



# INTERCOMPARAISON SUR L'ANALYSE DES METAUX DANS L'EAU : ESSAI A FAIBLES NIVEAUX DE CONCENTRATION

Amélioration de la qualité des données

JP GHESTEM (BRGM) P GUARINI et R CHARPENTIER (AGLAE)
G LABARRAQUE (LNE)
Avec la collaboration de T LAURIOUX (BRGM),
Décembre 2012

Programme scientifique et technique Année 2012

Document final









#### Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2012. Il constitue la synthèse de l'essai interlaboratoire sur l'analyse des métaux dans l'eau à des niveaux compatibles avec les exigences DCE.

#### Auteur (s):

Jean Philippe GHESTEM BRGM jp.ghestem@brgm.fr

Philippe GUARINI
AGLAE
Philippe.GUARINI@association-aglae.fr
Ronan CHARPENTIER
AGLAE
Ronan.CHARPENTIER@association-aglae.fr

Guillaume LABARRAQUE LNE Guillaume.Labarraque@lne.fr

avec la collaboration de Thierry LAURIOUX BRGM t.laurioux@brgm.fr

Vérification du document :

Marina COQUERY IRSTEA marina.coquery@irstea.fr

Bénédicte LEPOT INERIS Benedicte. Lepot@ineris.fr

#### Les correspondants

Onema: Christian JOURDAN, DCIE, c.jourdan@onema.fr

BRGM: Jean Philippe GHESTEM, Direction des Laboratoires, jp.ghestem@brgm.fr

Référence du document

GHESTEM JP., P GUARINI, R CHARPENTIER, G LABARRAQUE (2012) - Intercomparaison sur l'analyse des métaux dans l'eau : essai à faibles niveaux de concentration. Rapport final. BRGM/RP-61841-FR, 160p.

**Droits d'usage :**Couverture géographique :

Niveau géographique :

\*\*National\*\*

Niveau de lecture : **Professionnels, experts** 

Nature de la ressource : Document

#### **SOMMAIRE**

1. Contexte et objectif 9

2. Conc	eption de l'essai 10
	ORGANISATION 10
	MATRICE 10
2.3.	METAUX 11
2.4.	NIVEAUX DE CONCENTRATION 11
2.5.	PREPARATION DES MATERIAUX ET PLAN D'ESSAI 13
2.6.	ENVOI DES ECHANTILLONS 13
2.7.	QUALITE DES MATERIAUX 14
3. Résu	ltats de l'essai 15
3.1.	GENERALITES 15
3.1.1.	Niveau de concentration de l'essai 15
3.1.2.	Nombre de participants 16
3.1.3.	Exploitation statistique des résultats et scores obtenus 17
3.2.	APPROCHE DE LA JUSTESSE 20
3.2.1.	Approche métrologique sur la valeur de dopage 20
3.2.2.	Approche par utilisation d'une méthode de référence primaire 23
3.3.	DISPERSION DES RESULTATS 27
3.4.	INCERTITUDES ESTIMEES PAR LES LABORATOIRES. 29
4. Méta	données associées à l'essai 33
4.1.	LIMITE DE QUANTIFICATION 33
4.2.	TECHNIQUES D'ANALYSE 37
4.3.	ETALONNAGE ET UTILISATION DE MATERIAU DE REFERENCE 37
4.4.	GESTION DES INTERFERENCES 38
4.5.	ISOTOPES UTILISES 39
5. Conc	lusion 41
6. Biblio	ographie43

#### Liste des annexes :

Annexe 1 Document de présentation de l'essai 45 Annexe 2 Mise en œuvre de la dilution isotopique par ICPMS 49 Annexe 3 Données de reproductibilité interlaboratoire en fonction de la concentration et des

Annexe 3 Données de reproductibilité interlaboratoire en fonction de la concentration et des méthodes d'analyse utilisées (données de l'association AGLAE) 53

Annexe 4 Rapport de l'essai par élément incluant les résultats par laboratoire 59

TITRE INTERCOMPARAISON SUR L'ANALYSE DES METAUX DANS L'EAU : ESSAI A FAIBLES NIVEAUX DE CONCENTRATION

AUTEUR(S): JP GHESTEM (BRGM) P GUARINI, R CHARPENTIER (AGLAE), G LABARRAQUE (LNE)

#### RESUME

Les nouvelles réglementations européennes et nationales dans le domaine de la surveillance des milieux aquatiques et plus particulièrement des eaux de surface s'appuient sur des valeurs réglementaires à ne pas dépasser appelées NQE (normes de qualité environnementale). La directive européenne sur l'assurance et le contrôle qualité impose aux laboratoires de participer à des essais d'intercomparaison à des niveaux compatibles avec ces NQE. Cette exigence est reprise maintenant par l'arrêté d'agrément des laboratoires pour le ministère de l'écologie, du développement durable, des transports et du logement.

De nombreux essais interlaboratoires sont organisés depuis plus de 15 ans en France sur l'analyse des métaux dans l'eau. Cependant, les niveaux de concentration de ces essais ne sont pas encore suffisamment bas pour refléter les exigences et besoins relatifs aux programmes de surveillance DCE.

Dans le cadre du programme de travail d'AQUAREF pour l'année 2012 et des actions de partenariat entre le BRGM et l'ONEMA, le BRGM avec le LNE et en coopération avec l'association AGLAE, l'INERIS et l'IRSTEA, organise un premier essai interlaboratoires portant sur l'analyse de métaux en eau de surface continentale à des niveaux « compatibles avec les exigences DCE ». Des concentrations proches et inférieures aux valeurs réglementaires existantes et notamment les Normes de Qualité Environnementale sont visées pour cet essai.

Cet essai s'est déroulé dans de bonnes conditions d'organisation et a regroupé 24 laboratoires. Douze éléments traces ou éléments métalliques ont été concernés par cet essai.

Mis à part pour l'arsenic et le cuivre, éléments contenus à des niveaux élevés dans la matrice de l'essai, les niveaux de concentration ciblés pour la préparation du matériau d'essai ont été atteints et ont permis de tester les capacités des laboratoires à des niveaux conformes aux exigences de l'agrément des laboratoires pour le Ministère de l'Ecologie et des directives européennes. Pour l'arsenic et le cuivre de futurs essais devront permettre de préciser les capacités des laboratoires à des niveaux inférieurs de concentration.

Les laboratoires participant ont très majoritairement utilisé la technique ICPMS pour cet essai ce qui est logique compte tenu des niveaux ciblés. Quelques laboratoires (entre 0 et 5 suivant les éléments) ont utilisé l'ICPAES mais ont été limités pour les niveaux les plus faibles notamment en dessous du µg/l.

De façon générale, les résultats ont permis de mettre en évidence une bonne qualité des résultats rendus notamment dans le cadre d'un premier essai organisé à des niveaux faibles de concentration

Les deux méthodes d'approche de la justesse des résultats n'ont que très rarement mis en évidence un biais significatif entre les résultats rendus par les laboratoires et les valeurs de référence. Le LNE dans le cadre de cet essai a fourni des valeurs de référence pour certains éléments en utilisant une méthode primaire. Mis à part pour le plomb sur le niveau haut de concentration, les résultats des laboratoires sont cohérents avec la valeur de référence fournie par le LNE. Pour le plomb l'écart reste très faible (4%) et aucune explication évidente n'est apparue. Ces éléments concernant la justesse amènent à la conclusion que ce point n'est pas un enjeu important pour la fiabilité des données sur les métaux testés et que, en moyenne, les pratiques actuelles des laboratoires sont satisfaisantes.

La reproductibilité interlaboratoires observée lors de cet essai est restée relativement faible. Elle se situe aux alentours de 10-15% pour la majeure partie des éléments et des concentrations ce qui paraît très satisfaisant notamment compte tenu des niveaux faibles testés. On peut toutefois noter que pour le cadmium aux niveaux les plus bas et à une moindre mesure pour le zinc au niveau bas, les dispersions sont plus importantes (25 à 40%) et nécessiteront une amélioration des pratiques pour permettre d'assurer le respect des exigences européennes et nationales en termes d'incertitudes de mesure. L'enjeu pour le zinc à des niveaux proches du  $\mu g/l$  sera aussi d'assurer en routine dans les laboratoires (et sur le terrain lors des opérations d'échantillonnage) la maitrise des contaminations. Ce sera très certainement le cas également pour le cuivre.

Les incertitudes déclarées par les participants sont faibles et de l'ordre de 20-30% (k=2). Elles sont conformes aux exigences nationales et européennes qui imposent une incertitude élargie inférieure à 50% au niveau de la NQE. La situation concernant le cadmium à bas niveau devra cependant être confirmée. De façon générale, dans le cadre de cet essai les laboratoires ont tendance à sous-estimer leurs incertitudes aux niveaux bas de concentration.

Mots clés (thématique et géographique): essai interlaboratoire, métaux, justesse, reproductibilité, eau

TITLE: INTERCOMPARISON ON WATER METAL ANALYSIS: TRIAL AT LOW CONCENTRATIONS AUTHOR(S): JP GHESTEM (BRGM) P GUARINI, R CHARPENTIER (AGLAE) G LABARRAQUE (LNE)

#### **ABSTRACTS**

The new European and national regulations in the field of monitoring of aquatic environments and particularly surface waters are based on regulatory values called (EQS). The European Directive on the quality assurance and quality control requires laboratories to participate to intercomparison tests at levels consistent with these standards. This requirement is now taken by the decree of agreement of laboratories for the French Environmental Minsitry.

Many interlaboratory tests are held for more than 15 years in France on the analysis of metals in water. However, the concentration levels of these tests are not yet low enough to reflect the requirements for WFD monitoring programs.

As part of the AQUAREF work program for 2012 and in the framework of the partnership between BRGM and ONEMA, BRGM with the LNE in cooperation with the Association AGLAE, INERIS and IRSTEA, organizes a first interlaboratory test on the analysis of metals in continental surface water at concentration levels "consistent with WFD requirements. Concentrations near and below regulatory standards including existing EQS are foreseen for this test.

This trial was conducted under good conditions of organization and brought together 24 laboratories.

Except for As and Cu targeted concentration levels have been achieved and have allowed to test the capacity of laboratories down to levels consistent with the requirements of the French laboratories agreement and of other European guidelines. For Cu future trials should test laboratory capacity.

Participating laboratories used mainly ICPMS technique for this test which is logical given the targeted levels. Some laboratories have used ICPAES but were limited to the lowest levels including below  $\mu g/l$  levels.

In general, the results allowed to highlight good quality results particularly in the context of a first trial conducted at low levels of concentration.

The two methods of estimation of the trueness of the results have rarely demonstrated a bias between the average results reported by laboratories and reference values. LNE in this trial has provided reference values for some parameters using a primary method. Except for the lead on the high level of concentration, laboratory results are consistent with the reference value provided by LNE. The observed bias observed for lead remains low (4%) and no obvious explanation is found. These elements for the trueness lead to the conclusion that this issue is not important for these parameters and, that, the current laboratory practices are satisfactory.

Interlaboratory reproducibility observed in this trial was relatively low. It is around 10-15% for most elements and concentrations which seems very satisfactory especially given the low levels tested. It can be noted that for Cd to the lowest levels and to a lesser extent Zn at low level, the reproductibilities are larger and require improvement of practices to ensure compliance with European and national requirements. The challenge for Zn at levels close to  $\mu$  will also be to ensure on a routine basis a good mastery of contamination in laboratories and in the field.

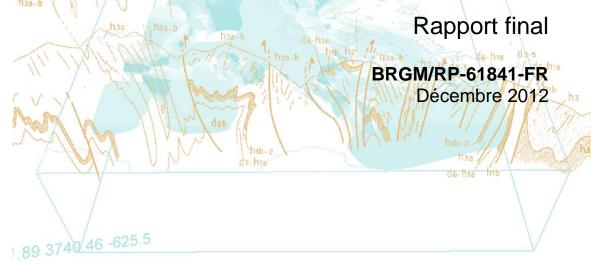
Uncertainties reported by participants are small and of the order of 20-30% (k = 2). They comply with national and European requirements. The situation concerning low-level cadmium should however be confirmed. In general, under this test laboratories tend to underestimate their uncertainties at low concentration.

**Key words (thematic and geographical area):** interlaboratory trial, metals, trueness, precision, water





# Intercomparaison sur l'analyse des métaux dans l'eau : essai à faibles niveaux de concentration















# Intercomparaison sur l'analyse des métaux dans l'eau : essai à faibles niveaux de concentration

Rapport final

**BRGM/RP-61841-FR** 

Décembre 2012

Étude réalisée dans le cadre des opérations de Service public du BRGM 2012

JP GHESTEM (BRGM), P. GUARINI et R CHARPENTIER (AGLAE) G LABARRAQUE (LNE)°

Avec la collaboration de
T LAURIOUX (BRGM)

Vérificateur :

Nom: S BRISTEAU

Date: 15/01/13

Signature:

Approbateur:

Nom: H GABORIAU

Date: 13/02/13

Signature:

En l'absence de signature, notamment pour les rapports diffusés en version numérique, l'original signé est disponible aux Archives du BRGM.

Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2008.



Mots-clés : essai interlaboratoires, métaux ; justesse ; reproductibilité ;eau ;icpms
En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :
GHESTEM JP. GUARINI P, CHARPENTIER R, G LABARRAQUE (2012) – Intercomparaison sur l'analyse des métaux dans l'eau : essai à faibles niveaux de concentration. Rapport final. BRGM/RP-61841-FR, 64p, 14 tab., 8 fig., 3 annexes.
© BRGM, 2012, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

## **Synthèse**

Les nouvelles réglementations européennes et nationales dans le domaine de la surveillance des milieux aquatiques et plus particulièrement des eaux de surface s'appuient sur des valeurs réglementaires à ne pas dépasser appelées NQE (normes de qualité environnementale). La directive européenne sur l'assurance et le contrôle qualité impose aux laboratoires de participer à des essais d'intercomparaison à des niveaux compatibles avec ces normes de qualité. Cette exigence est reprise maintenant par l'arrêté d'agrément des laboratoires pour le ministère de l'écologie, du développement durable, des transports et du logement.

De nombreux essais interlaboratoires sont organisés depuis plus de 15 ans en France sur l'analyse des métaux dans l'eau. Cependant, les niveaux de concentration de ces essais ne sont pas encore suffisamment bas pour refléter les exigences et besoins relatifs aux programmes de surveillance DCE.

Dans le cadre du programme de travail d'AQUAREF pour l'année 2012 et des actions de partenariat entre le BRGM et l'ONEMA, le BRGM avec le LNE et en coopération avec l'association AGLAE, l'INERIS et l'IRSTEA, organise un premier essai interlaboratoires portant sur l'analyse de métaux en eau de surface continentale à des niveaux « compatibles avec les exigences DCE ». Des concentrations proches et inférieures aux valeurs réglementaires existantes et notamment les Normes de Qualité Environnementale sont visées pour cet essai.

Cet essai s'est déroulé dans de bonnes conditions d'organisation et a regroupé 24 laboratoires. Douze éléments traces ou éléments métalliques ont été concernés par cet essai.

Mis à part pour l'arsenic et le cuivre, éléments contenus à des niveaux élevés dans la matrice de l'essai, les niveaux de concentration ciblés pour la préparation du matériau d'essai ont été atteints et ont permis de tester les capacités des laboratoires à des niveaux conformes aux exigences de l'agrément des laboratoires pour le Ministère de l'Ecologie et des directives européennes. Pour l'arsenic et le cuivre, de futurs essais devront permettre de préciser les capacités des laboratoires à des niveaux inférieurs de concentration.

Les laboratoires participant ont très majoritairement utilisé la technique ICPMS pour cet essai ce qui est logique compte tenu des niveaux ciblés. Quelques laboratoires (entre 0 et 5 suivant les éléments) ont utilisé l'ICPAES mais ont été limités pour les niveaux les plus faibles notamment en dessous du µg/l.

De façon générale, les résultats ont permis de mettre en évidence une bonne qualité des résultats rendus notamment dans le cadre d'un premier essai organisé à des niveaux faibles de concentration.

Les deux méthodes d'approche de la justesse des résultats n'ont que très rarement mis en évidence un biais significatif entre les résultats rendus par les laboratoires et les valeurs de référence. Le LNE dans le cadre de cet essai a fourni des valeurs de référence pour certains éléments en utilisant une méthode primaire. Mis à part pour le plomb sur le niveau haut de concentration, les résultats des laboratoires sont cohérents avec la valeur de référence fournie par le LNE. Pour le plomb l'écart reste faible (4%) et aucune explication évidente n'est apparue. Ces éléments concernant la justesse amènent à la conclusion que ce point n'est pas un enjeu important pour la fiabilité des données sur les métaux testés et que, en moyenne, les pratiques actuelles des laboratoires sont satisfaisantes.

La reproductibilité interlaboratoires observée lors de cet essai est restée relativement faible. Elle se situe aux alentours de 10-15% pour la majeure partie des éléments et des concentrations ce qui parait très satisfaisant notamment compte tenu des niveaux faibles testés. On peut toutefois noter que pour le cadmium aux niveaux les plus bas et à une moindre mesure pour le zinc au niveau bas, les dispersions sont plus importantes (25 à 40%) et nécessiteront une amélioration des pratiques pour permettre d'assurer le respect des exigences européennes et nationales en termes d'incertitudes de mesure. L'enjeu pour le zinc à des niveaux proches du µg/l sera aussi d'assurer en routine dans les laboratoires (et sur le terrain lors des opérations d'échantillonnage) la maitrise des contaminations.

Les incertitudes déclarées par les participants sont faibles et de l'ordre de 20-30% (k=2). Elles sont conformes aux exigences nationales et européennes qui imposent une incertitude élargie inférieure à 50% au niveau de la norme de qualité. La situation concernant le cadmium à bas niveau devra cependant être confirmée. De façon générale, dans le cadre de cet essai les laboratoires ont tendance à sous-estimer leurs incertitudes aux niveaux bas de concentration.

## **Sommaire**

1. Contexte et objectif	
2. Conception de l'essai	10
2.1. ORGANISATION	10
2.2. MATRICE	10
2.3. METAUX	11
2.4. NIVEAUX DE CONCENTRATION	11
2.5. PREPARATION DES MATERIAUX ET PLAN D'ESSAI	13
2.6. ENVOI DES ECHANTILLONS	13
2.7. QUALITE DES MATERIAUX	14
3. Résultats de l'essai	15
3.1. GENERALITES	
3.1.1. Niveau de concentration de l'essai	
3.1.2. Nombre de participants	
3.2. APPROCHE DE LA JUSTESSE	20
3.2.1. Approche métrologique sur la valeur de dopage	
3.2.2. Approche par utilisation d'une méthode de référence primaire	23
3.3. DISPERSION DES RESULTATS	27
3.4. INCERTITUDES ESTIMEES PAR LES LABORATOIRES	29
4. Métadonnées associées à l'essai	33
4.1. LIMITE DE QUANTIFICATION	33
4.2. TECHNIQUES D'ANALYSE	37
4.3. ETALONNAGE ET UTILISATION DE MATERIAU DE REFERENCE	37
4.4. GESTION DES INTERFERENCES	38
4.5. ISOTOPES UTILISES	39
5. Conclusion	41
6. Bibliographie	43
Annexe 1 Document de présentation de l'essai	45
Annexe 2 Mise en œuvre de la dilution isotopique par ICPMS	49

# Annexe 3 Données de reproductibilité interlaboratoire en fonction de la concentration et des méthodes d'analyse utilisées (données de l'association AGLAE) ..................................53

#### Annexe 4 Rapport de l'essai par élément incluant les résultats par laboratoire.. 59

List	te d	es	tak	ole	เลเ	ΙX

Tableau 1 : cara	actéristiques physico chimiques de la matrice utilisée pour l'essai11
Tableau 2 : Sub	ostance de l'essai avec des valeurs de référence environnementale (NQE principalement), limites de quantification exigées au niveau européen et français et niveaux ciblés pour l'essai (cf texte) – concentrations en μg/l12
Tableau 3 : con	ditions de préparation du matériau d'essai13
Tableau 4 : Niv	eaux de concentration de l'essai : niveau ciblé avant l'essai, niveau ciblé par dopage de l'eau prélevé, concentration observée par les participants et position de ce niveau de concentration par rapport à la NQE (ou à la valeur de référence choisie)
Tableau 5 : Cor	ncentrations initiales dans la matrice de l'essai et leurs intervalles de confiance21
Tableau 6 : éva	luation de la justesse des résultats de l'essai par une approche métrologique sur la valeur de la concentration de dopage22
Tableau 7 : éva	luation de la justesse des résultats de l'essai par utilisation de valeurs de référence issues d'une méthode primaire24
Tableau 8 : Dor	nnées de répétabilité (CVr en %) et de reproductibilité interlaboratoire (CVR en %) de l'essai (classement par ordre décroissant de CV <sub>R</sub> 27
Tableau 9 : syn	thèse de données relatives aux incertitudes déclarées par les participants 30
Tableau 10 : do	nnées concernant les limites de quantification des 24 laboratoires ayant participé à l'essai
Tableau 11 : m	ode de détermination des limites de quantification par les laboratoires ayant participé à l'essai
Tableau 12 : te	chnique d'analyse utilisée par les laboratoires participant à l'essai37
Tableau 13 : m	ode de gestion des interférences par les laboratoires
Tableau 14 : ga	z utilisés par les laboratoires dans le cas de gestion des interférences à l'aide d'une cellule de collision réaction
Liste des figu	ıres
Figure 1 : Répa	rtition du nombre de participants en fonction des paramètres et des niveaux de concentration17
	tition des scores A, B, C ou LQ(C) (cf texte) des laboratoires en fonction des paramètres et des niveaux de concentration
Figure 3 : exem	ple d'application de la méthode des ajouts dosés pour la détermination de la concentration en Cadmium dans la matrice non dopée
Figure 4 : écart	s en % entre les résultats individuels des laboratoires et la valeur de référence de l'essai (issue d'une méthode primaire) pour le cadmium, le chrome et le cuivre.25
Figure 5 : écart	s en % entre les résultats individuels des laboratoires et la valeur de référence de l'essai (issue d'une méthode primaire) pour le nickel, plomb, sélénium et zinc, 26

_	ées de reproductibilité interlaboratoire ( $CV_R$ %) en fonction des concentrations de l'essai pour l'ensemble des paramètres (en bleu foncé données de reproductibilité pour les éléments non cités explicitement dans le graphe)28	
	esentation graphique des données concernant les limites de quantification des 24 laboratoires ayant participé à l'essai (en bleu : limite de quantification cible ; rectangles blancs : valeurs médianes et quartile 75% ; traits verticaux :étendue (mi max) des limites de quantification rendues par les laboratoires- pour Co et Se les L max sont de 5 et 10 µg/l) – cf tableau 10 et texte	
J	entage de limites de quantification rendues par les laboratoires et respectant les exigences de la Directive Européenne QAQC et les exigences de l'agrément du ministère de l'Ecologie	

### 1. Contexte et objectif

Les nouvelles réglementations européennes et nationales dans le domaine de la surveillance des milieux aquatiques et plus particulièrement des eaux de surface (Directive 2008/105/CE [1] et Arrêté du 25 Janvier 2010 [2]) s'appuient sur des valeurs réglementaires à ne pas dépasser appelées NQE (normes de qualité environnementale). La directive européenne 2009/90/CE [3] sur l'assurance et le contrôle qualité impose aux laboratoires de participer à des essais d'intercomparaison à des niveaux compatibles avec ces normes de qualité. Cette exigence est reprise maintenant par l'arrêté d'agrément des laboratoires pour le ministère de l'écologie, du développement durable, des transports et du logement (Arrêté du 27/10/2011 [4]). Les laboratoires sont ainsi incités au minimum une fois par an, à participer à un essai interlaboratoires dont le niveau de concentration est inférieur à 15 fois la limite de quantification exigée par l'agrément. Pour les paramètres pour lesquels la limite de quantification a été fixée au tiers de la norme de qualité, cette exigence revient à participer à des essais dont les concentrations seront inférieures à 5 fois la norme de qualité.

De nombreux essais interlaboratoires sont organisés depuis plus de 15 ans en France sur l'analyse des métaux dans l'eau. Cependant, les niveaux de concentration de ces essais ne sont pas encore suffisamment bas pour refléter les exigences et besoins relatifs aux programmes de surveillance DCE.

Dans le cadre du programme de travail d'AQUAREF pour l'année 2012 et des actions de partenariat entre le BRGM et l'ONEMA, le BRGM avec le LNE et en coopération avec l'association AGLAE, l'INERIS et l'IRSTEA, organise un essai interlaboratoires portant sur l'analyse de métaux en eau de surface continentale à des niveaux « compatibles avec les exigences DCE ». Il s'agira notamment de viser des concentrations proches et inférieures aux valeurs réglementaires existantes et notamment les Normes de Qualité Environnementale.

#### Cet essai a pour objectif:

- de permettre aux laboratoires analysant des métaux de s'intercomparer sur des échantillons dont les concentrations seront faibles (de l'ordre et en dessous du μg/l) et cohérentes avec les nouvelles exigences réglementaires pour les eaux de surface en ce qui concerne Cd, Pb, Ni, Cu, Zn, Cr et As.
- de disposer d'informations sur les performances analytiques et incertitudes concernant l'analyse de métaux dans les eaux de surface, à des niveaux de concentration habituellement constatés;
- de contribuer à l'amélioration et à la comparabilité des données d'analyse de métaux à basse concentration.

### 2. Conception de l'essai

#### 2.1. ORGANISATION

Cet essai est organisé au sein d'AQUAREF par le BRGM avec la contribution opérationnelle du LNE pour la fourniture de valeurs de référence pour certains des métaux de l'essai. La conception de l'essai a également été réalisée avec l'INERIS et l'IRSTEA.

L'essai est organisé en partenariat avec l'association AGLAE, organisme accrédité pour l'organisation d'essais d'intercomparaison.

La publicité de cet essai a été effectuée via le site internet AQUAREF, les associations AGLAE et BIPEA et les commissions T91F et T90A de l'AFNOR. Le flyer de l'essai est présenté en Annexe 1.

La répartition des taches de l'essai a été la suivante :

- Conception de l'essai : BRGM avec LNE, IRSTEA, INERIS et AGLAE
- Logisitique d'inscription à l'essai : AGLAE
- Etude préliminaire de faisabilité : BRGM
- Préparation des échantillons, études de stabilité, contrôles pendant l'essai : BRGM
- Fourniture de valeurs de référence par dilution isotopique pour quelques métaux : LNE
- Logistique d'envoi des échantillons, contact des laboratoires, exploitation des résultats : AGLAE
- Rédaction du rapport final : BRGM avec AGLAE

L'essai organisé dans le cadre d'AQUAREF est gratuit pour les laboratoires participants. Il s'est déroulé entre le 9 octobre (envoi des échantillons) et le 9 novembre (date limite de restitution des résultats). Il a regroupé 24 participants.

Ce rapport est rédigé par le BRGM avec la collaboration du LNE, de l'IRSTEA de l'INERIS et de l'association AGLAE. Il intègre en Annexe 4, le rapport de l'association AGLAE sur cet essai concernant les données brutes des laboratoires. AGLAE a une grande expérience de l'organisation des essais interlaboratoires et des rapports sur ces essais. Le rapport AQUAREF remet en perspective cet essai dans le cadre des exigences DCE et s'intéresse principalement aux informations globales recueillies lors de l'essai. Il s'appuie bien évidemment sur l'ensemble des données exploitées et traitées par l'association AGLAE selon ses procédures internes.

#### 2.2. MATRICE

Les exigences analytiques en termes de limite de quantification étant plus exigeantes dans le cadre de la surveillance des eaux de surface continentales (Directive 2008/105/CE [1]) que des eaux souterraines, l'essai a été réalisé sur une matrice d'eau de surface (eau de Loire) qui a été préalablement filtrée et acidifiée. Les caractéristiques physicochimiques de cette eau sont présentées dans le Tableau 1.

Paramètre	Valeur	Unité
pH à 20°C	8,20	unité de pH
COD	4,9	mg de C.L <sup>-1</sup>
Na⁺	15,3	mg.L <sup>-1</sup>
Ca <sup>2+</sup>	22,3	mg.L <sup>-1</sup>
Mg <sup>2+</sup>	5,10	mg.L <sup>-1</sup>
NO <sub>3</sub> -	3,10	mg.L <sup>-1</sup>
CI <sup>-</sup>	17,9	mg.L <sup>-1</sup>

Tableau 1 : caractéristiques physico chimiques de la matrice utilisée pour l'essai

#### 2.3. METAUX

Les métaux ont été sélectionnés de la façon suivante :

- Substances prioritaires de la DCE : Cd, Ni, Pb. Le mercure n'a pas été sélectionné car il nécessite une préparation et un conditionnement spécifique et la stabilité des échantillons à faible teneur pour ce métal est difficile à assurer. Des essais spécifiques sur cet élément devront être préparés dans l'avenir.
- Substances de l'état écologique : Cr, Cu, Zn, As
- Autres substances ajoutées après consultation des agences de l'eau: U, Co, Sb, Sn, Ti (ces substances sont régulièrement surveillées par les agences de l'eau). Ces dernières substances faisaient partie de la circulaire 2007/23 [5] définissant les « normes de qualité environnementale provisoires (NQEp) » des 41 substances impliquées dans l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau ainsi que des substances pertinentes du programme national de réduction des substances dangereuses dans l'eau. Cette circulaire est aujourd'hui abrogée, cependant les NQEp citées dans cette circulaire ont été prises comme référence pour les métaux pour lesquels aucune autre valeur réglementaire n'est aujourd'hui définie.

#### 2.4. NIVEAUX DE CONCENTRATION

Le Tableau 2 présente pour chaque élément de l'essai :

- Le code SANDRE du paramètre
- les Normes de Qualité Environnementale pour les substances prioritaires DCE (Cd, Pb, Ni) et pour les substances de l'état écologique (Cr, Zn, Cu, As) telles qu'elles sont définies dans l'arrêté du 25/01/2010 [2]. Pour les autres éléments et en absence de valeur réglementaire, le choix d'une valeur de référence pour l'essai a été fait sur la base des valeurs « NQE provisoires » citées dans la circulaire 2007/23 [5] du

Ministère de l'Ecologie. Cette circulaire est maintenant abrogée et ces NQEp n'ont pas été reprises dans la réglementation nationale. Il est donc important de préciser que ces valeurs de référence ne sont absolument pas réglementaires. Elles servent uniquement de base pour le choix des concentrations de dopage et pour une interprétation des données de l'essai.

- Une valeur de limite de quantification appelée LQ « cible ». Cette valeur est la limite de quantification à atteindre pour respecter les exigences de la Directive Européenne QAQC (2009/90/CE [3]) qui impose aux états membres d'assurer que les limites de quantification appliquées dans les programmes de surveillance sont inférieures ou égales à 30% de la norme de qualité. Pour les métaux sans NQE, les LQ « cibles » sont déduites des valeurs de référence de l'essai et de la prise en compte de cette règle de 30% (elles sont en italique dans le tableau).
- La limite de quantification exigée dans le cadre de l'agrément des laboratoires pour le ministère de l'Ecologie [4].
- Les niveaux de concentration « haut » et « bas » ciblés pour l'essai.

Pour Cd et Zn, les NQE sont variables suivant la dureté de l'eau. Pour ces deux éléments la NQE la plus faible est choisie dans le cadre de ce rapport.

Pour Ni et Pb, les NQE sont en cours de révision au niveau de la Commission Européenne. Les valeurs en cours de discussion ont été choisies dans le cadre de ce rapport. Elles seront très certainement validées dans le premier semestre 2013 et devraient être beaucoup plus basses que les actuelles NQE (4 au lieu de 20 μg/l pour Ni et 1,2 au lieu de 7,2 μg/l pour Pb).

Nom de la substance	Code SANDRE	NQE ou valeur de référence pour l'essai (cf texte)	LQ cible (directive europénne) (cf texte)	LQ agrément 2011	Niveau « bas » ciblé pour l'essai	Niveau « haut » ciblé pour l'essai
Cd	1388	0,08	0,025	0,05 (puis 0,025 en 07/2013)	0,04	0,4
Pb	1382	1,2	0,4	2	0,6	5
Ni	1386	4	1,3	1	0,5	5
Zn	1383	3,1	1	5	1	5
Cu	1392	1,4	0,5	1	0,7	5
Cr	1389	3,4	1	1	1,5	5
Se	1385	1	(0,3)	-	0,6	10
As	1369	4,2	(1,4)	1	1	5
Sb	1376	2	(0,6)	-	1	5
Ti	1373	2	(0,6)	-	1	5
Sn	1380	1,5	(0,5)	-	1	5
U	1361	0,3	(0,1)	-	0,1	1
Со	1379	0,3	(0,1)	-	0,2	2

Tableau 2 : Substance de l'essai avec des valeurs de référence environnementale (NQE principalement), limites de quantification exigées au niveau européen et français et niveaux ciblés pour l'essai (cf texte) – concentrations en μg/l.

Pour chaque élément deux niveaux de concentrations ont été choisis : un niveau « haut » et un niveau « bas ». Les niveaux de concentration ont été choisis dans la mesure du possible :

- aux alentours de la LQ exigée par la directive européenne 2009/90/CE [3], soit au tiers de la NQE (« LQ cible »).
- aux alentours de la NQE (en général très légèrement au-dessus de cette valeur).

#### 2.5. PREPARATION DES MATERIAUX ET PLAN D'ESSAI

Les matériaux ont été préparés dans les laboratoires du BRGM à Orléans.

Deux lots d'échantillons ont été préparés correspondant aux différents niveaux de concentration visés. Pour chaque lot, le laboratoire a reçu deux flacons nommés A, B pour le lot 1 et C, D pour le lot 2.

Sur chacun des échantillons appariés (A avec B, C avec D), deux analyses devaient être réalisées dans des conditions de répétabilité (plan à 2 répliques sur 2 échantillons appartenant au même lot).

Le Tableau 3 résume les conditions de préparation des matériaux.

Identification du lot d'échantillons	Lot n°1 (flacons A et B)	Lot n°2 (flacons C et D)		
Groupe de paramètres	Tous les paramètres	Tous les paramètres		
Matrice utilisée	Eau de surface	Eau de surface		
Traitement	Filtration à 0,45 µm	Filtration à 0,45 μm		
Stabilisation	Par HNO <sub>3</sub> (pH final <2)	Par HNO <sub>3</sub> (pH final <2)		
Dopage	Tous les paramètres sauf pour Ti, U et Zn	Tous les paramètres sauf pour As, Cu et Ni		
Conditionnement	Flacons en polyéthylène de Flacons 100ml			
Fractionnement	Soutirage d'un seul trait sous agitation	Soutirage d'un seul trait sous agitation		

Tableau 3 : conditions de préparation du matériau d'essai.

#### 2.6. ENVOI DES ECHANTILLONS

Les matériaux d'essai ont été envoyés le 9 octobre 2012. Tous les participants ont reçu leur colis le lendemain.

#### 2.7. QUALITE DES MATERIAUX

La qualité des matériaux envoyés a été contrôlée pour l'ensemble des paramètres mis en œuvre.

La stabilité des matériaux a été vérifiée par l'étude de la répartition des résultats des participants en fonction des dates de début de traitement des échantillons déclarées. De plus, un contrôle mené par le BRGM a permis de compléter cette évaluation.

L'homogénéité des lots préparés a été évaluée à travers l'étude des données des participants. Comme pour le contrôle de la stabilité, une étude complémentaire a été mise en œuvre par le BRGM.

Ces contrôles ont montré que les lots d'échantillons étaient suffisamment stables et homogènes pour être employés lors d'un essai interlaboratoires.

### 3. Résultats de l'essai

Les résultats sont présentés dans leur intégralité dans le rapport fourni par l'association AGLAE (Annexe 4). Les éléments ci-dessous remettent en perspective ou explicitent certains de ces résultats dans le contexte des exigences DCE.

#### 3.1. GENERALITES

#### 3.1.1. Niveau de concentration de l'essai

Le Tableau 4 présente différentes informations concernant les niveaux de concentration de l'essai.

D 14	Niveau ciblé	Niveau ciblée par	Valeur observée	Rapport niveau de	
Paramètre	avant l'essai	dopage lors de l'essai	par les participants	l'essai/NQE	
As bas	1	4,34	4,89	1,2	
As haut	5	7,97	8,26	2,0	
Cd bas	0,04	0,043	0,042	0,5	
Cd haut	0,4	0,425	0,422	5,3	
Co bas	0,2	0,212	0,206	0,7	
Co haut	2	2,02	1,90	6,3	
Cr bas	1,5	1,54	1,47	0,4	
Cr haut	5	5,30	5,02	1,5	
Cu bas	0,7	3,83	4,55	3,2	
Cu haut	5	6,87	7,42	5,3	
Ni bas	0,5	1,45	1,62	0,4	
Ni haut	5	5,04	5,01	1,3	
Pb bas	0,6	0,62	0,60	0,5	
Pb haut	5	5,15	4,90	4,1	
Sb bas	1	0,98	0,96	0,5	
Sb haut	5	5,01	4,85	2,4	
Se bas	0,6	0,74	0,72	0,7	
Se haut	10	5,27	5,06	5,1	
Sn bas	1	1,02	0,884	0,6	
Sn haut	5	5,04	4,36	2,9	
Ti bas	1	0,96	0,89	0,4	
Ti haut	5	4,98	5,07	2,5	
U bas	0,1	0,32	0,33	1,1	
U haut	1	1,08	1,07	3,6	
Zn bas	1	0,98	1,36	0,4	
Zn haut	5	5,00	5,01	1,6	

Tableau 4 : Niveaux de concentration de l'essai : niveau ciblé avant l'essai, niveau ciblé par dopage de l'eau prélevé, concentration observée par les participants et position de ce niveau de concentration par rapport à la NQE (ou à la valeur de référence choisie)

Ce tableau rappelle les niveaux ciblés avant l'essai (Tableau 2) et il présente :

- les niveaux réellement visés lors de la préparation du matériau de l'essai (ces niveaux tiennent compte de la concentration observée le jour de l'échantillonnage de l'eau de Loire). Les cases surlignées rappellent qu'aucun dopage de l'eau n'a été effectué pour ces éléments et ces niveaux.
- la moyenne des résultats des participants (annexe 4)
- ainsi que la position de cette moyenne par rapport à la NQE ou à la valeur de référence choisie (cf 2.4).

Les niveaux finalement obtenus pour l'essai sont globalement conformes aux ordres de grandeur visés initialement. De façon générale, le niveau bas est de l'ordre de 0,5 NQE et le niveau haut de l'ordre de 2-6 NQE.

Pour le cuivre et l'arsenic, il n'a pas été possible de respecter ces règles compte tenu des concentrations rencontrées dans l'eau prélevée le jour de l'essai. Pour ces deux éléments, les niveaux bas correspondent respectivement à 3 et 1 NQE. Pour le cuivre notamment pour lequel des possibilités de contamination existent à bas niveau (autour et en dessous du µg/l), de futurs essais devront prendre en compte des niveaux de concentration plus bas (0,3 à 1 NQE) afin de tester de façon plus représentative la capacité des laboratoires.

#### 3.1.2. Nombre de participants

En fonction des métaux, au maximum 24 laboratoires ont participé à l'essai (Figure 1). Ces laboratoires sont des laboratoires prestataires travaillant dans le domaine de l'environnement pour la plupart mais aussi des laboratoires d'organismes publics, des laboratoires de groupes industriels. Dans les essais commerciaux nationaux classiquement organisés à des niveaux de concentration plus élevés, le nombre de laboratoires est souvent supérieur à 100. Compte tenu des niveaux de concentrations ciblés, il était fortement recommandé de réaliser l'analyse avec la technique ICPMS [8]. Cette technique d'analyse spécifique des éléments métalliques ou des éléments « trace », technique multi élémentaire très sensible, est de plus en plus utilisée dans les laboratoires d'analyse environnementaux mais reste encore moins répandue que la technique d'analyse par ICPAES. La technique ICPMS est quasiment indispensable pour respecter les exigences analytiques liées à la Directive Cadre Eau en ce qui concerne les métaux.

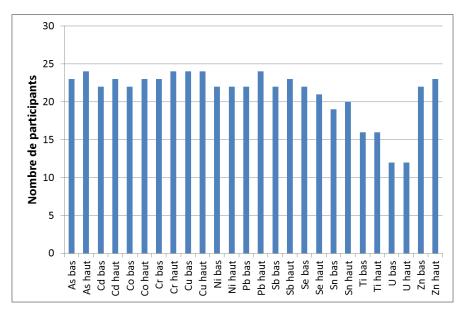


Figure 1 : Répartition du nombre de participants en fonction des paramètres et des niveaux de concentration.

#### 3.1.3. Exploitation statistique des résultats et scores obtenus

La valeur de référence assignée au matériau (appelée par ailleurs « valeur observée par les participants ») a été estimée à partir des résultats de l'ensemble des participants ayant débuté le traitement de leurs échantillons dans la période raisonnable préconisée (soit 19 jours après l'envoi des échantillons). Cette valeur a été calculée avec une version améliorée de l'algorithme A de la norme ISO 13528 [9]. Afin de pouvoir exploiter au mieux les résultats de l'essai, il avait été demandé aux laboratoires d'essayer de rendre un résultat quantitatif qui ne soit pas du type « <LQ », notamment pour ceux dont la technique d'analyse permettait de rendre un résultat en dessous de la limite de quantification vérifiée selon la norme NF T90-210. Les laboratoires n'arrivant pas à détecter le composé ont indiqué « Non détecté ». Les résultats des laboratoires ayant rendu au moins une donnée de type « <LQ » ou « Non détecté » n'ont pas été pris en compte dans l'établissement des valeurs de référence assignées aux matériaux ainsi que dans le calcul de la fidélité (répétabilité et reproductibilité).

Par ailleurs, le traitement statistique des données, toutes méthodes confondues, n'a pas été perturbé par d'éventuels écarts entre méthodes.

Les performances analytiques des participants ont été évaluées avec :

- des z-scores ;
- des classements qualitatifs de l'exactitude ;
- des zéta-scores.

Ces indicateurs sont définis en Annexe 4 (paragraphe « Interprétation des rapports d'essai chimie »).

Note : pour le laboratoire 14, il y a visiblement eu une inversion des résultats entre le lot 1 et le lot 2.

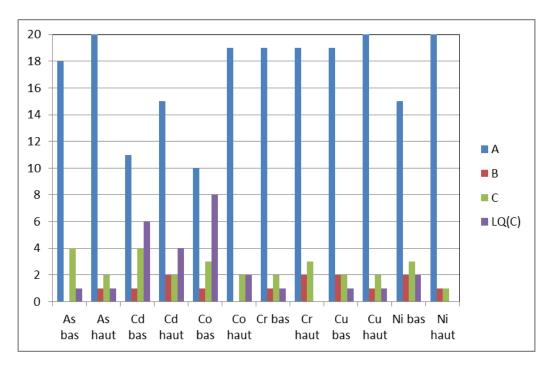
Figure 2 présente la répartition du classement qualitatif des laboratoires en fonction des paramètres et des niveaux de concentration pour les classements A (exactitude satisfaisante) B (exactitude discutable), C (exactitude non satisfaisante) et LQ(C). Les classements « LQ(C) » indiquent que le laboratoire a rendu un résultat de type « inférieur à LQ ». La plupart du temps cela signifie que la LQ du laboratoire est inadaptée (supérieure au niveau de l'essai). Dans certains cas (cf. cas identifiés LQ(C) en rouge en annexe 4), cela signifie que le laboratoire a rendu un résultat inférieur à la LQ alors que le niveau de concentration était bien supérieur à cette LQ). La figure présentée utilise les données des tableaux « classement d'exactitude des résultats » de l'annexe 4.

En fonction des éléments et des niveaux de concentration, le nombre de laboratoires ayant rendu un résultat non conforme (classement C) est compris entre 0 et 4. Il n'est pas systématiquement plus élevé pour les niveaux bas ce qui indique que, de façon générale, ce n'est pas exclusivement la sensibilité de l'appareil qui est en cause. Le nombre de laboratoires en anomalie reste relativement limité pour ce premier essai organisé à des niveaux faibles de concentration.

Il apparaît que les difficultés rencontrées par certains laboratoires portent essentiellement sur la justesse et/ou sur des limites de quantification inadaptées.

Les résultats montrent qu'il n'y a pas de paramètre « difficile » mettant en défaut un nombre très important de laboratoires.

Le nombre de laboratoires ayant rendu des résultats inférieurs à la LQ pour les niveaux bas des éléments Zn et Pb, éléments faisant partie de la liste des substances de l'arrêté agrément, est relativement important. Les laboratoires concernés ne sont pas uniquement les laboratoires ayant utilisé l'ICPAES (technique a priori moins sensible). Certains laboratoires utilisant l'ICPMS sont concernés (environ 25% des laboratoires utilisant l'ICPMS). Les LQ rendues par les laboratoires respectent majoritairement les exigences de l'agrément. Cependant les niveaux de concentration choisis pour cet essai ont été volontairement plus bas que les LQ de l'agrément pour se placer à des niveaux compatibles avec les exigences européennes (exigences actuelles pour le zinc ou futures en ce qui concerne l'éventuelle diminution de la NQE pour le plomb – cf 2.4).



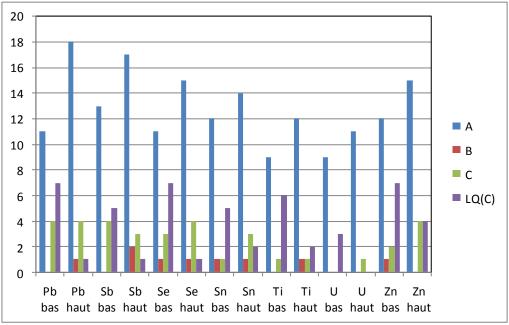


Figure 2: Répartition des scores A, B, C ou LQ(C) (cf texte) des laboratoires en fonction des paramètres et des niveaux de concentration.

#### 3.2. APPROCHE DE LA JUSTESSE

Outre l'exploitation individuelle de l'essai, participant par participant (cf annexe 4), l'exploitation de l'essai se fait également sur deux autres plans : d'une part l'évaluation de la justesse des résultats des participants (en moyenne) et d'autre part la dispersion des résultats entre laboratoires.

En ce qui concerne l'évaluation de la justesse, 2 approches ont été utilisées pour cet essai :

- Une approche métrologique sur la valeur de dopage qui compare par élément et par niveau la valeur visée par dopage et la valeur observée par les participants.
- L'autre approche métrologique utilise des résultats d'une méthode d'analyse « primaire » appliquée par le LNE en parallèle du déroulement de l'essai et sur les mêmes échantillons que ceux envoyés aux participants. Une méthode « primaire » est une méthode de haute qualité métrologique, reconnue internationalement, qui permet notamment d'obtenir un résultat directement traçable aux unités internationales. La dilution isotopique avec détection ICPMS est reconnue comme une méthode primaire pour l'analyse de certains métaux traces.

#### 3.2.1. Approche métrologique sur la valeur de dopage

Les résultats de cette approche ont été calculés par l'association AGLAE suivant ses protocoles statistiques habituels.

#### Calcul des concentrations initiales dans la matrice :

Pour les paramètres pour lesquels un dopage a été effectué dans chaque lot d'échantillons (Cd, Co, Cr, Pb, Sb, Se et Sn) la concentration initiale a été calculée avec la méthode des ajouts dosés. Pour les autres paramètres, les concentrations initiales ont été mesurées par le BRGM. La Figure 3 présente l'exemple du cadmium (concentration initiale estimée à 0,0225 µg/L).

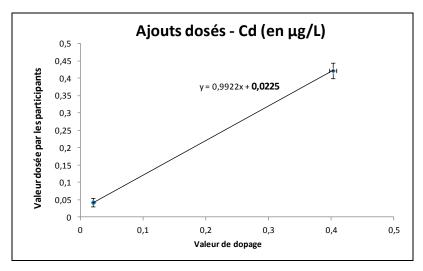


Figure 3 : exemple d'application de la méthode des ajouts dosés pour la détermination de la concentration en Cadmium dans la matrice non dopée.

Le Tableau 5 présente les concentrations initiales calculées ainsi, et leur intervalle de confiance :

	Borne inférieure à	Concentration	Borne supérieure	
	95% (en μg/L)	initiale (en µg/L)	à 95% (en µg/L)	
Cd	0,0105	0,0225	0,0344	
Со	0,0958	0,1116	0,1275	
Cr	0,1304	0,2804	0,4304	
Pb	0,0648	0,1181	0,1713	
Sb	0,4325	0,4796	0,5267	
Se	0,1034	0,2421	0,3809	
Sn	(-0,0845)	0,0130	0,1105	

Tableau 5 : Concentrations initiales dans la matrice de l'essai et leurs intervalles de confiance

A noter que l'intervalle de confiance à 95% chevauche le zéro pour Sn. Il n'est donc pas possible de rejeter l'hypothèse que la concentration initiale de ce paramètre soit nulle  $\mu$ g/L au risque  $\alpha$  de 5%.

Le Tableau 6 reprend pour chacun des paramètres et des deux lots d'échantillons :

- la concentration initiale dans la matrice de l'essai (ces concentrations sont soit issues du tableau 5 soit issues de la caractérisation initiale de la matrice par le BRGM).
- la valeur ciblée par dopage,
- l'incertitude élargie (k=2) sur la valeur ciblée par dopage (en %). Cette incertitude a été calculée selon la norme NF ENV 13005 : 1999 (Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure).
- la valeur observée par les participants avec l'incertitude élargie associée (k=2),
- l'écart relatif entre la valeur ciblée par dopage et la valeur observée par les participants.

