  $\pm$  incertitude élargie U ( $k=2$ ))



## 6.2 COMPARAISON DE LA VALEUR ASSIGNEE AVEC LA VALEUR DE REFERENCE

La comparaison de la valeur assignée (valeur consensuelle) avec la valeur de référence a été réalisée pour chacun des matériaux d'essai en respectant les recommandations de la norme 13528. Le principe est d'évaluer la significativité de la différence de ces deux valeurs par rapport à l'incertitude-type sur cette différence. Si la différence est supérieure à deux fois son incertitude-type alors elle est considérée comme significative et il convient d'en rechercher les raisons.

Les résultats sont présentés ci-dessous (Tableau 7).

Tableau 7: Comparaison de la valeur assignée avec la valeur de référence

Substance	Significativité de la différence valeur assignée (BIPEA) /valeur de référence (LNE)	Significativité de la différence valeur assignée (BIPEA) /valeur de référence (LNE)
<b>NAPHT</b>	Non significatif	Significatif
<b>ATR</b>	Non significatif	Non significatif
<b>FRT</b>	Non significatif	Non significatif
<b>BbFRT</b>	Non significatif	Non significatif
<b>BkFRT</b>	Non significatif	Significatif
<b>BaP</b>	Non significatif	Non significatif
<b>DaATR</b>	Non significatif	Non significatif
<b>INDPR</b>	Non significatif	Significatif
<b>BghiP</b>	Non significatif	Significatif

Pour la solution d'assurance qualité, il n'y a pas de différence significative entre la valeur consensuelle (issue de l'ensemble des participants) et la valeur de référence et ce quelque soit le composé. Au contraire, pour le matériau sédiment, les paramètres pour lesquels cette différence est significative sont le NAPHT, le BkFRT, l'INDPR et le BghiP. L'hypothèse d'un biais commun à l'ensemble des laboratoires participants peut être faite d'autant plus si l'on considère la complexité de cette matrice et les niveaux de contamination du matériau d'essai distribué. Une discussion plus poussée sera conduite dans le paragraphe 7 de ce rapport.

Comme cela a déjà été évoqué auparavant dans ce document, cette première approche se cantonne à la population, dans son ensemble, des laboratoires ayant participé à cette CIL. Pour aller plus loin dans la compréhension, l'évaluation de la performance au travers du score En a été conduite pour chaque laboratoire.

### 6.3 ATTRIBUTION DU SCORE EN POUR LA SOLUTION CONTROLE QUALITE

La Figure 10a présente le pourcentage de résultats, par composé, dont l'estimation de l'incertitude est cohérente avec le résultat annoncé ( $-1 < En < 1$ ). La Figure 10b présente la part des résultats dont l'estimation de l'incertitude est cohérente avec le résultat annoncé par laboratoire ( $-1 < En < 1$ ) ainsi que la part de résultats non cohérents ( $-1 > En$  et  $1 > En$ ).

La Figure 10b présente une image générale de l'aptitude des laboratoires ayant participé à l'essai :

- Selon ces paramètres, le pourcentage de laboratoires ayant obtenu un score En compris entre  $]-1; 1[$  sont de 60% pour le BaP, 67% pour le BkFRT, 77% pour l'ATR et le BbFRT, 67% pour le NAPHT, 70% pour l'INDPR, 73% pour le BghiP, 70% pour le FRT et 83% pour le DaATR,
- pour un laboratoire, les niveaux de maîtrise (score En compris entre  $]-1; 1[$ ) tous paramètres confondus sont compris entre 0% (25) et 100% (11, 12, 14 et 24), et une médiane de 89%,
- à l'exception du laboratoire 25 qui présente 100%  $En < -1$ , il n'y a pas d'effet systématique observé. Pour ce laboratoire, l'hypothèse d'une erreur de calcul (prise en compte de la dilution) pourrait-être émise.

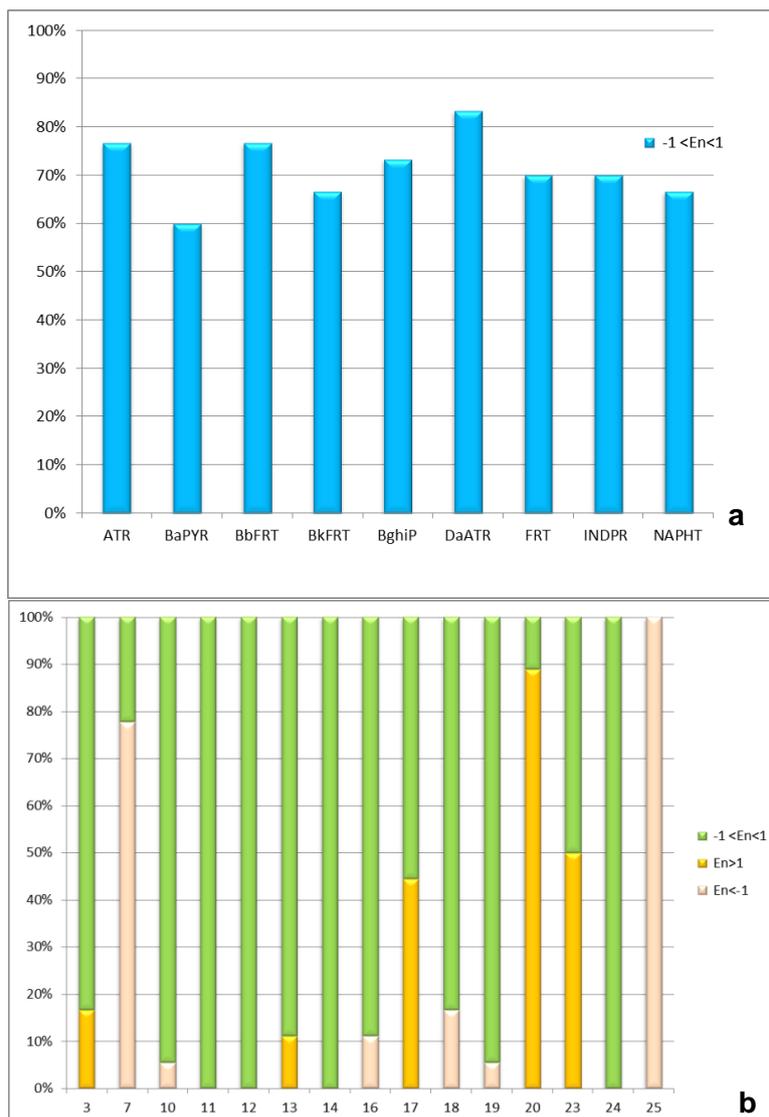


Figure 10: Statistiques de performance nombre En pour la solution de contrôle qualité par paramètre (a) et par laboratoire (b)

#### 6.4 ATTRIBUTION DU SCORE EN POUR LE SEDIMENT TAMISE 150µM

La Figure 11 présente une image générale de l'aptitude des laboratoires ayant participé à l'essai :

- Selon ces paramètres, le pourcentage de laboratoires ayant obtenu un score En compris entre ]-1; 1[ sont de 74% pour le BaP, 58% pour le BkFRT, 56% pour l'ATR, 70% pour le BbFRT, 20% pour le NAPHT, 57% pour l'INDPR, 54% pour le BghiP, 77% pour le FRT et 84% pour le DaATR ;
- Pour un laboratoire, les niveaux de maîtrise (score En compris entre ]-1; 1]) tous paramètres confondus sont compris entre 11% (8) et 100% (1), et une médiane à 72%.
- Il n'y a pas d'effet systématique observé.

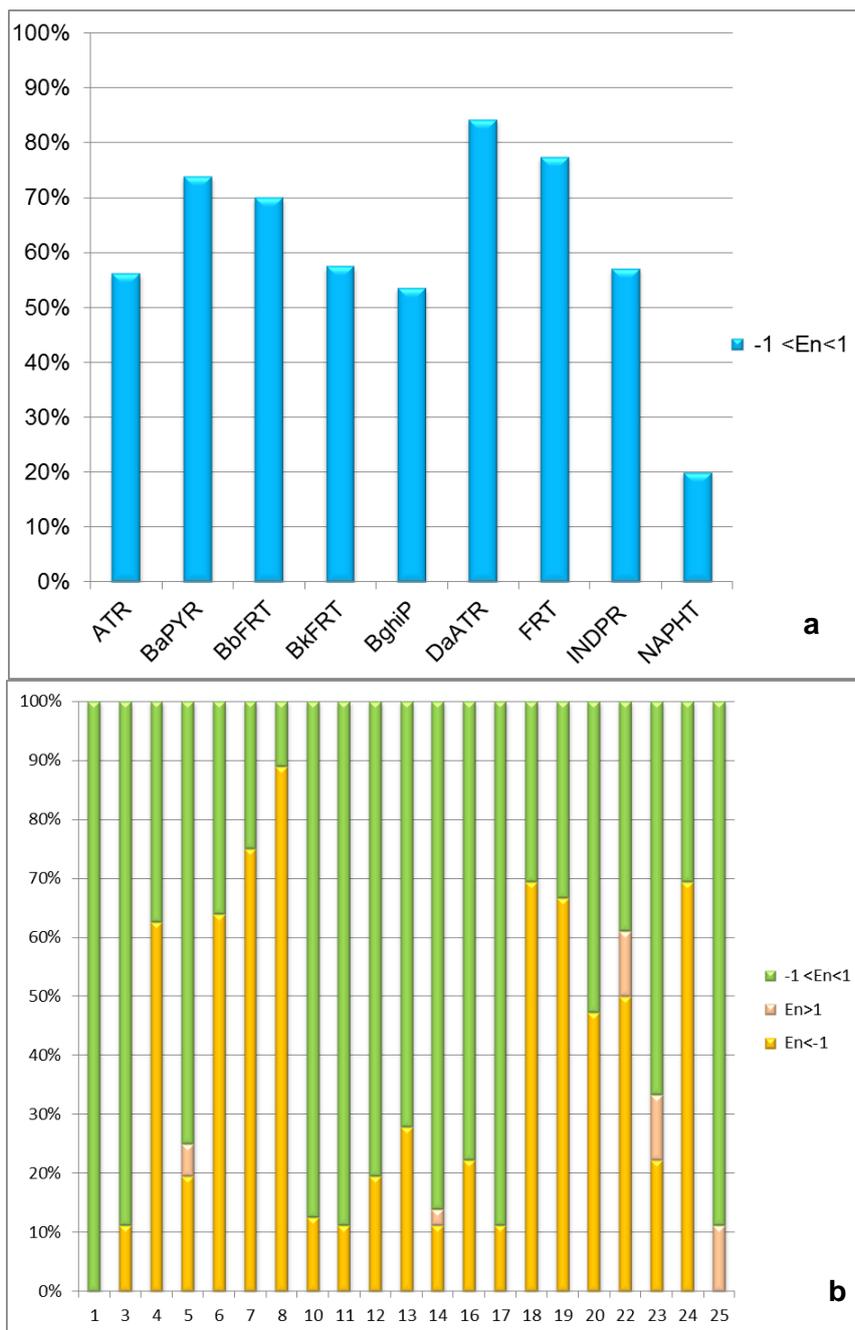
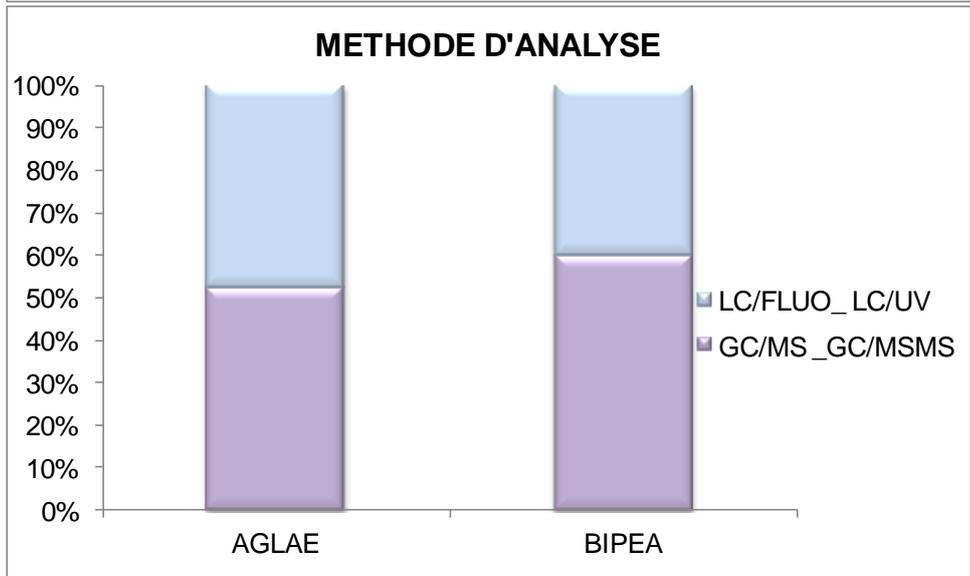
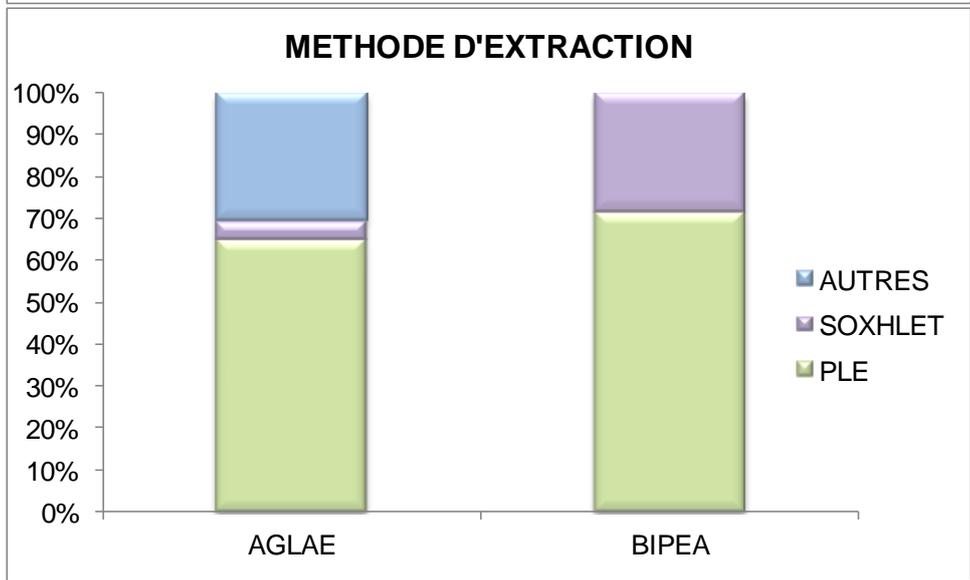
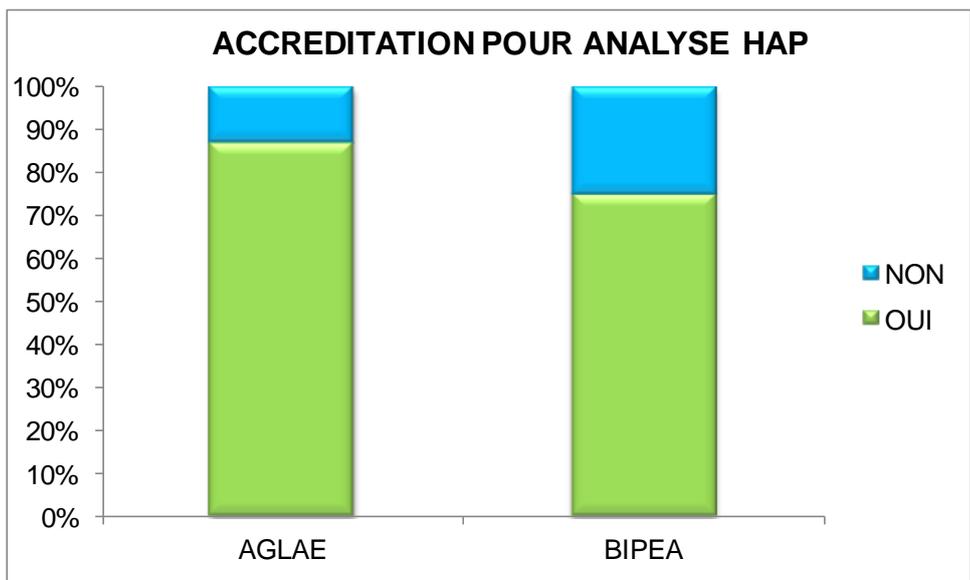


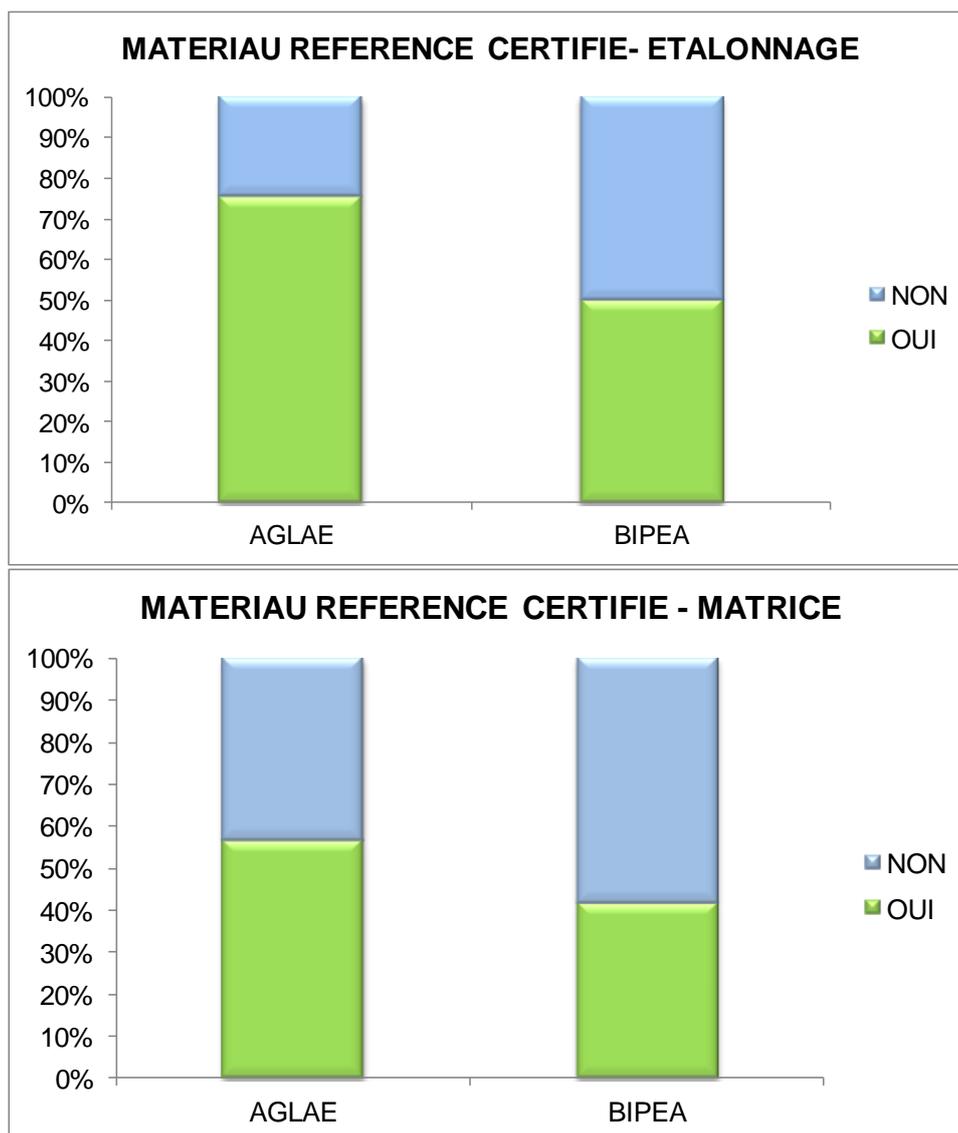
Figure 11 : Statistiques de performance nombre En pour le sédiment tamisé <250µm qualité par paramètre (a) et par laboratoire (b)

## 7. EVALUATION ET AMELIORATION DES PRATIQUES DES LABORATOIRES

### 7.1 METHODOLOGIES MISES EN ŒUVRE PAR LES LABORATOIRES

La Figure 12 et le Tableau 8 présentent une synthèse des informations recueillies auprès des participants à la CIL AGLAE et la CIL BIPEA selon les questionnaires proposés chapitre 4.





