

RESULTATS DE L'ESSAI INTERLABORATOIRES CHLORDECONE ET CHLORDECONE-5B-HYDRO DANS LES EAUX DE SURFACE CONTINENTALES ET EAUX SOUTERRAINES

S.Bristeau avec la collaboration de JP.Ghestem

Décembre 2012

Programme scientifique et technique
Année 2012

Document final



Avec l'approbation de

et le soutien de



Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2012

Auteur (s) :

Sébastien Bristeau
BRGM
s.bristeau@brgm.fr

avec la collaboration de :
Jean-Philippe Ghestem
BRGM
jp.ghestim@brgm.fr

Vérification du document :

Laurence Amalric
BRGM
l.amalric@brgm.fr

Marie-Pierre STRUB
INERIS
Marie-Pierre.STRUB@ineris.fr

Les correspondants

Onema : Pierre François STAUB, ONEMA DAST, *pierre-françois.staub@onema.fr*

Etablissement : Jean-Philippe GHESTEM, BRGM, Service LAB, *jp.ghestim@brgm.fr*

Référence du document : S.Bristeau avec la collaboration de JP.Ghestem (2012) - Résultats de l'essai interlaboratoires chlordécone et chlordécone-5b-hydro dans les eaux de surface continentales et eaux souterraines. Rapport final - Rapport AQUAREF - 2012 - 65 p.

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

Résultats de l'essai interlaboratoires chlordécone et chlordécone-5b-hydro dans les eaux de surface continentales et les eaux souterraines

Rapport final

BRGM/RP-61916-FR

Décembre 2012

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

S.Bristeau avec la collaboration de JP.Ghestem

Vérificateur :

Nom : Amalric L.

Date : 18/01/2013

Signature :

Approbateur :

Nom : Gaboriau H.

Date : 12/02/2013

Signature :

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

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

**Résultats de l'essai interlaboratoires chlordécone et chlordécone-5b-hydro dans les eaux de surface continentales et les eaux souterraines.
BRISTEAU.S**

Ce rapport, rédigé par le BRGM, s'inscrit dans le cadre du programme d'action AQUAREF et du Plan National d'Action Chlordécone. Cette action a pour objectif de permettre aux laboratoires d'intercomparer leurs résultats d'analyse de chlordécone et chlordécone-5b-hydro sur des échantillons d'eau dont les concentrations sont cohérentes avec les valeurs réglementaires à ne pas dépasser, appelées normes de qualité (environnementale) NQ(E) et de disposer d'informations sur les performances analytiques et les incertitudes concernant l'analyse de ces composés.

Ce document présente donc les résultats de l'essai d'intercomparaison sur l'analyse de la chlordécone et chlordécone-5b-hydro dans une eau souterraine à 0,1 µg/l, une eau de surface continentale à 0,3 µg/l et une solution de référence pour vérifier la justesse et la fidélité des analyses instrumentales. Les participants ont reçu 2 flacons de 1 litre par échantillon d'eau et 1ml d'une solution de référence.

Cet essai a permis de tester les capacités de 10 laboratoires nationaux (métropolitains et DOM) pendant la période de septembre à novembre 2012. La totalité des laboratoires a rendu des résultats pour la chlordécone, la moitié seulement pour la chlordécone-5b-hydro.

Après traitement statistique des données suivant la norme NF EN ISO 13528, les résultats sont considérés exacts (juste et fidèle) pour 8 laboratoires sur 10 dans les échantillons d'eau. Le coefficient de variation moyen des résultats de l'ensemble des laboratoires (CV interlaboratoires) pour les 2 composés dans les 2 types d'eaux est de l'ordre de 28%. Cette dispersion est dans la fourchette des valeurs généralement observées pour des essais sur des composés organiques. Cette valeur est satisfaisante pour un premier essai de ce type.

La solution de référence permet de vérifier les analyses instrumentales, les résultats sont répétables pour tous les laboratoires mais on observe 20% de valeurs non justes pour 3 laboratoires.

L'incertitude élargie moyenne estimée par les laboratoires est approximativement de 35% (k=2). Il apparaît que les estimations faites par les laboratoires de leur propre incertitude de mesure ne sont pas toujours très fiables. Approximativement, 1 laboratoire sur 3 sous-estime ses incertitudes.

Les techniques mises en œuvre pour l'analyse des composés sont pour la quasi-totalité des laboratoires une extraction liquide/liquide et une analyse par chromatographie gazeuse ou liquide couplée à la spectrométrie de masse. Cependant, le prétraitement, les solvants et le choix d'un traceur d'extraction et d'un étalon interne diffèrent selon les laboratoires.

Les limites de quantification des laboratoires varient d'un facteur 50 pour la chlordécone et d'un facteur 3 pour la chlordécone-5b-hydro avec une valeur moyenne pour les 2 composés de 0,025 µg/l.

Ce tout premier essai interlaboratoires permet aux donneurs d'ordre de connaître les performances actuelles des laboratoires nationaux pour ces deux molécules sur des matrices eau douce et il offre aux laboratoires la possibilité de réaliser un contrôle qualité externe inexistant jusqu'alors, dans un objectif d'amélioration de leurs pratiques.

Mots clés : essai interlaboratoires ; chlordécone ; chlordécone-5b-hydro ; eau souterraine ; eau superficielle.

Results of a interlaboratory trial on chlordecone and chlordecone-5b-hydro in continental surface waters and groundwater – Final report 2012.
BRISTEAU.S

This report, prepared by the BRGM, is part of program of activity of AQUAREF and National Action Plan Chlordecone. This action aims to enable laboratories to compare on water samples whose concentrations are consistent with the values do not exceed regulatory known quality standards (environmental) and to have information performance and analytical uncertainties on the analysis of these compounds.

This paper presents the results of interlaboratory trial on the analysis of chlordecone and chlordecone-5b-hydro in groundwater to 0.1 µg/l, surface water to 0.3 µg/l and a reference solution to verify the accuracy and fidelity of instrumental analysis. Participants received 2 bottles of 1 liter water sample and 1 ml of a standard solution.

This test was used to test the capacity of 10 national laboratories (metropolitan and French West Indies) during the period September to November 2012. All laboratories quantified chlordecone but for only half the chlordecone-5b-hydro.

In general, the data provided by participants are considered accurate (true and fair) for 2 to 3 laboratories in water samples. The average coefficient of variation of the results of all laboratories for the 2 compounds in water 2 is on average 28%. The observed dispersion cannot be considered excessive particularly in the context of a first test of this type.

The reference solution was to check the instrumental analysis, the results are repeatable for all laboratories but there are 20% of values not just with 3 laboratories.

The expanded uncertainty estimated average per laboratory is approximately 35%. It appears that the estimates made by the laboratories of their own measurement uncertainty are not always reliable. Approximately 1 of 3 laboratory underestimated uncertainties.

The techniques used for the analysis of compounds are for almost all laboratories a liquid / liquid extraction and analysis by chromatography (gas or liquid) coupled to mass spectrometry. However, pretreatment (acidification of the sample before extraction), the solvents and the choice of a tracer and internal standard extraction differ depending on the laboratory.

The limits of quantification laboratories vary by a factor of 50 for chlordecone and a factor of 3 to chlordecone-5b-hydro with a mean value of 0.025 µg/l.

This first interlaboratory trial highlights the current performance of national laboratories for water matrix and allows them to progress in their daily practice.

Keywords: interlaboratory trial; chlordecone, chlordecone-5b-hydro, groundwater, surface water.

Sommaire

1. Contexte et objectifs	11
2. Présentation de l'essai	12
3. Les composés et leurs propriétés physico-chimiques	13
4. Préparation et déroulement de l'essai	17
4.1. DIFFUSION DE L'INFORMATION	17
4.2. LES MATERIAUX D'ESSAI	17
4.3. LES NIVEAUX DE CONCENTRATION	18
4.4. ETUDE PREALABLE DE FAISABILITE	18
4.5. REALISATION DE L'ESSAI.....	21
5. Résultat des participants.....	26
5.1. VALEURS OBSERVEES PAR LES PARTICIPANTS	26
5.2. PERFORMANCES DE LA PROFESSION	29
5.3. PERFORMANCES DE CHAQUE LABORATOIRE	29
6. Traitement des métadonnées.....	43
6.1. LIMITE DE QUANTIFICATION	43
6.2. METHODES D'ANALYSES	45
6.3. METHODES D'EXTRACTION.....	46
6.4. ACCREDITATION ET AGREMENT DES LABORATOIRES	47
7. Conclusion.....	48
8. Bibliographie	49

Liste des illustrations

Illustration 1 : Représentation de la chlordécone	13
Illustration 2 : Propriétés physiques et chimiques de la chlordécone.....	14
<i>Illustration 3 : Solubilité de la chlordécone en fonction du pH en solution (Dawson et al. 1979)</i>	14
<i>Illustration 4 : Hydratation d'un composé carbonylé et formation d'un diol géminé (Dupuis, 2005).</i>	15
Illustration 5 : Spectre IR de la chlordécone sous sa forme gazeuse	15
Illustration 6 : Paramètres physico-chimiques des matériaux de l'essai	17
Illustration 7 : Teneur moyenne (écart-type, n= 4) en chlordécone retrouvée en fonction du délai de conservation pour une eau superficielle dopée à 0,106 µg/l.	19
Illustration 8 : Teneur moyenne (écart-type, n=4) en chlordécone-5b-hydro retrouvée en fonction du délai de conservation pour une eau superficielle dopée à 0,124 µg/l.	19
Illustration 9 : Résultats de l'étude de faisabilité pour la chlordécone et chlordécone-b-hydro dans l'eau.....	20
Illustration 10 : Teneur moyenne (écart-type, n=6) en chlordécone retrouvée en fonction du délai de conservation pour une solution de référence préparée à 1,89 mg/l. Jour J0 : dilué le jour J0 et conservé à -18°C pendant 10 jours ; Jour J10 : 3 jours à 4°C e 7 jours à -18°C, dilué à 10 jours.....	20
Illustration 11 : Teneur moyenne (écart-type, n=6) retrouvée en chlordécone-5b-hydro en fonction du délai de conservation pour une solution de référence préparée à 2,06 mg/l. Jour J0 : dilué le jour J0 et conservé à -18°C pendant 10 jours ; Jour J10 : 3 jours à 4°C e 7 jours à -18°C, dilué à 10 jours.	21
Illustration 12 : Incertitude élargie (k=2) des teneurs en chlordécone et chlordécone-5b-hydro dans les 2 eaux et la solution de référence	22
Illustration 13 : Tableau de synthèse de préparation des échantillons	23
Illustration 14 : Test d'homogénéité de la chlordécone et chlordécone-5b-hydro dans les flacons d'eaux et de solution de référence préparés pour l'essai d'aptitude; valeurs en µg/l	24
Illustration 15 : Test de stabilité de la chlordécone dans les flacons d'eaux et de solution de référence préparés pour l'essai d'aptitude ; valeurs en µg/l	25
Illustration 16 : Test de stabilité de la chlordécone-5b-hydro dans les flacons d'eaux et de solution de référence préparés pour l'essai d'aptitude; valeurs en µg/l	25
Illustration 17 : Valeurs ciblées par dopage, valeurs observées par les participants avec leurs incertitudes élargies (k=2), écart-type pour l'évaluation de l'aptitude et écart à la cible	28
Illustration 18 : Biais observé par les laboratoires pour l'analyse de la chlordécone (valeur consensuelle de référence de 0,095 µg/l) dans l'eau souterraine (flacon 1 et 2)30	
Illustration 19 : Biais observé par les laboratoires pour l'analyse de la chlordécone (valeur consensuelle de référence de 0,264 µg/l) dans l'eau superficielle (flacon 3 et 4)30	
Illustration 20 : Biais observé par les laboratoires pour l'analyse de la chlordécone (valeur consensuelle de référence de 2,08 mg/l) dans la solution de référence	31
Illustration 21 : Biais observé par les laboratoires pour l'analyse de la chlordécone-5b-hydro (valeur consensuelle de référence de 0,091 µg/l) dans l'eau souterraine (flacon 1 et 2)31	
<i>Illustration 22 : Biais observé par les laboratoires pour l'analyse de la chlordécone-5b-hydro (valeur consensuelle de référence de 0,272 µg/l) dans l'eau superficielle (flacon 3 et 4)32</i>	