Il indique enfin si cet écart est statistiquement significatif en tenant compte des incertitudes (calcul d'écart normalisé).

Remarque : les valeurs ciblées par dopage sont les teneurs visées par le BRGM lors de la préparation du matériau ; les niveaux de concentration effectivement réalisés sont probablement voisins, mais ils ne doivent en aucun cas servir de référence.

Les résultats obtenus par les laboratoires et les concentrations visées par dopage pour l'essai ne sont pas significativement différents au risque  $\alpha$  de 5% sauf pour Co, Cr, Sn et Pb niveau haut (lot 1 pour Co, Cr et Sn et 2 pour Pb). Ceci indique une bonne cohérence de l'ensemble de l'essai, entre d'une part les modalités de préparation du matériau, sa conservation et d'autre part, les pratiques des laboratoires et les résultats obtenus. Il s'agit là d'un résultat classique pour les métaux et les éléments traces compte tenu de leur grande stabilité, de la bonne qualité des solutions étalons utilisées et aussi pour cet essai de la grande cohérence des méthodes utilisées (très majoritairement ICPMS).

Pour Co, Cr, Pb et Sn pour le niveau haut, les deux résultats sont significativement différents. Toutefois, les écarts observés sont faibles (5-6 %) à l'exception du résultat pour Sn (-13%). Aucune hypothèse ne peut facilement expliquer ces 3 derniers résultats. Ils ne remettent pas en cause les résultats des participants. Un léger biais sur les solutions de dopage utilisées pourrait également expliquer les différences observées.

Paramètre	Concentration initiale dans la matrice (µg/I)	Valeur ciblée par dopage (µg/l)	Incertitude élargie sur la valeur ciblée par dopage (%)	Valeur observée par les participants (µg/l)	Incertitude élargie sur la valeur observée par les participants (%)	Ecart à la cible en %	Ecart significatif	
		Lo	t n°1 – Flac	ons A et B				
As haut	4,454	7,97 8,4 8,2589 4,3 4%					non	
Cd bas	0,022	0,043	27,9	0,0424	28,8	0%	non	
Co haut	0,112	2,02	1,9	1,9003	2,6	-6%	Oui	
Cr haut	0,28	5,303	2,9	5,0148	2,6	-5%	Oui	
Cu haut	3,851	6,865	5,6	7,4185	5,2	8%	non	
Ni haut	2,126	5,039	6,4	5,0076	5,1	-1%	non	
Pb bas	0,118	0,62	8,7	0,5959	8,1	-4%	non	
Sb bas	0,48	0,982	4,8	0,9638	4	-2%	non	
Se bas	0,242	0,744	18,7	0,7235	18,1	-3%	non	
Sn haut	0,013	5,036	2,1	4,3594	5,9	-13%	Oui	
Ti bas	0,964							
U bas	0,323	Pas de dopage						
Zn bas	0,983							
		Lo	t n°2 – Flace	ons C et D				
As bas	4,338			Pas de d	opage			
Cd haut	0,022	0,425	3,1	0,4218	5,7	-1%	non	
Co bas	0,112	0,212	13,2	0,2059	7,8	-3%	non	
Cr bas	0,28	1,538	9,9	1,466	7,5	-5%	Non	
Cu bas	3,826	Doe do deserva						
Ni bas	1,446	Pas de dopage						
Pb haut	0,118	5,149	1,3	4,904	3,5	-5%	Oui	
Sb haut	0,48	5,008	1,3	4,8446	4,1	-3%	non	
Se haut	0,242	5,274	2,7	5,0639	6,2	-4%	non	
Sn bas	0,013	1,019	9,9	0,8838	7,1	-13%	non	
Ti haut	0,752	4,978	1,7	5,068	4,8	2%	non	
U haut	0,325	1,08	3,8	1,0681	4,4	-1%	non	
Zn haut	1,079	5,003	5,5	5,005	7,1	0%	non	

Tableau 6 : évaluation de la justesse des résultats de l'essai par une approche métrologique sur la valeur de la concentration de dopage

#### 3.2.2. Approche métrologique par utilisation d'une méthode de référence primaire

Cette approche a été mise en œuvre par le Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (LNE). L'action du LNE s'est focalisée sur l'attribution de valeurs de référence à l'essai afin d'assurer la traçabilité des valeurs consensuelles déterminées par l'ensemble des résultats des laboratoires participants. Ces valeurs de référence sont obtenues par la méthode primaire de dilution isotopique appliquée à la spectrométrie de masse ICPMS. Cette méthode a été mise en œuvre pour l'analyse des éléments suivants : Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Se et Zn.

Les valeurs moyennes de l'essai par élément associées à leur incertitude ont été comparées aux valeurs de référence obtenues par dilution isotopique (Tableau 7) afin de déterminer si l'écart était statistiquement significatif. Mis à part pour le plomb au niveau haut, les résultats obtenus par les participants sont cohérents avec les valeurs de référence obtenues par dilution isotopique. Pour le plomb, la différence entre les deux valeurs est identifiée comme significative mais elle n'est que de 4.4%.

Pour deux éléments (Zn et Se) au niveau bas, les écarts entre la valeur moyenne observée par les participants et la valeur de référence obtenue par dilution isotopique sont importants (plus de 20%). Cependant, pour ces deux éléments, avant de pouvoir mieux identifier les raisons de ces écarts, les confirmer puis les diminuer si besoin, des efforts devront être faits pour réduire la variabilité interlaboratoire qui est dans les deux cas assez importante. Des effets liés à la contamination (Zn) ou bien à des interférences (Se) pourraient expliquer ces écarts mais ceci reste à confirmer lors d'autres essais.

Il faut également noter que, parmi les cas d'écarts significatifs observés suivant les 2 méthodes d'évaluation de la justesse (3.2.1 et 3.2.2), seul le cas du plomb au niveau haut est commun. Pour cet élément, la méthode primaire confirme les valeurs de dopage et la sous-estimation des résultats des participants de l'ordre de 5%. La valeur de référence de la méthode primaire semble confirmer un léger biais de méthode pour les participants.

En conclusion, les méthodes utilisées par les laboratoires y compris à des niveaux faibles ne montrent pas en moyenne d'erreurs systématiques significatives en comparaison à des valeurs de référence issues d'une méthode primaire. Ceci confirme les conclusions du paragraphe précédent.

Paramètre	Valeur observée par les participants (µg/l)	Incertitude élargie sur la valeur observée par les participants (%)	Valeur de référence (dilution isotopique) en µg/l	Incertitude élargie (k=2) sur la valeur de référence (%)	Ecart (%)	Ecart significatif
		Lot n°1	- Flacons A	et B		
As haut	8,2589	4,3				
Cd bas	0,0424	28,8	0,0403	1,2	5,2	non
Co haut	1,9003	2,6				
Cr haut	5,0148	2,6	5,08	0,1	-1,3	non
Cu haut	7,4185	5,2	7,434	0,8	-0,2	non
Ni haut	5,0076	5,1	5,185	1,4	-3,4	non
Pb bas	0,5959	8,1	0,565	4,8	5,5	non
Sb bas	0,9638	4				
Se bas	0,7235	18,1	0,600	3,5	20,8	non
Sn haut	4,3594	5,9				
Ti bas	0,894	32,1				
U bas	0,331	4,9				
Zn bas	1,358	17,3	1,126	2,3	20,6	non
		Lot n°2	- Flacons C	et D		
As bas	4,885	4,8				
Cd haut	0,4218	5,7	0,4279	0,6	-1,4	non
Co bas	0,2059	7,8				
Cr bas	1,466	7,5	1,383	2,5	6,0	non
Cu bas	4,547	5,6	4,39	1	3,6	non
Ni bas	1,617	10,1	1,512	2,8	6,9	non
Pb haut	4,904	3,5	5,13	2,5	-4,4	oui
Sb haut	4,8446	4,1				
Se haut	5,0639	6,2	5,073	1,7	-0,2	non
Sn bas	0,8838	7,1				
Ti haut	5,068	4,8				
U haut	1,0681	4,4				
Zn haut	5,005	7,1	5,281	0,6	-5,2	non

Tableau 7 : évaluation de la justesse des résultats de l'essai par utilisation de valeurs de référence issues d'une méthode primaire.

Pour les éléments pour lesquels une valeur de référence métrologique a été déterminée, des graphes montrant par laboratoire l'écart du résultat rendu à cette valeur de référence sont présentés sur les Figure 4 et Figure 5. Dans les graphiques, l'incertitude élargie rendue par le laboratoire est associée à chaque résultat.

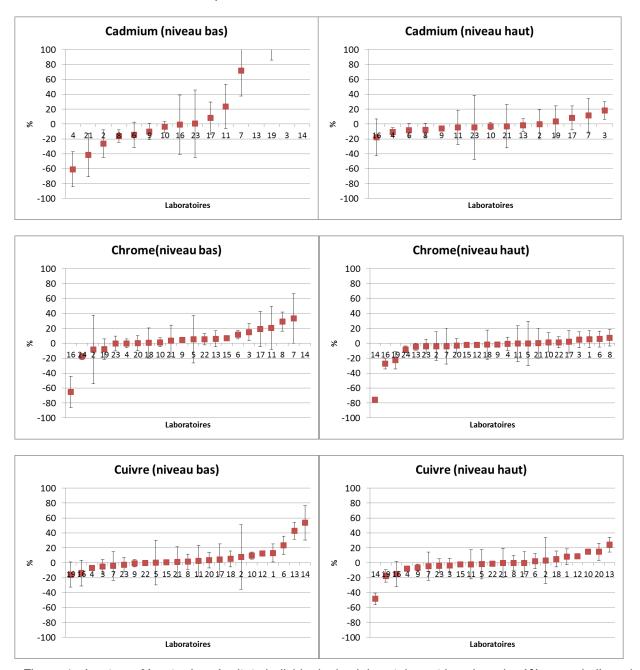


Figure 4 : écarts en % entre les résultats individuels des laboratoires et la valeur de référence de l'essai (issue d'une méthode primaire) pour le cadmium, le chrome et le cuivre.

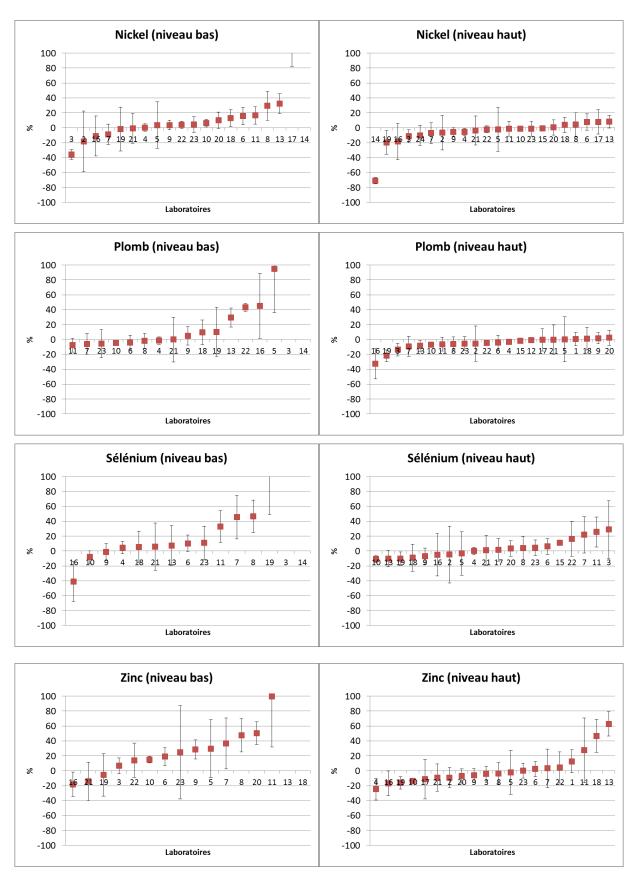


Figure 5 : écarts en % entre les résultats individuels des laboratoires et la valeur de référence de l'essai (issue d'une méthode primaire) pour le nickel, plomb, sélénium et zinc.

## 3.3. DISPERSION DES RESULTATS

Une des caractéristiques principales étudiées à l'issue d'un essai d'intercomparaison est la dispersion des résultats obtenus par les laboratoires souvent appelée « dispersion interlaboratoire ». Elle peut être symbolisée sous la forme d'un coefficient de variation noté CV<sub>R</sub> (%) (Coefficient de variation ou de reproductibilité interlaboratoire). On peut également utiliser la notion de reproductibilité R. Cette valeur de reproductibilité R est intéressante du point de vue des clients des laboratoires car elle peut être considérée comme la différence maximale à laquelle on doit s'attendre entre deux mesures effectuées indépendamment par deux laboratoires sur un matériau identique (pour un risque d'erreur de 5%). De façon simplifiée, R est voisin de 2,8 fois l'écart-type de reproductibilité. De la même façon que l'on peut calculer le coefficient de reproductibilité interlaboratoire, on peut également estimer la répétabilité interne du laboratoire à partir des réplicats effectués dans le laboratoire sur le même flacon. On parlera de CV<sub>r</sub> ou coefficient de répétabilité intralaboratoire (estimée à partir de l'ensemble des données de répétabilité des laboratoires). Les résultats sont présentés dans le Tableau 8 (les niveaux de concentration de l'essai et la position par rapport à la NQE sont rappelés).

Paramètre	Valeur observée par les participants (µg/l)	Rapport niveau de l'essai/NQE	CV <sub>r</sub> (%)	CV <sub>R</sub> (%)
Cd bas	0,04	0,5	4	40
Ti bas	0,89	0,4	6	34
Se bas	0,72	0,7	5	26
Zn bas	1,36	0,4	3	23
Ni bas	1,62	0,4	3	17
Cr bas	1,47	0,4	3	13
Pb bas	0,60	0,5	2	11
Zn haut	5,01	1,6	2	11
Co bas	0,21	0,7	2	11
Cu bas	4,55	3,2	2	10
Se haut	5,06	5,1	2	10
Cd haut	0,42	5,3	3	9
Cu haut	7,42	5,3	2	9
Ni haut	5,01	1,3	2	9
Sn bas	0,88	0,6	3	9
Sn haut	4,36	2,9	1	9
As bas	4,89	1,2	1	8
As haut	8,26	2,0	2	8
Sb haut	4,84	2,4	2	7
Ti haut	5,07	2,5	2	7
Pb haut	4,90	4,1	1	6
Sb bas	0,96	0,5	2	6
U haut	1,07	3,6	1	6
Cr haut	5,01	1,5	2	5
U bas	0,33	1,1	2	5
Co haut	1,90	6,3	1	4

Tableau 8 : Données de répétabilité (CVr en %) et de reproductibilité interlaboratoire (CVR en %) de l'essai (classement par ordre décroissant de CV<sub>R</sub>.

Les données de reproductibilité sont également présentées en fonction de la concentration de l'élément à la Figure 6.

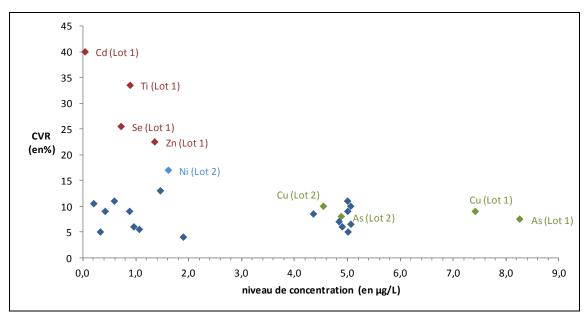


Figure 6 : Données de reproductibilité interlaboratoire ( CV<sub>R</sub> %) en fonction des concentrations de l'essai pour l'ensemble des paramètres (en bleu foncé données de reproductibilité pour les éléments non cités explicitement dans le graphe).

#### Ces résultats montrent :

- Pour la majeure partie des éléments, y compris à un niveau de concentration faible des coefficients de reproductibilité voisins ou inférieurs à 10%. Ces valeurs de CV<sub>R</sub> sont faibles et indiquent donc, pour cet essai, une bonne concordance entre les résultats trouvés par les laboratoires.
- Des valeurs de répétabilité très faibles confirmant la très bonne fidélité de la technique ICPMS y compris à des niveaux du type de ceux visés dans l'essai.
- Pour quatre éléments des valeurs de reproductibilité plus élevées, c'est-à-dire supérieures à 20%. Il s'agit de Cd, Ti, Se et Zn.
- Ni, se distingue légèrement avec une reproductibilité à 17%. Tous les autres paramètres ont des reproductibilités inférieures à 15%.

Pour le cadmium (substance prioritaire), à un niveau de l'ordre de NQE/2, le coefficient de dispersion interlaboratoire est de 40% soit une reproductibilité R supérieure à 100%. Pour cet élément, il semble que des efforts soient à faire afin de diminuer cette dispersion. On peut penser qu'une partie de cette dispersion est due à un manque d'expérience pour des analyses à ces niveaux bas de concentration. Les exigences de l'agrément des laboratoires qui ont mis en place pour la première fois l'exigence d'une limite de quantification de 0,05µg/l (puis de 0,025µg/l en juillet 2013) sont en effet très récentes et datent d'octobre 2011. La méthode utilisée (ICPMS) permet par elle-même de répondre à ces exigences. Cette intercalibration devrait être très utile pour l'amélioration des données pour cet élément à ces niveaux de concentration.

Des dispersions de 34 et 26% sont observées pour Ti et Se à des niveaux bas. Ces éléments sont parmi les éléments les plus difficiles à analyser y compris par la technique ICPMS. A ces niveaux, les dispersions observées ne peuvent pas être considérées comme excessives notamment dans le cadre d'un tout premier essai de ce type.

Pour le zinc à 1,4 µg/l, le coefficient de variation est de 23%. Cette concentration correspond à la limite de quantification « cible » que les laboratoires devraient atteindre pour respecter l'exigence de la directive QAQC (2009/90/CE [3]) d'une LQ inférieure ou égale à NQE/3. Compte tenu de la difficulté d'analyse du zinc à bas niveau (aux alentours ou en dessous de 1µg/l) notamment en raison de la difficulté à maîtriser les contaminations, on peut considérer la dispersion observée comme relativement faible est satisfaisante. Elle devrait diminuer dans l'avenir et permettre de respecter les exigences mentionnées ci-dessus. Il faut rappeler que pour le zinc comme pour le cadmium, la NQE dépend de la dureté et que le raisonnement ci-dessus est effectué en prenant en compte la NQE la plus faible correspondant à la classe de dureté la plus basse. A noter également que pour cet élément un des enjeux majeurs à ce niveau de concentration sera de garantir, en routine, une absence de contamination au laboratoire mais aussi lors des opérations d'échantillonnage. Ceci vaut aussi notamment pour le cuivre qui n'a malheureusement pas pu être testé à suffisamment bas niveau lors de cet essai.

Les méthodes utilisées par les laboratoires lors de cet essai semblent donc maitrisées pour les éléments et les concentrations concernées. Des valeurs de  $CV_R$  de l'ordre de 10% sont tout à fait cohérentes avec les valeurs récentes obtenues aux essais interlaboratoires nationaux organisées à des concentrations plus élevées (5 à 10 fois supérieures aux niveaux du présent essai) dans le cas de l'utilisation de la technique ICPMS (cf données de l'association AGLAE en annexe 3). De façon générale, les données de l'annexe 3 montrent que des dispersions plus élevées sont observées avec d'autres techniques comme l'ICPAES, ou l'absorption atomique. Pour les essais d'aptitude classiques, les analyses de métaux font partie des analyses les mieux maitrisées ( $CV_R$  faibles). Pour ces essais d'aptitude, il faut préciser que toutes les méthodes d'analyse peuvent être utilisées. Ceci a parfois comme conséquence que des niveaux de concentration « élevés » sont ciblés afin de pouvoir vérifier l'aptitude de méthodes moins sensibles que l'ICPMS.

Compte tenu des niveaux testés (proximité avec les NQE), des valeurs de dispersion analytiques de l'ordre de 10% sont tout à fait compatibles avec les exigences des directives européennes sur l'assurance et le contrôle qualité pour la DCE.

## 3.4. INCERTITUDES ESTIMEES PAR LES LABORATOIRES.

Depuis quelques années, certains organisateurs d'essais d'aptitude demandent de façon systématique à leurs participants une estimation de leur incertitude de mesure sur le résultat rendu. Ces estimations d'incertitude peuvent être utilisées conformément à la norme NF ISO 13528 [9] pour calculer un autre score que le z-score décrit en 3.1.3. Il s'agit du « zéta score » qui se calcule de la façon suivante :

$$z\acute{e}ta = \frac{x - m}{\sqrt{u_x^2 + u_m^2}}$$

Avec

• u<sub>x</sub> : incertitude type du résultat

• u<sub>m</sub> : incertitude de la valeur de consensus

• m : valeur de consensus

• x : résultat du laboratoire

Ce score permet de caractériser la capacité du laboratoire à estimer de façon fiable son incertitude de mesure et notamment il permet de comparer le résultat du laboratoire associé à l'incertitude avec la valeur de référence de l'essai (de façon simplifiée ce zéta score permet de répondre à la question : le laboratoire trouve-t-il un résultat significativement différent de la valeur de référence de l'essai compte tenu des incertitudes ?).

Les règles d'interprétation des zéta-score sont décrites en annexe 4. Le Tableau 9 regroupe pour chaque élément, l'incertitude médiane estimée à partir de l'ensemble des incertitudes fournies par les laboratoires, l'incertitude maximale rendue par 80% des laboratoires, la valeur de reproductibilité interlaboratoire exprimée en élargie et en % (2  $\text{CV}_R$ ) et le pourcentage d'incertitudes considérées comme sous estimées suivant les valeurs du « zéta score » ( | zéta-score | supérieur à 2)

Paramètre	Valeur observée par les participants (µg/l)	Rapport niveau de l'essai/NQE	Incertitude médiane (élargie k=2 en %)	80% des labos ont rendu une incertitude élargie inférieure à : (en %)	Incertitude relative élargie observée (2*CV <sub>R</sub> en %)	Pourcentage d'incertitudes sous estimées (%)
As bas	4,89	1,2	10	19	15%	17
As haut	8,26	2,0	10	19	16%	20
Cd bas	0,04	0,5	20	41	80%	42
Cd haut	0,42	5,3	10	30	18%	15
Co bas	0,21	0,7	10	30	21%	42
Co haut	1,90	6,3	10	20	8%	10
Cr bas	1,47	0,4	10	24	26%	20
Cr haut	5,01	1,5	11	20	10%	19
Cu bas	4,55	3,2	11	20	20%	25
Cu haut	7,42	5,3	10	20	18%	26
Ni bas	1,62	0,4	10	20	34%	23
Ni haut	5,01	1,3	10	20	18%	12
Pb bas	0,60	0,5	13	30	22%	36
Pb haut	4,90	4,1	10	20	12%	13
Sb bas	0,96	Pas de NQE	11	30	12%	23
Sb haut	4,84	Pas de NQE	10,5	30	14%	8
Se bas	0,72	Pas de NQE	20	30	51%	37
Se haut	5,06	Pas de NQE	15	30	20%	12
Sn bas	0,88	Pas de NQE	15,5	28	18%	9
Sn haut	4,36	Pas de NQE	15	20	17%	21
Ti bas	0,89	Pas de NQE	22	30	67%	35
Ti haut	5,07	Pas de NQE	10	22	13%	0
U bas	0,33	Pas de NQE	10	25	10%	9
U haut	1,07	Pas de NQE	10	20	11%	9
Zn bas	1,36	0,4	20	30	45%	40
Zn haut	5,01	1,6	15	24	22%	21

Tableau 9 : synthèse de données relatives aux incertitudes déclarées par les participants

Les laboratoires ont très majoritairement restitués une incertitude de mesure. Ces incertitudes de mesure sont compatibles avec les exigences européennes et nationales. Ces exigences sont de garantir une incertitude de mesure élargie (k=2) au niveau de la norme de qualité environnementale inférieure ou égale à 50%.

Les résultats du Tableau 9 montrent que les incertitudes annoncées par les laboratoires sont inférieures à 50% au niveau de la NQE. Pour le cuivre, compte tenu des niveaux de l'essai il n'est pas possible de conclure au niveau de la NQE. Pour le cadmium au niveau NQE/2, il est cependant important de préciser que les incertitudes annoncées par une grande partie des laboratoires semblent sous estimées. Par ailleurs la dispersion interlaboratoire exprimée en CV<sub>R</sub> élargie est de 80%. Elle montre donc une forte dispersion entre les résultats des laboratoires. Pour cet élément, il sera nécessaire que les laboratoires affinent leurs estimations d'incertitudes à ces niveaux afin d'assurer que les exigences rappelées ci-dessus sont respectées.

De façon générale, les laboratoires semblent sous-estimer plus nettement leurs incertitudes de mesure pour les faibles niveaux testés dans cet essai (Cd, Co, Ni, Pb, Sb, Se, Ti, Zn). Cependant, pour As, Cr, Cu et U, le pourcentage d'incertitudes sous estimées est identique pour les deux niveaux de concentration testés (haut et bas).

Les incertitudes rendues au niveau haut et au niveau bas sont le plus souvent identiques ce qui parait surprenant. D'ordinaire il est classique d'annoncer une augmentation d'incertitude pour des concentrations plus faibles et notamment lorsque les résultats se rapprochent de la limite de quantification. Même si ce n'est pas une règle absolue, il semble que dans le cadre de cet essai, cette règle se vérifie : les incertitudes réelles des laboratoires pour les niveaux de concentration faibles (niveau bas) semblent en moyenne plus importantes que les incertitudes annoncées.

# 4. Métadonnées associées à l'essai

Lors de la restitution de leurs résultats à l'association AGLAE, des informations techniques ont été demandées aux laboratoires participants afin de mieux connaître leurs pratiques et si besoin d'interpréter certains des résultats de l'essai.

## 4.1. LIMITE DE QUANTIFICATION

Les limites de quantification du laboratoire ont été demandées pour chaque élément ainsi que la méthode de détermination de cette limite de quantification.

Le Tableau 10 récapitule les limites de quantification minimales, maximales, ainsi que les LQ médiane et le quartile 75%. Il indique également le pourcentage de LQ répondant à l'exigence de l'agrément d'Octobre 2011 [4] ainsi que le nombre de LQ répondant aux exigences de la directive européenne QAQC (LQ<1/3 NQE) (pour rappel : en ce qui concerne les éléments ne possédant pas de NQE, une valeur de référence a été prise en compte pour cet essai ; il s'agit de la NQEp indiquée dans la circulaire 2007/23 [5] du ministère de l'écologie, circulaire abrogée maintenant). Les 4 premières colonnes du Tableau 10 reprennent des données présentées au paragraphe 2.4. Les Figure 1 Figure 7 et 8 reprennent les données sous une forme graphique.

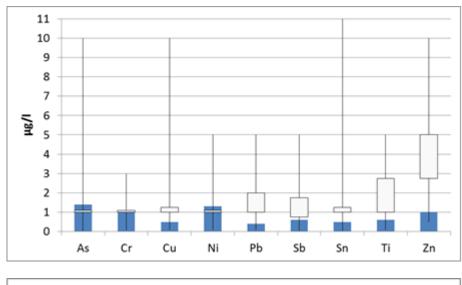
Les informations fournies par les laboratoires montrent que le cadmium est l'élément pour lequel le pourcentage de laboratoires répondant aux exigences de LQ de l'agrément est le plus faible (36%). Pour les autres paramètres de l'agrément entre 60 et 80% des laboratoires participant ont indiqué des LQ conformes aux exigences. A noter que parmi ces substances de l'agrément les pourcentages de LQ conformes au sens de la directive QAQC descendent respectivement à 22, 30 et 36% pour Cu, Pb et Zn si on prend en considération le tiers de la NQE et non la LQ exigée par l'agrément (pour Pb, nous avons pris en considération la probable future NQE de cet élément qui devrait être inscrite dans la révision de la directive européenne sur les substances prioritaires).

Pour les autres éléments, il n'existe pas de valeur réglementaire de type NQE. En prenant en compte l'hypothèse faite dans le cadre de ce rapport (cf 2.4) concernant un niveau de référence environnemental, le pourcentage théorique de LQ répondant aux exigences (LQ< 0.3\* niveau de référence environnemental) est inférieur à 50% dans tous les cas.

Le mode de détermination de la LQ est majoritairement le mode de détermination exigée dans le cadre de l'agrément des laboratoires (version 2011) à savoir la norme NFT 90210 (2009) [6] (cf. Tableau 11). Cependant de nombreux laboratoires déclarent encore un mode de détermination conforme à l'ancienne version de cette norme (XPT 90210 de 1999 [7]). Ce mode de détermination est aussi le mode de détermination mentionné dans la version 2006 de l'arrêté agrément des laboratoires. Le changement de mode de détermination qui peut parfois avoir des impacts sur l'estimation de la limite de quantification se fera progressivement avec la mise en place de la nouvelle version de l'arrêté agrément des laboratoires.

Paramètre	NQE ou valeur de référence (µg/l)	LQ cible	LQ agrément 2011	Min	Médiane	Quartile 75	Max	Pourcentage de LQ inférieures à la "LQ cible "	Pourcentage de LQ inférieures à la LQ agrément
As	4,2	1,4	1	0,05	1	1	10	78	78
Cd	0,08	0,025	0,05 (puis 0,025 en 07/2013)	0,01	0,1	0,875	1	32	36
Co	0,3	0,1		0,05	0,5	1,75	5	32	
Cr	3,4	1	1	0,1	1	1	3	83	83
Cu	1,4	0,5	1	0,1	1	1,25	10	22	74
Ni	4	1,3	1	0,1	1	1	5	81	81
Pb	1,2	0,4	2	0,1	1	2	5	30	70
Sb	2	0,6		0,05	0,75	1,75	5	50	
Se	1	0,3		0,05	1	2	10	19	
Sn	1,5	0,5	_	0,05	1	1,25	11	45	
Ti	2	0,6		0,1	1	2,75	5	31	
U	0,3	0,1		0,007	0,15	0,5	1	25	
Zn	3, 1	1	5	0,5	2,75	5	10	36	59

Tableau 10 : données concernant les limites de quantification des 24 laboratoires ayant participé à l'essai.



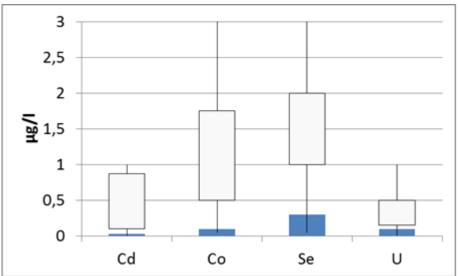


Figure 7 : Représentation graphique des données concernant les limites de quantification des 24 laboratoires ayant participé à l'essai (en bleu : limite de quantification cible ; rectangles blancs : valeurs médianes et quartile 75% ; traits verticaux :étendue (min-max) des limites de quantification rendues par les laboratoires- pour Co et Se les LQ max sont de 5 et 10 μg/l) – cf tableau 10 et texte.

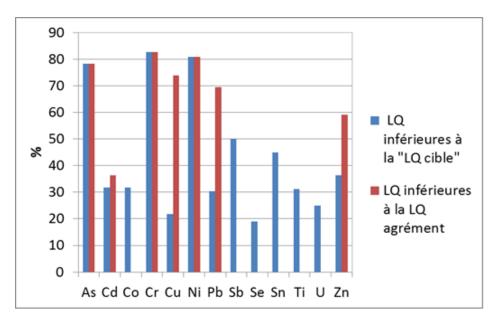


Figure 8 : Pourcentage de limites de quantification rendues par les laboratoires et respectant les exigences de la Directive Européenne QAQC et les exigences de l'agrément du ministère de l'Ecologie.

	NF T 90-210 (09): vérification d'une LQ présupposée	XP T 90-210 (99) : étude de linéarité	XP T 90-210 (99) : l'étude du blanc de matrice	XP T 90-210 (99) : vérification d'une LQ choisie	Autre :
As	13	2	1	8	0
Cd	13	2	0	7	1
Co	13	2	1	6	1
Cr	13	2	1	8	0
Cu	13	2	1	8	0
Ni	13	2	0	7	0
Pb	13	2	1	8	0
Sb	12	2	1	8	0
Se	13	2	0	6	1
Sn	12	2	1	5	1
Ti	8	1	0	6	1
U	7	1	1	3	2
Zn	13	2	1	6	1

Tableau 11 : mode de détermination des limites de quantification par les laboratoires ayant participé à l'essai

# 4.2. TECHNIQUES D'ANALYSE

Les deux techniques d'analyse utilisées par les laboratoires sont l'ICPMS et l'ICPAES (Tableau 12).

Très majoritairement et de façon logique compte tenu des niveaux ciblés pour l'essai, les laboratoires ont employé la technique d'ICPMS qui est la technique la plus sensible pour les métaux et éléments traces de façon générale. Quels que soient les éléments environ 80% des laboratoires ont utilisé l'ICPMS.

Les laboratoires ayant utilisé l'ICPAES réussissent en fonction des éléments et des concentrations de l'essai à restituer des résultats. Mais c'est majoritairement pour ces laboratoires que l'on trouve le plus de résultats non rendus ou rendus inférieurs à la LQ. Même si exceptionnellement certains laboratoires utilisant l'ICPAES réussissent à rendre de façon correcte des résultats à des concentrations inférieures à 1  $\mu$ g/l, les capacités de l'ICPAES semblent se limiter à des concentrations supérieures au  $\mu$ g/l comme cela est généralement reconnu.

	Nombre de	Nombre de
	laboratoires	laboratoires
	ayant	ayant
	utilisé	utilisé
	l'ICPMS	l'ICPAES
As	20	4
Cd	19	4
Co	19	4
Cr	19	5
Cu	19	5
Ni	17	5
Pb	19	5
Sb	18	5
Se	17	5
Sn	18	3
Ti	14	2
U	12	0
Zn	18	5

Tableau 12 : technique d'analyse utilisée par les laboratoires participant à l'essai.

## 4.3. ETALONNAGE ET UTILISATION DE MATERIAU DE REFERENCE

Les laboratoires déclarant utiliser l'ICPMS, réalisent un étalonnage avec standard interne. Un seul laboratoire déclare ne pas utiliser d'étalon interne (ses résultats sont cependant corrects). Sur la vingtaine de laboratoires travaillant en étalonnage interne avec l'ICPMS environ 5 laboratoires utilisent un standard interne unique pour l'ensemble des éléments de l'essai.

Les standards internes mentionnés sont les suivants : indium, germanium, or, bismuth, iridium, rhodium, scandium, gallium, terbium, yttrium, praesodyme, thorium, osmium, rhénium.

Environ 50% des laboratoires utilisent un matériau de référence pour valider leur séquence analytique (pour le titane, uniquement 30%). Les matériaux de référence cités sont les suivants : solution standard multiélément, NIST 1643°, TM28-3, Eaux SPS-SW2, TMDA-61.2, TM27-3, CRM CZ 9015, TM 24.3, SLRS-5. Ils correspondent pour la plupart à des eaux de rivières ou eaux de lac.

## 4.4. GESTION DES INTERFERENCES

L'ICPMS est une technique très performante mais qui a l'inconvénient d'être sensible à de nombreuses interférences. Les laboratoires déclarent très majoritairement utiliser des modes de correction d'interférences notamment pour les éléments potentiellement les plus concernés (As,Co, Cr,Cu, Ni, Se,Ti). Le mode de correction principal est l'utilisation de cellule de collision réaction disponible à l'heure actuelle sur la plupart des appareils du marché. Ces cellules, même si elles ne sont pas une garantie absolue de correction des interférences, limitent très fortement leur impact. Certains laboratoires utilisent également des corrections mathématiques des interférences. La synthèse des informations concernant les interférences et leur gestion est présentée dans le Tableau 13.

	Cellule de collision réaction	Correction mathématique	Aucune
As	17	2	1
Cd	5	7	7
Co	13	2	4
Cr	15	2	2
Cu	14	3	2
Ni	13	3	1
Pb	3	8	8
Sb	4	4	10
Se	13	3	1
Sn	4	4	10
Ti	10	0	4
U	4	0	8
Zn	15	2	2

Tableau 13 : mode de gestion des interférences par les laboratoires

Quand ils utilisent une cellule de collision réaction les laboratoires utilisent majoritairement de l'hélium, ou un mélange  $He/H_2$  et enfin de l'hydrogène seul (Tableau 14). Il est à noter que pour le sélénium, un nombre important de laboratoires utilise de l'hydrogène seul. Ce gaz est souvent reconnu comme garantissant une meilleure fiabilité des résultats pour cet élément particulièrement délicat à doser notamment à faible concentration (en dessous du  $\mu g/I$ ).

	He	H <sub>2</sub>	He/H <sub>2</sub>	Autre
As	10	1	6	0
Cd	2	1	1	1
Co	10	0	3	0
Cr	10	0	5	0
Cu	9	0	5	0
Ni	9	0	4	0
Pb	2	0	0	2
Sb	3	1	0	1
Se	4	5	5	0
Sn	3	0	0	2
Ti	8	1	1	0
U	4	0	0	0
Zn	10	0	5	0

Tableau 14 : gaz utilisés par les laboratoires dans le cas de gestion des interférences à l'aide d'une cellule de collision réaction

## 4.5. ISOTOPES UTILISES

L'ICPMS permet pour certains éléments l'utilisation de différents isotopes. Les laboratoires ont indiqué pour chaque élément, l'isotope utilisé pour la quantification. Ces isotopes sont reportés ci-dessous avec le nombre de laboratoires entre parenthèses pour les éléments pertinents.

• Cd: 111 (12) et 114 (3)

• Cr: 52 (15) et 53(2)

• Cu: 63 (9) et 65 (6)

• Ni: 58 (1) et 60 (13)

• Pb: 208 (9) et somme 206+207+208 (9)

• Se: 78 (11) et 82 (2)

• Sn: 116 (1), 118(10) et 120 (2)

• Ti: 47 (10), 48 (1) et 49 (1)

• Zn: 64 (1), 66 (14) et 68 (1)

Compte tenu du faible nombre de résultats pour ces différents isotopes, il n'est pas possible de faire une étude de l'impact éventuel de ces pratiques sur la fiabilité des résultats rendus. Ces informations sont indicatives et permettent aux laboratoires de situer leurs pratiques par rapport aux autres utilisateurs d'ICPMS. On peut simplement signaler que la norme d'analyse par ICPMS (NF EN 17294-2 [8]) recommande l'utilisation de la somme des trois isotopes du plomb afin de s'affranchir des éventuelles variations de rapports isotopiques des étalons.

# 5. Conclusion

Cet essai interlaboratoires est un premier essai national concernant l'analyse de métaux sur une eau de surface à des niveaux faibles de concentration et à des niveaux compatibles avec les niveaux nécessaires pour la surveillance réglementaire de type DCE.

Il s'est déroulé dans de bonnes conditions d'organisation et a regroupé 24 laboratoires, principalement effectuant des prestations dans le domaine de l'analyse d'eau mais aussi des laboratoires publics ou des laboratoires de groupes industriels.

Mis à part pour l'arsenic et le cuivre, les niveaux de concentration ciblés pour l'essai ont été atteints et ont permis de tester les capacités des laboratoires à des niveaux conformes aux exigences de l'agrément des laboratoires pour le Ministère de l'Ecologie et des directives européennes.

Pour l'arsenic et le cuivre, la concentration de ces éléments dans la matrice de l'essai a empêché d'atteindre des concentrations basses en accord avec les normes de qualité environnementale. De futurs essais devront préciser les capacités des laboratoires à des niveaux plus faibles.

Les laboratoires participant ont très majoritairement utilisé la technique ICPMS pour cet essai ce qui est logique compte tenu des niveaux ciblés. Quelques laboratoires ont utilisé l'ICPAES mais ont été limités pour les niveaux les plus faibles notamment proches ou en dessous du µg/l.

De façon générale, les résultats ont permis de mettre en évidence une bonne qualité des résultats rendus notamment dans le cadre d'un premier essai organisé à des niveaux faibles de concentration.

Les deux méthodes d'approche de la justesse des résultats n'ont que très rarement mis en évidence un biais entre les résultats rendus en moyenne par les laboratoires et les valeurs de référence. Le LNE dans le cadre de cet essai a fourni de valeurs de référence pour certains éléments en utilisant une méthode primaire. Mis à part pour le plomb sur le niveau haut de concentration, les résultats des laboratoires sont cohérents avec la valeur de référence fournie par le LNE. Pour le plomb l'écart reste faible (4%) et aucune explication évidente n'est apparue. Ces données concernant la justesse amènent à la conclusion que ce point n'est pas en enjeu pour ces éléments et que, en moyenne, les pratiques actuelles des laboratoires sont tout à fait satisfaisantes et que, toujours en moyenne, elles permettent de garantir des résultats justes.

La reproductibilité interlaboratoires ( $CV_R$ ) observée lors de cet essai est restée relativement faible. Elle se situe aux alentours de 10-15% pour la majeure partie des éléments et des concentrations ce qui parait très satisfaisant notamment compte tenu des niveaux faibles testés. On peut toutefois noter que pour le cadmium aux niveaux les plus bas et à une moindre mesure pour le zinc au niveau bas, les dispersions sont plus importantes et nécessiteront une amélioration des pratiques pour permettre d'assurer le respect des exigences européennes et nationales. L'enjeu pour le zinc à des niveaux proches du  $\mu g/l$  sera aussi d'assurer en routine dans les laboratoires et sur le terrain la maitrise des contaminations.

Les incertitudes déclarées par les participants sont faibles et de l'ordre de 20-30% (k=2). Elles sont conformes aux exigences nationales et européennes. La situation concernant le cadmium

à bas niveau devra cependant être confirmée. De façon générale, les laboratoires ont tendance à sous-estimer leurs incertitudes aux niveaux bas de concentration.

En résumé, les résultats de cet essai sont globalement satisfaisants et montrent que les laboratoires ayant participé à l'essai respectent d'ores et déjà majoritairement la plupart des exigences réglementaires concernant les performances analytiques pour les programmes de surveillance DCE sur les eaux de surface. Pour certains éléments (Cd, Zn) quelques améliorations sont encore à apporter pour respecter ces exigences. Pour d'autres éléments (As, Cu), il sera nécessaire de vérifier les performances par de futurs essais à des niveaux de concentration inférieurs. Le mercure, non traité dans cet essai, devra également faire l'objet de futurs essais à des niveaux compatibles avec les niveaux réglementaires. Compte tenu de l'instabilité de cet élément, ces essais nécessiteront certainement des méthodologies adaptées. Il sera enfin nécessaire de vérifier dans l'avenir que ces performances analytiques, acquises dans le cadre d'un essai interlaboratoire spécifique, seront respectées dans le cadre des programmes de surveillance DCE et aussi que les pratiques d'échantillonnage ne viendront pas altérer la qualité des données par le biais de possibles contaminations.

# 6. Bibliographie

- [1] Directive 2008/105/CE du Parlement européen et du conseil du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE
- [2] Arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 du code de l'environnement
- [3] Directive 2009/90/CE: directive établissant, suivant la Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil, des spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des masses d'eau.
- [4] Arrêté du 27 octobre 2011 portant modalités d'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques au titre du code de l'environnement
- [5] Circulaire DCE 2007/23 : définition des « normes de qualité environnementale provisoires (NQEp) » des 41 substances impliquées dans l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau ainsi que des substances pertinentes du programme national de réduction des substances dangereuses dans l'eau.
- [6] NFT 90210 (2009) Qualité de l'eau Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire, AFNOR
- [7] XP T90-210 (1999) Qualité de l'eau Protocole d'évaluation d'une méthode alternative d'analyse physico-chimique quantitative par rapport à une méthode de référence (norme annulée)
- [8] NF EN ISO 17294-2 (2005) Qualité de l'eau Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) Partie 2 : dosage de 62 éléments
- [9] NF ISO 13528 (2005) Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaisons interlaboratoires

# Annexe 1 Document de présentation de l'essai

L'inscription à cet essai est gratuite. Pour assurer le succès de cet exercice, les participants s'engagent à :

- restituer les résultats au minimum pour les éléments faisant partie des textes réglementaires à savoir Cd, Pb, Ni, Cu, Zn, Cr et As. Les résultats sur les autres métaux seront considérés com facultatifs
- restituer les résultats en toute intégrité et selon le calendrier prévu
- fournir les renseignements demandés (incertitude, méthode, ...).

Dans le cas où un participant ne fournirait pas les informations demandées, les organisateurs se réservent le droit de ne pas lui délivrer les conclusions (résultats et évaluations de perfo du traitement des données de l'essai.

Inscriptions: contact@association-aglae.fr,

#### Contact et expression d'intérêt :jp.ghestem@brgm.fr

AQUAREF, laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques, est né de la nécessité de renforcer l'expertise française dans le domaine de la surveillance des milieux aquatiq partir de la mise en réseau des compétences et des capacités de recherche des cinq établisser publics directement concernés :

#### BRGM, IRSTEA, IFREMER, INERIS et LNE

Organisé autour de 2 des axes forts de la directive cadre sur l'eau (DCE), la chimie et l'hydrobiologie, le oratoire de référence a pour objectif d'appuyer les pouvoirs publics autour de 2 domaines au cœur de la surveillance des milieux aquatiques :

La qualité de la donnée

Le devenir de la surveillance des milieux aquatiques

Plus d'informations sur www.aquaref.fr

# ESSAI INTER-LABORATOIRES Octobre 2012





uvelles réglementations européennes et nationales dans le domai aquatiques et plus particulièrement des eaux de surface (Directive 2008/105/CE) s'appuient sur des valeurs réglementaires à ne pas dépasser appeiées MQE (normes de qualité environnementale). La directive européenne 2009/90/CE sur l'assurance et le contrôle qualité impose aux laboratoires de participer à des essais d'intercomparaison à des niveaux compatibles avec ces normes de qualité. Cette exigence est reprise maintenant par l'arrêté d'agrément des laboratoires pour le ministère de l'écologie, du développement durable, des transports et du logement (Arrêté du 27/10/2011).

AQUAREF, en coopération avec l'association AGLAE, organise un essai inter-laboratoires portant sur l'analyse de métaux en eau de surface continentale à des niveaux « compatibles DCE »

Cet essai aura pour objectif :

- de permettre aux laboratoires analysant des métaux de s'intercomparer sur des échantillons dont les concentrations seront faibles (de l'ordre et en dessous du µg/l) <u>et cohérentes avec les nouvelles exigences réglementaires pour les eaux de surface</u> en ce qui concerne Cd, Pb, Ni, Cu, Zn, Gr et Az.
- de disposer d'informations sur les performances analytiques et incertitudes concernant l'analyse de métaux dans les eaux de surface, à des niveaux de concentration habituellement constatés;

L'essai est organisé selon les modalités suivantes :

Essai gratuit pour les laboratoires participants

Traitement des résultats de facon anonyme

Les établissements invités à participer à cet essai sont tous les laboratoires analysant des métaux à des x proches ou inférieurs au µg/l et principalement aux laboratoires utilisant la technique ICPMS, prestataires ou académiques, français ou étrangers.

Attention : le nombre de participants est limité à 50. En cas de nombre trop élevé de candidats, une sélection des participants sera réalisée ; seront retenus en priorité :

1/ les laboratoires d'analyses nationaux prestataires dans le cadre de l'environnement et notamment ceux utilisant la technique ICPMS.

2/ les organismes académiques nationaux 3/ les laboratoires étrangers susceptibles d'œuvrer dans le cadre de l'agrément ministériel

4/ les organismes académiques étrangers



Calendrier prévisionnel de l'essai :

15 juin 2012 Clôture des inscriptions 9 octobre 2012 Distribution des matériaux d'essai 9 novembre 2012 Limite de remise des résultats Février 2013 Distribution du rapport d'essai

Les éléments suivants feront l'objet de l'essai :

Cd. Pb. Ni. Cu. Zn. Cr. As. U. Sn. Sb. Co. Ti. Se

Les concentrations seront majoritairement choisies dans un domaine de concentration compris entre :

0.1 μg/l et 5 μg/l

Les matériaux d'essai seront constitués par :

Deux échantillons d'eau de surface continentale

Deux flacons de 100 ml par échantillon

et réaliseront 2 mesures par flacon.

Le traitement des résultats fera appel aux méthodes statistiques classiques, relevant des normes ISO 17043, ISO 5725 et 13528.

Le rapport d'essai précisera le déroulement de l'essai, les résultats des tests de stabilité et généité des lots, et l'exploitation statistique des données : niveau de concentration observé, niveau de concentration visé (par dopage métrologiquement maîtrisé), répétabilité et reproductibilité, tableaux et graphiques de l'ensemble des résultats de l'exploitation statistique, z-score et classement qualitatif de l'exactitude de la mesure, zèt-score (paramère statistique caractérisant la pertinence de l'estimation de l'incertitude de mesure associée au résultat).

Une des spécificités de cet essai concerne les concentrations de référence qui seront déterminées pour quelques éléments par le LNE (utilisation de la technique de dilution isotopique-ICPMS).

# Annexe 2 Mise en œuvre de la dilution isotopique par ICPMS

La dilution isotopique par ICPMS est une méthode considérée comme ayant un caractère primaire consiste en l'ajout, directement dans l'échantillon, d'une quantité de spike ayant une composition isotopique artificiellement modifiée et enrichie en un isotope de l'élément à analyser. De la mesure d'un rapport de deux isotopes judicieusement choisis dans les solutions de mélanges échantillons-spike, on en déduit directement la concentration de l'élément chimique à analyser. On peut noter le caractère absolu de cette méthode indépendante des effets de matrice fréquemment rencontrés lors de l'étalonnage externe des méthodes instrumentales telles que ICP/AES, ICP/MS ou bien GFAA. Cette méthode, de par son principe théorique, ne peut cependant pas être appliquée à l'analyse d'éléments chimiques n'ayant naturellement qu'un seul isotope.

La double dilution isotopique a été appliquée de manière à raccorder la concentration de spike à un étalon primaire de haute pureté et donc aux unités du S.I., dilution isotopique inverse avec préparation de mélanges spikes-étalons. Les solutions étalons ont été obtenues après dissolution de métaux purs.

Tous les mélanges échantillons-spike et spike-étalons sont préparés gravimétriquement.

Les détails de la mise en œuvre de la méthode pour chaque élément dosé sont mentionnés dans le tableau suivant :

Elément	ICP/MS utilisé	Rapport isotopique mesuré	Spike	Etalon primaire	
Cadmium	Magnet- R = 400	<sup>111</sup> Cd/ <sup>110</sup> Cd	<sup>111</sup> Cd (96.5 %)	Metal 99.999 %	
Chrome	Quad + CCT (He 4 ml/min)	<sup>52</sup> Cr/ <sup>53</sup> Cr	<sup>53</sup> Cr (95.5 %)	Metal 99.99 %	
Cuivre	Quad	<sup>63</sup> Cu/ <sup>65</sup> Cu	<sup>65</sup> Cu (99.6 %)	Metal 99.999 %	
Nickel	Magnet- R = 4000	<sup>60</sup> Ni/ <sup>62</sup> Ni	<sup>62</sup> Ni (98.4 %)	Metal 99.98 %	
Plomb	Quad	<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>206</sup> Pb (99.3 %)	Metal 99.9999 %	
Sélénium	Quad + CCT (He 1.5 ml :min + H <sub>2</sub> 1.5 ml/min	<sup>78</sup> Se/ <sup>77</sup> Se	<sup>77</sup> Se (99.2 %)	Poudre 99.999 %	
Zinc	Magnet R = 4000	<sup>68</sup> Zn/ <sup>67</sup> Zn	<sup>67</sup> Zn (94.6 %)	Metal 99.9999 %	

- Suivant les éléments dosés un blanc de réactifs, acides, ou un blanc de matrices, reconstitution des éléments majeurs de l'échantillon, est soustrait aux intensités mesurées.
- L'isotopie du Plomb dans les deux échantillons a été re-déterminée par rapport à un MRC de plomb certifié en isotopie naturelle, SRM 981.
- Chaque rapport isotopique mesuré est corrigé du biais en masse de chacun des deux ICP/MS utilisé, par rapport aux mesures isotopiques mesurées sur des solutions de

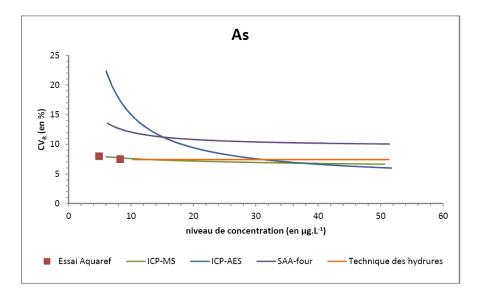
l'étalon primaire correspondant à l'élément analysé ou bien par rapport au SRM 982 dans le cas du Plomb.

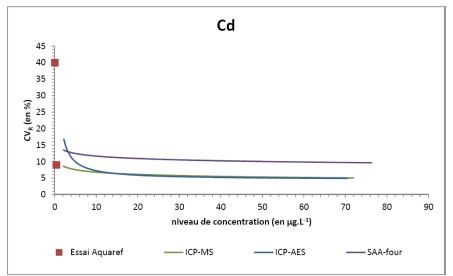
# <u>Résultats</u>

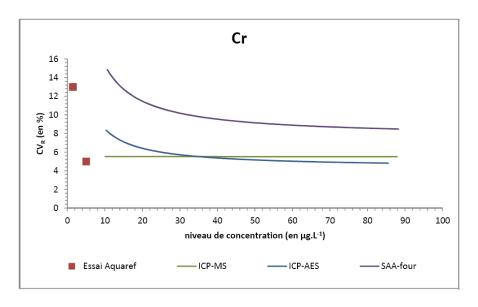
La densité des deux échantillons d'eaux de surface a été prise de manière à exprimer les résultats finaux en  $\mu g/I$ 

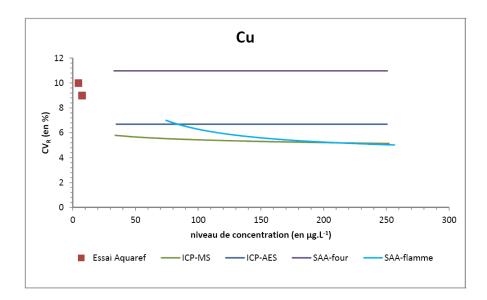
Elément	Niveau	C mesurée(µg/kg)	C finale(µg/l)
Cadmium	Bas	0,0403 ± 0,0005	0,0403 ± 0,0005
Cadmium	Haut	0,4275 ± 0,0027	0,4279 ± 0,0027
Chrome	Haut	5,076 ± 0,032	5,080 ± 0,032
Chrome	Bas	1,382 ± 0,034	1,383 ± 0,034
Cuivre	Haut	7,428 ± 0,057	7,434 ± 0,057
Cuivre	Bas	4,386 ± 0,044	4,390 ± 0,044
Nickel	Haut	5,181 ± 0,074	5,185 ± 0,074
Nickel	Bas	1,511 ± 0,042	1,512 ± 0,042
Plomb	Bas	0,565 ± 0,027	0,565 ± 0,027
Plomb	Haut	5,13 ± 0,13	5,13 ± 0,13
Sélénium	Bas	0,599 ± 0,021	0,600 ± 0,021
Sélénium	Haut	5,068 ± 0,085	5,073 ± 0,085
Zinc	Bas	1,125 ± 0,026	1,126 ± 0,026
Zinc	Haut	5,277 ± 0,032	5,281 ± 0,032

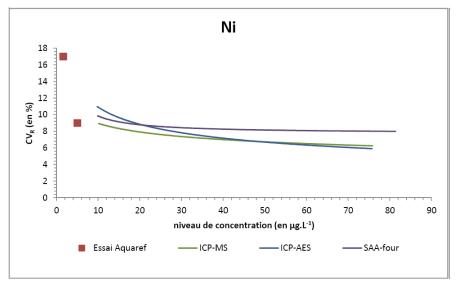
# Annexe 3 Données de reproductibilité interlaboratoire en fonction de la concentration et des méthodes d'analyse utilisées (données de l'association AGLAE)

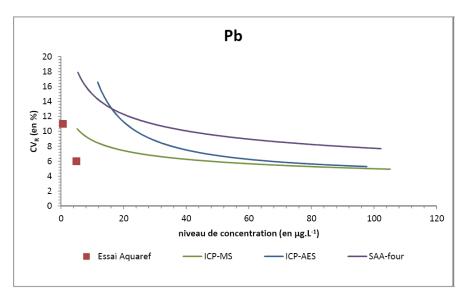


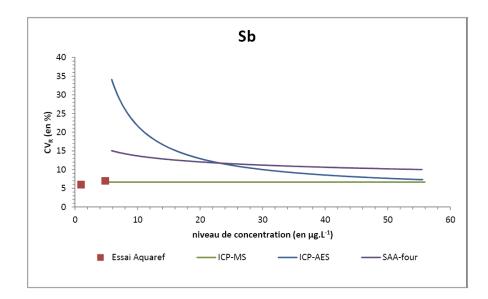


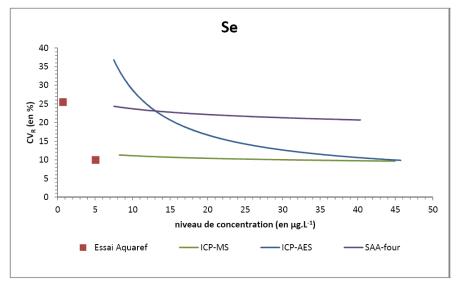


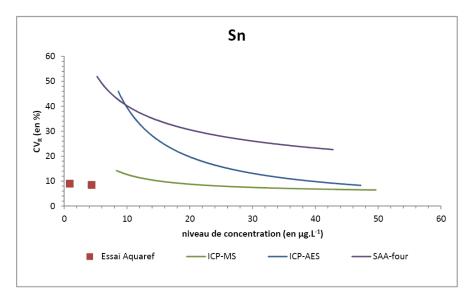


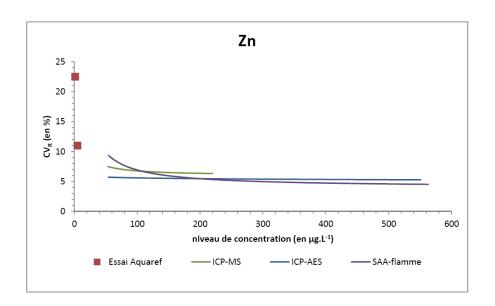












# Annexe 4 Rapport de l'essai par élément incluant les résultats par laboratoire

		As (Lot 1)	Cd (Lot 1)	Co (Lot 1)	Cr (Lot 1)	Cu (Lot 1)
	IC <sub>inf</sub>	7,9008	0,0302	1,8516	4,8859	7,0356
Valeur de	m	8,2589	0,0424	1,9003	5,0148	7,4185
consensus	IC <sub>sup</sub>	8,6169	0,0546	1,9490	5,1438	7,8015
	U <sub>m</sub>	0,1717	0,0056	0,0231	0,0620	0,1836
	r =	0,309	0,005	0,062	0,273	0,283
fidélité	R =	1,794	0,048	0,223	0,682	1,909
observée	CVr% =	1,5	4,0	1,0	2,0	1,5
	CVR% =	7,5	40,0	4,0	5,0	9,0
	R / r =	6,0	10,5	3,5	2,5	7,0
	CVu% =	1,0	4,5	1,5	1,5	1,5
	su =	0,0813	0,0019	0,0251	0,0794	0,1047
	sz =	0,6293	0,0169	0,0783	0,2326	0,6730
	unité :	μg.L <sup>-1</sup>	μg.L <sup>-1</sup>	μg.L <sup>-1</sup>	μq.L <sup>-1</sup>	μ <b>g</b> .L <sup>-1</sup>

		Ni (Lot 1)	Pb (Lot 1)	Sb (Lot 1)	Se (Lot 1)	Sn (Lot 1)
	IC <sub>inf</sub>	4,7503	0,5477	0,9257	0,5927	4,1020
Valeur de	m	5,0076	0,5959	0,9638	0,7235	4,3594
consensus	IC <sub>sup</sub>	5,2649	0,6441	1,0019	0,8543	4,6169
	u <sub>m</sub>	0,1229	0,0223	0,0178	0,0606	0,1200
	r =	0,258	0,026	0,047	0,096	0,138
fidélité	R =	1,257	0,189	0,158	0,520	1,046
observée	CVr% =	2,0	1,5	1,5	4,5	1,0
	CVR% =	9,0	11,0	6,0	25,5	8,5
	R / r =	5,0	7,5	3,5	5,5	7,5
	CVu% =	1,5	2,0	1,5	< 0,5	2,0
	su =	0,0708	0,0111	0,0159	0,0000	0,0850
	sz =	0,4398	0,0668	0,0550	0,1813	0,3719
	unité :	μg.L <sup>-1</sup>				

		Ti (Lot 1)	U (Lot 1)	Zn (Lot 1)
	IC <sub>inf</sub>	0,6074	0,3148	1,1233
Valeur de	m	0,8943	0,3309	1,3584
consensus	IC <sub>sup</sub>	1,1812	0,3470	1,5935
	u <sub>m</sub>	0,1244	0,0068	0,1079
	r =	0,135	0,012	0,095
fidélité	R =	0,847	0,045	0,875
observée	CVr% =	5,5	1,5	2,5
	CVR% =	33,5	5,0	22,5
	R / r =	6,5	4,0	9,5
	CVu% =	5,5	< 0,5	5,0
	su =	0,0509	0,0000	0,0675
	sz =	0,2986	0,0154	0,3112
	unité :	μg.L <sup>-1</sup>	μg.L <sup>-1</sup>	μg.L <sup>-1</sup>

Valeurs de Fidélité - Partie 1/2

		As (Lot 2)	Cd (Lot 2)	Co (Lot 2)	Cr (Lot 2)	Cu (Lot 2)
	IC <sub>inf</sub>	4,6517	0,3978	0,1899	1,3563	4,2933
Valeur de	m	4,8853	0,4218	0,2059	1,4660	4,5470
consensus	IC <sub>sup</sub>	5,1190	0,4458	0,2219	1,5757	4,8007
	U <sub>m</sub>	0,1116	0,0112	0,0074	0,0524	0,1216
	r =	0,129	0,032	0,010	0,112	0,162
fidélité	R =	1,134	0,106	0,060	0,540	1,261
observée	CVr% =	1,0	2,5	1,5	2,5	1,5
	CVR% =	8,0	9,0	10,5	13,0	10,0
	R / r =	9,0	3,5	6,5	5,0	8,0
	CVu% =	1,0	< 0,5	1,0	< 0,5	1,5
	su =	0,0367	0,0000	0,0020	0,0000	0,0737
	sz =	0,3994	0,0360	0,0212	0,1876	0,4459
	unité :	μg.L <sup>-1</sup>				

		Ni (Lot 2)	Pb (Lot 2)	Sb (Lot 2)	Se (Lot 2)	Sn (Lot 2)
	IC <sub>inf</sub>	1,4539	4,7343	4,6450	4,7479	0,8212
Valeur de	m	1,6173	4,9040	4,8446	5,0639	0,8838
consensus	IC <sub>sup</sub>	1,7806	5,0738	5,0442	5,3799	0,9463
	u <sub>m</sub>	0,0778	0,0811	0,0950	0,1491	0,0284
	r =	0,139	0,162	0,224	0,289	0,058
fidélité	R =	0,777	0,830	0,954	1,406	0,229
observée	CVr% =	3,0	1,0	1,5	2,0	2,5
	CVR% =	17,0	6,0	7,0	10,0	9,0
	R / r =	5,5	5,0	4,5	5,0	4,0
	CVu% =	0,5	1,0	1,0	1,5	< 0,5
	su =	0,0098	0,0404	0,0393	0,0755	0,0000
	sz =	0,2712	0,2902	0,3313	0,4917	0,0788
	unité :	μg.L <sup>-1</sup>	μg.L <sup>-1</sup>	μq.L <sup>-1</sup>	μg.L <sup>-1</sup>	μg.L <sup>-1</sup>

		Ti (Lot 2)	U (Lot 2)	Zn (Lot 2)
	IC <sub>inf</sub>	4,8272	1,0209	4,6480
Valeur de	m	5,0680	1,0681	5,0050
consensus	IC <sub>sup</sub>	5,3087	1,1154	5,3620
	u <sub>m</sub>	0,1105	0,0212	0,1684
	r =	0,299	0,033	0,242
fidélité	R =	0,937	0,162	1,585
observée	CVr% =	2,0	1,0	1,5
	CVR% =	6,5	5,5	11,0
	R / r =	3,0	5,0	6,5
	CVu% =	0,5	< 0,5	0,5
	su =	0,0306	0,0021	0,0336
	sz =	0,3187	0,0563	0,5555
	unité :	μg.L <sup>-1</sup>	μg.L <sup>-1</sup>	μg.L <sup>-1</sup>

Valeurs de Fidélité - Partie 2/2

Code Laboratoire	As (Lot 1)	Cd (Lot 1)	Co (Lot 1)	Cr (Lot 1)	Cu (Lot 1)	Ni (Lot 1)	Pb (Lot 1)	Sb (Lot 1)	Se (Lot 1)	Code Laboratoire
1	+0,55	-	+1,31	+1,48	+0,92	-	-	+0,11	-	1
2	-0,71	-0,75	entre -24,27 et +7,66	-0,59	+0,36	-0,36	entre -8,92 et +28,51	entre -17,51 et +73,34	entre -3,99 et +23,59	2
3	-5,22	+8,80	-0,77	+1,30	-0,40	-0,94	-	-	+16,30	3
4	-0,34	-1,58	-1,54	+0,13	-0,84	-0,23	-0,58	-0,27	-0,53	4
5	+0,92	entre -2,51 et +56,70	+0,48	+0,24	-0,18	+0,16	entre -4,80 et +6,43	+0,70	entre -3,99 et +1,53	5
6	+1,06	-0,47	+1,75	+1,53	+0,26	+1,33	-0,80	+0,39	-0,34	6
7	+1,19	+1,59	-0,89	-0,57	-0,48	-0,43	-0,96	+2,35	+0,83	7
8	-0,06	-0,51	+0,64	+1,87	-0,02	+0,94	-0,60	-0,42	+0,86	8
9	0,00	-0,36	-0,40	-0,11	-0,68	-0,26	-0,04	-0,08	-0,73	9
10	-0,63	-0,22	-0,30	+0,55	+1,65	+0,25	-0,86	-0,85	-0,95	10
11	+1,62	+0,44	-0,13	+0,19	-0,19	+0,24	-1,10	+0,16	+0,41	11
12	-0,10	-	+0,16	-0,16	+1,00	-	entre -8,92 et +21,02	entre -17,51 et +18,83	-	12
13	-1,10	+3,41	-0,60	-0,70	+2,71	+1,36	+2,03	-2,31	-0,43	13
14	-6,07	+19,35	entre -24,27 et -11,50	-16,20	-5,32	-7,97	+54,77	+66,48	+22,92	14
15	+0,94	entre -2,51 et +27,09	+1,21	-0,21	-0,24	+0,28	entre -8,92 et +6,05	+3,25	entre -3,99 et +23,59	15
16	-0,06	-0,14	-4,43	-5,70	-1,62	-1,77	+3,37	+0,25	-2,03	16
17	+1,39	+0,07	+0,35	+0,71	+0,01	+1,34	entre -8,92 et +6,05	entre -17,51 et +18,83	entre -3,99 et +1,53	17
18	+0,32	entre -2,51 et +1,04	+2,04	-0,14	+0,59	+0,84	+0,36	-	-0,50	18
19	-1,56	+6,37	-	-4,65	-1,93	-1,90	+0,41	-1,79	+3,05	19
20	+0,46	entre -2,51 et +56,70	+0,62	-0,43	+1,65	+0,46	entre -8,92 et +6,05	entre -17,51 et +0,66	entre -3,99 et +1,53	20
21	-0,17	-1,12	+0,26	+0,27	-0,03	-0,02	-0,46	+0,79	-0,48	21
22	+0,29	entre -2,51 et +3,41	-0,77	+0,55	-0,12	+0,15	+3,19	-1,22	entre -3,99 et +1,53	22
23	+0,23	-0,11	+0,95	-0,61	-0,44	+0,26	-0,92	-0,25	-0,32	23
24	entre -13,12 et +2,77	entre -2,51 et +56,70	entre -24,27 et +39,58	-1,53	entre -11,02 et +3,84	-0,78	entre -8,92 et +65,94	entre -17,51 et +73,34	entre -3,99 et +51,17	24

Synthèse des z-scores (laboratoires 1 à 24) - Partie 1/3

Code	Sn (Lot 1)	Ti (Lot 1)	U (Lot 1)	Zn (Lot 1)	As (Lot 2)	Cd (Lot 2)	Co (Lot 2)	Cr (Lot 2)	Cu (Lot 2)	Code
<u>Laboratoire</u>	+0,45	-	+0,46	( ,	+0,21	,	+1,49	-	+0,93	Laboratoire
2	-	-	-	entre -4,36 et +3,67	-0,86	+0,14	entre -9,71 et +108,18	-1,04	+0,41	2
3	+2,06	-0,48	-	-0,51	-	+2,34	-	+0,67	-0,83	3
4	-0,67	-0,12	-0,74	entre -4,36 et +2,06	-0,55	-1,09	-1,02	-0,46	-1,02	4
5	+0,55	entre -3,00 et +0,35	entre -21,48 et +43,43	+0,33	+0,66	entre -11,72 et +16,07	entre -9,71 et +37,45	-0,05	-0,34	5
6	+0,32	-0,22	+0,41	-0,06	+0,91	-0,84	+0,19	+0,41	+1,94	6
7	+0,24	+3,71	+0,04	+0,58	+1,02	+1,56	-0,18	+2,01	-0,77	7
8	-0,78	-	-	+0,97	-0,30	-0,78	+0,62	+1,71	-0,21	8
9	+1,38	-	+1,58	+0,29	-0,37	-0,55	-0,61	-0,11	-0,41	9
10	-0,06	-0,89	-0,92	-0,20	-0,74	-0,18	-0,74	-0,34	+0,59	10
11	-1,05	entre -3,00 et +0,35	entre -21,48 et +43,43	+2,86	+1,30	-0,40	entre -9,71 et +13,87	+1,06	-0,08	11
12	-	entre -3,00 et +3,70	-	-	-0,75	0,00	+0,03	entre -7,81 et +2,85	+0,88	12
13	-1,07	-	-	+11,57	-1,45	-0,02	+0,65	0,00	+3,87	13
14	entre -11,72 et +15,17	-	-	entre -4,36 et +27,77	+6,50	entre -11,72 et -8,94	+74,72	+16,24	+4,93	14
15	-0,44	entre -3,00 et +13,75	-	entre -4,36 et +27,77	+0,73	entre -11,72 et +16,07	entre -9,71 et +13,87	+0,05	-0,28	15
16	-	-	-	-1,41	-1,21	-1,96	-6,57	-5,26	-1,70	16
17	-0,87	entre -3,00 et +13,75	-1,24	entre -4,36 et +11,70	+1,03	+1,14	entre -9,71 et +37,45	+0,97	+0,09	17
18	+2,49	+0,85	-	entre +10,36 et +19,56	+0,12	+0,02	+0,22	-0,40	+0,16	18
19	-	-	-	-0,94	-1,00	+0,60	-	-1,03	-1,91	19
20	-0,25	+1,18	-	+1,08	+0,22	entre -11,72 et +16,07	entre -9,71 et +37,45	-0,44	-0,02	20
21	-0,38	-0,49	+0,38	-1,26	-0,32	-0,18	-0,63	-0,18	-0,24	21
22	-2,50	-1,09	entre -21,48 et +10,97	-0,24	+0,57	+0,73	entre -9,71 et +13,87	-0,03	-0,36	22
23	-0,68	-0,51	-0,34	+0,16	+0,25	-0,38	+0,91	-0,48	-0,59	23
24	entre -11,72 et +17,86	entre -3,00 et +13,75	-	entre -4,36 et +11,70	entre -12,23 et +12,80	entre -11,72 et +16,07	entre -9,71 et +226,07	-1,74	entre -10,20 et +12,23	24

Synthèse des z-scores (laboratoires 1 à 24) - Partie 2/3

Code Laboratoire	Ni (Lot 2)	Pb (Lot 2)	Sb (Lot 2)	Se (Lot 2)	Sn (Lot 2)	Ti (Lot 2)	U (Lot 2)	Zn (Lot 2)	Code Laboratoire
1	-	+0,86	+0,38	-	+0,04	-	+0,77	+1,70	1
2	-1,42	-0,20	+2,38	-0,48	-	-	-	-0,37	2
3	-2,39	-1,62	-0,34	-	-	-0,84	-	+0,13	3
4	-0,37	+0,18	-0,22	+0,01	+0,49	-0,81	-0,62	-1,85	4
5	-0,18	+0,82	+0,51	-0,33	+2,01	+0,01	+4,47	+0,28	5
6	+0,49	+0,09	+0,65	+0,66	+0,35	+0,59	+0,46	+0,73	6
7	-0,89	-0,83	+1,48	+2,26	+0,11	+1,56	-0,13	+0,82	7
8	+1,25	-0,27	-0,27	+0,43	-0,90	-		+0,17	8
9	-0,18 -0,04	+1,09	-0,48 -0,28	-0,71	+1,63 -0,26	- 0.72	+1,60 -0,63	-0,10	9 10
		-0,41	•	-1,11	-0,26	-0,73		-0,81	10
11	+0,54	-0,34	+0,43	+2,67	-1,51	-0,27	-0,86	+3,12	11
12	-	+0,68	-0,96	-	-	-2,63	-	-	12
13	+1,42	-0,71	-2,47	-1,04	-0,74	-	-	+6,48	13
14	+12,30	entre -16,90 et -13,45	entre -14,62 et -11,60	entre -10,30 et -8,27	entre -11,22 et +115,71	-	-	entre -9,01 et +8,99	14
15	entre -5,96 et +12,47	+0,49	+1,15	+1,17	entre -11,22 et +1,48	entre -15,90 et -0,21	-	entre -9,01 et +8,99	15
16	-1,00	-4,98	-0,97	-0,52	-	-	-	-1,10	16
17	+6,73	+0,68	+0,65	+0,20	entre -11,22 et +14,17	+0,11	-1,67	-0,58	17
18	+0,34	+0,96	-	-0,90	+0,52	+1,35	-	entre -2,04 et +3,12	18
19	-0,49	-3,06	-1,47	-1,04	-	-	-	-1,03	19
20	+0,17	+1,19	+0,56	+0,37	entre -11,22 et +1,48	+0,21	-	-0,16	20
21	-0,42	+0,71	+1,02	+0,12	-0,63	-0,35	+0,47	-0,37	21
22	-0,17	-0,01	-0,56	+1,69	-1,83	+0,72	-0,41	+0,90	22
23	-0,13	-0,22	+0,29	+0,48	-0,82	-0,59	-0,07	+0,52	23
24	entre -5,96 et +5,10	entre -16,90 et +0,33	entre -14,62 et +0,47	entre -10,30 et +10,04	entre -11,22 et +128,40	entre -15,90 et -0,21	-	entre -9,01 et - 0,01	24

Synthèse des z-scores (laboratoires 1 à 24) - Partie 3/3

Code Laboratoire	As (Lot 1)	Cd (Lot 1)	Co (Lot 1)	Cr (Lot 1)	Cu (Lot 1)	Ni (Lot 1)	Pb (Lot 1)	Sb (Lot 1)	Se (Lot 1)	Code Laboratoire
1	Α	-	Α	Α	Α	-	-	Α	-	1
2	Α	A*	LQ(C)	Α	Α	Α	LQ(C)	LQ(C)	LQ(C)	2
3	С	С	A	Α	Α	Α	-	-	C	3
4	Α	Α	Α	В	Α	Α	Α	Α	A*	4
5	В	LQ(C)	Α	Α	Α	Α	LQ(C)	<b>A</b> *	LQ(C)	5
6	Α	A*	Α	A*	A*	A*	A*	Α	A	6
7	Α	Α	Α	Α	Α	Α	A*	С	<b>A</b> *	7
8	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	8
9	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	9
10	<b>A</b> *	Α	Α	В	<b>A</b> *	Α	Α	<b>A</b> *	Α	10
11	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	11
12	Α	-	<b>A</b> *	Α	С	-	LQ(C)	LQ(C)	-	12
13	Α	С	Α	Α	В	Α	A*	<b>A</b> *	Α	13
14	С	С	LQ(C)	С	С	С	С	С	С	14
15	Α	LQ(C)	Α	Α	Α	Α	LQ(C)	С	LQ(C)	15
16	Α	В	С	С	Α	Α	C	С	В	16
17	Α	Α	Α	Α	Α	Α	LQ(C)	LQ(C)	LQ(C)	17
18	Α	LQ(C)	<b>A</b> *	Α	Α	Α	C	-	Α	18
19	<b>A</b> *	C	-	С	<b>A</b> *	В	<b>A</b> *	<b>A</b> *	C	19
20	Α	LQ(C)	Α	Α	Α	<b>A</b> *	LQ(C)	LQ(C)	LQ(C)	20
21	Α	A	А	<b>A</b> *	Α	А	A	A	A	21
22	Α	LQ(C)	Α	Α	Α	Α	С	Α	LQ(C)	22
23	<b>A</b> *	A	<b>A</b> *	А	Α	А	A*	Α	A	23
24	LQ(C)	LQ(C)	LQ(C)	Α	LQ(C)	Α	LQ(C)	LQ(C)	LQ(C)	24

Classement d'exactitude des résultats (laboratoires 1 à 24) - Partie 1/3

Code Laboratoire	Sn (Lot 1)	Ti (Lot 1)	U (Lot 1)	Zn (Lot 1)	As (Lot 2)	Cd (Lot 2)	Co (Lot 2)	Cr (Lot 2)	Cu (Lot 2)	Code Laboratoire
1	<b>A</b> *	-	<b>A</b> *	-	A*	-	Α	-	Α	1
2	-	-	-	LQ(C)	Α	Α	LQ(C)	Α	Α	2
3	С	Α	-	Α	-	С	-	Α	Α	3
4	С	Α	Α	LQ(C)	Α	Α	<b>A</b> *	Α	<b>A</b> *	4
5	Α	LQ(C)	LQ(C)	Α	Α	LQ(C)	LQ(C)	Α	В	5
6	Α	Α	Α	Α	Α	<b>A</b> *	Α	Α	Α	6
7	Α	С	Α	Α	Α	<b>A</b> *	Α	<b>A</b> *	Α	7
8	<b>A</b> *	-	-	Α	Α	Α	Α	Α	Α	8
9	Α	-	Α	Α	Α	Α	Α	<b>A</b> *	<b>A</b> *	9
10	Α	Α	Α	Α	Α	<b>A</b> *	Α	Α	Α	10
11	Α	LQ(C)	LQ(C)	В	Α	Α	LQ(C)	Α	Α	11
12	-	LQ(C)	-	-	Α	В	C	LQ(C)	Α	12
13	Α	-	-	С	<b>A</b> *	Α	В	Α	C	13
14	LQ(C)	-	ı	LQ(C)	C	LQ(C)	C	C	C	14
15	Α	LQ(C)	1	LQ(C)	Α	LQ(C)	LQ(C)	Α	Α	15
16	-	-	ı	Α	С	В	C	C	Α	16
17	Α	LQ(C)	Α	LQ(C)	Α	Α	LQ(C)	Α	Α	17
18	С	Α	ı	LQ(C)	С	Α	Α	<b>A</b> *	В	18
19	-	-	1	С	С	Α	-	Α	<b>A</b> *	19
20	Α	Α	ı	Α	Α	LQ(C)	LQ(C)	<b>A</b> *	Α	20
21	Α	Α	Α	Α	<b>A</b> *	Α	Α	Α	Α	21
22	В	Α	LQ(C)	Α	Α	Α	LQ(C)	Α	Α	22
23	<b>A</b> *	Α	Α	Α	Α	<b>A</b> *	Α	Α	Α	23
24	LQ(C)	LQ(C)	-	LQ(C)	LQ(C)	LQ(C)	LQ(C)	В	LQ(C)	24

Classement d'exactitude des résultats (laboratoires 1 à 24) - Partie 2/3

Code Laboratoire	Ni (Lot 2)	Pb (Lot 2)	Sb (Lot 2)	Se (Lot 2)	Sn (Lot 2)	Ti (Lot 2)	U (Lot 2)	Zn (Lot 2)	Code Laboratoire
1	-	A*	Α	-	<b>A</b> *	-	Α	С	1
2	В	Α	С	С	-	-	-	Α	2
3	С	С	Α	-	-	Α	-	Α	3
4	<b>A</b> *	Α	Α	Α	В	<b>A</b> *	Α	C	4
5	Α	Α	Α	С	С	В	С	Α	5
6	Α	Α	Α	<b>A</b> *	Α	Α	Α	Α	6
7	<b>A</b> *	A*	A*	<b>A</b> *	<b>A</b> *	<b>A</b> *	Α	Α	7
8	Α	В	Α	Α	Α	-	-	Α	8
9	Α	Α	A*	Α	Α	-	Α	Α	9
10	Α	Α	A*	A*	Α	Α	Α	Α	10
11	Α	Α	Α	В	A*	A*	Α	С	11
12	-	Α	Α	-	-	С	-	-	12
13	Α	Α	В	A*	Α	-	_	С	13
14	С	LQ(C)	LQ(C)	LQ(C)	LQ(C)	-	-	LQ(C)	14
15	LQ(C)	Α	Α	Α	LQ(C)	LQ(C)	_	LQ(C)	15
16	<b>A</b> *	С	В	С	-	-	-	Α	16
17	С	Α	Α	Α	LQ(C)	Α	Α	Α	17
18	Α	Α	-	Α	Α	Α	-	LQ(C)	18
19	В	С	С	<b>A</b> *	-	-	-	Α	19
20	Α	Α	Α	Α	LQ(C)	Α	-	Α	20
21	<b>A</b> *	Α	Α	Α	<b>A</b> *	Α	Α	Α	21
22	Α	Α	Α	A*	Α	Α	Α	Α	22
23	Α	Α	A*	А	Α	А	А	A*	23
24	LQ(C)	LQ(C)	LQ(C)	LQ(C)	LQ(C)	LQ(C)	-	LQ(C)	24

Classement d'exactitude des résultats (laboratoires 1 à 24) - Partie 3/3



### AIDE A L'INTERPRETATION DES RAPPORTS D'ESSAIS CHIMIE

Ce document détaille les informations contenues dans les rapports d'essai. Pour de plus amples informations, vous pouvez contacter M. CHARPENTIER par mail (contact@association-aglae.fr) ou par téléphone (03 20 16 91 40).

Un « Guide pour l'interprétation des rapports » est également disponible sur l'espace adhérent de notre site internet <a href="http://www.association-aglae.fr/">http://www.association-aglae.fr/</a>.

#### **TABLEAU DES VALEURS DE FIDELITE**

Le calcul des valeurs de fidélité est effectué <u>toutes méthodes analytiques confondues.</u> Ces calculs sont réalisés à l'aide d'algorithmes d'estimation <u>robustes</u> de moyennes et d'écart-types (algorithmes basés sur les algorithmes A et S de la norme ISO 5725-5).

- ➤ Le niveau de concentration m: C'est la valeur attribuée globalement au matériau (valeur de consensus) par les participants ayant déclaré avoir débuté le traitement des échantillons dans la période raisonnable conseillée. Il s'agit de la valeur de référence assignée au matériau, valeur utilisée dans le calcul du z-score pour l'évaluation des performances analytiques des participants.
- > Les intervalles de confiance sur le niveau de concentration IC <sub>inf</sub> et IC <sub>sup</sub>: Ces valeurs permettent de quantifier l'incertitude sur l'estimation de la moyenne générale de l'essai au risque d'erreur de 5%.
- ➤ La limite de répétabilité r : C'est la différence maximale à laquelle on doit s'attendre entre deux mesures effectuées successivement (mais indépendamment) sur un matériau, par un même laboratoire, et dans les mêmes conditions, au risque d'erreur de 5%.
- ➤ La limite de reproductibilité R : C'est la différence maximale à laquelle on doit s'attendre entre deux mesures effectuées indépendamment par deux laboratoires sur un matériau identique au risque d'erreur de 5%.
- ➤ Les coefficients de variation (CV<sub>r</sub>% et CV<sub>R</sub>%) expriment les valeurs de fidélité (répétabilité et reproductibilité) en pourcentage par rapport à la moyenne m.
- ightharpoonup Le rapport R/r (en fait, il s'agit du rapport  $s_R/s_r$ ) indique la prédominance de l'erreur interlaboratoires sur la répétabilité. S'il est égal à 1, l'erreur interlaboratoires est nulle et les résultats ne sont donc pas significativement différents. Au-delà de 4, l'analyse est considérée comme améliorable par un effort d'intercalibration.
- **≻L'hétérogénéité de lot** qui est exprimée en écart-type s<sub>u</sub> et en coefficient de variation CV<sub>u</sub>%. Il s'agit clairement d'un indicateur de la variabilité du matériau, interférent dans l'objectif de l'essai.
- ➤ **L'écart-type total s<sub>z</sub>** correspond à l'écart-type de dispersion des résultats moyens des laboratoires. Cet écart-type est utilisé dans le calcul du z-score pour l'évaluation des performances analytiques des participants.
- **▶ L'incertitude de mesure u**<sub>m</sub> : Il s'agit de l'incertitude-type sur la valeur de référence m, exprimée dans l'unité du paramètre.

### **TABLEAU SYNTHESE DES Z-SCORES**

Ce tableau indique paramètre par paramètre le z-score obtenu par chaque participant.

☆ Le z-score est la position du résultat de chaque laboratoire par rapport à la moyenne générale de l'essai (également appelé biais du laboratoire ou justesse du résultat). Le résultat est d'autant plus satisfaisant que le z-score est proche de 0. Inversement, plus le z-score s'écarte de 0, moins le résultat est satisfaisant.

Un z-score est égal à 
$$z = \frac{(x-m)}{s_z}$$

Avec

x = moyenne des résultats du laboratoire, m = moyenne générale de l'essai et Sz = Ecart-type de dispersion des résultats moyens des laboratoires.



Les résultats qui s'écartent de ±2Sz de la valeur de référence m sont jugés comme discutables, ceux qui s'écartent de ±3Sz sont jugés comme non satisfaisants :

z < 2	Résultat non différent de l'ensemble des autres
2 ≤ z <3	Résultat légèrement différent de l'ensemble des autres
3 ≤ z	Résultat notablement différent de l'ensemble des autres

Le signe du z-score :

- + le laboratoire a tendance à majorer le résultat.
- le laboratoire a tendance à minorer le résultat.

#### TABLEAU DE CLASSEMENTS D'EXACTITUDE DES RESULTATS

Le classement d'exactitude exprime, sous forme d'une « note », la qualité de l'analyse fournie par chaque participant, paramètre par paramètre. Cette « note » est exprimée grâce à un code « Lettre » et un code « Couleur ».

- ☆ Le code « Lettre » (A, B, ou C) vous informe sur l'exactitude de vos résultats par rapport à l'ensemble des autres participants. On rappelle que l'exactitude d'un résultat de mesure est sa justesse (la moyenne) + sa fidélité (son écart-type de répétabilité).
- ☆ Le code « Couleur » vous informe sur la qualité de votre analyse et de la mise en place d'actions correctives ou non.

#### > Les classements d'exactitude les plus courants :

Code	Signification	Faut-il mener une action corrective suite à l'essai ?
Α	Exactitude du résultat satisfaisante	Non
В	Exactitude du résultat discutable	Non, mettre le paramètre sous surveillance
С	Exactitude du résultat non satisfaisante	Oui
A*	Exactitude du résultat satisfaisante avec une répétabilité basse	Non, mais vérifier si vous avez fourni un résultat avec un nombre de chiffres significatifs suffisants
B*	Exactitude du résultat discutable avec une répétabilité basse	Non, mettre le paramètre sous surveillance et vérifier si vous avez fourni un résultat avec un nombre de chiffres significatifs suffisants

Dans le cas de résultats de type « inférieur à la limite de quantification », les codes lettres deviennent LQ(A), LQ(B) ou LQ(C). Les codes couleurs et les conclusions ne changent pas.

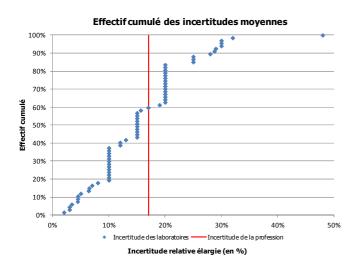
### TABLEAUX DE RESULTATS ET GRAPHIQUES D'EXACTITUDE

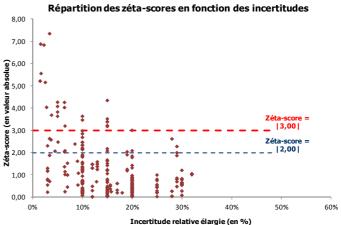
- ★ Tableaux « Résultats et performances » : Ces tableaux détaillent l'ensemble des résultats observés par les participants ainsi que les résultats du traitement statistique de chaque participant.
- **☆ Graphiques d'Exactitude** : Ces schémas permettent de visualiser l'exactitude des résultats de l'ensemble des participants par rapport aux limites d'acceptation calculées pour l'essai. Le classement d'exactitude est directement issu des graphiques d'exactitude (voir schéma page 4).



### **TABLEAUX ET GRAPHIQUES ZETA-SCORES**

- ★ Tableaux « zéta-scores » : Ces tableaux détaillent l'ensemble des résultats observés par les participants ainsi que les incertitudes relatives élargies (k=2) associées. Un zéta-score-est calculé pour chaque couple « résultats-incertitude ».
- **☆ Graphiques zéta-scores :** Le premier graphique permet de visualiser les incertitudes moyennes rendues par les participants et positionne l'incertitude de la profession calculée à partir de la reproductibilité des résultats. Le deuxième graphique représente la répartition des zéta-scores obtenus en fonction des incertitudes relatives élargies.





#### Interprétation du zéta-score :

Le zéta-score se calcule de la manière suivante :

$$z \varnothing t \alpha = \frac{x - m}{\sqrt{u_x^2 + u_m^2}}$$

Avec

 $\mathbf{u}_{\mathbf{x}}$  : incertitude type du résultat

u<sub>m</sub>: incertitude de la valeur de consensus

m : valeur de consensus x : résultat du laboratoire

Cet indicateur s'interprète de la même façon qu'un z-score dans le sens où les valeurs critiques sont les mêmes, à savoir 2,00 et 3,00. Si vous obtenez un zéta-score supérieur à 3,00 ou plusieurs zéta-scores supérieurs à 2,00, cela indique que l'estimation que vous avez réalisée de votre propre incertitude de mesure est sous-estimée: l'incertitude que vous avez calculée n'est pas suffisamment grande pour expliquer l'écart entre votre résultat d'analyse et la valeur de référence assignée au matériau lors de l'essai.

zéta < 2

L'incertitude permet de recouvrer la valeur de référence assignée

2 ≤ zéta <3 3 ≤ zéta L'incertitude ne permet pas de recouvrer la valeur de référence assignée au risque d'erreur de 5%

L'incertitude ne permet pas de recouvrer la valeur de référence assignée au risque d'erreur de 1%

Le signe du zéta-score :

- + le laboratoire a tendance à majorer le résultat.
- le laboratoire a tendance à minorer le résultat.

### **QUESTIONS LES PLUS FREQUENTES**

#### Pourquoi ai-je un mauvais classement d'exactitude alors que mon z-score est bon ?

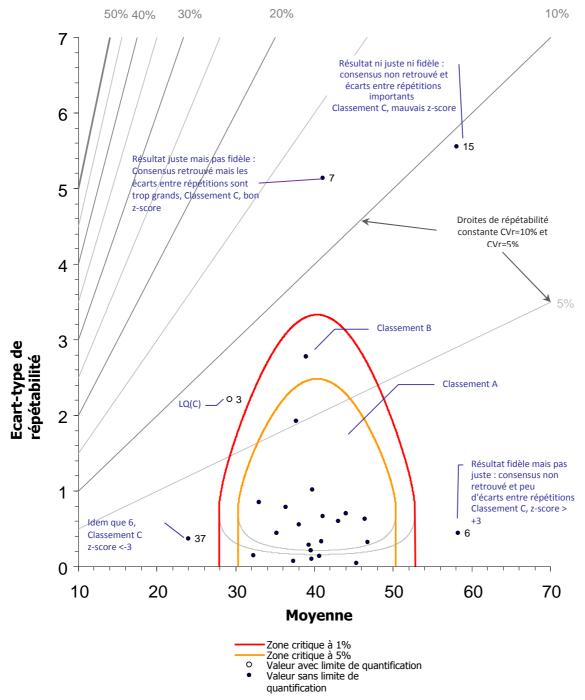
Le classement d'exactitude des résultats est représentatif de l'exactitude de la mesure, c'est-à-dire sa <u>justesse</u> et sa <u>fidélité</u>. Le z-score est un indicateur uniquement basé sur la justesse. Si vous avez un bon z-score et un mauvais classement qualitatif cela veut dire que votre mesure a une exactitude non satisfaisante en raison d'un problème de fidélité, dans le cadre de nos essais il s'agit de l'écart-type de répétabilité du laboratoire. Le plus simple pour visualiser le problème est de reprendre le graphique d'exactitude.



# La moyenne des résultats indiquée dans le rapport d'essai ne correspond pas aux résultats que j'ai rendus dans le formulaire de résultats, pourquoi ?

Par exemple, vous avez rendu deux fois < 6000. D'après nos résultats de calcul, le résultat moyen est d'environ 3000.

### Comment interpréter les graphiques d'exactitude?



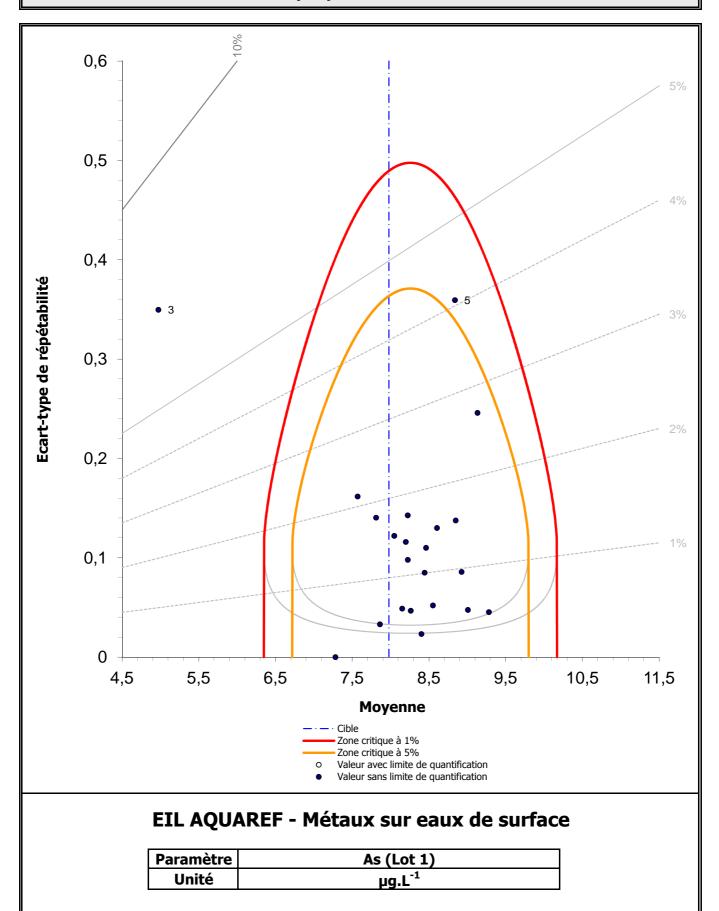
## **RESULTATS ET PERFORMANCES**

	Flac	on A	Flac	on B	Fidélité	observée		
Code Laboratoire	Réplique 1	Réplique 2	Réplique 1	Réplique 2	Sr	Moyenne	z-score	Classement d'exactitude
1	8,648	8,516	8,737	8,513	0,1300	8,6035	+0,55	Α
2	7,860	7,880	7,890	7,610	0,1404	7,8100	-0,71	Α
3	6,010	5,340	4,370	4,170	0,3496	4,9725	-5,22	С
4	7,962	8,038	7,977	8,209	0,1221	8,0465	-0,34	Α
5	8,390	9,000	9,170	8,790	0,3593	8,8375	+0,92	В
6	8,841	8,864	8,911	9,081	0,0858	8,9243	+1,06	Α
7	8,918	8,932	9,135	9,041	0,0475	9,0065	+1,19	Α
8	8,378	8,499	8,085	7,931	0,0979	8,2233	-0,06	Α
9	8,182	8,274	8,287	8,303	0,0467	8,2615	0,00	Α
10	7,882	7,870	7,876	7,811	0,0330	7,8598	-0,63	A*
11	9,240	9,230	9,370	9,280	0,0453	9,2800	+1,62	Α
12	8,230	8,079	8,152	8,328	0,1159	8,1973	-0,10	Α
13	7,081	7,400	7,924	7,871	0,1617	7,5690	-1,10	Α
14	4,400	4,355	4,456	4,544	0,0494	4,4388	-6,07	С
15	8,680	8,940	8,840	8,930	0,1376	8,8475	+0,94	Α
16	8,060	7,887	8,585	8,358	0,1427	8,2225	-0,06	Α
17	8,960	9,246	8,960	9,360	0,2459	9,1315	+1,39	Α
18	8,430	8,627	8,442	8,344	0,1100	8,4608	+0,32	Α
19	7,070	7,070	7,490	7,490	0,0000	7,2800	-1,56	A*
20	8,654	8,550	8,501	8,498	0,0520	8,5508	+0,46	Α
21	8,242	8,176	8,127	8,055	0,0488	8,1500	-0,17	Α
22	8,350	8,180	8,620	8,620	0,0850	8,4425	+0,29	Α
23	8,335	8,294	8,498	8,476	0,0233	8,4008	+0,23	A*
24	< 10,000	< 10,000	< 10,000	< 10,000	2,8867	4,9618	entre -13,12 et +2,77	LQ(C)

# EIL AQUAREF - Métaux sur eaux de surface

Paramètre	As (Lot 1)
Unité	μg.L <sup>-1</sup>

# **Graphique d'exactitude**



	Flacon A1	Flacon A2	Flacon B1	Flacon B2	Flacon A1	Flacon A2	Flacon B1	Flacon B2	Flacon A1	Flacon A2	Flacon B1	Flacon B2	
Code Laboratoire	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie		Incertitude relative élargie	zéta-score	zéta-score	zéta-score	zéta-score	z-score
1	8,648	8,516	8,737	8,513	12,0%	14,0%	13,0%	12,0%	+0,71	+0,41	+0,81	+0,47	+0,55
2	7,860	7,880	7,890	7,610	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-0,93	-0,88	-0,86	-1,55	-0,71
3	6,010	5,340	4,370	4,170	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	-4,66	-6,70	-10,51	-11,46	-5,22
4	7,962	8,038	7,977	8,209	3,1%	3,1%	3,1%	3,1%	-1,40	-1,04	-1,33	-0,23	-0,34
5	8,390	9,000	9,170	8,790	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	+0,15	+0,81	+0,98	+0,59	+0,92
6	8,841	8,864	8,911	9,081	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+1,23	+1,27	+1,37	+1,69	+1,06
7	8,918	8,932	9,135	9,041	25,0%	25,0%	25,0%	25,0%	+0,58	+0,60	+0,76	+0,68	+1,19
8	8,378	8,499	8,085	7,931	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	+0,18	+0,36	-0,28	-0,53	-0,06
9	8,182	8,274	8,287	8,303	4,7%	4,7%	4,7%	4,7%	-0,30	+0,06	+0,11	+0,17	0,00
10	7,882	7,870	7,876	7,811	1,5%	4,3%	1,4%	1,7%	-2,08	-1,62	-2,12	-2,43	-0,63
11	9,240	9,230	9,370	9,280	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+1,99	+1,97	+2,23	+2,06	+1,62
12	8,230	8,079	8,152	8,328	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,10
13	7,081	7,400	7,924	7,871	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-2,99	-2,11	-0,78	-0,90	-1,10
14	4,400	4,355	4,456	4,544	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-13,83	-14,08	-13,52	-13,05	-6,07
15	8,680	8,940	8,840	8,930	-	ı	-	-	-	ī	-	i	+0,94
16	8,060	7,887	8,585	8,358	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	-0,16	-0,31	+0,25	+0,08	-0,06
17	8,960	9,246	8,960	9,360	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	+1,01	+1,38	+1,01	+1,52	+1,39
18	8,430	8,627	8,442	8,344	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	+0,26	+0,55	+0,28	+0,13	+0,32
19	7,070	7,070	7,490	7,490	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-3,03	-3,03	-1,87	-1,87	-1,56
20	8,654	8,550	8,501	8,498	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+0,85	+0,63	+0,53	+0,52	+0,46
21	8,242	8,176	8,127	8,055	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-0,02	-0,10	-0,16	-0,25	-0,17
22	8,350	8,180	8,620	8,620	8,0%	8,0%	8,0%	8,0%	+0,24	-0,21	+0,94	+0,94	+0,29
23	8,335	8,294	8,498	8,476	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+0,17	+0,08	+0,52	+0,47	+0,23
24	< 10,000	< 10,000	< 10,000	< 10,000	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-	-	-	=	entre -13,12 et +2,7

Zéta-scores - As (Lot 1)

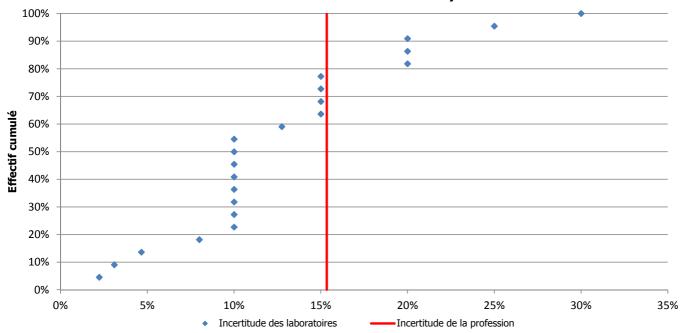
Essai: 12MMES1

Module: EIL AQUAREF - Métaux sur eaux de surface

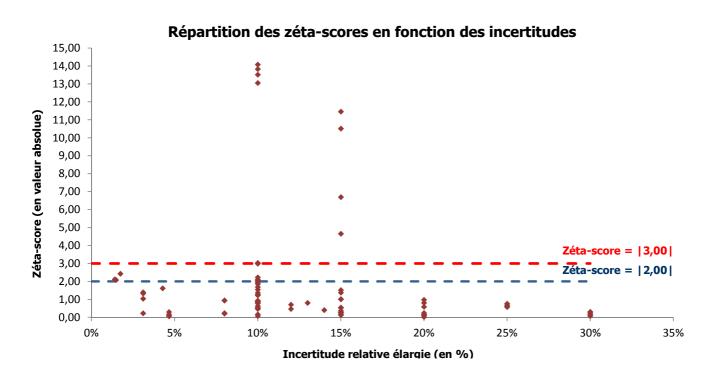
Paramètre : As (Lot 1)

nombre de laboratoires ayant rendu des résultats (hors LQ) :	23
% de laboratoires ayant rendu des incertitudes	92%
% d'incertitude sous-estimée :	20%
Incertitude médiane des laboratoires :	10%
80% des laboratoires ont rendu une incertitude inférieure ou égale à :	19%
Incertitude-type élargie de la profession :	15%
Incertitude-type sur la valeur de consensus u <sub>m</sub> (exprimée dans l'unité du paramètre):	0,1717

### Effectif cumulé des incertitudes moyennes



Incertitude relative élargie (en %)



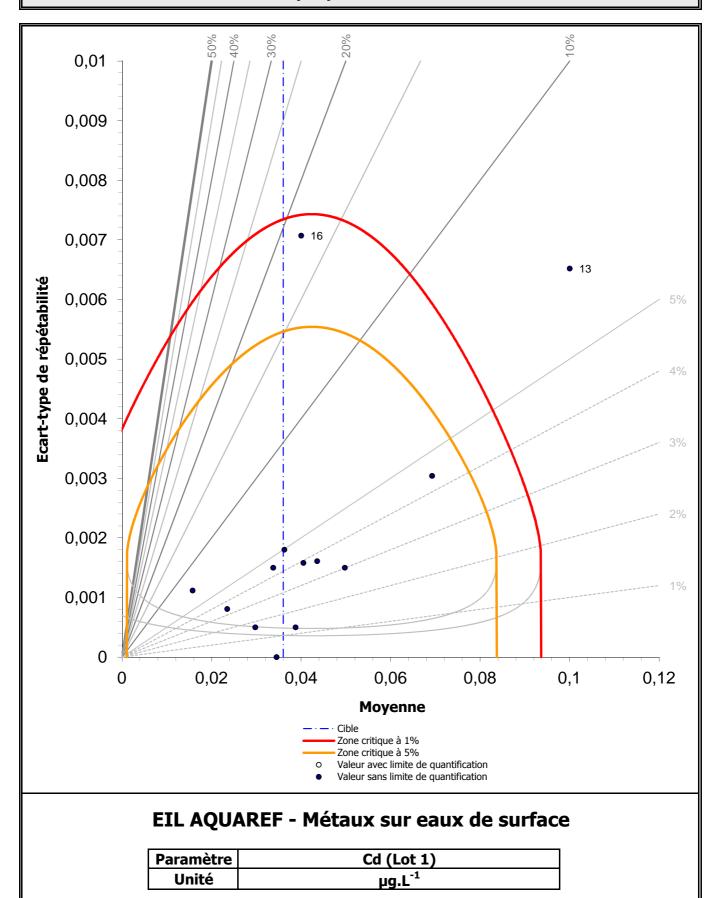
## **RESULTATS ET PERFORMANCES**

	Flac	on A	Flac	on B	Fidélité	observée		
Code Laboratoire	Réplique 1	Réplique 2	Réplique 1	Réplique 2	Sr	Moyenne	z-score	Classement d'exactitude
1	-	-	-	-	-	-	-	-
2	0,030	0,030	0,029	0,030	0,0005	0,0298	-0,75	A*
3	0,200	0,179	0,213	0,172	0,0230	0,1910	+8,80	С
4	0,016	0,018	0,014	0,015	0,0011	0,0158	-1,58	Α
5	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	0,2912	0,5029	entre -2,51 et +56,70	LQ(C)
6	0,035	0,035	0,034	0,034	0,0000	0,0345	-0,47	A*
7	0,057	0,063	0,079	0,078	0,0030	0,0693	+1,59	Α
8	0,035	0,035	0,034	0,031	0,0015	0,0338	-0,51	Α
9	0,036	0,039	0,034	0,036	0,0018	0,0363	-0,36	Α
10	0,038	0,038	0,039	0,040	0,0005	0,0388	-0,22	Α
11	0,050	0,053	0,048	0,048	0,0015	0,0498	+0,44	Α
12	non détecté	non détecté	non détecté	non détecté	=	-	-	-
13	0,112	0,123	0,079	0,086	0,0065	0,1000	+3,41	С
14	0,387	0,367	0,353	0,370	0,0131	0,3693	+19,35	С
15	< 0,500	< 0,500	< 0,500	< 0,500	0,1443	0,2481	entre -2,51 et +27,09	LQ(C)
16	0,030	0,040	0,040	0,050	0,0071	0,0400	-0,14	В
17	0,043	0,041	0,044	0,047	0,0016	0,0436	+0,07	Α
18	< 0,060	< 0,060	< 0,060	< 0,060	0,0171	0,0298	entre -2,51 et +1,04	LQ(C)
19	0,150	0,150	0,150	0,150	0,0000	0,1500	+6,37	C
20	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	0,2807	0,4953	entre -2,51 et +56,70	LQ(C)
21	0,023	0,023	0,023	0,025	0,0008	0,0235	-1,12	Α
22	< 0,100	< 0,100	< 0,100	< 0,100	0,0288	0,0497	entre -2,51 et +3,41	LQ(C)
23	0,043	0,040	0,040	0,039	0,0016	0,0405	-0,11	A
24	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	0,2905	0,5002	entre -2,51 et +56,70	LQ(C)

# **EIL AQUAREF - Métaux sur eaux de surface**

Paramètre	Cd (Lot 1)
Unité	μg.L <sup>-1</sup>

### **Graphique d'exactitude**



	Flacon A1	Flacon A2	Flacon B1	Flacon B2	Flacon A1	Flacon A2	Flacon B1	Flacon B2	Flacon A1	Flacon A2	Flacon B1	Flacon B2	
Code Laboratoire	Résultat en	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	zéta-score	zéta-score		_	z-score
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	0,030	0,030	0,029	0,030	25,0%	25,0%	25,0%	25,0%	-1,83	-1,83	-2,00	-1,83	-0,75
3	0,200	0,179	0,213	0,172	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+13,73	+12,91	+14,16	+12,60	+8,80
4	0,016	0,018	0,014	0,015	60,0%	60,0%	60,0%	60,0%	-3,56	-3,12	-4,04	-3,79	-1,58
5	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	-	-	-	-	entre -2,51 et +56,70
6	0,035	0,035	0,034	0,034	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-1,11	-1,11	-1,27	-1,27	-0,47
7	0,057	0,063	0,079	0,078	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	+1,82	+2,44	+3,77	+3,70	+1,59
8	0,035	0,035	0,034	0,031	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-1,25	-1,25	-1,42	-1,95	-0,51
9	0,036	0,039	0,034	0,036	11,8%	11,8%	11,8%	11,8%	-1,06	-0,56	-1,40	-1,06	-0,36
10	0,038	0,038	0,039	0,040	13,1%	0,6%	13,7%	2,9%	-0,71	-0,78	-0,54	-0,42	-0,22
11	0,050	0,053	0,048	0,048	24,0%	24,0%	24,0%	24,0%	+0,92	+1,25	+0,70	+0,70	+0,44
12	non détecté	non détecté	non détecté	non détecté	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13	0,112	0,123	0,079	0,086	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	+6,88	+7,45	+4,47	+5,09	+3,41
14	0,387	0,367	0,353	0,370	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+17,10	+16,91	+16,76	+16,94	+19,35
15	< 0,500	< 0,500	< 0,500	< 0,500	-	-	-	-	-	-	-	-	entre -2,51 et +27,09
16	0,030	0,040	0,040	0,050	40,0%	40,0%	40,0%	40,0%	-1,50	-0,24	-0,24	+0,66	-0,14
17	0,043	0,041	0,044	0,047	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	+0,02	-0,26	+0,27	+0,62	+0,07
18	< 0,060	< 0,060	< 0,060	< 0,060	-	-	-	-	-	-	-	-	entre -2,51 et +1,04
19	0,150	0,150	0,150	0,150	50,0%	50,0%	50,0%	50,0%	+2,84	+2,84	+2,84	+2,84	+6,37
20	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	_	-	-	-	entre -2,51 et +56,70
21	0,023	0,023	0,023	0,025	50,0%	50,0%	50,0%	50,0%	-2,48	-2,37	-2,35	-2,10	-1,12
22	< 0,100	< 0,100	< 0,100	< 0,100	7,4%	7,4%	7,4%	7,4%	-	-	-	-	entre -2,51 et +3,41
23	0,043	0,040	0,040	0,039	45,0%	45,0%	45,0%	45,0%	+0,05	-0,22	-0,22	-0,32	-0,11
24	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-	-	-	-	entre -2,51 et +56,70

Zéta-scores - Cd (Lot 1)

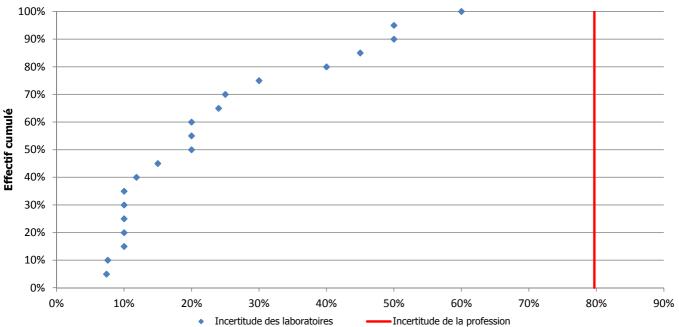
Essai: 12MMES1

Module: EIL AQUAREF - Métaux sur eaux de surface

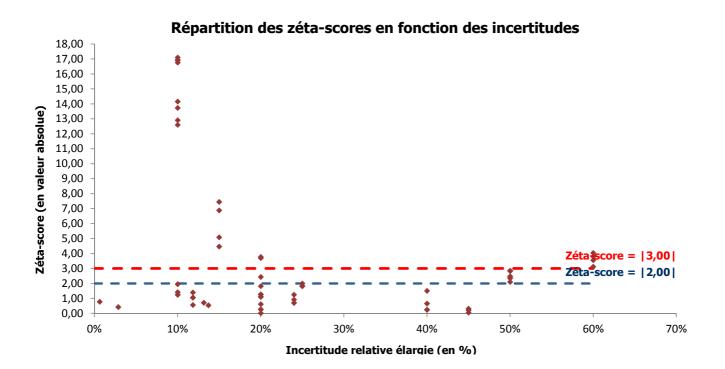
Paramètre : Cd (Lot 1)

nombre de laboratoires ayant rendu des résultats (hors LQ) :	16
% de laboratoires ayant rendu des incertitudes	91%
% d'incertitude sous-estimée :	42%
Incertitude médiane des laboratoires :	20%
80% des laboratoires ont rendu une incertitude inférieure ou égale à :	41%
Incertitude-type élargie de la profession :	80%
Incertitude-type sur la valeur de consensus u <sub>m</sub> (exprimée dans l'unité du paramètre):	0,0056

### Effectif cumulé des incertitudes moyennes



Incertitude relative élargie (en %)



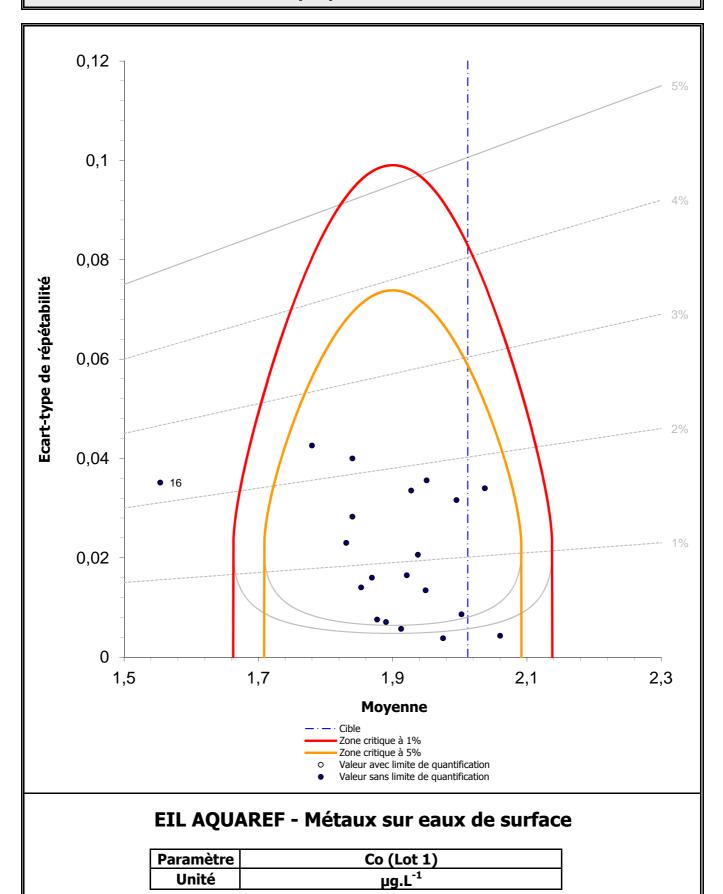
## **RESULTATS ET PERFORMANCES**

	Flac	on A	Flac	on B	Fidélité	observée		
Code Laboratoire	Réplique 1	Réplique 2	Réplique 1	Réplique 2	Sr	Moyenne	z-score	Classement d'exactitude
1	2,022	2,019	1,993	1,976	0,0086	2,0025	+1,31	Α
2	< 2,500	< 2,500	< 2,500	< 2,500	0,7164	1,2564	entre -24,27 et +7,66	LQ(C)
3	1,860	1,820	1,820	1,860	0,0283	1,8400	-0,77	Α
4	1,768	1,774	1,746	1,831	0,0426	1,7798	-1,54	Α
5	1,950	1,960	1,900	1,940	0,0206	1,9375	+0,48	Α
6	2,024	2,004	2,028	2,093	0,0340	2,0373	+1,75	Α
7	1,885	1,854	1,809	1,775	0,0230	1,8308	-0,89	Α
8	1,979	2,008	1,940	1,875	0,0356	1,9505	+0,64	Α
9	1,823	1,823	1,931	1,899	0,0160	1,8690	-0,40	Α
10	1,873	1,888	1,874	1,872	0,0076	1,8768	-0,30	Α
11	1,870	1,880	1,900	1,910	0,0071	1,8900	-0,13	Α
12	1,904	1,913	1,920	1,913	0,0057	1,9125	+0,16	A*
13	1,839	1,811	1,882	1,880	0,0140	1,8530	-0,60	Α
14	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	0,2881	0,5035	entre -24,27 et -11,50	LQ(C)
15	1,960	2,020	1,990	2,010	0,0316	1,9950	+1,21	Α
16	1,551	1,506	1,552	1,606	0,0351	1,5538	-4,43	С
17	1,920	1,890	1,920	1,980	0,0335	1,9275	+0,35	Α
18	2,045	2,050	2,076	2,069	0,0043	2,0600	+2,04	A*
19	-	-	-	-	-	-	-	-
20	1,949	1,967	1,950	1,930	0,0135	1,9490	+0,62	Α
21	1,942	1,934	1,920	1,888	0,0165	1,9210	+0,26	Α
22	1,830	1,830	1,890	1,810	0,0400	1,8400	-0,77	Α
23	1,979	1,976	1,976	1,969	0,0038	1,9750	+0,95	A*
24	< 5,000	< 5,000	< 5,000	< 5,000	1,4408	2,5240	entre -24,27 et +39,58	LQ(C)

# **EIL AQUAREF - Métaux sur eaux de surface**

Paramètre	Co (Lot 1)
Unité	μg.L <sup>-1</sup>

### **Graphique d'exactitude**



	Flacon A1	Flacon A2	Flacon B1	Flacon B2	Flacon A1	Flacon A2	Flacon B1	Flacon B2	Flacon A1	Flacon A2	Flacon B1	Flacon B2	
Code Laboratoire	Résultat en µg.L <sup>-1</sup>	Résultat en µg.L <sup>-1</sup>	Résultat en µg.L <sup>-1</sup>	Résultat en µg.L <sup>-1</sup>	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie		Incertitude relative élargie	zéta-score	zéta-score	zéta-score	zéta-score	z-score
1	2,022	2,019	1,993	1,976	8,0%	8,0%	9,0%	9,0%	+1,45	+1,41	+1,00	+0,82	+1,31
2	< 2,500	< 2,500	< 2,500	< 2,500	-	ı	-	-	-	ı	-	-	entre -24,27 et +7,66
3	1,860	1,820	1,820	1,860	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-0,42	-0,86	-0,86	-0,42	-0,77
4	1,768	1,774	1,746	1,831	5,0%	5,0%	5,0%	5,0%	-2,65	-2,53	-3,12	-1,35	-1,54
5	1,950	1,960	1,900	1,940	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	+0,17	+0,20	0,00	+0,14	+0,48
6	2,024	2,004	2,028	2,093	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+1,19	+1,01	+1,23	+1,80	+1,75
7	1,885	1,854	1,809	1,775	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-0,16	-0,48	-0,98	-1,37	-0,89
8	1,979	2,008	1,940	1,875	-	ı	-	-	-	ı	-	-	+0,64
9	1,823	1,823	1,931	1,899	3,8%	3,8%	3,8%	3,8%	-1,85	-1,85	+0,71	-0,03	-0,40
10	1,873	1,888	1,874	1,872	1,4%	4,0%	1,0%	2,1%	-1,03	-0,28	-1,05	-0,93	-0,30
11	1,870	1,880	1,900	1,910	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-0,31	-0,21	0,00	+0,10	-0,13
12	1,904	1,913	1,920	1,913	-	ı	-	-	-	-	-	-	+0,16
13	1,839	1,811	1,882	1,880	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-0,65	-0,96	-0,19	-0,21	-0,60
14	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-	-	-	-	entre -24,27 et -11,50
15	1,960	2,020	1,990	2,010	-	-	-	-	=	-	-	-	+1,21
16	1,551	1,506	1,552	1,606	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-2,23	-2,59	-2,22	-1,81	-4,43
17	1,920	1,890	1,920	1,980	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	+0,10	-0,05	+0,10	+0,40	+0,35
18	2,045	2,050	2,076	2,069	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+1,38	+1,43	+1,65	+1,59	+2,04
19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	1,949	1,967	1,950	1,930	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+0,49	+0,66	+0,50	+0,30	+0,62
21	1,942	1,934	1,920	1,888	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	+0,21	+0,17	+0,10	-0,06	+0,26
22	1,830	1,830	1,890	1,810	3,9%	3,9%	3,9%	3,9%	-1,65	-1,65	-0,24	-2,14	-0,77
23	1,979	1,976	1,976	1,969	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	+0,40	+0,38	+0,38	+0,35	+0,95
24	< 5,000	< 5,000	< 5,000	< 5,000	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-	-	-	-	entre -24,27 et +39,58

Zéta-scores - Co (Lot 1)

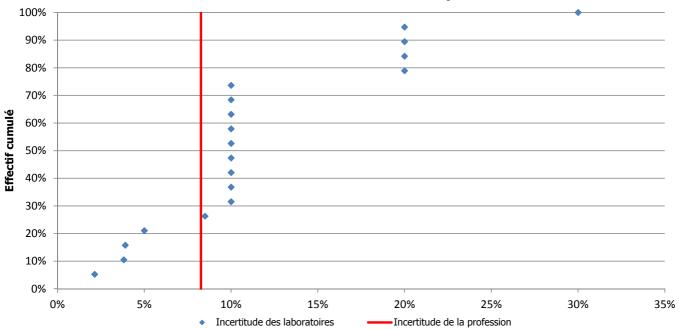
Essai: 12MMES1

Module: EIL AQUAREF - Métaux sur eaux de surface

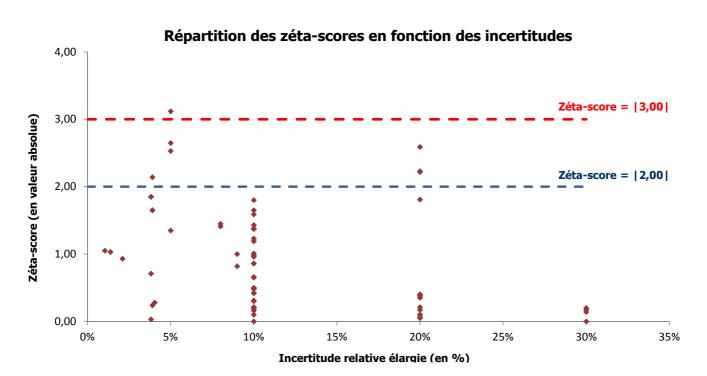
Paramètre : Co (Lot 1)

nombre de laboratoires ayant rendu des résultats (hors LQ) :	20
% de laboratoires ayant rendu des incertitudes	83%
% d'incertitude sous-estimée :	10%
Incertitude médiane des laboratoires :	10%
80% des laboratoires ont rendu une incertitude inférieure ou égale à :	20%
Incertitude-type élargie de la profession :	8%
Incertitude-type sur la valeur de consensus u <sub>m</sub> (exprimée dans l'unité du paramètre):	0,0231





Incertitude relative élargie (en %)



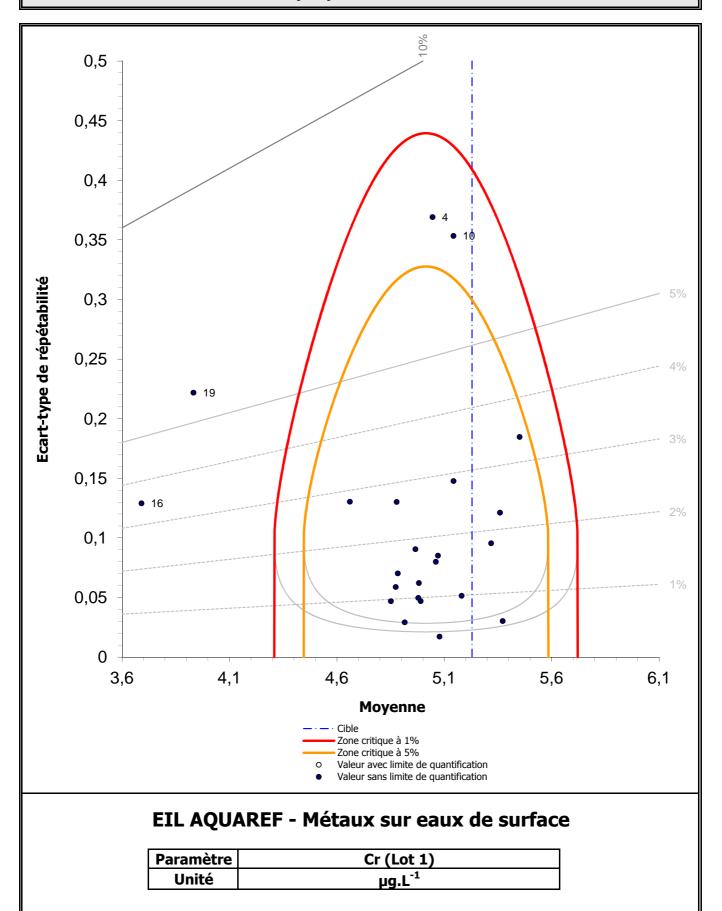
## **RESULTATS ET PERFORMANCES**

	Flac	on A	Flac	on B	Fidélité	observée		
Code Laboratoire	Réplique 1	Réplique 2	Réplique 1	Réplique 2	Sr	Moyenne	z-score	Classement d'exactitude
1	5,140	5,355	5,414	5,526	0,1212	5,3588	+1,48	Α
2	4,750	5,000	4,917	4,844	0,1302	4,8778	-0,59	Α
3	5,400	5,260	5,240	5,370	0,0955	5,3175	+1,30	Α
4	4,727	5,363	4,857	5,232	0,3692	5,0448	+0,13	В
5	5,130	4,960	5,100	5,090	0,0851	5,0700	+0,24	Α
6	5,293	5,241	5,460	5,491	0,0303	5,3713	+1,53	A*
7	4,986	4,974	4,856	4,716	0,0703	4,8830	-0,57	Α
8	5,503	5,796	5,363	5,138	0,1847	5,4500	+1,87	Α
9	4,937	4,899	5,018	5,104	0,0470	4,9895	-0,11	Α
10	4,978	5,684	4,938	4,969	0,3533	5,1423	+0,55	В
11	5,040	5,040	5,160	5,000	0,0800	5,0600	+0,19	Α
12	5,028	4,952	4,935	4,999	0,0497	4,9785	-0,16	Α
13	4,837	4,744	4,918	4,905	0,0470	4,8510	-0,70	Α
14	1,252	1,218	1,246	1,271	0,0211	1,2468	-16,20	C
15	4,840	5,020	5,010	4,990	0,0906	4,9650	-0,21	Α
16	3,650	3,500	3,700	3,910	0,1290	3,6900	-5,70	C
17	5,250	5,160	5,180	5,130	0,0515	5,1800	+0,71	Α
18	4,739	4,660	5,311	5,215	0,0622	4,9813	-0,14	Α
19	3,819	3,770	3,849	4,290	0,2219	3,9320	-4,65	C
20	4,922	4,929	4,934	4,876	0,0292	4,9153	-0,43	Α
21	5,151	5,121	5,027	5,010	0,0172	5,0773	+0,27	A*
22	5,020	5,140	5,340	5,070	0,1477	5,1425	+0,55	Α
23	4,871	4,838	4,949	4,836	0,0589	4,8735	-0,61	Α
24	4,850	4,590	4,590	4,610	0,1304	4,6600	-1,53	Α

# **EIL AQUAREF - Métaux sur eaux de surface**

Paramètre	Cr (Lot 1)
Unité	μg.L <sup>-1</sup>

### **Graphique d'exactitude**



	Flacon A1	Flacon A2	Flacon B1	Flacon B2	Flacon A1	Flacon A2	Flacon B1	Flacon B2	Flacon A1	Flacon A2	Flacon B1	Flacon B2	
Code Laboratoire	Résultat en µg.L <sup>-1</sup>	Résultat en µg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en µg.L <sup>-1</sup>	1				zéta-score	zéta-score	zéta-score	zéta-score	z-score
1	5,140	5,355	5,414	5,526	13,0%	10,0%	10,0%	9,0%	+0,37	+1,24	+1,44	+1,99	+1,48
2	4,750	5,000	4,917	4,844	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-0,55	-0,03	-0,20	-0,35	-0,59
3	5,400	5,260	5,240	5,370	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+1,39	+0,91	+0,84	+1,29	+1,30
4	4,727	5,363	4,857	5,232	9,0%	9,0%	9,0%	9,0%	-1,30	+1,40	-0,69	+0,89	+0,13
5	5,130	4,960	5,100	5,090	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	+0,15	-0,07	+0,11	+0,10	+0,24
6	5,293	5,241	5,460	5,491	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+1,02	+0,84	+1,59	+1,69	+1,53
7	4,986	4,974	4,856	4,716	25,0%	25,0%	25,0%	25,0%	-0,05	-0,07	-0,26	-0,50	-0,57
8	5,503	5,796	5,363	5,138	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+1,73	+2,64	+1,27	+0,47	+1,87
9	4,937	4,899	5,018	5,104	3,4%	3,4%	3,4%	3,4%	-0,74	-1,11	+0,03	+0,83	-0,11
10	4,978	5,684	4,938	4,969	1,2%	42,9%	2,5%	4,4%	-0,54	+0,55	-0,87	-0,37	+0,55
11	5,040	5,040	5,160	5,000	24,0%	24,0%	24,0%	24,0%	+0,04	+0,04	+0,23	-0,02	+0,19
12	5,028	4,952	4,935	4,999	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,16
13	4,837	4,744	4,918	4,905	5,0%	5,0%	5,0%	5,0%	-1,31	-2,02	-0,70	-0,80	-0,70
14	1,252	1,218	1,246	1,271	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	-33,44	-34,39	-33,61	-32,92	-16,20
15	4,840	5,020	5,010	4,990	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,21
16	3,650	3,500	3,700	3,910	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-7,08	-8,16	-6,74	-5,39	-5,70
17	5,250	5,160	5,180	5,130	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	+0,59	+0,37	+0,42	+0,30	+0,71
18	4,739	4,660	5,311	5,215	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-0,58	-0,75	+0,55	+0,38	-0,14
19	3,819	3,770	3,849	4,290	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	-4,08	-4,30	-3,95	-2,21	-4,65
20	4,922	4,929	4,934	4,876	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-0,37	-0,34	-0,32	-0,55	-0,43
21	5,151	5,121	5,027	5,010	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	+0,26	+0,21	+0,02	-0,01	+0,27
22	5,020	5,140	5,340	5,070	7,2%	7,2%	7,2%	7,2%	+0,03	+0,64	+1,61	+0,29	+0,55
23	4,871	4,838	4,949	4,836	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-0,57	-0,71	-0,26	-0,72	-0,61
24	4,850	4,590	4,590	4,610	5,0%	5,0%	5,0%	5,0%	-1,21	-3,26	-3,26	-3,09	-1,53

Zéta-scores - Cr (Lot 1)

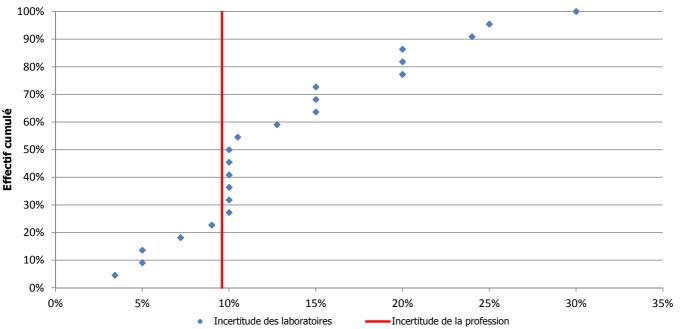
Essai: 12MMES1

Module: EIL AQUAREF - Métaux sur eaux de surface

Paramètre : Cr (Lot 1)

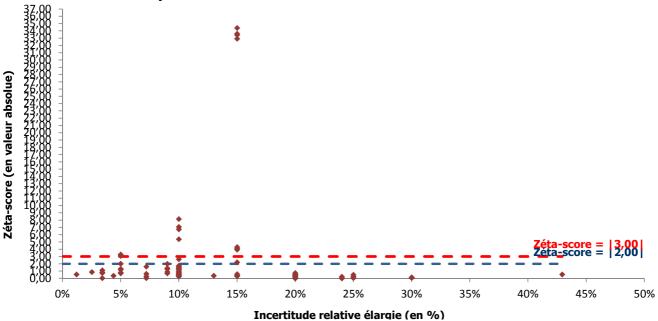
nombre de laboratoires ayant rendu des résultats (hors LQ) :	24
% de laboratoires ayant rendu des incertitudes	92%
% d'incertitude sous-estimée :	19%
Incertitude médiane des laboratoires :	10%
80% des laboratoires ont rendu une incertitude inférieure ou égale à :	20%
Incertitude-type élargie de la profession :	10%
Incertitude-type sur la valeur de consensus u <sub>m</sub> (exprimée dans l'unité du paramètre):	0,0620

### Effectif cumulé des incertitudes moyennes



Incertitude relative élargie (en %)

### Répartition des zéta-scores en fonction des incertitudes



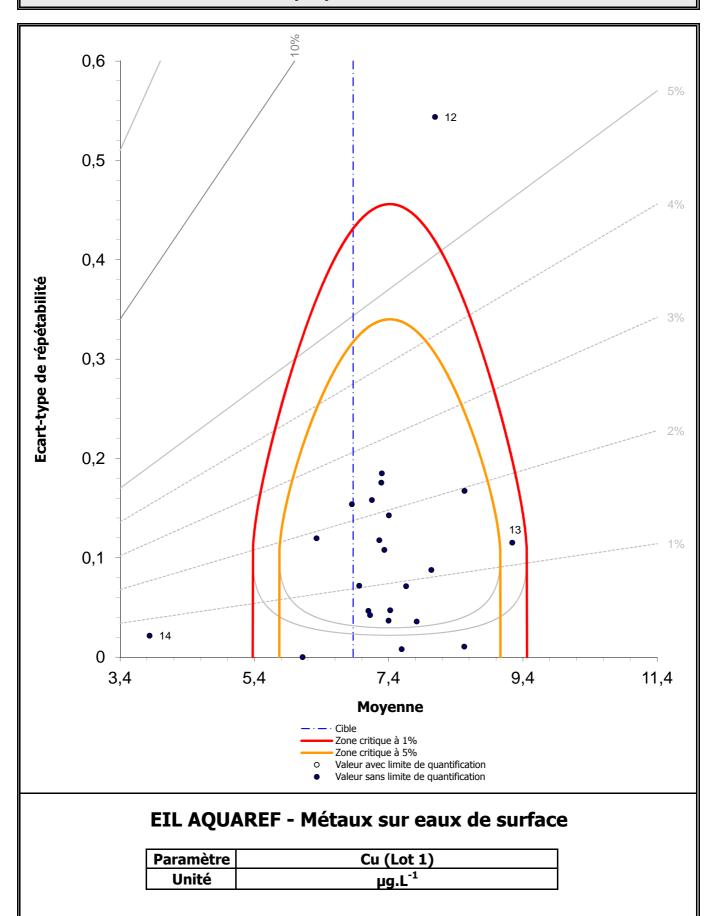
## **RESULTATS ET PERFORMANCES**

	Flac	on A	Flac	on B	Fidélité	observée		
Code Laboratoire	Réplique 1	Réplique 2	Réplique 1	Réplique 2	Sr	Moyenne	z-score	Classement d'exactitude
1	7,954	8,128	8,018	8,041	0,0878	8,0353	+0,92	Α
2	7,624	7,715	7,594	7,704	0,0714	7,6593	+0,36	Α
3	7,000	7,100	7,400	7,100	0,1581	7,1500	-0,40	Α
4	6,716	6,905	6,772	7,015	0,1539	6,8520	-0,84	Α
5	7,120	7,470	7,360	7,240	0,1850	7,2975	-0,18	Α
6	7,470	7,471	7,708	7,724	0,0080	7,5933	+0,26	A*
7	7,175	7,121	7,085	7,009	0,0466	7,0975	-0,48	Α
8	7,512	7,646	7,352	7,100	0,1427	7,4025	-0,02	Α
9	6,974	6,892	7,048	6,930	0,0718	6,9610	-0,68	Α
10	7,871	7,891	9,174	9,167	0,0106	8,5258	+1,65	A*
11	7,150	7,500	7,240	7,270	0,1756	7,2900	-0,19	Α
12	7,994	8,334	7,500	8,533	0,5438	8,0903	+1,00	C
13	9,536	9,356	9,107	8,963	0,1153	9,2405	+2,71	В
14	3,862	3,820	3,841	3,831	0,0216	3,8385	-5,32	С
15	7,110	7,340	7,270	7,320	0,1177	7,2600	-0,24	Α
16	6,200	6,294	6,514	6,294	0,1196	6,3255	-1,62	Α
17	7,530	7,610	7,250	7,300	0,0472	7,4225	+0,01	Α
18	7,567	7,622	8,063	8,017	0,0359	7,8173	+0,59	Α
19	6,031	6,031	6,204	6,204	0,0000	6,1175	-1,93	A*
20	9,446	9,779	7,463	7,429	0,1674	8,5293	+1,65	Α
21	7,402	7,443	7,404	7,343	0,0367	7,3980	-0,03	Α
22	7,350	7,300	7,450	7,240	0,1079	7,3350	-0,12	Α
23	7,074	7,145	7,158	7,112	0,0423	7,1223	-0,44	Α
24	< 10,000	< 10,000	< 10,000	< 10,000	2,9357	4,9114	entre -11,02 et +3,84	LQ(C)

# **EIL AQUAREF - Métaux sur eaux de surface**

<b>Paramètre</b>	Cu (Lot 1)
Unité	μg.L <sup>-1</sup>

# **Graphique d'exactitude**



	Flacon A1	Flacon A2	Flacon B1	Flacon B2	Flacon A1	Flacon A2	Flacon B1	Flacon B2	Flacon A1	Flacon A2	Flacon B1	Flacon B2	
Code Laboratoire	Résultat en	Résultat en µg.L <sup>-1</sup>	Résultat en µg.L <sup>-1</sup>	Résultat en µg.L <sup>-1</sup>	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie		Incertitude relative élargie	zéta-score	zéta-score	zéta-score	zéta-score	z-score
1	7,954	8,128	8,018	8,041	10,0%	10,0%	11,0%	9,0%	+1,22	+1,59	+1,25	+1,53	+0,92
2	7,624	7,715	7,594	7,704	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	+0,18	+0,25	+0,15	+0,24	+0,36
3	7,000	7,100	7,400	7,100	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-1,06	-0,80	-0,04	-0,80	-0,40
4	6,716	6,905	6,772	7,015	3,0%	3,0%	3,0%	3,0%	-3,35	-2,44	-3,08	-1,91	-0,84
5	7,120	7,470	7,360	7,240	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-0,41	+0,07	-0,08	-0,24	-0,18
6	7,470	7,471	7,708	7,724	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+0,12	+0,13	+0,68	+0,71	+0,26
7	7,175	7,121	7,085	7,009	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-0,33	-0,40	-0,46	-0,57	-0,48
8	7,512	7,646	7,352	7,100	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+0,22	+0,54	-0,16	-0,80	-0,02
9	6,974	6,892	7,048	6,930	4,9%	4,9%	4,9%	4,9%	-1,78	-2,12	-1,48	-1,96	-0,68
10	7,871	7,891	9,174	9,167	0,6%	3,4%	0,7%	2,2%	+2,44	+2,09	+9,43	+8,38	+1,65
11	7,150	7,500	7,240	7,270	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-0,36	+0,11	-0,24	-0,20	-0,19
12	7,994	8,334	7,500	8,533	-	ı	-	-	-	-	-	-	+1,00
13	9,536	9,356	9,107	8,963	8,0%	8,0%	8,0%	8,0%	+5,00	+4,65	+4,14	+3,83	+2,71
14	3,862	3,820	3,841	3,831	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	-10,37	-10,58	-10,47	-10,52	-5,32
15	7,110	7,340	7,270	7,320	-	ı	i	-	-	ī	-	-	-0,24
16	6,200	6,294	6,514	6,294	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-1,88	-1,72	-1,34	-1,72	-1,62
17	7,530	7,610	7,250	7,300	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	+0,19	+0,32	-0,29	-0,21	+0,01
18	7,567	7,622	8,063	8,017	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+0,35	+0,48	+1,45	+1,36	+0,59
19	6,031	6,031	6,204	6,204	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-3,93	-3,93	-3,37	-3,37	-1,93
20	9,446	9,779	7,463	7,429	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+4,00	+4,52	+0,11	+0,03	+1,65
21	7,402	7,443	7,404	7,343	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-0,02	+0,03	-0,02	-0,10	-0,03
22	7,350	7,300	7,450	7,240	3,1%	3,1%	3,1%	3,1%	-0,32	-0,55	+0,15	-0,83	-0,12
23	7,074	7,145	7,158	7,112	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-0,86	-0,68	-0,65	-0,77	-0,44
24	< 10,000	< 10,000	< 10,000	< 10,000	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-	-	-	-	entre -11,02 et +3,84

Zéta-scores - Cu (Lot 1)

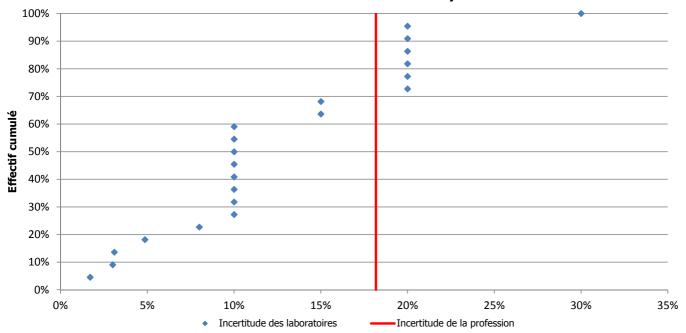
Essai: 12MMES1

Module: EIL AQUAREF - Métaux sur eaux de surface

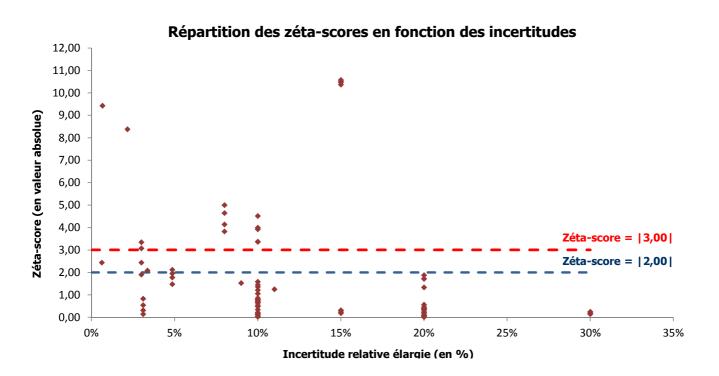
Paramètre : Cu (Lot 1)

nombre de laboratoires ayant rendu des résultats (hors LQ):	23
% de laboratoires ayant rendu des incertitudes	92%
% d'incertitude sous-estimée :	26%
Incertitude médiane des laboratoires :	10%
80% des laboratoires ont rendu une incertitude inférieure ou égale à :	20%
Incertitude-type élargie de la profession :	18%
Incertitude-type sur la valeur de consensus u <sub>m</sub> (exprimée dans l'unité du paramètre):	0,1836

### Effectif cumulé des incertitudes moyennes



Incertitude relative élargie (en %)



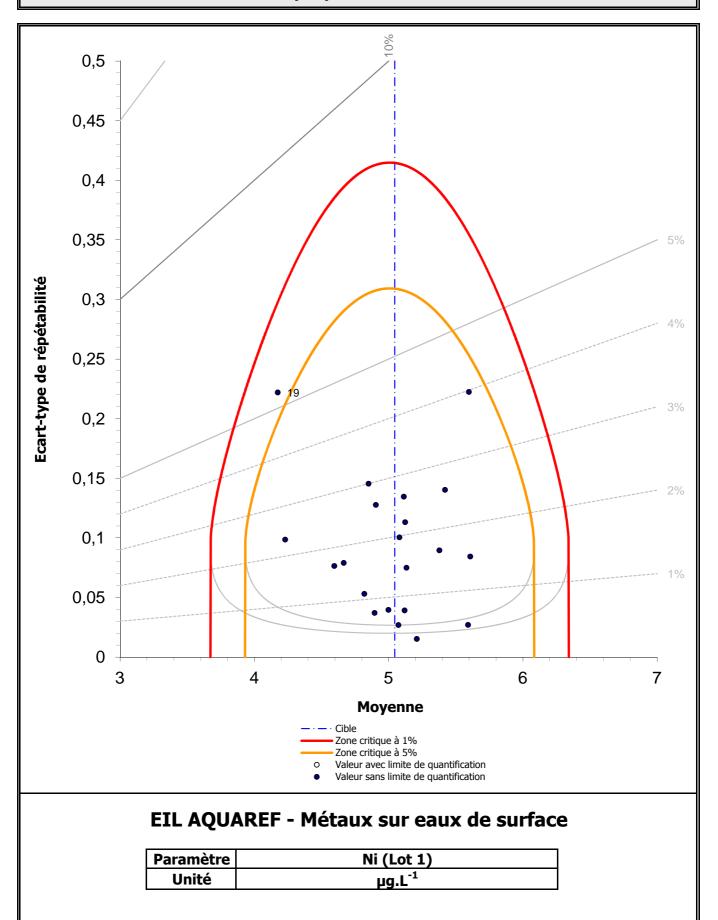
## **RESULTATS ET PERFORMANCES**

	Flacon A		Flac	on B	Fidélité	observée		
Code Laboratoire	Réplique 1	Réplique 2	Réplique 1	Réplique 2	Sr	Moyenne	z-score	Classement d'exactitude
1	-	-	-	-	-	_	-	-
2	4,946	4,656	4,911	4,887	0,1455	4,8500	-0,36	Α
3	4,530	4,500	4,600	4,750	0,0765	4,5950	-0,94	Α
4	4,815	4,872	4,841	5,090	0,1277	4,9045	-0,23	Α
5	5,060	5,080	4,990	5,190	0,1005	5,0800	+0,16	Α
6	5,548	5,544	5,609	5,663	0,0271	5,5910	+1,33	A*
7	4,948	4,877	4,764	4,685	0,0531	4,8185	-0,43	Α
8	5,473	5,631	5,403	5,171	0,1403	5,4195	+0,94	Α
9	4,863	4,881	4,882	4,954	0,0371	4,8950	-0,26	Α
10	5,091	5,153	5,091	5,139	0,0392	5,1185	+0,25	Α
11	4,950	5,200	5,200	5,100	0,1346	5,1125	+0,24	Α
12	-	-	-	-	-	-	-	-
13	5,807	5,660	5,523	5,440	0,0844	5,6075	+1,36	Α
14	1,506	1,467	1,504	1,532	0,0240	1,5023	-7,97	C
15	5,070	5,190	5,090	5,180	0,0750	5,1325	+0,28	Α
16	4,072	4,183	4,249	4,412	0,0986	4,2290	-1,77	Α
17	5,611	5,560	5,830	5,388	0,2225	5,5973	+1,34	Α
18	5,304	5,239	5,567	5,400	0,0896	5,3775	+0,84	Α
19	4,452	4,020	4,163	4,060	0,2221	4,1738	-1,90	В
20	5,220	5,226	5,211	5,181	0,0153	5,2095	+0,46	A*
21	5,016	5,069	4,983	4,924	0,0397	4,9980	-0,02	Α
22	5,020	5,000	5,160	5,110	0,0269	5,0725	+0,15	Α
23	5,187	5,033	5,052	5,218	0,1132	5,1225	+0,26	Α
24	4,830	4,740	4,480	4,610	0,0791	4,6650	-0,78	Α

# EIL AQUAREF - Métaux sur eaux de surface

Paramètre	Ni (Lot 1)
Unité	μg.L <sup>-1</sup>

# **Graphique d'exactitude**



	Flacon A1	Flacon A2	Flacon B1	Flacon B2	Flacon A1	Flacon A2	Flacon B1	Flacon B2	Flacon A1	Flacon A2	Flacon B1	Flacon B2	
Code Laboratoire	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	zéta-score	zéta-score	zéta-score	zéta-score	z-score
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	4,946	4,656	4,911	4,887	25,0%	25,0%	25,0%	25,0%	-0,10	-0,59	-0,15	-0,19	-0,36
3	4,530	4,500	4,600	4,750	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-1,85	-1,98	-1,56	-0,96	-0,94
4	4,815	4,872	4,841	5,090	5,0%	5,0%	5,0%	5,0%	-1,12	-0,78	-0,97	+0,47	-0,23
5	5,060	5,080	4,990	5,190	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	+0,07	+0,09	-0,02	+0,23	+0,16
6	5,548	5,544	5,609	5,663	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+1,78	+1,77	+1,96	+2,12	+1,33
7	4,948	4,877	4,764	4,685	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	-0,15	-0,34	-0,64	-0,87	-0,43
8	5,473	5,631	5,403	5,171	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	+1,09	+1,42	+0,93	+0,40	+0,94
9	4,863	4,881	4,882	4,954	6,2%	6,2%	6,2%	6,2%	-0,75	-0,65	-0,65	-0,27	-0,26
10	5,091	5,153	5,091	5,139	0,8%	3,7%	0,9%	2,2%	+0,67	+0,93	+0,67	+0,97	+0,25
11	4,950	5,200	5,200	5,100	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-0,21	+0,67	+0,67	+0,33	+0,24
12	-	-	-	-	-	-	=	-	=	-	-	-	-
13	5,807	5,660	5,523	5,440	8,0%	8,0%	8,0%	8,0%	+3,04	+2,53	+2,04	+1,73	+1,36
14	1,506	1,467	1,504	1,532	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	-20,97	-21,46	-21,00	-20,65	-7,97
15	5,070	5,190	5,090	5,180	-	-	-	-	-	-	-	-	+0,28
16	4,072	4,183	4,249	4,412	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	-1,50	-1,29	-1,17	-0,88	-1,77
17	5,611	5,560	5,830	5,388	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	+1,38	+1,27	+1,81	+0,90	+1,34
18	5,304	5,239	5,567	5,400	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+1,01	+0,80	+1,84	+1,32	+0,84
19	4,452	4,020	4,163	4,060	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-1,20	-2,35	-1,95	-2,23	-1,90
20	5,220	5,226	5,211	5,181	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+0,74	+0,76	+0,71	+0,60	+0,46
21	5,016	5,069	4,983	4,924	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	+0,02	+0,12	-0,05	-0,16	-0,02
22	5,020	5,000	5,160	5,110	4,6%	4,6%	4,6%	4,6%	+0,07	-0,05	+0,89	+0,60	+0,15
23	5,187	5,033	5,052	5,218	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+0,63	+0,09	+0,16	+0,73	+0,26
24	4,830	4,740	4,480	4,610	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	-0,46	-0,71	-1,47	-1,08	-0,78

Zéta-scores - Ni (Lot 1)

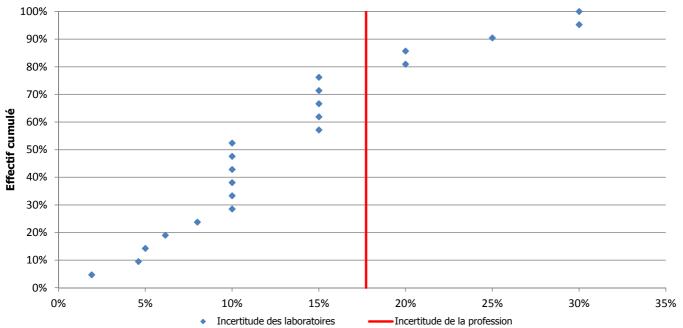
Essai: 12MMES1

Module: EIL AQUAREF - Métaux sur eaux de surface

Paramètre : Ni (Lot 1)

nombre de laboratoires ayant rendu des résultats (hors LQ) :	22
% de laboratoires ayant rendu des incertitudes	95%
% d'incertitude sous-estimée :	12%
Incertitude médiane des laboratoires :	10%
80% des laboratoires ont rendu une incertitude inférieure ou égale à :	20%
Incertitude-type élargie de la profession :	18%
Incertitude-type sur la valeur de consensus u <sub>m</sub> (exprimée dans l'unité du paramètre):	0,1229

### Effectif cumulé des incertitudes moyennes



Incertitude relative élargie (en %)

#### Répartition des zéta-scores en fonction des incertitudes 23,00 22,00 21,00 20,00 19,00 18,00 17,00 16,00 Zéta-score (en valeur absolue) 15,00 14,00 13,00 12,00 11,00 10,00 9,00 8,00 7,00 6,00 5,00 **Zéta-score = |3,00|** 4,00 3,00 **Zéta-**score = |2,00| 2,00 1,00 0,00 10% 20% 25% 30% 0% 5% 15% 35% Incertitude relative élargie (en %)

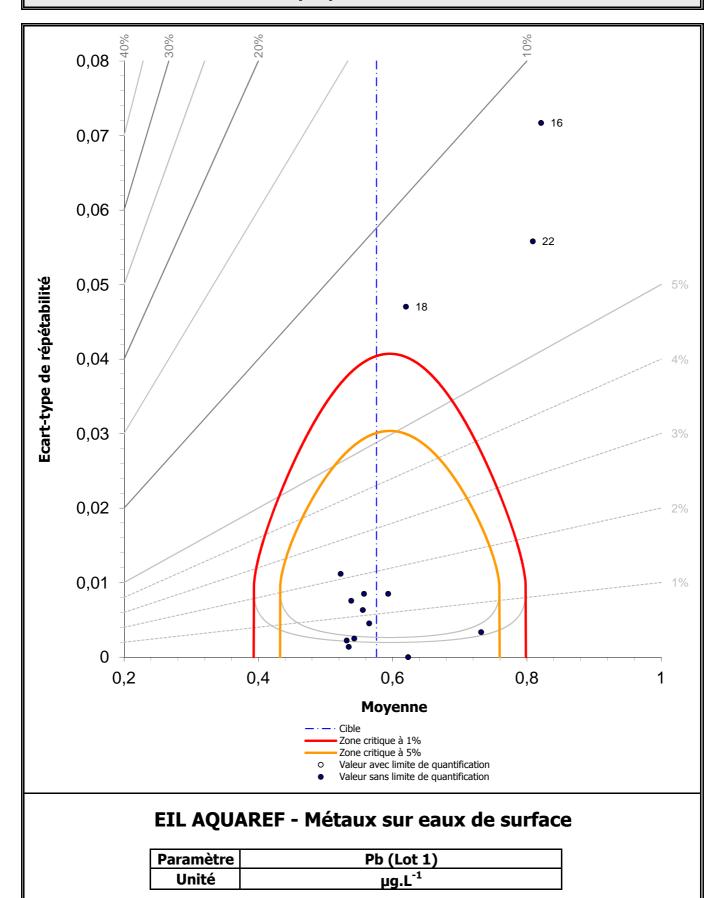
## **RESULTATS ET PERFORMANCES**

	Flac	on A	Flac	on B	Fidélité	observée		
Code Laboratoire	Réplique 1	Réplique 2	Réplique 1	Réplique 2	Sr	Moyenne	z-score	Classement d'exactitude
1	-	-	-	-	-	-	-	-
2	< 2,500	< 2,500	< 2,500	< 2,500	0,7279	1,2574	entre -8,92 et +28,51	LQ(C)
3	1,570	1,630	non détecté	1,630	=	-	-	-
4	0,563	0,548	0,563	0,555	0,0085	0,5573	-0,58	Α
5	1,100	< 1,000	< 1,000	< 1,000	0,3897	0,6454	entre -4,80 et +6,43	LQ(C)
6	0,540	0,545	0,543	0,543	0,0025	0,5428	-0,80	A*
7	0,532	0,528	0,534	0,532	0,0022	0,5315	-0,96	A*
8	0,564	0,560	0,555	0,543	0,0063	0,5555	-0,60	Α
9	0,588	0,605	0,590	0,590	0,0085	0,5933	-0,04	Α
10	0,546	0,531	0,537	0,539	0,0076	0,5383	-0,86	Α
11	0,540	0,520	0,520	0,510	0,0112	0,5225	-1,10	Α
12	< 2,000	< 2,000	< 2,000	< 2,000	0,5790	0,9952	entre -8,92 et +21,02	LQ(C)
13	0,756	0,759	0,703	0,709	0,0034	0,7318	+2,03	A*
14	4,267	4,269	4,254	4,224	0,0150	4,2535	+54,77	С
15	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	0,2802	0,4928	entre -8,92 et +6,05	LQ(C)
16	0,801	0,943	0,760	0,780	0,0717	0,8210	+3,37	C
17	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	0,2893	0,5004	entre -8,92 et +6,05	LQ(C)
18	0,631	0,563	0,675	0,610	0,0470	0,6198	+0,36	С
19	0,575	0,575	0,671	0,671	0,0000	0,6230	+0,41	A*
20	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	0,2914	0,4962	entre -8,92 et +6,05	LQ(C)
21	0,571	0,572	0,563	0,554	0,0045	0,5650	-0,46	Α
22	0,942	0,833	0,742	0,718	0,0558	0,8088	+3,19	С
23	0,535	0,533	0,536	0,534	0,0014	0,5345	-0,92	A*
24	< 5,000	< 5,000	< 5,000	< 5,000	1,4872	2,4877	entre -8,92 et +65,94	LQ(C)

# **EIL AQUAREF - Métaux sur eaux de surface**

Paramètre	Pb (Lot 1)
Unité	μg.L <sup>-1</sup>

### **Graphique d'exactitude**



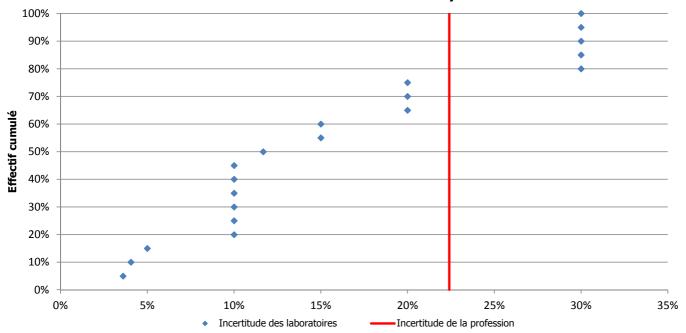
	Flacon A1	Flacon A2	Flacon B1	Flacon B2	Flaces A1	Flacon A2	Flacon B1	Flacon B2	Flacon A1	Flaces A2	Flaces D1	Flaces B2	1
	FIACON A1	Flacon AZ	Flacon B1	Flacon B2	Flacon A1				FIACON A1	Flacon A2	Flacon B1	Flacon B2	-
Code Laboratoire	Résultat en µg.L <sup>-1</sup>	Résultat en µg.L <sup>-1</sup>	Résultat en µg.L <sup>-1</sup>	Résultat en µg.L <sup>-1</sup>	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	zéta-score	zéta-score	zéta-score	zéta-score	z-score
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	< 2,500	< 2,500	< 2,500	< 2,500	-	-	-	-	-	-	-	-	entre -8,92 et +28,51
3	1,570	1,630	-	1,630	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+11,94	+12,24	-	+12,24	-
4	0,563	0,548	0,563	0,555	5,0%	5,0%	5,0%	5,0%	-1,25	-1,83	-1,25	-1,56	-0,58
5	1,100	< 1,000	< 1,000	< 1,000	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	+3,03	-	-	-	entre -4,80 et +6,43
6	0,540	0,545	0,543	0,543	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-1,60	-1,44	-1,50	-1,50	-0,80
7	0,532	0,528	0,534	0,532	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	-1,40	-1,49	-1,35	-1,40	-0,96
8	0,564	0,560	0,555	0,543	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-0,89	-1,00	-1,15	-1,50	-0,60
9	0,588	0,605	0,590	0,590	11,7%	11,7%	11,7%	11,7%	-0,19	+0,22	-0,14	-0,14	-0,04
10	0,546	0,531	0,537	0,539	4,9%	3,7%	4,7%	2,9%	-1,92	-2,66	-2,30	-2,40	-0,86
11	0,540	0,520	0,520	0,510	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-1,60	-2,21	-2,21	-2,53	-1,10
12	< 2,000	< 2,000	< 2,000	< 2,000	-	-	-	-	-	-	-	-	entre -8,92 et +21,02
13	0,756	0,759	0,703	0,709	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+3,65	+3,71	+2,57	+2,70	+2,03
14	4,267	4,269	4,254	4,224	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	+8,59	+8,59	+8,59	+8,58	+54,77
15	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	-	i	ı	-	-	-	-	-	entre -8,92 et +6,05
16	0,801	0,943	0,760	0,780	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	+1,68	+2,42	+1,41	+1,55	+3,37
17	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	-	-	-	-	entre -8,92 et +6,05
18	0,631	0,563	0,675	0,610	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	+0,67	-0,69	+1,43	+0,28	+0,36
19	0,575	0,575	0,671	0,671	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	-0,23	-0,23	+0,73	+0,73	+0,41
20	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-	-	-	-	entre -8,92 et +6,05
21	0,571	0,572	0,563	0,554	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	-0,28	-0,27	-0,38	-0,49	-0,46
22	0,942	0,833	0,742	0,718	3,6%	3,6%	3,6%	3,6%	+12,35	+8,82	+5,62	+4,74	+3,19
23	0,535	0,533	0,536	0,534	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-1,05	-1,09	-1,03	-1,07	-0,92
24	< 5,000	< 5,000	< 5,000	< 5,000	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-	-	-	-	entre -8,92 et +65,94

Zéta-scores - Pb (Lot 1)

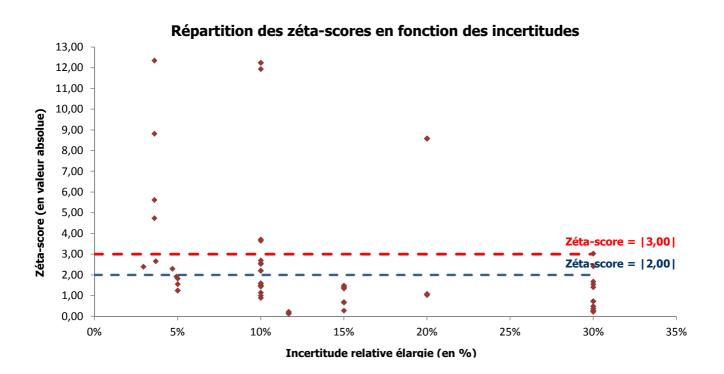
Module: EIL AQUAREF - Métaux sur eaux de surface

Paramètre : Pb (Lot 1)

nombre de laboratoires ayant rendu des résultats (hors LQ) :	17
% de laboratoires ayant rendu des incertitudes	87%
% d'incertitude sous-estimée :	36%
Incertitude médiane des laboratoires :	13%
80% des laboratoires ont rendu une incertitude inférieure ou égale à :	30%
Incertitude-type élargie de la profession :	22%
Incertitude-type sur la valeur de consensus u <sub>m</sub> (exprimée dans l'unité du paramètre):	0,0223

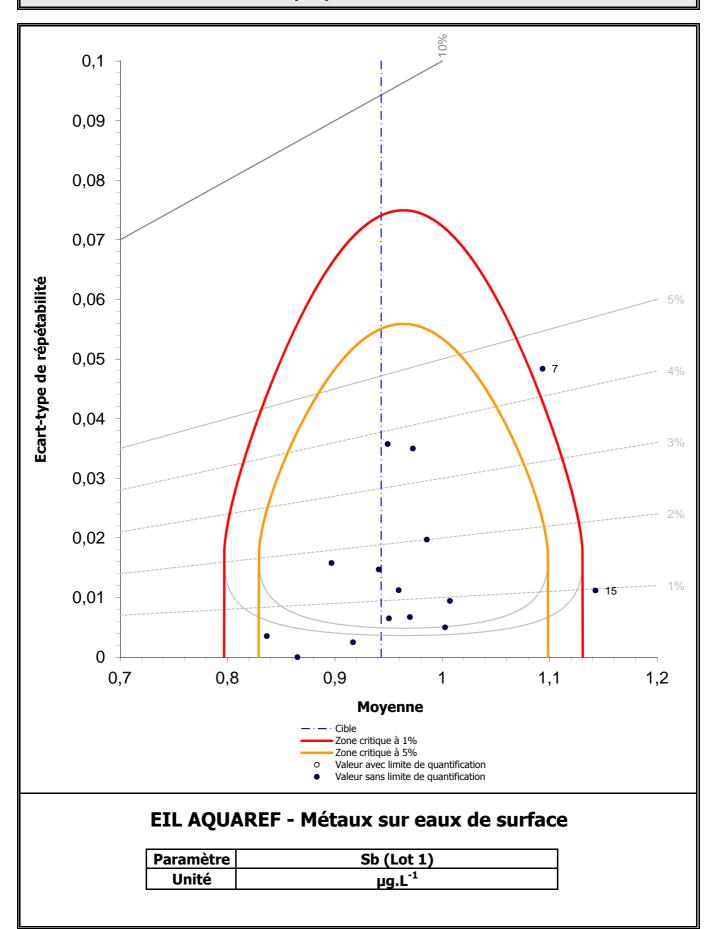


Incertitude relative élargie (en %)



	Flac	on A	Flac	on B	Fidélité	observée		
Code Laboratoire	Réplique 1	Réplique 2	Réplique 1	Réplique 2	Sr	Moyenne	z-score	Classement d'exactitude
1	0,970	0,979	0,970	0,960	0,0067	0,9698	+0,11	Α
2	< 5,000	< 5,000	< 5,000	< 5,000	1,4642	2,4864	entre -17,51 et +73,34	LQ(C)
3	non détecté	non détecté	4,370	4,600	=	-	-	-
4	0,983	0,916	0,961	0,936	0,0358	0,9490	-0,27	Α
5	1,010	1,000	1,000	1,000	0,0050	1,0025	+0,70	A*
6	0,957	0,991	0,987	1,007	0,0197	0,9855	+0,39	Α
7	1,171	1,077	1,074	1,051	0,0484	1,0933	+2,35	C
8	0,953	0,970	0,932	0,908	0,0147	0,9408	-0,42	Α
9	0,958	0,966	0,967	0,946	0,0112	0,9593	-0,08	Α
10	0,908	0,912	0,925	0,922	0,0025	0,9168	-0,85	A*
11	1,020	0,950	0,960	0,960	0,0350	0,9725	+0,16	Α
12	< 2,000	< 2,000	< 2,000	< 2,000	0,5628	0,9863	entre -17,51 et +18,83	LQ(C)
13	0,808	0,809	0,861	0,868	0,0035	0,8365	-2,31	A*
14	4,643	4,607	4,641	4,598	0,0280	4,6223	+66,48	С
15	1,160	1,140	1,130	1,140	0,0112	1,1425	+3,25	С
16	1,030	1,140	1,083	0,658	0,2195	0,9778	+0,25	С
17	< 2,000	< 2,000	< 2,000	< 2,000	0,5731	1,0051	entre -17,51 et +18,83	LQ(C)
18	-	_	-	-	-	-	-	-
19	0,960	0,960	0,770	0,770	0,0000	0,8650	-1,79	A*
20	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	0,2881	0,5035	entre -17,51 et +0,66	LQ(C)
21	1,030	1,014	0,997	0,987	0,0094	1,0070	+0,79	Α
22	0,918	0,887	0,888	0,894	0,0158	0,8968	-1,22	Α
23	0,944	0,956	0,953	0,948	0,0065	0,9503	-0,25	Α
24	< 5,000	< 5,000	< 5,000	< 5,000	1,4408	2,5240	entre -17,51 et +73,34	LQ(C)

Paramètre	Sb (Lot 1)
Unité	μg.L <sup>-1</sup>



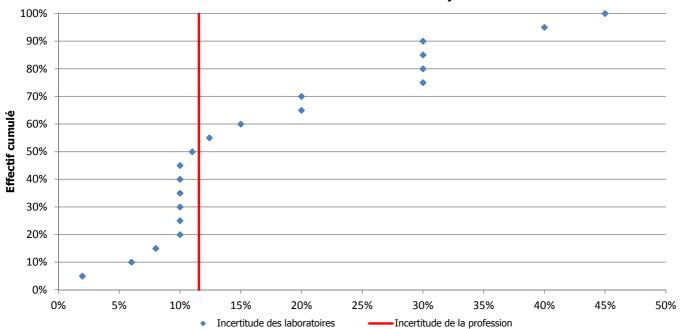
	Flacon A1	Flacon A2	Flacon B1	Flacon B2	Flacon A1	Flacon A2	Flacon B1	Flacon B2	Flacon A1	Flacon A2	Flacon B1	Flacon B2	
Code Laboratoire	Résultat en	Résultat en µg.L <sup>-1</sup>	Résultat en µg.L <sup>-1</sup>	Résultat en µg.L <sup>-1</sup>		Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie		zéta-score	zéta-score	zéta-score	zéta-score	z-score
1	0,970	0,979	0,970	0,960	11,0%	11,0%	11,0%	11,0%	+0,11	+0,27	+0,11	-0,07	+0,11
2	< 5,000	< 5,000	< 5,000	< 5,000	-	-	ı	-	-	-	ı	-	entre -17,51 et +73,34
3	non détecté	non détecté	4,370	4,600	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-	-	+15,54	+15,76	-
4	0,983	0,916	0,961	0,936	6,0%	6,0%	6,0%	6,0%	+0,56	-1,46	-0,08	-0,84	-0,27
5	1,010	1,000	1,000	1,000	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	+0,30	+0,24	+0,24	+0,24	+0,70
6	0,957	0,991	0,987	1,007	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-0,13	+0,52	+0,44	+0,81	+0,39
7	1,171	1,077	1,074	1,051	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	+2,31	+1,37	+1,34	+1,08	+2,35
8	0,953	0,970	0,932	0,908	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-0,21	+0,12	-0,64	-1,14	-0,42
9	0,958	0,966	0,967	0,946	12,4%	12,4%	12,4%	12,4%	-0,09	+0,04	+0,05	-0,29	-0,08
10	0,908	0,912	0,925	0,922	2,7%	2,4%	2,2%	0,6%	-2,58	-2,49	-1,90	-2,32	-0,85
11	1,020	0,950	0,960	0,960	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	+0,37	-0,10	-0,03	-0,03	+0,16
12	< 2,000	< 2,000	< 2,000	< 2,000	-	-	-	-	-	-	-	-	entre -17,51 et +18,83
13	0,808	0,809	0,861	0,868	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-3,53	-3,50	-2,21	-2,04	-2,31
14	4,643	4,607	4,641	4,598	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+15,80	+15,77	+15,80	+15,76	+66,48
15	1,160	1,140	1,130	1,140	-	-	-	-	-	-	-	-	+3,25
16	1,030	1,140	1,083	0,658	45,0%	45,0%	45,0%	45,0%	+0,28	+0,69	+0,49	-2,05	+0,25
17	< 2,000	< 2,000	< 2,000	< 2,000	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	-	-	-	-	entre -17,51 et +18,83
18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19	0,960	0,960	0,770	0,770	40,0%	40,0%	40,0%	40,0%	-0,02	-0,02	-1,25	-1,25	-1,79
20	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-	-	ı	-	entre -17,51 et +0,66
21	1,030	1,014	0,997	0,987	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	+0,63	+0,49	+0,33	+0,23	+0,79
22	0,918	0,887	0,888	0,894	8,0%	8,0%	8,0%	8,0%	-1,12	-1,94	-1,91	-1,75	-1,22
23	0,944	0,956	0,953	0,948	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-0,21	-0,08	-0,11	-0,16	-0,25
24	< 5,000	< 5,000	< 5,000	< 5,000	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	-	-	-	-	entre -17,51 et +73,34

Zéta-scores - Sb (Lot 1)

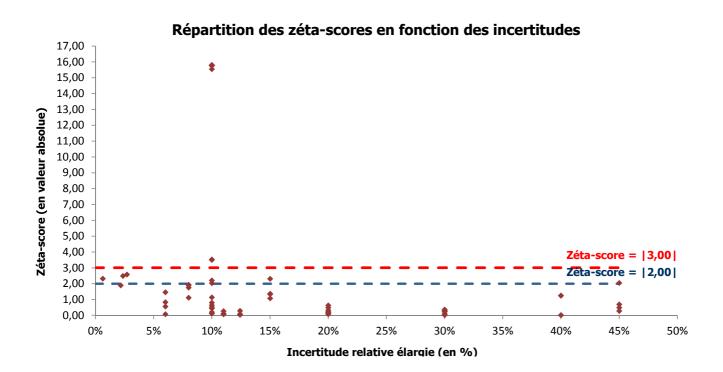
Module: EIL AQUAREF - Métaux sur eaux de surface

Paramètre : Sb (Lot 1)

nombre de laboratoires ayant rendu des résultats (hors LQ) :	18
% de laboratoires ayant rendu des incertitudes	87%
% d'incertitude sous-estimée :	23%
Incertitude médiane des laboratoires :	12%
80% des laboratoires ont rendu une incertitude inférieure ou égale à :	30%
Incertitude-type élargie de la profession :	12%
Incertitude-type sur la valeur de consensus u <sub>m</sub> (exprimée dans l'unité du paramètre):	0,0178

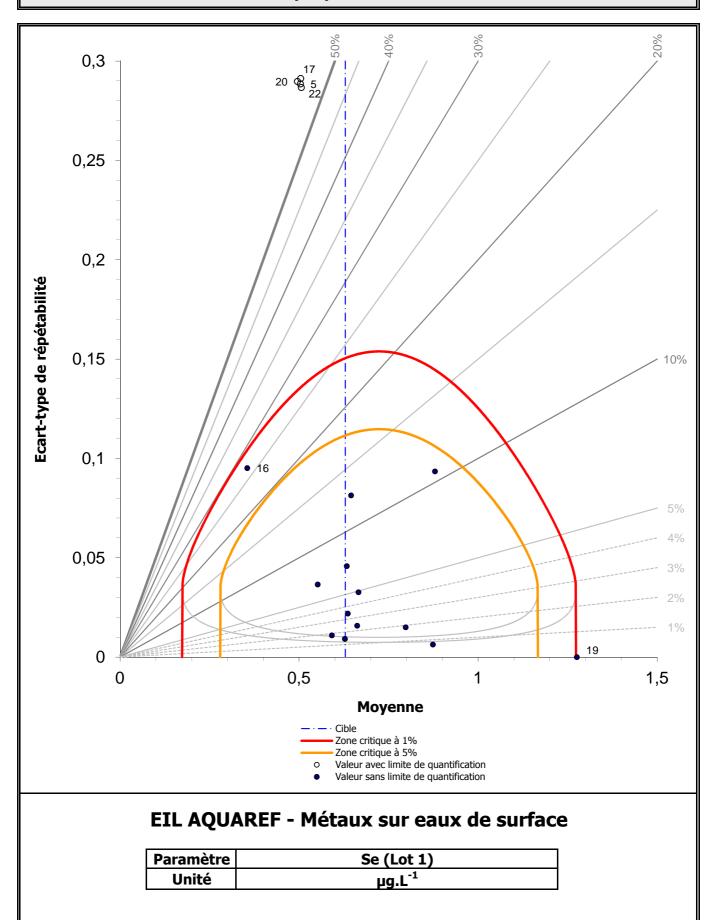


Incertitude relative élargie (en %)



	Flac	on A	Flac	on B	Fidélité	observée		
Code Laboratoire	Réplique 1	Réplique 2	Réplique 1	Réplique 2	Sr	Moyenne	z-score	Classement d'exactitude
1	-	-	-	-	-	-	-	-
2	< 5,000	< 5,000	< 5,000	< 5,000	1,4678	2,4557	entre -3,99 et +23,59	LQ(C)
3	4,240	3,520	3,220	3,730	0,4412	3,6775	+16,30	С
4	0,637	0,621	0,631	0,622	0,0092	0,6278	-0,53	A*
5	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	0,2885	0,5035	entre -3,99 et +1,53	LQ(C)
6	0,637	0,655	0,665	0,691	0,0158	0,6620	-0,34	Α
7	0,868	0,864	0,875	0,887	0,0063	0,8735	+0,83	A*
8	0,845	1,029	0,805	0,838	0,0935	0,8793	+0,86	Α
9	0,582	0,597	0,601	0,585	0,0110	0,5913	-0,73	Α
10	0,550	0,554	0,588	0,515	0,0366	0,5518	-0,95	Α
11	0,770	0,800	0,810	0,810	0,0150	0,7975	+0,41	Α
12	-	-	-	-	-	-	-	-
13	0,576	0,686	0,599	0,719	0,0814	0,6450	-0,43	Α
14	4,784	4,691	5,059	4,979	0,0613	4,8783	+22,92	C
15	< 5,000	< 5,000	< 5,000	< 5,000	1,4590	2,5076	entre -3,99 et +23,59	LQ(C)
16	0,250	0,440	0,370	0,360	0,0951	0,3550	-2,03	В
17	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	0,2912	0,5043	entre -3,99 et +1,53	LQ(C)
18	0,698	0,620	0,631	0,583	0,0458	0,6330	-0,50	Α
19	1,288	1,288	1,263	1,263	0,0000	1,2755	+3,05	C
20	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	0,2897	0,4951	entre -3,99 et +1,53	LQ(C)
21	0,620	0,645	0,621	0,657	0,0219	0,6358	-0,48	A
22	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	0,2867	0,5060	entre -3,99 et +1,53	LQ(C)
23	0,637	0,609	0,679	0,738	0,0327	0,6658	-0,32	Ä
24	< 10,000	< 10,000	< 10,000	< 10,000	2,8761	5,0197	entre -3,99 et +51,17	LQ(C)

Paramètre	Se (Lot 1)
Unité	μg.L <sup>-1</sup>



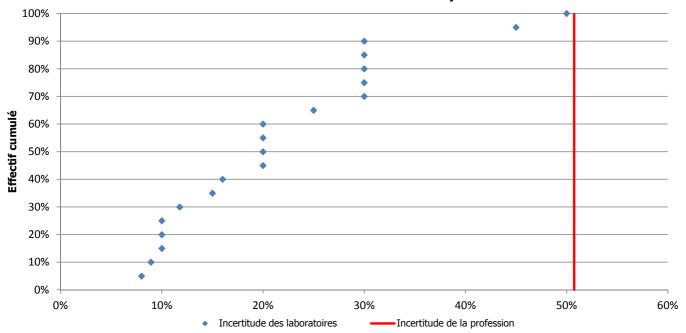
	Flaces A1	Flaces A2	Flaces D1	Flaces D2	Flaces A4	Flaces A2	Flaces B1	Flaces D2	Flacon A1	Flaces A2	Flaces D1	Flaces B2	I
	Flacon A1	Flacon A2	Flacon B1	Flacon B2	Flacon A1	Flacon A2	Flacon B1		Flacon A1	Flacon A2	Flacon B1	Flacon B2	
Code Laboratoire	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	zéta-score	zéta-score	zéta-score	zéta-score	z-score
1	-	-	-	-	_	=	-	-	=	-	-	-	-
2	< 5,000	< 5,000	< 5,000	< 5,000	-	-	-	-	-	-	-	-	entre -3,99 et +23,59
3	4,240	3,520	3,220	3,730	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	+5,50	+5,26	+5,13	+5,34	+16,30
4	0,637	0,621	0,631	0,622	8,0%	8,0%	8,0%	8,0%	-1,32	-1,57	-1,41	-1,55	-0,53
5	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	-	-	-	-	entre -3,99 et +1,53
6	0,637	0,655	0,665	0,691	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-1,26	-0,99	-0,85	-0,47	-0,34
7	0,868	0,864	0,875	0,887	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	+1,37	+1,33	+1,42	+1,52	+0,83
8	0,845	1,029	0,805	0,838	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	+1,39	+3,11	+0,95	+1,31	+0,86
9	0,582	0,597	0,601	0,585	11,8%	11,8%	11,8%	11,8%	-2,03	-1,81	-1,75	-1,99	-0,73
10	0,550	0,554	0,588	0,515	13,4%	9,0%	1,7%	11,7%	-2,45	-2,59	-2,23	-3,08	-0,95
11	0,770	0,800	0,810	0,810	16,0%	16,0%	16,0%	16,0%	+0,54	+0,87	+0,98	+0,98	+0,41
12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13	0,576	0,686	0,599	0,719	25,0%	25,0%	25,0%	25,0%	-1,57	-0,36	-1,29	-0,04	-0,43
14	4,784	4,691	5,059	4,979	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+16,46	+16,38	+16,67	+16,61	+22,92
15	< 5,000	< 5,000	< 5,000	< 5,000	-	-	-	-	-	ı	ı	-	entre -3,99 et +23,59
16	0,250	0,440	0,370	0,360	45,0%	45,0%	45,0%	45,0%	-5,73	-2,44	-3,43	-3,59	-2,03
17	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	-	ı	ı	-	entre -3,99 et +1,53
18	0,698	0,620	0,631	0,583	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-0,28	-1,19	-1,06	-1,67	-0,50
19	1,288	1,288	1,263	1,263	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	+2,79	+2,79	+2,71	+2,71	+3,05
20	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-	1	-	-	entre -3,99 et +1,53
21	0,620	0,645	0,621	0,657	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	-0,93	-0,69	-0,92	-0,57	-0,48
22	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-	1	-	-	entre -3,99 et +1,53
23	0,637	0,609	0,679	0,738	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-0,98	-1,33	-0,49	+0,15	-0,32
24	< 10,000	< 10,000	< 10,000	< 10,000	50,0%	50,0%	50,0%	50,0%	-	-	-	-	entre -3,99 et +51,17

### Zéta-scores - Se (Lot 1)

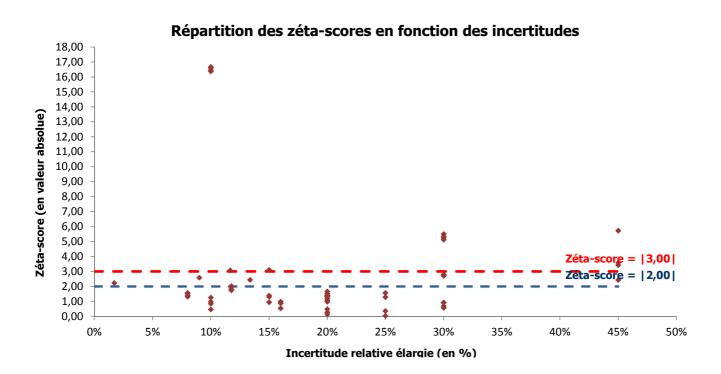
Module: EIL AQUAREF - Métaux sur eaux de surface

Paramètre : Se (Lot 1)

nombre de laboratoires ayant rendu des résultats (hors LQ):	15
% de laboratoires ayant rendu des incertitudes	91%
% d'incertitude sous-estimée :	37%
Incertitude médiane des laboratoires :	20%
80% des laboratoires ont rendu une incertitude inférieure ou égale à :	30%
Incertitude-type élargie de la profession :	51%
Incertitude-type sur la valeur de consensus u <sub>m</sub> (exprimée dans l'unité du paramètre):	0,0606

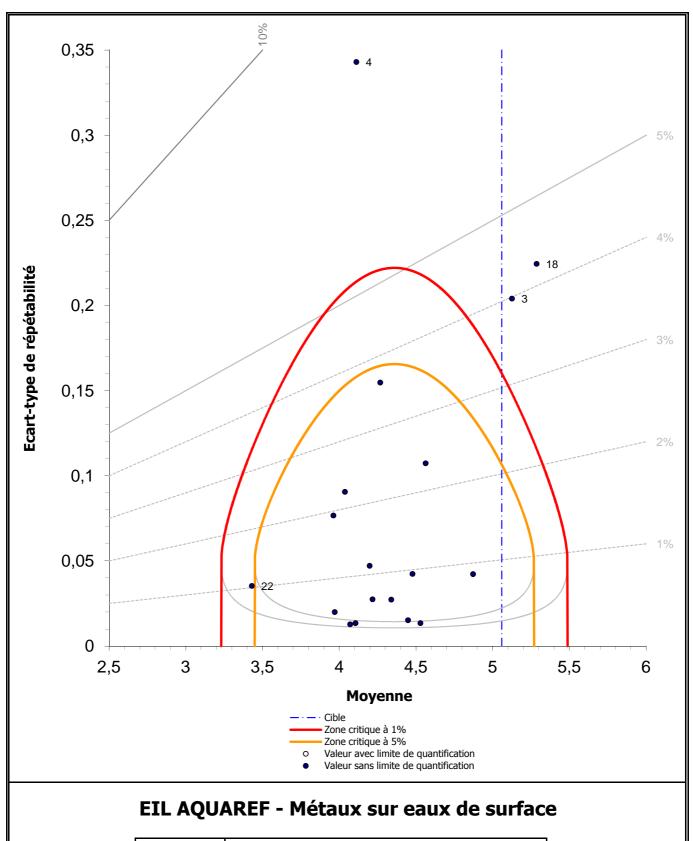


Incertitude relative élargie (en %)



	Flac	on A	Flac	on B	Fidélité	observée		
Code Laboratoire	Réplique 1	Réplique 2	Réplique 1	Réplique 2	Sr	Moyenne	z-score	Classement d'exactitude
1	4,572	4,555	4,504	4,483	0,0135	4,5285	+0,45	A*
2	_	_	_	-	-	-	_	-
3	4,830	5,180	5,140	5,350	0,2041	5,1250	+2,06	С
4	3,851	4,485	3,923	4,185	0,3430	4,1110	-0,67	С
5	4,460	4,650	4,520	4,620	0,1074	4,5625	+0,55	Α
6	4,429	4,377	4,517	4,584	0,0424	4,4768	+0,32	Α
7	4,399	4,421	4,496	4,475	0,0152	4,4478	+0,24	Α
8	4,167	4,183	3,976	3,956	0,0128	4,0705	-0,78	A*
9	4,863	4,786	4,901	4,936	0,0423	4,8715	+1,38	Α
10	4,310	4,355	4,329	4,360	0,0273	4,3385	-0,06	Α
11	3,940	3,980	3,980	3,980	0,0200	3,9700	-1,05	Α
12	-	-	-	-	-	-	-	-
13	3,987	4,109	3,921	3,828	0,0767	3,9613	-1,07	Α
14	< 10,000	< 10,000	< 10,000	< 10,000	2,8337	5,0174	entre -11,72 et +15,17	LQ(C)
15	4,260	4,180	4,150	4,200	0,0472	4,1975	-0,44	Α
16	-	-	-	-	-	-	-	-
17	3,986	4,130	3,960	4,070	0,0906	4,0365	-0,87	Α
18	5,147	5,258	5,151	5,586	0,2245	5,2855	+2,49	С
19		-			-		-	-
20	4,538	4,230	4,165	4,134	0,1548	4,2668	-0,25	Α
21	4,278	4,277	4,183	4,128	0,0275	4,2165	-0,38	Α
22	3,340	3,410	3,480	3,490	0,0354	3,4300	-2,50	В
23	4,088	4,109	4,121	4,104	0,0135	4,1055	-0,68	A*
24	< 11,000	< 11,000	< 11,000	< 11,000	3,1157	5,4678	entre -11,72 et +17,86	LQ(C)

Paramètre	Sn (Lot 1)
Unité	μg.L <sup>-1</sup>



<b>Paramètre</b>	Sn (Lot 1)
Unité	μg.L <sup>-1</sup>

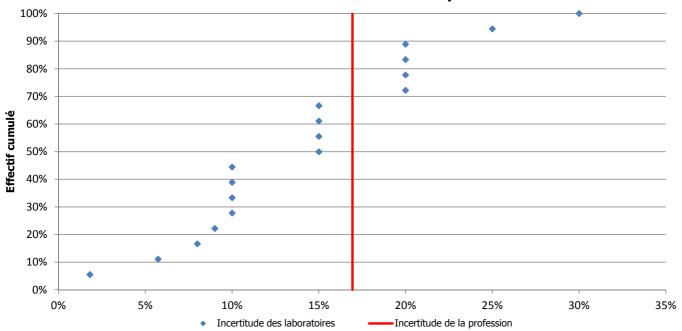
	Flacon A1	Flacon A2	Flacon B1	Flacon B2	Flacon A1	Flacon A2	Flacon B1	Flacon B2	Flacon A1	Flacon A2	Flacon B1	Flacon B2	
Code Laboratoire	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	zéta-score	zéta-score	zéta-score	zéta-score	z-score
1	4,572	4,555	4,504	4,483	9,0%	9,0%	9,0%	9,0%	+0,89	+0,82	+0,61	+0,53	+0,45
2	-	-	ı	-	-	-	ı	-	-	-	i	-	-
3	4,830	5,180	5,140	5,350	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+1,74	+2,87	+2,75	+3,38	+2,06
4	3,851	4,485	3,923	4,185	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-2,24	+0,49	-1,90	-0,72	-0,67
5	4,460	4,650	4,520	4,620	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	+0,15	+0,41	+0,23	+0,37	+0,55
6	4,429	4,377	4,517	4,584	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	+0,20	+0,05	+0,44	+0,62	+0,32
7	4,399	4,421	4,496	4,475	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	+0,11	+0,17	+0,38	+0,32	+0,24
8	4,167	4,183	3,976	3,956	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	-0,57	-0,53	-1,19	-1,26	-0,78
9	4,863	4,786	4,901	4,936	5,7%	5,7%	5,7%	5,7%	+2,74	+2,34	+2,93	+3,11	+1,38
10	4,310	4,355	4,329	4,360	2,8%	3,0%	1,2%	0,2%	-0,37	-0,03	-0,25	0,00	-0,06
11	3,940	3,980	3,980	3,980	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-1,02	-0,91	-0,91	-0,91	-1,05
12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13	3,987	4,109	3,921	3,828	8,0%	8,0%	8,0%	8,0%	-1,87	-1,23	-2,22	-2,73	-1,07
14	< 10,000	< 10,000	< 10,000	< 10,000	-	-	-	-	-	-	ı	-	entre -11,72 et +15,17
15	4,260	4,180	4,150	4,200	-	-	1	-	-	-	ı	-	-0,44
16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17	3,986	4,130	3,960	4,070	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-0,90	-0,53	-0,97	-0,68	-0,87
18	5,147	5,258	5,151	5,586	25,0%	25,0%	25,0%	25,0%	+1,20	+1,34	+1,21	+1,73	+2,49
19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	4,538	4,230	4,165	4,134	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+0,70	-0,53	-0,81	-0,94	-0,25
21	4,278	4,277	4,183	4,128	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-0,18	-0,19	-0,41	-0,54	-0,38
22	3,340	3,410	3,480	3,490	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-2,87	-2,63	-2,39	-2,36	-2,50
23	4,088	4,109	4,121	4,104	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-1,15	-1,05	-1,00	-1,07	-0,68
24	< 11,000	< 11,000	< 11,000	< 11,000	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	-	-	-	-	entre -11,72 et +17,86

Zéta-scores - Sn (Lot 1)

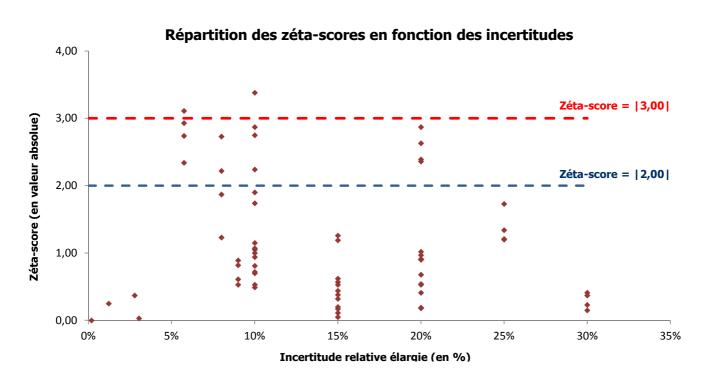
Module: EIL AQUAREF - Métaux sur eaux de surface

Paramètre : Sn (Lot 1)

nombre de laboratoires ayant rendu des résultats (hors LQ) :	18
% de laboratoires ayant rendu des incertitudes	90%
% d'incertitude sous-estimée :	21%
Incertitude médiane des laboratoires :	15%
80% des laboratoires ont rendu une incertitude inférieure ou égale à :	20%
Incertitude-type élargie de la profession :	17%
Incertitude-type sur la valeur de consensus u <sub>m</sub> (exprimée dans l'unité du paramètre):	0,1200

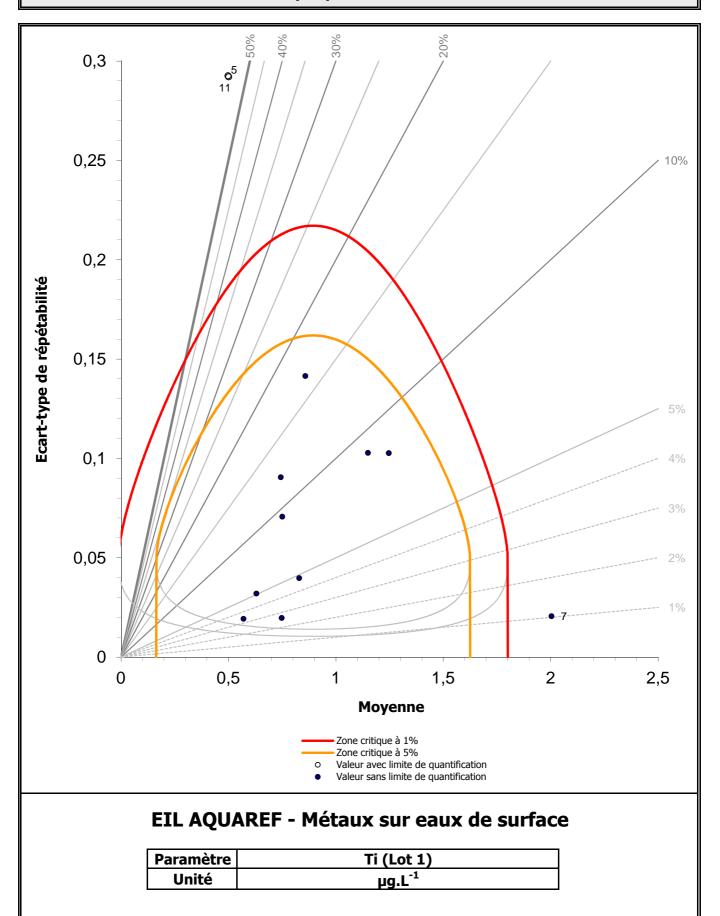


Incertitude relative élargie (en %)



	Flac	on A	Flac	on B	Fidélité	observée		
Code Laboratoire	Réplique 1	Réplique 2	Réplique 1	Réplique 2	Sr	Moyenne	z-score	Classement d'exactitude
1	-	-	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-	1	-
3	0,800	0,700	0,800	0,700	0,0707	0,7500	-0,48	Α
4	0,816	0,874	1,008	0,731	0,1415	0,8573	-0,12	Α
5	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	0,2921	0,5004	entre -3,00 et +0,35	LQ(C)
6	0,888	0,868	0,741	0,818	0,0398	0,8288	-0,22	Α
7	2,117	2,101	1,916	1,878	0,0206	2,0030	+3,71	С
8	-	-	-	-	-	-	-	-
9	-	-	-	-	-	-	-	-
10	0,647	0,645	0,645	0,581	0,0320	0,6295	-0,89	Α
11	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	0,2926	0,4974	entre -3,00 et +0,35	LQ(C)
12	< 2,000	< 2,000	< 2,000	< 2,000	0,5870	0,9823	entre -3,00 et +3,70	LQ(C)
13	-	-	-	-	-	-	1	-
14	-	-	-	-	-	-	-	-
15	< 5,000	< 5,000	< 5,000	< 5,000	1,4706	2,4790	entre -3,00 et +13,75	LQ(C)
16	-	-	-	-	-	-	-	-
17	< 5,000	< 5,000	< 5,000	< 5,000	1,4369	2,4745	entre -3,00 et +13,75	LQ(C)
18	1,244	1,411	1,030	0,910	0,1028	1,1488	+0,85	Α
19	-	-	-	-	-	-	-	-
20	1,172	1,245	1,187	1,379	0,1027	1,2458	+1,18	Α
21	0,808	0,769	0,709	0,703	0,0197	0,7473	-0,49	Α
22	0,529	0,566	0,597	0,586	0,0193	0,5695	-1,09	Α
23	0,774	0,642	0,840	0,716	0,0906	0,7430	-0,51	Α
24	< 5,000	< 5,000	< 5,000	< 5,000	1,4218	2,4747	entre -3,00 et +13,75	LQ(C)

Paramètre	Ti (Lot 1)
Unité	μg.L <sup>-1</sup>



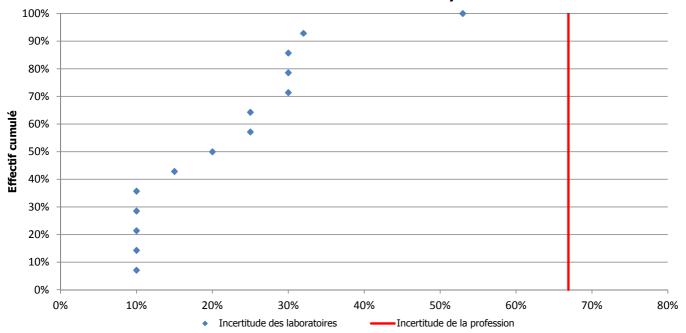
	Flacon A1	Flacon A2	Flacon B1	Flacon B2	Flacon A1	Flacon A2	Flacon B1	Flacon B2	Flacon A1	Flacon A2	Flacon B1	Flacon B2	
Code Laboratoire	Résultat en	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	zéta-score	zéta-score		_	z-score
1	-	-	-	-	-	1	-	-	_	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	ī	-	-	-	-	-	-	-
3	0,800	0,700	0,800	0,700	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-0,72	-1,50	-0,72	-1,50	-0,48
4	0,816	0,874	1,008	0,731	32,0%	32,0%	32,0%	32,0%	-0,43	-0,11	+0,56	-0,96	-0,12
5	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	-	-	-	-	entre -3,00 et +0,35
6	0,888	0,868	0,741	0,818	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-0,05	-0,20	-1,18	-0,58	-0,22
7	2,117	2,101	1,916	1,878	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	+6,06	+6,01	+5,38	+5,23	+3,71
8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	0,647	0,645	0,645	0,581	65,9%	74,7%	34,8%	36,5%	-1,00	-0,92	-1,49	-1,92	-0,89
11	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	25,0%	25,0%	25,0%	25,0%	-	-	-	-	entre -3,00 et +0,35
12	< 2,000	< 2,000	< 2,000	< 2,000	-	ı	-	-	-	-	-	-	entre -3,00 et +3,70
13	-	-	-	-	-	i	-	-	-	-	-	-	-
14	-	-	-	-	-	ī	-	-	-	-	-	-	-
15	< 5,000	< 5,000	< 5,000	< 5,000	-	ī	-	-	-	-	-	-	entre -3,00 et +13,75
16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17	< 5,000	< 5,000	< 5,000	< 5,000	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	-	-	-	-	entre -3,00 et +13,75
18	1,244	1,411	1,030	0,910	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+2,51	+3,61	+1,01	+0,12	+0,85
19	-	-	-	-	-	Ī	-	-	-	-	-	-	-
20	1,172	1,245	1,187	1,379	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+2,02	+2,52	+2,12	+3,41	+1,18
21	0,808	0,769	0,709	0,703	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	-0,50	-0,74	-1,13	-1,17	-0,49
22	0,529	0,566	0,597	0,586	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-2,70	-2,40	-2,15	-2,24	-1,09
23	0,774	0,642	0,840	0,716	25,0%	25,0%	25,0%	25,0%	-0,76	-1,70	-0,33	-1,16	-0,51
24	< 5,000	< 5,000	< 5,000	< 5,000	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-	-	-	-	entre -3,00 et +13,75

Zéta-scores - Ti (Lot 1)

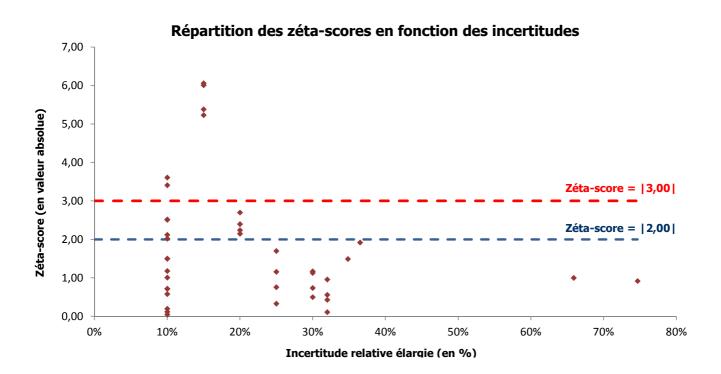
Module: EIL AQUAREF - Métaux sur eaux de surface

Paramètre : Ti (Lot 1)

nombre de laboratoires ayant rendu des résultats (hors LQ) :	10
% de laboratoires ayant rendu des incertitudes	88%
% d'incertitude sous-estimée :	35%
Incertitude médiane des laboratoires :	23%
80% des laboratoires ont rendu une incertitude inférieure ou égale à :	30%
Incertitude-type élargie de la profession :	67%
Incertitude-type sur la valeur de consensus u <sub>m</sub> (exprimée dans l'unité du paramètre):	0,1244

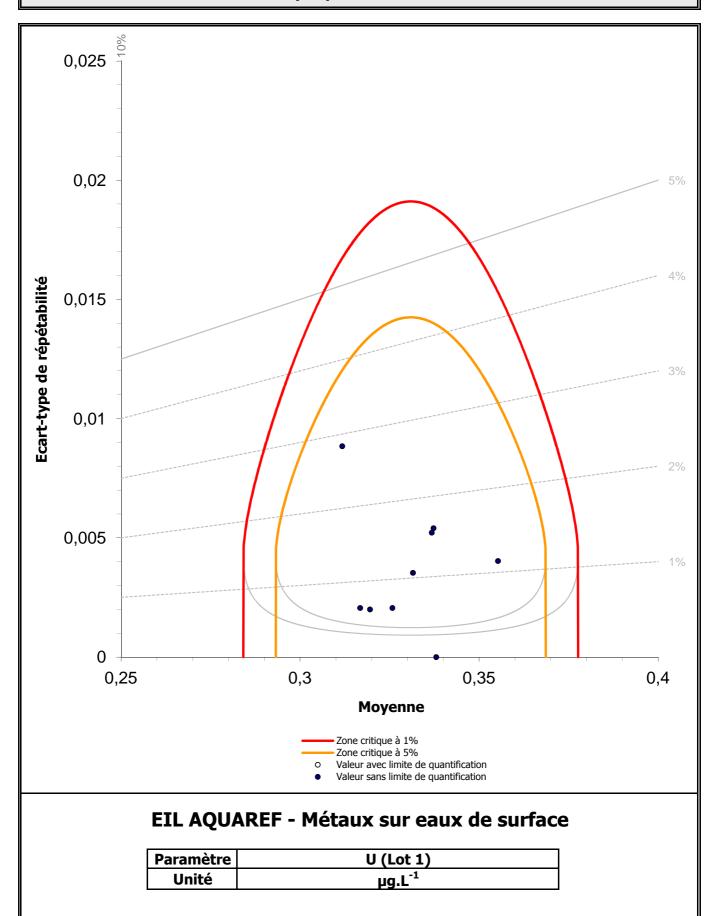


Incertitude relative élargie (en %)



	Flac	on A	Flac	on B	Fidélité	observée		_
Code Laboratoire	Réplique 1	Réplique 2	Réplique 1	Réplique 2	Sr	Moyenne	z-score	Classement d'exactitude
1	0,339	0,339	0,337	0,337	0,0000	0,3380	+0,46	A*
2	-	-	-	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-	-	-	-
4	0,321	0,317	0,320	0,320	0,0020	0,3195	-0,74	Α
5	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	0,2916	0,4922	entre -21,48 et +43,43	LQ(C)
6	0,337	0,331	0,345	0,336	0,0054	0,3373	+0,41	Α
7	0,335	0,328	0,331	0,332	0,0035	0,3315	+0,04	Α
8	-	-	-	-	-	-	-	-
9	0,358	0,362	0,354	0,347	0,0040	0,3553	+1,58	Α
10	0,316	0,315	0,320	0,316	0,0021	0,3168	-0,92	Α
11	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	0,2894	0,5016	entre -21,48 et +43,43	LQ(C)
12	-	-	-	-	-	-	-	-
13	-	-	-	-	-	-	-	-
14	-	ı	-	-	-	-	-	-
15	-	-	-	-	-	-	-	-
16	-	-	-	-	-	-	-	-
17	0,319	0,306	0,317	0,305	0,0088	0,3118	-1,24	Α
18	-	-	-	-	-	-	-	-
19	_		-	-	_	-	-	-
20	-	-	-	-	-	-	-	-
21	0,339	0,336	0,341	0,331	0,0052	0,3368	+0,38	Α
22	< 0,500	< 0,500	< 0,500	< 0,500	0,1458	0,2507	entre -21,48 et +10,97	LQ(C)
23	0,328	0,324	0,325	0,326	0,0021	0,3258	-0,34	Α
24	-	-	-	-	-	-	-	-

Paramètre	U (Lot 1)
Unité	μg.L <sup>-1</sup>



	Flacon A1	Flacon A2	Flacon B1	Flacon B2	Flacon A1	Flacon A2	Flacon B1	Flacon B2	Flacon A1	Flacon A2	Flacon B1	Flacon B2	
Code Laboratoire	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	zéta-score	zéta-score	zéta-score	zéta-score	z-score
1	0,339	0,339	0,337	0,337	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+0,44	+0,44	+0,33	+0,33	+0,46
2	ı	-	-	-	-	-	-	-	-	-	i	ı	-
3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	0,321	0,317	0,320	0,320	3,0%	3,0%	3,0%	3,0%	-1,19	-1,68	-1,31	-1,31	-0,74
5	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	-	-	i	ı	entre -21,48 et +43,43
6	0,337	0,331	0,345	0,336	5,0%	5,0%	5,0%	5,0%	+0,56	+0,01	+1,28	+0,47	+0,41
7	0,335	0,328	0,331	0,332	-	-	-	-	-	-	i	ı	+0,04
8	i	-	-	-	-	-	-	-	-	-	i	ı	-
9	0,358	0,362	0,354	0,347	5,0%	5,0%	5,0%	5,0%	+2,41	+2,74	+2,07	+1,46	+1,58
10	0,316	0,315	0,320	0,316	3,8%	4,1%	5,0%	2,2%	-1,64	-1,70	-1,04	-1,96	-0,92
11	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	25,0%	25,0%	25,0%	25,0%	-	-	ı	-	entre -21,48 et +43,43
12	ı	-	-	-	-	-	-	-	-	-	i	ı	-
13	i	-	-	-	-	-	-	-	-	-	i	ı	-
14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	ı	-	-	-	-	-	-	-	-	-	ı	ı	-
16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17	0,319	0,306	0,317	0,305	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-0,37	-0,79	-0,43	-0,83	-1,24
18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21	0,339	0,336	0,341	0,331	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	+0,16	+0,10	+0,20	0,00	+0,38
22	< 0,500	< 0,500	< 0,500	< 0,500	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-	-	-	-	entre -21,48 et +10,97
23	0,328	0,324	0,325	0,326	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-0,16	-0,39	-0,34	-0,28	-0,34
24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

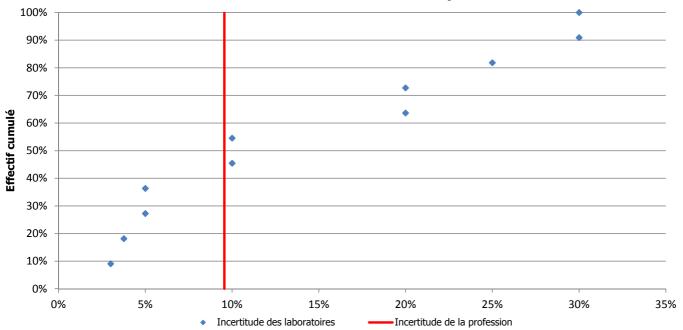
### Zéta-scores - U (Lot 1)

Module: EIL AQUAREF - Métaux sur eaux de surface

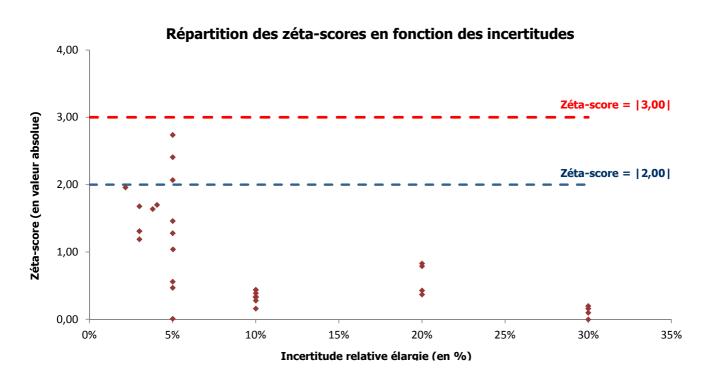
Paramètre : U (Lot 1)

nombre de laboratoires ayant rendu des résultats (hors LQ) :	9
% de laboratoires ayant rendu des incertitudes	92%
% d'incertitude sous-estimée :	9%
Incertitude médiane des laboratoires :	10%
80% des laboratoires ont rendu une incertitude inférieure ou égale à :	25%
Incertitude-type élargie de la profession :	10%
Incertitude-type sur la valeur de consensus u <sub>m</sub> (exprimée dans l'unité du paramètre):	0,0068



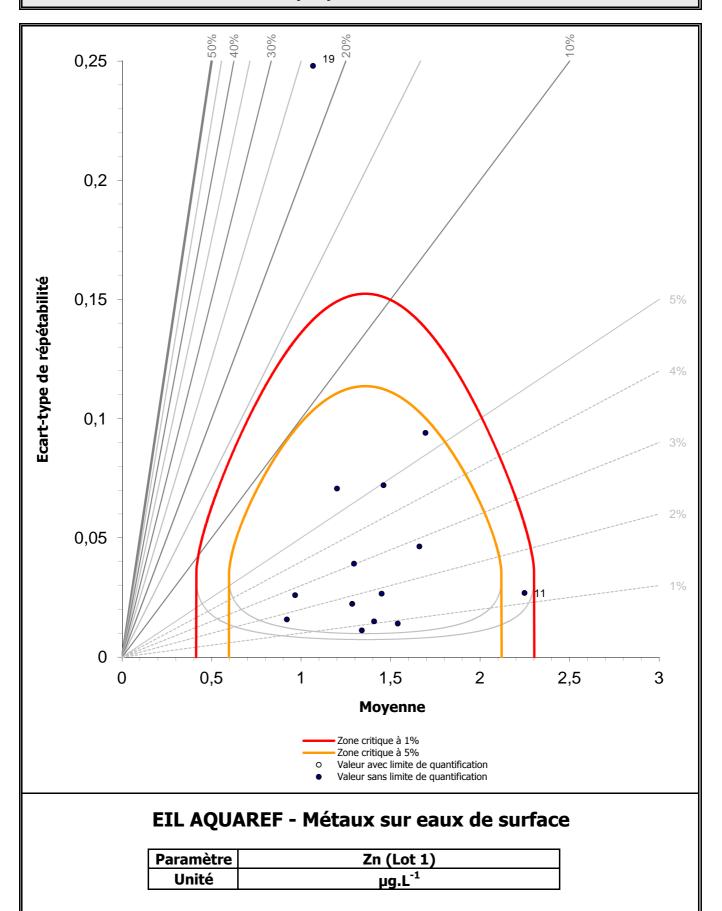


Incertitude relative élargie (en %)



	Flac	on A	Flac	on B	Fidélité	observée		
Code Laboratoire	Réplique 1	Réplique 2	Réplique 1	Réplique 2	Sr	Moyenne	z-score	Classement d'exactitude
1	-	-	-	-	-	-	-	-
2	< 2,500	< 2,500	< 2,500	< 2,500	0,7127	1,2461	entre -4,36 et +3,67	LQ(C)
3	1,200	1,100	1,200	1,300	0,0707	1,2000	-0,51	Α
4	< 2,000	< 2,000	< 2,000	< 2,000	0,5780	0,9938	entre -4,36 et +2,06	LQ(C)
5	1,400	1,480	1,420	1,540	0,0721	1,4600	+0,33	Α
6	1,307	1,315	1,356	1,377	0,0112	1,3388	-0,06	Α
7	1,479	1,492	1,606	1,581	0,0141	1,5395	+0,58	Α
8	1,742	1,681	1,644	1,574	0,0464	1,6603	+0,97	Α
9	1,390	1,437	1,473	1,498	0,0266	1,4495	+0,29	Α
10	1,221	1,229	1,326	1,404	0,0392	1,2950	-0,20	Α
11	2,230	2,210	2,300	2,250	0,0269	2,2475	+2,86	В
12	-	-	-	-	-	-	-	-
13	5,309	5,321	4,595	4,610	0,0096	4,9588	+11,57	С
14	< 10,000	< 10,000	< 10,000	< 10,000	2,8586	5,0404	entre -4,36 et +27,77	LQ(C)
15	< 10,000	< 10,000	< 10,000	< 10,000	2,8572	5,0238	entre -4,36 et +27,77	LQ(C)
16	0,940	0,930	0,890	0,920	0,0158	0,9200	-1,41	Α
17	< 5,000	< 5,000	< 5,000	< 5,000	1,4556	2,5257	entre -4,36 et +11,70	LQ(C)
18	< 5,725	< 5,725	11,940	6,391	3,0111	5,9962	entre +10,36 et +19,56	LQ(C)
19	1,119	0,900	1,345	0,900	0,2480	1,0660	-0,94	C
20	2,194	2,382	1,097	1,104	0,0941	1,6943	+1,08	Α
21	1,016	0,964	0,943	0,942	0,0260	0,9663	-1,26	Α
22	1,250	1,230	1,310	1,350	0,0224	1,2850	-0,24	Α
23	1,343	1,342	1,487	1,457	0,0150	1,4073	+0,16	Α
24	< 5,000	< 5,000	< 5,000	< 5,000	1,4285	2,4563	entre -4,36 et +11,70	LQ(C)

Paramètre	Zn (Lot 1)
Unité	μg.L <sup>-1</sup>



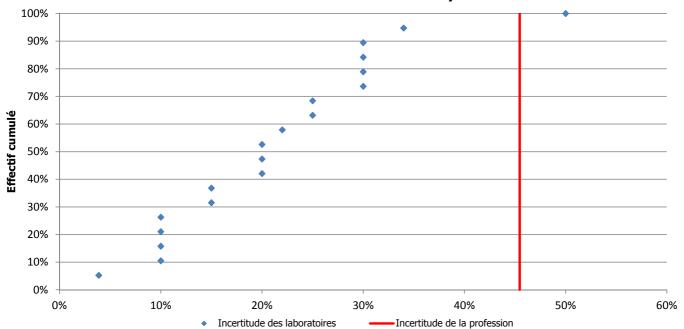
	Flacon A1	Flacon A2	Flacon B1	Flacon B2	Flacon A1	Flacon A2	Flacon B1	Flacon B2	Flacon A1	Flacon A2	Flacon B1	Flacon B2	
Code Laboratoire	Résultat en	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie		zéta-score	zéta-score	zéta-score		z-score
1	-	-	-	-	-	i	ı	-	-	-	-	-	-
2	< 2,500	< 2,500	< 2,500	< 2,500	-	i	ı	-	-	-	1	-	entre -4,36 et +3,67
3	1,200	1,100	1,200	1,300	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-1,28	-2,13	-1,28	-0,46	-0,51
4	< 2,000	< 2,000	< 2,000	< 2,000	-	i	ı	-	-	-	-	-	entre -4,36 et +2,06
5	1,400	1,480	1,420	1,540	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	+0,18	+0,49	+0,26	+0,71	+0,33
6	1,307	1,315	1,356	1,377	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-0,41	-0,34	-0,02	+0,14	-0,06
7	1,479	1,492	1,606	1,581	25,0%	25,0%	25,0%	25,0%	+0,56	+0,62	+1,09	+0,99	+0,58
8	1,742	1,681	1,644	1,574	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	+2,26	+1,94	+1,74	+1,35	+0,97
9	1,390	1,437	1,473	1,498	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+0,25	+0,61	+0,88	+1,06	+0,29
10	1,221	1,229	1,326	1,404	3,2%	6,2%	3,9%	2,3%	-1,25	-1,13	-0,29	+0,42	-0,20
11	2,230	2,210	2,300	2,250	34,0%	34,0%	34,0%	34,0%	+2,21	+2,18	+2,32	+2,24	+2,86
12	-	-	-	-	-	-	-	-	=	-	-	-	=
13	5,309	5,321	4,595	4,610	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	+7,29	+7,30	+6,86	+6,87	+11,57
14	< 10,000	< 10,000	< 10,000	< 10,000	22,0%	22,0%	22,0%	22,0%	=	-	-	-	entre -4,36 et +27,77
15	< 10,000	< 10,000	< 10,000	< 10,000	-	-	-	-	-	-	-	-	entre -4,36 et +27,77
16	0,940	0,930	0,890	0,920	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-2,92	-3,01	-3,35	-3,09	-1,41
17	< 5,000	< 5,000	< 5,000	< 5,000	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	-	-	-	-	entre -4,36 et +11,70
18	< 5,725	< 5,725	11,940	6,391	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	-	-	+11,73	+10,24	entre +10,36 et +19,56
19	1,119	0,900	1,345	0,900	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	-1,20	-2,65	-0,06	-2,65	-0,94
20	2,194	2,382	1,097	1,104	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+5,43	+6,37	-2,16	-2,10	+1,08
21	1,016	0,964	0,943	0,942	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	-1,83	-2,19	-2,34	-2,34	-1,26
22	1,250	1,230	1,310	1,350	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-0,66	-0,79	-0,29	-0,05	-0,24
23	1,343	1,342	1,487	1,457	50,0%	50,0%	50,0%	50,0%	-0,04	-0,05	+0,33	+0,26	+0,16
24	< 5,000	< 5,000	< 5,000	< 5,000	25,0%	25,0%	25,0%	25,0%	-	-	-	-	entre -4,36 et +11,70

Zéta-scores - Zn (Lot 1)

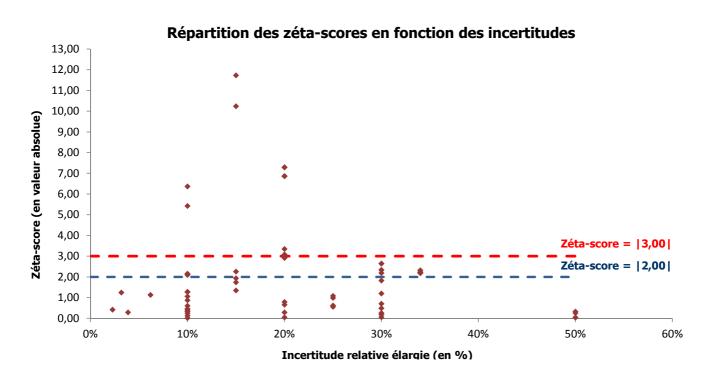
Module: EIL AQUAREF - Métaux sur eaux de surface

Paramètre : Zn (Lot 1)

nombre de laboratoires ayant rendu des résultats (hors LQ) :	16
% de laboratoires ayant rendu des incertitudes	86%
% d'incertitude sous-estimée :	40%
Incertitude médiane des laboratoires :	20%
80% des laboratoires ont rendu une incertitude inférieure ou égale à :	30%
Incertitude-type élargie de la profession :	45%
Incertitude-type sur la valeur de consensus u <sub>m</sub> (exprimée dans l'unité du paramètre):	0,1079

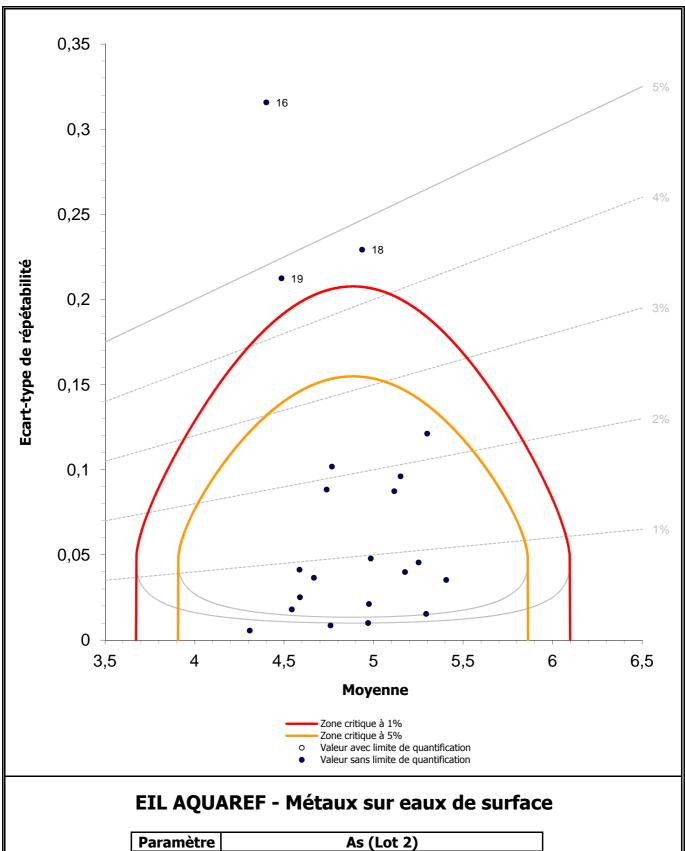


Incertitude relative élargie (en %)



	Flac	on C	Flac	on D	Fidélité	observée		
Code Laboratoire	Réplique 1	Réplique 2	Réplique 1	Réplique 2	Sr	Moyenne	z-score	Classement d'exactitude
1	5,071	5,053	4,880	4,871	0,0101	4,9688	+0,21	A*
2	4,450	4,470	4,640	4,610	0,0180	4,5425	-0,86	Α
3	2,380	2,320	non détecté	non détecté	-	-	-	-
4	4,609	4,655	4,672	4,729	0,0366	4,6663	-0,55	Α
5	5,140	4,970	5,200	5,290	0,0962	5,1500	+0,66	Α
6	5,223	5,243	5,224	5,313	0,0456	5,2508	+0,91	Α
7	5,295	5,325	5,279	5,272	0,0154	5,2928	+1,02	Α
8	4,774	4,747	4,874	4,672	0,1019	4,7668	-0,30	Α
9	4,814	4,671	4,784	4,680	0,0884	4,7373	-0,37	Α
10	4,549	4,599	4,599	4,605	0,0252	4,5880	-0,74	Α
11	5,440	5,450	5,400	5,330	0,0354	5,4050	+1,30	Α
12	4,544	4,602	4,569	4,628	0,0414	4,5858	-0,75	Α
13	4,289	4,284	4,324	4,334	0,0056	4,3078	-1,45	A*
14	7,441	7,464	7,542	7,480	0,0331	7,4818	+6,50	С
15	5,150	5,150	5,240	5,160	0,0400	5,1750	+0,73	Α
16	4,063	4,692	4,395	4,451	0,3157	4,4003	-1,21	C
17	5,230	4,990	5,470	5,505	0,1213	5,2988	+1,03	Α
18	4,916	5,045	5,110	4,670	0,2293	4,9353	+0,12	С
19	4,340	4,511	4,350	4,739	0,2125	4,4850	-1,00	C
20	5,001	4,970	4,947	4,976	0,0212	4,9735	+0,22	Α
21	4,776	4,790	4,730	4,740	0,0086	4,7590	-0,32	A*
22	5,050	4,900	5,210	5,300	0,0875	5,1150	+0,57	Α
23	5,008	4,918	5,021	4,988	0,0479	4,9838	+0,25	Α
24	< 10,000	< 10,000	< 10,000	< 10,000	2,8652	5,0378	entre -12,23 et +12,80	LQ(C)

Paramètre	As (Lot 2)
Unité	μg.L <sup>-1</sup>



<b>Paramètre</b>	As (Lot 2)
Unité	μg.L <sup>-1</sup>

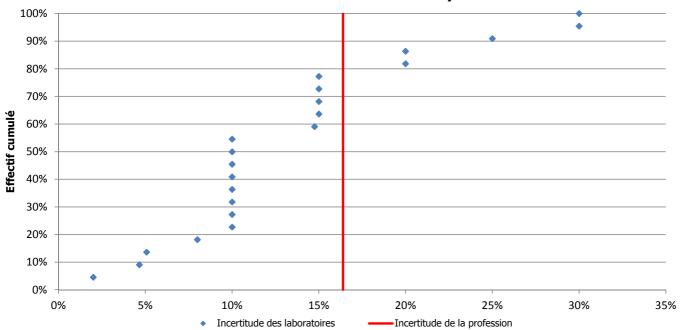
	Flacon C1	Flacon C2	Flacon D1	Flacon D2	Flacon C1	Flacon C2	Flacon D1	Flacon D2	Flacon C1	Flacon C2	Flacon D1	Flacon D2	
Code Laboratoire	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	_		Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie		zéta-score	zéta-score	zéta-score	zéta-score	z-score
1	5,071	5,053	4,880	4,871	15,0%	16,0%	14,0%	14,0%	+0,47	+0,40	-0,01	-0,04	+0,21
2	4,450	4,470	4,640	4,610	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-1,75	-1,66	-0,95	-1,08	-0,86
3	2,380	2,320	non détecté	non détecté	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	-11,90	-12,41	-	-	-
4	4,609	4,655	4,672	4,729	2,0%	2,0%	2,0%	2,0%	-2,29	-1,90	-1,76	-1,29	-0,55
5	5,140	4,970	5,200	5,290	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	+0,33	+0,11	+0,40	+0,50	+0,66
6	5,223	5,243	5,224	5,313	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+1,19	+1,26	+1,19	+1,48	+0,91
7	5,295	5,325	5,279	5,272	25,0%	25,0%	25,0%	25,0%	+0,61	+0,65	+0,59	+0,58	+1,02
8	4,774	4,747	4,874	4,672	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	-0,30	-0,37	-0,03	-0,58	-0,30
9	4,814	4,671	4,784	4,680	4,7%	4,7%	4,7%	4,7%	-0,45	-1,37	-0,64	-1,32	-0,37
10	4,549	4,599	4,599	4,605	4,1%	4,6%	5,8%	5,7%	-2,32	-1,85	-1,64	-1,62	-0,74
11	5,440	5,450	5,400	5,330	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+1,89	+1,92	+1,76	+1,54	+1,30
12	4,544	4,602	4,569	4,628	-	-	ı	ı	-	-	i	-	-0,75
13	4,289	4,284	4,324	4,334	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-2,47	-2,49	-2,31	-2,26	-1,45
14	7,441	7,464	7,542	7,480	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+6,58	+6,62	+6,76	+6,65	+6,50
15	5,150	5,150	5,240	5,160	-	-	ı	ı	-	-	ı	-	+0,73
16	4,063	4,692	4,395	4,451	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	-1,33	-0,27	-0,73	-0,64	-1,21
17	5,230	4,990	5,470	5,505	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	+0,85	+0,27	+1,38	+1,45	+1,03
18	4,916	5,045	5,110	4,670	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	+0,08	+0,40	+0,56	-0,59	+0,12
19	4,340	4,511	4,350	4,739	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-2,23	-1,49	-2,19	-0,56	-1,00
20	5,001	4,970	4,947	4,976	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+0,42	+0,31	+0,23	+0,33	+0,22
21	4,776	4,790	4,730	4,740	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-0,22	-0,19	-0,32	-0,30	-0,32
22	5,050	4,900	5,210	5,300	8,0%	8,0%	8,0%	8,0%	+0,71	+0,06	+1,37	+1,73	+0,57
23	5,008	4,918	5,021	4,988	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+0,45	+0,12	+0,49	+0,38	+0,25
24	< 10,000	< 10,000	< 10,000	< 10,000	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-	-	-	-	entre -12,23 et +12,80

Zéta-scores - As (Lot 2)

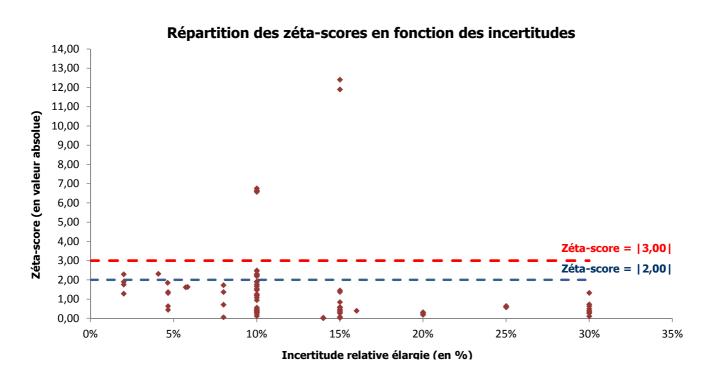
Module: EIL AQUAREF - Métaux sur eaux de surface

Paramètre : As (Lot 2)

nombre de laboratoires ayant rendu des résultats (hors LQ) :	23
% de laboratoires ayant rendu des incertitudes	92%
% d'incertitude sous-estimée :	17%
Incertitude médiane des laboratoires :	10%
80% des laboratoires ont rendu une incertitude inférieure ou égale à :	19%
Incertitude-type élargie de la profession :	16%
Incertitude-type sur la valeur de consensus u <sub>m</sub> (exprimée dans l'unité du paramètre):	0,1116

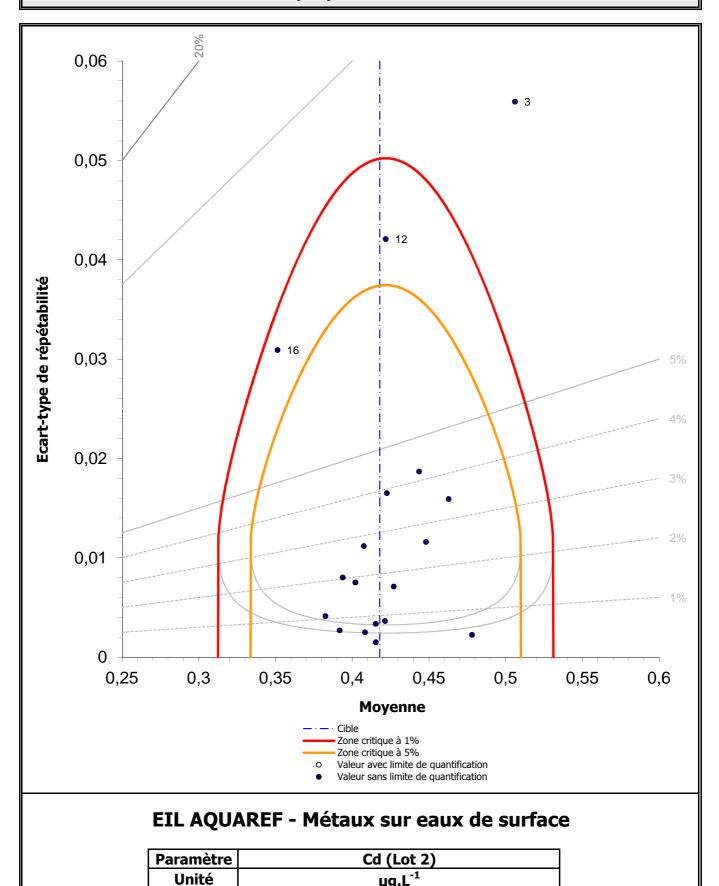


Incertitude relative élargie (en %)



	Flac	on C	Flac	on D	Fidélité	observée		
Code Laboratoire	Réplique 1	Réplique 2	Réplique 1	Réplique 2	Sr	Moyenne	z-score	Classement d'exactitude
1	-	-	-	-	-	-	-	-
2	0,424	0,435	0,420	0,429	0,0071	0,4270	+0,14	Α
3	0,485	0,544	0,450	0,545	0,0559	0,5060	+2,34	C
4	0,380	0,388	0,380	0,382	0,0041	0,3825	-1,09	Α
5	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	0,2843	0,5051	entre -11,72 et +16,07	LQ(C)
6	0,395	0,397	0,390	0,385	0,0027	0,3918	-0,84	A*
7	0,481	0,477	0,478	0,476	0,0022	0,4780	+1,56	A*
8	0,395	0,394	0,401	0,385	0,0080	0,3938	-0,78	Α
9	0,412	0,411	0,385	0,400	0,0075	0,4020	-0,55	Α
10	0,414	0,414	0,418	0,415	0,0015	0,4153	-0,18	A*
11	0,410	0,390	0,420	0,410	0,0112	0,4075	-0,40	Α
12	0,485	0,402	0,393	0,407	0,0421	0,4218	0,00	В
13	0,420	0,418	0,420	0,427	0,0036	0,4213	-0,02	Α
14	< 0,100	< 0,100	< 0,100	< 0,100	0,0284	0,0502	entre -11,72 et -8,94	LQ(C)
15	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	0,2912	0,4969	entre -11,72 et +16,07	LQ(C)
16	0,350	0,360	0,317	0,378	0,0309	0,3513	-1,96	В
17	0,471	0,449	0,477	0,454	0,0159	0,4628	+1,14	Α
18	0,424	0,405	0,444	0,417	0,0165	0,4225	+0,02	Α
19	0,460	0,450	0,414	0,450	0,0187	0,4435	+0,60	Α
20	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	0,2886	0,5044	entre -11,72 et +16,07	LQ(C)
21	0,418	0,415	0,417	0,411	0,0034	0,4153	-0,18	Ä
22	0,468	0,445	0,441	0,438	0,0116	0,4480	+0,73	Α
23	0,413	0,409	0,407	0,404	0,0025	0,4083	-0,38	A*
24	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	0,2880	0,5068	entre -11,72 et +16,07	LQ(C)

Paramètre	Cd (Lot 2)
Unité	μg.L <sup>-1</sup>



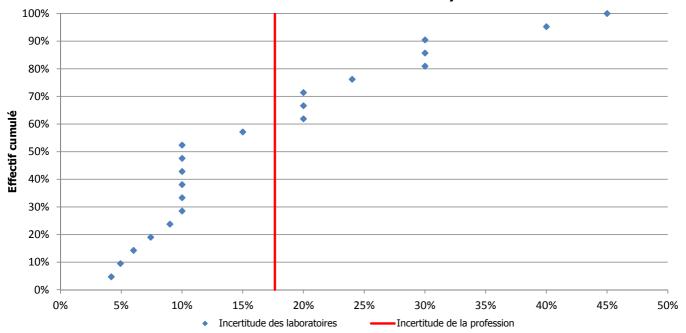
	Flacon C1	Flacon C2	Flacon D1	Flacon D2	Flacon C1	Flacon C2	Flacon D1	Flacon D2	Flacon C1	Flacon C2	Flacon D1	Flacon D2	
Code Laboratoire	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie		zéta-score	zéta-score	zéta-score		z-score
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	0,424	0,435	0,420	0,429	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	+0,05	+0,29	-0,04	+0,16	+0,14
3	0,485	0,544	0,450	0,545	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+2,36	+4,15	+1,12	+4,18	+2,34
4	0,380	0,388	0,380	0,382	6,0%	6,0%	6,0%	6,0%	-2,61	-2,09	-2,61	-2,48	-1,09
5	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	-	-	-	-	entre -11,72 et +16,07
6	0,395	0,397	0,390	0,385	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-1,18	-1,09	-1,41	-1,65	-0,84
7	0,481	0,477	0,478	0,476	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	+1,20	+1,13	+1,14	+1,11	+1,56
8	0,395	0,394	0,401	0,385	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-1,18	-1,23	-0,91	-1,65	-0,78
9	0,412	0,411	0,385	0,400	4,2%	4,2%	4,2%	4,2%	-0,69	-0,76	-2,66	-1,56	-0,55
10	0,414	0,414	0,418	0,415	5,7%	7,4%	5,0%	1,5%	-0,48	-0,41	-0,25	-0,58	-0,18
11	0,410	0,390	0,420	0,410	24,0%	24,0%	24,0%	24,0%	-0,23	-0,66	-0,04	-0,23	-0,40
12	0,485	0,402	0,393	0,407	-	-	-	-	-	-	-	-	0,00
13	0,420	0,418	0,420	0,427	9,0%	9,0%	9,0%	9,0%	-0,08	-0,17	-0,08	+0,23	-0,02
14	< 0,100	< 0,100	< 0,100	< 0,100	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-	-	-	-	entre -11,72 et -8,94
15	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	-	-	-	-	-	-	-	-	entre -11,72 et +16,07
16	0,350	0,360	0,317	0,378	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	-1,34	-1,12	-2,15	-0,76	-1,96
17	0,471	0,449	0,477	0,454	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	+1,33	+0,77	+1,47	+0,90	+1,14
18	0,424	0,405	0,444	0,417	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+0,09	-0,73	+0,89	-0,20	+0,02
19	0,460	0,450	0,414	0,450	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	+0,81	+0,61	-0,18	+0,61	+0,60
20	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	40,0%	40,0%	40,0%	40,0%	-	-	-	-	entre -11,72 et +16,07
21	0,418	0,415	0,417	0,411	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	-0,06	-0,11	-0,08	-0,17	-0,18
22	0,468	0,445	0,441	0,438	7,4%	7,4%	7,5%	7,4%	+2,24	+1,16	+0,96	+0,82	+0,73
23	0,413	0,409	0,407	0,404	45,0%	45,0%	45,0%	45,0%	-0,09	-0,14	-0,16	-0,19	-0,38
24	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-	-	-	-	entre -11,72 et +16,07

Zéta-scores - Cd (Lot 2)

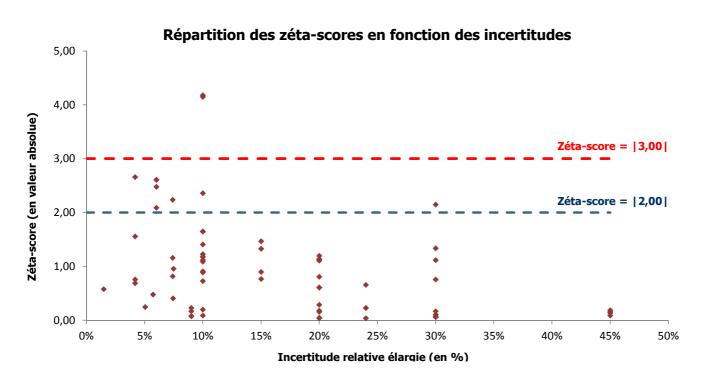
Module: EIL AQUAREF - Métaux sur eaux de surface

Paramètre : Cd (Lot 2)

nombre de laboratoires ayant rendu des résultats (hors LQ) :	18
% de laboratoires ayant rendu des incertitudes	91%
% d'incertitude sous-estimée :	15%
Incertitude médiane des laboratoires :	10%
80% des laboratoires ont rendu une incertitude inférieure ou égale à :	30%
Incertitude-type élargie de la profession :	18%
Incertitude-type sur la valeur de consensus u <sub>m</sub> (exprimée dans l'unité du paramètre):	0,0112

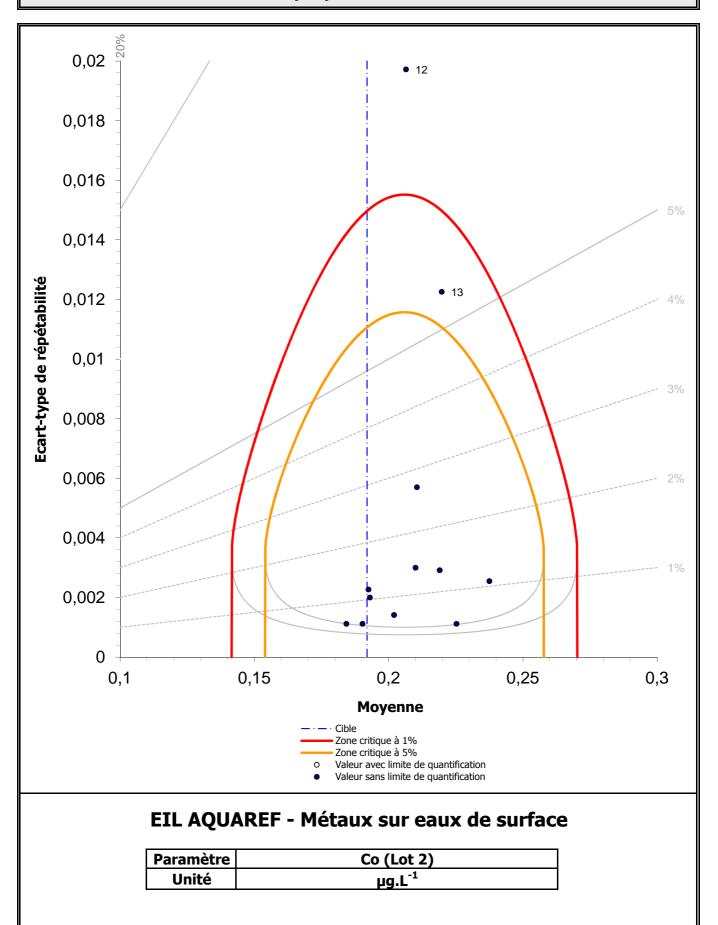


Incertitude relative élargie (en %)



	Flac	on C	Flac	on D	Fidélité	observée		
Code Laboratoire	Réplique 1	Réplique 2	Réplique 1	Réplique 2	Sr	Moyenne	z-score	Classement d'exactitude
1	0,237	0,236	0,241	0,236	0,0025	0,2375	+1,49	Α
2	< 2,500	< 2,500	< 2,500	< 2,500	0,7279	1,2574	entre -9,71 et +108,18	LQ(C)
3	0,280	0,254	non détecté	non détecté	-	-	-	-
4	0,183	0,182	0,185	0,187	0,0011	0,1843	-1,02	A*
5	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	0,2887	0,4962	entre -9,71 et +37,45	LQ(C)
6	0,212	0,206	0,211	0,211	0,0030	0,2100	+0,19	Α
7	0,202	0,204	0,202	0,200	0,0014	0,2020	-0,18	Α
8	0,218	0,221	0,221	0,216	0,0029	0,2190	+0,62	Α
9	0,199	0,195	0,189	0,189	0,0020	0,1930	-0,61	Α
10	0,189	0,191	0,191	0,190	0,0011	0,1903	-0,74	Α
11	< 0,500	< 0,500	< 0,500	< 0,500	0,1424	0,2482	entre -9,71 et +13,87	LQ(C)
12	0,187	0,220	0,199	0,220	0,0197	0,2065	+0,03	C
13	0,219	0,224	0,230	0,206	0,0123	0,2198	+0,65	В
14	1,781	1,770	1,802	1,809	0,0065	1,7905	+74,72	С
15	< 0,500	< 0,500	< 0,500	< 0,500	0,1403	0,2477	entre -9,71 et +13,87	LQ(C)
16	0,090	0,110	0,036	0,030	0,0104	0,0665	-6,57	С
17	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	0,2876	0,4965	entre -9,71 et +37,45	LQ(C)
18	0,208	0,205	0,220	0,209	0,0057	0,2105	+0,22	Α
19	-	-	-	-	-	-	=	-
20	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	0,2905	0,5002	entre -9,71 et +37,45	LQ(C)
21	0,196	0,192	0,191	0,192	0,0023	0,1925	-0,63	Α
22	< 0,500	< 0,500	< 0,500	< 0,500	0,1464	0,2486	entre -9,71 et +13,87	LQ(C)
23	0,225	0,224	0,227	0,225	0,0011	0,2253	+0,91	Α
24	< 5,000	< 5,000	< 5,000	< 5,000	1,4070	2,4657	entre -9,71 et +226,07	LQ(C)

Paramètre	Co (Lot 2)
Unité	μg.L <sup>-1</sup>



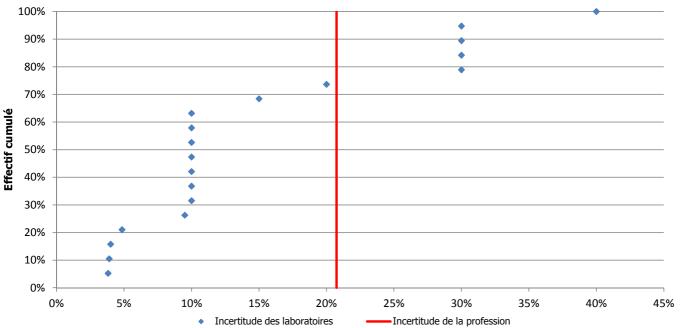
	Flacon C1	Flacon C2	Flacon D1	Flacon D2	Flacon C1	Flacon C2	Flacon D1	Flacon D2	Flacon C1	Flacon C2	Flacon D1	Flacon D2	
Code Laboratoire	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	zéta-score	zéta-score	zéta-score	zéta-score	z-score
1	0,237	0,236	0,241	0,236	9,0%	9,0%	10,0%	10,0%	+2,40	+2,33	+2,49	+2,16	+1,49
2	< 2,500	< 2,500	< 2,500	< 2,500	-	-	-	-	-	-	-	-	entre -9,71 et +108,18
3	0,280	0,254	non détecté	non détecté	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+4,68	+3,28	-	-	-
4	0,183	0,182	0,185	0,187	4,0%	4,0%	4,0%	4,0%	-2,79	-2,92	-2,54	-2,29	-1,02
5	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	-	ı	ı	-	entre -9,71 et +37,45
6	0,212	0,206	0,211	0,211	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+0,47	+0,01	+0,40	+0,40	+0,19
7	0,202	0,204	0,202	0,200	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-0,31	-0,15	-0,31	-0,48	-0,18
8	0,218	0,221	0,221	0,216	-	-	-	-	-	ı	1	-	+0,62
9	0,199	0,195	0,189	0,189	3,8%	3,8%	3,8%	3,8%	-0,84	-1,32	-2,07	-2,07	-0,61
10	0,189	0,191	0,191	0,190	3,9%	5,5%	5,0%	5,0%	-2,06	-1,65	-1,70	-1,82	-0,74
11	< 0,500	< 0,500	< 0,500	< 0,500	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-	-	-	-	entre -9,71 et +13,87
12	0,187	0,220	0,199	0,220	-	-	-	-	-	-	-	-	+0,03
13	0,219	0,224	0,230	0,206	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	+0,73	+0,99	+1,28	0,00	+0,65
14	1,781	1,770	1,802	1,809	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+17,63	+17,61	+17,66	+17,67	+74,72
15	< 0,500	< 0,500	< 0,500	< 0,500	-	-	-	-	-	-	=	-	entre -9,71 et +13,87
16	0,090	0,110	0,036	0,030	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	-7,54	-5,31	-18,63	-20,41	-6,57
17	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	-	-	=	-	entre -9,71 et +37,45
18	0,208	0,205	0,220	0,209	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+0,16	-0,07	+1,06	+0,24	+0,22
19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	40,0%	40,0%	40,0%	40,0%	-	-	-	-	entre -9,71 et +37,45
21	0,196	0,192	0,191	0,192	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	-0,33	-0,49	-0,51	-0,49	-0,63
22	< 0,500	< 0,500	< 0,500	< 0,500	3,9%	3,9%	3,9%	3,9%	-	-	-	-	entre -9,71 et +13,87
23	0,225	0,224	0,227	0,225	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	+0,81	+0,77	+0,88	+0,81	+0,91
24	< 5,000	< 5,000	< 5,000	< 5,000	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-	-	-	-	entre -9,71 et +226,07

Zéta-scores - Co (Lot 2)

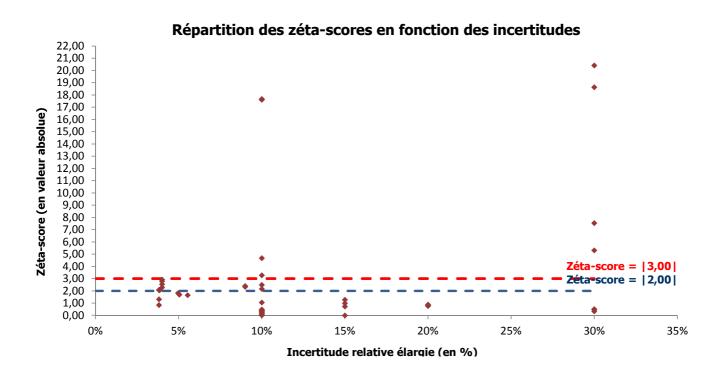
Module: EIL AQUAREF - Métaux sur eaux de surface

Paramètre : Co (Lot 2)

nombre de laboratoires ayant rendu des résultats (hors LQ) :	15
% de laboratoires ayant rendu des incertitudes	83%
% d'incertitude sous-estimée :	42%
Incertitude médiane des laboratoires :	10%
80% des laboratoires ont rendu une incertitude inférieure ou égale à :	30%
Incertitude-type élargie de la profession :	21%
Incertitude-type sur la valeur de consensus u <sub>m</sub> (exprimée dans l'unité du paramètre):	0,0074

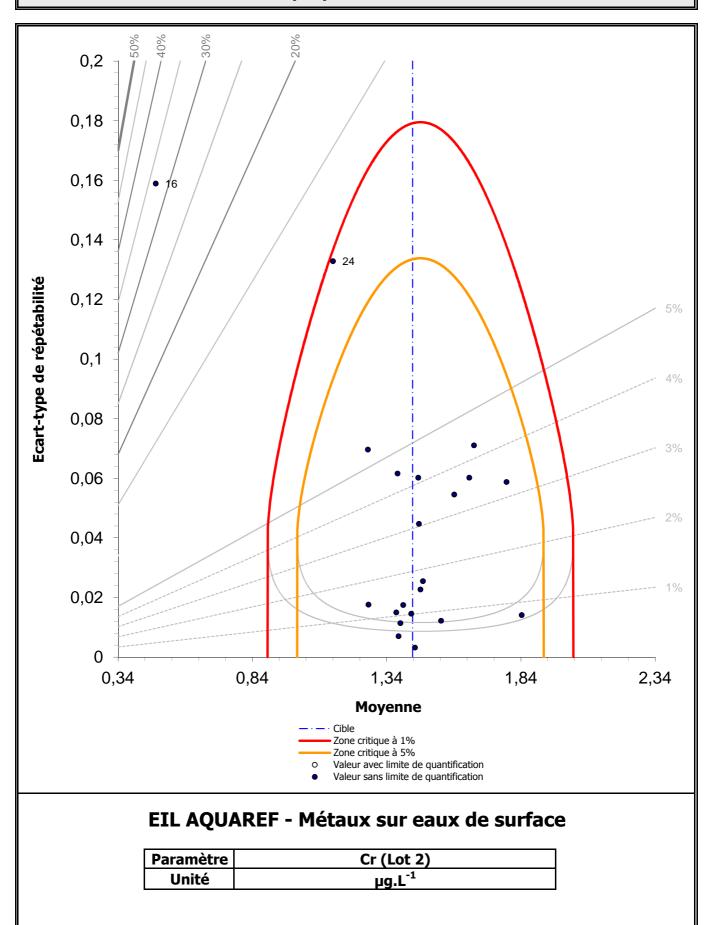


Incertitude relative élargie (en %)



	Flac	on C	Flac	on D	Fidélité	observée		
Code Laboratoire	Réplique 1	Réplique 2	Réplique 1	Réplique 2	Sr	Moyenne	z-score	Classement d'exactitude
1	-	-	-	-	-	-	-	-
2	1,160	1,290	1,290	1,340	0,0696	1,2700	-1,04	Α
3	1,550	1,648	1,560	1,608	0,0546	1,5915	+0,67	Α
4	1,329	1,429	1,346	1,418	0,0616	1,3805	-0,46	Α
5	1,580	1,490	1,420	1,340	0,0602	1,4575	-0,05	Α
6	1,515	1,535	1,567	1,553	0,0122	1,5425	+0,41	Α
7	1,857	1,846	1,847	1,821	0,0141	1,8428	+2,01	A*
8	1,793	1,749	1,856	1,747	0,0588	1,7863	+1,71	Α
9	1,459	1,454	1,432	1,436	0,0032	1,4453	-0,11	A*
10	1,386	1,416	1,411	1,393	0,0175	1,4015	-0,34	Α
11	1,720	1,630	1,710	1,600	0,0711	1,6650	+1,06	Α
12	< 2,000	< 2,000	< 2,000	< 2,000	0,5731	1,0051	entre -7,81 et +2,85	LQ(C)
13	1,486	1,441	1,465	1,471	0,0227	1,4658	0,00	A
14	4,494	4,452	4,558	4,549	0,0215	4,5133	+16,24	С
15	1,470	1,460	1,510	1,460	0,0255	1,4750	+0,05	Α
16	0,370	0,500	0,670	0,380	0,1589	0,4800	-5,26	С
17	1,610	1,620	1,620	1,740	0,0602	1,6475	+0,97	Α
18	1,351	1,369	1,429	1,415	0,0114	1,3910	-0,40	A*
19	1,289	1,260	1,260	1,280	0,0176	1,2723	-1,03	Α
20	1,396	1,382	1,379	1,380	0,0070	1,3843	-0,44	A*
21	1,435	1,424	1,447	1,420	0,0146	1,4315	-0,18	Α
22	1,480	1,400	1,460	1,500	0,0447	1,4600	-0,03	Α
23	1,362	1,392	1,374	1,375	0,0150	1,3758	-0,48	Α
24	1,320	1,070	1,040	1,130	0,1329	1,1400	-1,74	В

Paramètre	Cr (Lot 2)
Unité	μg.L <sup>-1</sup>



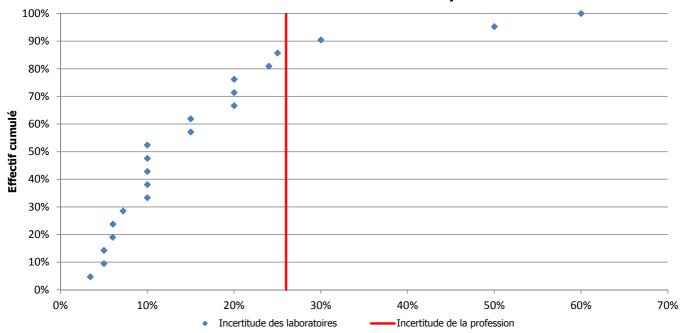
	Flacon C1	Flacon C2	Flacon D1	Flacon D2	Flacon C1	Flacon C2	Flacon D1	Flacon D2	Flacon C1	Flacon C2	Flacon D1	Flacon D2	
Code Laboratoire	Résultat en	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>		Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	zéta-score	_	zéta-score	_	z-score
1	-	-	ı	-	-	-	-	-	-	-	ı	-	-
2	1,160	1,290	1,290	1,340	50,0%	50,0%	50,0%	50,0%	-1,04	-0,54	-0,54	-0,37	-1,04
3	1,550	1,648	1,560	1,608	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+0,90	+1,86	+1,00	+1,48	+0,67
4	1,329	1,429	1,346	1,418	6,0%	6,0%	6,0%	6,0%	-2,08	-0,55	-1,81	-0,71	-0,46
5	1,580	1,490	1,420	1,340	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	+0,47	+0,10	-0,21	-0,61	-0,05
6	1,515	1,535	1,567	1,553	5,0%	5,0%	5,0%	5,0%	+0,76	+1,06	+1,54	+1,33	+0,41
7	1,857	1,846	1,847	1,821	25,0%	25,0%	25,0%	25,0%	+1,64	+1,61	+1,61	+1,52	+2,01
8	1,793	1,749	1,856	1,747	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+3,15	+2,78	+3,66	+2,76	+1,71
9	1,459	1,454	1,432	1,436	3,4%	3,4%	3,4%	3,4%	-0,12	-0,21	-0,59	-0,52	-0,11
10	1,386	1,416	1,411	1,393	7,3%	8,7%	2,2%	6,0%	-1,10	-0,62	-1,01	-1,09	-0,34
11	1,720	1,630	1,710	1,600	24,0%	24,0%	24,0%	24,0%	+1,19	+0,81	+1,15	+0,67	+1,06
12	< 2,000	< 2,000	< 2,000	< 2,000	-	-	-	-	-	-	-	-	entre -7,81 et +2,85
13	1,486	1,441	1,465	1,471	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+0,22	-0,28	-0,01	+0,06	0,00
14	4,494	4,452	4,558	4,549	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	+8,88	+8,83	+8,94	+8,93	+16,24
15	1,470	1,460	1,510	1,460	-	ı	-	-	i	-	i	-	+0,05
16	0,370	0,500	0,670	0,380	60,0%	60,0%	60,0%	60,0%	-8,93	-6,08	-3,83	-8,65	-5,26
17	1,610	1,620	1,620	1,740	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	+0,85	+0,90	+0,90	+1,51	+0,97
18	1,351	1,369	1,429	1,415	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-0,79	-0,66	-0,24	-0,34	-0,40
19	1,289	1,260	1,260	1,280	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	-1,61	-1,91	-1,91	-1,70	-1,03
20	1,396	1,382	1,379	1,380	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-0,80	-0,97	-1,00	-0,99	-0,44
21	1,435	1,424	1,447	1,420	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-0,20	-0,28	-0,12	-0,30	-0,18
22	1,480	1,400	1,460	1,500	7,2%	7,2%	7,2%	7,2%	+0,19	-0,91	-0,08	+0,45	-0,03
23	1,362	1,392	1,374	1,375	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-1,21	-0,85	-1,06	-1,05	-0,48
24	1,320	1,070	1,040	1,130	5,0%	5,0%	5,0%	5,0%	-2,36	-6,73	-7,28	-5,64	-1,74

Zéta-scores - Cr (Lot 2)

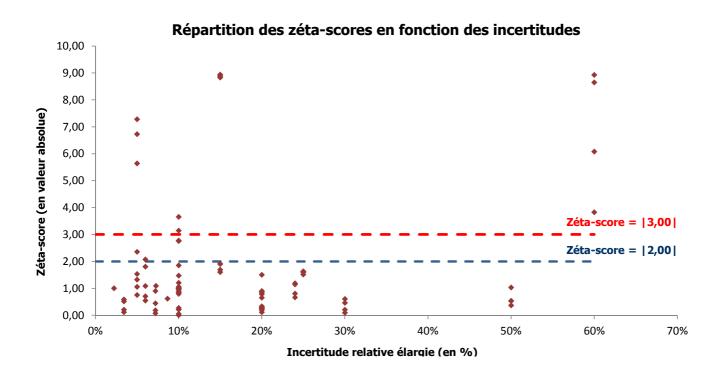
Module: EIL AQUAREF - Métaux sur eaux de surface

Paramètre : Cr (Lot 2)

nombre de laboratoires ayant rendu des résultats (hors LQ) :	22
% de laboratoires ayant rendu des incertitudes	91%
% d'incertitude sous-estimée :	20%
Incertitude médiane des laboratoires :	10%
80% des laboratoires ont rendu une incertitude inférieure ou égale à :	24%
Incertitude-type élargie de la profession :	26%
Incertitude-type sur la valeur de consensus u <sub>m</sub> (exprimée dans l'unité du paramètre):	0,0524

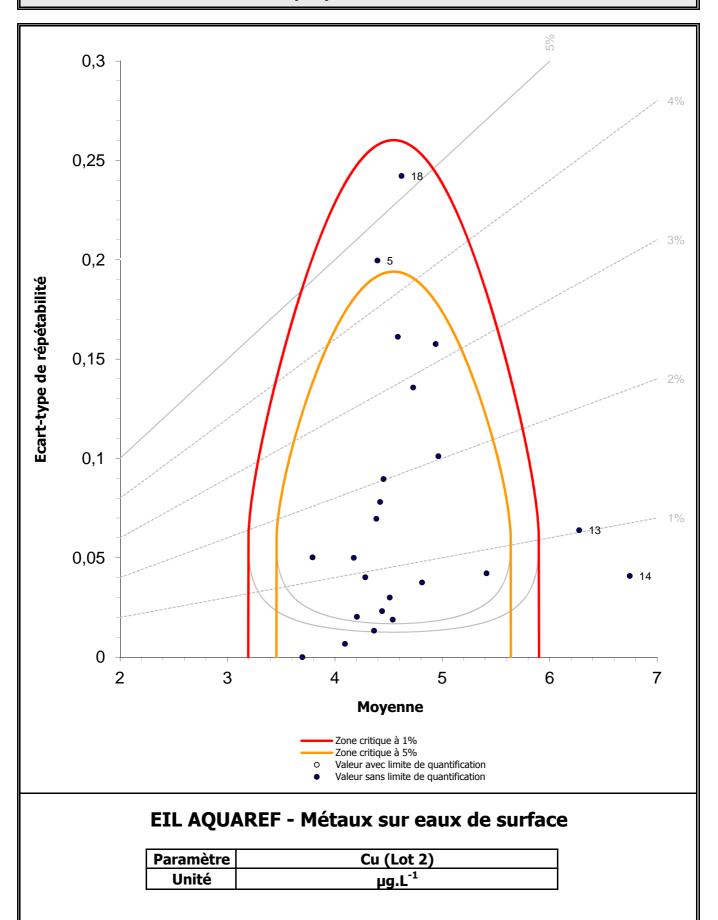


Incertitude relative élargie (en %)



	Flac	on C	Flac	on D	Fidélité	observée		
Code Laboratoire	Réplique 1	Réplique 2	Réplique 1	Réplique 2	Sr	Moyenne	z-score	Classement d'exactitude
1	5,100	5,255	4,682	4,812	0,1011	4,9623	+0,93	Α
2	4,844	4,736	4,790	4,541	0,1357	4,7278	+0,41	Α
3	4,100	4,100	4,200	4,300	0,0500	4,1750	-0,83	Α
4	4,070	4,082	4,107	4,113	0,0067	4,0930	-1,02	A*
5	4,530	4,380	4,150	4,520	0,1996	4,3950	-0,34	В
6	5,361	5,353	5,422	5,506	0,0422	5,4105	+1,94	Α
7	4,234	4,241	4,190	4,150	0,0203	4,2038	-0,77	Α
8	4,425	4,415	4,573	4,394	0,0896	4,4518	-0,21	Α
9	4,446	4,424	4,300	4,285	0,0133	4,3638	-0,41	A*
10	4,701	4,769	4,870	4,902	0,0376	4,8105	+0,59	Α
11	4,530	4,530	4,520	4,460	0,0300	4,5100	-0,08	Α
12	4,807	5,117	4,884	4,941	0,1576	4,9373	+0,88	Α
13	6,311	6,297	6,179	6,306	0,0639	6,2733	+3,87	C
14	6,691	6,712	6,747	6,826	0,0409	6,7440	+4,93	С
15	4,470	4,370	4,480	4,360	0,0781	4,4200	-0,28	Α
16	3,891	3,820	3,762	3,691	0,0502	3,7910	-1,70	Α
17	4,570	4,530	4,460	4,780	0,1612	4,5850	+0,09	Α
18	4,648	4,169	4,794	4,866	0,2422	4,6193	+0,16	В
19	3,886	3,886	3,506	3,506	0,0000	3,6960	-1,91	A*
20	4,517	4,537	4,532	4,564	0,0189	4,5375	-0,02	Α
21	4,433	4,408	4,476	4,437	0,0232	4,4385	-0,24	Α
22	4,500	4,370	4,310	4,360	0,0696	4,3850	-0,36	Α
23	4,238	4,253	4,358	4,279	0,0402	4,2820	-0,59	Α
24	< 10,000	< 10,000	< 10,000	< 10,000	2,8812	5,0352	entre -10,20 et +12,23	LQ(C)

Paramètre	Cu (Lot 2)
Unité	μg.L <sup>-1</sup>



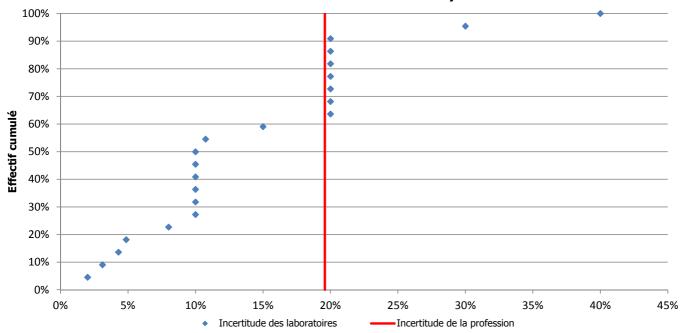
	Flacon C1	Flacon C2	Flacon D1	Flacon D2	Flacon C1	Flacon C2	Flacon D1	Flacon D2	Flacon C1	Flacon C2	Flacon D1	Flacon D2	
Code Laboratoire	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	_	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie		zéta-score	zéta-score	zéta-score	zéta-score	z-score
1	5,100	5,255	4,682	4,812	13,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+1,57	+2,45	+0,51	+0,98	+0,93
2	4,844	4,736	4,790	4,541	40,0%	40,0%	40,0%	40,0%	+0,30	+0,20	+0,25	-0,01	+0,41
3	4,100	4,100	4,200	4,300	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-1,88	-1,88	-1,43	-1,00	-0,83
4	4,070	4,082	4,107	4,113	2,0%	2,0%	2,0%	2,0%	-3,72	-3,62	-3,43	-3,38	-1,02
5	4,530	4,380	4,150	4,520	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	-0,02	-0,25	-0,63	-0,04	-0,34
6	5,361	5,353	5,422	5,506	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+2,77	+2,74	+2,94	+3,19	+1,94
7	4,234	4,241	4,190	4,150	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-0,71	-0,69	-0,82	-0,92	-0,77
8	4,425	4,415	4,573	4,394	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-0,48	-0,52	+0,10	-0,61	-0,21
9	4,446	4,424	4,300	4,285	4,9%	4,9%	4,9%	4,9%	-0,62	-0,76	-1,54	-1,64	-0,41
10	4,701	4,769	4,870	4,902	3,5%	4,3%	4,7%	4,7%	+1,05	+1,39	+1,94	+2,12	+0,59
11	4,530	4,530	4,520	4,460	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-0,04	-0,04	-0,06	-0,19	-0,08
12	4,807	5,117	4,884	4,941	-	-	-	-	-	-	-	-	+0,88
13	6,311	6,297	6,179	6,306	8,0%	8,0%	8,0%	8,0%	+6,30	+6,26	+5,92	+6,28	+3,87
14	6,691	6,712	6,747	6,826	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	+4,15	+4,18	+4,23	+4,33	+4,93
15	4,470	4,370	4,480	4,360	-	ı	-	-	-	-	-	-	-0,28
16	3,891	3,820	3,762	3,691	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-1,61	-1,81	-1,99	-2,20	-1,70
17	4,570	4,530	4,460	4,780	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	+0,05	-0,04	-0,19	+0,47	+0,09
18	4,648	4,169	4,794	4,866	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+0,39	-1,57	+0,92	+1,17	+0,16
19	3,886	3,886	3,506	3,506	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-1,62	-1,62	-2,81	-2,81	-1,91
20	4,517	4,537	4,532	4,564	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-0,12	-0,04	-0,06	+0,07	-0,02
21	4,433	4,408	4,476	4,437	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-0,25	-0,30	-0,15	-0,24	-0,24
22	4,500	4,370	4,310	4,360	3,1%	3,1%	3,1%	3,1%	-0,34	-1,27	-1,71	-1,34	-0,36
23	4,238	4,253	4,358	4,279	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-1,26	-1,20	-0,76	-1,09	-0,59
24	< 10,000	< 10,000	< 10,000	< 10,000	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-	-	-	-	entre -10,20 et +12,23

Zéta-scores - Cu (Lot 2)

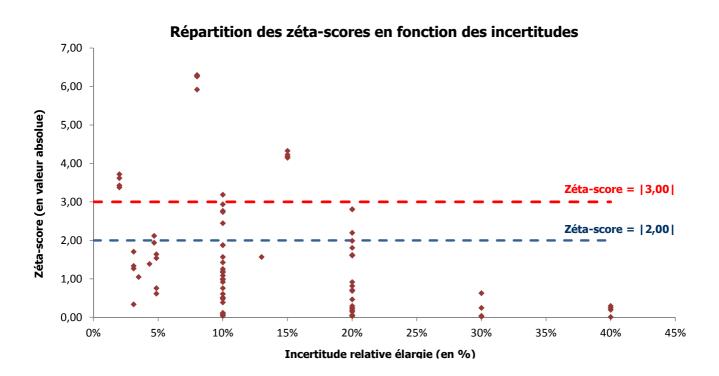
Module: EIL AQUAREF - Métaux sur eaux de surface

Paramètre : Cu (Lot 2)

nombre de laboratoires ayant rendu des résultats (hors LQ) :	23
% de laboratoires ayant rendu des incertitudes	92%
% d'incertitude sous-estimée :	25%
Incertitude médiane des laboratoires :	10%
80% des laboratoires ont rendu une incertitude inférieure ou égale à :	20%
Incertitude-type élargie de la profession :	20%
Incertitude-type sur la valeur de consensus u <sub>m</sub> (exprimée dans l'unité du paramètre):	0,1216

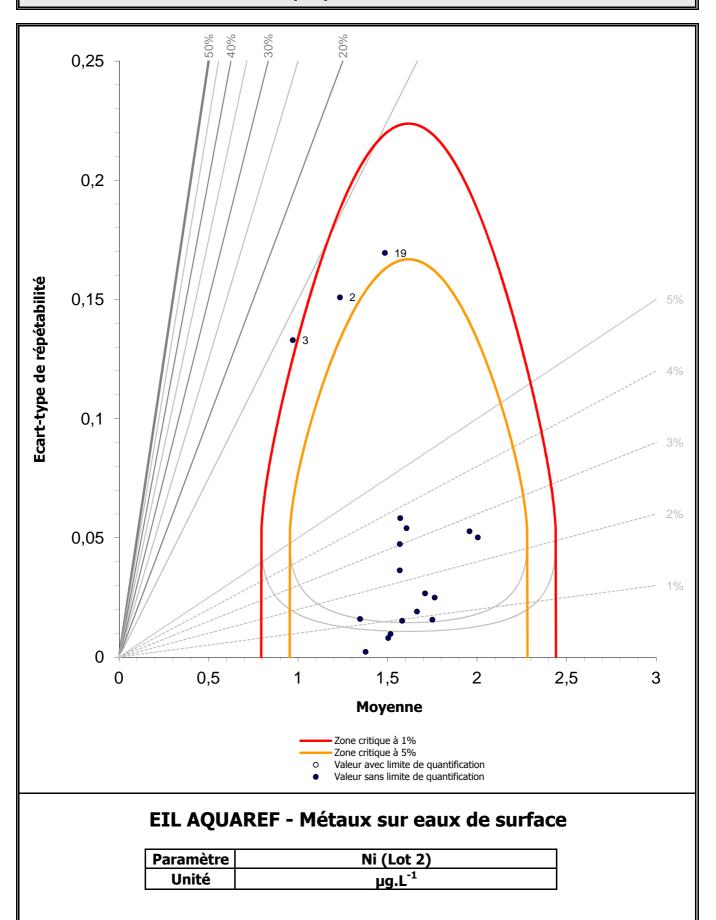


Incertitude relative élargie (en %)



	Flac	on C	Flac	on D	Fidélité	observée		
Code Laboratoire	Réplique 1	Réplique 2	Réplique 1	Réplique 2	Sr	Moyenne	z-score	Classement d'exactitude
1	-	-	-	-	-	-	-	-
2	1,333	1,185	1,339	1,076	0,1509	1,2333	-1,42	В
3	0,678	0,729	1,106	1,367	0,1330	0,9700	-2,39	С
4	1,502	1,513	1,532	1,516	0,0097	1,5158	-0,37	A*
5	1,670	1,690	1,420	1,490	0,0364	1,5675	-0,18	Α
6	1,730	1,705	1,772	1,791	0,0157	1,7495	+0,49	Α
7	1,388	1,384	1,368	1,366	0,0022	1,3765	-0,89	A*
8	1,960	1,949	2,012	1,907	0,0528	1,9570	+1,25	Α
9	1,588	1,524	1,614	1,544	0,0474	1,5675	-0,18	Α
10	1,558	1,634	1,576	1,653	0,0541	1,6053	-0,04	Α
11	1,740	1,790	1,760	1,760	0,0250	1,7625	+0,54	Α
12	-	-	-	-	-	-	-	-
13	2,066	2,044	1,903	2,001	0,0502	2,0035	+1,42	Α
14	4,938	4,849	4,980	5,040	0,0537	4,9518	+12,30	C
15	< 5,000	< 5,000	< 5,000	< 5,000	1,4408	2,5240	entre -5,96 et +12,47	LQ(C)
16	1,339	1,364	1,350	1,330	0,0160	1,3458	-1,00	A*
17	2,250	2,280	4,460	4,780	0,1607	3,4425	+6,73	С
18	1,674	1,655	1,778	1,728	0,0267	1,7088	+0,34	Α
19	1,654	1,440	1,553	1,290	0,1695	1,4843	-0,49	В
20	1,638	1,675	1,675	1,665	0,0191	1,6632	+0,17	Α
21	1,522	1,506	1,492	1,491	0,0080	1,5028	-0,42	A*
22	1,520	1,580	1,540	1,640	0,0583	1,5700	-0,17	Α
23	1,590	1,567	1,593	1,573	0,0152	1,5808	-0,13	Α
24	< 3,000	< 3,000	< 3,000	< 3,000	0,8807	1,4734	entre -5,96 et +5,10	LQ(C)

Paramètre	Ni (Lot 2)
Unité	μg.L <sup>-1</sup>



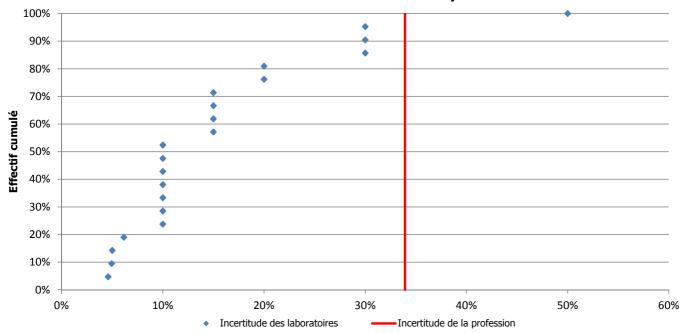
	Flacon C1	Flacon C2	Flacon D1	Flacon D2	Flacon C1	Flacon C2	Flacon D1	Flacon D2	Flacon C1	Flacon C2	Flacon D1	Flacon D2	
Code Laboratoire	Résultat en	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	zéta-score	zéta-score		_	z-score
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	1,333	1,185	1,339	1,076	50,0%	50,0%	50,0%	50,0%	-0,83	-1,41	-0,81	-1,93	-1,42
3	0,678	0,729	1,106	1,367	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-11,07	-10,34	-5,36	-2,42	-2,39
4	1,502	1,513	1,532	1,516	5,0%	5,0%	5,0%	5,0%	-1,33	-1,21	-0,98	-1,17	-0,37
5	1,670	1,690	1,420	1,490	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	+0,20	+0,27	-0,87	-0,54	-0,18
6	1,730	1,705	1,772	1,791	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+0,97	+0,76	+1,31	+1,46	+0,49
7	1,388	1,384	1,368	1,366	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	-1,76	-1,80	-1,94	-1,95	-0,89
8	1,960	1,949	2,012	1,907	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	+2,06	+2,00	+2,33	+1,78	+1,25
9	1,588	1,524	1,614	1,544	6,2%	6,2%	6,2%	6,2%	-0,32	-1,03	-0,04	-0,80	-0,18
10	1,558	1,634	1,576	1,653	3,4%	3,7%	5,8%	6,8%	-0,72	+0,20	-0,46	+0,37	-0,04
11	1,740	1,790	1,760	1,760	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+1,05	+1,46	+1,22	+1,22	+0,54
12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13	2,066	2,044	1,903	2,001	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+3,47	+3,32	+2,33	+3,03	+1,42
14	4,938	4,849	4,980	5,040	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	+8,78	+8,69	+8,81	+8,87	+12,30
15	< 5,000	< 5,000	< 5,000	< 5,000	ı	i	ı	-	-	-	-	-	entre -5,96 et +12,47
16	1,339	1,364	1,350	1,330	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	-1,29	-1,16	-1,23	-1,34	-1,00
17	2,250	2,280	4,460	4,780	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	+2,66	+2,75	+6,28	+6,53	+6,73
18	1,674	1,655	1,778	1,728	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+0,50	+0,33	+1,36	+0,95	+0,34
19	1,654	1,440	1,553	1,290	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	+0,14	-0,77	-0,26	-1,57	-0,49
20	1,638	1,675	1,675	1,665	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+0,18	+0,50	+0,51	+0,42	+0,17
21	1,522	1,506	1,492	1,491	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-0,56	-0,66	-0,74	-0,75	-0,42
22	1,520	1,580	1,540	1,640	4,6%	4,6%	4,6%	4,6%	-1,14	-0,43	-0,90	+0,26	-0,17
23	1,590	1,567	1,593	1,573	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-0,25	-0,46	-0,22	-0,40	-0,13
24	< 3,000	< 3,000	< 3,000	< 3,000	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	-	-	-	-	entre -5,96 et +5,10

Zéta-scores - Ni (Lot 2)

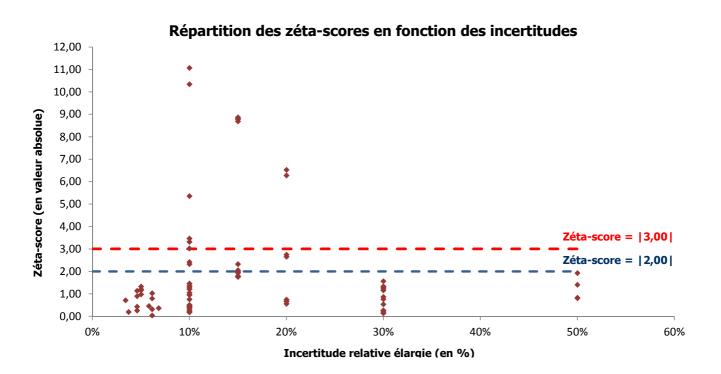
Module: EIL AQUAREF - Métaux sur eaux de surface

Paramètre : Ni (Lot 2)

nombre de laboratoires ayant rendu des résultats (hors LQ) :	20
% de laboratoires ayant rendu des incertitudes	95%
% d'incertitude sous-estimée :	23%
Incertitude médiane des laboratoires :	10%
80% des laboratoires ont rendu une incertitude inférieure ou égale à :	20%
Incertitude-type élargie de la profession :	34%
Incertitude-type sur la valeur de consensus u <sub>m</sub> (exprimée dans l'unité du paramètre):	0,0778

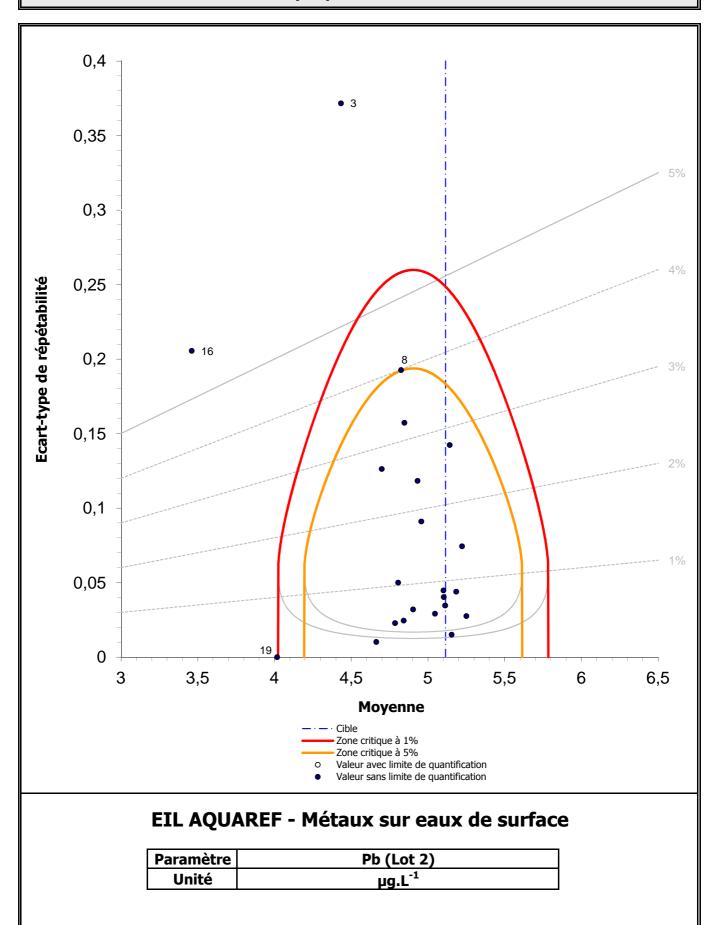


Incertitude relative élargie (en %)



	Flac	on C	Flac	on D	Fidélité	observée		
Code Laboratoire	Réplique 1	Réplique 2	Réplique 1	Réplique 2	Sr	Moyenne	z-score	Classement d'exactitude
1	5,170	5,167	5,154	5,124	0,0151	5,1538	+0,86	A*
2	4,663	4,955	4,941	4,824	0,1573	4,8458	-0,20	Α
3	4,840	4,220	4,130	4,540	0,3717	4,4325	-1,62	С
4	4,846	5,028	4,978	4,972	0,0910	4,9560	+0,18	Α
5	4,880	5,164	5,250	5,270	0,1424	5,1410	+0,82	Α
6	4,813	4,854	4,913	5,146	0,1183	4,9315	+0,09	Α
7	4,648	4,668	4,669	4,665	0,0102	4,6625	-0,83	A*
8	4,768	4,784	5,065	4,680	0,1927	4,8243	-0,27	В
9	5,169	5,316	5,212	5,189	0,0744	5,2215	+1,09	Α
10	4,798	4,756	4,784	4,802	0,0228	4,7850	-0,41	Α
11	4,850	4,770	4,830	4,770	0,0500	4,8050	-0,34	Α
12	5,153	5,189	4,989	5,071	0,0448	5,1005	+0,68	Α
13	4,544	4,778	4,688	4,783	0,1263	4,6983	-0,71	Α
14	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	0,2885	0,5035	entre -16,90 et -13,45	LQ(C)
15	5,060	5,010	5,070	5,040	0,0292	5,0450	+0,49	Α
16	3,550	3,680	3,500	3,110	0,2055	3,4600	-4,98	С
17	5,120	5,050	5,100	5,140	0,0403	5,1025	+0,68	Α
18	5,075	5,017	5,354	5,288	0,0439	5,1835	+0,96	Α
19	4,068	4,068	3,965	3,965	0,0000	4,0165	-3,06	C
20	5,234	5,245	5,287	5,233	0,0276	5,2498	+1,19	Α
21	5,103	5,153	5,071	5,119	0,0347	5,1115	+0,71	Α
22	4,950	4,910	4,900	4,850	0,0320	4,9025	-0,01	Α
23	4,810	4,857	4,856	4,842	0,0245	4,8413	-0,22	Α
24	< 5,000	< 5,000	< 5,000	< 5,000	1,4590	2,5076	entre -16,90 et +0,33	LQ(C)

Paramètre	Pb (Lot 2)
Unité	μg.L <sup>-1</sup>



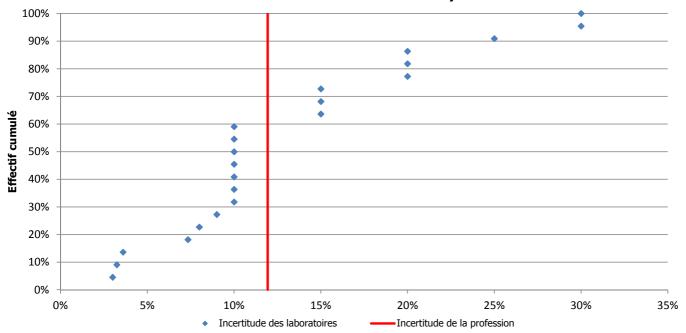
	Flacon C1	Flacon C2	Flacon D1	Flacon D2	Flacon C1	Flacon C2	Flacon D1	Flacon D2	Flacon C1	Flacon C2	Flacon D1	Flacon D2	
Code Laboratoire	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	zéta-score	zéta-score	zéta-score	zéta-score	z-score
1	5,170	5,167	5,154	5,124	9,0%	9,0%	9,0%	9,0%	+1,08	+1,07	+1,02	+0,90	+0,86
2	4,663	4,955	4,941	4,824	25,0%	25,0%	25,0%	25,0%	-0,41	+0,08	+0,06	-0,13	-0,20
3	4,840	4,220	4,130	4,540	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-0,25	-3,03	-3,49	-1,51	-1,62
4	4,846	5,028	4,978	4,972	3,0%	3,0%	3,0%	3,0%	-0,53	+1,12	+0,67	+0,62	+0,18
5	4,880	5,164	5,250	5,270	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	-0,03	+0,33	+0,44	+0,46	+0,82
6	4,813	4,854	4,913	5,146	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-0,36	-0,20	+0,03	+0,90	+0,09
7	4,648	4,668	4,669	4,665	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	-0,72	-0,66	-0,65	-0,67	-0,83
8	4,768	4,784	5,065	4,680	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-0,54	-0,48	+0,61	-0,90	-0,27
9	5,169	5,316	5,212	5,189	7,3%	7,3%	7,3%	7,3%	+1,28	+1,95	+1,48	+1,38	+1,09
10	4,798	4,756	4,784	4,802	4,3%	1,0%	5,6%	2,1%	-0,80	-1,76	-0,77	-1,07	-0,41
11	4,850	4,770	4,830	4,770	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-0,21	-0,53	-0,29	-0,53	-0,34
12	5,153	5,189	4,989	5,071	-	-	-	-	-	-	-	-	+0,68
13	4,544	4,778	4,688	4,783	8,0%	8,0%	8,0%	8,0%	-1,81	-0,61	-1,06	-0,58	-0,71
14	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-	-	-	-	entre -16,90 et -13,45
15	5,060	5,010	5,070	5,040	-	-	-	-	-	-	-	-	+0,49
16	3,550	3,680	3,500	3,110	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	-2,51	-2,19	-2,64	-3,79	-4,98
17	5,120	5,050	5,100	5,140	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	+0,55	+0,38	+0,50	+0,60	+0,68
18	5,075	5,017	5,354	5,288	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	+0,44	+0,29	+1,10	+0,95	+0,96
19	4,068	4,068	3,965	3,965	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-3,82	-3,82	-4,38	-4,38	-3,06
20	5,234	5,245	5,287	5,233	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+1,20	+1,24	+1,38	+1,20	+1,19
21	5,103	5,153	5,071	5,119	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	+0,39	+0,48	+0,33	+0,41	+0,71
22	4,950	4,910	4,900	4,850	3,6%	3,6%	3,6%	3,6%	+0,38	+0,05	-0,03	-0,45	-0,01
23	4,810	4,857	4,856	4,842	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-0,37	-0,18	-0,19	-0,24	-0,22
24	< 5,000	< 5,000	< 5,000	< 5,000	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-	-	-	-	entre -16,90 et +0,33

Zéta-scores - Pb (Lot 2)

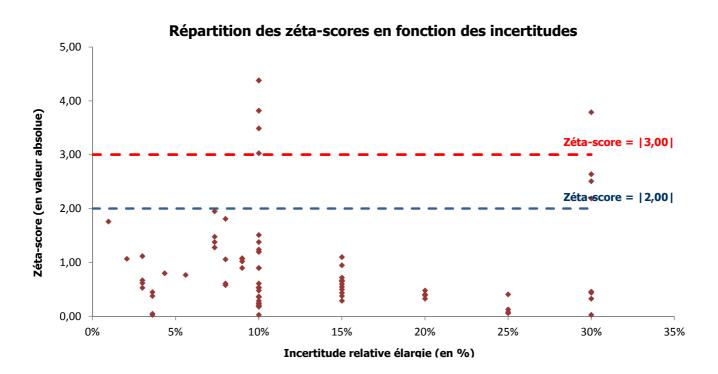
Module: EIL AQUAREF - Métaux sur eaux de surface

Paramètre : Pb (Lot 2)

nombre de laboratoires ayant rendu des résultats (hors LQ) :	22
% de laboratoires ayant rendu des incertitudes	92%
% d'incertitude sous-estimée :	13%
Incertitude médiane des laboratoires :	10%
80% des laboratoires ont rendu une incertitude inférieure ou égale à :	20%
Incertitude-type élargie de la profession :	12%
Incertitude-type sur la valeur de consensus u <sub>m</sub> (exprimée dans l'unité du paramètre):	0,0811

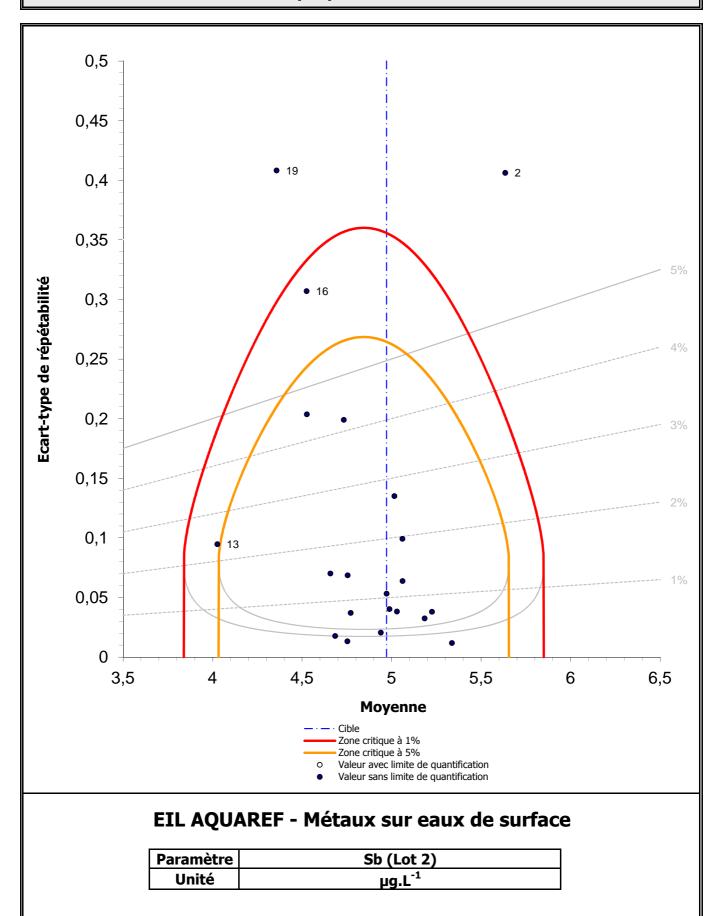


Incertitude relative élargie (en %)



	Flac	on C	Flac	on D	Fidélité	observée		
Code Laboratoire	Réplique 1	Réplique 2	Réplique 1	Réplique 2	Sr	Moyenne	z-score	Classement d'exactitude
1	4,976	4,986	4,909	5,015	0,0532	4,9715	+0,38	А
2	5,702	6,274	4,992	5,569	0,4062	5,6343	+2,38	С
3	4,660	4,580	4,650	5,040	0,1991	4,7325	-0,34	Α
4	4,760	4,819	4,775	4,730	0,0371	4,7710	-0,22	Α
5	4,960	5,230	4,940	4,930	0,1351	5,0150	+0,51	Α
6	5,156	5,130	4,916	5,041	0,0638	5,0608	+0,65	Α
7	5,321	5,332	5,336	5,357	0,0119	5,3365	+1,48	A*
8	4,743	4,718	4,845	4,710	0,0686	4,7540	-0,27	Α
9	4,736	4,717	4,627	4,657	0,0178	4,6843	-0,48	A*
10	4,760	4,751	4,737	4,762	0,0133	4,7525	-0,28	A*
11	4,930	5,000	4,990	5,030	0,0403	4,9875	+0,43	Α
12	4,412	4,706	4,352	4,634	0,2037	4,5260	-0,96	Α
13	3,874	4,038	4,049	4,144	0,0948	4,0263	-2,47	В
14	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	0,2912	0,5043	entre -14,62 et -11,60	LQ(C)
15	5,160	5,230	5,270	5,240	0,0381	5,2250	+1,15	Α
16	4,269	4,608	4,355	4,867	0,3070	4,5248	-0,97	В
17	4,990	5,140	4,990	5,120	0,0992	5,0600	+0,65	Α
18	-	-	-	-	-	-	-	-
19	4,132	4,420	4,056	4,820	0,4082	4,3570	-1,47	С
20	4,957	5,027	5,051	5,082	0,0383	5,0293	+0,56	Α
21	5,122	5,187	5,214	5,213	0,0325	5,1840	+1,02	Α
22	4,090	4,100	5,150	5,290	0,0702	4,6575	-0,56	Α
23	4,955	4,918	4,951	4,933	0,0206	4,9393	+0,29	A*
24	< 5,000	< 5,000	< 5,000	< 5,000	1,4487	2,4756	entre -14,62 et +0,47	LQ(C)

Paramètre	Sb (Lot 2)
Unité	μg.L <sup>-1</sup>



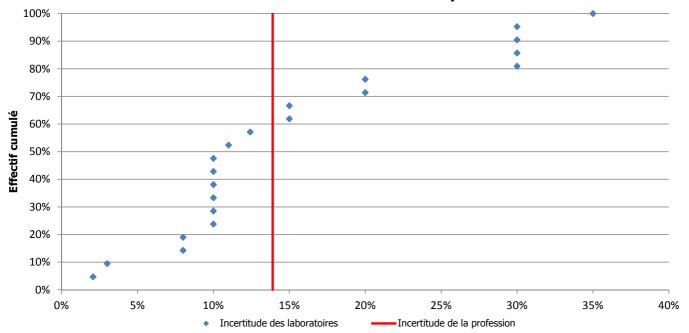
	Flacon C1	Flacon C2	Flacon D1	Flacon D2	Flacon C1	Flacon C2	Flacon D1	Flacon D2	Flacon C1	Flacon C2	Flacon D1	Flacon D2	
Code Laboratoire	Résultat en	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en µg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie		Incertitude relative élargie	zéta-score	zéta-score	zéta-score	zéta-score	z-score
1	4,976	4,986	4,909	5,015	11,0%	11,0%	11,0%	11,0%	+0,45	+0,49	+0,23	+0,58	+0,38
2	5,702	6,274	4,992	5,569	35,0%	35,0%	35,0%	35,0%	+0,86	+1,30	+0,17	+0,74	+2,38
3	4,660	4,580	4,650	5,040	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-0,73	-1,07	-0,77	+0,73	-0,34
4	4,760	4,819	4,775	4,730	3,0%	3,0%	3,0%	3,0%	-0,71	-0,21	-0,58	-0,97	-0,22
5	4,960	5,230	4,940	4,930	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	+0,15	+0,49	+0,13	+0,11	+0,51
6	5,156	5,130	4,916	5,041	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+1,13	+1,04	+0,27	+0,73	+0,65
7	5,321	5,332	5,336	5,357	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	+1,16	+1,19	+1,19	+1,24	+1,48
8	4,743	4,718	4,845	4,710	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-0,40	-0,50	0,00	-0,53	-0,27
9	4,736	4,717	4,627	4,657	12,4%	12,4%	12,4%	12,4%	-0,35	-0,41	-0,72	-0,62	-0,48
10	4,760	4,751	4,737	4,762	1,8%	2,1%	1,0%	3,4%	-0,81	-0,87	-1,10	-0,66	-0,28
11	4,930	5,000	4,990	5,030	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	+0,11	+0,21	+0,19	+0,24	+0,43
12	4,412	4,706	4,352	4,634	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,96
13	3,874	4,038	4,049	4,144	8,0%	8,0%	8,0%	8,0%	-5,34	-4,30	-4,24	-3,67	-2,47
14	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-	-	-	-	entre -14,62 et -11,60
15	5,160	5,230	5,270	5,240	-	-	-	-	-	-	=	-	+1,15
16	4,269	4,608	4,355	4,867	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	-0,89	-0,34	-0,74	+0,03	-0,97
17	4,990	5,140	4,990	5,120	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	+0,38	+0,74	+0,38	+0,70	+0,65
18	-	-	-	=	-	-	-	-	-	-	=	-	-
19	4,132	4,420	4,056	4,820	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-1,68	-0,94	-1,89	-0,05	-1,47
20	4,957	5,027	5,051	5,082	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+0,42	+0,68	+0,76	+0,88	+0,56
21	5,122	5,187	5,214	5,213	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	+0,53	+0,65	+0,70	+0,70	+1,02
22	4,090	4,100	5,150	5,290	8,0%	8,0%	8,0%	8,0%	-3,99	-3,93	+1,35	+1,92	-0,56
23	4,955	4,918	4,951	4,933	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+0,42	+0,28	+0,40	+0,33	+0,29
24	< 5,000	< 5,000	< 5,000	< 5,000	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	-	-	-	-	entre -14,62 et +0,47

Zéta-scores - Sb (Lot 2)

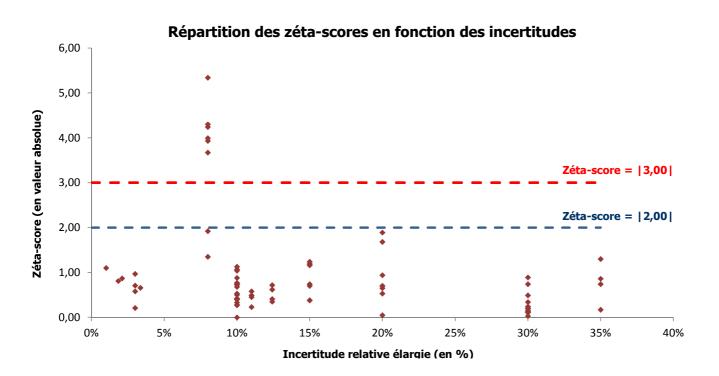
Module : EIL AQUAREF - Métaux sur eaux de surface

Paramètre : Sb (Lot 2)

nombre de laboratoires ayant rendu des résultats (hors LQ) :	21
% de laboratoires ayant rendu des incertitudes	91%
% d'incertitude sous-estimée :	8%
Incertitude médiane des laboratoires :	11%
80% des laboratoires ont rendu une incertitude inférieure ou égale à :	30%
Incertitude-type élargie de la profession :	14%
Incertitude-type sur la valeur de consensus u <sub>m</sub> (exprimée dans l'unité du paramètre):	0,0950

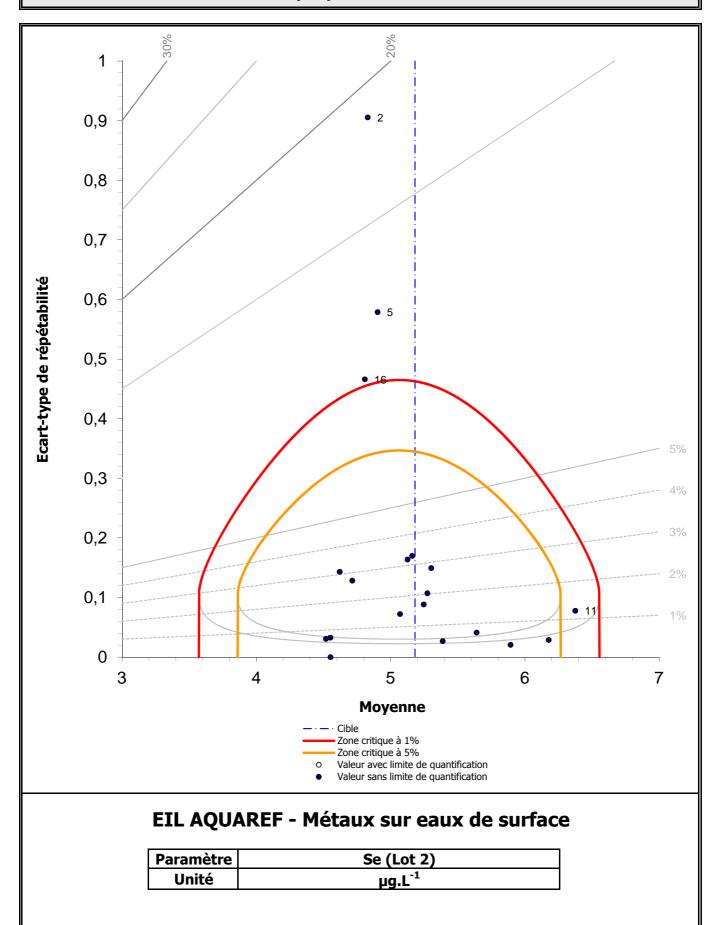


Incertitude relative élargie (en %)



	Flac	on C	Flac	on D	Fidélité	observée		
Code Laboratoire	Réplique 1	Réplique 2	Réplique 1	Réplique 2	Sr	Moyenne	z-score	Classement d'exactitude
1	-	-	-	-	-	-	-	-
2	5,403	3,924	4,472	5,517	0,9055	4,8290	-0,48	С
3	non détecté	non détecté	6,480	6,600	-	-	-	-
4	5,020	5,162	5,062	5,035	0,0723	5,0698	+0,01	Α
5	5,170	4,570	4,440	5,430	0,5788	4,9025	-0,33	С
6	5,374	5,336	5,439	5,401	0,0269	5,3875	+0,66	A*
7	6,180	6,216	6,178	6,133	0,0288	6,1768	+2,26	A*
8	5,151	5,164	5,496	5,282	0,1072	5,2733	+0,43	Α
9	4,605	4,835	4,651	4,765	0,1284	4,7140	-0,71	Α
10	4,604	4,548	4,448	4,473	0,0307	4,5183	-1,11	A*
11	6,390	6,500	6,360	6,250	0,0778	6,3750	+2,67	В
12	_	_	_	-	-	-	-	-
13	4,537	4,496	4,611	4,560	0,0327	4,5510	-1,04	A*
14	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	0,2867	0,5060	entre -10,30 et -8,27	LQ(C)
15	5,630	5,650	5,600	5,680	0,0412	5,6400	+1,17	Α
16	4,579	5,502	4,640	4,510	0,4661	4,8078	-0,52	С
17	5,170	4,940	5,390	5,140	0,1699	5,1600	+0,20	Α
18	4,782	5,065	4,339	4,295	0,1432	4,6203	-0,90	Α
19	4,673	4,673	4,431	4,431	0,0000	4,5520	-1,04	A*
20	5,226	5,243	5,346	5,170	0,0884	5,2463	+0,37	Α
21	5,195	4,987	5,286	5,033	0,1638	5,1253	+0,12	Α
22	5,630	5,620	6,140	6,180	0,0206	5,8925	+1,69	A*
23	5,283	5,305	5,161	5,459	0,1494	5,3020	+0,48	Α
24	< 10,000	< 10,000	< 10,000	< 10,000	2,8761	5,0197	entre -10,30 et +10,04	LQ(C)

Paramètre	Se (Lot 2)
Unité	μg.L <sup>-1</sup>



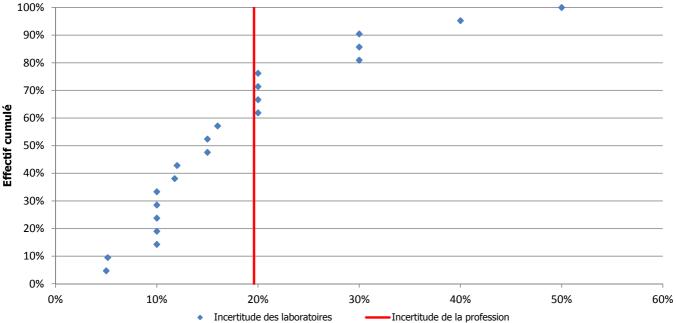
	Flacon C1	Flacon C2	Flacon D1	Flacon D2	Flacon C1	Flacon C2	Flacon D1	Flacon D2	Flacon C1	Flacon C2	Flacon D1	Flacon D2	
Code Laboratoire	Résultat en	Résultat en µg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en µg.L <sup>-1</sup>	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie		zéta-score	zéta-score	zéta-score	_	z-score
1	-	-	-	-	-	i	-	-	-	-	-	-	-
2	5,403	3,924	4,472	5,517	40,0%	40,0%	40,0%	40,0%	+0,31	-1,43	-0,65	+0,41	-0,48
3	non détecté	non détecté	6,480	6,600	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	-	-	+1,44	+1,53	-
4	5,020	5,162	5,062	5,035	5,0%	5,0%	5,0%	5,0%	-0,23	+0,50	-0,01	-0,15	+0,01
5	5,170	4,570	4,440	5,430	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	+0,13	-0,70	-0,91	+0,44	-0,33
6	5,374	5,336	5,439	5,401	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+1,01	+0,89	+1,21	+1,09	+0,66
7	6,180	6,216	6,178	6,133	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	+1,76	+1,80	+1,75	+1,69	+2,26
8	5,151	5,164	5,496	5,282	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	+0,21	+0,24	+0,99	+0,52	+0,43
9	4,605	4,835	4,651	4,765	11,8%	11,8%	11,8%	11,8%	-1,48	-0,71	-1,33	-0,94	-0,71
10	4,604	4,548	4,448	4,473	11,6%	1,4%	3,7%	3,9%	-1,50	-3,39	-3,62	-3,41	-1,11
11	6,390	6,500	6,360	6,250	16,0%	16,0%	16,0%	16,0%	+2,49	+2,65	+2,44	+2,27	+2,67
12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13	4,537	4,496	4,611	4,560	12,0%	12,0%	12,0%	12,0%	-1,70	-1,84	-1,44	-1,62	-1,04
14	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-	-	-	-	entre -10,30 et -8,27
15	5,630	5,650	5,600	5,680	-	-	-	-	-	-	-	-	+1,17
16	4,579	5,502	4,640	4,510	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	-0,69	+0,52	-0,60	-0,80	-0,52
17	5,170	4,940	5,390	5,140	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	+0,26	-0,31	+0,76	+0,18	+0,20
18	4,782	5,065	4,339	4,295	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-0,56	0,00	-1,58	-1,69	-0,90
19	4,673	4,673	4,431	4,431	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-1,41	-1,41	-2,37	-2,37	-1,04
20	5,226	5,243	5,346	5,170	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+0,54	+0,59	+0,92	+0,36	+0,37
21	5,195	4,987	5,286	5,033	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	+0,24	-0,15	+0,40	-0,06	+0,12
22	5,630	5,620	6,140	6,180	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	+0,97	+0,96	+1,70	+1,76	+1,69
23	5,283	5,305	5,161	5,459	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+0,72	+0,79	+0,33	+1,27	+0,48
24	< 10,000	< 10,000	< 10,000	< 10,000	50,0%	50,0%	50,0%	50,0%	-	-	-	-	entre -10,30 et +10,04

Zéta-scores - Se (Lot 2)

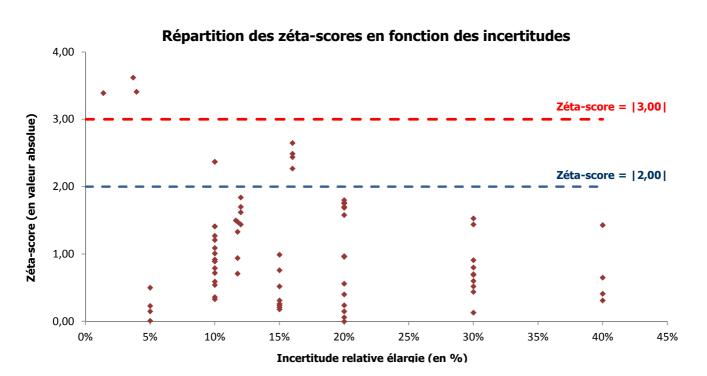
Module: EIL AQUAREF - Métaux sur eaux de surface

Paramètre : Se (Lot 2)

nombre de laboratoires ayant rendu des résultats (hors LQ) :	20
% de laboratoires ayant rendu des incertitudes	95%
% d'incertitude sous-estimée :	12%
Incertitude médiane des laboratoires :	15%
80% des laboratoires ont rendu une incertitude inférieure ou égale à :	30%
Incertitude-type élargie de la profession :	20%
Incertitude-type sur la valeur de consensus u <sub>m</sub> (exprimée dans l'unité du paramètre):	0,1491

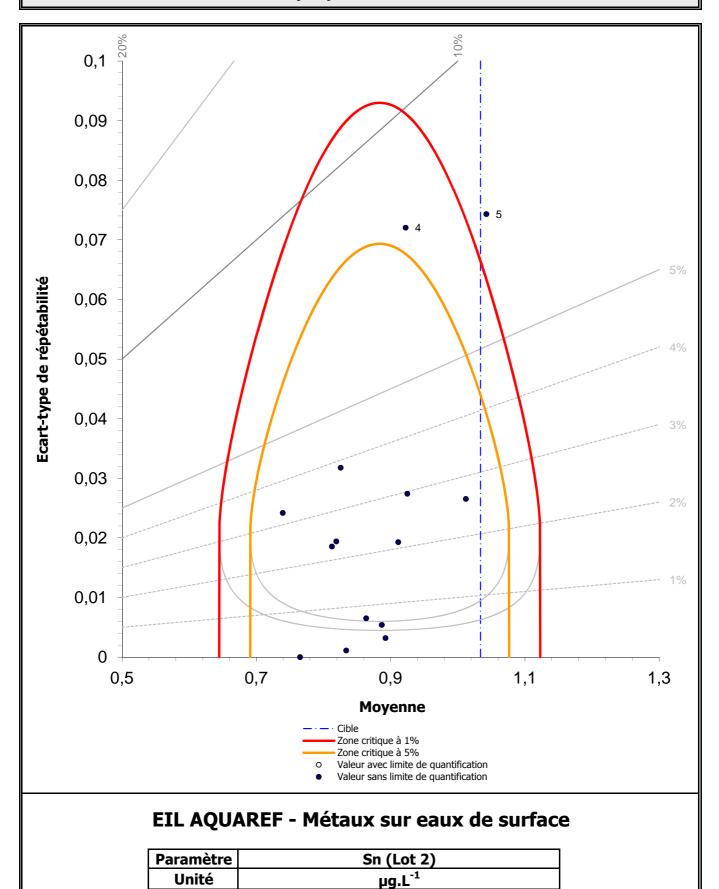


Incertitude relative élargie (en %)



	Flac	on C	Flac	on D	Fidélité	observée			
Code Laboratoire	Réplique 1	Réplique 2	Réplique 1	Réplique 2	Sr	Moyenne	z-score	Classement d'exactitude	
1	0,896	0,890	0,885	0,876	0,0054	0,8868	+0,04	A*	
2	-	-	-	-	-	-	-	-	
3	non détecté	non détecté	non détecté	non détecté	=	-	-	-	
4	0,900	1,034	0,851	0,904	0,0721	0,9223	+0,49	В	
5	1,010	1,060	1,120	0,980	0,0743	1,0425	+2,01	С	
6	0,942	0,909	0,907	0,887	0,0193	0,9113	+0,35	Α	
7	0,900	0,896	0,889	0,884	0,0032	0,8923	+0,11	A*	
8	0,816	0,799	0,834	0,801	0,0186	0,8125	-0,90	Α	
9	1,070	1,017	0,982	0,979	0,0265	1,0120	+1,63	Α	
10	0,864	0,857	0,861	0,872	0,0065	0,8635	-0,26	Α	
11	0,760	0,760	0,770	0,770	0,0000	0,7650	-1,51	A*	
12	-	-	-	-	=	-	-	-	
13	0,828	0,802	0,865	0,807	0,0318	0,8255	-0,74	Α	
14	< 10,000	< 10,000	< 10,000	< 10,000	2,8337	5,0174	entre -11,22 et +115,71	LQ(C)	
15	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	0,2832	0,4971	entre -11,22 et +1,48	LQ(C)	
16	-	-	-	-	-	-	-	-	
17	< 2,000	< 2,000	< 2,000	< 2,000	0,5732	1,0124	entre -11,22 et +14,17	LQ(C)	
18	0,844	0,878	1,010	0,967	0,0274	0,9248	+0,52	Α	
19	-	-	-	-	=	-	-	-	
20	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	0,2851	0,4992	entre -11,22 et +1,48	LQ(C)	
21	0,825	0,827	0,841	0,842	0,0011	0,8338	-0,63	A*	
22	0,759	0,713	0,750	0,735	0,0242	0,7393	-1,83	Α	
23	0,814	0,852	0,809	0,801	0,0194	0,8190	-0,82	Α	
24	< 11,000	< 11,000	< 11,000	< 11,000	3,1818	5,5596	entre -11,22 et +128,40	LQ(C)	

Paramètre	Sn (Lot 2)
Unité	μg.L <sup>-1</sup>



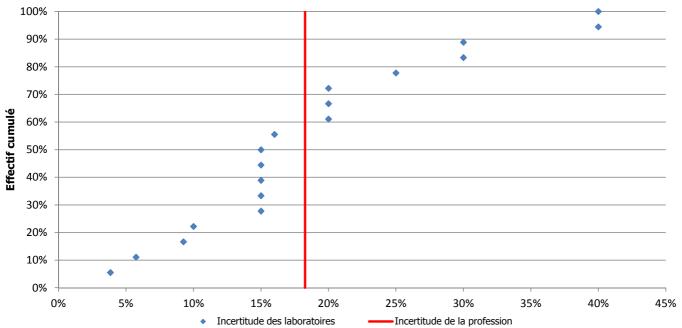
	Flacon C1	Flacon C2	Flacon D1	Flacon D2	Flacon C1	Flacon C2	Flacon D1	Flacon D2	Flacon C1	Flacon C2	Flacon D1	Flacon D2	
Code Laboratoire	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	_	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	zéta-score	zéta-score	zéta-score	zéta-score	z-score
1	0,896	0,890	0,885	0,876	9,0%	9,0%	10,0%	9,0%	+0,25	+0,13	+0,02	-0,16	+0,04
2	-	i	ı	ı	-	ı	i	-	-	i	ı	-	-
3	non détecté	non détecté	non détecté	non détecté	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-	-	-	-	-
4	0,900	1,034	0,851	0,904	16,0%	16,0%	16,0%	16,0%	+0,21	+1,72	-0,44	+0,26	+0,49
5	1,010	1,060	1,120	0,980	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	+0,82	+1,09	+1,39	+0,64	+2,01
6	0,942	0,909	0,907	0,887	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	+0,76	+0,34	+0,32	+0,04	+0,35
7	0,900	0,896	0,889	0,884	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	+0,22	+0,17	+0,07	0,00	+0,11
8	0,816	0,799	0,834	0,801	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	-1,00	-1,28	-0,72	-1,25	-0,90
9	1,070	1,017	0,982	0,979	5,7%	5,7%	5,7%	5,7%	+4,45	+3,27	+2,45	+2,38	+1,63
10	0,864	0,857	0,861	0,872	5,1%	1,0%	5,6%	3,7%	-0,55	-0,93	-0,61	-0,36	-0,26
11	0,760	0,760	0,770	0,770	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-1,53	-1,53	-1,39	-1,39	-1,51
12	-	1	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-
13	0,828	0,802	0,865	0,807	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	-0,82	-1,23	-0,26	-1,15	-0,74
14	< 10,000	< 10,000	< 10,000	< 10,000	-	ı	i	-	-	i	ı	-	entre -11,22 et +115,71
15	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	ı	ı	ı	-	-	ı	1	-	entre -11,22 et +1,48
16	-	ı	ı	ı	-	-	ı	-	-	ı	-	-	-
17	< 2,000	< 2,000	< 2,000	< 2,000	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	-	ı	1	-	entre -11,22 et +14,17
18	0,844	0,878	1,010	0,967	25,0%	25,0%	25,0%	25,0%	-0,36	-0,05	+0,98	+0,67	+0,52
19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
20	< 1,000	< 1,000	< 1,000	< 1,000	40,0%	40,0%	40,0%	40,0%	-	-	-	-	entre -11,22 et +1,48
21	0,825	0,827	0,841	0,842	40,0%	40,0%	40,0%	40,0%	-0,35	-0,34	-0,25	-0,24	-0,63
22	0,759	0,713	0,750	0,735	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-1,54	-2,22	-1,67	-1,89	-1,83
23	0,814	0,852	0,809	0,801	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-0,81	-0,35	-0,87	-0,97	-0,82
24	< 11,000	< 11,000	< 11,000	< 11,000	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	-	-	-	-	entre -11,22 et +128,40

Zéta-scores - Sn (Lot 2)

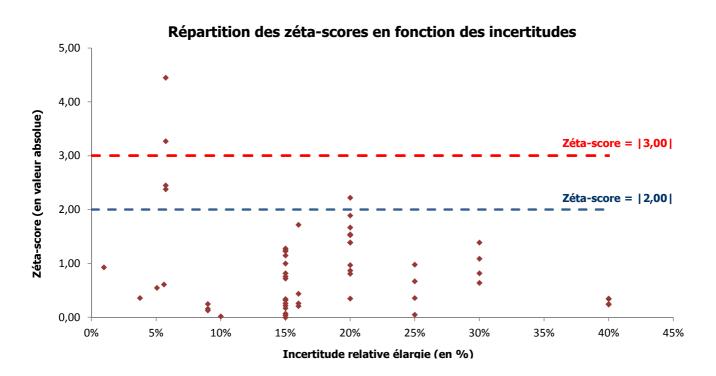
Module: EIL AQUAREF - Métaux sur eaux de surface

Paramètre : Sn (Lot 2)

nombre de laboratoires ayant rendu des résultats (hors LQ) :	14
% de laboratoires ayant rendu des incertitudes	95%
% d'incertitude sous-estimée :	9%
Incertitude médiane des laboratoires :	16%
80% des laboratoires ont rendu une incertitude inférieure ou égale à :	28%
Incertitude-type élargie de la profession :	18%
Incertitude-type sur la valeur de consensus u <sub>m</sub> (exprimée dans l'unité du paramètre):	0,0284

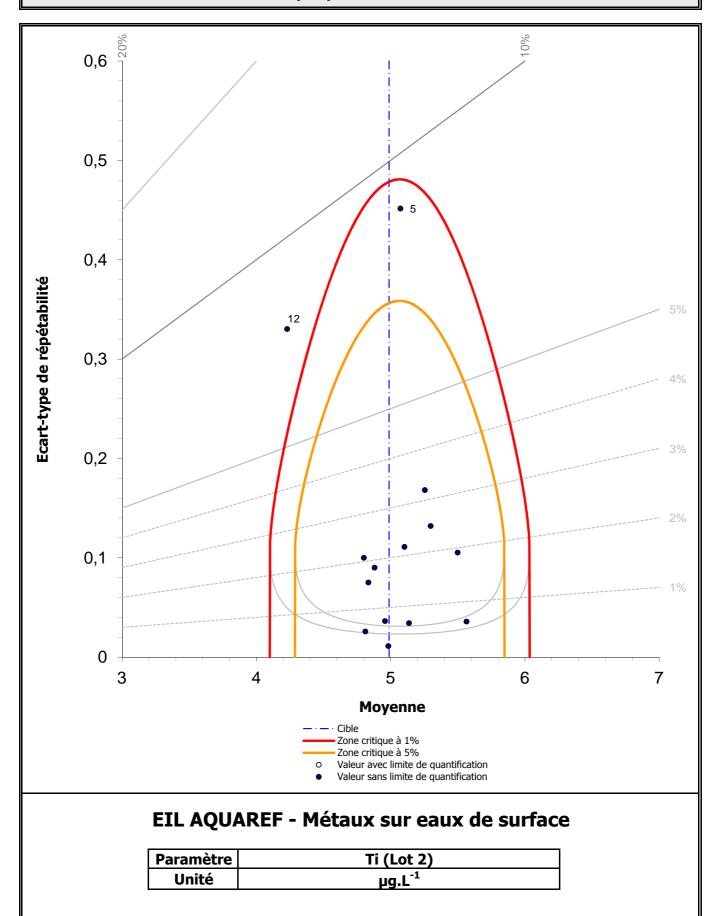


Incertitude relative élargie (en %)



	Flac	on C	Flac	on D	Fidélité	observée		
Code Laboratoire	Réplique 1	Réplique 2	Réplique 1	Réplique 2	Sr	Moyenne	z-score	Classement d'exactitude
1	-	-	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	_	-	-	-
3	4,700	4,700	5,000	4,800	0,1000	4,8000	-0,84	Α
4	4,829	4,793	4,830	4,793	0,0258	4,8113	-0,81	A*
5	4,840	4,137	5,373	5,940	0,4516	5,0725	+0,01	В
6	5,149	5,165	5,184	5,520	0,1682	5,2545	+0,59	Α
7	5,625	5,583	5,554	5,496	0,0358	5,5645	+1,56	A*
8	-	-	-	-	_	-	-	-
9	-	-	-	-	-	-	-	-
10	4,976	4,844	4,722	4,794	0,0752	4,8340	-0,73	Α
11	5,020	5,030	4,930	4,950	0,0112	4,9825	-0,27	A*
12	4,049	4,702	4,132	4,032	0,3303	4,2288	-2,63	С
13	-	-	-	-	_	-	-	-
14	-	-	-	-	-	-	-	-
15	< 5,000	< 5,000	< 5,000	< 5,000	1,4485	2,4762	entre -15,90 et -0,21	LQ(C)
16	-	-	-	-	_	-	-	-
17	5,050	5,080	5,030	5,250	0,1110	5,1025	+0,11	Α
18	5,618	5,441	5,525	5,411	0,1053	5,4988	+1,35	Α
19	-	-	-	-	-	-	-	-
20	5,169	5,109	5,117	5,150	0,0342	5,1363	+0,21	Α
21	4,943	4,984	4,922	4,982	0,0363	4,9578	-0,35	Α
22	5,010	4,770	5,650	5,760	0,1320	5,2975	+0,72	Α
23	4,833	4,970	4,917	4,800	0,0901	4,8800	-0,59	Α
24	< 5,000	< 5,000	< 5,000	< 5,000	1,4758	2,5556	entre -15,90 et -0,21	LQ(C)

Paramètre	Ti (Lot 2)
Unité	μg.L <sup>-1</sup>



	Flacon C1	Flacon C2	Flacon D1	Flacon D2	Flacon C1	Flacon C2	Flacon D1	Flacon D2	Flacon C1	Flacon C2	Flacon D1	Flacon D2	1
Code Laboratoire	Résultat en	Résultat en µg.L <sup>-1</sup>	Résultat en	Résultat en µg.L <sup>-1</sup>	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie		Incertitude relative élargie	zéta-score	zéta-score	zéta-score	zéta-score	z-score
1	-	-	-	ı	-	-	1	-	_	1	_	-	-
2	-	-	-	ı	-	-	ı	-	-	ı	-	-	-
3	4,700	4,700	5,000	4,800	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-1,42	-1,42	-0,25	-1,01	-0,84
4	4,829	4,793	4,830	4,793	6,0%	6,0%	6,0%	6,0%	-1,31	-1,52	-1,31	-1,52	-0,81
5	4,840	4,137	5,373	5,940	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	-0,31	-1,48	+0,37	+0,97	+0,01
6	5,149	5,165	5,184	5,520	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+0,29	+0,35	+0,41	+1,52	+0,59
7	5,625	5,583	5,554	5,496	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	+1,28	+1,19	+1,13	+1,00	+1,56
8	1	-	-	1	-	-	ī	-	-	1	-	1	-
9	-	-	-	-	-	-	i	-	-	ı	-	-	-
10	4,976	4,844	4,722	4,794	9,3%	6,0%	7,0%	11,9%	-0,36	-1,22	-1,74	-0,90	-0,73
11	5,020	5,030	4,930	4,950	25,0%	25,0%	25,0%	25,0%	-0,08	-0,06	-0,22	-0,19	-0,27
12	4,049	4,702	4,132	4,032	-	-	ı	-	-	ı	-	-	-2,63
13	1	-	-	1	-	-	ī	-	-	1	-	1	-
14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	< 5,000	< 5,000	< 5,000	< 5,000		-	-	-	-	-	-	-	entre -15,90 et -0,21
16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17	5,050	5,080	5,030	5,250	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	-0,02	+0,02	-0,05	+0,23	+0,11
18	5,618	5,441	5,525	5,411	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+1,82	+1,27	+1,54	+1,17	+1,35
19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	5,169	5,109	5,117	5,150	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+0,36	+0,15	+0,18	+0,29	+0,21
21	4,943	4,984	4,922	4,982	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-0,25	-0,16	-0,29	-0,17	-0,35
22	5,010	4,770	5,650	5,760	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-0,11	-0,61	+1,01	+1,18	+0,72
23	4,833	4,970	4,917	4,800	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-0,88	-0,36	-0,56	-1,01	-0,59
24	< 5,000	< 5,000	< 5,000	< 5,000	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-	=	-	-	entre -15,90 et -0,21

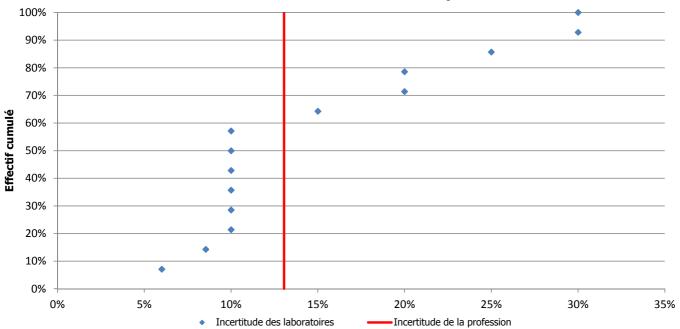
## Zéta-scores - Ti (Lot 2)

Module: EIL AQUAREF - Métaux sur eaux de surface

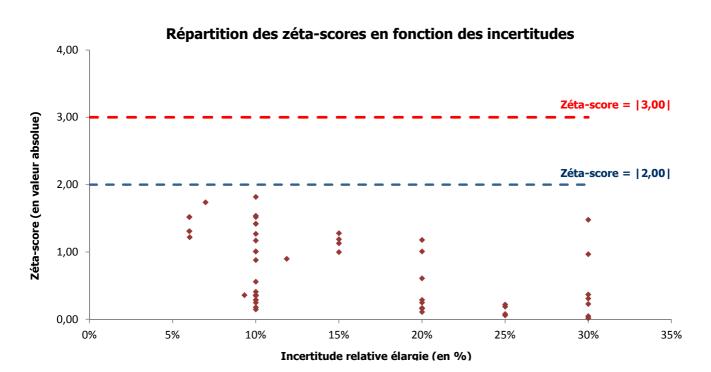
Paramètre : Ti (Lot 2)

nombre de laboratoires ayant rendu des résultats (hors LQ) :	14
% de laboratoires ayant rendu des incertitudes	88%
% d'incertitude sous-estimée :	0%
Incertitude médiane des laboratoires :	10%
80% des laboratoires ont rendu une incertitude inférieure ou égale à :	22%
Incertitude-type élargie de la profession :	13%
Incertitude-type sur la valeur de consensus u <sub>m</sub> (exprimée dans l'unité du paramètre):	0,1105



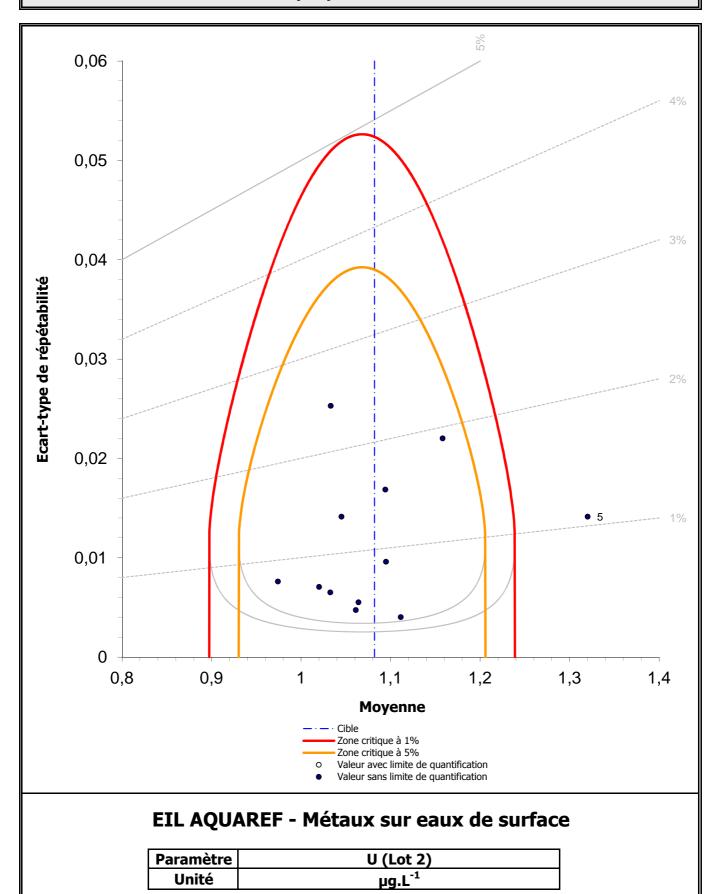


Incertitude relative élargie (en %)



	Flac	on C	Flac	on D	Fidélité	observée		
Code Laboratoire	Réplique 1	Réplique 2	Réplique 1	Réplique 2	Sr	Moyenne	z-score	Classement d'exactitude
1	1,116	1,117	1,110	1,102	0,0040	1,1113	+0,77	Α
2	-	-	-	-	ı	-	-	-
3	-	-	-	-	ı	-	-	-
4	1,010	1,058	1,024	1,040	0,0253	1,0330	-0,62	Α
5	1,320	1,340	1,300	1,320	0,0141	1,3200	+4,47	C
6	1,079	1,086	1,122	1,089	0,0169	1,0940	+0,46	Α
7	1,058	1,067	1,061	1,058	0,0047	1,0610	-0,13	Α
8	-	-	-	-	ı	-	-	-
9	1,143	1,187	1,150	1,152	0,0220	1,1580	+1,60	Α
10	1,027	1,028	1,031	1,044	0,0065	1,0325	-0,63	Α
11	1,030	1,020	1,010	1,020	0,0071	1,0200	-0,86	Α
12	-	-	-	-	-	-	-	-
13	-	-	-	-	1	-	-	-
14	-	-	-	-	-	-	-	-
15	-	-	-	-	-	-	-	-
16	-	-	-	-	ı	-	-	-
17	0,978	0,972	0,980	0,966	0,0076	0,9740	-1,67	Α
18	-	-	-	-	ı	-	-	-
19	-	-	-	-	-	-	-	-
20	-	-	-	-	-	-	-	-
21	1,095	1,083	1,108	1,093	0,0096	1,0948	+0,47	Α
22	1,060	1,040	1,050	1,030	0,0141	1,0450	-0,41	Α
23	1,063	1,064	1,059	1,070	0,0055	1,0640	-0,07	Α
24	_	-	-	-	-	-	-	-

Paramètre	U (Lot 2)
Unité	μg.L <sup>-1</sup>



	Flacon C1	Flacon C2	Flacon D1	Flacon D2	Flacon C1	Flacon C2	Flacon D1	Flacon D2	Flacon C1	Flacon C2	Flacon D1	Flacon D2	
Code Laboratoire	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	zéta-score	zéta-score	zéta-score	zéta-score	z-score
1	1,116	1,117	1,110	1,102	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+0,80	+0,82	+0,70	+0,57	+0,77
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	1,010	1,058	1,024	1,040	4,0%	4,0%	4,0%	4,0%	-1,98	-0,34	-1,50	-0,95	-0,62
5	1,320	1,340	1,300	1,320	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	+1,26	+1,35	+1,18	+1,26	+4,47
6	1,079	1,086	1,122	1,089	5,0%	5,0%	5,0%	5,0%	+0,32	+0,52	+1,53	+0,60	+0,46
7	1,058	1,067	1,061	1,058	-	i	ı	-	ı	-	-	ı	-0,13
8	-	-	-	-	-	ı	ı	-	ı	-	-	1	-
9	1,143	1,187	1,150	1,152	5,0%	5,0%	5,0%	5,0%	+2,10	+3,26	+2,29	+2,34	+1,60
10	1,027	1,028	1,031	1,044	2,6%	1,6%	4,4%	1,2%	-1,65	-1,77	-1,20	-1,09	-0,63
11	1,030	1,020	1,010	1,020	25,0%	25,0%	25,0%	25,0%	-0,29	-0,37	-0,45	-0,37	-0,86
12	-	-	-	-	-	ı	ı	-	ı	-	-	-	-
13	-	-	-	-	-	ı	ı	-	ı	-	-	1	-
14	-	-	-	-	-	ı	-	-	-	-	-	-	-
15	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-
16	-	-	-	-	-	ı	-	-	-	-	-	-	-
17	0,978	0,972	0,980	0,966	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	-1,18	-1,27	-1,15	-1,35	-1,67
18	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-
19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	_	-
21	1,095	1,083	1,108	1,093	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	+0,24	+0,13	+0,35	+0,22	+0,47
22	1,060	1,040	1,050	1,030	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-0,08	-0,27	-0,17	-0,36	-0,41
23	1,063	1,064	1,059	1,070	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-0,09	-0,07	-0,16	+0,03	-0,07
24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

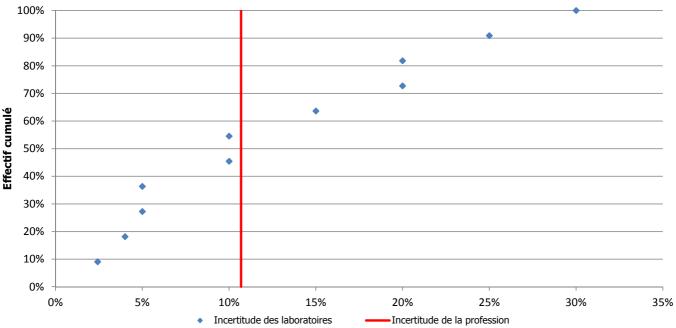
## Zéta-scores - U (Lot 2)

Module: EIL AQUAREF - Métaux sur eaux de surface

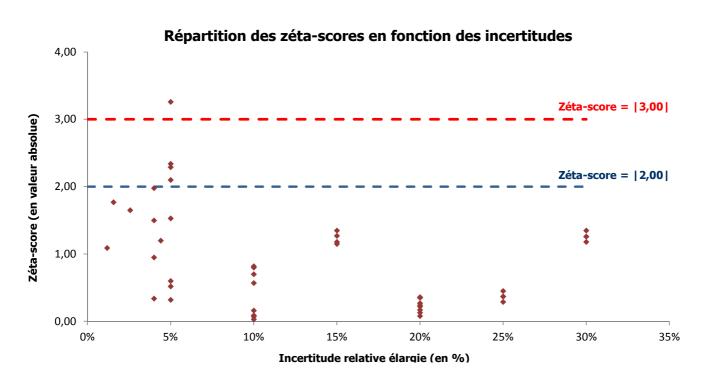
Paramètre : U (Lot 2)

nombre de laboratoires ayant rendu des résultats (hors LQ) :	12
% de laboratoires ayant rendu des incertitudes	92%
% d'incertitude sous-estimée :	9%
Incertitude médiane des laboratoires :	10%
80% des laboratoires ont rendu une incertitude inférieure ou égale à :	20%
Incertitude-type élargie de la profession :	11%
Incertitude-type sur la valeur de consensus u <sub>m</sub> (exprimée dans l'unité du paramètre):	0,0212



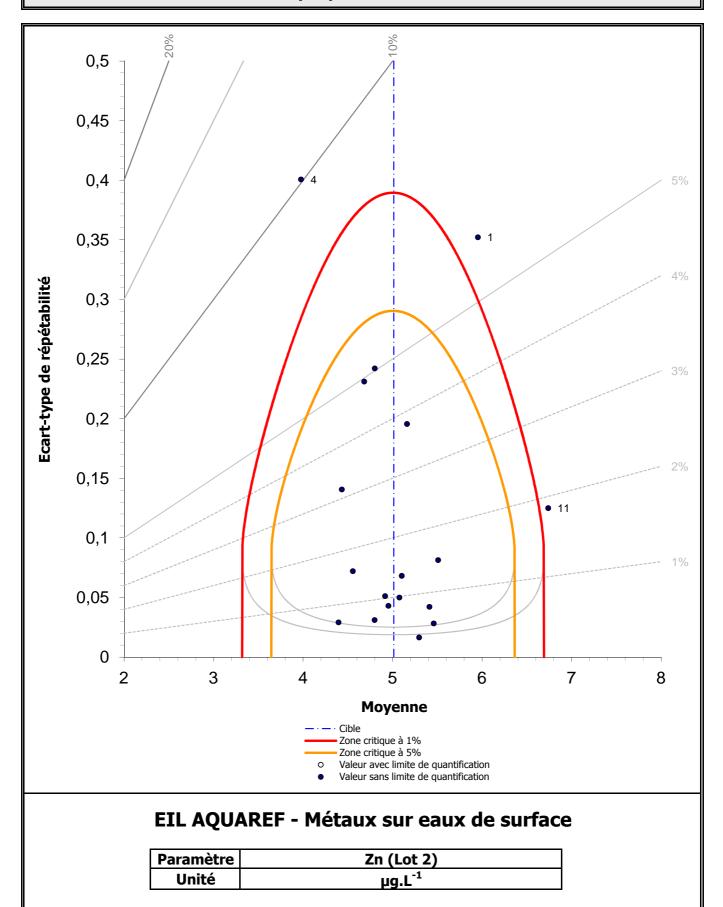


Incertitude relative élargie (en %)



	Flac	on C	Flac	on D	Fidélité	observée		
Code Laboratoire	Réplique 1	Réplique 2	Réplique 1	Réplique 2	Sr	Moyenne	z-score	Classement d'exactitude
1	5,827	6,140	5,605	6,236	0,3522	5,9520	+1,70	С
2	4,425	4,638	5,286	4,851	0,2422	4,8000	-0,37	Α
3	5,000	5,100	5,100	5,100	0,0500	5,0750	+0,13	Α
4	4,290	3,696	4,228	3,690	0,4007	3,9760	-1,85	С
5	5,330	5,120	5,260	4,930	0,1956	5,1600	+0,28	Α
6	5,361	5,353	5,422	5,506	0,0422	5,4105	+0,73	Α
7	5,515	5,474	5,442	5,403	0,0283	5,4585	+0,82	Α
8	5,072	4,941	5,215	5,177	0,0682	5,1013	+0,17	Α
9	4,981	5,035	4,863	4,930	0,0430	4,9523	-0,10	Α
10	4,510	4,630	4,500	4,580	0,0721	4,5550	-0,81	Α
11	6,600	6,800	6,700	6,850	0,1250	6,7375	+3,12	С
12	-	-	-	-	-	-	-	-
13	8,566	8,741	8,648	8,459	0,1288	8,6035	+6,48	С
14	< 10,000	< 10,000	< 10,000	< 10,000	2,9115	5,0295	entre -9,01 et +8,99	LQ(C)
15	< 10,000	< 10,000	< 10,000	< 10,000	2,8867	4,9618	entre -9,01 et +8,99	LQ(C)
16	4,350	4,400	4,430	4,400	0,0292	4,3950	-1,10	A
17	4,507	4,850	4,840	4,530	0,2312	4,6818	-0,58	Α
18	< 5,725	< 5,725	7,132	8,363	1,3130	5,2639	entre -2,04 et +3,12	LQ(C)
19	4,630	4,350	4,387	4,360	0,1406	4,4318	-1,03	A
20	4,927	4,882	4,880	4,972	0,0512	4,9153	-0,16	Α
21	4,652	4,696	4,900	4,944	0,0311	4,7980	-0,37	Α
22	5,400	5,370	5,710	5,550	0,0814	5,5075	+0,90	Α
23	5,289	5,256	5,318	5,319	0,0165	5,2955	+0,52	A*
24	< 5,000	< 5,000	< 5,000	< 5,000	1,4163	2,4851	entre -9,01 et -0,01	LQ(C)

Paramètre	Zn (Lot 2)
Unité	μg.L <sup>-1</sup>



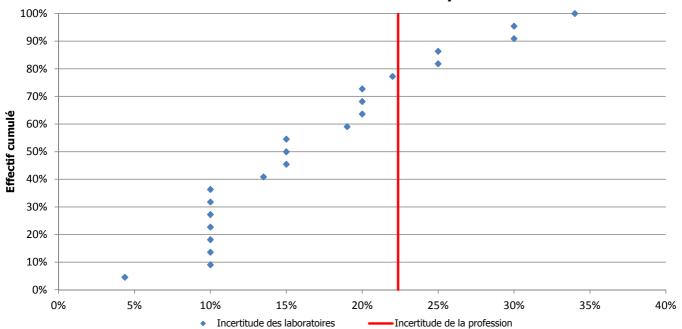
	Flacon C1	Flacon C2	Flacon D1	Flacon D2	Flacon C1	Flacon C2	Flacon D1	Flacon D2	Flacon C1	Flacon C2	Flacon D1	Flacon D2	
Code Laboratoire	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>	Résultat en μg.L <sup>-1</sup>			Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	Incertitude relative élargie	zéta-score	_	zéta-score	_	z-score
1	5,827	6,140	5,605	6,236	14,0%	13,0%	14,0%	13,0%	+1,86	+2,62	+1,41	+2,80	+1,70
2	4,425	4,638	5,286	4,851	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	-1,56	-0,95	+0,65	-0,38	-0,37
3	5,000	5,100	5,100	5,100	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-0,02	+0,31	+0,31	+0,31	+0,13
4	4,290	3,696	4,228	3,690	19,0%	19,0%	19,0%	19,0%	-1,62	-3,36	-1,78	-3,38	-1,85
5	5,330	5,120	5,260	4,930	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	+0,40	+0,15	+0,32	-0,10	+0,28
6	5,361	5,353	5,422	5,506	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+1,12	+1,10	+1,31	+1,55	+0,73
7	5,515	5,474	5,442	5,403	25,0%	25,0%	25,0%	25,0%	+0,72	+0,67	+0,62	+0,57	+0,82
8	5,072	4,941	5,215	5,177	15,0%	15,0%	15,0%	15,0%	+0,16	-0,16	+0,49	+0,41	+0,17
9	4,981	5,035	4,863	4,930	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-0,08	+0,10	-0,48	-0,25	-0,10
10	4,510	4,630	4,500	4,580	4,0%	3,5%	5,7%	4,2%	-2,59	-2,00	-2,39	-2,19	-0,81
11	6,600	6,800	6,700	6,850	34,0%	34,0%	34,0%	34,0%	+1,41	+1,54	+1,47	+1,57	+3,12
12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13	8,566	8,741	8,648	8,459	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+7,74	+7,98	+7,85	+7,59	+6,48
14	< 10,000	< 10,000	< 10,000	< 10,000	22,0%	22,0%	22,0%	22,0%	-	-	-	-	entre -9,01 et +8,99
15	< 10,000	< 10,000	< 10,000	< 10,000	-	-	-	-	-	-	-	-	entre -9,01 et +8,99
16	4,350	4,400	4,430	4,400	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-1,40	-1,28	-1,21	-1,28	-1,10
17	4,507	4,850	4,840	4,530	30,0%	30,0%	30,0%	30,0%	-0,71	-0,21	-0,22	-0,68	-0,58
18	< 5,725	< 5,725	7,132	8,363	-	-	15,0%	15,0%	-	-	+3,79	+5,17	entre -2,04 et +3,12
19	4,630	4,350	4,387	4,360	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-1,31	-2,38	-2,23	-2,34	-1,03
20	4,927	4,882	4,880	4,972	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-0,26	-0,41	-0,42	-0,11	-0,16
21	4,652	4,696	4,900	4,944	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	-0,71	-0,62	-0,20	-0,12	-0,37
22	5,400	5,370	5,710	5,550	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	+0,70	+0,65	+1,18	+0,94	+0,90
23	5,289	5,256	5,318	5,319	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	+0,91	+0,80	+0,99	+1,00	+0,52
24	< 5,000	< 5,000	< 5,000	< 5,000	25,0%	25,0%	25,0%	25,0%	-	-	_	-	entre -9,01 et -0,01

Zéta-scores - Zn (Lot 2)

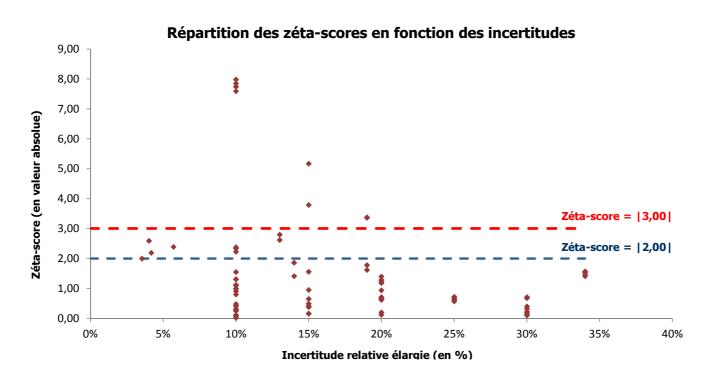
Module: EIL AQUAREF - Métaux sur eaux de surface

Paramètre : Zn (Lot 2)

nombre de laboratoires ayant rendu des résultats (hors LQ) :	20
% de laboratoires ayant rendu des incertitudes	96%
% d'incertitude sous-estimée :	21%
Incertitude médiane des laboratoires :	15%
80% des laboratoires ont rendu une incertitude inférieure ou égale à :	24%
Incertitude-type élargie de la profession :	22%
Incertitude-type sur la valeur de consensus u <sub>m</sub> (exprimée dans l'unité du paramètre):	0,1684



Incertitude relative élargie (en %)





#### Centre scientifique et technique **Direction des Laboratoires**

3, avenue Claude-Guillemin