**Figure 12 : Synthèse des informations complémentaires recueillies auprès des participants à chacune des CILS AGLAE et BIPEA**

Les statistiques relatives qui sont présentées sont basées uniquement sur les laboratoires ayant répondu aux questions et ayant rempli correctement les champs.

**Tableau 8: Synthèse des informations complémentaires recueillies auprès des participants à chacune des CILS AGLAE et BIPEA : Prise d'essai de sédiment**

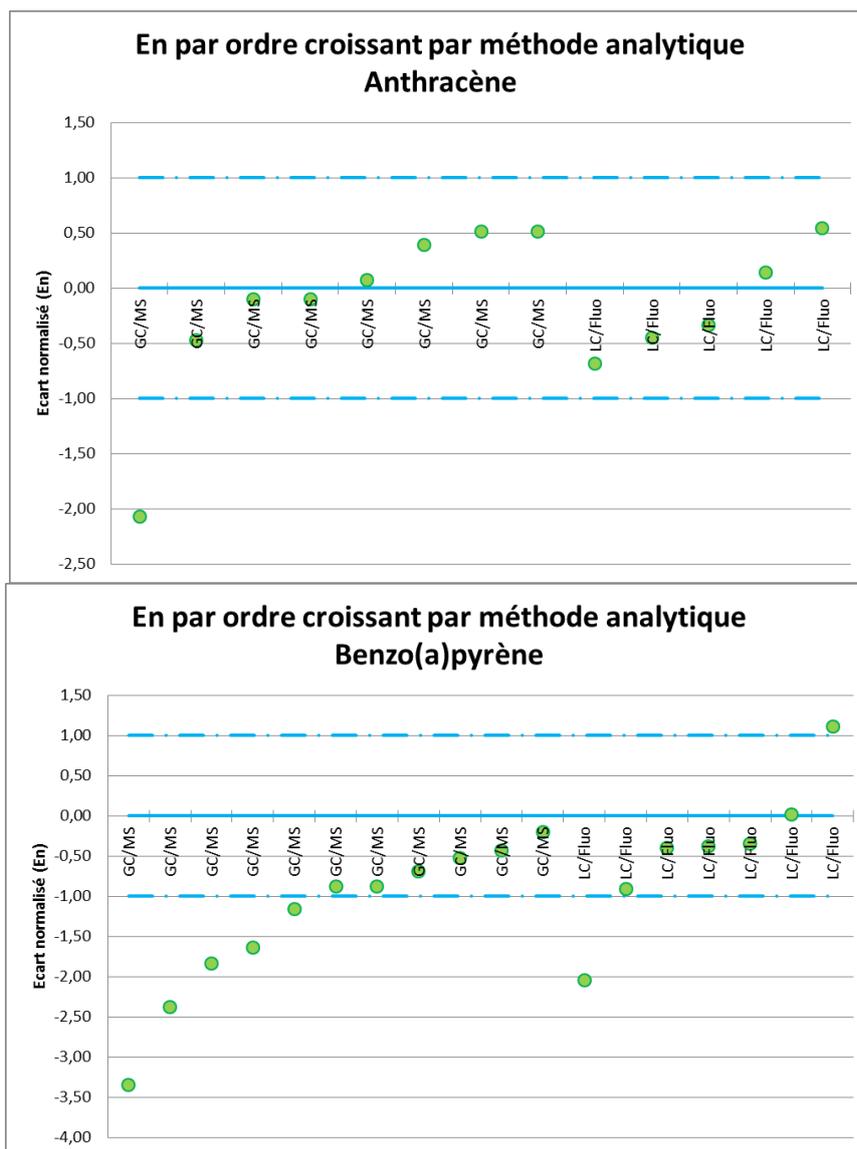
	AGLAE	BIPEA
<b>Min (g)</b>	0,6	0,6
<b>Max (g)</b>	10,0	20,1
<b>Moyenne (g)</b>	4,0	4,6
<b>Médiane (g)</b>	3,0	2,0
<b>1<sup>er</sup> quartile (g)</b>	1,9	2,0
<b>3<sup>eme</sup> quartile (g)</b>	5,0	5,5

Sur la base des éléments recueillis et de leur analyse, la discussion suivante peut être proposée.

## 7.2 ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES CHOIX METHODOLOGIQUES DU LABORATOIRE SUR SES SCORES DE PERFORMANCE

### Méthode de mesure :

Quelle que soit la CIL (AGLAE, BIPEA), 50 à 60% des laboratoires mettent en œuvre une extraction par fluide pressurisée et 10 à 30% une extraction par soxhlet. L'analyse est ensuite réalisée, à proportion égale, soit par des couplages reposant sur les principes de chromatographie en phase liquide (y compris chromatographie en phase liquide ultra haute performance UHPLC) associée à des détecteurs de fluorescence, UV ou DAD, soit par des couplages reposant sur les principes de chromatographie en phase gazeuse associée à des détecteurs de masse (simple MS ou en tandem MSMS).







- Au travers de ces deux comparaisons, il n'a pas été mis en évidence de relation entre En et mise en œuvre de MRC. Ceci soulève les questions suivantes : Comment les laboratoires sélectionnent leur matériau de référence certifié ?
- Quelle est la représentativité de ces MRC ?
- Ces matériaux sont ils MRC ou des mes MR avec certificat ?<sup>8</sup>

Les actions de sensibilisation et de formation auprès des laboratoires, depuis la sélection jusqu'à la mise en œuvre des MR(C°), doivent se poursuivre.

### 7.3 ESTIMATION DES INCERTITUDES

#### Rappel sur l'incertitude de mesure

L'incertitude de mesure est définie comme étant un paramètre non négatif qui caractérise la dispersion des valeurs attribuées à un mesurande, à partir des informations utilisées (VIM[3]).

Comme le rappellent les principes de la traçabilité métrologique (Figure 15) : tout au long de la chaîne d'étalonnage, les incertitudes de mesure augmentent.

Les instituts nationaux de métrologie (INM) tels que le LNE, au travers des matériaux de référence certifiés et des méthodes de référence qu'ils développent en assure la dissémination.

Les méthodes de référence qui permettent d'assigner des valeurs de référence à des essais d'aptitude sont des méthodes d'analyse reconnues par des experts ou prise comme référence par accord entre les parties. Elles fournissent des résultats de mesure exactes et traçables auxquels est associée une incertitude «faible» et maîtrisée.

En théorie, les niveaux d'incertitude de mesure des laboratoires de routine sont supérieurs à ceux établis par les méthodes de référence développées par les INM.

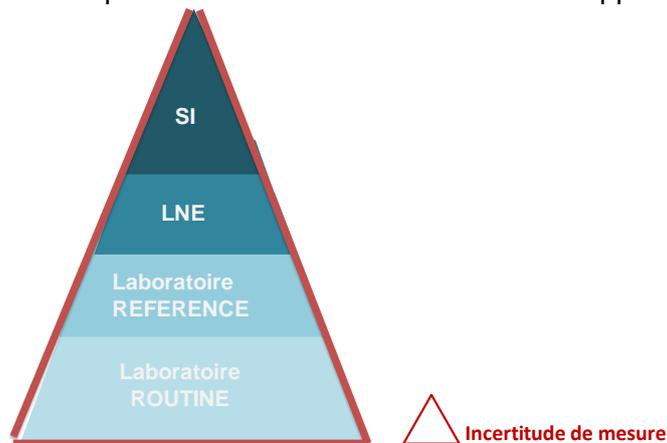


Figure 15 : Traçabilité métrologique : Chaîne d'étalonnage et Incertitude

Les points suivants peuvent être mis en avant :

---

<sup>8</sup> Un **MRC** est Un matériau de référence, accompagné d'une documentation délivrée par un organisme faisant autorité et fournissant une ou plusieurs **valeurs de propriétés spécifiées avec les incertitudes et les traçabilités associées**, en utilisant des procédures valables (VIM, 2012).

Un **MR** est matériau suffisamment **homogène et stable** en ce qui concerne des propriétés spécifiées, qui a été préparé pour être adapté à son utilisation prévue pour un mesurage ou pour l'examen de propriétés qualitatives (VIM, 2012).

Ainsi ce n'est pas parce qu'un MR est vendu accompagné d'un certificat que c'est un MRC car il ne démontre pas nécessairement les preuves de traçabilités au SI et les valeurs ne sont pas associées avec une incertitude.

- les laboratoires n'ont pas tous fourni d'incertitudes de mesure y compris lorsqu'elles étaient demandées. Poursuivre le travail de sensibilisation sur l'importance de fournir systématiquement les U est donc indispensable. En effet l'incertitude est un indicateur de la qualité d'un résultat et de la fiabilité qu'on peut lui accorder, elle se doit d'être associée à tout résultat de mesure.
- pour certaines substances, notamment le naphthalène, une grande disparité entre les niveaux d'incertitudes rapportées par les laboratoires est observée ;
- certains laboratoires déclarent des U très inférieures à celles de leurs pairs que ce soit au niveau de la solution d'assurance qualité et du sédiment.
- Certains laboratoires déclarent des U sur le sédiment plus faibles que celles de la solution d'assurance qualité ;
- Certains laboratoires semblent négliger ou sur considérer certaines sources dans leur budget d'incertitudes.

En conséquence, cela soulève certaines interrogations quant à l'estimation (budget d'incertitudes) des incertitudes de mesure par certains laboratoires.

## **8. COMPARAISON AVEC UN ESSAI INTER LABORATOIRES EUROPEEN (13PT WFD1-QC)**

En 2013, Quality Consult Srl (Italie) en collaboration avec AQS Baden-Württemberg (Allemagne), Proftest SYKE (Finlande) et AGLAE ont organisé un essai inter laboratoires afin de vérifier les analyses de certains composés, dont les HAP, dans les sédiments de rivières dans le contexte de la surveillance chimique de la DCE. Cet essai est comparable aux essais organisés dans le cadre de notre étude. 41 laboratoires européens y ont participé. Les coefficients de variation (CV%) obtenus pour les trois essais ont été comparés (Tableau 9).

**Tableau 9: Comparaison des essais d'aptitude AGLAE, BIPEA et PT-WFD**

	PT WFD		BIPEA		AGLAE	
	Concentration (ng/g)	CV %	Concentration (ng/g)	CV %	Concentration (ng/g)	CV %
Anthracène	96,5	49,9	26,2	59	220	46
Fluoranthène	742	42,9	370	24	2475	23
Benzo(b)fluoranthène	166	53	185	33	1345	23
Benzo(k)fluoranthène	75,9	55,1	92	47	570	31
Benzo(a)pyrène	104	58,7	172	28	609	22
Benzo(ghi)pérylène	110	67,6	175	44	759	31
Indéno(123-cd)pyrène	68,7	68,9	150	36	776	30

Les CV obtenus lors de deux essais AGLAE et BIPEA sont comparables, voir inférieurs pour certains composés, à ceux obtenus au cours de l'essai PT-WFD. Bien que les résultats ne soient pas présentés dans le présent rapport, les scores Z obtenus par les laboratoires ayant participé à la CIL PT-WFD sont comparables à ceux des laboratoires ayant participé aux CILs AGLAE et BIPEA. Ces éléments confirment que :

- la maîtrise de l'analyse de certains HAP dans des matrices complexes est encore peu aboutie et harmonisée au sein de la population des laboratoires ;
- le niveau de maîtrise des laboratoires opérant pour la surveillance des milieux aquatiques en France est identique à ceux de leurs homologues européens.

## 9. CONCLUSIONS

A l'issue de cet exercice, les éléments et enseignements qui peuvent être mis en avant sont les suivants :

- Cet exercice conforte l'avantage à recourir à des valeurs assignées et à des critères d'évaluation indépendants des résultats des participants afin d'évaluer les biais systématiques.

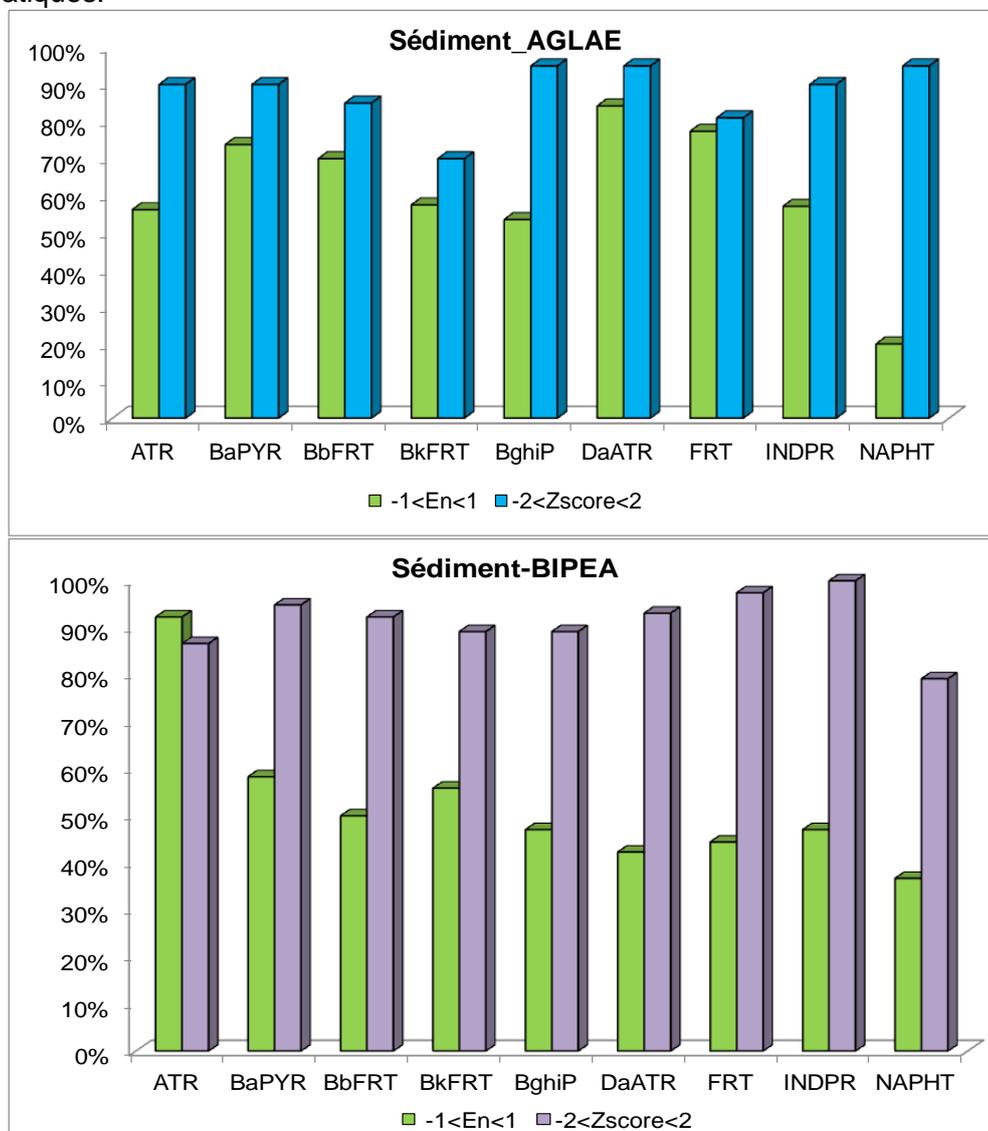


Figure 16 : Comparaison de l'évaluation de l'aptitude par l'approche du nombre En et du score Z dans les matériaux d'essai sédiment de la CIL Aglae (a) BIPEA(b)

La figure présente pour chacun des paramètres de l'étude, et chacun des estimateurs de la performance utilisés, le % de laboratoires répondant aux critères d'aptitude.

Au travers de la Figure 16, l'illustration est faite que lorsqu'une valeur de référence est assignée à une CIL, l'évaluation de la performance devient plus objective dans le sens où elle ne se réfère plus à une valeur dépendante des résultats des participants, mais à une valeur externe indépendante et traçable, capable donc de détecter d'éventuels biais, mais également, de pouvoir évaluer l'estimation des incertitudes faite par les participants. Associée à des incertitudes - qui sont généralement plus faibles par rapport aux incertitudes de la valeur consensuelle - elle permet de mettre en œuvre des estimateurs de la performance plus discriminants.

- Cet exercice conforte le recours aux solutions de référence comme outil de démonstration de l'évaluation de l'aptitude des participants bien qu'aucune corrélation entre la maîtrise de l'analyse de la solution de référence et celle du sédiment n'est pu être mise en évidence.
- Cet exercice permet de démontrer l'intérêt des MRC comme outil de qualité de la donnée.
- Le manque d'aptitude de certains laboratoires à déterminer les HAP dans la solution de référence ou le matériau à matrice peut être noté;
- Le niveau de maîtrise des laboratoires opérant pour la surveillance des milieux aquatiques en France est identique à ceux de leurs homologues européens
- Sur la base des réponses fournies par les laboratoires grâce au questionnaire envoyé, il n'a pas été possible de trouver de facteurs explicatifs techniques permettant de comprendre ces observations ; plus précisément en raison d'incertitude de mesure maximisée empêchant toute évaluation « réelle » de la qualité « exactitude » des mesures
- Comme cela a été souligné au travers du présent document, certaines interrogations demeurent sur l'estimation des incertitudes de mesure. Ceci légitime la poursuite des travaux sur l'estimation des sources d'incertitudes;
- Les incertitudes de mesures lorsqu'elles sont restituées par les laboratoires peuvent atteindre 70% pour certains paramètres. La question de leur compatibilité par rapport aux besoins de l'évaluation des tendances, telle qu'exigée par la Directive Loi cadre sur l'Eau, par les opérateurs de la surveillance peut être posée.

## **BIBLIOGRAPHIE**

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

DIS 13528 : 2013 Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaisons interlaboratoires

NF ISO 5725 -2 :1994 Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure. Partie 4 : méthodes de base pour la détermination de la justesse d'une méthode de mesure normalisée.

NF EN ISO/CEI 17043 : 2010 Évaluation de la conformité Exigences générales concernant les essais d'aptitude.

ISO/TS 20612:2007 Qualité de l'eau - Comparaisons interlaboratoires pour des essais de compétence des laboratoires de chimie analytique

Lardy-Fontan S., Guigues N., Lalere B. – Plan d'action 2013-2015 pour le déploiement du schéma de traçabilité métrologique appliqué à la surveillance des milieux aquatiques. Rapport AQUAREF 2012 – 28 pages.

