

## Essais interlaboratoires sur les substances prioritaires de la Directive Cadre Eau

**Campagne 2010 : « Hydrocarbures Aromatiques  
Polycycliques »**

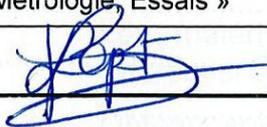
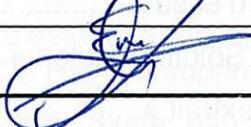
### Rapport d'essais final Partie 1

Le 12 avril 2011

*Bénédicte Lepot*

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

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

	Rédaction	Vérification	Approbation
<b>NOM</b>	Bénédicte Lepot	Eva Leoz	Nicolas ALSAC
<b>Qualité</b>	Coordonnateur de l'EIL Unité « Chimie, Métrologie, Essais »	Responsable de l'unité « Chimie, Métrologie, Essais »	Responsable du pôle « Caractérisation de l'environnement
<b>Visa</b>			

DRC-11-112048-02439A

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

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

**TABLE DES MATIÈRES**

**GLOSSAIRE .....3**

**DEFINITION .....4**

**DOCUMENTS DE REFERENCE .....5**

**1. CLIENTS.....6**

**2. ORGANISATION DES ESSAIS INTERLABORATOIRES « EAU » SUR LES SUBSTANCES DE LA DCE .....6**

**3. PRESENTATION DU RAPPORT .....7**

**4. INTRODUCTION .....8**

**5. PROGRAMME DE L'EIL ORGANISE EN 2010 .....9**

**6. PARTICIPANTS A L'ESSAI ..... 10**

**7. DESCRIPTION DES MATERIAUX D'ESSAI..... 11**

7.1 Description et consignes ..... 11

7.2 Suivi des expéditions..... 13

**8. HOMOGENEITE ET STABILITE DES ECHANTILLONS..... 14**

8.1 Homogénéité des matériaux ..... 14

8.2 Stabilité des matériaux d'essai..... 14

**9. RESULTATS DE L'EIL EAU SUR LA FAMILLE HAP ..... 16**

9.1 Exploitation des données de contrôle qualité ..... 16

9.1.1 Eau exempte de HAP [10/112048 H]..... 16

9.1.2 Point de contrôle [10/112048 I et 10/112048 J] ..... 18

9.2 Exploitation des données des matériaux d'essai.....23

9.2.1 Généralités ..... 23

9.2.2 Présentation des résultats ..... 24

9.2.3 Matériau d'essai « Solution étalon » [10/112048 A]..... 25

9.2.4 Matériau d'essai «Extrait » [10/112048 B et C]..... 33

9.2.5 Matériau d'essai « Eau naturelle 1 »[10/112048 D et E]..... 37

9.2.6 Matériau d'essai « Eau naturelle 2 »[10/112048 F et G]..... 42

9.3 Conclusion .....47

**GLOSSAIRE**

---

<b>EIL</b>	<p>Un essai interlaboratoires est une opération technique qui consiste à déterminer la concentration d'un échantillon, selon un mode opératoire spécifié au moyen de comparaisons entre différents laboratoires.</p> <p>Cette comparaison implique plusieurs laboratoires. Elle est définie et mise en œuvre pour permettre aux laboratoires d'évaluer et de démontrer leurs performances dans des secteurs déterminés d'essais, d'étalonnages ou de mesurages.</p> <p>NOTE : Deux termes peuvent être utilisés : « essais interlaboratoires » ou « essais d'intercomparaison »</p>
<b>OCIL</b>	Organisateur de comparaisons interlaboratoires
<b>ONEMA</b>	Office National de l'Eau et des Milieux Aquatiques
<b>MRC</b>	Matériau de référence certifié
<b>LQ</b>	Limite de quantification
<b>Valeur assignée</b>	<p>Valeur attribuée à une grandeur particulière et reconnue, parfois par convention, comme ayant une incertitude appropriée à un usage donné (NF ISO 13528).</p> <p>NOTE : Dans le cas des essais interlaboratoires analytiques eau sur les HAP, la valeur assignée correspond à la concentration moyenne calculée par méthode robuste d'analyse statistique des données pour les matériaux d'essais préparés par l'INERIS (Extrait, Eau naturelle 1 et eau naturelle 2) et correspond à la moyenne de référence fournie par le certificat pour la solution étalon.</p>
<b>DCE</b>	Directive Cadre sur l'Eau
<b>SDP</b>	Substance Dangereuse Prioritaire
<b>Matrice</b>	Elément naturel, élément physique ainsi que l'ensemble de ses constituants autres que l'espèce à analyser dans lequel la substance objet de l'essai interlaboratoires est placée.
<b>Solution de dopage</b>	Solution de concentration connue en substance(s) dissoute(s) dans un solvant
<b>Matériau d'essai</b>	<p>Matrice d'intérêt contenant l'élément objet de l'essai interlaboratoires, éventuellement ajouté à l'aide d'une solution de dopage.</p> <p>Les matériaux d'essais sont également appelés, dans le référentiel LAB-CIL REF 02, support de comparaison.</p>
<b>Extrait</b>	Obtenu soit à partir d'une eau extraite, soit à partir d'un solvant dopé par l'ensemble des substances à rechercher
<b>HAP</b>	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

## DEFINITION

---

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

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

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

Moyenne population : Moyenne des moyennes des mesures

Ecart type population : Ecart type des moyennes des mesures

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

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

Nombre de décimales : nombre imposé dans le formulaire de consignes

$S_L$  : Ecart type interlaboratoire

$S_R$  : écart type de reproductibilité

$S_r$  : écart type de répétabilité

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

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

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

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

$IC_R$  : intervalle de confiance de reproductibilité

$IC_r$  : intervalle de confiance de répétabilité

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

$\sigma$  : écart-type robuste pour l'évaluation de l'aptitude (prescrit, perçu ou  $s^*$  : écart-type robuste pour l'évaluation de l'aptitude obtenu par l'algorithme A)

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

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

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

**DOCUMENTS DE REFERENCE**

---

**LAB-CIL REF 02** Organismes de comparaisons interlaboratoires – Exigences pour l'accréditation - Révision 02 – Septembre 2007.

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

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

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

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

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

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

**1. CLIENTS**

Office National de l'Eau et des Milieux Aquatiques  
 Direction Générale  
 « Le Nadar » Hall C5  
 Square Félix Nadar  
 94300 VINCENNES

Laboratoires ayant participé à l'essai interlaboratoires.

**2. ORGANISATION DES ESSAIS INTERLABORATOIRES  
« EAU » SUR LES SUBSTANCES DE LA DCE**

Les essais interlaboratoires (EIL) ont été organisés et mis en œuvre par le personnel habilité cité au Tableau 1.

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

	<b>Prénom et Nom</b>	<b>Fonction OCIL</b>
INERIS Parc technologique Alata 60550 Verneuil-en- Halatte ☎ 03.44.55.66.77 ☒ 03.44.55.66.99	Eva LEOZ	Pilote des EIL
	Bénédicte LEPOT	Coordonnateur de l'essai
	Jean-Pierre BLANQUET	Préparateur des matériaux d'essai
	José GUARNERI	Gestion du site internet Conception de l'outil de traitement statistique

### **3. PRESENTATION DU RAPPORT**

Le rapport est identifié par un numéro unique DRC-11-112048-02439A, inscrit sur toutes les pages y compris les annexes. Le numéro de la page et le nombre total de pages sont indiqués à chaque page (les annexes sont paginées indépendamment).

Le rapport est scindé en deux documents pour en faciliter la lecture : le corps du rapport dans la partie 1, et les annexes associées dans la partie 2. En effet, les résultats et les commentaires relatifs à leur exploitation et à leur interprétation, font référence aux tableaux et graphes des annexes, et il est plus aisé de les lire avec ces annexes en vis-à-vis.

Ce rapport complète le rapport référencé DRC-11-112048-00963A diffusé courant février 2011 et accessible sur le site <http://www.ineris.fr/eil/>. Pour mémoire, ce premier rapport rassemble les résultats bruts de l'ensemble des participants, la moyenne, l'écart type et le coefficient de variation de répétabilité ( $CV_R$ ) de chaque participant, pour chaque paramètre et chaque matériau d'essai ainsi que l'exploitation du formulaire complémentaire.

#### **4. INTRODUCTION**

L'INERIS est mandaté par l'ONEMA pour organiser des essais interlaboratoires dans le domaine de la surveillance des eaux.

Ces essais « eau » sont gratuits et ouverts à tout laboratoire, organisme français ou européen réalisant des mesures dans le domaine de l'eau et/ou contribuant à la surveillance des milieux dans le cadre de la Directive Cadre sur l'Eau.

L'état des lieux réalisé en 2009 sur les masses d'eau pour les 41 substances de la Directive Cadre Eau, les enquêtes réalisées auprès des différents prestataires des agences de l'eau et les difficultés observées dans les laboratoires par le biais des EIL, conduisent l'INERIS à organiser un nouvel essai interlaboratoires sur les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques problématiques (HAP) en 2010.

L'essai interlaboratoires "HAP-DCE Compatible" organisé par INERIS dans le domaine des eaux a pour objectif d'établir la performance des laboratoires participants. Les participants pourront situer la justesse de leurs résultats par rapport aux valeurs de référence (valeurs assignées) et évaluer leur répétabilité.

Il est destiné également à :

- connaître les pratiques mises en œuvre au sein des laboratoires français et européens lors de l'analyse des HAP dans les eaux naturelles ;
- progresser dans l'obtention d'une comparabilité satisfaisante des résultats issus des différents laboratoires chargés de la surveillance de la pollution du milieu aquatique sur le plan français ;
- améliorer la qualité des analyses en particulier pour les HAP dans les eaux.

## 5. PROGRAMME DE L'EIL ORGANISE EN 2010

En novembre 2010, l'essai interlaboratoires analytique dans le domaine de l'eau, a porté sur les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). Les substances concernées étaient : anthracène, benzo[k]fluoranthène, benzo[b]fluoranthène, benzo[a]pyrène, dibenzo[ah]anthracène, benzo[ghi]pérylène, indéno[1,2,3-cd]pyrène, fluoranthène, Benzo[j]fluoranthène, pérylène, naphthalène.

Le benzo[j]fluoranthène a été volontairement rajouté afin de vérifier si les laboratoires mettant en œuvre la technique de spectrométrie de masse parviennent à séparer le benzo[j]fluoranthène du benzo[b]fluoranthène et du benzo[k]fluoranthène.

Le programme annuel pour les essais interlaboratoires analytiques « Eau » (IM-1540AB\_EILS\_PROG\_ANNUEL « EIL-Année2010-Eaux-HAP-DCE-Compatible ») a été élaboré en concertation avec le groupe consultatif. Ce groupe est constitué *a minima* d'experts techniques compétents sur la matrice Eau, les HAP, les méthodes d'analyse, et d'un expert ayant des compétences reconnues en terme de traitement statistiques des données. Ce groupe est défini dans le compte-rendu plan de campagne (IM-1550).

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

L'organisation générale de l'essai interlaboratoires et les différents traitements statistiques sont présentés en **annexe 1**.

## 6. PARTICIPANTS A L'ESSAI

30 laboratoires ont participé à cet essai.

Les résultats, les équipements utilisés par les participants, les méthodologies appliquées et les résultats relatifs aux essais sont présentés de façon anonyme, en utilisant le numéro d'identification confidentiel qui leur a été attribué lors de leur inscription à l'essai.

## 7. DESCRIPTION DES MATERIAUX D'ESSAI

### 7.1 DESCRIPTION ET CONSIGNES

Les participants inscrits à l'essai interlaboratoires ont reçu plusieurs solutions destinées aux contrôles qualité :

- Un matériau d'essai « Eau exempte de HAP » destinée à la détermination du blanc » [10/112048 H]. Il devait être analysé après une seule extraction et une injection.
- Une solution étalon destinée au point de contrôle référencée [10/112048 I] préparée dans un solvant « acétone ». Cette solution devait être préparée suivant une procédure particulière (une seule extraction et une seule injection), définie dans le formulaire de consigne IM1541. Le flacon contenant la solution étalon [10/112048 I] devait être ouvert et introduit (flacon + bouchon dévissé + solution étalon) dans le litre d'eau exempt de HAP [10/112048 J]. Le tout devait être homogénéisé pendant 30 minutes puis analysé (une seule extraction suivie d'une simple injection).

Ils ont également reçu les matériaux d'essai suivants :

- Un matériau d'essai « solution étalon » [10/112048 A]. Ce matériau d'essai est une solution de référence certifiée, préparée dans un solvant « acétone ». Les laboratoires participant à l'essai devaient l'analyser en double (deux injections).
- Deux matériaux d'essai référencés « Extrait » [10/112048 B et C]. Il s'agit de deux extraits réalisés à partir d'une eau naturelle. Les extraits ont été concentrés puis enrichis avec les 11 HAP. Ils ont été préparés dans l'acétone. Les laboratoires participant à l'essai devaient les analyser en double (deux injections) sans étape de préparation. Les résultats sur les extraits sont à exprimer en considérant les solutions fournies (acétone) et non les dilutions réalisées par chaque participant.
- Quatre matériaux d'essai référencés « Eau naturelle 1 » [10/112048 D et E] et « Eau naturelle 2 » [10/112048 F et G]. Ce sont des matériaux préparés à partir d'eaux de surface, dopées par l'ensemble des paramètres HAP. Les laboratoires devaient les analyser en réalisant une seule extraction et une seule analyse par flacon. Les caractéristiques des eaux de surface sont présentées dans le Tableau 2 :

*Tableau 2 : Caractéristiques des eaux de surface prélevées*

	MES en mg/L	COT en mg/L	pH unité pH	Conductivité en $\mu\text{S/cm}$
Eau naturelle 1	28	5,47	8,00 à 20,1°C	689 à 21°C
Eau naturelle 2	155	9,65	7,95 à 20,2°C	527 à 21°C

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

Les analyses devaient être mises en œuvre en appliquant les méthodes de routine propres à chaque laboratoire.

