

Nota : ce document a été émis et est géré par DRC/ CARA / CIME

**COMPARAISONS INTERLABORATOIRES
ANNEE 2018**

« Eaux »

« Alkylphénols - Bisphénols DCE Compatible »

« DRC-17-158303-07267B / 21 décembre 2017 »

ERRATUM : L'essai sur le matériau d'essai eau résiduaire synthétique est proposé hors de notre portée d'accréditation

Organisateur : INERIS – DRC

Fonction	Prénom et Nom	Coordonnées	
		email	téléphone
Coordonnatrice	Bénédicte LEPOT	Benedicte.lepot@ineris.fr	03-44-55-68-14
Coordonnatrice	Nathalie MARESCAUX	Nathalie.marescaux@ineris.fr	03-44-55-69-66

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/

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

TABLE DES MATIERES

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

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

1. CONTEXTE

L'analyse des alkylphénols et composés apparentés est historiquement reconnue comme extrêmement problématique. Un certain nombre d'actions au niveau d'AQUAREF (développement de méthodes, étude de la pureté des étalons commerciaux, journées techniques, rédaction d'un mémo) et au niveau réglementaire (DCE 2013/39/CE ; arrêté surveillance 2015, avis agrément 2015) a été entrepris. La maîtrise de la qualité des mesures sur ces paramètres reste primordiale et est à parfaire afin d'évaluer de façon pertinente et robuste l'état des masses d'eaux. Les OCILs français travaillant sur ces composés continuent à rencontrer des difficultés lors de l'exploitation des données restituées par les laboratoires.

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 2017-2018.

2. OBJECTIF

La comparaison interlaboratoires « Alkylphénols – Bisphénols DCE Compatible 2017-2018 » 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 :

- vérifier l'appropriation par les laboratoires des travaux et des recommandations techniques réalisés depuis 2013 sur les alkylphénols ;
- connaître les pratiques mises en œuvre au sein des laboratoires prestataires français par l'exploitation du questionnaire reprenant toutes les métadonnées associées aux méthodes analytiques mises en œuvre sur cette famille de substances (nature de l'étalon, correction pureté des étalons, etc...) ;
- continuer à améliorer la qualité des analyses en particulier pour les alkylphénols et les bisphénols dans les eaux.

3. PERSONNES CONCERNEES

Ces essais **gratuits** sont 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 Eau sur le territoire français.

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

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, la décision du report ou du maintien de cette campagne sera étudiée par l'organisateur.

4. PRESCRIPTIONS TECHNIQUES GENERALES

4.1. MODALITES D'INSCRIPTION

Le participant confirmera sa participation à l'INERIS avant le **26/01/2018** 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 s'engage à respecter la norme NF EN ISO/CEI 17043 et le LAB CIL REF 02 du COFRAC dans l'organisation de ses comparaisons 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 nécessaires. 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 Alkylphénols – Bisphénols DCE Compatible 2018	2
2	Organisation générale d'une comparaison interlaboratoires	3
3	Traitement statistique et restitution de l'essai	3

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

Annexe n°1 : Descriptif de la CIL Alkylphénols – Bisphénols DCE Compatible 2018

***les essais suivants ne seront pas réalisés sous couvert de notre accréditation
(Accréditation n° 1-2291, Comparaisons Interlaboratoires, Portée disponible sur www.cofrac.fr)**

Famille	ALKYLPHENOLS		
Substances	Substances alkylphénols - bisphénols	Code sandre	N° CAS
	NP : 4-nonylphénols	1958	84852-15-3
	OP : 4-tert-octylphénol	1959	140-66-9
	NP1OE : 4-nonylphénol monoéthoxylé	6366	27986-36-3
	NP2OE : 4-nonylphénol diéthoxylé	6369	27176-93-8
	OP1OE : 4-tert-octylphénol monoéthoxylé	6370	2315-67-5
	OP2OE : 4-tert-octylphénol diéthoxylé	6371	2315-61-9
	Bisphénol A*	2766	80-05-7
	Bisphénol S*	7594	80-09-1
Date de réception	Première quinzaine février 2018		
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)* Solution étalon (matrice fournie par l'organisateur) Enquête spécifique afin de connaître les pratiques mises en place dans chaque laboratoire		
Matrices testées	1 eau naturelle 1 eau résiduaire synthétique* 1 extrait		
Niveau de concentration	1 seul niveau par matrice		
Flaconnage	Contrôle qualité	1 flacon en verre d'environ 1000 ml pour la matrice	