P. Fiscaro, B. Lalere, J. Cabillic, S. Lardy-Fontan, F. Gantois, R. Champion, N. Guigues, G. Labarraque – Comparabilité et qualité des données : proposition d'une stratégie pour assurer la traçabilité métrologique des mesures et répondre aux exigences de la DCE par matériaux de référence certifiés (MRC) et essais inter laboratoires (EIL) – Rapport AQUAREF 2011 – 55 pages.

M. Désenfant, S. Amarouche Evaluation d'aptitude par comparaisons interlaboratoires. 13e Congrès de Métrologie (<http://www.lne.fr/publications/13e-congres-metrologie/actes/118-desenfant-evaluation-aptitude-comparaisonsinterlaboratoires.pdf>)

Lardy-Fontan, M. Desenfant V., B. Lepot, Le Diuron, B. Lalere, E. Alasonati, A. Rincel, P. Fiscaro– Outils pour le renforcement de la traçabilité métrologique dans les programmes de surveillance des milieux aquatiques. – Rapport AQUAREF 2014 – 72 p

## **ANNEXE 1: DESCRIPTION DES TRAITEMENTS STATISTIQUES SUITE AUX RESULTATS DES ESSAIS D'APTITUDE**

Au cours de cet exercice, un travail méthodologique a été mis en œuvre afin d'exposer et anticiper les futures évolutions normatives de la norme ISO 13528. Ces travaux ont porté sur :

- différentes méthodes d'attribution de la valeur assignée de l'essai d'aptitude
- différentes statistiques de performances de l'essai d'aptitude.

Pour des informations plus détaillées, le lecteur est invité à se référer aux référentiels suivants :

- ISO 5725-2 : 1994 Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure. Partie 2 : méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée.
- NF ISO 13528 : 2005. « Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaisons inter laboratoires ».
- ISO/TS 20612 : 2007 «Qualité de l'eau - Comparaisons inter laboratoires pour des essais de compétence des laboratoires de chimie analytique ».

Les principes et détails des méthodes/outils mis en œuvre dans le présent travail sont brièvement présentés ci-dessous.

### **DETERMINATION DE LA VALEUR ASSIGNEE**

La valeur assignée à un essai d'aptitude peut être soit indépendante de l'essai, soit établie à partir des résultats des laboratoires participants (valeur consensuelle).

Dans le présent travail, les évaluations ont été conduites en considérant la valeur assignée comme :

- la valeur de référence du MR indépendante des résultats des participants (X ref),
- une valeur estimée à partir des résultats des participants (valeur consensuelle): moyenne, médiane, moyenne Hampel, moyenne robuste algorithme A.

### **STATISTIQUES DE PERFORMANCE**

La figure ci-dessous présente une vision synthétique des différents scores de performance reconnus (ISO 13528) comme pouvant être mis en œuvre pour l'évaluation de l'aptitude d'un laboratoire au travers d'une CIL. La figure met également en avant leurs conditions de mises en œuvre.

Stat Perf.	x	u <sub>x</sub>	X		u <sub>x</sub>	σ̂
			En dehors	Issue		
D	✓		☺	☺		
D%	✓		☺	☺		
Rang	✓					
z-score	✓		☺	☺		✓
E <sub>n</sub>	✓	✓	☺		✓	
z'-score	✓		☺		✓	✓
zeta-score	✓	✓	☺	☹	✓	
Ez-score	✓	✓ *	☺		✓	✓ *

\* Signifiant l'un ou l'autre

**Principales statistiques de performances pouvant être mises en œuvre pour l'évaluation de l'aptitude selon la norme ISO 13528.**

Le z score et le nombre En sont les deux scores de performance les plus couramment rencontrés. Une description plus précise de certains de ces scores est présentée dans la suite de ce paragraphe.

➤ Scores z :

- A partir des données de l'essai

$$z = \frac{(x - X)}{\hat{\sigma}}$$

où

σ̂ est l'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude tel que σ̂ est égal à s\*

x Résultat du mesurage

X Valeur assignée pour l'évaluation de l'aptitude

Interprétation : lorsqu'un participant fournit un résultat donnant lieu à un score z supérieur à 3,0 ou inférieur à - 3,0, le résultat doit être considéré comme donnant un «signal d'action». De même, un score z supérieur à 2,0 et inférieur à - 2,0 doit être considéré comme donnant un «signal d'avertissement». La présence d'un seul «signal d'action» ou de plusieurs «signaux d'avertissement» dans deux cycles successifs doit être considérée comme la preuve d'une anomalie nécessitant des recherches.

- Méthode par perception

$$z = \frac{x - X}{\frac{VT}{2}}$$

Où

x Résultat du mesurage

X Valeur assignée pour l'évaluation de l'aptitude

VT = Valeur de Tolérance avec VT=2\*SDPA (SDPA = écart type d'aptitude)

L'évaluation de l'aptitude s'effectue au travers de l'attribution d'un score d'aptitude à partir de la valeur assignée à l'essai et de la moitié de la valeur de tolérance. La valeur de tolérance correspond à deux fois l'écart type d'aptitude ( $VT = 2 \cdot SDPA$ ). Il existe plusieurs possibilités pour déterminer le SDPA. Dans le présent exercice, et sur la base d'échanges avec BIPEA, cette valeur a été fixée, avant l'essai, comme étant égale à 20%.

➤ Score Zeta :

$$\zeta = (x - X) / \sqrt{u_x^2 + u_X^2}$$

x Résultat du mesurage

X Valeur assignée

$u_x$  est l'incertitude type du résultat x du laboratoire, estimée par le laboratoire lui-même,  
 $u_X$  l'incertitude type de la valeur assignée X.

L'évaluation du score Zeta s'effectue de la même manière que le score Z. Le score Zeta est influencé par l'incertitude de mesure du laboratoire. Par conséquent le score Zeta n'est pas l'estimateur de performance le plus pertinent pour évaluer l'aptitude. Le score Zeta est approprié pour vérifier la plausibilité de l'incertitude estimée par le laboratoire au regard de son écart à la valeur assignée. Si le résultat du score Z est compris dans les limites de tolérance ( $|z| < 2$ ) et que le résultat du score Zeta est à l'extérieur ( $|\xi| > 2$ ), alors cela signifie que l'incertitude de mesure du laboratoire est sous-estimée. Si le z-score est en dehors des limites de tolérance ( $|z| > 2$ ) et que la valeur absolue du score Zeta est inférieure à deux ( $|\xi| < 2$ ), alors cela signifie que les exigences de l'essai d'aptitude étaient plus fortes par rapport à l'incertitude de mesure indiquée par le laboratoire.

➤ Nombre En Ecart normalisé :

$$E_n = \frac{x - X}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}}$$

x Résultat du mesurage

X Valeur assignée

$U_{ref}$  est l'incertitude élargie de X;

$U_{lab}$  est l'incertitude élargie du résultat x d'un participant.

Cette formule est adaptée quand X est déterminée indépendamment des résultats x de la CIL.

Contrairement aux valeurs critiques 2,0 et 3,0 utilisées avec les scores Z, il est courant d'utiliser une valeur critique de 1,0 avec les nombres  $E_n$ , parce que les nombres  $E_n$  sont calculés à partir d'incertitudes élargies au dénominateur au lieu d'écart-types.

Une valeur de  $|E_n| < 1$  fournit une preuve objective que l'estimation de l'incertitude est cohérente avec le résultat x annoncé.

**ANNEXE 2: SCORES E<sub>N</sub> OBTENUS PAR LES LABORATOIRES A L'ESSAI BIPEA : SOLUTION DE CONTROLE QUALITE ET SEDIMENT**

Laboratoire	ATR		BaPYR		BbFRT		BghiP		BkFRT		DaATR		FRT		INDPR		NAPHT	
	M1	M2	M1	M2	M1	M2	M1	M2	M1	M2	M <sub>1</sub>	M2	M1	M2	M1	M2	M1	M2
1036	0.23	0.10	0.67	0.65	-0.48	-0.47	0.01	-0.10	-0.13	-0.13	-0.12	-0.28	0.30	0.40	0.41	0.08	0.41	0.20
1090	-0.32	-0.09	0.87	1.18	-0.17	0.05	-0.02	0.24	-0.35	-0.07	-0.12	0.02	0.01	0.29	0.30	0.55	0.01	0.25
1109	<LQ	<LQ	0.19	0.26	0.29	0.44	0.16	0.27	1.02	1.11	-0.19	-0.18	0.24	0.30	-0.33	-0.25	-1.21	-1.17
1179	0.07	-0.01	-0.03	-0.02	0.09	0.09	-2.24	-2.19	-0.41	-0.33	-1.46	-1.33	0.75	0.68	-1.29	-1.07	0.82	0.72
1434	0.69	0.90	1.47	1.32	0.34	1.21	0.62	-1.75	-0.77	1.90	0.31	0.01	1.21	1.80	1.27	0.49	0.89	1.09
1744	-1.13	-1.13	-1.48	-1.48	-1.37	-1.33	-0.58	-0.47	-1.25	-1.20	-0.92	-0.89	-0.94	-0.88	-1.29	-1.23	-0.96	-0.92
2102	0.28	0.30	1.03	1.02	0.47	0.48	0.77	0.81	0.59	0.59	0.53	0.60	0.54	0.58	0.88	0.93	1.19	1.33
2855	<LQ	<LQ	0.74	-0.16	-1.51	-2.13	-0.58	-1.27	0.48	0.54	-0.17	<LQ	<LQ	<LQ	-0.28	-0.74	<LQ	<LQ
2952	0.71	0.78	0.49	0.48	0.01	0.02	0.47	0.44	0.18	0.12	0.50	0.67	0.44	0.43	0.11	0.14	0.81	0.76
3492	-1.09	-0.90	-0.66	-1.15	-2.26	-2.51	-2.70	-2.25	-2.86	-3.68	-0.90	-0.93	-0.41	-0.58	-2.01	-1.80	7.13	7.22
3646	NR	NR	0.65	0.64	0.11	0.15	NR	NR	NR	NR	NR	NR	0.41	0.49	NR	NR	NR	NR
3707	-3.22	-3.24	-6.69	-6.64	-6.45	-6.40	-4.38	-4.55	-10.29	-10.10	-3.21	-3.29	-6.53	-6.62	-5.37	-5.51	-2.95	-2.88
3910	-2.06	-1.90	0.66	0.68	-0.63	-0.68	-0.01	-0.07	-0.50	-0.44	0.24	-0.18	-1.97	-1.99	-0.07	0.05	-0.13	0.02
4459	0.38	0.33	0.80	0.73	0.27	0.25	0.35	0.33	0.19	0.16	0.32	0.29	0.53	0.49	0.63	0.69	0.33	0.29
4726	-2.32	-2.16	-1.83	-2.08	-4.41	-3.72	0.54	0.46	-3.07	-3.64	-1.36	-1.03	-2.15	-2.06	0.19	0.22	0.13	0.24

Dossier P137658 - Document DMSI/07 - page 55/92

Laboratoire	ATR		BaPYR		BbFRT		BghiP		BkFRT		DaATR		FRT		INDPR		NAPHT	
	M1	M2	M <sub>1</sub>	M2	M1	M2	M1	M2	M1	M2								
1036	<LQ	<LQ	-0.60	-0.19	-1.18	-0.87	-0.89	-0.70	-1.37	-0.87	<LQ	<LQ	-1.18	-0.81	-1.47	-1.39	<LQ	<LQ
1090	-0.64	-0.03	-0.38	-0.30	-0.60	-0.53	-0.42	-0.57	-0.48	-0.43	-0.89	-0.59	-0.66	-0.53	-0.29	-0.32	-1.60	-0.02
1109	-0.12	-0.08	-0.45	-0.59	-1.47	-1.68	-1.52	-1.70	-0.35	-0.67	-0.71	-0.74	-1.81	-1.81	0.04	0.05	-2.73	-2.56
1179	-1.28	-2.86	-2.25	-4.44	-1.81	-4.24	-3.50	-4.71	-2.22	-4.46	-2.15	-3.08	-1.40	-4.12	-3.23	-4.64	-1.96	-3.02
1250	<LQ	<LQ	-1.29	-1.03	0.13	0.26	-1.63	-1.63	-1.25	-0.54	<LQ	<LQ	-0.99	-0.63	-1.60	-1.60	2.27	2.28
1434	0.50	0.59	0.85	1.39	-2.60	-2.67	-3.85	-3.90	1.55	2.35	-1.99	-2.24	-2.50	-2.38	-2.44	-2.40	0.04	-0.02
1744	0.38	0.40	-1.75	-1.52	-1.57	-1.34	-2.33	-2.47	-1.58	-1.33	-1.25	-1.15	-1.74	-1.46	-2.35	-2.23	<LQ	<LQ
1865	0.54	0.50	-2.04	-1.63	0.93	1.26	-1.26	-1.80	-0.29	-0.16	-0.38	-0.84	-1.19	-1.04	-1.45	-1.86	-2.01	-2.03
2102	-0.48	-0.89	0.06	-0.03	0.37	0.15	0.40	0.39	0.10	-0.09	1.52	1.36	-0.34	-0.31	0.21	-0.06	<LQ	-0.81
2855	<LQ	<LQ	-1.10	-0.65	-0.25	-0.62	-0.45	-0.95	1.83	2.09	<LQ	<LQ	-0.65	-1.13	-0.13	-0.39	<LQ	<LQ
2952	0.53	0.50	-0.93	-0.82	-0.05	-0.21	-1.28	-1.27	-0.76	-0.64	0.26	0.45	-1.11	-1.17	-1.20	-1.28	-0.68	-0.92
3313	-0.76	-0.13	-1.11	-0.69	-0.38	-0.18	-0.44	-0.48	-0.75	-0.44	2.10	1.77	-0.71	-0.16	-0.84	-0.14	<LQ	-0.38
3492	<LQ	<LQ	-0.34	-0.06	-1.19	-1.73	-0.69	-0.66	-0.65	-1.19	<LQ	<LQ	0.26	-0.92	-2.31	-1.97	<LQ	<LQ
3560	-0.26	0.06	-2.94	-1.81	-1.30	-0.36	-2.61	-2.16	-2.67	-1.95	-1.57	-1.10	-2.27	-1.14	-2.92	-2.38	-0.88	-0.37
3646	NR	NR	-2.16	-1.92	-1.39	-0.99	NR	NR	NR	NR	NR	NR	-1.43	-1.12	NR	NR	NR	NR
3910	0.08	0.07	-0.92	-0.45	-1.10	-1.14	-1.64	-1.68	-1.42	-1.48	0.22	0.15	-1.82	-1.75	-0.98	-0.27	-1.70	-1.69
4459	0.25	0.03	0.02	-0.78	0.52	0.00	0.67	0.15	0.30	-0.28	1.49	-0.17	0.46	-0.28	0.20	0.70	-1.01	-1.03
4726	-0.47	-0.46	-0.35	-0.50	-1.35	-1.14	0.72	0.37	0.59	0.63	-1.34	-1.08	-0.45	-0.50	-0.01	-0.60	-2.65	-2.60



## ANNEXE 4 : INCERTITUDES DES MATERIAUX D'ESSAIS DES COMPARAISONS INTERLABORATOIRES AGLAE BIPEA

1- Matériau d'essai : solution de contrôle qualité

BUDGET INCERTITUDES		
	Composantes U	Contribution (%)
<b>PRISES EN COMPTE</b>	Fidélité	59-97
	Préparation échantillons (masses)	0,01-0,5
	Préparation étalons	1,4-19
	Modèle étalonnage	1,5-31
	Densité	<0,1
<b>NON PRISES EN COMPTE</b>	Justesse	Justesse vérifiée sur MRC
	Homogénéité/stabilité	pas d'inhomogénéité ni instabilité mises en évidence

2- Matériau d'essai : sédiment CIL AGLAE

BUDGET INCERTITUDES		
	Composantes U	Contribution (%)
<b>PRISES EN COMPTE</b>	Fidélité	76-97
	Préparation échantillons (masses)	0,02-2
	Préparation étalons	1,2-11,08
	Modèle étalonnage	1,0-18,4
	Extrait sec	<0,1
<b>NON PRISES EN COMPTE</b>	Justesse	Justesse vérifiée sur MRC
	Homogénéité/stabilité	pas d'inhomogénéité ni instabilité mises en évidence

3- Matériau d'essai : sédiment CIL BIPEA

BUDGET INCERTITUDES		
	Composantes U	Contribution (%)
<b>PRISES EN COMPTE</b>	Fidélité	91-98
	Préparation échantillons (masses)	0,4-1,6
	Préparation étalons	1,5-5,8
	Modèle étalonnage	0,2-1,7
	Extrait sec	<0,1
<b>NON PRISES EN COMPTE</b>	Justesse	Justesse vérifiée sur MRC
	Homogénéité/stabilité	pas d'inhomogénéité ni instabilité mises en évidence

## **PARTIE 2 : COMPARAISONS INTERLABORATOIRES SUR LES ORGANOETAINS DANS LES EAUX**

**E. ALASONATI, A. RINCEL, P. FISICARO,  
Avec la collaboration de E. ZIEGLER (BIPEA), P. GUARINI (AGLAE)**

## **1. PRESENTATION DES ESSAIS INTERLABORATOIRES ORGANOETAINS**

Deux comparaisons interlaboratoires portant sur les organoétains dans les eaux naturelles, organisées par les deux OCIL français AGLAE et BIPEA, en collaboration avec le LNE, ont eu lieu en mars 2015. Les CIL se sont déroulées conformément aux pratiques habituellement mises en œuvre pour répondre à la demande des laboratoires adhérents. De plus, un lot supplémentaire d'échantillons a été préparé par les OCIL en visant un niveau de concentration de 10 ng/L, afin de se rapprocher des limites de qualité imposées par la directive cadre sur l'eau pour le tributylétain (0,2 ng/L organocation). Le LNE a donné les valeurs de référence pour les composés monobutylétain cation (MBT), dibutylétain cation (DBT) et tributylétain cation (TBT) dans les quatre matériaux d'essai préparés par AGLAE et BIPEA. Les matériaux d'essai distribués aux participants dans les deux circuits sont décrits aux paragraphes 1.1 et 1.2.

Le LNE a préparé une solution multi-étalons de référence contenant les composés MBT, DBT, TBT et tétrabutylétain (TTBT), destinée à l'évaluation des performances analytiques des laboratoires (paragraphe 1.3). Chaque laboratoire a préparé un point de contrôle à partir de la solution étalon de référence LNE, et le LNE a assigné une valeur de référence aux composés MBT, DBT, TBT et TTBT dans le point de contrôle.

### **1.1 DESCRIPTION DES MATERIAUX D'ESSAIS ENVOYES PAR AGLAE (EIL 15M23A.1)**

Chacun des laboratoires participant à l'essai a reçu :

- Un lot de deux échantillons de 1 litre d'une eau de rivière tamisée à 2 mm et dopée par des solutions mono-élémentaires à une concentration de l'ordre de 60-70 ng/L (Tableau 10, **Lot 1**)
- Un lot de deux échantillons de 1 litre d'une eau de rivière tamisée à 2 mm et dopée par des solutions mono-élémentaires à une concentration de l'ordre de 10 ng/L (Tableau 10, **Lot 2**)
- Une solution multi-étalons de référence LNE contenant les composés butylétain (paragraphe 1.4, Tableau 12, **Lot 3**).

Les échantillons ont été conditionnés dans du verre blanc sous pochette opaque et emballés de manière adéquate pour assurer une température inférieure à 10°C. La solution étalon de référence LNE a été expédiée à AGLAE dans une glacière isotherme contenant des accumulateurs de froid. AGLAE a ajouté la solution étalon dans les colis destinés aux laboratoires.

La stabilité des matériaux est vérifiée par l'étude de la répartition des résultats des participants en fonction des dates de début de traitement des échantillons déclarées. L'homogénéité des lots préparés a été évaluée à travers l'étude des écarts entre flacons observés par les participants. Pour compléter ces évaluations, un contrôle mené par un laboratoire prestataire d'analyses a été réalisé pour les paramètres mis en œuvre sur le lot 1. La stabilité du lot 2 n'a pas été évaluée. Les matériaux présentaient les qualités suffisantes en termes de stabilité et d'homogénéité pour être employés lors d'un essai interlaboratoires, hormis pour le TTBT du lot 1 pour lequel une instabilité rédhibitoire a été détectée. Ce paramètre a été écarté de l'essai.

Les valeurs nominales des matériaux d'essai envoyés aux laboratoires (valeurs ciblées par le dopage) sont présentées dans le Tableau 10. La concentration initiale dans la matrice a été analysée par le LNE et par le laboratoire prestataire d'analyses : les

résultats ici présentés sont la moyenne des deux évaluations (Tableau 10). Les concentrations initiales représentent 1 à 5% du dopage pour le lot 1 et 6 à 36% du dopage visé pour le lot 2.

**Tableau 10: Matériaux d'essai envoyés aux laboratoires pour l'essai butylétains – Circuit AGLAE**

Flacons	Matrice	Quantité	Analytes	Valeur ciblée par le dopage et incertitude (ng/L organocation; $k=2$ )		Concentration initiale dans la matrice (ng/L organocation)
2 flacons – Lot 1	eau de surface	Environ 1 L	MBT	78,2	4,4	4
			DBT	60,3	4,8	<2 - 4
			TBT	69,9	5,6	0,7
			TTBT <sup>(*)</sup>	-	-	-
			TPhT	75,2	5,7	<2
2 flacons – Lot 2	eau de surface	Environ 1 L	MBT	14,0	1,8	4
			DBT	11,0	1,6	<2 - 4
			TBT	11,0	1,7	0,7
			TTBT	11,0	1,8	<2

<sup>(\*)</sup> Paramètre écarté

## 1.2 DESCRIPTION DES MATERIAUX D'ESSAIS ENVOYES PAR LE BIPEA (CIRCUIT 37D)

Chacun des laboratoires participant à l'essai a reçu :

- Un Lot de un échantillon de 1 litre d'une eau de rivière (tamisée à 0,5 mm) dopée par des solutions mono-élémentaires à une concentration de l'ordre de 50 ng/L (Tableau 11, **Lot 1**)
- Un Lot de deux échantillons de 1 litre d'une eau de rivière (tamisée à 0,5 mm) dopée par des solutions mono-élémentaires à une concentration de l'ordre de 10 ng/L (Tableau 11, **Lot 2**)
- Une solution multi-étalons de référence LNE contenant les composés butylétains (paragraphe 1.4, Tableau 12, **Lot 3**).

Les échantillons ont été conditionnés dans des flacons en verre ambré et envoyés non réfrigérés. La solution étalon de référence LNE a été expédiée au BIPEA dans une glacière isotherme contenant des accumulateurs de froid. BIPEA a ajouté la solution étalon dans les colis destinés aux laboratoires.

La stabilité des matériaux d'essai à niveau bas et niveau haut n'ont pas été vérifiées.

Les valeurs nominales des matériaux d'essai envoyés aux laboratoires (valeurs ciblées par le dopage) sont présentées dans le Tableau 11. La concentration initiale de MBT, DBT et TBT dans la matrice (l'eau de surface non-dopée) a été analysée par le LNE et montre des valeurs très élevées pour MBT et DBT : une contamination de l'eau brute de départ est à soupçonner (voir aussi le paragraphe 2.2).

**Tableau 11: Matériaux d'essai envoyés aux laboratoires pour l'essai butylétains – Circuit BIPEA**

Flacons	Matrice	Quantité	Analytes	Valeur ciblée par le dopage et incertitude (ng/L organocation; $k=2$ )		Concentration initiale dans la matrice (ng/L organocation)
1 flacon – Lot 1	eau de surface	Environ 1 L	MBT	50	-	40
			DBT	54	-	50
			TBT	44	-	0,6
			TPhT	64	-	-
2 flacons – Lot 2	eau de surface	Environ 1 L	MBT	14	-	40
			DBT	15	-	50
			TBT	12	-	0,6
			TPhT	18	-	-

### 1.3 SOLUTION MULTI-ETALONS DE REFERENCE LNE

Une solution multi-étalons de référence a été produite par le LNE à une teneur d'environ 100 µg/L (en organocation) de MBT, DBT, TBT et TTBT dans un mélange acide acétique/méthanol 3:1 (v:v) (Tableau 12). La solution a été répartie dans des flacons en verre ambré de 2 mL, par unités de 1,5 mL. Le dosage a été effectué par méthode primaire<sup>9</sup> en utilisant la dilution isotopique double (DID) couplée à l'analyse par GC-ICPMS (procédure en ANNEXE 5). La stabilité et l'homogénéité de la solution étalon de référence ont été vérifiées pendant la durée de l'essai : aucune inhomogénéité ou instabilité n'a été observée.

**Tableau 12 : Solution multi-étalons de référence envoyée aux laboratoires pour l'essai butylétains**

Flacons	Matrice	Quantité	Analytes	Valeur de référence et incertitude (ng/L organocation; $k=2$ )	
1 flacon – Lot 3	Acide acétique/méthanol 3 :1 (v:v)	Environ 1,5 mL	MBT	113	16
			DBT	111	9
			TBT	122	17
			TTBT	116	10

<sup>9</sup> Méthode de mesure primaire : procédure de mesure de référence utilisée pour obtenir un résultat de mesure sans relation avec un étalon d'une grandeur de même nature (ISO/CEI GUIDE 99:2007).

**La solution multi-étalons de référence a été utilisée par les laboratoires pour la préparation du point de contrôle (deux répétitions) en utilisant un protocole commun :**

- 1) Stocker le flacon contenant la solution étalon de référence au congélateur après réception et jusqu'à l'analyse (de préférence à  $-20^{\circ}\text{C}$ ).
- 2) Sortir le flacon du congélateur environ 2 heures avant de procéder au traitement, afin de ramener la solution à température ambiante.
- 3) Bien agiter le flacon en effectuant une dizaine d'opérations de retournement pour homogénéiser son contenu.
- 4) Procéder immédiatement à la préparation de la première dilution :
  - prélever 500  $\mu\text{L}$  de solution étalon de référence du flacon à l'aide d'un matériel sous contrôle métrologique de type micro-seringue en verre ou pipette en verre de classe A ;
  - introduire les 500  $\mu\text{L}$  de solution étalon de référence dans une fiole jaugée de 1L contenant de préférence de l'eau d'Evian issue de bouteilles en verre ou alternativement de l'eau de distribution publique ;
  - compléter jusqu'au trait de jauge ;
  - homogénéiser pendant 30 minutes. Dans la mesure du possible éviter l'agitation magnétique et préférer l'agitation sur table rotative.
- 5) Procéder à l'identique pour préparer la seconde dilution.
- 6) Analyser l'eau avec les techniques classiques.
- 7) Rendre les résultats du dosage de l'eau en organocation, avec une incertitude de mesure associée ( $k=2$ ).

## **2. VALEURS DE REFERENCE LNE**

Le LNE a assigné la valeur de référence pour les composés MBT, DBT et TBT dans les quatre matériaux d'essai préparés par AGLAE et BIPEA. Le dosage a été effectué par méthode primaire en utilisant le couplage DID-GC-ICPMS (procédure en ANNEXE 5). Les échantillons envoyés par AGLAE et BIPEA ont été analysés dès réception, dans un délai de temps ne dépassant pas les 14 jours. Les blancs matrice (l'eau de surface brute non-dopée) ont été quantifiés par la méthode de référence car sensiblement différents des blancs analytiques (Tableau 11 et Tableau 12). Pour chacune des méthodes employées, l'incertitude finale est établie en regard du guide pour l'expression des incertitudes de mesure, GUM (JCGM 104 :2009). Le facteur d'élargissement est pris égal à 2 ( $k = 2$ ).

### **2.1 VALEURS DE REFERENCE DANS LES MATERIAUX D'ESSAIS AGLAE**

Les valeurs de référence LNE pour le TBT et le DBT dans le Lot 1 et 2 sont parfois très proches des valeurs ciblées par le dopage ou parfois inférieures. Par contre le MBT mesuré se démarque pour être toujours inférieur à la moitié du dopage initialement prévu.

Les incertitudes relatives élargies varient entre 11 et 17%. Compte tenu de la nature des matériaux et des faibles teneurs des molécules à doser, ces incertitudes sont considérées comme étant satisfaisantes.

Tableau 13 : valeurs de référence matériaux d'essais AGLAE

Lot	MBT (ng cation/L)		DBT (ng cation/L)		TBT (ng cation/L)	
	$x_{LNE}$	$U(k=2)$	$x_{LNE}$	$U(k=2)$	$x_{LNE}$	$U(k=2)$
1	30,1	3,2	51,5	6,2	69,6	8,3
2	5,8	0,8	11,1	1,4	7,1	1,2

## 2.2 VALEURS DE REFERENCE DANS LES MATERIAUX D'ESSAIS BIPEA

Les valeurs de référence LNE dans le Lot 1 sont cohérentes avec les valeurs ciblées par le dopage. Dans le Lot 2 seulement le TBT (18,2 ng/L) correspond aux valeurs attendues, alors que la teneur en MBT et DBT est similaire au Lot 1, avec respectivement 34,1 et 56,5 ng/L. Bien que l'eau superficielle de départ soit issue du même prélèvement et que les trois organoétains soient contenus dans une même solution et donc dopées simultanément, une variation dans l'eau brute de départ ou une contamination du second lot lors la préparation des matériaux d'essais sont à soupçonner.

Les incertitudes relatives élargies varient entre 10% et 23%. Compte tenu de la nature des matériaux et des faibles teneurs des molécules à doser, ces incertitudes sont considérées comme étant satisfaisantes.

Tableau 14 : Valeurs de référence matériaux d'essais BIPEA

LOT	MBT (ng cation/L)		DBT (ng cation/L)		TBT (ng cation/L)	
	$x_{LNE}$	$U(k=2)$	$x_{LNE}$	$U(k=2)$	$x_{LNE}$	$U(k=2)$
1	35,5	7,2	55,6	5,5	51,3	8,5
2	34,1	7,8	56,5	9,7	18,2	2,4

## 2.3 VALEURS DE REFERENCE DANS LE POINT DE CONTRÔLE

Le LNE a assigné la valeur de référence pour les composés MBT, DBT, TBT et TTBT dans le point de contrôle. Le point de contrôle a été préparé à partir de la solution étalon LNE en utilisant le même protocole envoyé aux laboratoires. La valeur de référence du TTBT a été obtenue en effectuant le dosage de la molécule dans la solution à haute concentration et en calculant par dilution la fraction massique du TTBT dans le point de contrôle, car la dilution isotopique ne peut pas être appliquée au dosage de cette molécule, faute d'étalons enrichis en isotopie. L'incertitude de la dilution a été intégrée dans le calcul d'incertitude associé au dosage du TTBT.

Les incertitudes relatives élargies varient entre 9 et 18%. Compte tenu de la nature des matériaux et des faibles teneurs des molécules à doser, ces incertitudes sont considérées comme étant satisfaisantes.

Tableau 15 : Valeurs de référence du point de contrôle

LOT	MBT (ng cation/L)		DBT (ng cation/L)		TBT (ng cation/L)		TTBT (ng cation/L)	
	$x_{LNE}$	$U(k=2)$	$x_{LNE}$	$U(k=2)$	$x_{LNE}$	$U(k=2)$	$x_{LNE}$	$U(k=2)$
3	45,7	8,2	52,7	5,9	67,7	8,6	59,6	5,4

### **3. PRESENTATION DES RESULTATS ET DISCUSSION :** **CIRCUIT AGLAE**

Dix-huit laboratoires ont participé à l'essai, dont 16 ont rendu des valeurs pour le MBT, DBT et TBT sur les lots 1 et 2. Le laboratoire code 18 a rendu seulement les valeurs de DBT et TBT, et le laboratoire code 5 seulement les valeurs du TBT.

Concernant le dosage du point de contrôle, lot 3, 16 laboratoires ont rendu des valeurs pour le MBT, DBT et TBT et 14 ont rendu des valeurs pour le TTBT.

Une partie des valeurs rendues est inférieure à la limite de quantification (LOQ) de la méthode utilisée par les laboratoires, notamment dans le cas du dosage du niveau bas (Lot 2) : 39 à 50% des laboratoires ont dosé des concentrations inférieures à la LOQ. Aussi pour le dosage du TTBT dans le point de contrôle, 24% des laboratoires qui ont rendu des valeurs, annoncent des valeurs inférieures à la LOQ.

Les résultats de l'essai avec les incertitudes élargies sont représentés en Figure 17 (Lot 1), Figure 18 (Lot 2) et Figure 19 (Lot 3). La ligne rouge représente la valeur de référence LNE avec son incertitude élargie. Aucune donnée n'a été exclue, ni dans la représentation, ni dans le traitement des résultats qui suit aux paragraphes 3.1 et 3.2.

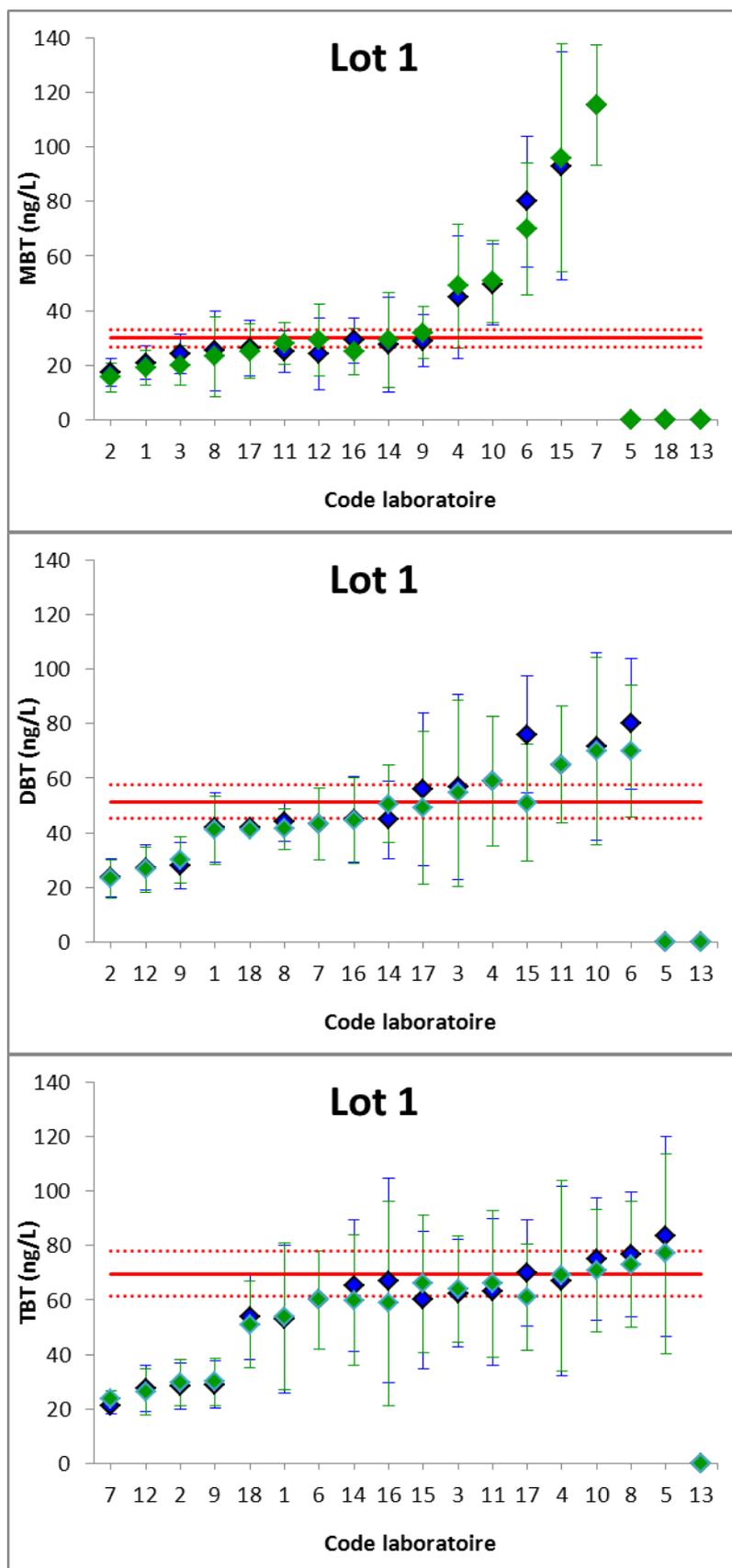


Figure 17 : Valeurs mesurées de mono-, di- et tri- butylétain cation dans le lot 1, par les laboratoires du circuit AGLAE. La ligne rouge représente la valeur de référence LNE avec son incertitude élargie.

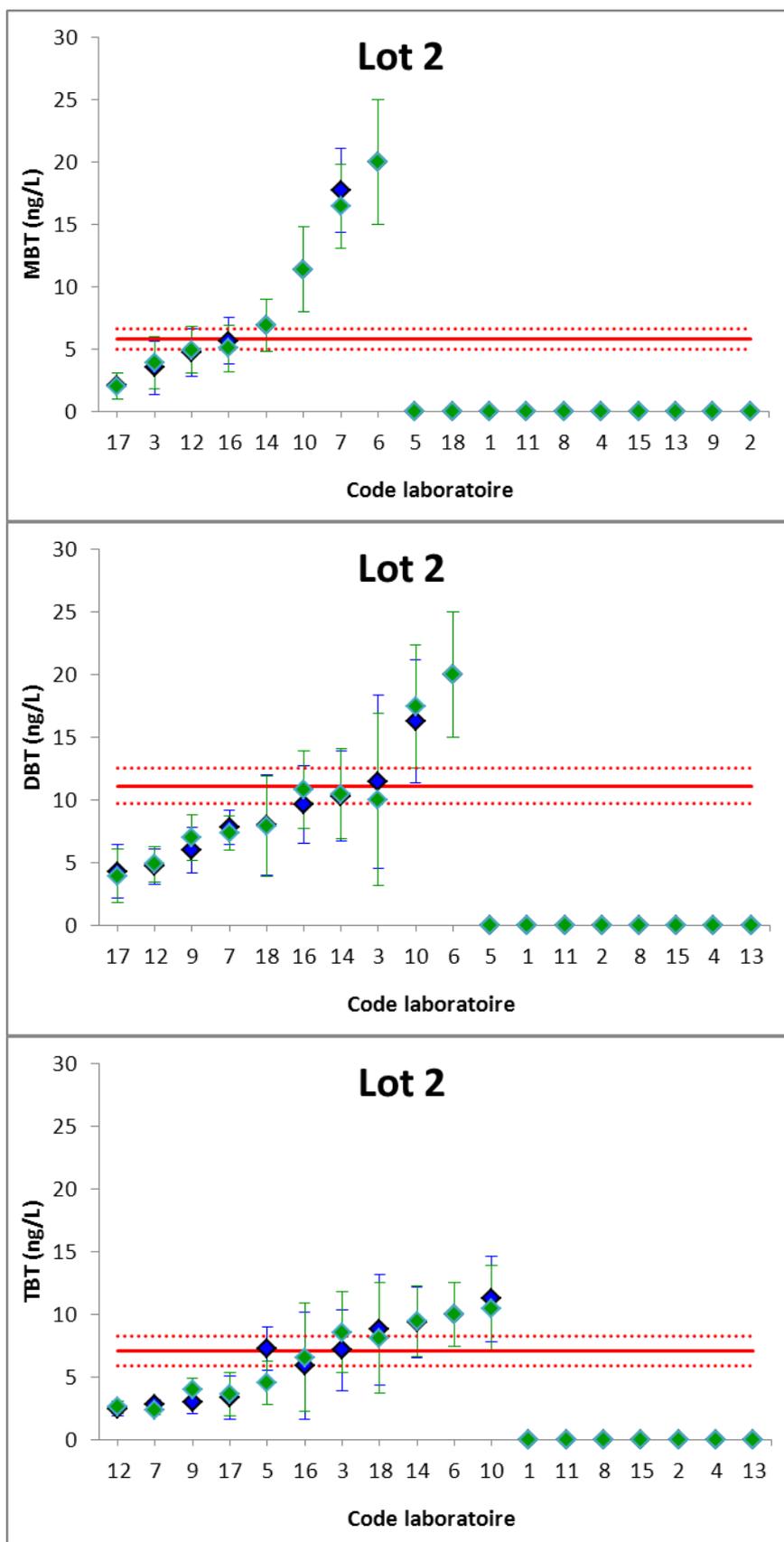
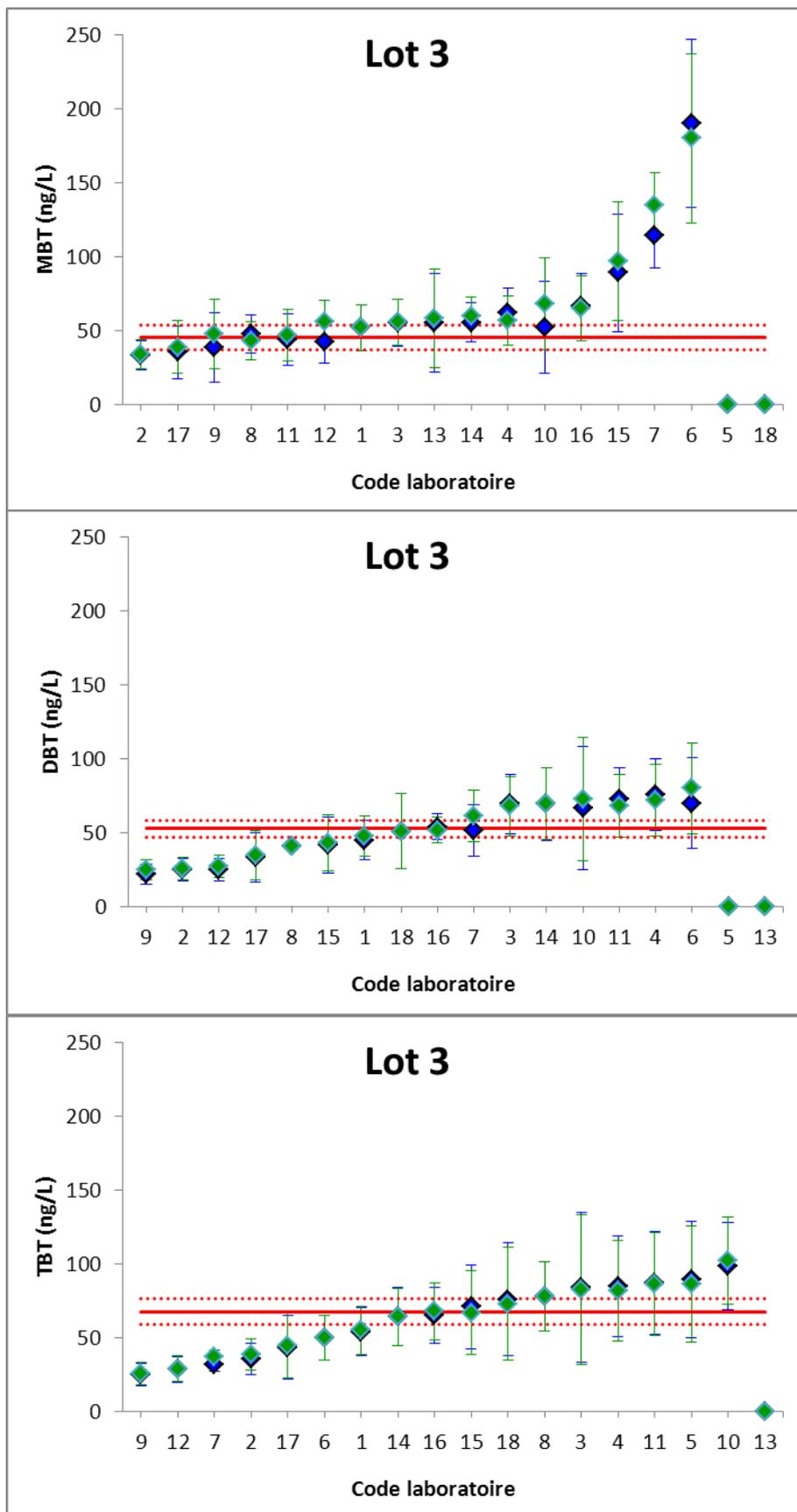


Figure 18 : Valeurs mesurées de mono-, di- et tri- butylétain cation dans le lot 2, par les laboratoires du circuit AGLAE. La ligne rouge représente la valeur de référence LNE avec son incertitude élargie.



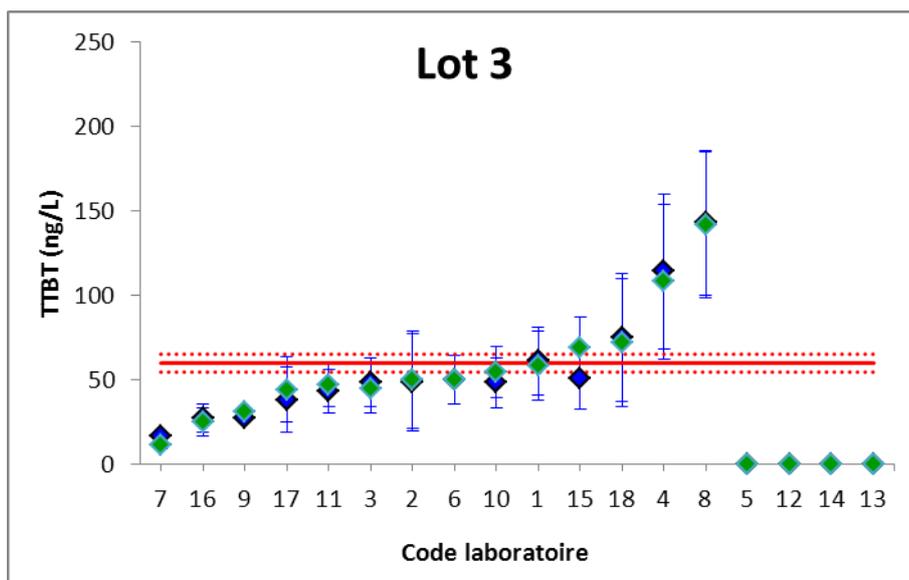


Figure 19 : Valeurs mesurées de mono-, di-, tri- et tétra- butylétain cation dans le lot 3, par les laboratoires du circuit AGLAE. La ligne rouge représente la valeur de référence LNE avec son incertitude élargie.

### 3.1 COMPARAISON AUX VALEURS DE REFERENCE LNE PAR UTILISATION DES ECARTS NORMALISES, $E_N$

Les valeurs individuelles,  $x$ , et les incertitudes élargies,  $U_{lab}$ , de l'ensemble des laboratoires ont été comparées aux valeurs de référence du LNE. Des écarts normalisés ont été calculés pour chaque molécule dans les trois lots, en utilisant l'équation suivante :

$$E_n = \frac{x - X}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}}$$

$x$  Résultat du mesurage

$X$  Valeur assignée

$U_{ref}$  est l'incertitude élargie de  $X$ ;

$U_{lab}$  est l'incertitude élargie du résultat  $x$  d'un participant.

Cette formule est adaptée quand  $X$  est déterminée indépendamment des résultats  $x$  de la CIL.

L'écart normalisé doit être  $\leq 1$  pour que les deux moyennes ne soient pas significativement différentes. Les valeurs individuelles qui sont significativement différentes de la valeur de référence ont été marquées en rouge dans les Tableaux 16, 17 et 18. Lorsque la valeur du dosage est inférieure à la LOQ, cela a été marqué dans les tableaux. Pour les laboratoires qui n'ont pas rendus l'incertitude associée aux résultats du mesurage, l'écart normalisé n'a pas pu être calculé (symbole «  $U$  » dans les tableaux).

Les résultats des analyses effectués sur le lot 1 montrent que, pour le DBT et TBT, 4 laboratoires trouvent des valeurs significativement différentes de celles des valeurs de référence LNE et ce nombre monte à 6 dans le cas du dosage de MBT (Tableau 16).

Au final, 44%, pour MBT, 31% pour DBT et 28% pour TBT des laboratoires ont rendu des valeurs soient inférieures à la LOQ, soient éloignées de la valeur de référence.

**Tableau 16 : Ecart normalisés EN entre les valeurs mesurées par les laboratoires et la valeur de référence – Lot 1 / AGLAE**

Code labo	Lot 1					
	MBT		DBT		TBT	
	A	B	A	B	A	B
1	1.288	1.698	0.677	0.762	0.926	0.857
2	2.062	2.572	2.965	3.033	3.451	3.277
3	0.394	0.803	0.154	0.093	0.184	0.139
4	0.656	0.765	0.307	0.307	0.093	0.021
5	-	-	-	-	0.366	0.212
6	2.061	1.878	1.150	0.845	0.484	0.484
7	3.849	3.847	0.860	0.862	5.458	5.122
8	0.571	0.907	0.500	0.719	0.288	0.146
9	0.062	0.098	2.251	1.967	3.377	3.235
10	1.277	1.325	0.902	0.843	0.222	0.052
11	0.486	0.180	0.605	0.605	0.249	0.130
12	0.759	0.108	2.356	2.464	3.582	3.781
13	< LOQ					
14	0.263	0.069	0.399	0.045	0.201	0.488
15	1.499	1.521	0.705	0.021	0.378	0.130
16	0.088	0.565	0.426	0.433	0.121	0.574
17	0.279	0.376	0.152	0.090	0.006	0.265
18	-	-	-	-	0.552	0.694

Les résultats des analyses effectuées sur le lot 2 montrent les limites de capacité de mesure des laboratoires d'analyses lorsque le niveau des concentrations est < 10 ng/L. Selon les molécules, entre 39% et 50% des laboratoires ont rendu des valeurs inférieures à la LOQ, et entre 25% et 35% sont éloignées de la valeur de référence (Tableau 17).

Tableau 17 : Ecart normalisés EN entre les valeurs mesurées par les laboratoires et la valeur de référence – Lot 2 / AGLAE

Code labo	Lot 2					
	MBT		DBT		TBT	
	C	D	C	D	C	D
1	< LOQ					
2	< LOQ					
3	0.996	0.757	0.051	0.173	0.011	0.278
4	< LOQ					
5	-	-	-	-	0.058	1.111
6	2.804	2.804	1.714	1.714	1.046	1.046
7	3.443	3.297	1.693	1.992	3.397	3.790
8	< LOQ					
9	< LOQ	< LOQ	2.236	1.624	2.733	1.827
10	1.591	1.591	1.017	1.171	1.155	1.007
11	< LOQ					
12	0.533	0.403	3.229	3.062	3.607	3.421
13	< LOQ					
14	0.492	0.507	0.210	0.158	0.748	0.761
15	< LOQ					
16	0.064	0.400	0.424	0.070	0.574	0.226
17	2.827	2.925	2.655	2.944	1.794	1.579
18	-	-	0.731	0.764	0.373	0.237

Les résultats des analyses effectués sur le point de contrôle, lot 3, montrent aussi qu'un nombre significatif de laboratoires obtient des scores  $E_N$  supérieurs à 1 (Tableau 18). 25% des laboratoires qui ont rendus des valeurs pour MBT, 35% pour DBT, 44% pour TBT et 59% pour TTBT, sont soit inférieurs à la LOQ, soit éloignés de la valeur de référence.

Tableau 18 : Ecart normalisés EN entre les valeurs mesurées par les laboratoires et la valeur de référence – Lot 3 / AGLAE

Code labo	Lot 3							
	MBT		DBT		TBT		TTBT	
	E	E	E	E	E	E	E	E
1	0.357	0.357	0.523	0.302	0.747	0.683	0.073	0.088
2	0.970	0.867	2.887	2.754	2.314	1.993	0.714	0.597
3	0.281	0.291	0.397	0.368	0.322	0.292	0.382	0.551
4	0.508	0.381	0.752	0.657	0.493	0.422	1.185	1.112
5	-	-	-	-	0.540	0.474	-	-
6	2.506	2.459	0.793	1.105	1.024	1.024	0.602	0.602
7	2.950	3.315	0.094	0.715	3.665	3.065	7.282	8.654
8	0.127	0.175	0.833	0.850	0.423	0.417	1.926	1.915
9	0.270	0.077	3.468	2.903	3.742	3.592	3.349	2.659
10	0.358	1.014	0.668	0.891	1.003	1.085	0.735	0.303
11	0.088	0.063	0.818	0.659	0.538	0.516	1.187	0.835
12	0.197	0.546	2.850	2.485	3.219	3.164	-	-
13	0.621	0.782	< LOQ					
14	0.524	0.712	0.666	0.683	0.156	0.170	-	-
15	1.059	1.155	0.540	0.479	0.111	0.025	0.408	0.334
16	0.894	0.844	0.074	0.051	0.113	0.005	∅	∅
17	0.519	0.323	1.111	0.944	1.042	0.957	1.072	0.670
18	-	-	0.065	0.065	0.213	0.141	0.406	0.341

### 3.2 INCERTITUDES DE MESURE

Les incertitudes de mesure varient entre 19 et 60% pour le MBT, 17 et 60% pour le DBT, 14 et 60% pour le TBT, 13 et 60% pour le TTBT. En moyenne 43% des laboratoires présentent des incertitudes élargies supérieures à 30%.

A quelques exceptions près, les incertitudes de mesure déclarées par les laboratoires sont les mêmes pour les deux matériaux d'essai et pour le point de contrôle.

### 3.3 TRAITEMENT DES METADONNEES

Un questionnaire a été envoyé aux participants à l'essai : les informations les plus intéressantes et le pourcentage de réponses des laboratoires sont résumés dans le Tableau 19. Certains laboratoires n'ont pas répondu à toutes les questions. Ces informations ont été associées aux résultats d'analyse pour évaluer la présence de sous-groupes ou de tendances significatives. Les conclusions suivantes ressortent de l'évaluation :

- L'effet des solutions d'étalonnage utilisées est représenté en Figure 20, Figure 21, Figure 22: les valeurs mesurées de MBT, DBT et TBT dans les lots 1, 2 et 3, ont été représentés, avec leur incertitude élargie relative, en fonction du fournisseur de solutions étalons. La variété de solutions étalons utilisées, par rapport au faible nombre de résultats, ne facilite pas l'interprétation. En règle générale il semble que les solutions étalons n'influencent pas directement la qualité des résultats. La solution Ehrenstorfer semble induire une surestimation du MBT.

- Des représentations graphiques similaires ont été réalisées pour les autres paramètres, mais ne reportent pas de tendances significatives.

- La majorité des laboratoires utilisent la GC/MS (44%) et la GC/MS/MS (39%). La technique analytique utilisée n'influe pas sur la qualité des résultats.

- 94% des laboratoires dérivent les échantillons, en utilisant du tétraéthylborate de sodium.
- Le solvant d'extraction le plus utilisé est l'hexane (67%).
- Tous les laboratoires préparent des blancs analytiques : 50% soustraient le signal du blanc du signal de l'échantillon analysé, 39% les utilisent pour le contrôle qualité et 11% pour le calcul de la limite de quantification. L'évaluation des résultats ne montre aucune influence par rapport à l'approche utilisée.
- 89% des laboratoires sont accrédités dont 44% agréés.

**Tableau 19 : Réponses au questionnaire AGLAE**

Référence normative appliquée	% de laboratoire
1/ ISO 17353 (04)	22%
2/ NF EN ISO 17353 (05)	61%
3/ autre	11%
<b>Technique d'analyse mise en œuvre</b>	
1/ GC/AAS	0%
2/ GC/AES	0%
3/ GC/FPD	6%
4/ GC/MS	44%
5/ GC/MS/MS	39%
6/ GC/PFPD	11%
7/ autre	0%
<b>Dérivatisation de l'échantillon</b>	
1/ non	0%
2/ oui	94%
<b>Réactif de dérivatisation utilisé</b>	
1/ tétraéthylborate de sodium	94%
2/ autre	6%
<b>Réactif utilisé pour l'extraction des composés éthylés</b>	
1/ 2-méthylpentane	0%
2/ dichlorométhane	0%
3/ hexane	67%
4/ iso-octane	17%
5/ pentane	11%
6/ autre	0%
<b>Dispositif utilisé pour l'agitation de la dilution de la solution étalon de référence</b>	
1/ agitateur magnétique	28%
2/ table rotative	50%
3/ autre	17%

Nom du fournisseur de vos standards d'étalonnage	
1/ A2S/Cluzeau Info Labo	6%
2/ LGC Standard	24%
3/ RESTEK	0%
4/ SIGMA-ALDRICH	24%
5/ CHIRON	12%
6/ EHRENSTORFER	12%
7/ ACSD	12%
8/ autre	12%
Conditionnement à l'achat du standard d'étalonnage	
1/ standard mono-composé en solution diluée	11%
2/ standard mono-composé pur	33%
3/ standard multi-composés en solution	44%
4/ autre	
Préparez-vous des blancs analytiques ?	
1/ non	0%
2/ oui	100%
Comment est utilisé le résultat du blanc analytique ?	
1/ Calcul de la limite de quantification	11%
2/ Contrôle qualité	39%
3/ Soustraction au signal de l'échantillon analysé	50%
4/ autre	0%
Votre laboratoire est-il accrédité pour l'analyse d'un ou plusieurs de ces paramètres ?	
1/ non	11%
2/ oui	89%
Votre laboratoire est-il agréé pour l'analyse d'un ou plusieurs de ces paramètres ?	
1/ non	33%
2/ oui	44%

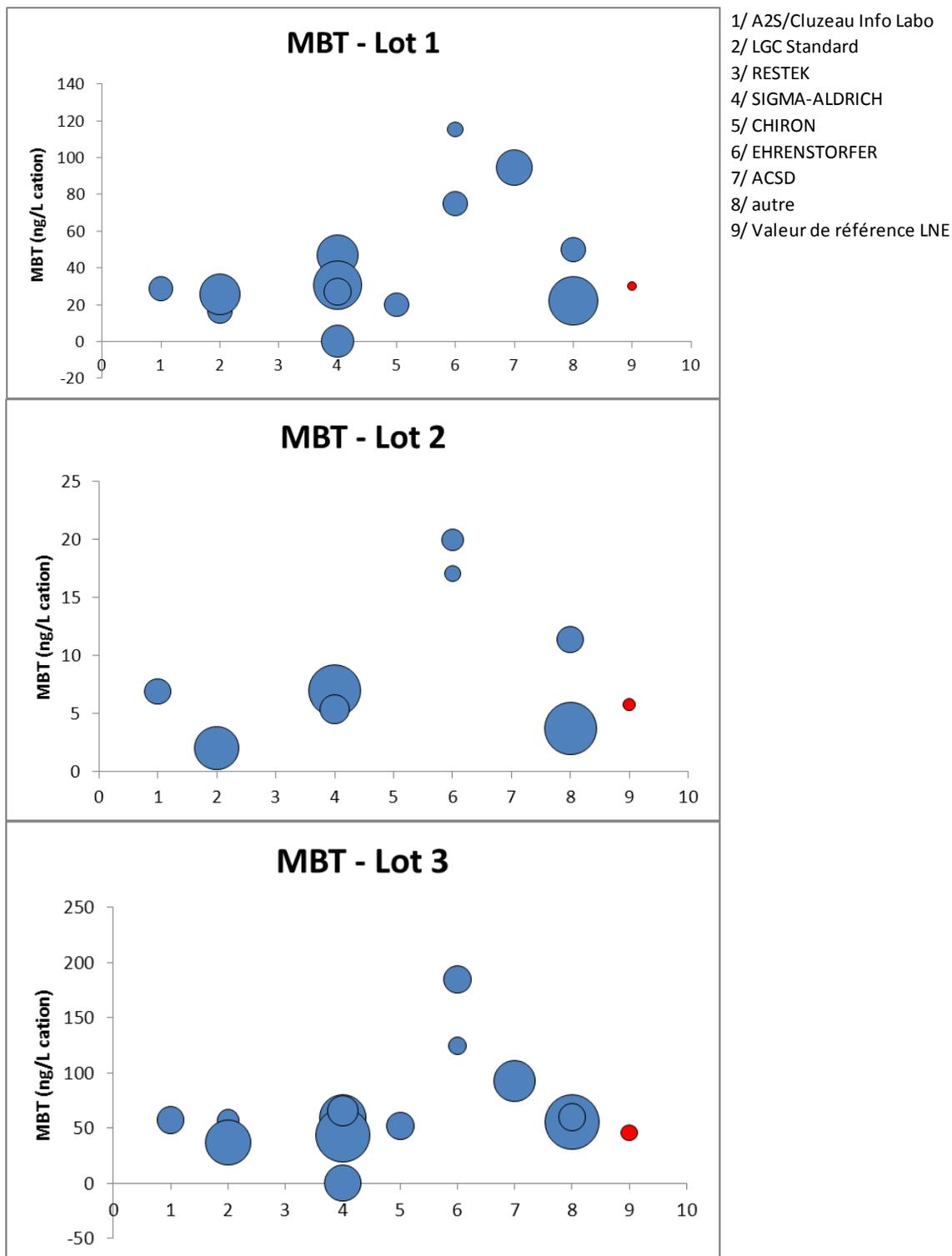


Figure 20 : Valeurs mesurées de monobutylétain cation dans les lot 1, 2 et 3, en fonction du fournisseur de solutions étalons. Circuit AGLAE. Le diamètre des bulles représente l'incertitude élargie relative (U%). Bulle rouge : valeur de référence.

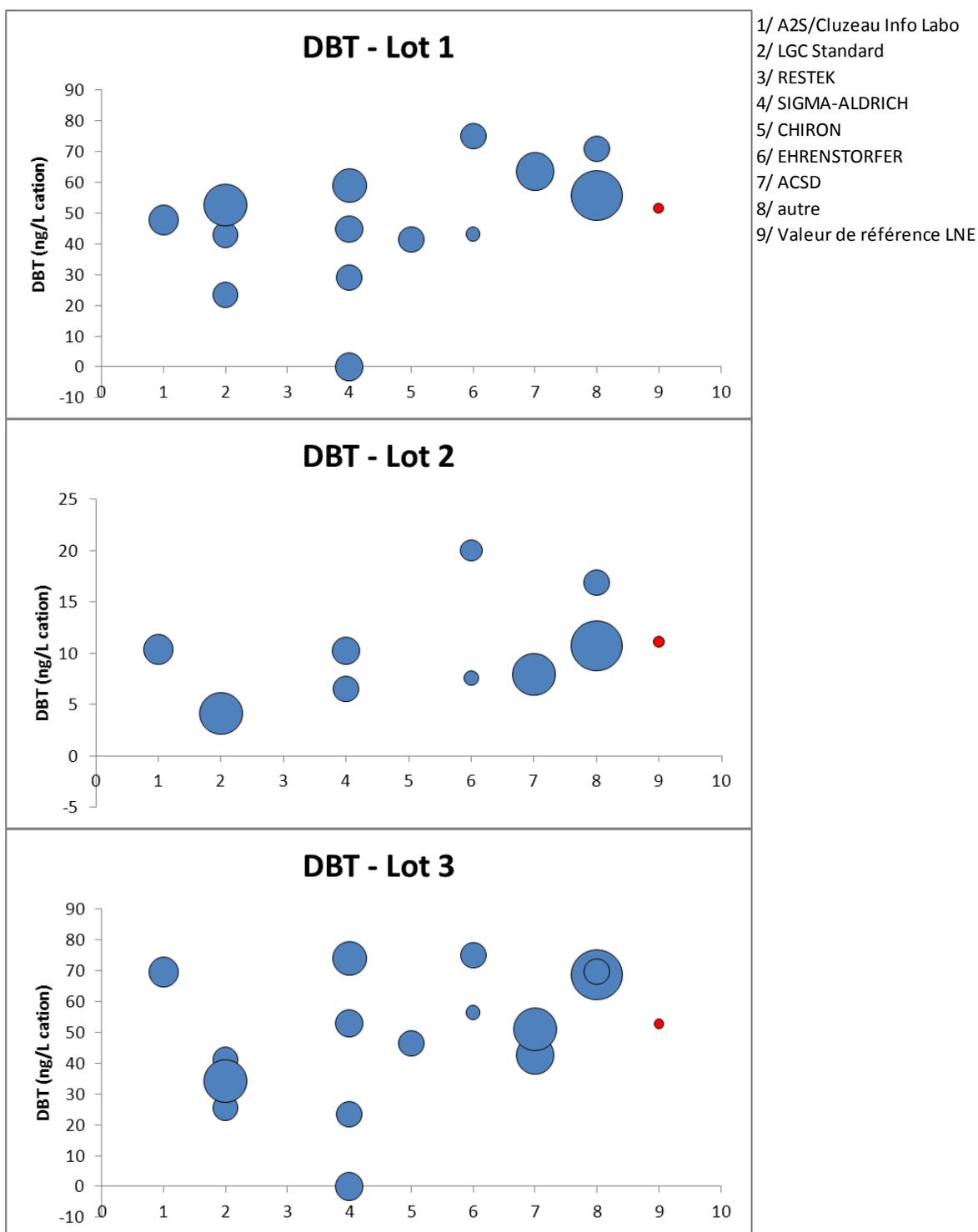


Figure 21 : Valeurs mesurées de dibutylétain cation dans les lot 1, 2 et 3, en fonction du fournisseur de solutions étalons. Circuit AGLAE. Le diamètre des bulles représente l'incertitude élargie relative (U%). Bulle rouge : valeur de référence.

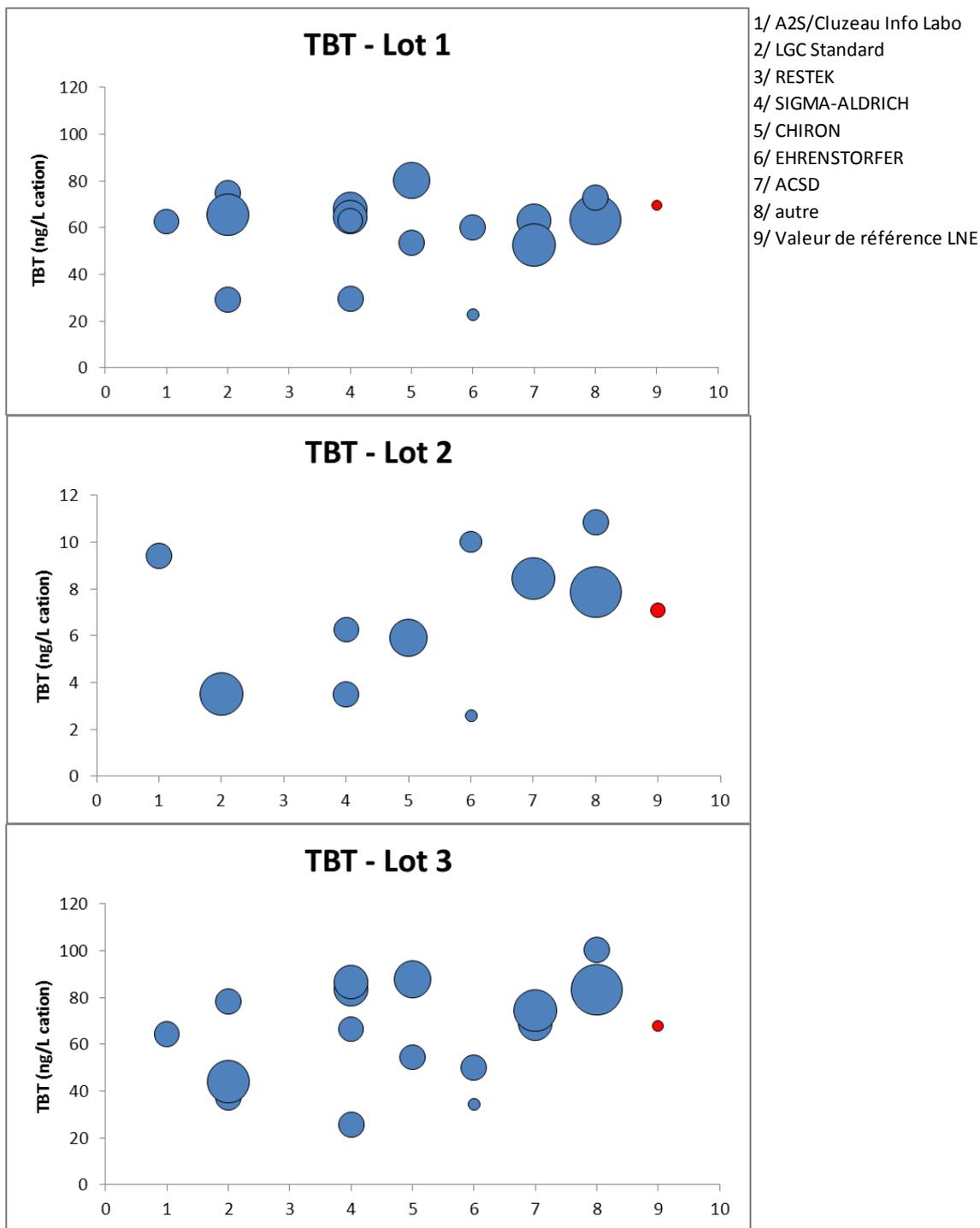


Figure 22 : Valeurs mesurées de tributylétain cation dans les lot 1, 2 et 3, en fonction du fournisseur de solutions étalons. Circuit AGLAE. Le diamètre des bulles représente l'incertitude élargie relative (U%). Bulle rouge : valeur de référence.

#### **4. PRESENTATION DES RESULTATS : CIRCUIT BIPEA**

Onze laboratoires ont participé à l'essai ; le laboratoire code 3707 a participé seulement pour les valeurs de DBT et TBT (Lot 1 et 2) et TBT (Lot 3). Sur le lot 2, dosage du niveau bas, les laboratoires code 1434 et 3432 ont rendu une seule valeur pour chaque molécule. Le lot 3 est celui qui présente le moins de données exploitables : 1 à 2 laboratoires pour chaque molécule, n'ont pas rendu la valeur du dosage ou l'incertitude associée. Notamment pour le TTBT, seulement 64% des laboratoires ont restitué la valeur mesurée et l'incertitude associée.

Très peu de données rendues sont inférieurs à la LOQ. Cependant, il faut tenir compte que pour les paramètres MBT et DBT l'essai n'a pas pu être conduit au niveau bas de concentration (voir paragraphe 2.2).

Les résultats de l'essai avec les incertitudes élargies sont représentés en Figure 23 (Lot 1), Figure 24 (Lot 2) et Figure 25 (Lot 3). La ligne rouge représente la valeur de référence LNE avec son incertitude élargie. Aucune donnée n'a été exclue, ni dans la représentation, ni dans le traitement des résultats qui suit aux paragraphes 4.1 et 4.2.

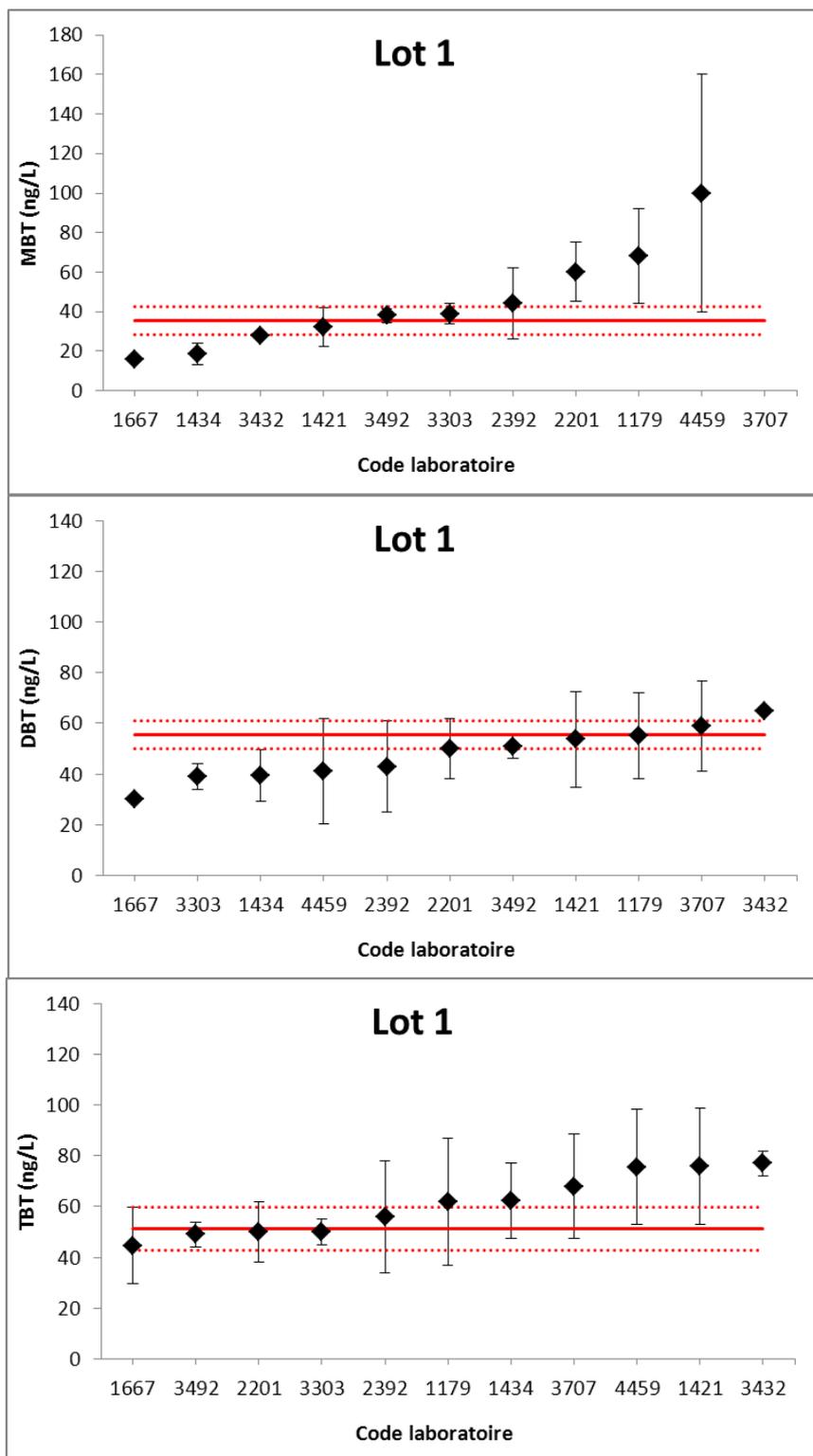


Figure 23 : Valeurs mesurées de mono-, di- et tri- butylétain cation dans le lot 1, par les laboratoires du circuit BIPEA. La ligne rouge représente la valeur de référence LNE avec son incertitude élargie.

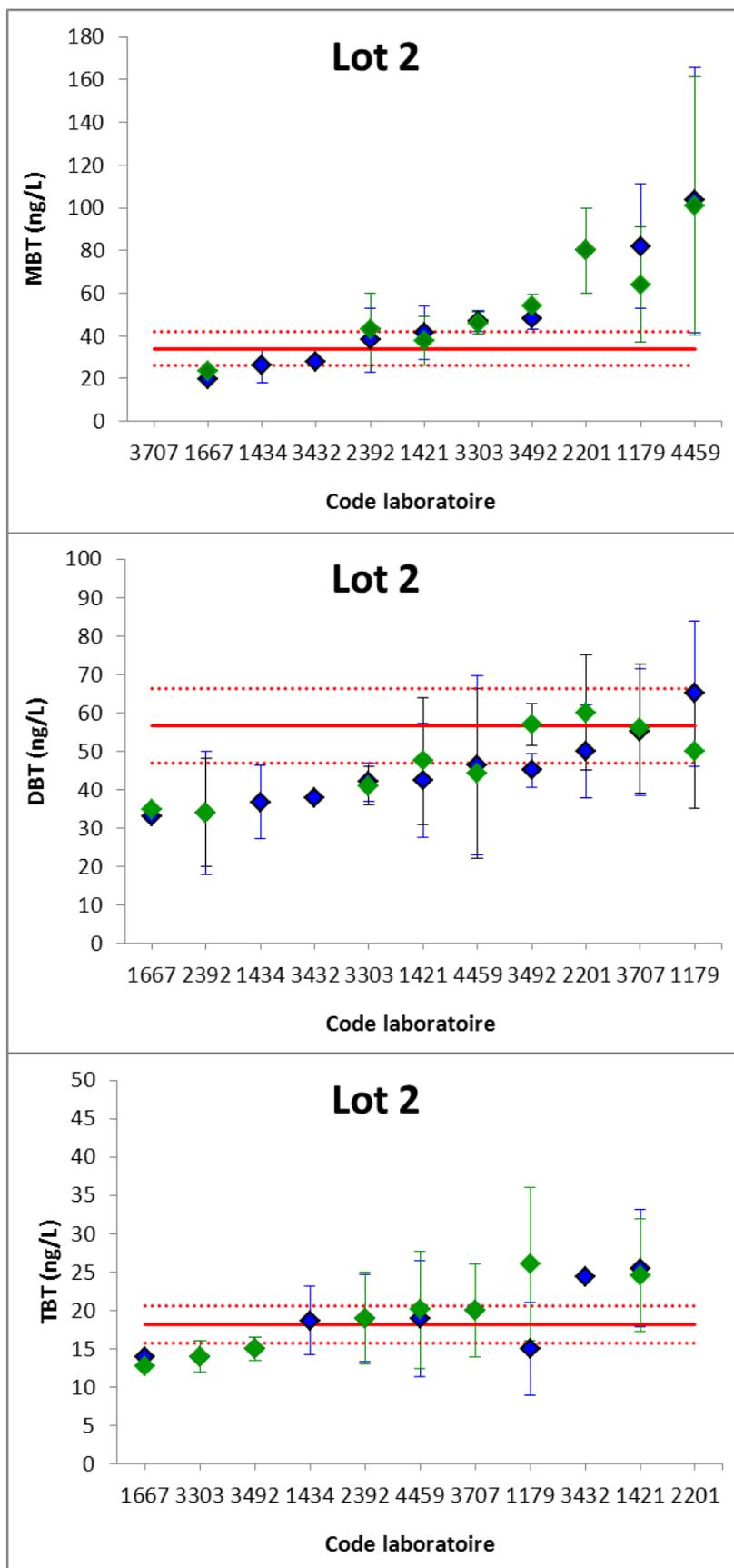


Figure 24 : Valeurs mesurées de mono-, di- et tri- butylétain cation dans le lot 2, par les laboratoires du circuit BIPEA. La ligne rouge représente la valeur de référence LNE avec son incertitude élargie.

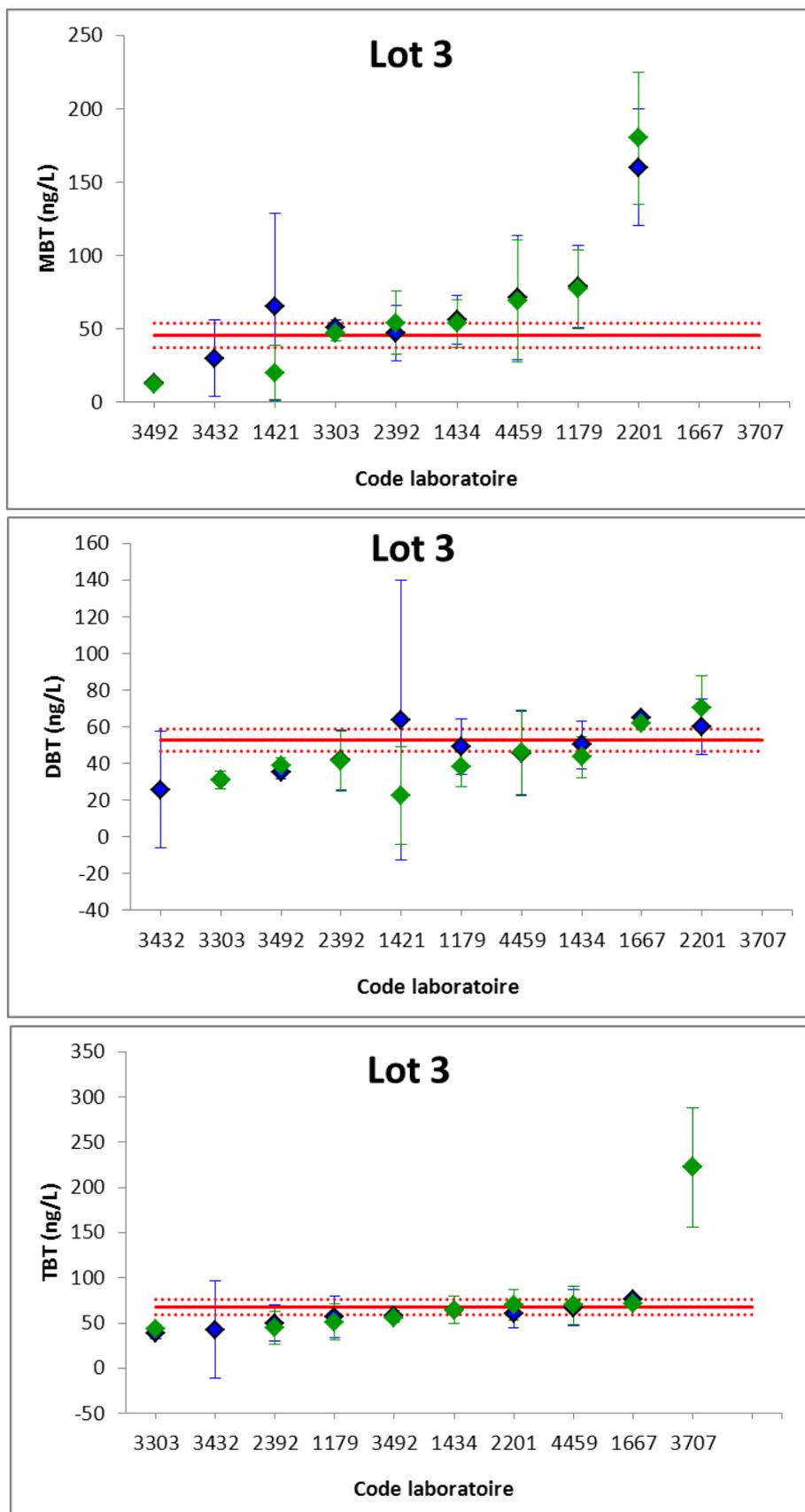


Figure 25. Valeurs mesurées de mono-, di-, tri- et tétra- butylétain cation dans le lot 3, par les laboratoires du circuit BIPEA. La ligne rouge représente la valeur de référence LNE avec son incertitude élargie.

#### 4.1 COMPARAISON AUX VALEURS DE REFERENCE LNE PAR UTILISATION DES ECARTS NORMALISES, $E_n$

Les valeurs individuelles,  $x$ , et les incertitudes élargies,  $U_{lab}$ , de l'ensemble des laboratoires ont été comparées aux valeurs de référence du LNE. Des écarts normalisés ont été calculés pour chaque molécule dans les trois lots, en utilisant l'équation suivante :

$$E_n = \frac{x - X}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}}$$

$x$  Résultat du mesurage

$X$  Valeur assignée

$U_{ref}$  est l'incertitude élargie de  $X$ ;

$U_{lab}$  est l'incertitude élargie du résultat  $x$  d'un participant.

Cette formule est adaptée quand  $X$  est déterminée indépendamment des résultats  $x$  de la CIL.

L'écart normalisé doit être  $\leq 1$  pour que les deux moyennes ne soient pas significativement différentes. Les valeurs individuelles qui sont significativement différentes de la valeur de référence ont été marquées en rouge dans les Tableau 16, Tableau 17, Tableau 18. Lorsque la valeur du dosage est inférieure à la LOQ, cela a été marqué dans les tableaux. Pour les laboratoires qui n'ont pas rendu l'incertitude associée aux résultats du mesurage, l'écart normalisé n'a pas pu être calculé (symbole «  $U$  » dans les tableaux).

Les laboratoires participant à l'essai ont reçu un seul échantillon et rendu un seul résultat d'analyse pour le lot 1, conformément aux pratiques habituellement mises en œuvre. Les résultats des analyses effectuées sur le lot 1 montrent que 6 laboratoires pour le MBT, 4 pour le DBT et 3 pour le TBT trouvent des valeurs significativement différentes des valeurs de référence LNE (Tableau 20). En final, 60% des laboratoires qui ont rendu des valeurs pour MBT, 36% pour DBT et 27% pour TBT sont éloignés de la valeur de référence ; de plus 9% des laboratoires donnent une valeur de TBT inférieure à la LOQ.

**Tableau 20 : Ecarts normalisés EN entre les valeurs mesurées par les laboratoires et la valeur de référence – Lot 1 / BIPEA**

Code labo	Lot 1		
	MBT	DBT	TBT
1179	1.297	0.034	0.405
1421	0.273	0.097	1.011
1434	1.864	1.398	0.635
1667	2.694	4.618	0.385
2201	1.472	0.424	0.088
2392	0.438	0.669	0.199
3303	0.399	2.233	0.132
3432	1.042	1.709	2.606
3492	0.309	0.624	0.236
3707	-	0.183	0.756
4459	1.067	0.680	1.003

Pour le lot 2, les laboratoires participant à l'essai ont reçu deux échantillons et devaient restituer les résultats des deux mesures effectuées. Cependant, lorsqu'on calcule les scores  $E_N$  sur les valeurs individuelles on s'aperçoit qu'il y a un problème de répétabilité de mesure : le score  $E_N$  est souvent très différent d'une répétition à l'autre (Tableau 21). La même remarque vaut aussi pour les résultats d'analyse sur le lot 3 (Tableau 22). Par conséquent certains dosages présentent un résultat inférieur au score  $E_N$  et un résultat supérieur. C'est le cas pour le dosage du DBT dans le lot 2 par le laboratoire code 3492 et pour 6 dosages dans le lot 3 : dosage du TBT par le laboratoire code 2392, dosage du TBT et TTBT par le laboratoire code 3492 et les dosages du laboratoire code 1421 sur MBT, DBT et TBT.

**Tableau 21 : Ecarts normalisés EN entre les valeurs mesurées par les laboratoires et la valeur de référence – Lot 2 / BIPEA**

Code labo	Lot 2					
	MBT		DBT		TBT	
1179	1.595	1.064	0.398	0.364	0.495	0.758
1421	0.502	0.255	0.802	0.473	0.905	0.823
1434	0.712	-	1.444	-	0.098	-
1667	1.833	1.333	2.433	2.247	⤵	⤵
2201	2.138	2.138	0.421	0.196	< LOQ	< LOQ
2392	0.231	0.476	1.203	1.321	0.100	0.100
3303	1.392	1.284	1.329	1.420	1.344	1.344
3432	0.795	-	1.918	-	-	-
3492	1.526	2.123	1.080	0.045	1.131	1.131
3707	-	-	0.078	0.026	0.279	0.279
4459	1.109	1.093	0.406	0.514	0.113	0.294

**Tableau 22 : Ecarts normalisés EN entre les valeurs mesurées par les laboratoires et la valeur de référence – Lot 3 / BIPEA**

Code labo	Lot 3							
	MBT		DBT		TBT		TTBT	
1179	1.141	1.109	0.230	1.178	0.436	0.767	0.115	0.505
1421	0.305	1.261	0.141	1.115	0.142	2.423	-	-
1434	0.543	0.434	0.175	0.730	0.186	0.193	0.692	0.785
1667	-	-	⤵	⤵	⤵	⤵	⤵	⤵
2201	2.799	2.936	0.453	0.937	0.445	0.118	0.705	0.025
2392	0.063	0.359	0.614	0.671	0.813	1.138	-	-
3303	0.552	0.135	2.806	2.806	2.986	2.483	0.897	0.761
3432	0.581	-	0.840	-	0.467	-	0.174	-
3492	3.939	4.066	2.599	1.967	0.945	1.152	0.417	2.596
3707	-	-	< LOQ	< LOQ	2.318	2.318	-	-
4459	0.586	0.556	0.306	0.282	0.037	0.080	0.070	0.000

Suite à ce problème de répétabilité, pour évaluer la qualité des mesures, les écarts normalisés ont été calculés en utilisant la valeur moyenne, au lieu des valeurs individuelles.

Les résultats du lot 2 sont proches des résultats des analyses de MBT et DBT effectués sur le lot 1, dont le niveau de concentration est similaire pour ces deux paramètres. 60%

des laboratoires qui ont rendu des valeurs pour le MBT, et 46% pour le DBT, sont éloignés de la valeur de référence. Le dosage du TBT, bien qu'à concentration inférieure (18,2 ng/L), montre 73% des laboratoires avec un score  $E_N < 1$ .

Les résultats des analyses effectuées sur le point de contrôle, lot 3, montrent qu'un nombre significatif de laboratoires obtient des scores  $E_N$  supérieurs à 1. 33% des laboratoires pour MBT, 30% pour DBT, et 33% pour TBT, sont éloignés de la valeur de référence ou inférieurs à la LOQ. Un meilleur résultat semble obtenu pour le dosage du TTBT, avec aucune valeur (moyen) qui dépasse le score, bien qu'il faille rappeler que moins de laboratoires (64%) ont rendu correctement les résultats du dosage de cette molécule.

## 4.2 INCERTITUDES DE MESURE

Les incertitudes de mesure varient entre 10% et 97% pour le MBT, 10 et 123% pour le DBT, 6 et 128% pour le TBT, 9 et 171% pour le TTBT. En moyenne 33% des laboratoires présentent des incertitudes élargies supérieures à 30%.

## 4.3 TRAITEMENT DES METADONNEES

Un questionnaire a été envoyé aux participants à l'essai : les informations les plus intéressantes et le pourcentage de réponses des laboratoires sont résumés dans le Tableau 23. Certains laboratoires n'ont pas répondu à toutes les questions. Ces informations ont été associées aux résultats d'analyse pour évaluer la présence de sous-groupes ou de tendances significatives. Les conclusions suivantes ressortent de l'évaluation :

- 82% des laboratoires sont accrédités et 55% sont agréés.
- L'effet des solutions d'étalonnages utilisés est représenté en Figure 26, Figure 27, Figure 28: les valeurs mesurées de MBT, DBT et TBT dans les lot 1, 2 et 3, ont été représentées, avec leur incertitude élargie relative, en fonction du fournisseur de solutions étalons. La variété de solutions étalons utilisées, par rapport au faible nombre de résultats, ne facilite pas l'interprétation. En règle générale il semble que les solutions étalons n'influencent pas directement la qualité des résultats.
- Des représentations graphiques similaires ont été réalisées pour les autres paramètres, mais ne reportent pas de tendances significatives.
- Tous les laboratoires préparent des blancs analytiques : 36% soustraient le signal du blanc au signal de l'échantillon analysé, 45% les utilisent pour le contrôle qualité et 18% pour le calcul de la limite de quantification. L'évaluation des résultats ne montre pas d'influence sur l'approche utilisée.

Tableau 23 : Réponses au questionnaire BIPEA

Votre laboratoire est-il accrédité pour au moins l'une des molécules proposées ?	% de laboratoire
1/ oui	82%
2/ non	18%
Votre laboratoire est-il agréé pour au moins l'une des molécules proposées ?	
1/ oui	55%
2/ non	27%
Provenance des solutions étalons utilisées ?	
1/ A2S/Cluzeau Info Labo	10%
2/ LGC Standard	40%
3/ RESTEK	0%
4/ SIGMA-ALDRICH	0%
5/ TECHLAB	20%
8/ autre	30%
Préparez-vous des blancs analytiques ?	
1/ oui	100%
2/ non	0%
Si oui, comment utilisez-vous l'information apportée par les blancs ?	
1/ Calcul de la limite de quantification	18%
2/ Contrôle qualité	45%
3/ Soustraction au signal de l'échantillon analysé	36%
4/ autre	0%

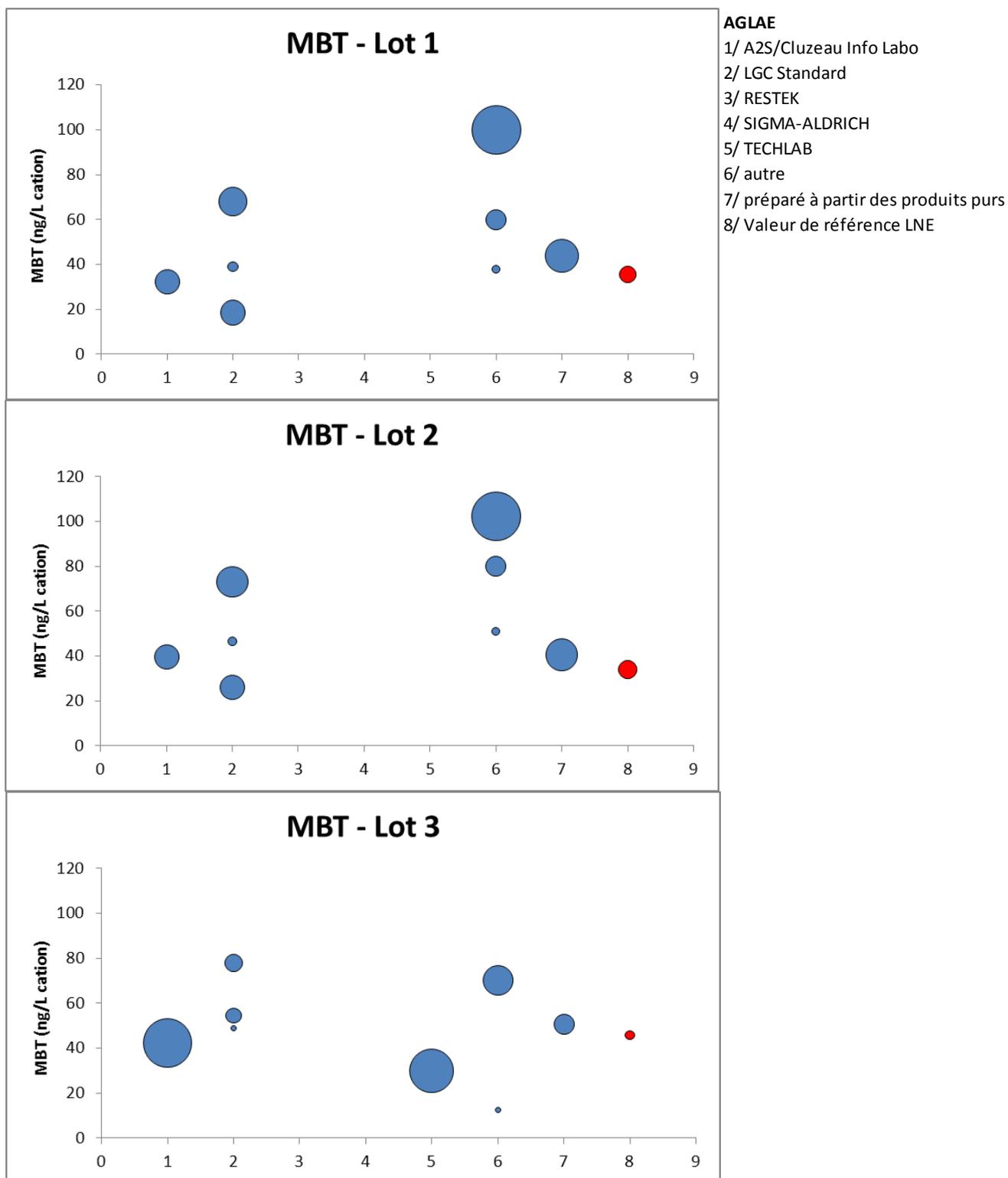


Figure 26 : Valeurs mesurées de monobutylétain cation dans les lot 1, 2 et 3, en fonction du fournisseur de solutions étalons. Circuit BIPEA. Le diamètre des bulles représente l'incertitude élargie relative (U%). Bulle rouge : valeur de référence.

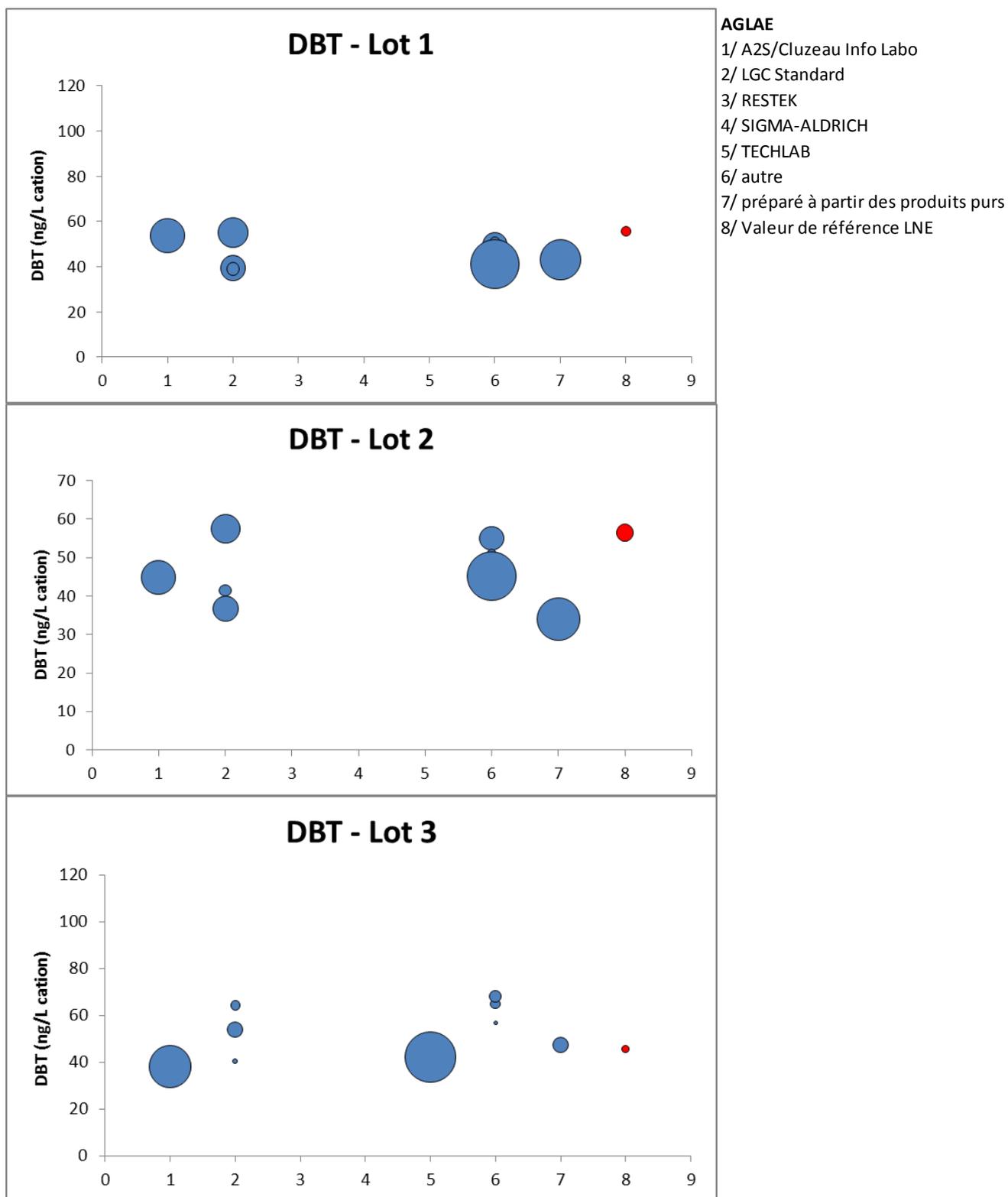


Figure 27 : Valeurs mesurées de dibutylétain cation dans les lot 1, 2 et 3, en fonction du fournisseur de solutions étalons. Circuit BIPEA. Le diamètre des bulles représente l'incertitude élargie relative (U%). Bulle rouge : valeur de référence.

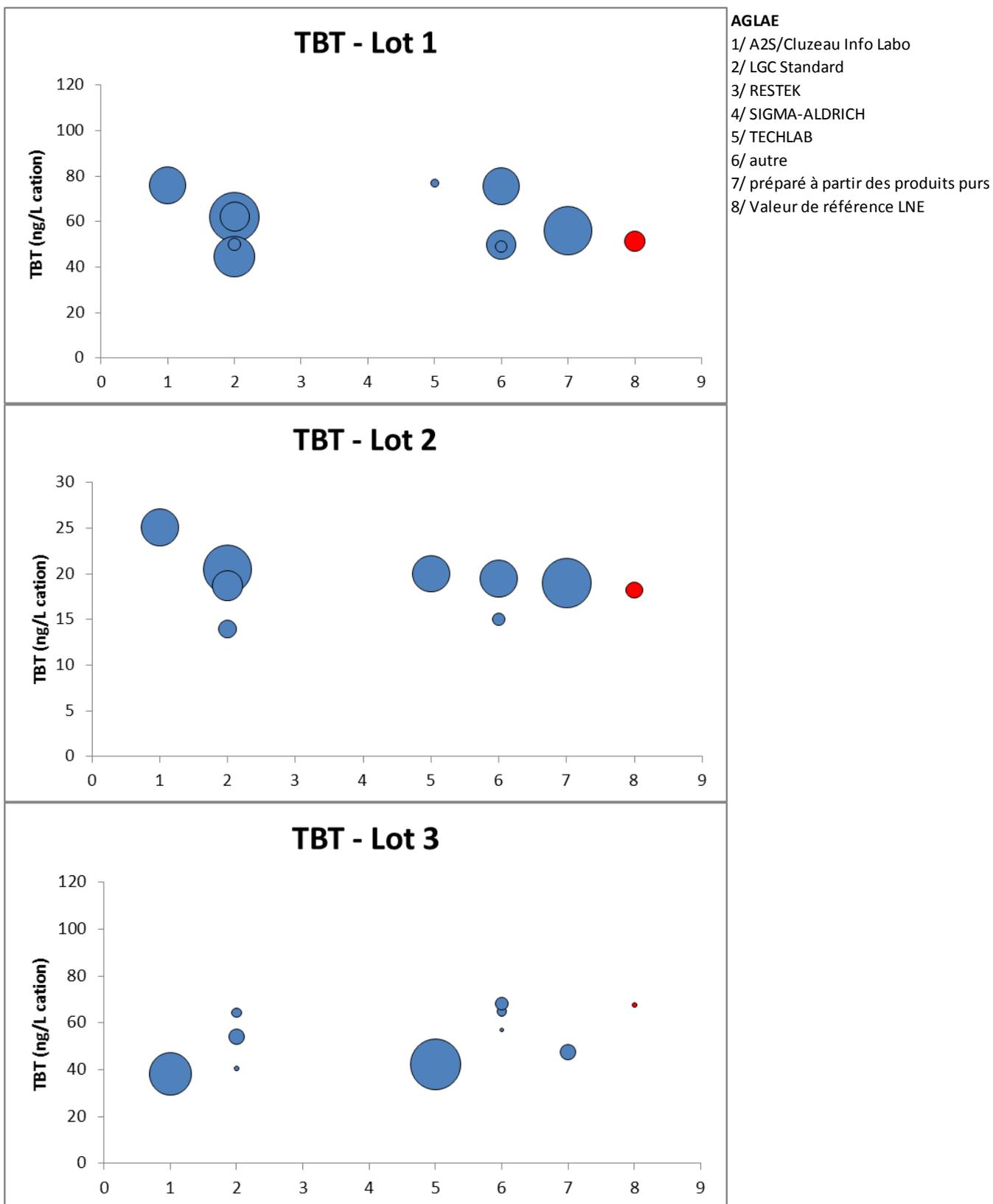


Figure 28 : Valeurs mesurées de tributylétain cation dans les lot 1, 2 et 3, en fonction du fournisseur de solutions étalons. Circuit BIPEA. Le diamètre des bulles représente l'incertitude élargie relative (U%). Bulle rouge : valeur de référence.

## 5. CONCLUSIONS

Au total 29 laboratoires ont participé aux essais proposés par les deux circuits AGLAE et BIPEA. En moyenne sur les deux circuits 86% des laboratoires sont accrédités et 48% sont agréés.

L'étude menée a mis en valeur les éléments suivants :

- Une partie des valeurs rendues est inférieure à la limite de quantification (LOQ) de la méthode utilisée par les laboratoires, notamment dans le cas du dosage du niveau bas (Lot 2 AGLAE) : 39 à 50% des laboratoires ont rendu des concentrations inférieures à la LOQ.
- Une partie des résultats est éloignée des valeurs de référence : selon les lots il peut y avoir jusqu'à 60% des laboratoires avec un score  $E_N > 1$  pour le MBT et le DBT et jusqu'à 55% pour le TBT (Tableau 24 et 25).
- Le score-Z apparaît comme un critère moins restrictif que le score EN (Tableau 24 et Tableau 25).
- En moyenne sur l'ensemble des 29 laboratoires participant à cette étude, 38% des laboratoires présentent des incertitudes élargies supérieures à 30%. Les incertitudes de mesure varient entre 10% et 97% pour le MBT, 10 et 123% pour le DBT, 6 et 128% pour le TBT, 9 et 171% pour le TTBT. Les incertitudes sur les valeurs assignées et les incertitudes sur les valeurs de référence données par le LNE ont été comparés dans les Tableau 26 et Tableau 27.
- 

**Tableau 24 : Comparaison des résultats du circuit AGLAE en terme de score  $E_N$  et score-Z**

Echantillon	Espèce	< LOQ	Score $E_N$		Score-Z		
			$E_N < 1$	$E_N > 1$	$ z  < 2$	$2 \leq  z  \leq 3$	$3 \leq  z $
Lot 1	MBT	6%	60%	40%	63%	13%	25%
	DBT	6%	73%	27%	94%	6%	0%
	TBT	6%	76%	24%	83%	11%	6%
Lot 2	MBT	50%	50%	50%	88%	13%	0%
	DBT	41%	40%	60%	94%	6%	0%
	TBT	39%	45%	55%	100%	0%	0%
Lot 3	MBT	0%	75%	25%	75%	6%	19%
	DBT	6%	69%	31%	94%	6%	0%
	TBT	6%	59%	41%	89%	6%	6%
	TTBT	24%	54%	46%	80%	13%	7%

Tableau 25 : Comparaison des résultats du circuit BIPEA en terme de score  $E_N$  et score-Z

Echantillon	Espèce	< LOQ	Score $E_N$		Score-Z		
			$E_N < 1$	$E_N > 1$	$ z  < 2$	$2 \leq  z  \leq 3$	$3 \leq  z $
Lot 1	MBT	0%	40%	60%	70%	20%	10%
	DBT	0%	64%	36%	100%	0%	0%
	TBT	0%	73%	27%	100%	0%	0%
Lot 2	MBT	0%	40%	60%	73%	20%	0%
	DBT	0%	55%	45%	100%	0%	0%
	TBT	9%	80%	20%	100%	0%	0%
Lot 3	MBT	0%	67%	33%	78%	11%	11%
	DBT	10%	78%	22%	100%	0%	0%
	TBT	0%	67%	33%	100%	0%	11%
	TTBT	0%	100%	0%	100%	0%	0%

Tableau 26 : Comparaison des incertitudes sur les valeurs assignées et les incertitudes sur les valeurs de référence données par le LNE - circuit AGLAE

Echantillon	Espèce	$X$	$U(k=2)$	$U\%(k=2)$	$X_{LNE}$	$U_{LNE}(k=2)$	$U\%(k=2)$
Lot 1	MBT	29,2	5,8	20%	30,1	3,2	11%
	DBT	46,3	11,7	25%	51,5	6,2	12%
	TBT	57,6	9,8	17%	69,6	8,3	12%
Lot 2	MBT	7,9	3,1	39%	5,8	0,8	14%
	DBT	9,1	3,1	34%	11,1	1,4	13%
	TBT	7,0	2,8	40%	7,1	1,2	17%
Lot 3	MBT	56,7	10,5	19%	45,7	8,2	18%
	DBT	48,9	14,1	29%	52,7	5,9	11%
	TBT	57,2	17,3	30%	67,7	8,6	13%
	TTBT	49,7	17,6	35%	59,6	5,4	9%

Tableau 27 : Comparaison des incertitudes sur les valeurs assignées et les incertitudes sur les valeurs de référence données par le LNE - circuit BIPEA

Echantillon	Espèce	$X$	$U(k=2)$	$U\%(k=2)$	$X_{LNE}$	$U_{LNE}(k=2)$	$U\%(k=2)$
Lot 1	MBT	42,1	18,4	44%	35,5	7,2	20%
	DBT	47,9	8,8	18%	55,6	5,5	10%
	TBT	60,9	10,2	17%	51,3	8,5	17%
Lot 2	MBT	56,6	25,8	46%	34,1	7,8	23%
	DBT	46,5	8,4	18%	56,5	9,7	17%
	TBT	18,3	4,0	22%	18,2	2,4	13%
Lot 3	MBT	61,4	33,6	55%	45,7	8,2	18%
	DBT	46,7	11,8	25%	52,7	5,9	11%
	TBT	61,7	12,8	21%	67,7	8,6	13%
	TTBT	60,3	12,0	20%	59,6	5,4	9%

Finalement, les résultats des analyses effectuées au niveau bas, sur le lot 2 AGLAE, sont un exemple illustrant la difficulté de cet exercice : selon les molécules, entre 72% et 77% des laboratoires qui ont rendu des valeurs, sont soit inférieurs à la LOQ, soit éloignés de la valeur de référence. Cet exemple montre bien les limites de capacité de mesure des laboratoires d'analyses lorsqu'on baisse le niveau des concentrations à 10 ng/L. Pour rappel, les normes de qualité environnementales imposées par la directive cadre sur l'eau pour le tributylétain sont de 0,2 ng/L (organocation).

Les réponses des laboratoires aux questionnaires envoyés montrent que tous les laboratoires préparent aujourd'hui des blancs analytiques : 45% soustraient le signal du blanc au signal de l'échantillon analysé, 41% les utilisent pour le contrôle qualité et 14% pour le calcul de la limite de quantification. Cependant, l'évaluation des résultats ne montre pas d'influence de l'approche utilisée. Il en est de même pour les solutions étalons utilisées, la technique analytique et le mode opératoire (dérivation, extraction...), qui n'influencent pas directement la qualité des résultats. Le nombre limité de résultats par CIL et la diversité des méthodes analytiques ne permettent pas des traitements statistiques poussés, il n'a donc pas été possible de trouver des réponses à l'ensemble des questions posées.

## **CONCLUSIONS GENERALES**

En conclusion générale, l'étude des organoétains dans les eaux, comme pour les HAP dans les sédiments, montre l'intérêt de disposer d'une valeur de référence obtenue avec une méthode indépendante. En effet, lorsqu'une valeur de référence est assignée à une CIL, l'évaluation de la performance devient plus objective dans le sens où elle ne se réfère plus à une valeur dépendante des résultats des participants, mais à une valeur externe indépendante et traçable, capable donc de détecter d'éventuels biais, mais également, de pouvoir évaluer l'estimation des incertitudes faite par les participants. Associée à des incertitudes - qui sont généralement plus faibles par rapport aux incertitudes de la valeur consensuelle - elle permet de mettre en œuvre des estimateurs de la performance plus discriminants.

## **ANNEXE 5 : DOSAGE DES BUTYLETAINS DANS DES ECHANTILLONS D'EAUX NATURELLES**

Ce protocole concerne le dosage de MBT, DBT, TBT dans des eaux naturelles, à des concentrations de l'ordre de 50 ng<sub>cation</sub>/kg (« point haut ») et de 10 ng<sub>cation</sub>/kg (« point bas »). Le MBT, DBT et TBT ont été dosés par dilution isotopique couplée à la GC-ICPMS.

### **1. PREPARATION DE LA SOLUTION MULTI-SPIKE POUR LA DILUTION ISOTOPIQUE (DI) DIRECTE**

La solution multi-spike (MBT, DBT et TBT dans un mélange acide acétique/méthanol 3:1 (v:v)) enrichie en isotope 119 pour l'étain, a été fournie par ISC Science (Oviedo, Espagne). Cette solution multi-spike a été diluée par ajout de 10 µL dans 10 mL de solution tampon.

### **2. PREPARATION DE LA SOLUTION MULTI-ETALONS POUR LA DI INVERSE**

Les composés purs de MBT, DBT et TBT ont été fournis par Sigma Aldrich. Le % de pureté, connue par certificat du fournisseur, était ≥ 95,5%. Chaque composé pur a été mis en solution séparément en utilisant comme solvant le tétrahydrofurane (THF). Chaque solution mère a été diluée pour obtenir une solution intermédiaire à environ 50 mg/kg. Chaque solution intermédiaire a été diluée pour obtenir une solution fille à environ 1 mg/kg. Une solution multi-étalon à environ 10 µg/kg a été préparée en mélangeant 0,1 mL de chaque solution fille à 1 mg/kg dans 10 mL de solution tampon. Cette solution multi-étalons a été ensuite diluée à 1,25 mL dans 10 mL de solution tampon pour obtenir une solution de travail à environ 1,25 µg/kg. Ces préparations ont été réalisées pour vérification une deuxième fois à partir d'une deuxième solution mère de chaque composé.

### **3. PREPARATION DES SOLUTIONS POUR LA DI INVERSE**

1 g de la solution multi-étalon a été mélangé à 1 g de la solution multi-spike. 3 mL d'une solution tampon d'acétate de sodium à 1 mol/L ont été ensuite ajoutés et le pH a été vérifié (pH=5). Successivement, 1 mL d'hexane et 0,3 mL d'une solution aqueuse de NaBE<sub>4</sub> 0,5% ont été ajoutés. Après une agitation de 30 min sur table rotative à environ 300 rpm et un repos de 20 min, la phase hexane a été récoltée dans un vial GC de 2mL.

### **4. PREPARATION DES ECHANTILLONS**

Pour le « point haut », la prise d'essai est de 25mL.

Pour le « point bas », la prise d'essai est de 160mL.

Trois prises d'essai ont été réalisées sur un même flacon et deux flacons de chaque niveau de teneur, ont été étudiés.

Au total, 6 échantillons ont donc été traités pour le « point haut » et 6 échantillons ont également été traités pour le « point bas ».

A chaque prise d'essai, ont été ajoutés 1mL de la solution multi-spike diluée.

Le mélange a ensuite été agité pendant une heure.

20mL d'un mélange acide acétique/méthanol/eau (1 :1 :1) ont été ajoutés.

Les flacons ont été ainsi agités sur une plaque rotative pendant 20h environ.

Pour réaliser l'étape de dérivation, 10mL d'une solution tampon d'acétate de sodium, 1M, ont été ajoutés et le pH ajusté à 5 à l'aide de l'hydroxyde d'ammonium.

Successivement, 5 mL d'hexane et 0,5 mL d'une solution de NaBE<sub>4</sub> 0,5% ont été ajoutés.

Après une agitation de 30 min sur table rotative à environ 300 rpm et un repos de 20 min, la phase hexane a été récoltée dans un vial de 10mL.

L'étape de dérivation/extraction est répétée une nouvelle fois et la phase hexane récoltée dans le même flacon que l'étape précédente.

Les 10mL d'hexane ainsi récoltés sont évaporés sous azote jusqu'à 1mL. Celui-ci est transféré dans un vial GC pour analyse.

#### **5. PREPARATION DU POINT DE CONTROLE**

Un point de contrôle a été préparé à l'aide de la solution multi-étalons à 1,25 µg/kg pour la correction du biais en masse de l'analyse. Environ 1,3 mL de solution multi-étalons ont été tamponnés par ajout de 3,5 mL de solution tampon d'acétate de sodium à 1 mol/L. Ensuite 1 mL d'hexane et 0,3 mL d'une solution aqueuse de NaBEt<sub>4</sub> 0,5% ont été ajoutés. Après une agitation de 30min sur table rotative à environ 300 rpm et un repos de 20 min, la phase hexane a été récoltée dans un vial GC de 2mL.