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

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

Pour l'analyse des matériaux d'essais, une remise à température ambiante à leur sortie des enceintes réfrigérées a été demandée, sauf pour la solution étalon destinée à la fabrication du point de contrôle [10/112048 I]. Cette consigne devait être suivie d'une homogénéisation avant le lancement des analyses afin d'éviter une sous-estimation du résultat due à des pertes par adsorption.

*Les laboratoires qui n'avaient pas la capacité de séparer le benzo[b]fluoranthène et le benzo[j]fluoranthène du benzo[k]fluoranthène ne devaient pas rendre de résultats pour ces paramètres.*

## 7.2 SUIVI DES EXPEDITIONS

Deux enregistreurs de température ont été déposés dans deux colis différents parmi les 30 colis envoyés (matériaux d'essai préparés à température ambiante et non réfrigérés avant envoi). Le suivi (Figure 1, Figure 2) montre que :

- les 2 colis ont été réceptionnés le 17/11/2010 vers 10h00
- la température de l'enceinte est comprise entre 8 et 10°C quel que soit la situation géographique du laboratoire participant (Bretagne et Rhône Alpes).

La température extérieure, lors de l'envoi et de l'acheminement des colis était comprise entre -2°C et 17°C.

Figure 1 : Suivi de température lors de l'acheminement d'un colis en Rhône Alpes

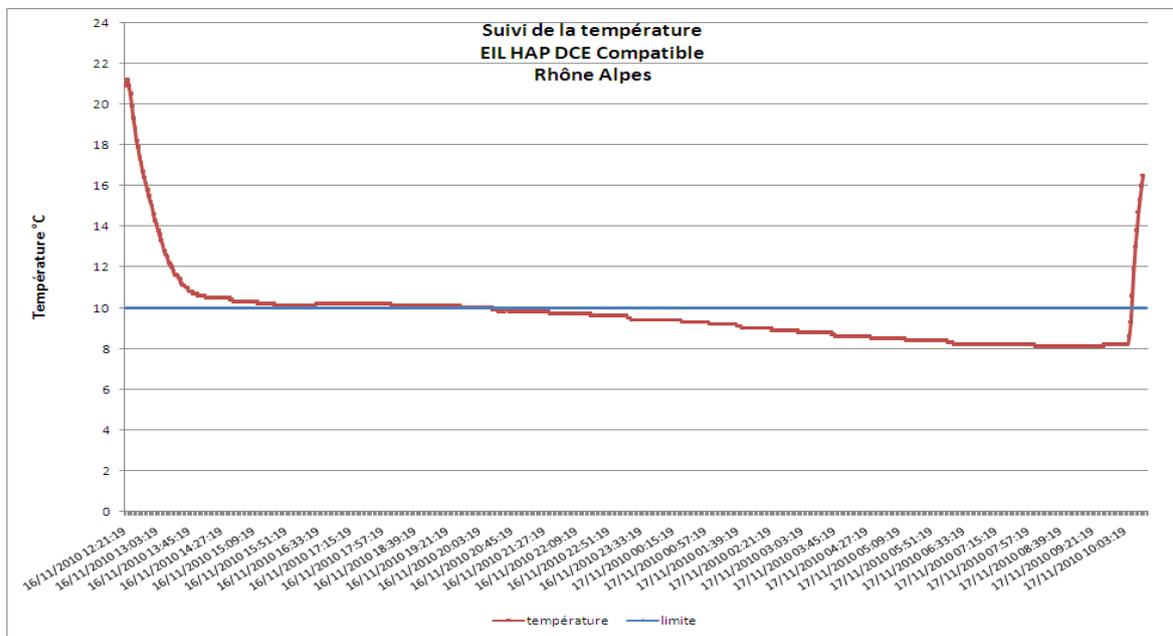
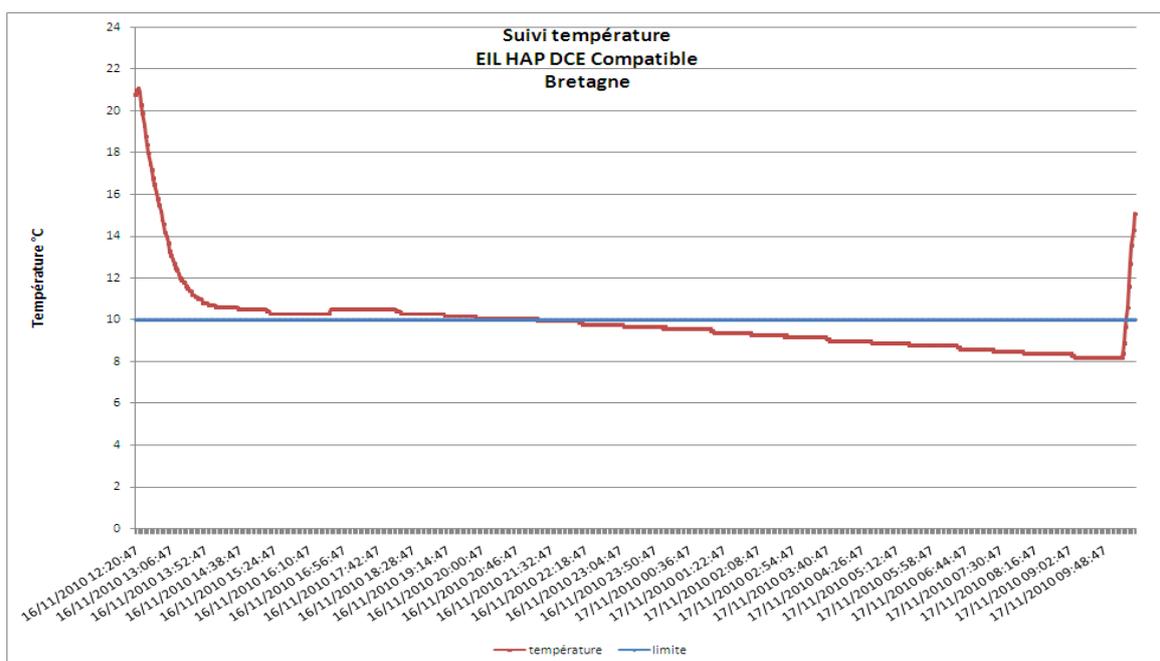


Figure 2 : Suivi de température lors de l'acheminement d'un colis en Bretagne



## 8. HOMOGENEITE ET STABILITE DES ECHANTILLONS

### 8.1 HOMOGENEITE DES MATERIAUX

L'homogénéité du matériau a été vérifiée au moment de sa distribution, c'est-à-dire le 17/11/2010 selon la méthodologie explicitée en **annexe 1**.

L'homogénéité a été réalisée sur 3 substances définies par le groupe consultatif :

- un HAP très volatil : le naphtalène,
- un HAP semi lourd : le benzo[a]pyrène,
- un HAP lourd : l'indéno[1,2,3-cd]pyrène.

Le Tableau 3 présente les résultats d'homogénéité obtenus pour les 3 substances sélectionnées dans les 3 matrices distribuées. Les matériaux d'essai sont considérés comme suffisamment homogènes s'ils respectent le critère  $S_s / \sigma \leq 0,3$ . Dans le cas où  $S_s^2$  est négatif, alors c'est le rapport  $S_x / \sigma$  qui est examiné.

*Tableau 3 : Homogénéité des matériaux d'essai envoyés*

Substances HAP	Essai HAP Extrait	Essai HAP Eau naturelle 1	Essai HAP Eau naturelle 2
Naphtalène	$S_x / \sigma = 0,181$	$S_x / \sigma = 0,119$	$S_s / \sigma = 0,049$
Benzo[a]pyrène	$S_x / \sigma : 0,181$	$S_s / \sigma = 0,161$	$S_s / \sigma : 0,143$
Indéno[1,2,3-cd]pyrène	$S_x / \sigma : 0,087$	$S_s / \sigma : 0,242$	$S_s / \sigma : 0,138$

**Les 3 matériaux d'essai envoyés (extrait, eau naturelle 1, eau naturelle 2) sont jugés homogènes.**

### 8.2 STABILITE DES MATERIAUX D'ESSAI

La stabilité du matériau est vérifiée la semaine suivant celle de l'expédition, suivant les possibilités de planification de chaque équipe conformément à la méthodologie présentée en **annexe 1**.

Elle a été réalisée le 25/11/2010 sur les matériaux d'essai « Extrait », « Eau naturelle 1 » et « Eau naturelle 2 » en vérifiant le rapport  $|X - Y| / \sigma$ , où X est la moyenne générale des déterminations obtenues lors de la vérification de l'homogénéité (le 17/11/2010) et Y est la moyenne générale des résultats obtenus lors de la vérification de la stabilité (le 25/11/2010).

**Les résultats obtenus par les tests montrent que :**

- le matériau d'essai « extrait » est stable sur la période étudiée (9 jours) pour les 3 substances étudiées.
- les matériaux d'essai « eau naturelle 1 » et « eau naturelle 2 » sont stables sur la période étudiée (9 jours) pour le naphtalène.

26 participants sur 30 ont réalisé l'extraction dans les trois jours. Les 4 autres participants ont réalisé l'extraction dans un délai supérieur ou égal à 5 jours. **Les résultats pour ces participants peuvent être sous estimés. Il s'agit des laboratoires ayant les codes 10217, 10204, 10220 et 10222.**

*L'étude statistique réalisée en prenant en considération l'ensemble des résultats de la population ou en ne considérant que les résultats ayant été obtenus dans les 3 jours n'a montré aucune différence significative en terme de moyenne et de variance. Donc aucune sous-estimation n'a été constatée pour ces quatre participants.*

*Pour mémoire :*

*La norme NF EN ISO 17993 (juillet 2004) conseille une conservation à l'abri de la lumière et une extraction dans les 24H, pour éviter les pertes par adsorption. Si l'analyse complète ne peut être effectuée dans les 24H, la norme précise de prélever une partie de l'échantillon pour ne laisser qu'un volume de  $1000 \pm 10$  ml dans le flacon et d'ajouter 25 ml d'hexane. L'échantillon ainsi traité pourra être conservé 72H à 4°C et à l'abri de la lumière.*

*La norme NFT 90-115 conseille de conserver les échantillons à l'abri de la lumière et de réaliser l'extraction dès que possible après le prélèvement (dans les 24H).*

*C'est pourquoi, il faut garder à l'esprit que ces paramètres évoluent très rapidement et doivent être extraits le plus tôt possible.*

## 9. RESULTATS DE L'EIL EAU SUR LA FAMILLE HAP

### 9.1 EXPLOITATION DES DONNEES DE CONTROLE QUALITE

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

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

*Le recensement de difficultés sur ces points aura des répercussions sur l'ensemble de l'essai interlaboratoires.*

#### 9.1.1 EAU EXEMPTÉ DE HAP [10/112048 H]

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

*Certains laboratoires ne restituent pas ou partiellement de résultats sur le matériau d'essai « Eau exempte de HAP » destinée à la détermination du blanc [10/112048 H]. Il s'agit des laboratoires suivants :*

- *10211 : n'a rendu aucune donnée sur le blanc.*
- *10216 : a rendu 0 comme résultat pour 9 substances.*
- *10218 : a rendu 0 comme résultat pour 4 substances.*
- *Peu de données ont été rendues sur le benzo[*jj*]pérylène [8 laboratoires] et le pérylène [4 laboratoires]*

*Or, dans le formulaire de consignes, il était clairement stipulé que tout résultat non quantifiable car inférieur à la limite de quantification du participant devait être indiqué sous la forme < LQ et non sous la forme « 0 ».*

*Le benzo[*jj*]fluoranthène et le pérylène sont peu restitués, l'une des causes pourrait être que ces 2 substances ne font pas partie des listes de HAP réglementés (DCE, surveillance du milieu aquatique).*

*6 participants [10204, 10208, 10215, 10218, 10219, 10224] quantifient certains HAP dans le blanc, les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 4.*

Tableau 4 : Substances retrouvées dans le matériau d'essai « Eau exempte de HAP »

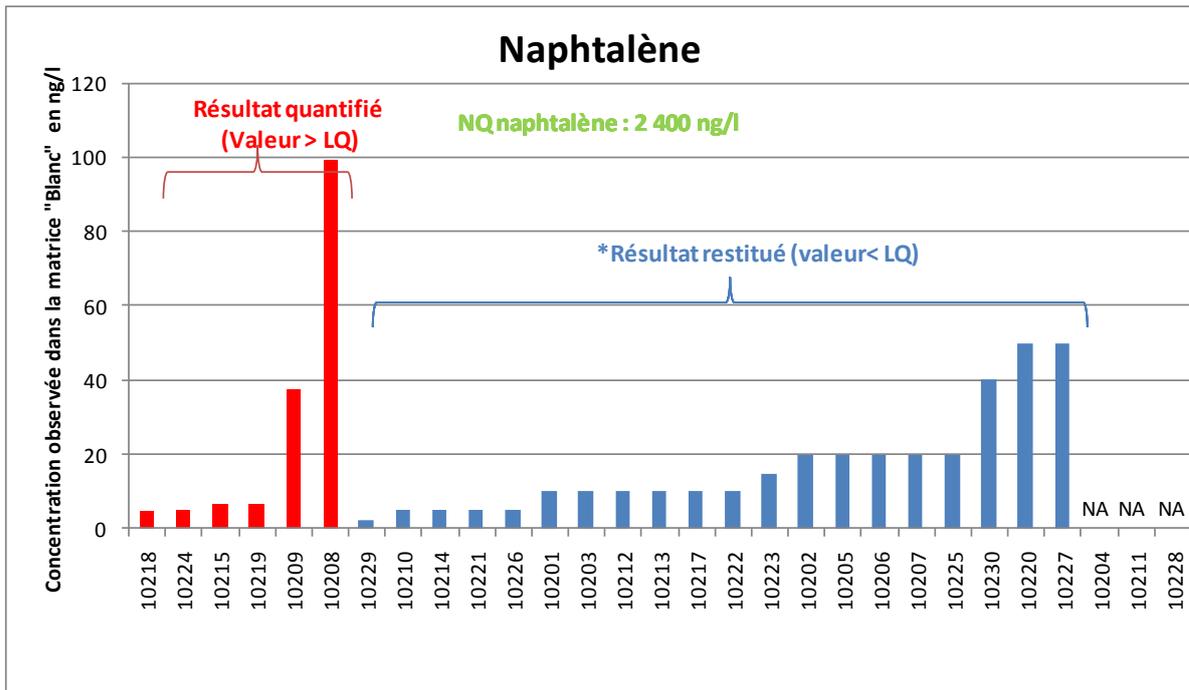
Substances concernées	Participants concernés					
	10204	10208	10215	10218	10219	10224
	<b>Concentration retrouvée en ng/L</b>					
<b>Anthracène</b>	0,2	<10	<5	0,2	<5	<5
<b>Benzo[a]pyrène</b>	0,8	<10	<5	0,1	<5	<5
<b>Benzo[b]fluoranthène</b>	Non analysé	Non analysé	<5	0,1	<5	<5
<b>Benzo[ghi]pérylène</b>	0,7	<10	<5	0*	<5	<5
<b>Benzo[k]fluoranthène</b>	0,5	Non analysé	<5	0*	<5	<5
<b>Dibenzo[ah]anthracène</b>	0,2	<10	<5	0*	<5	<5
<b>Fluoranthène</b>	1,7	<10	<5	0,4	<5	<5
<b>Indéno[1,2,3-cd]pyrène</b>	0,6	<10	<5	0*	<5	<5
<b>Naphtalène</b>	Non analysé	<b>99,4</b>	<b>6,4</b>	<b>4,6</b>	<b>6,4</b>	<b>5,1</b>
<b>Benzo[j]fluoranthène</b>	Non analysé	Non analysé	Non analysé	Non analysé	Non analysé	Non analysé
<b>Pérylène</b>	Non analysé	Non analysé	<5	Non analysé	Non analysé	Non analysé

\* : valeur « 0 » rendue par le participant

Les 6 laboratoires ayant quantifié une ou plusieurs substances dans le blanc restituent cependant des concentrations très basses, nettement en dessous des limites de quantification les plus couramment rendues. Les LQ les plus souvent rendues sont de l'ordre de 5 à 10 ng/L pour les 10 substances HAP. Seul le naphtalène compte une LQ plus élevée allant de 5 à 20 ng/l (Figure 3).

La substance la plus souvent quantifiée dans le blanc est le naphtalène (substance très volatile) (Figure 3). 5 laboratoires la quantifient. Les concentrations retrouvées oscillent entre 4,6 ng/l et 99,4 ng/l. Le participant [10204] le quantifie à une concentration non négligeable (99,4 ng/l). **Peut être une contamination liée à l'air ambiant du laboratoire, à la verrerie, aux réactifs utilisés.**

Figure 3 : Valeur obtenue dans le matériau « Eau exempte de HAP » par les participants sur le naphtalène



Légende :

NA : Non analysé

\*Résultat restitué (valeur < LQ) : correspond ici à la limite de quantification annoncée par le participant

Résultat quantifié (valeur > LQ) : valeur supérieure à la limite de quantification

Les autres participants remettent des valeurs inférieures à leur limite de quantification (LQ). Ces participants maîtrisent les influences liées à une contamination des réactifs, de la verrerie de laboratoire, du système de mesure et les défauts instrumentaux.

### 9.1.2 POINT DE CONTROLE [10/112048 I ET 10/112048 J]

Ce matériau a permis d'évaluer, pour chaque participant, les biais en relation avec la justesse. La concentration du point de contrôle n'a pas été annoncée.

Les résultats obtenus ont été représentés par rapport à la valeur cible, ainsi que par rapport aux résultats à  $\pm 20\%$  et  $\pm 50\%$  de la valeur cible.

- Les paramètres les mieux maîtrisés sont : le benzo[a]pyrène, le benzo[ghi]pérylène, le dibenzo[ah]anthracène, l'anthracène et le fluoranthène. Selon le paramètre, seulement 1 à 3 laboratoires se retrouvent en dehors des bornes de la valeur cible à  $\pm 50\%$ . (La Figure 4 illustre le paramètre benzo[ghi]pérylène).
- Pour le benzo[b]fluoranthène et le benzo[k]fluoranthène, les substances sont bien maîtrisées par les laboratoires ayant rendu un résultat. Selon la substance, seuls 2 à 3 laboratoires sont en dehors des bornes de la valeur cible à  $\pm 50\%$ , mais 5 à 9 laboratoires n'ont pas rendu de résultat sur ces 2 substances. (La Figure 5 illustre le paramètre benzo[b]fluoranthène).

- Les paramètres les moins maîtrisés sont : l'indéno[123-cd]pyrène, le naphthalène. Selon la substance, 6 à 8 laboratoires se retrouvent en dehors des bornes de la valeur cible à  $\pm 50\%$ . (La figure 6 illustre le paramètre naphthalène).
- Les paramètres les moins analysés sont : le benzo[*jj*]fluoranthène et le pérylène. Seuls 3 à 5 laboratoires ont rendu un résultat sur ces 2 substances. (La Figure 7 présente le paramètre pérylène et le très faible nombre de laboratoires restituant une valeur, 3 sur 30 Laboratoires soit 10% des participants).

Figure 4 : HAP - Benzo[*ghi*]pérylène - Point de contrôle - Valeur cible à  $\pm 20\%$  et à  $\pm 50\%$

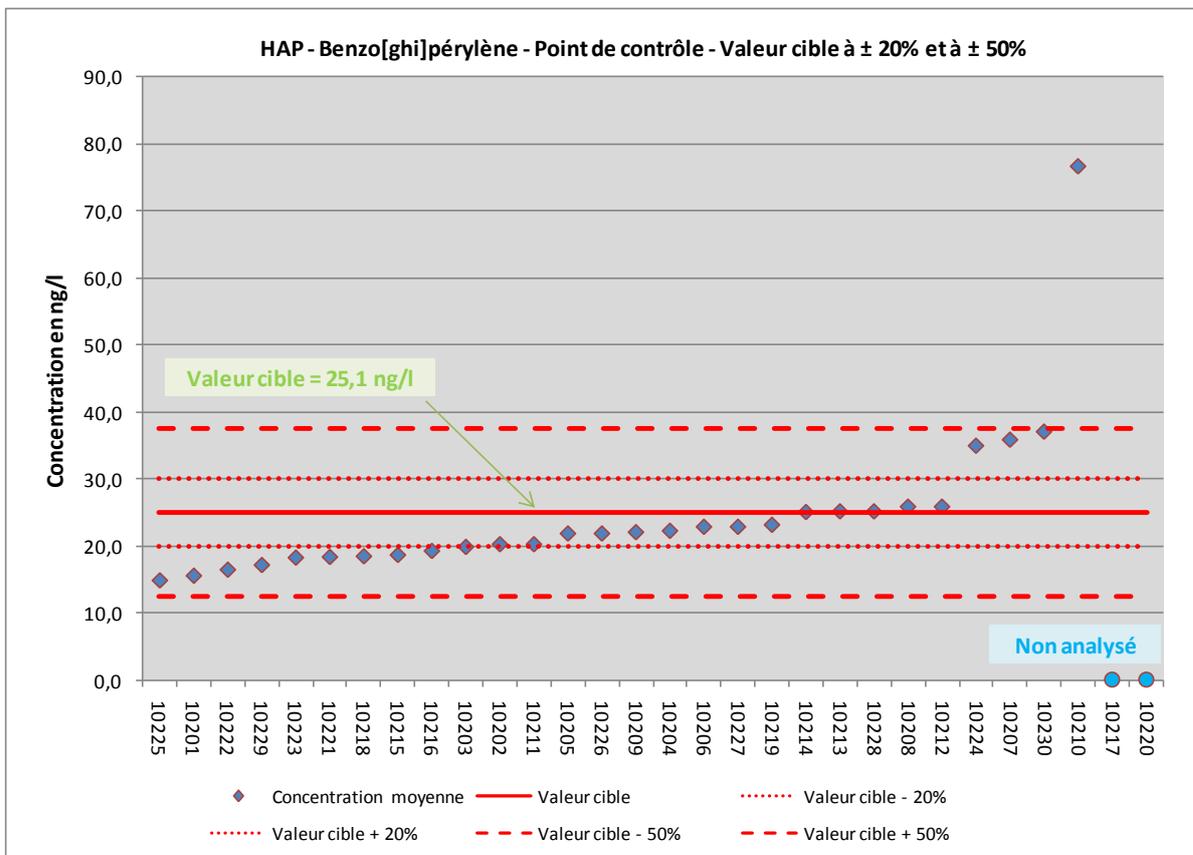


Figure 5 : HAP - Benzo[b]fluoranthène - Point de contrôle - Valeur cible à  $\pm 20\%$  et à  $\pm 50\%$

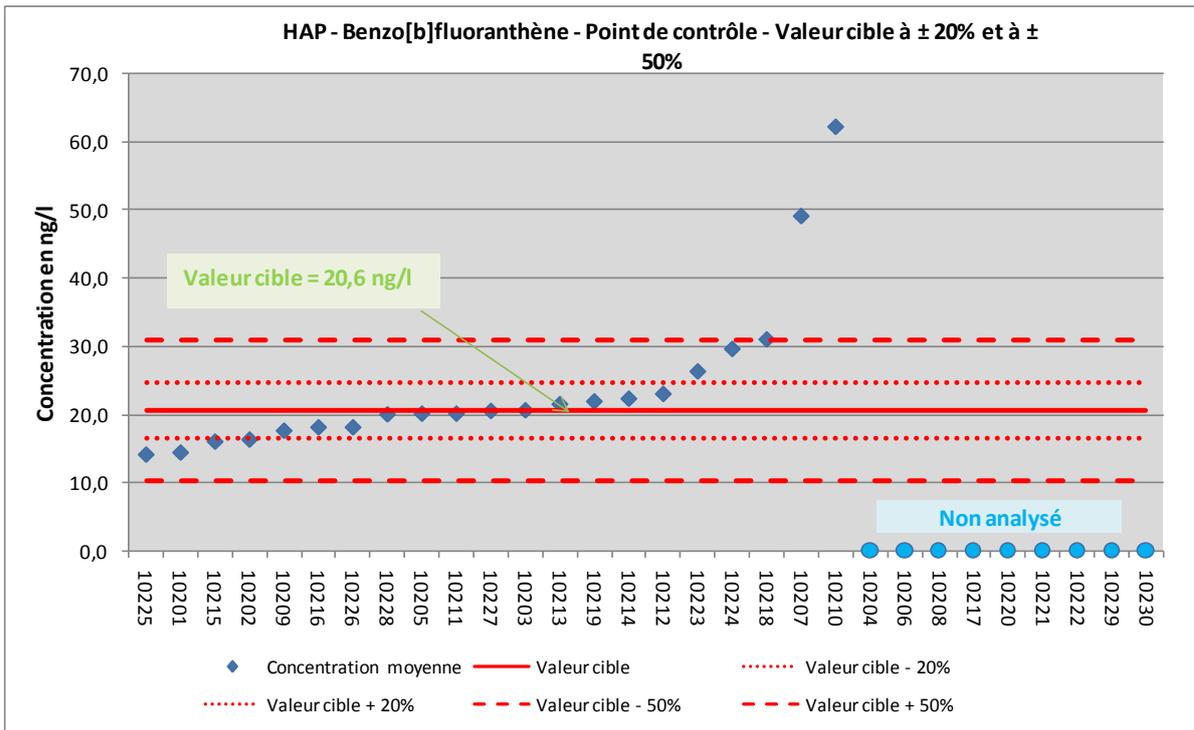


Figure 6 : HAP - Naphtalène - Point de contrôle - Valeur cible à  $\pm 20\%$  et à  $\pm 50\%$

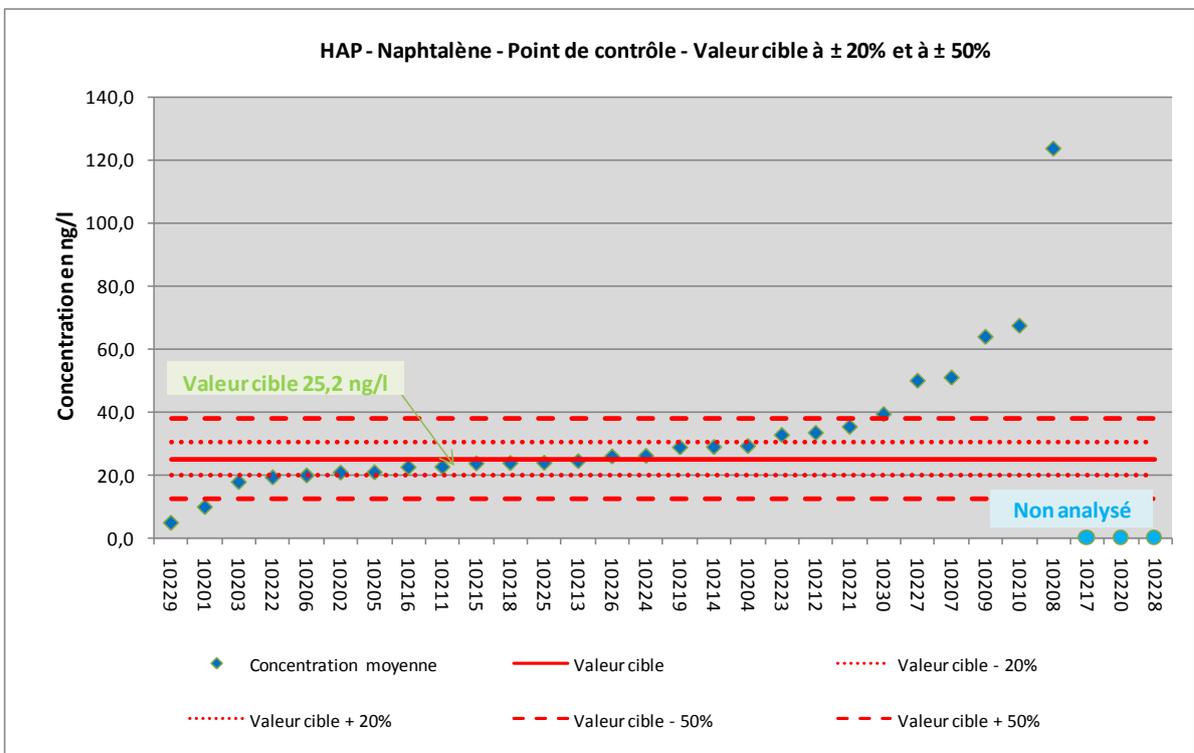
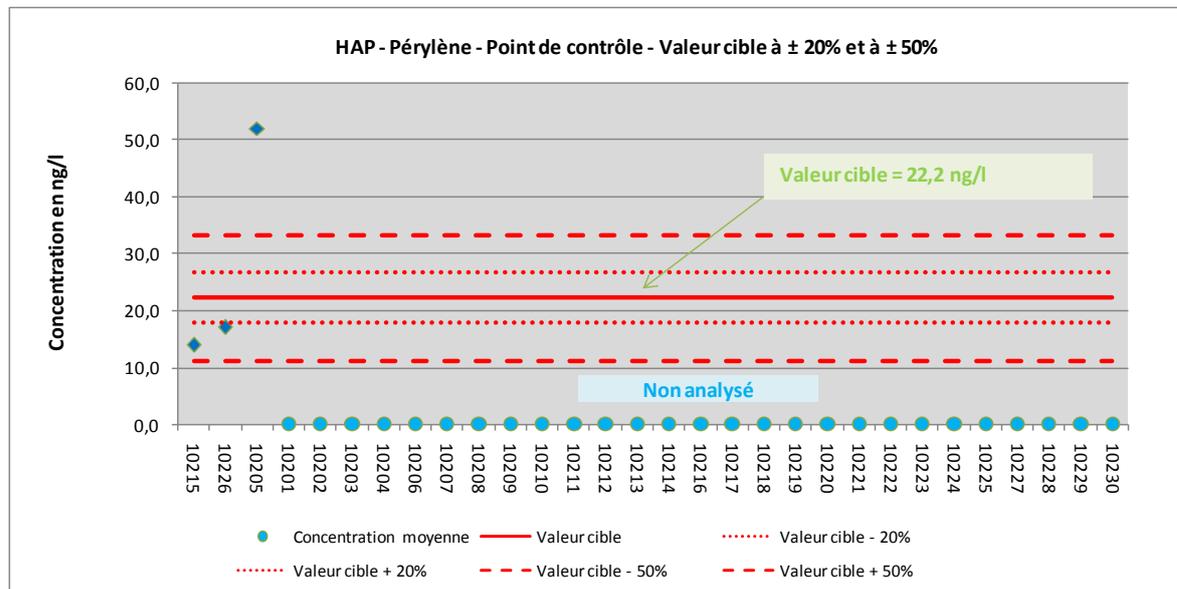


Figure 7 : HAP - Pérylène - Point de contrôle - Valeur cible à ± 20% et à ± 50%



Les participants ne retrouvant pas les valeurs du point de contrôle à ± 50% de la valeur cible sont listés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Point de contrôle : liste des participants en dehors des ± 50% de la valeur cible

Substances	Laboratoires en dehors des ± 50% de la valeur cible
Anthracène	<u>10209</u> , <b>10210</b>
Benzo[a]pyrène	<u>10201</u> , <b>10210</b>
Benzo[b]fluoranthène	10207, <b>10210</b> , 10218
Benzo[ghi]pérylène	<b>10210</b>
Benzo[k]fluoranthène	<b>10210</b>
Dibenzo[ah]anthracène	<b>10210</b>
Fluoranthène	10208, <u>10209</u> , <b>10210</b>
Indéno[123-cd]pyrène	<u>10201</u> , <u>10209</u> , <b>10210</b> , 10222, 10223, 10225
Naphtalène	<u>10201</u> , 10207, 10208, <u>10209</u> , <b>10210</b> , 10227, 10229, 10230
Benzo[j]fluoranthène	<b>10210</b>
Pérylène	10205

Légende : Pour une meilleure visualisation, les laboratoires présentant plusieurs substances en dehors des ± 50% sont identifiés individuellement de la même manière (**10210**, 10209, 10201)

Ces laboratoires présentant à ce stade des difficultés dans leur processus analytique pour le point de contrôle risquent de présenter les mêmes difficultés sur ces paramètres au cours de l'EIL. C'est en effet le cas pour les participants :

- 10201 présente des problèmes de justesse par la suite sur le paramètre naphthalène sur les matériaux « Extrait » et « Eau naturelle 2 » et des soucis de dispersion sur la solution étalon pour le benzo[k]fluoranthène et le naphthalène et sur le matériau « Extrait » pour l'indéno[1,2,3-cd]pyrène.
- 10209 présente également des problèmes de justesse sur le paramètre anthracène pour la solution Eau naturelle 1, pour l'indéno[1,2,3-cd]pyrène pour la solution étalon, pour le naphthalène pour la matrice eau naturelle 2 et des soucis de dispersion pour l'anthracène (eau naturelle 2), pour l'indéno[1,2,3-cd]pyrène (extrait).
- 10207 va également répercuter son erreur de justesse pour le paramètre benzo[b]fluoranthène (Eau naturelle 1), pour le naphthalène (Eau naturelle 2). Il a également des soucis de dispersion sur l'extrait pour les paramètres benzo[ghi]pérylène, benzo[k]fluoranthène et l'indéno[123-cd]pyrène.
- 10210 remet des résultats par excès pour la plupart des matériaux d'essai.

Les autres laboratoires ne sont pas identifiés comme ayant des problèmes de justesse sur les matériaux d'essai de l'EIL.

## 9.2 EXPLOITATION DES DONNEES DES MATERIAUX D'ESSAI

### 9.2.1 GENERALITES

Le détail du traitement statistique est rappelé en **annexe 1**.

Dans le cadre de cet essai, les valeurs assignées ont été définies de la façon suivante.

- Pour le matériau d'essai « solution étalon » :** Lors de l'envoi du programme annuel (IM1540) et du formulaire des consignes (IM1541), les participants ont été informés que la valeur assignée pour ce matériau d'essai serait la valeur de référence du matériau certifié utilisé. Pour ce matériau d'essai, il a également été demandé à chaque participant de restituer son incertitude type sur le résultat en ng/ml. Cette information était destinée à pouvoir évaluer la performance des laboratoires au moyen du score zéta. L'objectif du score zéta était de comparer la performance du laboratoire par rapport à la valeur assignée, en tenant compte de l'incertitude associée à son résultat d'analyse, au lieu de tenir compte de l'incertitude de l'ensemble des participants. Toutefois, l'incertitude type n'a pas toujours été fournie par les participants. Donc, en parallèle, la performance des laboratoires a été évaluée au moyen du score z. Le résultat de sa performance pourra être différent de celui qu'il a obtenu avec le score z, selon que son incertitude sera supérieure ou inférieure à celle de l'ensemble des participants. En cas d'écart significatif entre le score z et score zéta, le laboratoire examinera sa procédure d'essai, étape par étape, afin de s'interroger sur le budget d'incertitude qu'il a évalué dans cette procédure. Ce budget permet d'identifier les étapes de la procédure où apparaissent les plus grandes incertitudes, de sorte qu'il puisse voir où déployer ses efforts pour obtenir des améliorations. Si les scores zéta du laboratoire dépassent de manière répétitive le signal d'action, cela signifie que son budget ne permet pas d'identifier toutes les sources d'incertitudes significatives. Si un laboratoire a un biais important et si son intervalle d'incertitude  $X \pm U_x$  n'inclut pas la valeur assignée alors il aura aussi un score zéta important.

- Pour les matériaux d'essai « Extrait, Eau naturelle 1 et Eau naturelle 2 » :** La valeur assignée a été prise égale à la moyenne robuste des résultats fournis par les participants de l'essai d'intercomparaison. L'intérêt de l'analyse robuste est de calculer la valeur assignée et les autres paramètres statistiques à partir de la totalité des données y compris celles qui pourraient être jugées comme suspectes par un dire d'expert ou par un test de valeur aberrante. Le traitement des données appliqué minimise le poids des valeurs suspectes c'est à dire des valeurs « extrêmes », pour que ces dernières n'impactent pas de façon significative la valeur de cette valeur assignée.

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

Dans tous les cas (solution étalon, Extrait, Eau naturelle 1, Eau naturelle 2), les valeurs qui sont retirées des calculs statistiques sont :

- des valeurs restituées inférieures à la limite de quantification ;
- des valeurs saisies à 0 ;
- des valeurs pour lesquelles une erreur de dilution ou de restitution dans l'unité imposée est mise en évidence.

Le traitement statistique appliqué aux données a permis de déterminer :

- La valeur de référence (ou valeur assignée) de chaque paramètre à chaque essai et son incertitude associée ;
- La performance de chaque participant par rapport aux valeurs de référence (statistique de performance : score z et/ou score zéta selon le matériau) ;
- Les valeurs suspectes ou aberrantes des participants ; même si le traitement des données par application de statistiques robustes n'exige pas de repérer au préalable les valeurs suspectes par des tests statistiques, la norme NF ISO 5725-5 (§6.1.4), préconise d'appliquer aux données les tests de valeurs aberrantes de façon à ce que les participants et l'organisateur, dans une démarche d'amélioration, tirent profit d'une recherche des causes ayant conduit à l'obtention de ces valeurs ou des configurations incohérentes ou aberrantes ;
- Les intervalles de confiance de répétabilité et de reproductibilité pour chaque composé et chaque essai.

### 9.2.2 PRESENTATION DES RESULTATS

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

L'**annexe 2**, quant à lui, présente les différentes formes de tableaux, graphes restitués.

L'ensemble des résultats relatifs à chaque matériau d'essai est regroupé dans :

- Les annexes du rapport référencé DRC-11-112048-00963A : données brutes des participants ; moyenne, écart-type de répétabilité, coefficient de variabilité de répétabilité individuels, ainsi que la synthèse des informations complémentaires demandées.
- L'**annexe 3** qui présente les courbes de répartition statistiques.
- L'**annexe 4** qui fournit les performances de chaque participant selon l'approche retenue (score z et/ou score zéta) ainsi que les résultats du Test de Cochran (variabilité intralaboratoire) et du Test de Grubbs (justesse).

### 9.2.3 MATERIAU D'ESSAI « SOLUTION ETALON » [10/112048 A]

Pour mémoire, il s'agit d'une solution de référence **certifiée**, préparée dans un solvant « acétone ». Les laboratoires participants à l'essai devaient l'analyser en double (deux injections).

Le Tableau 6 présente pour chaque substance, les résultats bruts avant traitement statistique. Aucun traitement statistique ne sera réalisé sur les paramètres Benzo[*j*]fluoranthène et pérylène, faute de données restituées en quantité suffisante.

Pour le matériau d'essai certifié « solution étalon », les données des participants 10206, 10208, 10227 ont été exclues pour le calcul des valeurs assignées. Le Tableau 7 présente les données écartées des participants ainsi que le motif de l'exclusion.

Le Tableau 8 et le Tableau 9 présentent simultanément les valeurs de référence obtenues selon l'approche robuste et selon l'approche MRC (Matériau de référence).

La Figure 8 présente les performances (score zéta) de chaque participant pour l'ensemble des substances HAP par rapport aux valeurs de référence (valeur certificat). Cette restitution a pu être réalisée uniquement pour les laboratoires ayant restitués une incertitude type sur le résultat en ng/ml. Pour ce matériau d'essai, le score z a également été calculé et est présenté en Figure 9. Une synthèse des laboratoires présentant un score supérieur ou inférieur à 3 (score z et score zéta) est présentée dans le Tableau 10.

Tableau 6 : Résultats bruts obtenus sur le matériau « solution étalon »

Substances ou Paramètres (unité en ng/ml de solution étalon)	Matériau de référence Certifié		Moyenne Population	Ecart-type Population	CV <sub>R</sub> en %	CV <sub>rép</sub> en %	Nombre de décimales	Nombre de labos avec mesures	Ecart-type interlaboratoire S <sub>L</sub>	Ecart-type de reproductibilité S <sub>R</sub>	Ecart-type de répétabilité S <sub>r</sub>
	Concentration	Incertitude (k=1)									
Anthracène	15,13	± 0,045	15,73	5,56	35,33%	2,43%	1	29	5,41	5,43	0,54
Benzo_a_pyrène	25,55	± 0,10	23,72	8,05	33,95%	4,01%	1	29	7,81	7,88	1,09
Benzo_b_fluoranthène	20,58	± 0,075	25,57	8,98	35,12%	3,45%	1	22	8,76	8,82	1,07
Benzo_g,h,i_pérylène	25,11	± 0,09	26,68	9,43	35,34%	3,69%	1	29	9,15	9,26	1,40
Benzo_k_fluoranthène	19,39	± 0,06	21,76	7,54	34,66%	3,76%	1	25	7,36	7,51	1,51
Dibenzo_a,h_anthracène	18,04	± 0,07	18,99	7,52	39,60%	3,22%	1	28	7,32	7,38	0,97
Fluoranthène	15,02	± 0,045	16,81	5,81	34,54%	3,48%	1	29	5,61	5,70	1,02
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	25,21	± 0,10	30,51	18,98	62,20%	3,68%	1	29	18,35	18,40	1,35
Naphtalène	20,44	± 0,08	25,18	8,06	32,01%	2,40%	1	28	7,85	7,89	0,79
Benzo_j_fluoranthène	22,16	± 0,08	21,95	7,26	33,06%	6,07%	1	6	6,73	6,90	1,52
Pérylène	25,26	± 0,08	23,92	7,53	31,49%	3,24%	1	3	7,50	7,56	0,93

Légende :

Les sigles indiqués en têtes de colonne du tableau sont présentés dans le chapitre Définition et en annexe 2

Tableau 7 : Solution étalon : liste des laboratoires exclus et motif de l'exclusion

Paramètre	Identification Laboratoire	Mesure 1	Mesure 2	Incertitude participants (k=2)	Moyenne des mesures	Ecart_type des mesures	CVrép en %	Avis EXPERT	Commentaire Avis Expert
Anthracène	10208	10.0	10.0	2.6	10.00	0.00	0.00%	Exclus	Les 2 valeurs rendues sont < LQ
Anthracène	10206	20.0	20.0		20.00	0.00	0.00%	Exclus	Les 2 valeurs rendues sont < LQ
Anthracène	10227	34.6	36.5	5.0	35.55	1.34	3.78%	Exclus	Erreur de dilution
Benzo [a] pyrène	10227	54.6	56.6	11.0	55.60	1.41	2.54%	Exclus	Erreur de dilution
Benzo [b] fluoranthène	10227	52.2	54.4	7.0	53.30	1.56	2.92%	Exclus	Erreur de dilution
Benzo (g,h,i) pérylène	10227	62.1	64.7	13.0	63.40	1.84	2.90%	Exclus	Erreur de dilution
Benzo [k] fluoranthène	10227	48.2	50.2	4.0	49.20	1.41	2.87%	Exclus	Erreur de dilution
Dibenzo (a,h) anthracène	10227	45.9	47.6	5.0	46.75	1.20	2.57%	Exclus	Erreur de dilution
Fluoranthène	10227	38.9	40.4	6.0	39.65	1.06	2.68%	Exclus	Erreur de dilution
Indéno (1,2,3 - c,d) pyrène	10227	65.8	69.4	6.0	67.60	2.55	3.77%	Exclus	Erreur de dilution
Naphtalène	10206	20.0	20.0		20.00	0.00	0.00%	Exclus	Les 2 valeurs rendues sont < LQ
Naphtalène	10227	57.2	60.1	4.0	58.65	2.05	3.50%	Exclus	Erreur de dilution

Tableau 8 : Valeurs statistiques, approche robuste après test d'écart sur le matériau « solution étalon »

<i>Substances ou Paramètres (unité en ng/ml )</i>	<i>Moyenne robuste <math>x^*</math></i>	<i>Ecart-type pour l'évaluation de l'aptitude <math>s^*</math></i>	<i>Incertitude type <math>u_x^*</math> de la valeur assignée</i>	<i>Ecart-type robuste <math>w^*</math></i>	<i>Ecart-type interlaboratoire <math>S_L</math></i>	<i>Ecart-type de reproductibilité <math>S_R</math></i>	<i>Ecart type de répétabilité <math>S_r</math></i>	<i>IC<sub>R</sub> relatif (%)</i>	<i>IC<sub>r</sub> relatif (%)</i>
Anthracène	14.49	3.23	0.79	0.45	3.21	3.24	0.45	46,11%	6,37%
Benzo_a_pyrène	22.15	3.79	0.89	0.97	3.73	3.85	0.97	35,70%	9,02%
Benzo_b_fluoranthène	24.46	7.03	1.92	0.79	7.01	7.05	0.79	60,14%	6,77%
Benzo_g,h,i_pérylène	25.02	4.58	1.08	0.94	4.53	4.63	0.94	37,96%	7,67%
Benzo_k_fluoranthène	20.33	3.76	0.96	0.55	3.74	3.78	0.55	38,51%	5,64%
Dibenzo_a,h_anthracène	17.64	3.61	0.88	0.65	3.58	3.64	0.65	42,45%	7,54%
Fluoranthène	16.08	3.29	0.79	0.57	3.27	3.32	0.57	42,43%	7,32%
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	25.75	5.56	1.31	1.13	5.50	5.62	1.13	44,75%	8,99%
Naphtalène	23.81	3.97	0.97	0.52	3.95	3.99	0.52	34,50%	4,48%

Légende :

Les sigles indiqués en têtes de colonne du tableau sont présentés dans le chapitre Définition et en annexe 2

Tableau 9 : Valeurs statistiques, approche MRC après test d'écart sur le matériau « solution étalon »

Substances ou Paramètres (unité en ng/ml)	Valeur de référence certifiée $X_{MRC}$	Ecart-type pour l'évaluation de l'aptitude $\sigma$	Incertitude type $u_{X_{MRC}}$	$u_{ x^*-X_{MRC} }$	Ecart-type interlaboratoire $S_L$	Ecart-type de reproductibilité $S_R$	Ecart type de répétabilité $S_r$	$IC_R$ relatif (%)	$IC_r$ relatif (%)
Anthracène	15.13	3.23	0.05	0.79	3.21	3.24	0.45	46,11%	6,37%
Benzo_a_pyrène	25.55	3.79	0.10	0.90	3.73	3.85	0.97	35,70%	9,02%
Benzo_b_fluoranthène	20.58	7.03	0.08	1.92	7.01	7.05	0.79	60,14%	6,77%
Benzo_g,h,i_pérylène	25.11	4.58	0.09	1.09	4.53	4.63	0.94	37,96%	7,67%
Benzo_k_fluoranthène	19.39	3.76	0.06	0.96	3.74	3.78	0.55	38,51%	5,64%
Dibenzo_a,h_anthracène	18.04	3.61	0.07	0.89	3.58	3.64	0.65	42,45%	7,54%
Fluoranthène	15.02	3.29	0.05	0.79	3.27	3.32	0.57	42,43%	7,32%
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	25.26	5.56	0.08	1.32	5.50	5.62	1.13	44,75%	8,99%
Naphtalène	25.21	3.97	0.10	0.98	3.95	3.99	0.52	34,50%	4,48%

Légende :

Les sigles indiqués en têtes de colonne du tableau sont présentés dans le chapitre Définition et en annexe 2

Figure 8 : Score zéta pour les laboratoires ayant restitué une incertitude pour l'ensemble des HAP- Solution étalon

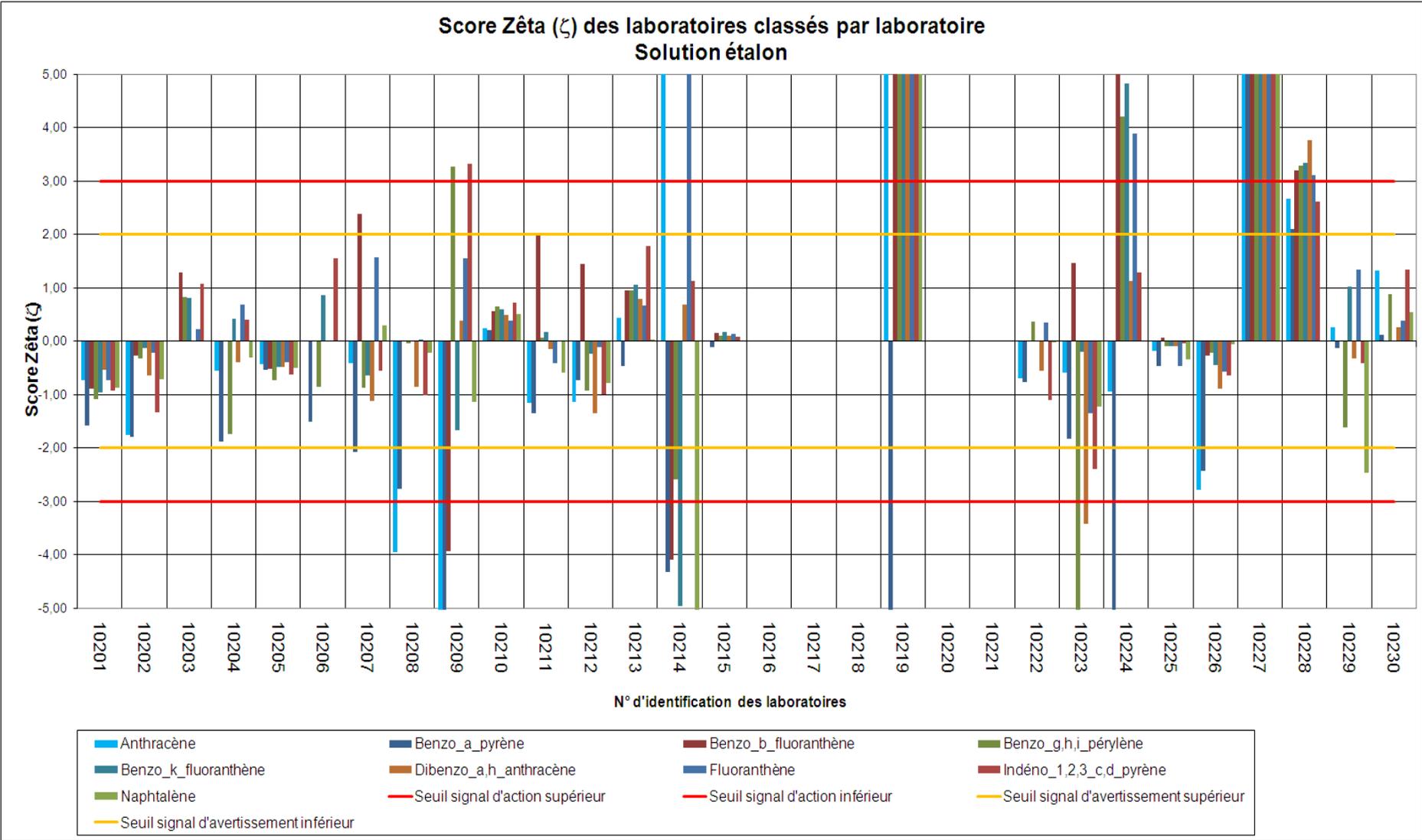


Figure 9 : Score z par laboratoire et pour l'ensemble des HAP- Solution étalon

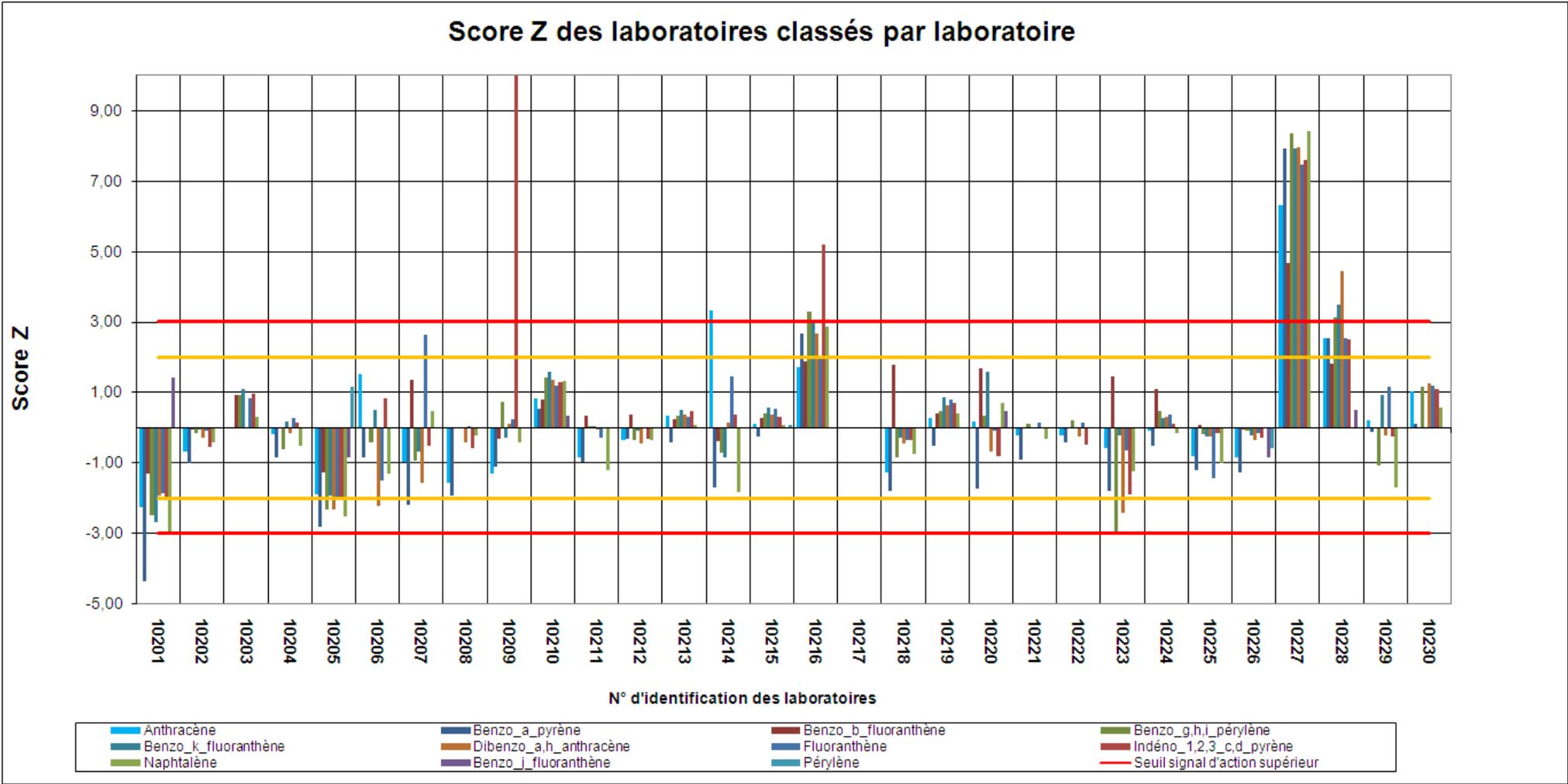


Tableau 10 : Synthèse des laboratoires présentant un score supérieur ou inférieur à 3 (score z et score zéta)

<i>Paramètre</i>	<i>Participants présentant</i>	
	<i>un score z (supérieur à 3 ou inférieur à 3)</i>	<i>un score zéta (supérieur à 3 ou inférieur à 3)</i>
<i>Anthracène</i>	<b>10214, 10227</b>	10208, 10209, <b>10214</b> , 10219, <b>10227</b>
<i>Benzo_a_pyrène</i>	10201, <b>10227</b>	10209, 10214, 10219, 10224, <b>10227</b>
<i>Benzo_b_fluoranthène</i>	<b>10227</b>	10209, 10214, 10219, 10224, <b>10227</b> , 10228
<i>Benzo_g,h,i_pérylène</i>	10216*, <b>10227, 10228</b>	10209, 10219, 10223, 10224, <b>10227, 10228</b>
<i>Benzo_k_fluoranthène</i>	10216*, <b>10227, 10228</b>	10214, 10219, 10224, <b>10227, 10228</b>
<i>Dibenzo_a,h_anthracène</i>	<b>10227, 10228</b>	10219, 10223, <b>10227, 10228</b>
<i>Fluoranthène</i>	<b>10227</b>	10214, 10219, 10224, <b>10227, 10228</b>
<i>Indéno_1,2,3_c,d_pyrène</i>	<b>10209</b> , 10216*, <b>10227</b>	<b>10209</b> , 10219, <b>10227</b>
<i>Naphtalène</i>	10201, <b>10227</b>	10214, 10219, <b>10227</b>

\*le participant 10216 n'a pas restitué d'incertitude de mesure sur la solution étalon, l'évaluation de la performance par le score zéta n'a pas pu être réalisée.

En gras : les participants présentant un score supérieur à 3 ou inférieur à 3 quel que soit le type de score appliqué.

Les participants présentant un score z supérieur ou inférieur à 3 sont également identifiés comme présentant les mêmes difficultés avec l'approche score zéta.

Un écart significatif entre le score z et le score zéta est observé pour les laboratoires 10208, 10209, 10214, 10219, 10223 et 10224. Ces laboratoires sont invités à examiner en détail leur procédure d'essai, étape par étape, afin de s'interroger sur le budget d'incertitude qu'ils ont évalué au cours de cet essai. Pour le laboratoire 10209, il est observé que son intervalle d'incertitude  $X \pm U_x$  n'inclut pas la valeur assignée pour plusieurs substances, le même cas est mis en évidence pour le laboratoire 10208 (anthracène). Le laboratoire 10219 quant à lui, annonce une incertitude de mesure voisine de 0.

Le score zéta semble plus pénalisant que le score z.

#### 9.2.4 MATERIAU D'ESSAI «EXTRAIT » [10/112048 B ET C]

Deux flacons en verre ambré d'environ 2 millilitres ont été fournis à chaque participant.

Les laboratoires participant à l'essai devaient les analyser en double (deux injections à partir de deux prises d'essai différentes) sans étape de préparation.

Le Tableau 11 présente pour chaque substance, les résultats bruts avant traitement statistique. Aucun traitement statistique ne sera réalisé sur les paramètres benzo[*a*]fluoranthène et pérylène, faute de données restituées en quantité suffisante.

Pour le matériau d'essai « extrait », les données des participants 10206, 10214 ont été exclues pour le calcul des valeurs assignées. Le Tableau 12 présente les données écartées des participants ainsi que le motif d'exclusion.

Le Tableau 13 présente les valeurs de référence obtenues selon l'approche robuste. En fait la valeur assignée repose sur le consensus des résultats de l'ensemble de la population participant à l'essai (à l'exception des valeurs exclues, (Tableau 12)). Elle a été calculée à l'aide de méthodes statistiques robustes (annexe 1 §4.5.2).

La Figure 10 présente les performances de chaque participant pour l'ensemble des substances HAP par rapport aux valeurs de référence (statistique de performance).

Tableau 11 : Résultats bruts obtenus sur le matériau « Extrait »

<b>Substances Paramètres (unité en ng/ml)</b>	<b>ou</b>	<b>Moyenne Population</b>	<b>Ecart-type Population</b>	<b>CV<sub>R</sub> en %</b>	<b>CV<sub>rép</sub> en %</b>	<b>Nombre de décimales</b>	<b>Nombre de labos avec mesures</b>	<b>Ecart-type interlaboratoire S<sub>L</sub></b>	<b>Ecart-type de reproductibilité S<sub>R</sub></b>	<b>Ecart-type de répétabilité S<sub>r</sub></b>
Anthracène		27,25	4,81	17,66%	4,11%	1	29	4,74	5,03	1,69
Benzo_a_pyrène		43,38	7,12	16,42%	4,72%	1	29	6,92	7,70	3,39
Benzo_b_fluoranthène		41,21	11,06	26,83%	3,99%	1	22	10,99	11,25	2,41
Benzo_g,h,i_pérylène		51,47	8,44	16,40%	4,20%	1	29	8,24	9,03	3,69
Benzo_k_fluoranthène		37,45	6,04	16,12%	4,54%	1	25	5,89	6,44	2,60
Dibenzo_a,h_anthracène		44,23	7,68	17,37%	4,68%	1	28	7,49	8,24	3,43
Fluoranthène		31,47	5,98	19,02%	4,64%	1	29	5,88	6,28	2,18
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène		58,24	36,14	62,06%	4,97%	1	29	36,04	36,45	5,45
Naphtalène		50,77	9,23	18,19%	4,89%	1	28	9,07	9,71	3,47
Benzo_j_fluoranthène		36,00	9,49	26,36%	5,12%	1	6	9,42	9,69	2,28
Pérylène		40,78	7,60	18,64%	3,30%	1	3	7,57	7,69	1,37

Légende :

Les sigles indiqués en têtes de colonne du tableau sont présentés dans le chapitre Définition et en annexe 2

Tableau 12 : Extrait : liste des laboratoires exclus et motif de l'exclusion

Identification Laboratoire	Mesure 1	Mesure 2	Mesure 3	Mesure 4	Moyenne des mesures	Ecart_type des mesures	CVrép en %	Avis EXPERT	Commentaire Avis Expert
10206	20.0	20.0	20.0	20.0	20.00	0.00	0.00%	Exclus	Les 4 données rendues sont < LQ
10214	14.2	14.5	27.1	26.2	20.50	7.11	34.69%	Exclus	Erreur de dilution
10214	23.4	24.5	50.2	51.3	37.35	15.49	41.46%	Exclus	Erreur de dilution
10214	19.6	20.0	35.8	36.1	27.88	9.33	33.46%	Exclus	Erreur de dilution
10214	24.1	26.1	54.9	55.2	40.08	17.31	43.20%	Exclus	Erreur de dilution
10214	19.1	18.4	35.6	35.1	27.05	9.59	35.45%	Exclus	Erreur de dilution
10214	14.4	16.3	42.4	44.0	29.28	16.11	55.03%	Exclus	Erreur de dilution
10214	14.4	15.6	30.4	29.8	22.55	8.74	38.74%	Exclus	Erreur de dilution
10214	23.2	21.6	44.8	44.8	33.60	12.95	38.54%	Exclus	Erreur de dilution
10214	20.7	22.8	45.8	46.9	34.05	14.24	41.81%	Exclus	Erreur de dilution

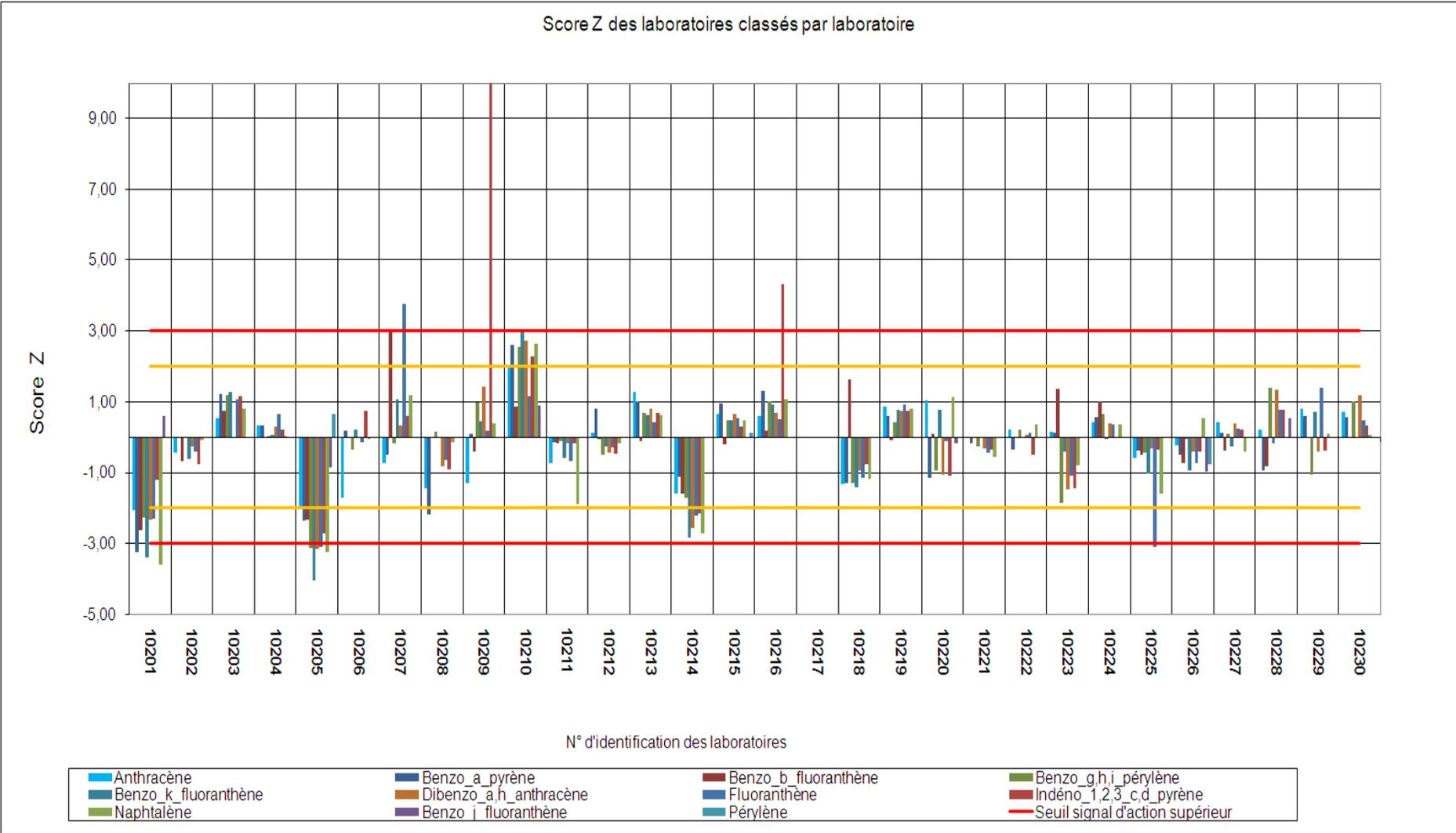
Tableau 13 : Valeurs statistiques après tests d'écart sur le matériau « Extrait »

Substances ou Paramètres (unité en ng/ml)	Moyenne robuste $x^*$	Ecart-type pour l'évaluation de l'aptitude $s^*$	Incertitude type $u_x$ de la valeur assignée	Ecart-type robuste $w^*$	Ecart-type interlaboratoire $S_L$	Ecart-type de reproductibilité $S_R$	Ecart type de répétabilité $S_r$	IC <sub>R</sub> relatif (%)	IC <sub>r</sub> relatif (%)
Anthracène	27.86	4.60	1.11	1.08	4.57	4.69	1.08	34,62%	7,97%
Benzo_a_pyrene	44.05	5.92	1.40	1.48	5.87	6.06	1.48	28,21%	6,89%
Benzo_b_fluoranthène	41.98	8.83	2.41	1.25	8.81	8.89	1.25	44,19%	6,19%
Benzo_g,h,i_pérylène	52.32	7.12	1.68	1.66	7.07	7.26	1.66	28,47%	6,50%
Benzo_k_fluoranthène	38.36	3.99	1.02	1.40	3.92	4.17	1.40	22,46%	7,54%
Dibenzo_a,h_anthracène	45.08	6.11	1.47	1.52	6.07	6.25	1.52	28,52%	6,94%
Fluoranthène	32.06	4.27	1.01	1.24	4.22	4.40	1.24	28,18%	7,95%
Indéno_1,2,3_c,d_pyrene	52.26	8.68	2.05	2.13	8.62	8.88	2.13	34,85%	8,37%
Naphtalène	52.19	6.67	1.61	2.25	6.58	6.95	2.25	27,38%	8,85%

Légende :

Les sigles indiqués en têtes de colonne du tableau sont présentés dans le chapitre Définition et en annexe 2

Figure 10 : Score z par laboratoire et pour l'ensemble des HAP- Extrait



### 9.2.5 MATERIAU D'ESSAI « EAU NATURELLE 1 » [10/112048 D ET E]

Les caractéristiques de cette eau sont présentées en Tableau 2. Les laboratoires ont reçu 2 flacons, du même lot, d'environ d'un litre. Ils devaient les analyser en réalisant une extraction à partir d'une prise d'essai de chaque flacon du matériau d'essai suivie d'une injection simple de l'extrait.

Le Tableau 14 présente pour chaque substance, les résultats bruts avant traitement statistique. Aucun traitement statistique ne sera réalisé sur les paramètres benzo[*j*]fluoranthène et pérylène, faute de données restituées en quantité suffisante.

Les données brutes collectées pour le matériau d'essai « Eau naturelle 1 » ont subi une expertise avant le lancement des calculs statistiques.

Pour le matériau d'essai « Eau naturelle 1 », les données des participants 10206, 10209, 10219, 10224 ont été exclues pour le calcul des valeurs assignées. Le Tableau 15 présente les données écartées des participants ainsi que le motif d'exclusion.

Le Tableau 16 présente les valeurs de référence obtenues selon l'approche robuste. La valeur assignée est prise égale à la moyenne robuste des résultats fournis par les participants de l'essai d'interlaboratoires à l'exception des valeurs exclues, (annexe 1 §4.5.2).

La Figure 11 présente les performances (score *z*) de chaque participant pour l'ensemble des substances HAP par rapport aux valeurs de référence (statistique de performance).

Tableau 14 : Résultats bruts obtenus sur le matériau « Eau naturelle 1 »

<i>Substances ou Paramètres (unité en ng/litre )</i>	<i>Moyenne Population</i>	<i>Ecart-type Population</i>	<i>CV<sub>R</sub> en %</i>	<i>CV<sub>rép</sub> en %</i>	<i>Nombre de décimales</i>	<i>Nombre de labos avec mesures</i>	<i>Ecart-type interlaboratoire S<sub>L</sub></i>	<i>Ecart-type de reproductibilité S<sub>R</sub></i>	<i>Ecart-type de répétabilité S<sub>r</sub></i>
<b>Anthracène</b>	22,80	10,38	45,54%	9,90%	1	30	9,95	10,55	3,50
<b>Benzo_a_pyrène</b>	38,89	12,10	31,12%	9,83%	1	30	11,46	12,66	5,36
<b>Benzo_b_fluoranthène</b>	38,84	11,90	30,64%	10,29%	1	23	11,19	12,57	5,71
<b>Benzo_g,h,i_pérylène</b>	27,21	7,74	28,45%	10,14%	1	30	7,16	8,24	4,07
<b>Benzo_k_fluoranthène</b>	30,79	7,30	23,72%	9,75%	1	26	6,61	7,94	4,39
<b>Dibenzo_a,h_anthracène</b>	25,53	7,36	28,82%	10,03%	1	29	6,76	7,71	3,70
<b>Fluoranthène</b>	37,00	12,50	33,79%	7,74%	1	30	11,88	12,88	4,97
<b>Indéno_1,2,3_c,d_pyrène</b>	35,71	12,14	34,00%	12,40%	1	30	11,33	12,68	5,69
<b>Naphtalène</b>	51,32	29,24	56,97%	6,00%	1	29	28,61	28,97	4,56
<b>Benzo_j_fluoranthène</b>	23,10	9,32	40,33%	5,81%	1	6	9,27	9,36	1,24
<b>Pérylène</b>	53,52	62,50	116,79%	3,72%	1	3	62,45	62,56	3,76

Légende :

Les sigles indiqués en têtes de colonne du tableau sont présentés dans le chapitre Définition et en annexe 2

Tableau 15 : Eau naturelle 1 : liste des laboratoires exclus et motif de l'exclusion

<i>Substances</i>	<i>Identification Laboratoire</i>	<i>Mesure 1</i>	<i>Mesure 2</i>	<i>Moyenne des mesures</i>	<i>Ecart_type des mesures</i>	<i>CVrép en %</i>	<i>Avis EXPERT</i>	<i>Commentaire Avis Expert</i>
<b>Anthracène</b>	10224	5.0	23.0	14.00	12.73	90.91%	Exclus	Sur les 2 valeurs rendues, 1 valeur est< LQ
<b>Anthracène</b>	10206	20.0	20.0	20.00	0.00	0.00%	Exclus	Les 2 valeurs rendues sont < LQ
<b>Anthracène</b>	10219	27.4	20.4	23.90	4.95	20.71%	Exclus	Erreur de dilution
<b>Benzo [a] pyrène</b>	10219	42.9	12.0	27.45	21.85	79.60%	Exclus	Erreur de dilution
<b>Benzo [b] fluoranthène</b>	10219	40.5	11.7	26.10	20.36	78.03%	Exclus	Erreur de dilution
<b>Benzo (g,h,i) pérylène</b>	10219	29.3	5.0	17.15	17.18	100.19%	Exclus	Erreur de dilution Sur les 2 valeurs, 1 valeur est< LQ
<b>Benzo [k] fluoranthène</b>	10219	34.7	10.6	22.65	17.04	75.24%	Exclus	Erreur de dilution
<b>Dibenzo (a,h) anthracène</b>	10219	28.5	5.4	16.95	16.33	96.37%	Exclus	Erreur de dilution
<b>Fluoranthène</b>	10219	54.6	24.8	39.70	21.07	53.08%	Exclus	Erreur de dilution
<b>Indéno (1,2,3 - c,d) pyrène</b>	10209	3.7	1.8	2.75	1.34	48.85%	Exclus	Les 2 valeurs rendues sont < LQ
<b>Indéno (1,2,3 - c,d) pyrène</b>	10219	42.7	6.0	24.35	25.95	106.57%	Exclus	Erreur de dilution
<b>Naphtalène</b>	10219	51.0	40.6	45.80	7.35	16.06%	Exclus	Erreur de dilution
<b>Naphtalène</b>	10220	50.0	50.0	50.00	0.00	0.00%	Exclus	Les 2 valeurs rendues sont< LQ

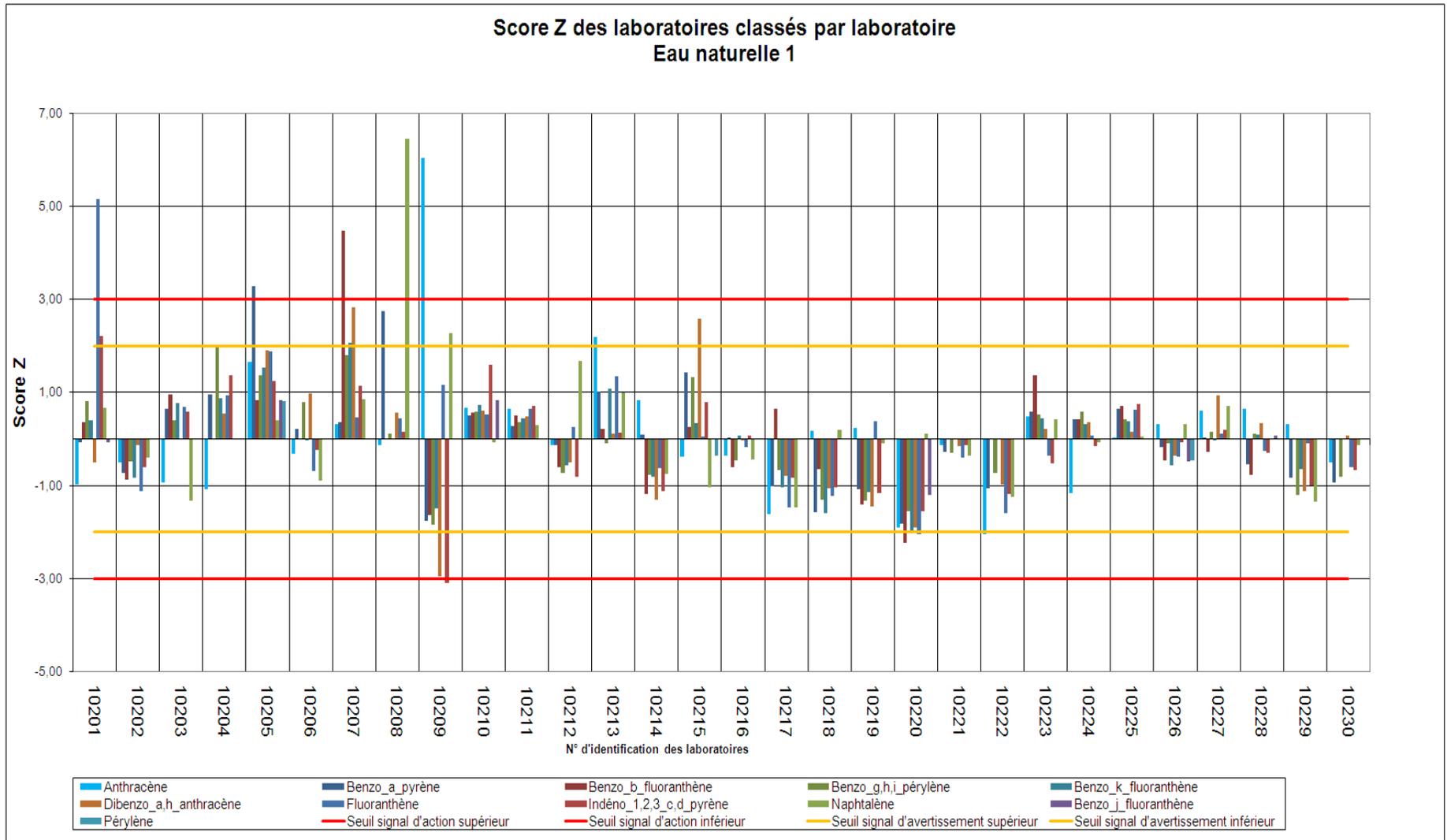
Tableau 16 : Valeurs statistiques après tests d'écart sur le matériau « Eau naturelle 1 »

<i>Substances ou Paramètres (unité en ng/litre )</i>	<i>Moyenne robuste <math>x^*</math></i>	<i>Ecart-type pour l'évaluation de l'aptitude <math>s^*</math></i>	<i>Incertitude type <math>u_x^*</math> de la valeur assignée</i>	<i>Ecart-type robuste <math>w^*</math></i>	<i>Ecart-type interlaboratoire <math>S_L</math></i>	<i>Ecart-type de reproductibilité <math>S_R</math></i>	<i>Ecart type de répétabilité <math>S_r</math></i>	<i>IC<sub>R</sub> relatif (%)</i>	<i>IC<sub>r</sub> relatif (%)</i>
Anthracène	22.20	7.09	1.71	2.01	6.95	7.24	2.01	67,02%	18,63%
Benzo_a_pyrène	38.78	10.46	2.43	3.29	10.20	10.72	3.29	56,64%	17,38%
Benzo_b_fluoranthène	38.56	8.93	2.38	3.20	8.64	9.21	3.20	49,69%	17,27%
Benzo_g,h,i_pérylène	27.65	7.95	1.84	2.55	7.75	8.16	2.55	60,43%	18,86%
Benzo_k_fluoranthène	31.11	7.45	1.86	2.59	7.22	7.67	2.59	50,92%	17,21%
Dibenzo_a,h_anthracène	25.61	5.98	1.41	2.18	5.78	6.18	2.18	49,51%	17,51%
Fluoranthène	36.02	9.59	2.23	2.77	9.40	9.80	2.77	55,71%	15,75%
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	37.20	11.12	2.63	3.66	10.83	11.43	3.66	63,03%	20,18%
Naphtalène	47.51	19.69	4.74	3.27	19.56	19.83	3.27	85,81%	14,17%

Légende :

Les sigles indiqués en têtes de colonne du tableau sont présentés dans le chapitre Définition et en annexe 2

Figure 11 : Score z par laboratoire et pour l'ensemble des HAP- Eau naturelle 1



### 9.2.6 MATERIAU D'ESSAI « EAU NATURELLE 2 » [10/112048 F ET G]

Les caractéristiques de cette eau sont présentées en Tableau 2. Les laboratoires ont reçu 2 flacons, du même lot, d'environ d'un litre. Ils devaient les analyser en réalisant une extraction à partir d'une prise d'essai de chaque flacon du matériau d'essai suivie d'une injection simple de l'extrait.

Le Tableau 17 présente pour chaque substance, les résultats bruts avant traitement statistique. Aucun traitement statistique ne sera réalisé sur les paramètres benzo[*j*]fluoranthène et pérylène, faute de données restituées en quantité suffisante.

Les données brutes collectées pour le matériau d'essai « Eau naturelle 2 » ont subi une expertise avant le lancement des calculs statistiques

Pour le matériau d'essai « Eau naturelle 2 », les données des participants 10206, 10209, 10217, 10219, 10220, 10222, 10227 ont été exclues pour le calcul des valeurs assignées. Le Tableau 18 présente les données écartées des participants ainsi que le motif d'exclusion.

Le Tableau 19 présente les valeurs de référence obtenues selon l'approche robuste. La valeur assignée est la moyenne robuste des résultats fournis par les participants de l'essai interlaboratoires à l'exception des valeurs exclues dans le Tableau 18 (annexe 1 §4.5.2).

La Figure 12 présente les performances de chaque participant pour l'ensemble des substances HAP par rapport aux valeurs de référence (statistique de performance : score *z*).

Tableau 17 : Résultats bruts obtenus sur le matériau « Eau naturelle 2 »

<b>Substances ou Paramètres (unité en ng/litre)</b>	<b>Moyenne Population</b>	<b>Ecart-type Population</b>	<b>CV<sub>R</sub> en %</b>	<b>CV<sub>rép</sub> en %</b>	<b>Nombre de décimales</b>	<b>Nombre de labos avec mesures</b>	<b>Ecart-type interlaboratoire S<sub>L</sub></b>	<b>Ecart-type de reproductibilité S<sub>R</sub></b>	<b>Ecart-type de répétabilité S<sub>r</sub></b>
Anthracène	14,89	9,50	63,82%	10,46%	1	30	8,25	10,43	6,38
Benzo_a_pyrène	44,88	16,46	36,68%	9,10%	1	30	15,98	16,63	4,58
Benzo_b_fluoranthène	46,05	19,58	42,52%	8,48%	1	23	19,25	19,89	5,00
Benzo_g,h,i_pérylène	32,13	11,94	37,18%	8,75%	1	30	11,60	11,99	3,04
Benzo_k_fluoranthène	27,80	9,61	34,56%	7,43%	1	26	9,41	9,80	2,73
Dibenzo_a,h_anthracène	19,04	9,09	47,75%	9,61%	1	29	8,86	9,08	1,99
Fluoranthène	56,10	20,39	36,35%	10,19%	1	30	19,62	20,67	6,52
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	33,47	13,52	40,41%	8,34%	1	30	13,12	13,52	3,27
Naphtalène	32,32	26,75	82,75%	10,31%	1	29	26,24	26,85	5,72
Benzo_j_fluoranthène	21,23	11,09	52,26%	10,43%	1	6	10,74	11,44	3,94
Pérylène	40,03	40,90	102,16%	4,28%	1	3	40,89	40,91	1,35

Légende :

Les sigles indiqués en têtes de colonne du tableau sont présentés dans le chapitre Définition et en annexe 2

Tableau 18 : Eau naturelle 2 : liste des laboratoires exclus et motif de l'exclusion

Paramètres	Identification Laboratoire	Mesure 1	Mesure 3	Moyenne des mesures	Ecart_type des mesures	CVrép en %	Avis EXPERT	Commentaire Avis Expert
Anthracène	10220	5.0	6.0	5.500	0.7071	12.86%	Exclus	Sur les 2 valeurs rendues, 1 valeur est < LQ
Anthracène	10219	18.3	15.2	16.750	2.1920	13.09%	Exclus	Erreur de dilution
Anthracène	10206	20.0	20.0	20.000	0.0000	0.00%	Exclus	Les 2 valeurs rendues sont < LQ
Benzo [a] pyrène	10220	5.0	8.2	6.600	2.2627	34.28%	Exclus	Sur les 2 valeurs rendues, 1 valeur est < LQ
Benzo [a] pyrène	10219	38.6	17.0	27.800	15.2735	54.94%	Exclus	Erreur de dilution
Benzo [b] fluoranthène	10219	39.3	16.2	27.750	16.3342	58.86%	Exclus	Erreur de dilution
Benzo (g,h,i) pérylène	10220	5.0	6.2	5.600	0.8485	15.15%	Exclus	Sur les 2 valeurs rendues, 1 valeur est < LQ
Benzo (g,h,i) pérylène	10219	26.9	9.5	18.200	12.3037	67.60%	Exclus	Erreur de dilution
Benzo [k] fluoranthène	10219	26.1	10.8	18.450	10.8187	58.64%	Exclus	Erreur de dilution
Dibenzo (a,h) anthracène	10220	5.0	5.0	5.000	0.0000	0.00%	Exclus	Sur les 2 valeurs rendues, 1 valeur est < LQ
Dibenzo (a,h) anthracène	10219	15.0	5.3	10.150	6.8589	67.58%	Exclus	Erreur de dilution
Fluoranthène	10219	79.4	45.9	62.650	23.6881	37.81%	Exclus	Erreur de dilution
Indéno (1,2,3 - c,d) pyrène	10209	1.9	1.9	1.900	0.0000	0.00%	Exclus	Les 2 valeurs rendues sont < LQ
Indéno (1,2,3 - c,d) pyrène	10220	5.0	6.9	5.950	1.3435	22.58%	Exclus	Sur les 2 valeurs rendues, 1 valeur est < LQ
Indéno (1,2,3 - c,d) pyrène	10219	24.9	8.8	16.850	11.3844	67.56%	Exclus	Erreur de dilution
Naphtalène	10217	10.0	10.0	10.000	0.0000	0.00%	Exclus	Les 2 valeurs rendues sont < LQ
Naphtalène	10222	10.0	10.0	10.000	0.0000	0.00%	Exclus	Les 2 valeurs rendues sont < LQ
Naphtalène	10206	20.0		20.000			Exclus	Sur les 2 valeurs rendues, 1 valeur est < LQ
Naphtalène	10220	50.0	50.0	50.000	0.0000	0.00%	Exclus	Les 2 valeurs rendues sont < LQ
Naphtalène	10227	50.0	50.0	50.000	0.0000	0.00%	Exclus	Les 2 valeurs rendues sont < LQ

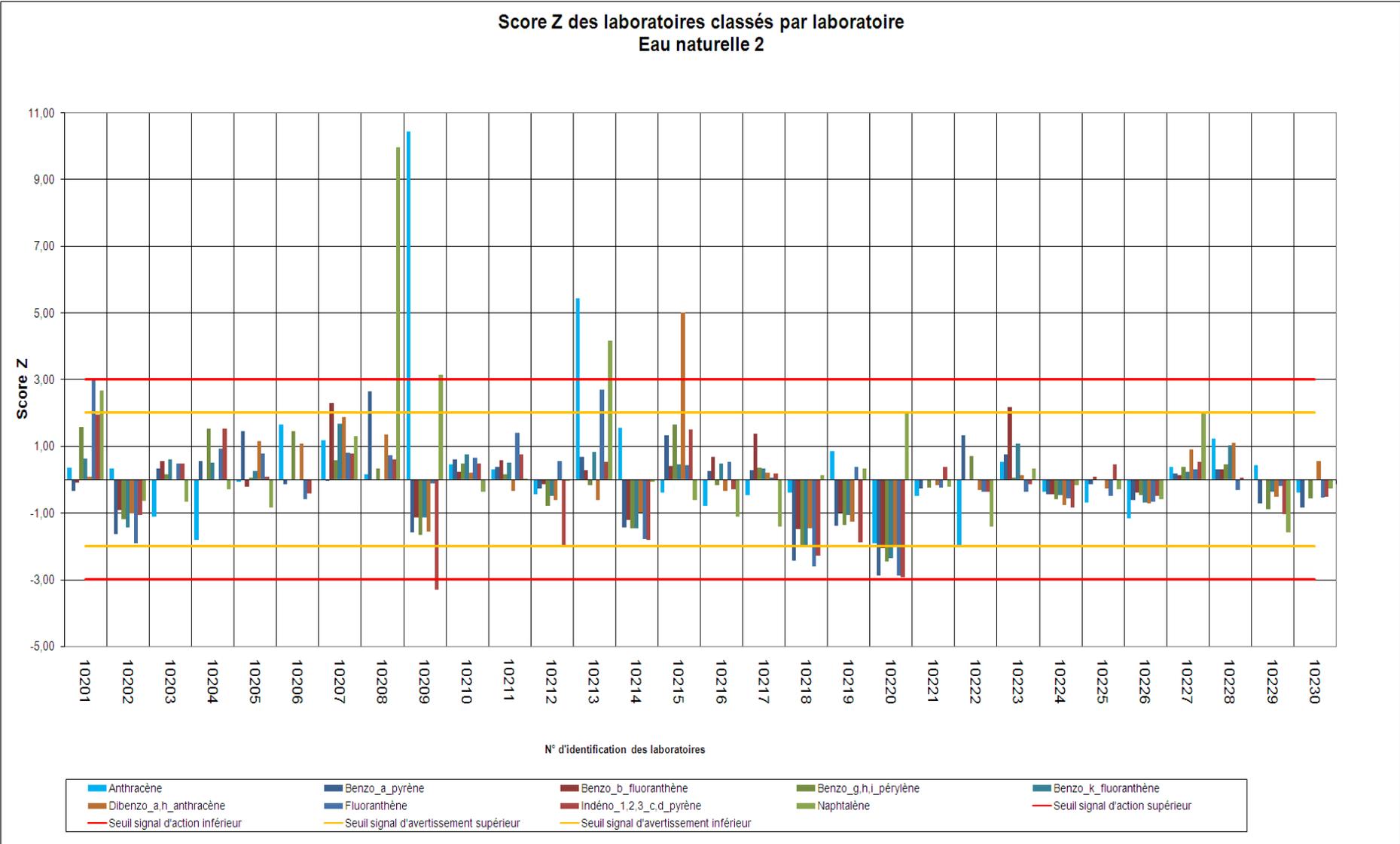
Tableau 19 : Valeurs statistiques après tests d'écart sur le matériau « Eau naturelle 2 »

<i>Substances ou Paramètres (unité en ng/litre )</i>	<i>Moyenne robuste <math>x^*</math></i>	<i>Ecart-type pour l'évaluation de l'aptitude <math>s^*</math></i>	<i>Incertitude type <math>u_{X^*}</math> de la valeur assignée</i>	<i>Ecart-type robuste <math>w^*</math></i>	<i>Ecart-type interlaboratoire <math>S_L</math></i>	<i>Ecart-type de reproductibilité <math>S_R</math></i>	<i>Ecart type de répétabilité <math>S_r</math></i>	<i>IC<sub>R</sub> relatif (%)</i>	<i>IC<sub>r</sub> relatif (%)</i>
Anthracène	13.28	4.06	0.98	1.44	3.94	4.19	1.44	64,88%	22,31%
Benzo_a_pyrène	47.22	14.06	3.32	3.79	13.81	14.32	3.79	62,21%	16,49%
Benzo_b_fluoranthène	46.12	18.43	4.91	3.50	18.26	18.59	3.50	83,85%	15,77%
Benzo_g,h,i_pérylène	33.90	11.49	2.71	2.44	11.37	11.62	2.44	70,36%	14,75%
Benzo_k_fluoranthène	28.66	9.52	2.38	1.71	9.44	9.60	1.71	69,11%	12,28%
Dibenzo_a,h_anthracène	18.80	6.78	1.63	1.73	6.67	6.89	1.73	75,36%	18,86%
Fluoranthène	56.47	16.09	3.74	5.36	15.66	16.55	5.36	60,04%	19,46%
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	36.81	10.52	2.53	2.73	10.34	10.70	2.73	59,74%	15,24%
Naphtalène	26.45	11.69	3.05	3.33	11.46	11.93	3.33	93,53%	26,07%

Légende :

Les sigles indiqués en têtes de colonne du tableau sont présentés dans le chapitre Définition et en annexe 2

Figure 12 : Score z par laboratoire et pour l'ensemble des HAP- Eau naturelle 2



### 9.3 CONCLUSION

Les substances pérylène et benzo[j]fluoranthène ont été intégrés délibérément dans cet EIL afin de vérifier la capacité des laboratoires à séparer le pérylène du benzo[b]fluoranthène et le benzo[b]fluoranthène et le benzo[j]fluoranthène du benzo[k]fluoranthène. La faible participation sur les substances benzo[j]fluoranthène (6 participants sur les 30) et pérylène (3 participants sur les 30) montre qu'actuellement peu de laboratoires peuvent techniquement séparer le pérylène du benzo[b]fluoranthène et le benzo[b]fluoranthène et le benzo[j]fluoranthène du benzo[k]fluoranthène.

Le Tableau 20 synthétise les moyennes et les incertitudes obtenues sur les quatre matériaux d'essai.

Tableau 20 : Moyennes et incertitudes obtenues sur les 4 matériaux d'essai

Substances ou Paramètres	Solution étalon (ng/ml)			Extrait (ng/ml)		Eau naturelle 1 (ng/l) Conc MES = 28 mg/L		Eau naturelle 2 (ng/l) Conc MES = 155 mg/L	
	Moyenne robuste $x^*$	Valeur de référence certifiée $X_{MRC}$	IC <sub>R</sub> relatif (%)	Moyenne robuste $x^*$	IC <sub>R</sub> relatif (%)	Moyenne robuste $x^*$	IC <sub>R</sub> relatif (%)	Moyenne robuste $x^*$	IC <sub>R</sub> relatif (%)
Anthracène	14.49	15.13	46.11%	27.86	34.62%	22.20	67.02%	13.28	64.88%
Benzo_a_pyrène	22.15	25.55	35.70%	44.05	28.21%	38.78	56.64%	47.22	62.21%
Benzo_b_fluoranthène	24.46	20.58	60.14%	41.98	44.19%	38.56	49.69%	46.12	83.85%
Benzo_g,h,i_pérylène	25.02	25.11	37.96%	52.32	28.47%	27.65	60.43%	33.90	70.36%
Benzo_k_fluoranthène	20.33	19.39	38.51%	38.36	22.46%	31.11	50.92%	28.66	69.11%
Dibenzo_a,h_anthracène	17.64	18.04	42.45%	45.08	28.52%	25.61	49.51%	18.80	75.36%
Fluoranthène	16.08	15.02	42.43%	32.06	28.18%	36.02	55.71%	56.47	60.04%
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	25.75	25.26	44.75%	52.26	34.85%	37.20	63.03%	36.81	59.74%
Naphtalène	23.81	25.21	34.50%	52.19	27.38%	47.51	85.81%	26.45	93.53%

Il en ressort que :

- Les intervalles de confiance de reproductibilité relatifs obtenus pour la solution étalon certifiée, quelle que soit la substance, sont relativement élevés et surprenants du fait que les laboratoires devaient l'analyser sans aucune étape de préparation. Ils oscillent entre 34,5% (naphtalène) et 60,1% (benzo[b]fluoranthène). Toutefois, ils sont en accord avec ceux obtenus lors de l'essai interlaboratoire organisé en mai 2009 par l'INERIS sur la validation du projet de norme ISO/DIS 28540 « Détermination des 16 hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'eau - Méthode utilisant la chromatographie gazeuse avec détection par spectrométrie de masse ».
- Les intervalles de confiance de reproductibilité relatifs sont nettement plus faibles sur la matrice « Extrait ». Ils oscillent entre 22% (benzo[k]fluoranthène) et 44% (benzo[b]fluoranthène). L'extrait, comme la solution étalon certifiée a été préparé dans le même solvant (acétone).

Les laboratoires, ayant dû changer de solvant avant injection pour la solution étalon certifiée (soit 30% des laboratoires), ont réalisé le même changement pour

l'analyse de l'extrait. L'origine de cette différence d'intervalles de confiance de reproductibilité relatifs n'est donc pas liée au changement de solvant.

L'hypothèse émise expliquant cette différence est que la concentration de la solution étalon certifiée est faible (concentration deux fois plus faible que la concentration visée de l'extrait). Elle est comprise entre 15 et 25 ng/ml et est voisine des limites de quantification annoncées par les laboratoires (LQ variable entre 0,5 et 30 ng/L dans l'eau selon paramètre et laboratoire).

- Concernant les matériaux d'essais « Eau naturelle 1 », «Eau naturelle 2 », les concentrations sont du même ordre de grandeur. Toutefois, les intervalles de confiance de reproductibilité relatifs sont plus élevés sur le matériau d'essai « Eau naturelle 2 ». Ils oscillent entre 59,7% (indéno[1,2,3-cd]pyrène) et 93,5% (naphtalène) contre 49,5% (dibenzo[ah]anthracène) et 85,8% (naphtalène) pour le matériau d'essai « Eau naturelle 1 ».

Ces différences mises en avant sont dues aux caractéristiques du matériau d'essai « Eau naturelle 2 » dont la teneur en matières en suspension est de 155 mg/l contre 28 mg/l pour le matériau d'essai « Eau naturelle 1 ». L'influence des matières en suspension sur les HAP reste significative.

- Les substances les plus problématiques identifiées lors du processus d'analyse (extraction, purification, injection) sont le naphtalène, l'anthracène du fait de leurs propriétés intrinsèques (volatilité).
- Les difficultés de justesse mises en évidence pour un participant sur l'ensemble des HAP en terme de performance (score  $z > 3$ ) pour une matrice donnée sont en général retrouvées tout au long de l'essai quel que soit le matériau d'essai.