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

		blanc 1 flacon en verre ambré de quelques millilitres contenant la solution étalon
	Matrices testées	2 flacons identiques en verre ambré d'environ 1000 ml pour le matériau d'essai eau naturelle 2 flacons identiques en verre ambré d'environ 1000 ml pour le matériau d'essai eau résiduaire 1 flacon en verre ambré de quelques millilitres contenant l'extrait
Stabilisation	Oui : - Matériaux d'essai « Eau naturelle » et « Eau résiduaire synthétique »* : Acidification à pH=2 par HCl 37% - Matériau Assurance Qualité : « Solution étalon » et Matériau d'essai « Extrait » : solvant acétone	
Réfrigération	Oui	
Nombre de mesures par flacon	1 mesure par flacon : Matériaux d'essai « Eau naturelle » et « Eau résiduaire » et Matériau Assurance Qualité « Blanc » 4 mesures par flacon : Matériau Assurance Qualité « Solution étalon » et Matériau d'essai « Extrait »	
Traitement statistique mis en œuvre	Valeur assignée	1/ <u>Matériaux d'essai « Eau naturelle » et « Eau résiduaire »</u> : Moyenne robuste et écart-type robuste de l'ensemble des résultats des participants par application de l'algorithme A de la norme NF ISO 13528 2/ <u>Matériau d'essai « Extrait »</u> : Valeur calculée à partir des masses (formulation) et écart-type robuste déterminé à partir de l'ensemble des résultats des participants en appliquant l'algorithme A de la norme NF ISO 13528.
	Performance	1/ <u>Matériaux d'essai « Eau naturelle » et « Eau résiduaire »</u> : Score z 2/ <u>Matériau d'essai « Extrait »</u> : Score z

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

		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 quantifiés ([concentration] > LQ labo)
	Matrice Solution étalon	Valeur calculée à partir des masses (formulation) et écart-type robuste déterminé à partir de l'ensemble des résultats des participants en appliquant l'algorithme A de la norme NF ISO 13528. Performance : Score z Score zéta (si obtention de l'incertitude sur le résultat par le participant)
Suivi de l'homogénéité et de la stabilité des matériaux d'essais	Organisme	INERIS

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

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) ;
- ◆ analyse des matériaux d'essais par les participants (j = +1 à +XX) ; et suivi à l'INERIS de l'homogénéité et de la stabilité des matériaux d'essais envoyés ;
- ◆ saisie des résultats par les participants (j=+31 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 flacons 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.

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

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.

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

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	Aucune

Restitution de 2 valeurs

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

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 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 σ_{PT} choisi sera 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 σ_{PT} choisi sera 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.

En outre, la recherche de valeurs suspectes ou aberrantes suspects sera réalisé en utilisant plusieurs tests statistiques (Cochran, Grubbs et Mandel). L'objectif est d'aider l'organisateur et le participant, dans une démarche d'amélioration, à tirer ainsi profit d'une recherche des causes ayant conduit à l'obtention de ces valeurs. L'organisateur se réserve le droit de ne restituer aux participants que les résultats de certains tests du fait que certains d'entre eux ont le même objectif.

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 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
 - Les valeurs écartées du jeu de données,
 - Moyenne et écart-type de répétabilité pour chaque laboratoire,
 - Les descripteurs avant et après traitement statistique,
 - La courbe de répartition de la moyenne et de l'écart type de répétabilité de l'ensemble des participants,
 - Un histogramme reportant sur un même graphe la performance des laboratoires (score z, score zéta),
 - L'évaluation de la performance score z et score zéta (cas des matériaux certifiés),
 - Les résultats des tests de Cochran de Grubbs ou les statistiques de cohérence de Mandel, le cas échéant
 - Des avis et des interprétations générales et individuelles.

Le rapport d'essai final est **public**. Il sera envoyé :

- aux participants,
- à l'Agence Française de Biodiversité (AFB),
- au Ministère de l'Environnement.

Il sera 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.

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée