

Attention : au-delà du 26/10/2013 , vérifier à l'aide du réseau, la validité du présent document papier.

Nota : ce document a été émis et est géré par [DRC-CARA-CIME](#)

**COMPARAISONS INTERLABORATOIRES
ANNEE 2013**

« Eaux »

« Pesticides-DCE-Compatible »

DRC-13-136908-10059A / 26 septembre 2013

Organisateur : INERIS – DRC

Fonction	Prénom et Nom	Coordonnées		
		adresse	email	téléphone
Coordonnateur	Bénédicte LEPOT	INERIS Parc Technologique Alata BP2 F-60550 Verneuil-en-Halatte	Benedicte.lepot@ineris.fr	03.44.55.68.14

INERIS

Parc technologique Alata – BP 2- F-60550 Verneuil-en-Halatte

☎ +33 (0)3.44.55.66.77 ☒ +33 (0)3.44.55.66.99 Internet : www.ineris.fr

Accréditation n°1-2291, Comparaisons Interlaboratoires

Portée disponible sur www.cofrac.fr/

TABLE DES MATIERES

1. CONTEXTE.....	3
2. OBJECTIF	3
3. PERSONNES CONCERNEES.....	4
4. PRESCRIPTIONS TECHNIQUES GENERALES.....	4
4.1. Modalités d’inscription	4
4.2. Engagements de l’INERIS	4
4.3. Engagements des participants	5
4.4. Communication	5
5. ANNEXES	6

1. CONTEXTE

La surveillance des masses d'eau, en général, et dans le contexte de la Directive Cadre sur l'Eau en particulier, repose sur la qualité et la comparabilité spatio-temporelle des données. Ces deux critères reposent sur la maîtrise d'un certain nombre de paramètres entre le point de prélèvement et l'analyse finale, et portent aussi sur une réelle connaissance par les laboratoires prestataires de leurs performances analytiques.

L'intégration de nouvelles substances « pesticides » dans la directive 2013/39/EU¹ conduit l'INERIS à organiser une comparaison interlaboratoire (CIL) en 2013 sur cette famille. Cette CIL intégrera également certains pesticides « classiques » afin de vérifier le maintien des performances des laboratoires participants. Les niveaux visés pour cette CIL seront les niveaux régulièrement quantifiés dans le milieu aquatique en prenant en compte les normes de qualité environnementales et les limites de quantification définies dans l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques.

Le présent document rassemble toutes les informations nécessaires pour s'inscrire en toute connaissance de cause à une comparaison interlaboratoire (CIL).

Il contient :

- ◆ les modalités de participation
- ◆ la description de la CIL pour l'année 2013.

2. OBJECTIF

La comparaison interlaboratoire "Pesticides-DCE Compatible" organisée par l'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 et évaluer leur répétabilité.

Elle est destinée également à :

- connaître les pratiques mises en œuvre au sein des laboratoires français et européens lors de l'analyse des pesticides dans les eaux naturelles ;
- obtenir une comparabilité satisfaisante des résultats issus des différents laboratoires chargés de la surveillance de la pollution du milieu aquatique sur le plan français ;
- tester les performances des laboratoires sur les nouvelles substances pesticides de la directive 2013/39/EU ;
- améliorer la qualité des analyses en particulier pour les pesticides dans les eaux.

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

3. PERSONNES CONCERNEES

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

L'effectif escompté est de l'ordre de 30 participants. Si ce nombre devait être dépassé, les organisateurs se réservent la possibilité d'examiner chaque participation en fonction des objectifs affichés ci-dessus. Si un nombre inférieur à 10 participants était constaté, les organisateurs se réservent la possibilité de reporter la campagne.

4. PRESCRIPTIONS TECHNIQUES GENERALES

4.1. MODALITES D'INSCRIPTION

Le participant confirmera sa participation à l'INERIS avant le **31 octobre 2013** en :

- renvoyant à l'INERIS le formulaire d'inscription IM-1542 dûment rempli à l'adresse indiquée sur le formulaire d'inscription.

Durant la phase d'inscription, le laboratoire précisera sans ambiguïté :

- ◆ l'adresse postale pour l'envoi des documents administratifs et
- ◆ l'adresse de livraison des matériaux d'essais.

A l'issue de la clôture des inscriptions, l'INERIS attribue un code confidentiel, un identifiant et un mot de passe par participant. Quinze jours maximum après la date de clôture des inscriptions, une confirmation est envoyée aux participants par courrier via l'imprimé IM-1063 « Confirmation d'inscription ». Le code confidentiel devra être rappelé dans toute correspondance avec le coordonnateur.

4.2. ENGAGEMENTS DE L'INERIS

L'INERIS est accrédité par la section Laboratoires du COFRAC, au titre du document de référence LAB CIL REF 02 du COFRAC : accréditation n°1-2291 - portée disponible sur www.cofrac.fr, pour l'organisation de comparaisons interlaboratoires d'analyses physico-chimiques dans les eaux douces.

L'INERIS s'engage à respecter la norme NF EN ISO/CEI 17043 et le LAB CIL REF 02 du COFRAC dans l'organisation de cette comparaison interlaboratoires.

L'INERIS s'engage à assurer la confidentialité des informations lors de la restitution des résultats en ligne et l'anonymat lors de l'envoi du rapport en attribuant à chaque participant un code confidentiel, un identifiant et un mot de passe.

L'INERIS s'engage à préserver la confidentialité de l'identité de chaque participant en limitant l'accès du code confidentiel à un nombre restreint de personnes collaborant à la coordination des essais.

L'INERIS s'engage à avertir rapidement les participants de toute modification dans la conception ou le fonctionnement du programme d'essais d'aptitude.

L'INERIS s'engage à examiner toute réclamation et à engager des actions si nécessaire. Les réclamations devront être transmises par écrit à l'attention du coordonnateur.

4.3. ENGAGEMENTS DES PARTICIPANTS

Au moment de leur inscription, les participants s'engagent à :

- ◆ renseigner et restituer l'accusé réception IM-0223,
- ◆ respecter pour chaque paramètre la méthode spécifiée en **annexe 1** et complétée dans le formulaire de consignes IM-1541,
- ◆ restituer les résultats en toute intégrité sans falsification ni collusion,
 - En cas de **NON RESPECT**, l'INERIS se réserve le droit de ne pas prendre en compte les données du participant concerné et engagera les actions appropriées.
- ◆ remettre les résultats selon le calendrier prévu, sauf panne appareillage signalée avant la date limite de restitution des résultats,
- ◆ fournir les métadonnées associées telles que demandées.

4.4. COMMUNICATION

Tous les échanges entre l'INERIS et les participants sont essentiellement électroniques. La responsabilité de l'INERIS ne saurait être engagée en cas de non-réception d'un courriel. Le code confidentiel devra être rappelé dans toute correspondance avec le coordonnateur.

Les documents relatifs à l'essai peuvent être téléchargés à partir du site dédié aux CIL INERIS <http://www.ineris.fr/cil/>.

5. ANNEXES

Annexe n°	Titre	Pages
1	Descriptif de la CIL Pesticides –DCE-Compatible	1
2	Organisation générale d'une comparaison interlaboratoires	3
3	Traitement statistique et restitution de l'essai	2

Annexe n°1 : Descriptif de la CIL Pesticides-DCE-Co mpatible

Famille	PESTICIDES			
Substances	Substances pesticides classiques	N°CAS	Nouvelles substances pesticides directive 2013/39/EU	N°CAS
	Atrazine	1912-24-9	Cybutryne	28159-98-0
	Chlorfenvinphos	470-90-6	Cyperméthrine	52315-07-8
	Chlorpyrifos-Ethyl	2921-88-2	Dichlorvos	62-73-7
	PP'DDT	50-29-3	Heptachlore	76-44-8
	Simazine	122-34-9	Heptachlore époxyde	1024-57-3
	Trifuraline	1582-09-8	Terbutryne	886-50-0
	Aldrine	309-00-2		
	Dieldrine	60-57-1		
	Endrine	72-20-8		
Isodrine	465-73-6			
Date de réception	20 novembre 2013			
Normes analytiques	Au choix du participant			
Assurance Qualité	Durée de remise à température ambiante des matériaux d'essais avant analyse Blanc (matrice fournie par l'organisateur) Point de contrôle à un niveau défini par l'organisateur (solution de dopage et matrice fournies par l'organisateur) Enquête spécifique afin de connaître les pratiques mises en place dans chaque laboratoire			
Matrices testées	Solution étalon de référence Eau naturelle 1 Eau naturelle 2			
Niveau de concentration	1 seul niveau par matrice			
Flaconnage	Contrôle qualité	1 flacon en verre d'environ 1000 ml pour la matrice blanc 1 flacon en verre d'environ 1000 ml pour la matrice blanc et 1 flacon en verre ambré de quelques millilitres contenant la solution de dopage pour le point de contrôle		
	Matrices testées	1 ampoule scellée de quelques millilitres pour la matrice solution étalon de référence 2 flacons identiques en verre ambré d'environ 1000 ml pour la matrice Eau naturelle 1 2 flacons identiques en verre ambré d'environ 1000 ml pour la matrice Eau naturelle 2		
Stabilisation	aucune			
Réfrigération	oui			
Nombre de mesures par flacon	2 mesures par flacon : solution étalon de référence 1 mesure par flacon : eaux naturelles (1 et 2), blanc, point de contrôle			

Famille	PESTICIDES	
Traitement statistique mis en œuvre	Valeur assignée	<u>1/ Eaux naturelles :</u> moyenne robuste et écart type robuste de l'ensemble des résultats des participants par application de l'algorithme A de la norme ISO 13528 pour les matrices Eau naturelle 1 et Eau naturelle 2 <u>2/ Solution étalon de référence :</u> valeur certifiée fournie par le certificat pour la solution étalon de référence et écart type robuste déterminé à partir des résultats des participants en appliquant l'Algorithme A de la norme NF ISO 13528.
	Performance	<u>1/ Eaux naturelles :</u> Score z <u>2/ Solution étalon de référence :</u> Score z Score zéta (si obtention de l'incertitude sur le résultat par le participant)
Traitement des matériaux Assurance Qualité	Matrice Blanc	Mise en évidence des résultats présentant des concentrations supérieures à la limite de quantification.
	Matrice Point de contrôle	Représentation graphique avec indication de la valeur cible et comparés aux deux critères suivants : valeur cible $\pm 20\%$ et valeur cible $\pm 50\%$. 20% : limite d'action typique des cartes de contrôle des laboratoires d'analyse 50% : limite s'appuyant sur les exigences de la directive QA/QC ²
Suivi de l'homogénéité et de la stabilité des matériaux d'essais	Organisme	<p style="text-align: center;">INERIS Accréditation n°1-0157, Essais, Portée disponible sur www.cofrac.fr</p>

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

Annexe n°2 : Organisation générale d'une comparaison interlaboratoires

Pour chaque essai, la chronologie des événements sera la suivante :

- ◆ étude de faisabilité pour définir les bonnes conditions du futur essai si besoin
- ◆ prélèvement, dopage éventuel, conditionnement ;
- ◆ expédition (j=0) des matériaux d'essais aux différents participants par l'INERIS. réception par les participants (j = +1) ;
- ◆ lancement du processus analytique par les participants et suivi à l'INERIS de l'homogénéité et de la stabilité des matériaux d'essais envoyés ;
- ◆ saisie des résultats par les participants (j=+30 max) sur le site informatique <http://www.ineris.fr/cil/> ;
- ◆ traitement des données et exploitation statistique par l'INERIS ;
- ◆ diffusion du rapport final accompagné de l'enquête de satisfaction.

L'organisation générale de la comparaison interlaboratoires est la suivante :

1. Etude de faisabilité de l'essai

Chaque matériau d'essai fait l'objet d'une étude de faisabilité sur plusieurs semaines. Toutefois si l'homogénéité et la stabilité ont déjà fait l'objet d'une étude antérieure sur des matériaux d'essais similaires (matrice, niveau de concentration) et préparés suivant les mêmes procédures, l'étude de faisabilité ne sera pas réalisée.

2. Annonce de l'essai

L'INERIS informe les laboratoires de l'organisation d'un essai en leur transmettant le programme annuel IM-1540 et le formulaire d'inscription IM-1542.

3. Inscription des participants

L'INERIS réceptionne les formulaires d'inscription, attribue à chaque participant un code confidentiel, un identifiant et un mot de passe et confirme l'inscription de chaque participant par courrier en lui communiquant son code confidentiel, son identifiant et son mot de passe via l'imprimé IM-1063.

Le formulaire de consignes IM1541 est transmis aux participants, avant ou à l'envoi des matériaux d'essai, afin de les informer des consignes (substances à doser, moyens de conservation mis en œuvre, type de flaconnage/tubes utilisés etc...) et des délais à respecter. Il pourra également être mis en ligne sur le site internet <http://www.ineris.fr/cil/>

4. Préparation des matériaux d'essais

Les matériaux d'essais sont préparés et conditionnés par l'INERIS, dans le respect des exigences des textes officiels. Ces exigences concernent en particulier la nature de la matrice mise en œuvre, le niveau de concentration et principalement la préparation des matériaux d'essais afin d'assurer leur qualité en terme de stabilité et d'homogénéité.

L'envoi des matériaux d'essais est réalisé en emballage perdu par l'INERIS.

5. Acheminement des matériaux d'essais

L'acheminement des matériaux d'essais est réalisé en livraison express. La qualité de la prestation fait l'objet d'un suivi par l'INERIS.

Les documents suivants seront joints aux matériaux d'essais :

- ◆ Accusé de réception IM-0223 : **dès réception des colis**, le participant doit envoyer ce document dûment rempli à l'INERIS
- ◆ Formulaire de consignes IM-1541

Les matériaux d'essais seront préférentiellement expédiés en tout début de semaine afin de permettre aux participants d'engager le processus analytique avant la fin de semaine.

Les formulaires de saisie de résultats sont accessibles sur le site <http://www.ineris.fr/cil/>.

6. Réception et analyse des matériaux d'essais par le participant

Dès ouverture du colis, le participant :

- ◆ effectuera un contrôle de la température dans le cas d'un envoi en enceinte réfrigérée. Il reportera le résultat de sa mesure sur l'accusé réception IM-0223 ;
- ◆ contrôlera l'état du colis ainsi que sa composition et inscrira ses résultats sur l'accusé réception IM-0223 ;
- ◆ mettra immédiatement en œuvre les moyens de conservation appropriés ;
- ◆ informera rapidement l'INERIS de la réception des colis et de leur état par retour de l'accusé réception dûment rempli par fax ou mail.

Le participant engagera le processus analytique, en appliquant les méthodes spécifiées.

7. Suivi des matériaux d'essai par l'organisateur

Des contrôles sur les matériaux d'essais envoyés seront réalisés pendant la phase d'analyse par les participants. L'INERIS s'assurera que les matériaux d'essais sont stables et homogènes en effectuant des essais de répétabilité sur plusieurs échantillons durant la phase d'analyse, soit un minimum 10 analyses effectuées sur les substances représentatives de chaque famille.

8. Restitution des données de l'essai

Le participant dispose d'une période limitée pour effectuer les analyses et rendre ses résultats. Cette période est généralement de 3 semaines.

Les résultats seront transmis par le participant via le site <http://www.ineris.fr/cil/>. Pour cette saisie en ligne, le participant devra se munir de son code confidentiel, son identifiant et son mot de passe. L'ensemble de ces codes figure dans la confirmation d'inscription IM-1063.

Pour certains essais, un formulaire complémentaire pourra être soumis aux participants. Dans ce cas, la saisie des résultats ne pourra être validée qu'après l'avoir renseigné.

Une aide à la saisie sera disponible en ligne afin d'aider le participant à l'utilisation de ce progiciel de saisie.

Un participant pourra, pour des raisons qui lui sont propres, ne pas effectuer l'analyse d'une ou plusieurs substances. Les bulletins d'analyses incomplets sont acceptés.

Dans tous les cas, les résultats non pris en compte dans les traitements statistiques sont :

- ◆ des valeurs restituées inférieures à la limite de quantification* ;
- ◆ des valeurs saisies comme nulles « 0 » ;
- ◆ des valeurs pour lesquelles une erreur de dilution ou de restitution dans l'unité imposée est mise en évidence (par exemple un facteur 1000)

* La méthodologie retenue sera la suivante :

Restitution de 4 valeurs

	Données reçues	Données prises en compte
1er cas	C, C, C, <LQ	C, C, C
2ème cas	C, C, <LQ, <LQ	C, C
3ème cas	C, <LQ, C, <LQ	C, C
4ème cas	C, <LQ, <LQ, <LQ	/

Restitution de 2 valeurs

	Données reçues	Données prises en compte
1er cas	C, <LQ	/
2ème cas	<LQ, <LQ	/

Annexe n°3 : Traitement statistique et restitution de l'essai

1. Traitement statistique

Le traitement statistique des résultats répond à la norme NF EN ISO/CEI 17043 et le LAB CIL REF 02 du COFRAC. Il est effectué par l'INERIS conformément aux prescriptions :

- ◆ des normes 1, 2 et 5 de la série NF ISO 5725 : « Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure »,
- ◆ de la norme NF ISO 13528 : « Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaisons interlaboratoires »,
- ◆ de la norme NF X06-050 « Application de la statistique – Etude de la normalité d'une distribution ».

La détermination des valeurs assignées dépendra du type de matériaux d'essais mis en œuvre :

- ◆ Lorsque des matériaux d'essais préparés à partir de matrices réelles représentatives de l'environnement sont mis en œuvre lors de l'essai, la valeur assignée reposera sur le consensus des résultats de l'ensemble de la population participant à l'essai. Elle sera calculée à l'aide de méthodes statistiques robustes.

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

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

- ◆ Lorsque des matériaux d'essais de type matériau certifié (solution étalon certifiée, extrait certifié) sont mis en œuvre lors de l'essai, la valeur assignée reposera sur la valeur de référence du matériau certifié utilisé. Dans ce cadre là, le participant devra restituer son incertitude type sur le résultat en respectant le facteur d'élargissement mentionné dans le formulaire de consignes IM-1541 afin d'évaluer la performance des laboratoires au moyen du score zéta.

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

L'évaluation de la performance dépendra du type de matériaux d'essais mis en œuvre :

- ◆ Lorsque des matériaux d'essais préparés à partir de matrices réelles représentatives de l'environnement sont mis en œuvre lors de l'essai, l'évaluation de la performance sera réalisée à l'aide du score z. Ainsi chaque participant pourra se positionner par rapport à la valeur de référence.

- ◆ Lorsque des matériaux d'essais de type matériau certifié (solution étalon certifiée, extrait certifié) sont mis en œuvre lors de l'essai, l'évaluation de la performance sera réalisée à l'aide du score zéta et du score z. L'objectif du score zéta est 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.

En cas d'écart significatif entre le score z et score zéta, le participant examinera sa procédure d'essai, étape par étape, afin de s'interroger sur le budget d'incertitude qu'il a évalué dans sa procédure.

La recherche des 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), sera réalisée en utilisant les tests de Cochran, de Grubbs et de cohérence afin 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.

2. Restitution de l'essai

La restitution de l'essai pourra être réalisée en deux temps :

- ◆ Envoi d'un rapport d'essai provisoire, un mois ouvré après la date de clôture de la saisie des résultats en ligne. Ce rapport rassemblera les résultats bruts de l'ensemble des participants, la moyenne, l'écart type de répétabilité, le coefficient de variation de répétabilité, la performance de chaque participant, pour chaque paramètre et chaque matériau d'essai. A ce stade, **aucune analyse fine des données n'est réalisée**. Ce rapport provisoire permettra aux participants d'avoir un premier retour des résultats de l'essai.

Le rapport d'essai provisoire sera envoyé uniquement aux participants.

- ◆ Envoi du rapport d'essai final, trois mois après l'envoi du rapport d'essai provisoire. Les informations fournies sont de plusieurs natures et concernent pour chaque matériau d'essai :
 - Les résultats bruts de chaque participant,
 - Les valeurs écartées du jeu de données,
 - La moyenne, l'écart type de répétabilité, le coefficient de variation de la répétabilité pour chaque participant,
 - Les résultats bruts : moyenne et écart-types avant traitement statistique,
 - La moyenne et les écart-types de référence après traitement statistique,
 - La courbe de répartition de la moyenne de l'ensemble des participants,
 - Un histogramme reportant sur un même graphe la performance des laboratoires (score z) pour les eaux naturelles et la solution étalon de référence,
 - Un histogramme reportant sur un même graphe la performance des laboratoires (score zéta) pour la solution étalon de référence,
 - L'évaluation de la performance score z et score zéta (cas des matériaux certifiés),
 - Les résultats du Test de Cochran (variabilité intralaboratoire) et du Test de Grubbs (justesse),
 - Des avis et des interprétations générales et individuelles.

Le rapport d'essai final est **public**. Il sera envoyé aux participants, aux donneurs d'ordres (ONEMA, ministère) et accessible sur le site <http://www.ineris.fr/cil/> sans restriction.

Une enquête de satisfaction sera envoyée au moment de l'envoi du rapport d'essai final.

Une réunion avec les participants pourra être organisée afin de présenter les résultats des essais et permettre l'échange d'informations.

Une note de synthèse sera réalisée à partir du rapport d'essai final. Elle aura pour objectif de présenter les résultats en mettant en œuvre d'autres approches statistiques, de comparer les résultats de la CIL 2013 par rapport à la CIL organisée par l'INERIS en 2004 et de pouvoir fournir une information aux pouvoirs publics sur la capacité des laboratoires français à analyser les nouvelles substances de la directive 2013/39/EU.