<i>Illustration 23 : Biais observé par les laboratoires pour l'analyse de la chlordécone-5b-hydro (valeur consensuelle de référence de 2,12 mg/l) dans la solution de référence</i>	32
Illustration 24 : Valeurs de z-score (par ordre croissant) des laboratoires pour la chlordécone dans l'eau souterraine	34
Illustration 25 : Valeurs de z-score (par ordre croissant) des laboratoires pour la chlordécone dans l'eau superficielle.	35
Illustration 26 : Valeurs de z-score (par ordre croissant) des laboratoires pour la chlordécone dans la solution de référence.	35
Illustration 27 : Valeurs de z-score (par ordre croissant) des laboratoires pour la chlordécone-5b-hydro dans l'eau souterraine	36
Illustration 28 : Valeurs de z-score (par ordre croissant) des laboratoires pour la chlordécone-5b-hydro dans l'eau superficielle (valeur du laboratoire 3 = -1.99).	36
Illustration 29 : Valeurs de z-score (par ordre croissant) des laboratoires pour la chlordécone-5b-hydro dans la solution de référence.	37
Illustration 30 : Effectif cumulé des incertitudes élargies (k=2) des laboratoires pour la chlordécone dans les eaux.	38
Illustration 31 : Effectif cumulé des incertitudes élargies (k=2) des laboratoires pour la chlordécone-5b-hydro dans les eaux.	38
Illustration 32 : Teneur moyenne en chlordécone par laboratoire et prise en compte de son incertitude élargie (k=2) dans l'eau souterraine.	39
Illustration 33 : Teneur moyenne en chlordécone par laboratoire et prise en compte de son incertitude élargie (k=2) dans l'eau superficielle.	39
Illustration 34 : Teneur moyenne en chlordécone par laboratoire et prise en compte de son incertitude élargie (k=2) dans la solution de référence.	40
Illustration 35 : Teneur moyenne en chlordécone-5b-hydro par laboratoire et prise en compte de son incertitude élargie (k=2) dans l'eau souterraine.	40
Illustration 36 : Teneur moyenne en chlordécone-5b-hydro par laboratoire et prise en compte de son incertitude élargie (k=2) dans l'eau superficielle.	41
Illustration 37 : Teneur moyenne en chlordécone-5b-hydro par laboratoire et prise en compte de son incertitude élargie (k=2) dans la solution de référence.	41
Illustration 38 : Limite de quantification des laboratoires pour la chlordécone dans les eaux	43
Illustration 39 : Limite de quantification des laboratoires pour la chlordécone-5b-hydro dans les eaux	44
Illustration 40 : Mode de calcul de la limite de quantification par les laboratoires	44
Illustration 41 : Techniques analytiques utilisées par les laboratoires	45
Illustration 42 : Techniques d'extraction utilisées par les laboratoires (AcEt = acétate d'éthyle)	46
Illustration 43 : Etat d'avancement des méthodes d'analyse des laboratoires (CLD : chlordécone ; CLD5BH : chlordécone-5b-hydro)	47

Liste des annexes

Annexe 1 Dépliant pour l'appel à participation	51
Annexe 2 Consignes envoyées au laboratoire pour le déroulement de l'EIL	53

Annexe 3 Détermination des biais par laboratoire	57
Annexe 4 Tableau général des données et performances des laboratoires.....	61

1. Contexte et objectifs

La chlordécone fait partie des substances de l'état écologique pour la Martinique et la Guadeloupe. Sa présence dans l'environnement suite à son utilisation comme pesticide représente une problématique majeure dans les DOM. Cette problématique est notamment prise en compte dans le cadre du « Plan National d'Action Chlordécone » (PNAC). L'analyse de cette substance est délicate du fait de certaines de ses propriétés physico-chimiques comme sa faible solubilité dans l'eau et son hygroscopie. Il n'existe jusqu'alors aucune méthode d'analyse normalisée, ni matériau de référence ou essais interlaboratoires permettant de connaître la qualité des résultats rendus. Les contrôles qualité sont uniquement des contrôles internes aux laboratoires. Il a donc été proposé, au sein d'AQUAREF et dans le cadre du Plan National d'Action Chlordécone, d'organiser un essai d'intercomparaison sur l'analyse de la chlordécone dans des eaux douces naturelles afin de préciser la fiabilité des résultats d'analyse de cette substance.

L'essai interlaboratoires organisé en 2012 porte sur l'analyse de la chlordécone et de la chlordécone-5b-hydro dans les eaux de surface continentales et les eaux souterraines. Les niveaux de concentration dans les matériaux d'essai sont définis par rapport à la norme de qualité environnementale (eau souterraine, superficielle et potable) qui est de 0,1 µg/l et par rapport aux performances actuelles des laboratoires.

Cet essai a pour objectif de permettre aux laboratoires de s'intercomparer et de disposer d'informations sur les performances analytiques (méthodes d'extractions et d'analyse) et incertitudes concernant l'analyse de ces composés.

Cet essai est le premier essai interlaboratoires concernant l'analyse de la chlordécone et de la chlordécone-5b-hydro dans les eaux de surface continentales et eaux souterraines.

2. Présentation de l'essai

Cet essai interlaboratoires pour l'analyse de la chlordercone et de la chlordercone-5b-hydro dans les eaux souterraines et superficielles a été organisé par le BRGM pendant la période de septembre à novembre 2012.

Il a été proposé à un maximum de laboratoires nationaux via les commissions de normalisation, associations de laboratoires, AQUAREF, contact direct avec les laboratoires et organismes nationaux.

L'essai organisé dans le cadre d'AQUAREF est gratuit et a regroupé 10 laboratoires.

Les matériaux de l'essai sont constitués par une eau souterraine, une eau superficielle et une solution de référence. Les participants ont reçu 2 flacons de 1 litre par échantillon d'eau et 1 ml d'une solution de référence. 2 mesures ont été demandées par flacon.

L'ensemble des tâches décrites dans ce rapport (test de faisabilité, préparation, envoi, test de stabilité/homogénéité, analyse, traitement statistique) est réalisé par le BRGM.

Les résultats sont traités de façon anonyme grâce à un numéro confidentiel attribué à chaque laboratoire.

AVERTISSEMENT :

Cette campagne d'inter comparaison est un premier essai sur ces substances. Cet essai a plus une vocation « exploratoire » que d'être un réel essai d'aptitude. Il s'agit davantage de fournir des informations sur les performances analytiques des laboratoires.

Les scores de performance z-score et zêta-score sont à prendre avec précaution étant donné le faible nombre de laboratoire (10) notamment pour la chlordercone-5b-hydro (5).

Lors du traitement statistique des résultats et conformément à la norme ISO 13528 (§4.2), l'incertitude de la valeur assignée s'est avérée non négligeable ($u_x \geq 0,3 \hat{\sigma}$) par rapport à l'écart-type pour l'essai. De ce fait, certains laboratoires risquent de recevoir des signaux d'action et d'avertissement en raison d'une inexactitude dans la détermination de la valeur assignée et non pour une raison quelconque liée aux laboratoires mêmes. Ce problème est expliqué principalement par le nombre insuffisant de participant.

3. Les composés et leurs propriétés physico-chimiques

La molécule à analyser obligatoirement est la chlordécone. Il est demandé aux participants de quantifier également un des métabolites de la chlordécone : chlordécone-5b-hydro, selon leur capacité.

La chlordécone est le nom commun de l'insecticide chloré : 1,1a,3,3a,4,5,5,5a,5b,6-decachlorooctahydro-1,3,4-metheno-2H-cyclobuta[cd]pentalen-2-one, lequel est également commercialisé sous le nom de kepone. Le n° CAS de la chlordécone est le 143-50-0 et son code SANDRE est 1866.

La chlordécone possède 10 chlores à 10 positions différentes : 1, 1a, 3, 3a, 4, 5, 5, 5a, 5b, 6 (Illustration 1).

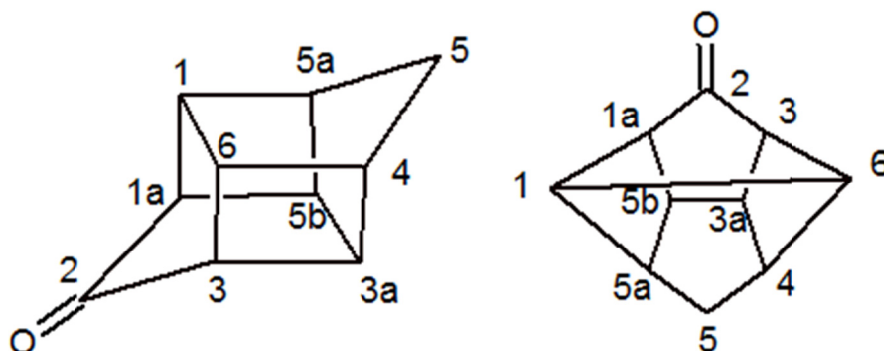


Illustration 1 : Représentation de la chlordécone

Les propriétés physico-chimiques de la chlordécone sont indiquées dans l'illustration 2.

Propriété	Unité	Valeur	Source
Formule brute		C ₁₀ Cl ₁₀ O	
Masse molaire	g/mole	490,6	
Aspect à température et pression normales		Solide cristallin de couleur allant du fauve au blanc	CIRC, 1979 ¹
Pression de vapeur	Pa	3,0.10 ⁻⁵ (25 °C) < 4,0.10 ⁻⁵ (25 °C) 4,0.10 ⁻⁵ (25 °C)	Kilzer, I <i>et al.</i> 1979 ² CIRC, 1979 ¹ HSG 41, PISC, 1990
Solubilité dans l'eau	mg/l	0,35-1,0* 1-2 2,7 (25 °C) 3,0	HSG 41, PISC, 1990 EHC 43, PISC, 1990 Kilzer, I <i>et al.</i> 1979 ² Kenaga, 1980
Point de fusion	°C	350; (décomposition)	CIRC, 1979 ¹
Point d'ébullition	°C	Aucune donnée disponible	
Log K _{ow}		4,50 5,41	Howard, 1991 ¹ Hansch <i>et al.</i> 1995 ²

¹: Extrait du rapport US ATSDR, 1995, ²: Extrait de la base de données accessible à l'adresse (<http://esc.syrres.com/interkow/webprop.exe>)

Illustration 2 : Propriétés physiques et chimiques de la chlordécone.

Cette molécule est très lipophile avec un coefficient de partage octanol/eau de 5.

La chlordécone a pour particularité d'être peu soluble dans l'eau, 1-2 mg/l (à 20°C) à pH acide à neutre. D'après Dawson et al. (1979), sa solubilité augmenterait rapidement dans des gammes de pH supérieures à 9 et en fonction de la présence d'ions carbonates (*Illustration 3*).

pH	Solubilité de la chlordécone (mg/l)
4	1.75
7	2.22
8	2.37
8.5	2.44
9	3.96
9.4	4.79
9.4(NaHCO ₃)	15.8
9.6	24.8
9.8	46.8
10	68.8
10.9	176

Illustration 3 : Solubilité de la chlordécone en fonction du pH en solution (Dawson et al. 1979)

La modification de la solubilité s'explique par le fait que la chlordécone est susceptible d'évoluer vers une forme plus soluble en fonction des conditions du milieu. En effet, comme les autres

cétones, elle subit en milieu acide et en milieu basique une réaction d'hydratation à l'issue de laquelle se forme un diol géminé appelé chlordécone-hydrate, soluble en phase aqueuse (*Illustration 4*).



Illustration 4 : Hydratation d'un composé carbonylé et formation d'un diol géminé (Dupuis, 2005).

L'étalon de la chlordécone est commercialisé sous sa forme hydratée (*Illustration 4*) qui est la plus stable puisque la molécule mère est hygroscopique.

Cet étalon n'est pas disponible sous la forme non hydratée et cette précision n'est pas donnée par tous les fournisseurs. Des analyses menées au BRGM par Infra-rouge (IR) sur le solide ont permis de mettre en évidence son état hydraté. Le spectre de la chlordécone (en réflexion totale atténuée et en transmission) ne montre pas de bandes dans le domaine 1700–1800 cm⁻¹ domaine caractéristique des cétones. Par contre on observe des raies dans le domaine au-dessus de 3000 cm⁻¹ qui correspondent aux raies caractéristiques des vibrations des liaisons OH.

Ce n'est donc pas de la chlordécone qui est présente mais bien la chlordécone hydratée. Par conséquent, pour le calcul de la concentration de la solution mère à partir d'un produit pur commercialisé, la pureté et le taux d'humidité (données disponibles par le fournisseur sur le certificat d'analyse) doivent être prises en compte.

Le spectre IR de la chlordécone référencé dans la littérature sous sa forme gazeuse (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>) est présenté dans l'illustration 5.

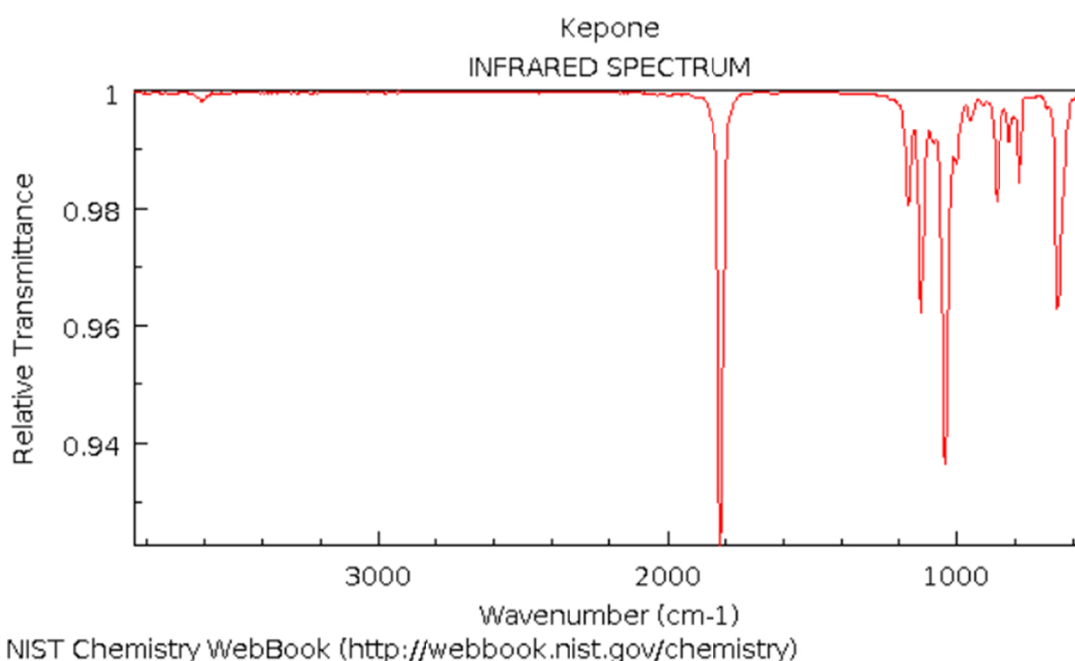


Illustration 5 : Spectre IR de la chlordécone sous sa forme gazeuse

La bande caractéristique de la cétone à 1800 cm^{-1} est bien présente mais le composé est sous forme gazeuse donc déshydraté. Lors de l'analyse en chromatographie gazeuse, l'injection du composé à chaud (environ 250°C) laisse supposer que la forme déshydratée sera également observée.

La formule brute de la chlordercone-5b-hydro est $\text{C}_{10}\text{Cl}_9\text{HO}$. Ce produit de dégradation de la chlordercone correspond à une perte d'un chlore remplacé par un hydrogène en position 5b (nomenclature CAS). La chlordercone (Illustration 1) peut perdre un chlore pour un hydrogène sur une des 10 positions : 1, 1a, 3, 3a, 4, 5, 5, 5a, 5b, 6. Les composés avec une perte de chlore en 1, 6, 3a ou 5b sont similaires du fait de leur isomérisation et correspondent donc au même composé.

Il existe dans la littérature un numéro CAS pour l'hydrochlordercone avec le numéro 53308-47-7 et avec 2 synonymes : 1, 3, 4-Metheno-2H-cyclobuta [cd] pentalen-2-one, -1, 1a, 3, 3a, 4, 5, 5, 5a, 5b-nonachlorooctahydro- et 1,3,4-Metheno-2H-cyclobuta [cd] pentalen-2-one- 1, 1a, 3, 4, 5, 5, 5a, 5b, 6- nonachlorooctahydro-. Ce composé correspondrait donc à une perte de chlore de la chlordercone en position 6 ou 3a mais également en 1 et 5b du fait de son isomérisation. Le composé chlordercone-5b-hydro correspond donc au n° CAS 53308-47-7 appelé également hydrochlordercone. Son code SANDRE est le 6577. Le n° CAS de ce composé n'est pas toujours fourni par les fournisseurs de produit pur.

Il existe de nombreuses formules possibles pour une monodéchloration de la chlordercone toutefois la chlordercone-5b-hydro est la seule à être commercialisée.

Ce composé est également hygroscopique et s'hydrate comme la chlordercone.

4. Préparation et déroulement de l'essai

4.1. DIFFUSION DE L'INFORMATION

La diffusion de l'information pour cet essai d'inter-comparaison est faite grâce aux réseaux listés ci-dessous au moyen d'un dépliant d'information (Annexe 1) afin de contacter le maximum de laboratoires nationaux pratiquant l'analyse de la chlordécone.

- Commissions de normalisation, T91M, T90A
- Associations de laboratoires (ASLAE, ALCESE, COPREC)
- Contact direct avec les laboratoires et organismes nationaux impliqués dans l'analyse de la chlordécone.
- Site AQUAREF

4.2. LES MATERIAUX D'ESSAI

Les eaux naturelles utilisées pour l'ensemble de l'essai ont été prélevée (100 litres par type d'eau) en Avril 2012 pour l'eau souterraine (piézomètre BRGM) et en Juin 2012 pour l'eau superficielle (Loire).

Les paramètres physico-chimiques des eaux (Illustration 6) ont été déterminés lors de leurs prélèvements.

Paramètres	Eau superficielle	Eau souterraine
Conductivité à 25°C (µS/cm)	251	426
Carbone organique total (mg/l)	3,7	0,7
Carbone organique dissous (mg/l)	3,7	0,7
MES (Matières en suspension) (mg/l)	5	<2
pH (U pH)	8,1	7,7
Ca (Calcium) (mg/l)	28,8	70,3
Cl (Chlorures) (mg/l)	13,6	19,1
K (Potassium) (mg/l)	2,7	3,1
Mg (Magnésium) (mg/l)	4,3	4
NO ₃ (Nitrates exprimés en NO ₃) (mg/l)	6,8	1,3
SiO ₂ (Silice) (mg/l)	12,4	31,8
Na (Sodium) (mg/l)	10,3	10,4
SO ₄ (Sulfates) (mg/l)	12,7	4,1
CO ₃ (Carbonate) (mg/l)	<5	<5
HCO ₃ (Bicarbonates) (mg/l)	98	221

Illustration 6 : Paramètres physico-chimiques des matériaux de l'essai

4.3. LES NIVEAUX DE CONCENTRATION

Les teneurs sont choisies par rapport à la NQE qui est de 0,1 µg/l et par rapport aux performances de 5 laboratoires accrédités (LQ de 0,01 à 0,15 µg/l). Les niveaux de dopage choisis sont de 0,1 µg/l dans l'eau souterraine et 0,3 µg/l pour l'eau superficielle.

4.4. ETUDE PREALABLE DE FAISABILITE

Une étude de faisabilité a été réalisée le 18 juin 2012 en amont de l'essai puisqu'aucun essai interlaboratoires ou étude similaire n'avait été réalisé auparavant. Cette étude consiste à vérifier la stabilité et l'homogénéité des matériaux préparés à partir d'une eau naturelle dopée.

Les conditions testées ont pour objectif de simuler les conditions de stockage, conservation qui seront appliquées lors de l'essai interlaboratoires du 17 septembre 2012.

4.4.1. *PLAN D'EXPERIENCE*

Pour limiter le nombre d'analyse, un échantillon type est préparé à un seul niveau de concentration. L'eau superficielle dopée à 0,1 µg/l est choisie pour cet essai puisqu'elle correspond à l'eau la plus chargée par rapport à l'eau souterraine et la teneur testée correspondant au niveau de dopage le plus faible. Ces caractéristiques peuvent être les plus sensibles à l'hétérogénéité entre les échantillons et à la stabilité des composés.

Les échantillons (14 flacons) sont préparés (dopage flacon par flacon) et conservés à 4°C. Le plan d'essai consiste à extraire à différentes dates deux flacons en double sur une durée de 10 jours.

Des extractions sont réalisées à :

- J₀, J₊₁ pour simuler le temps de transport en métropole,
- J₊₃ pour le transport dans les DOM,
- J₊₄, J₊₇, J₊₈ et J₊₁₀ pour le délai maximal évalué pour l'analyse des échantillons.

Une solution de référence à 2 mg/l en chlordécone et chlordécone-5b-hydro, d'un volume de 6 ml est également préparée en même temps que les échantillons. Cette solution est répartie dans 6 flacons ambrés.

Les 3 premiers flacons sont dilués en double à J₀ et transférés dans le solvant d'analyse. Les extraits dilués seront conservés au congélateur (-18°C). Cet essai permettra d'évaluer la stabilité des composés dans les extraits d'échantillon d'eau conservés à -18°C sur une période de 10 jours.

Les 3 derniers flacons sont conservés de J₀ à J₊₃ à 4°C pour simuler le temps maximum de transport (pour les DOM). Ces flacons sont stockés à -18°C entre J₊₃ et J₊₁₀. Ces 3 flacons seront dilués en double à J₊₁₀ et transférés dans le cyclohexane. Cet essai permet d'évaluer la stabilité et l'homogénéité des solutions de référence.

L'ensemble des extraits des échantillons d'eau et des solutions de référence est analysé en une seule série analytique (même étalonnage).

Les traitements statistiques utilisés pour ce test de faisabilité sont « allégés ». Ce test permet principalement d'évaluer une tendance sur la stabilité et l'homogénéité. Les procédures de vérification de l'homogénéité et de la stabilité selon la norme (NF ISO 13528 :2005) sont évaluées lors de la préparation des échantillons pour l'essai d'aptitude (cf. §4.5.3).

4.4.2. L'ECHANTILON D'EAU

L'ensemble des résultats d'analyse de la chlordécone et chlordécone-5b-hydro dans les 2 flacons d'eau superficielle est présenté dans l'illustration 7 et l'illustration 8.

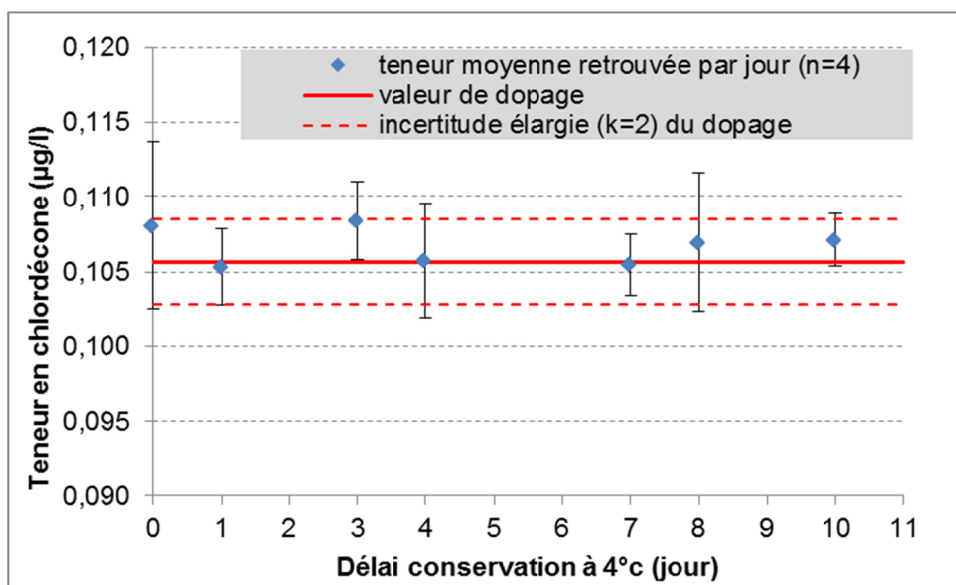


Illustration 7 : Teneur moyenne (écart-type, $n=4$) en chlordécone retrouvée en fonction du délai de conservation pour une eau superficielle dopée à 0,106 µg/l.

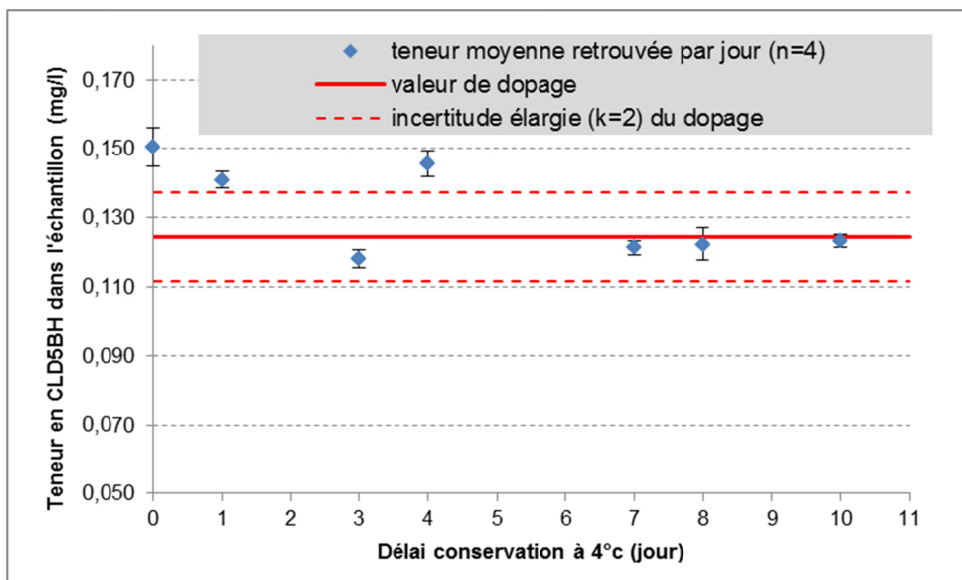


Illustration 8 : Teneur moyenne (écart-type, $n=4$) en chlordécone-5b-hydro retrouvée en fonction du délai de conservation pour une eau superficielle dopée à 0,124 µg/l.

L'estimation de la stabilité et d'homogénéité des échantillons est effectuée par analyse de la variance pour les paramètres jour et flacon (répétabilité, hétérogénéité des flacons et erreurs inter-jours).

	chlordécone	chlordécone-5b-hydro
Valeur de dopage (µg/l)	0,106	0,124
Moyenne retrouvée (µg/l)	0,107	0,132
Répétabilité (en %)	3%	3%
Ecart inter-série (en %)	0%	10%

Illustration 9 : Résultats de l'étude de faisabilité pour la chlordécone et chlordécone-b-hydro dans l'eau

L'écart inter-série estimé pour la chlordécone est négligeable alors que pour la chlordécone-5b-hydro, il est plus important, de l'ordre de 10%. Cette valeur de 10% est expliquée uniquement par l'effet analytique et ne remet pas en cause l'hétérogénéité et la stabilité des échantillons.

L'écart entre les jours apparaît non significatif et aucune tendance ne se dégage dans l'évolution des résultats.

Les moyennes des teneurs retrouvées recouvrent la valeur cible de dopage en prenant en compte l'incertitude élargie ($k=2$) sur la préparation de solution de dopage.

Les consignes de conservation pour l'essai interlaboratoires seront donc identiques à celles mises en œuvre dans cette étude préalable avec une conservation de l'échantillon d'eau dès réception à 4°C et une extraction au maximum 10 jours après l'envoi.

4.4.3. LA SOLUTION DE REFERENCE

L'ensemble des résultats d'analyse de la chlordécone et chlordécone-5b-hydro dans les solutions de référence est présenté dans l'illustration 10 et l'illustration 11.

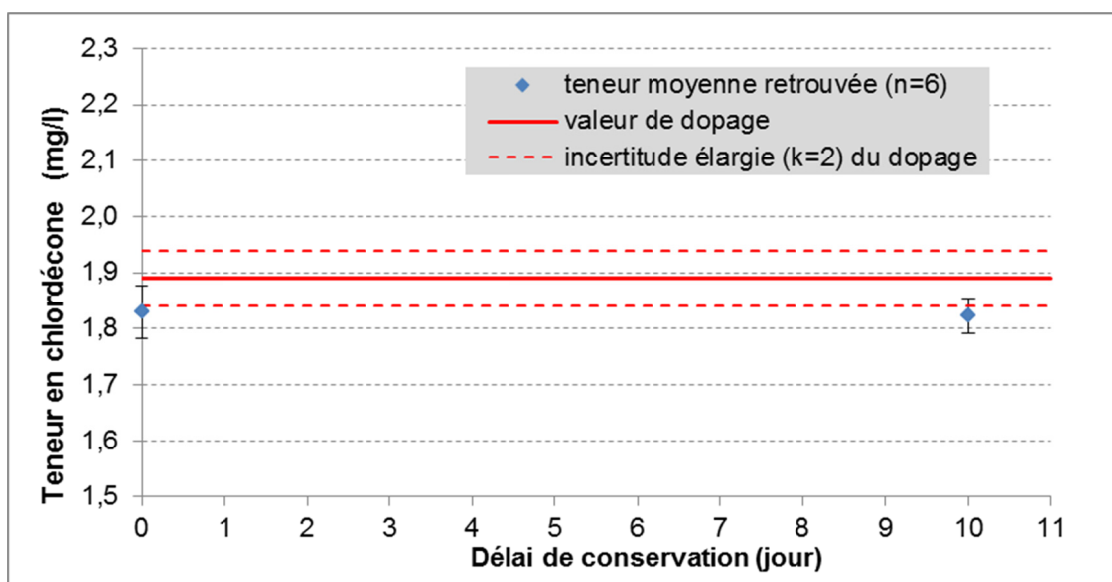


Illustration 10 : Teneur moyenne (écart-type, $n=6$) en chlordécone retrouvée en fonction du délai de conservation pour une solution de référence préparée à 1,89 mg/l. Jour J0 : dilué le jour J0 et conservé à -18°C pendant 10 jours ; Jour J10 : 3 jours à 4°C et 7 jours à -18°C, dilué à 10 jours.

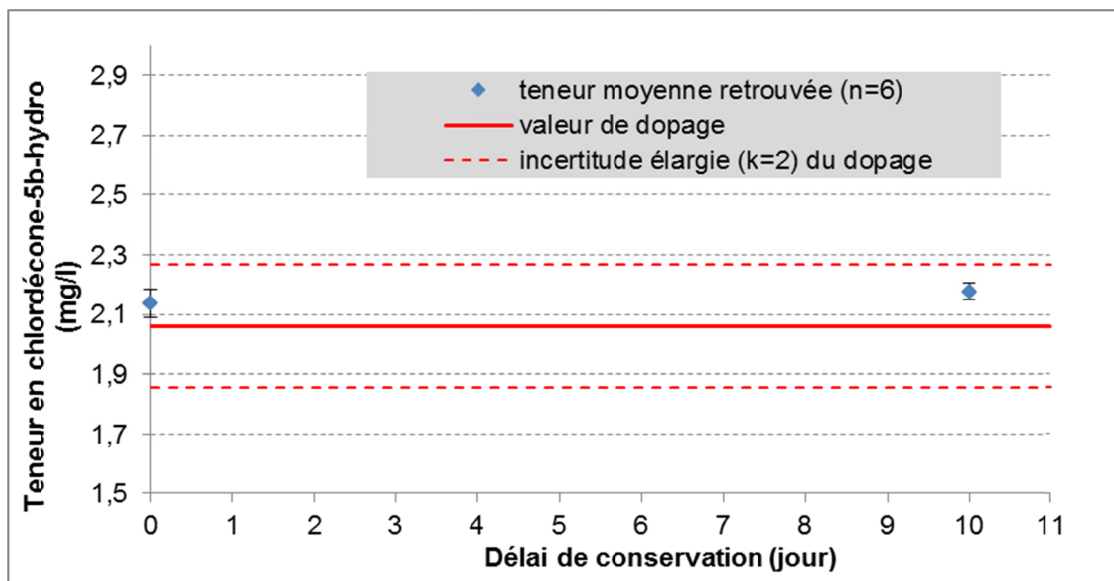


Illustration 11 : Teneur moyenne (écart-type, n=6) retrouvée en chlordécone-5b-hydro en fonction du délai de conservation pour une solution de référence préparée à 2,06 mg/l. Jour J0 : dilué le jour J0 et conservé à -18°C pendant 10 jours ; Jour J10 : 3 jours à 4°C et 7 jours à -18°C, dilué à 10 jours.

Les résultats à J₀ (dilué à J₀ et analysé 10 jours après conservation à -18°C) en chlordécone et chlordécone-5b-hydro ne sont pas significativement différents de la valeur de dopage (en prenant en compte l'incertitude sur la concentration de dopage). Par conséquent, on peut supposer que les composés dans les extraits d'eau conservés 10 jours à -18°C seront également stables.

Les résultats des composés à J₁₀ (solution de référence à 2 mg/l conservé 3 jours à 4°C pour simuler le transport et 7 jours à -18°C) ne montrent aucune tendance de diminution.

Les consignes pour l'essai inter-laboratoire seront i) la conservation de la solution de référence à -18°C dès réception et ii) un délai recommandé d'analyse des échantillons/étalons par les laboratoires 10 jours après envoi.

4.5. REALISATION DE L'ESSAI

4.5.1. PREPARATION DES ECHANTILLONS D'EAU ET DE LA SOLUTION DE REFERENCE

Le remplissage des flacons, avec l'eau souterraine et l'eau superficielle, a été réalisé de façon homogène.

Pour des raisons pratiques lors la préparation des échantillons, le volume d'eau n'est pas de 1 litre mais de 0,95 litre. Les volumes d'eau ajoutés dans les flacons sont pesés : on dispose d'une masse de 950 g \pm 1 g par flacon. Les échantillons sont remis à 4°C en attendant le dopage. Les flacons sont préparés le 14 septembre.

Le dopage des eaux et de la solution de référence sont effectués le 17 septembre.

Afin de vérifier la justesse et la fidélité des analyses instrumentales, une solution de référence est préparée pour envoi aux participants. Cette solution permet d'assurer les bases de la comparabilité des données de mesure.

Les étalons commercialisés, utilisés pour le dopage, sont vendus en produit pur pour la chlordécone (pureté > 95%) et en solution à 10 mg/l pour la chlordécone-5b-hydro.

Une solution mère de chlordécone est préparée à partir du produit pur à 300 mg/l dans l'acétone. Une solution fille est réalisée dans l'acétone à 10 mg/l. Cette solution fille de chlordécone et la solution commerciale de chlordécone-5b-hydro sont utilisées pour la préparation des solutions de dopage (préparées le 17 septembre) pour les 2 matrices eaux et pour la solution de référence.

- Pour la préparation de l'échantillon d'eau souterraine, une solution de dopage est réalisée à 0,1 mg/l. 1 ml de la solution de dopage est ajouté au 950ml d'échantillon.
- Pour la préparation de l'échantillon d'eau superficielle, une solution de dopage est réalisée à 0,3 mg/l. 1 ml de la solution de dopage est ajouté au 950ml d'échantillon.
- La solution de référence contient un mélange des 2 composés à une concentration nominale de 2 mg/l. Cette solution est répartie dans des flacons ambrés contenant environ 1ml de la solution.

Les solutions de dopages sont préparées par pesée. Les incertitudes élargies ($k=2$) sur la concentration des composés dans les échantillons sont estimées par calcul :

Composé	Matrice	Teneur en µg/l	Incertitude ($k=2$) en µg/l	Incertitude relative ($k=2$) en %
Chlordécone	Eau souterraine	0,102	0,003	2,7%
	Eau superficielle	0,304	0,008	2,7%
	Solution de référence	2,002	0,026	1,3%
Chlordécone-5b-hydro	Eau souterraine	0,108	0,011	10,3%
	Eau superficielle	0,313	0,032	10,3%
	Solution de référence	1,998	0,200	10,0%

Illustration 12 : Incertitude élargie ($k=2$) des teneurs en chlordécone et chlordécone-5b-hydro dans les 2 eaux et la solution de référence

Les incertitudes plus importantes de la chlordécone-5b-hydro sont dues à l'incertitude donnée par le fournisseur sur la préparation de sa solution commerciale à 10 mg/l (10%, $k=2$).

Les flacons ont ensuite été répartis au hasard dans les différents colis, tout comme les solutions de référence.

Le colis se compose de 4 flacons d'eau et d'une solution de référence (Illustration 13).

	Flacon 1	Flacon 2	Flacon 3	Flacon 4	Solution de référence
Matrice utilisée	Eau souterraine		Eau superficielle		Solvant
Niveau de dopage	Niveau bas (0,1 µg/l)		Niveau haut (0,3 µg/l)		2 mg/l
Conditionnement	Flacons en verre ambré de 950ml				Vial de 1 ml
Traitement de la matrice (filtration, ajout d'additif de conservation)	Pas de traitement				
Date de dopage	17 septembre 2012				

Illustration 13 : Tableau de synthèse de préparation des échantillons

4.5.2. EXPEDITION ET RECEPTION DES ECHANTILLONS

Les flacons, prélevés aléatoirement par type de matrice, sont protégés par du papier bulle et disposés dans les glacières.

L'envoi des colis a été effectué en début de semaine pour permettre aux laboratoires d'engager le processus analytique dans les meilleurs délais. L'acheminement des colis est effectué par livraison express (Chronopost®) le 17 septembre. Les colis ont été réceptionnés le 18 septembre pour les 8 laboratoires en métropole et le 19 septembre pour les 3 laboratoires en Martinique et Guadeloupe.

Les glacières utilisées pour le transport des flacons sont spécialement conçues pour répondre aux exigences du transport sous température dirigée. L'emballage permet une longue tenue isotherme jusqu'à 96 heures.

Les laboratoires avaient comme consigne (cf. Annexe 2) de conserver les échantillons dès réception à 4°C et la solution de référence à -18°C et de respecter un délai maximum d'extraction de 10 jours (soit avant le 27 septembre) mais avec un délai d'extraction recommandé de 48 heures.

Un accusé de réception était joint au colis ; il devait être retourné dûment rempli, dès réception par le laboratoire pour mentionner l'état des flacons. L'ensemble des échantillons expédiés a été réceptionné dans un état correct.

4.5.3. CONTROLE DE LOT PENDANT L'ESSAI

Ces contrôles de lot ont été menés par le BRGM.

a) Vérification de l'homogénéité des échantillons

La vérification de l'homogénéité des échantillons a été effectuée le 17 et le 18 septembre 2012 sur 10 échantillons d'eaux souterraines, 10 échantillons d'eaux superficielles et 5 solutions de référence choisis au hasard sous leur forme emballée finale. L'homogénéité de la solution référence est testée uniquement sur 5 flacons puisque sa préparation correspond uniquement à un prélèvement d'une solution dans un vial. Pour chaque flacon/vial prélevé, 2 prises d'essai sont réalisées pour analyse.

A partir de ces résultats, l'écart-type inter échantillon est calculé conformément à la norme NF ISO 13528. Il convient que sa valeur ne soit pas supérieure à 0,3 fois l'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude ($\hat{\sigma}$) (cf. §5.1.2). La valeur $\hat{\sigma}$ est déterminée à partir des résultats fournis par les laboratoires participants pendant ce même essai.

Matrice	Chlordécone				Chlordécone-5b-hydro			
	Ecart-type pour l'évaluation d'aptitude ($\hat{\sigma}$)	0,3 $\hat{\sigma}$	Ecart-type intra-échantillon du test d'homogénéité s_s	Homogène ($s_s \leq 0,3\hat{\sigma}$)	Ecart-type pour l'évaluation d'aptitude ($\hat{\sigma}$)	0,3 $\hat{\sigma}$	Ecart-type intra-échantillon du test d'homogénéité s_s	Homogène ($s_s \leq 0,3\hat{\sigma}$)
Eau souterraine (Flacon 1 et 2)	0,028	0,008	0,004	vérifiée	0,025	0,008	0,004	vérifiée
Eau superficielle (Flacon 3 et 4)	0,086	0,026	0,008	vérifiée	0,062	0,019	0,013	vérifiée
solution de référence	579	174	0	vérifiée	371	111	0	vérifiée

Illustration 14 : Test d'homogénéité de la chlordécone et chlordécone-5b-hydro dans les flacons d'eaux et de solution de référence préparés pour l'essai d'aptitude; valeurs en $\mu\text{g/l}$

Les lots préparés sont considérés comme homogènes puisque les écart-types intra-échantillons ne sont pas supérieurs à 0,3 $\hat{\sigma}$. (écart-type de l'essai déterminé en §5.1.2)

b) Vérification de la stabilité des échantillons

La stabilité des échantillons a été évaluée sur 10 jours (jusqu'au 27 septembre 2012) pour 6 échantillons d'eau souterraine, 6 échantillons d'eau superficielle et 5 solutions de référence. Ces échantillons ont été prélevés au hasard à la date de préparation des échantillons et conservés comme mentionné dans les consignes fournies aux laboratoires.

Selon la norme NF ISO 13528, le contrôle de stabilité est valide si la différence entre la moyenne des échantillons du contrôle d'homogénéité (x) et la moyenne des échantillons du contrôle de stabilité (y) à J_{+10} est inférieure ou égale à 0,3 $\hat{\sigma}$.

Matrice	Ecart-type pour l'évaluation d'aptitude ($\hat{\sigma}$)	0,3$\hat{\sigma}$	Moyenne contrôle homogénéité (x)	Moyenne contrôle stabilité à J ₊₁₀ (y)	Différence x-y 	Stable à J ₊₁₀ si x-y ≤ 0,3 $\hat{\sigma}$
Eau souterraine (Flacon 1 et 2)	0,028	0,008	0,106	0,107	0,001	vérifiée
Eau superficielle (Flacon 3 et 4)	0,086	0,026	0,316	0,314	0,002	vérifiée
solution de référence	579	174	2 002	2 094	92	vérifiée

Illustration 15 : Test de stabilité de la chlordécone dans les flacons d'eaux et de solution de référence préparés pour l'essai d'aptitude ; valeurs en µg/l

Matrice	Ecart-type pour l'évaluation d'aptitude ($\hat{\sigma}$)	0,3$\hat{\sigma}$	Moyenne contrôle homogénéité (x)	Moyenne contrôle stabilité à J ₊₁₀ (y)	Différence x-y 	Stable à J ₊₁₀ si x-y ≤ 0,3 $\hat{\sigma}$
Eau souterraine (Flacon 1 et 2)	0,025	0,008	0,126	0,121	0,005	vérifiée
Eau superficielle (Flacon 3 et 4)	0,062	0,019	0,341	0,331	0,010	vérifiée
Solution de référence	371	111	1 998	2 034	36	vérifiée

Illustration 16 : Test de stabilité de la chlordécone-5b-hydro dans les flacons d'eaux et de solution de référence préparés pour l'essai d'aptitude; valeurs en µg/l

Toutes les différences |x-y| entre les moyennes des contrôles d'homogénéité (x) à J₀ et le contrôle de la stabilité à J₊₁₀ (y) répondent au critère. Le contrôle de stabilité est conforme, les échantillons sont donc suffisamment stables pour pouvoir réaliser l'essai.

4.5.4. REALISATION DES ANALYSES PAR LES PARTICIPANTS

Le délai recommandé pour l'analyse des extraits d'eau et de la solution de référence est de 10 jours soit le 27 septembre.

Aucune méthode d'analyse n'est imposée, un des objectifs étant d'évaluer la robustesse des différentes méthodes d'extraction et d'analyse.

Le prétraitement des échantillons est également laissé à l'appréciation du laboratoire.

La détermination en double des 2 flacons par type d'échantillon a été demandée afin de réaliser une évaluation de la répétabilité de la méthode d'analyse.

Les résultats ont été codés pour assurer l'anonymat des laboratoires participants.

5. Résultat des participants

Les résultats de l'essai ont été traités puis communiqués aux laboratoires sous forme de résultats préliminaires le 11 décembre 2012.

Le traitement des résultats s'appuie sur les normes suivantes :

- NF EN ISO/CEI 17043 de 2010-04-01 - Évaluation de la conformité - Exigences générales concernant les essais d'aptitude.
- Norme NF ISO 13528. Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaisons inter laboratoires
- Norme 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.

Tous les participants sont des laboratoires nationaux. Parmi ces 11 laboratoires, 3 sont localisés en Guadeloupe/Martinique.

Suite à l'appel à candidature pour l'EIL, 7 laboratoires parmi les 11, soit 63%, souhaitaient participer à l'analyse des 2 composés et la totalité des laboratoires à l'analyse de la chlordécone. Lors du rendu des résultats, un laboratoire n'a rendu aucun résultat et 2 laboratoires n'ont pas rendu de résultat pour la chlordécone-5b-hydro.

Le nombre de laboratoire qui analyse uniquement la chlordécone et les 2 composés sont de 10 et 5, respectivement.

Parmi les 10 réponses à l'essai, seul un laboratoire a réalisé l'extraction avec un délai supérieur à la consigne. Cependant les résultats de ce laboratoire étant cohérents avec les teneurs des échantillons, ils ont été pris en compte dans l'étude statistique.

Pour 4 laboratoires (n° 3, 5, 6 et 9), il a été mentionné que le solvant utilisé dans la solution de référence (mélange cyclohexane et acétone) n'était pas adapté à leur protocole analytique.

5.1. VALEURS OBSERVEES PAR LES PARTICIPANTS

5.1.1. *DETERMINATION DE LA VALEUR ASSIGNEE X ET DE SON INCERTITUDE TYPE U_x*

Par définition, la valeur assignée est la valeur attribuée à une propriété particulière d'une entité soumise à l'essai d'aptitude. Dans notre cas, la propriété particulière est la concentration et les entités sont les 2 échantillons d'eau et la solution de référence.

Cette valeur assignée X est déterminée avec l'approche des valeurs consensuelles des laboratoires participants. Elle correspond à la moyenne robuste des résultats fournis par l'ensemble des participants de l'essai par un calcul à l'aide de l'Algorithme A de la norme NF-ISO 13528.

Si la valeur assignée est estimée à partir de la moyenne robuste, l'incertitude type de la valeur assignée X est estimée par :

$$u_X = \frac{1,25 \times s^*}{\sqrt{p}} \quad (1)$$

Avec : p : le nombre de laboratoire participant (10 pour la chlordécone et 5 pour la chlordécone-5b-hydro) ; s^* : l'écart-type robuste (§ 5.1.2).

Les valeurs des moyennes robustes et les incertitudes types associées sont présentées dans l'illustration 17.

5.1.2. DETERMINATION DE L'ECART-TYPE DE L'ESSAI $\hat{\sigma}$

Par définition, l'écart-type de l'essai est la mesure de la dispersion utilisée dans l'évaluation des résultats d'un essai d'aptitude, fondée sur les informations disponibles.

L'écart-type $\hat{\sigma}$ correspond à l'écart-type robuste (s^*). Tout comme la détermination de la valeur assignée, il est calculé à l'aide de l'algorithme A.

Les écart-types de l'essai sont présentés dans l'illustration 17.

5.1.3. APPROCHE DE LA JUSTESSE DE LA VALEUR ASSIGNEE X

La justesse de la valeur assignée est vérifiée en la comparant à la valeur de dopage et en prenant en compte l'incertitude type sur la préparation des échantillons et l'incertitude type de la valeur assignée comme suit :

$$2 > \frac{X_{\text{dopage}} - X}{\sqrt{u_{\text{dopage}}^2 + u_X^2}} \quad (2)$$

La justesse de la valeur assignée par rapport à la valeur de dopage est confirmée si l'équation (2) est vérifiée.

L'illustration 17 regroupe les valeurs de dopage (X_{dopage}), les valeurs assignées (X) et leurs incertitudes associées (u_{dopage} et u_X).

Après calcul suivant l'équation (2), la justesse des valeurs assignées X est vérifiée pour tous les échantillons.

Matrice	Paramètre	Valeur ciblée par dopage (X_{dop}) en µg/l	Incertitude ($k=2$) sur la valeur ciblée par dopage (U_{dop}) en µg/l	Valeur observée par les participants (= valeur assignée) (X) en µg/l	Incertitude ($k=2$) sur la valeur observée par les participants (U_x) en µg/l	Incertitude relative ($k=2$) sur la valeur observée par les participants en %	Ecart-type pour l'évaluation de l'aptitude ($\hat{\sigma}$) en µg/l	Ecart-type pour l'évaluation de l'aptitude en % (CV_R)	Ecart à la cible ($(X - X_{\text{dop}})/X_{\text{dop}}$) en %
Eau souterraine	Chlrodécone	0,102	0,003	0,095	0,011	12%	0,028	29%	-7%
	chlrodécone-5b-hydro	0,108	0,011	0,091	0,014	15%	0,025	27%	-16%
Eau superficielle	Chlrodécone	0,304	0,008	0,264	0,034	13%	0,086	33%	-13%
	chlrodécone-5b-hydro	0,313	0,032	0,272	0,035	13%	0,062	23%	-13%
Solution de référence	Chlrodécone	2 002	26	2 078	229	11%	579	28%	4%
	chlrodécone-5b-hydro	1 998	200	2 119	207	10%	371	18%	6%

Illustration 17 : Valeurs ciblées par dopage, valeurs observées par les participants avec leurs incertitudes élargies ($k=2$), écart-type pour l'évaluation de l'aptitude et écart à la cible.

5.2. PERFORMANCES DE LA PROFESSION

Les données de performance relatives à l'essai se traduisent notamment par le calcul du coefficient de reproductibilité interlaboratoire (CV_R), obtenu à partir de la moyenne des valeurs des participants (valeur assignée X) et de l'écart-type (σ) de l'essai.

Ces CV_R (Illustration 17) sont globalement de 30% pour la chlordécone dans les 2 types d'eaux et pour la solution de référence. Les dispersions similaires pour des résultats intégrant l'extraction et l'analyse (échantillon d'eau) et uniquement l'analyse (solution de référence) semblent montrer que les difficultés des laboratoires sont plus orientées sur la partie analyse. Toutefois, le principe d'un essai interlaboratoires sur la solution de référence est relativement complexe à organiser car le solvant n'est pas forcément adapté à la méthode d'analyse du laboratoire. Une partie de cette dispersion est donc également à attribuer à une pratique peu habituelle pour l'analyse de cette solution de référence.

Pour la chlordécone-5b-hydro, la dispersion est plus faible pour la solution de référence par rapport aux échantillons. Cependant, il est difficile de conclure sur ces valeurs pour ce composé puisque seulement 5 laboratoires ont rendu des résultats.

Pour les 2 composés, les coefficients de variation sont équivalents pour les 2 niveaux de concentration dans les eaux. Cette observation montre que les performances analytiques des laboratoires sont plus basses que le plus faible niveau de dopage à 0,1 µg/l.

Les coefficients de variation (CV_R) pour les 2 composés dans les 2 matrices sont de 23 à 33%. Ces dispersions observées ne peuvent pas être considérées comme excessives notamment dans le cadre d'un tout premier essai de ce type. Elles sont du même ordre de grandeur que des dispersions observées sur d'autres essais relatifs à des polluants organiques.

5.3. PERFORMANCES DE CHAQUE LABORATOIRE

La performance d'un laboratoire pour l'exactitude d'une mesure est basée sur sa justesse et sa fidélité. Le z-score et zêta-score sont des indicateurs principalement basés sur la justesse. Les écart-types intra et inter échantillons correspondent à la fidélité. Les performances analytiques de chaque laboratoire sont donc évaluées par le biais, l'écart-type intra et inter échantillon, les z-scores et les zêta-scores.

Lors de l'essai, les analyses devaient être effectuées en double dans chaque flacon dans des conditions de répétabilité (2 extractions/flacon) pour la matrice eau souterraine (flacons 1 et 2) et superficielle (flacons 3 et 4). Pour la solution référence, il a été demandé d'effectuer 2 analyses dans des conditions de répétabilité.

5.3.1. BIAIS DE LABORATOIRE

Le biais d'un laboratoire (en %) est déterminé à partir de la différence de son résultat X_i par rapport à la valeur assignée X . Les valeurs X_i correspondent à la moyenne des 2 mesures réalisées par flacon et la moyenne des 2 mesures réalisées sur le vial de la solution de référence.

Ces biais sont présentés par type de matrice dans les Illustration 18 à Illustration 23 pour l'ensemble des laboratoires. Une illustration de ces biais par laboratoire figure en Annexe 3.

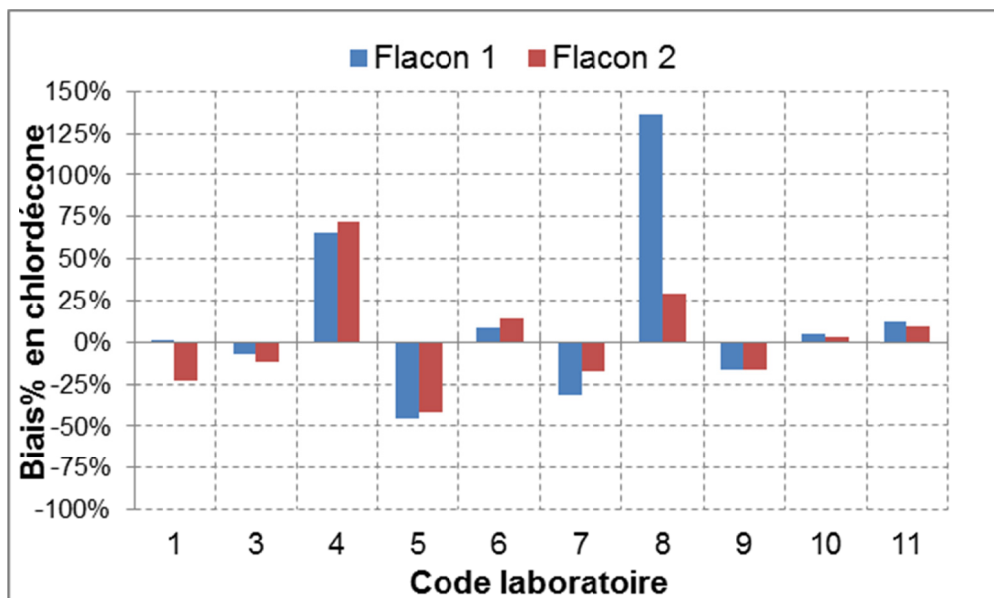


Illustration 18 : Biais observé par les laboratoires pour l'analyse de la chlordécone (valeur consensuelle de référence de 0,095 µg/l) dans l'eau souterraine (flacon 1 et 2)

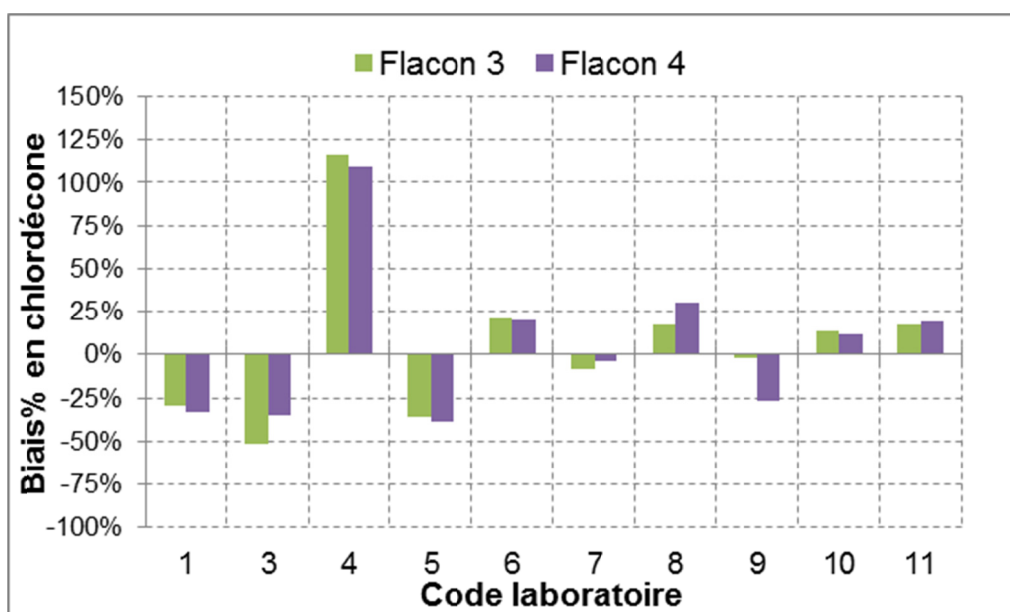


Illustration 19 : Biais observé par les laboratoires pour l'analyse de la chlordécone (valeur consensuelle de référence de 0,264 µg/l) dans l'eau superficielle (flacon 3 et 4)

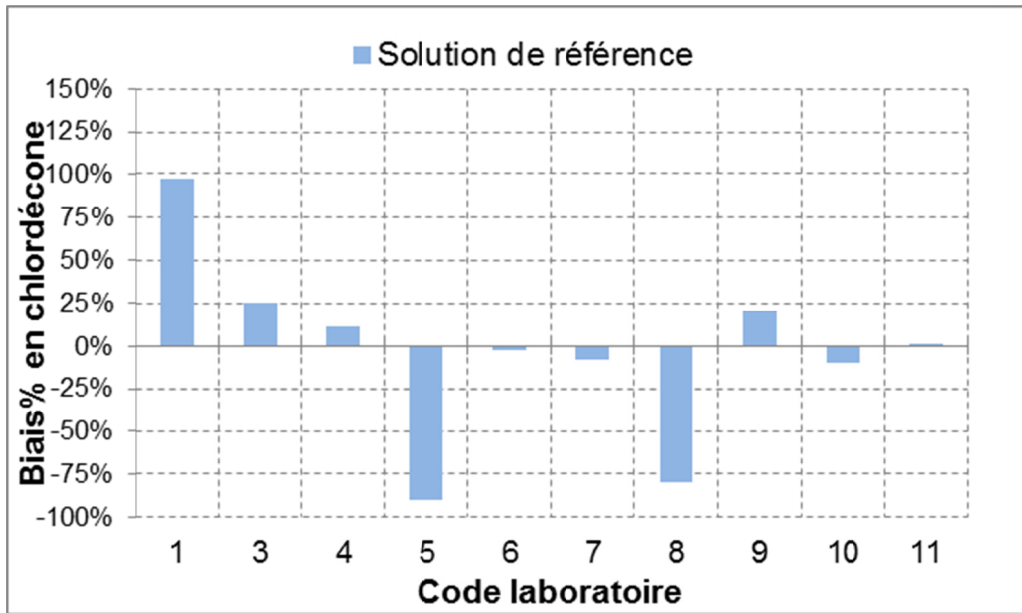


Illustration 20 : Biais observé par les laboratoires pour l'analyse de la chlordécone (valeur consensuelle de référence de 2,08 mg/l) dans la solution de référence

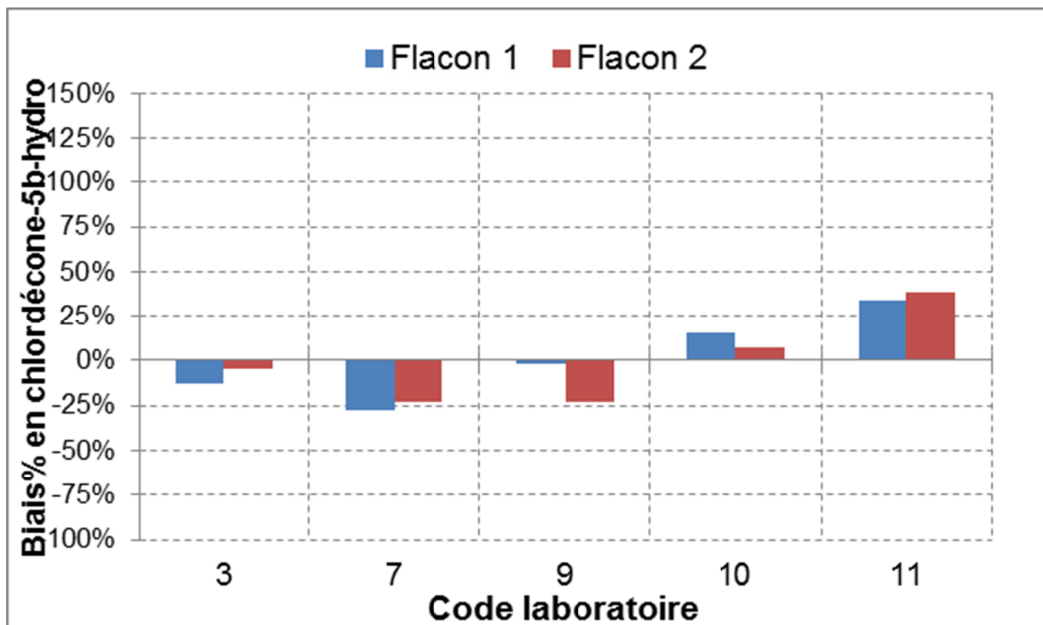


Illustration 21 : Biais observé par les laboratoires pour l'analyse de la chlordécone-5b-hydro (valeur consensuelle de référence de 0,091 µg/l) dans l'eau souterraine (flacon 1 et 2)

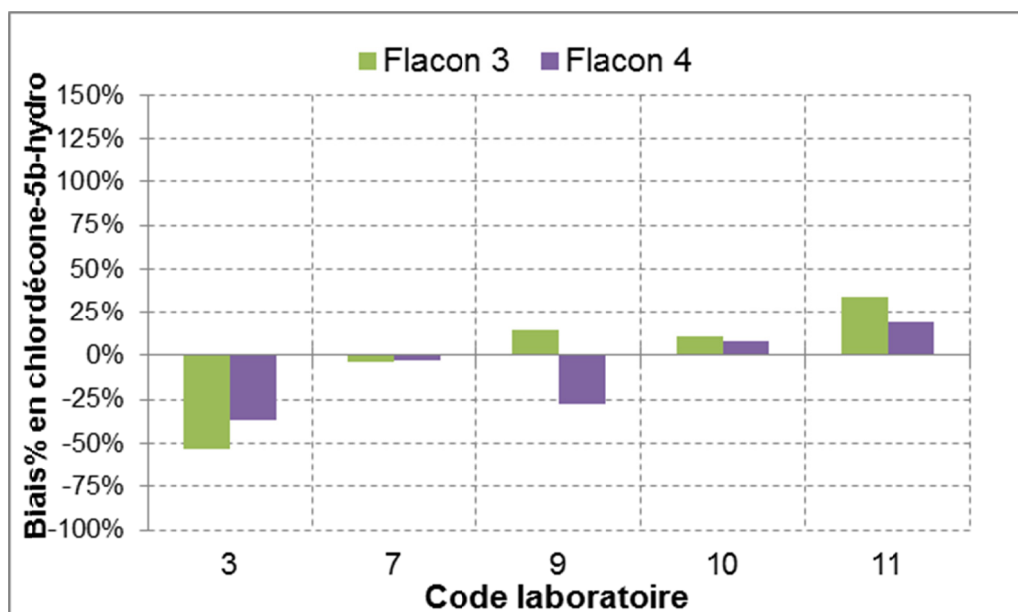


Illustration 22 : Biais observé par les laboratoires pour l'analyse de la chlordécone-5b-hydro (valeur consensuelle de référence de 0,272 µg/l) dans l'eau superficielle (flacon 3 et 4)

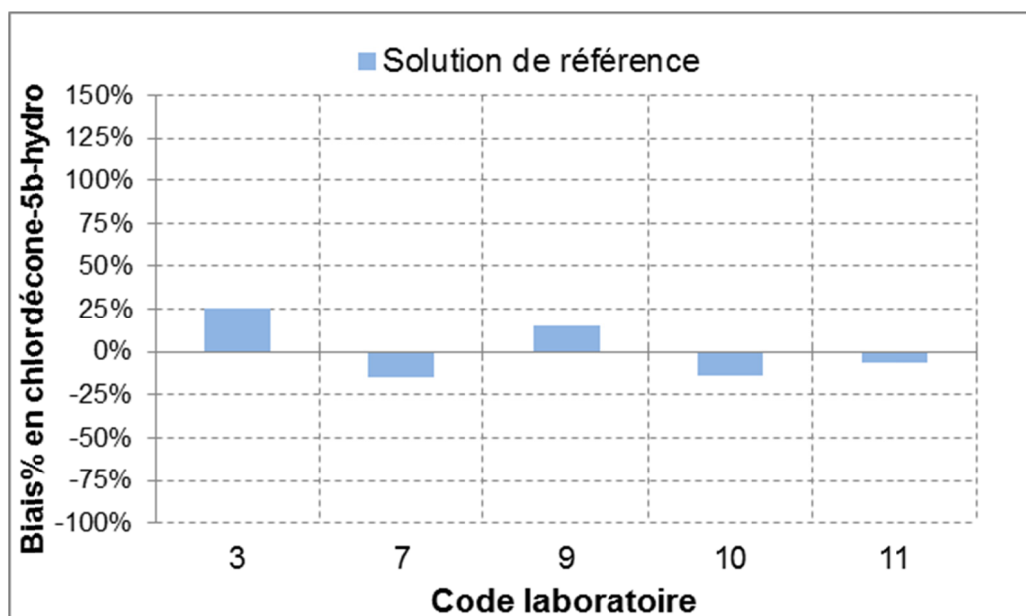


Illustration 23 : Biais observé par les laboratoires pour l'analyse de la chlordécone-5b-hydro (valeur consensuelle de référence de 2,12 mg/l) dans la solution de référence

Pour l'ensemble des échantillons et des composés, les valeurs des laboratoires sont autant surestimées que sousestimées avec un biais moyen de +3%. La moyenne des valeurs absolues des biais est de 27%.

2 laboratoires (4 et 8) ont des biais supérieurs à 50% pour l'eau souterraine et seulement 1 laboratoire (4) pour l'eau superficielle.

Pour les solutions de référence, des biais supérieurs à 50% pour la chlordécone sont observés pour 3 laboratoires (1, 5 et 8). En comparaison avec les échantillons d'eau, les laboratoires 1 et

5 ont des biais inférieurs à 50%. Cette différence est expliquée uniquement pour le laboratoire 5 qui mentionne que le solvant n'est pas adapté à leur protocole analytique.

Le laboratoire 8 fournit une surestimation de la valeur en chlordécone pour l'échantillon d'eau souterraine de +82% (moyenne flacon 1 et 2) alors que pour la solution de référence, la teneur est sousestimée de -80%.

Des résultats hétérogènes en chlordécone du laboratoire 8 (+136% pour le flacon 1 et +30% pour le flacon 2) sont observés dans l'eau souterraine. Cette hétérogénéité de résultats entre flacons n'est confirmée ni par les résultats des autres laboratoires ni par les contrôles de lot effectués.

De façon générale, les biais pour la chlordécone-5b-hydro sont plus faibles que pour la chlordécone.

5.3.2. ECART-TYPE INTRA ET INTER ECHANTILLON DU LABORATOIRE

La variabilité intra-échantillon correspondent à la variation observée sur les résultats obtenus sur un flacon (répétabilité).

La variabilité inter-échantillon correspond à la variation observée sur les résultats obtenus sur les deux flacons de la même matrice. Cette variabilité intègre également la préparation de ces échantillons. L'incertitude sur la préparation, considérée comme négligeable, n'est pas prise en compte dans les résultats.

A partir de l'ensemble des résultats, pour chaque laboratoire un écart-type de répétabilité ($S_{\text{intraéchantillon}}$ en %) et de variabilité interéchantillon ($S_{\text{interéchantillon}}$ en %) sont calculés (cf. Annexe 4).

Les valeurs de $S_{\text{interéchantillon}}$ (comparaison des résultats des 2 extractions par flacon) et $S_{\text{interéchantillon}}$ (comparaison des résultats des 2 flacons) sont inférieures à 25% pour 27 des 30 valeurs.

Pour les laboratoires 8 et 9, les écart-types inter-échantillons entre les 2 flacons sont de 40% en chlordécone pour l'eau souterraine et de 31% en chlordécone-5b-hydro pour l'eau superficielle, respectivement.

Pour le laboratoire 3, l'écart-type intra-échantillon pour la chlordécone-5b-hydro dans l'eau superficielle est de 36%.

Malgré ces écarts-types importants, les laboratoires 3 et 9 ne présentent pas de z-score indiquant un résultat différent de l'ensemble des autres laboratoires (≥ 2 , §5.3.3). Le z-score étant calculé à partir de la moyenne de 4 valeurs (2 résultats par flacon), les conséquences d'une valeur « extrême » sont minimisées par les autres valeurs. Il reste cependant que les écarts observés semblent anormalement élevés par rapport aux écarts observés par les autres participants.

5.3.3. Z-SCORE

Les performances individuelles des laboratoires sur la justesse de leurs résultats sont évaluées au moyen du z-score.

Le z-score est calculé par la différence entre la valeur du laboratoire (X_i) et la valeur assignée (X), rapportée par l'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude ($\hat{\sigma}$). La valeur X_i correspond à la moyenne des 4 mesures réalisées sur les 2 flacons du même type d'eau et la moyenne des 2 mesures réalisées sur le vial de la solution de référence.

$$Z - score = \frac{X_i - X}{\hat{\sigma}} \quad (3)$$

Les valeurs qui s'écartent de $\pm 3\hat{\sigma}$ ($3 \leq |z\text{-score}|$) doivent être considérées comme donnant un « signal d'action ».

Les résultats qui s'écartent de $\pm 2\hat{\sigma}$ ($2 \leq |z\text{-score}| \leq 3$) de la valeur assignée X doivent être considérés comme donnant un « signal d'avertissement ».

Les autres valeurs comprises entre $\pm 2\hat{\sigma}$ ($2 > |z\text{-score}|$) de la valeur assignée X , sont considérées comme non différentes de l'ensemble des autres résultats des participants.

Un z-score négatif correspond à une sous-estimation de la teneur par le laboratoire et une valeur positive à une surestimation.

Les valeurs de z-score figurent en Annexe 4 et sont représentées graphiquement dans les Illustration 24 à Illustration 29.

Pour le laboratoire 5, il s'avère que la prise d'essai et le flaconnage étaient inadaptés aux procédures de prélèvement et d'analyse en vigueur au laboratoire. C'est pourquoi, le laboratoire a mis en œuvre spécifiquement pour cet essai une procédure alternative.

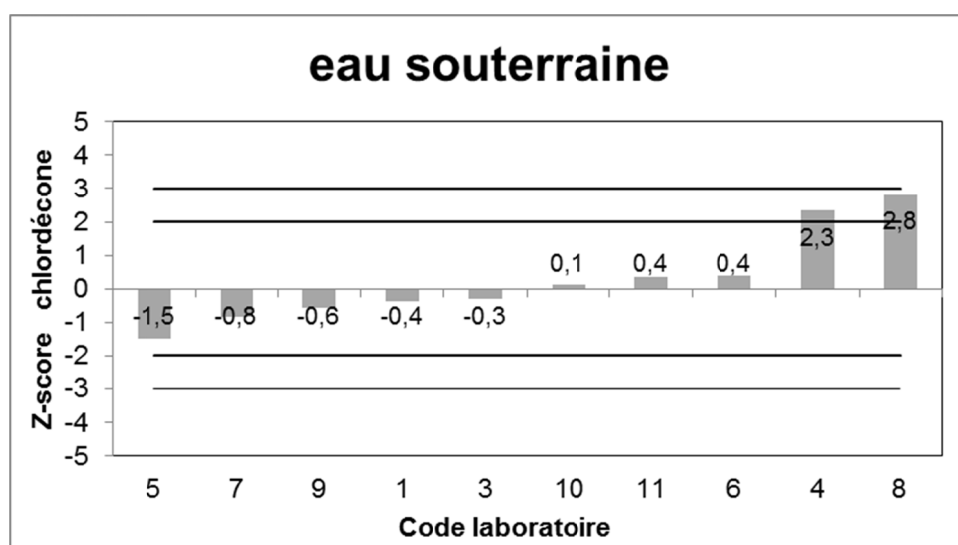


Illustration 24 : Valeurs de z-score (par ordre croissant) des laboratoires pour la chlordécone dans l'eau souterraine

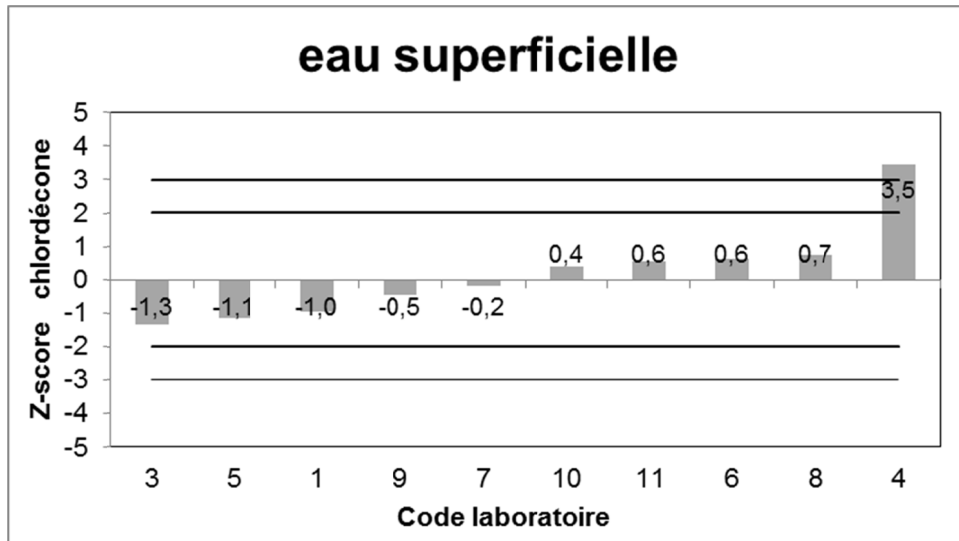


Illustration 25 : Valeurs de z-score (par ordre croissant) des laboratoires pour la chlordécone dans l'eau superficielle.

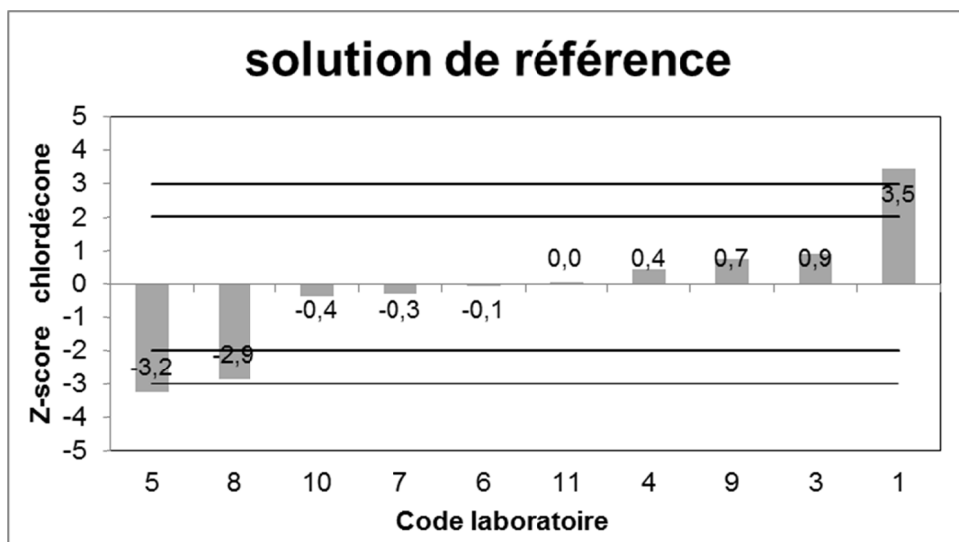


Illustration 26 : Valeurs de z-score (par ordre croissant) des laboratoires pour la chlordécone dans la solution de référence.

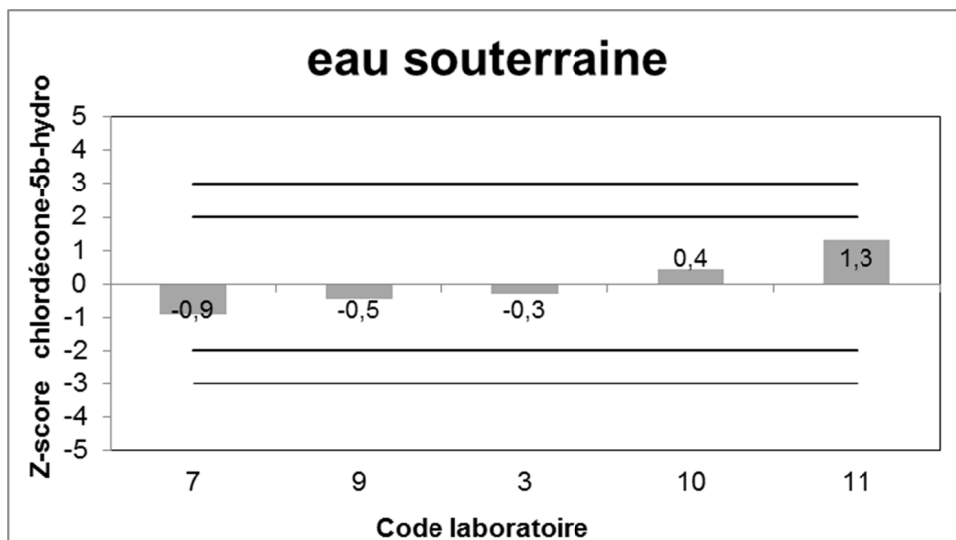


Illustration 27 : Valeurs de z-score (par ordre croissant) des laboratoires pour la chlrodécone-5b-hydro dans l'eau souterraine

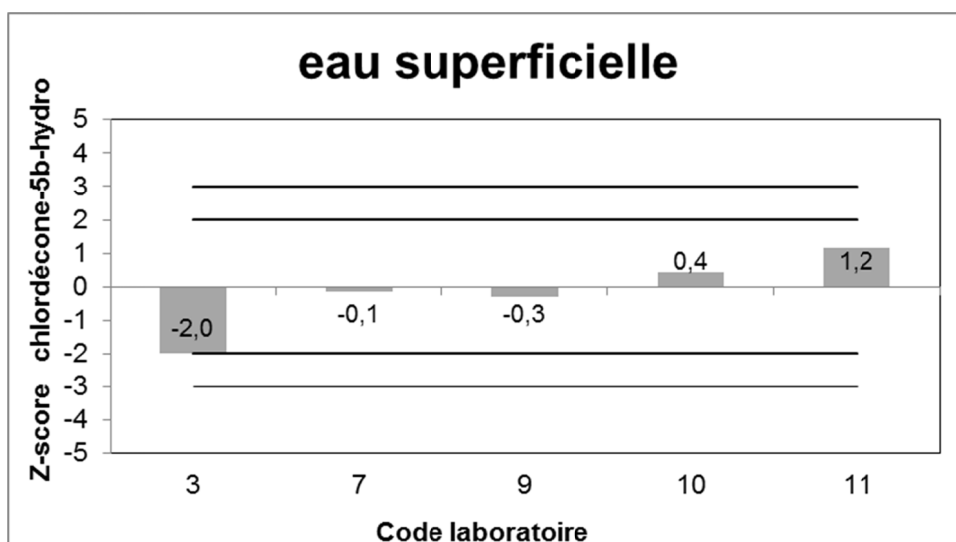


Illustration 28 : Valeurs de z-score (par ordre croissant) des laboratoires pour la chlrodécone-5b-hydro dans l'eau superficielle (valeur du laboratoire 3 = -1.99)

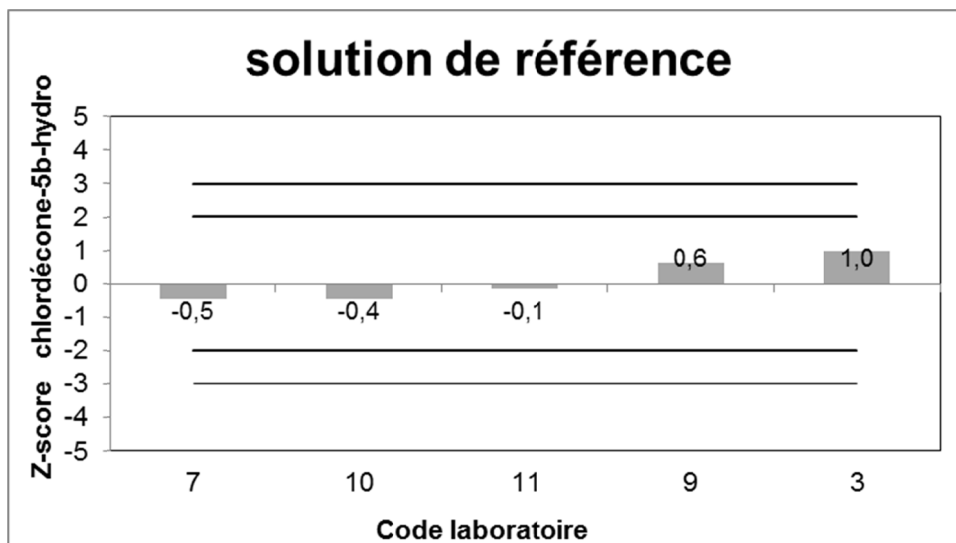


Illustration 29 : Valeurs de z-score (par ordre croissant) des laboratoires pour la chlordécone-5b-hydro dans la solution de référence

Pour les 2 types d'eau et les 2 composés, 2 laboratoires sur 10 présentent des résultats qui s'écartent de l'ensemble des participants ($z\text{-score} > 2$). Pour les autres laboratoires, ces valeurs de $z\text{-score}$ sont en générales inférieures à 1.

Les $z\text{-scores}$ pour la chlordécone-5b-hydro sont tous inférieurs à 2 pour les 2 types d'eau et la solution de référence.

Pour la solution de référence, 3 laboratoires présentent des résultats en chlordécone qui s'écartent de l'ensemble des participants ($z\text{-score} > 2$).

5.3.4. INCERTITUDES ET ZETA-SCORES

Lors de cet essai les laboratoires devaient rendre leurs résultats accompagnés de leurs incertitudes.

Les modes de calcul de l'incertitude de ces laboratoires sont les suivants :

- 3 laboratoires avec la norme XP T 90-220 (2003) par contrôle interne,
- 3 laboratoires avec la norme ISO/DIS 11352 par des données de validation,
- 2 laboratoires avec la norme XP T 90-220 (2003) avec une approche découlant du GUM,
- 2 laboratoires avec d'autres méthodes (estimation par rapport à d'autres méthodes du laboratoire et par calcul sur répétition dédiée).

Dans tous les laboratoires, les incertitudes sont identiques pour les 2 niveaux de concentrations (0,1 et 0,3 $\mu\text{g/l}$) et dans la plupart des cas pour les 2 composés (sauf un laboratoire). Cette observation semble logique puisque ces teneurs sont dans le même domaine de concentration et que les 2 composés ont des propriétés physico-chimiques similaires. Les incertitudes élargies des laboratoires sont reportées dans les Illustration 30 et Illustration 31.

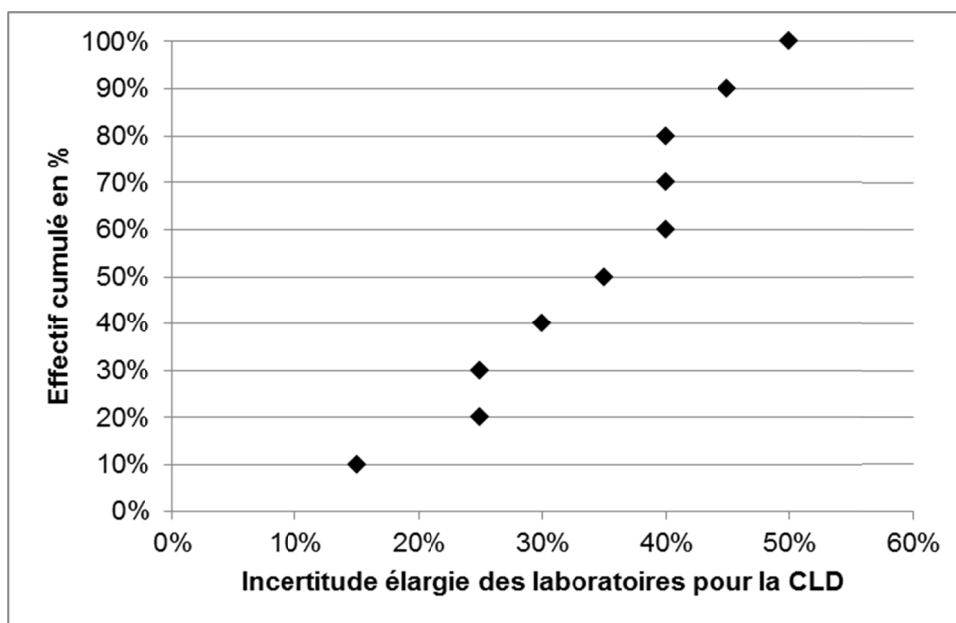


Illustration 30 : Effectif cumulé des incertitudes élargies ($k=2$) des laboratoires pour la chlordécone dans les eaux.

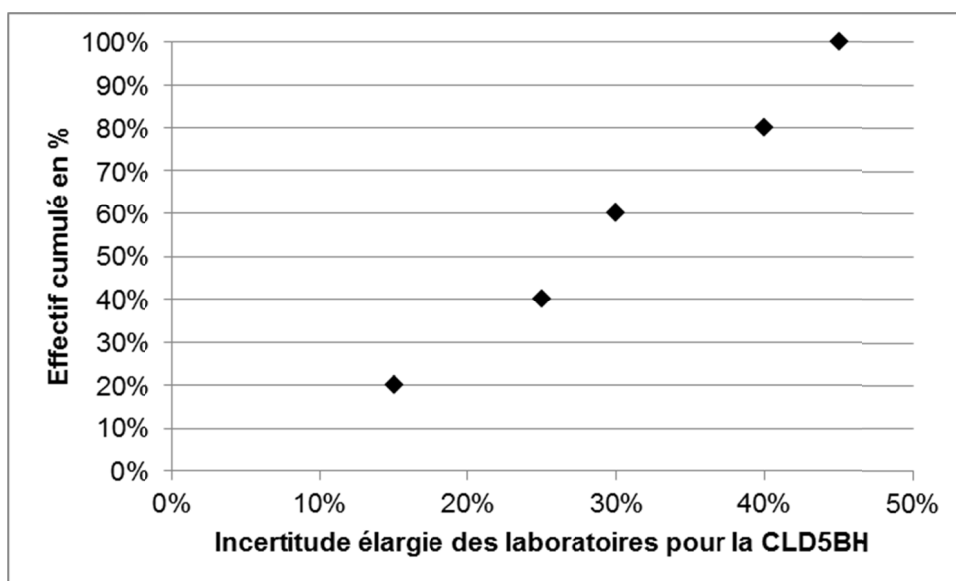


Illustration 31 : Effectif cumulé des incertitudes élargies ($k=2$) des laboratoires pour la chlordécone-5b-hydro dans les eaux.

La médiane et la moyenne de l'ensemble des incertitudes élargies des laboratoires pour la chlordécone dans les eaux sont de 38% et de 35%, respectivement. Pour la chlordécone-5b-hydro, la médiane et la moyenne des incertitudes élargies sont de 30% et de 31%, respectivement.

A partir des résultats rendus (X_i) et des incertitudes élargies fournies par les laboratoires (U_{lab}), il est intéressant de représenter ces valeurs graphiquement et de déterminer si elles sont significativement différentes ou non de la valeur « vraie » (valeur assignée X) (Illustration 32 à Illustration 37).

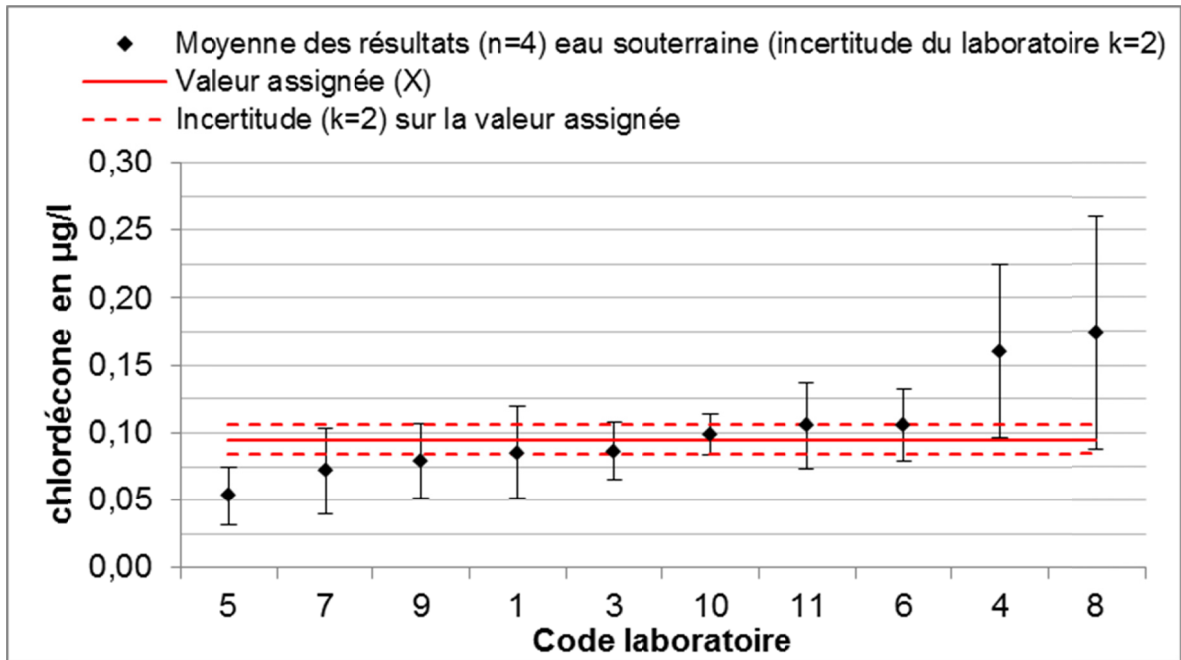


Illustration 32 : Teneur moyenne en chlordécone par laboratoire et prise en compte de son incertitude élargie (k=2) dans l'eau souterraine

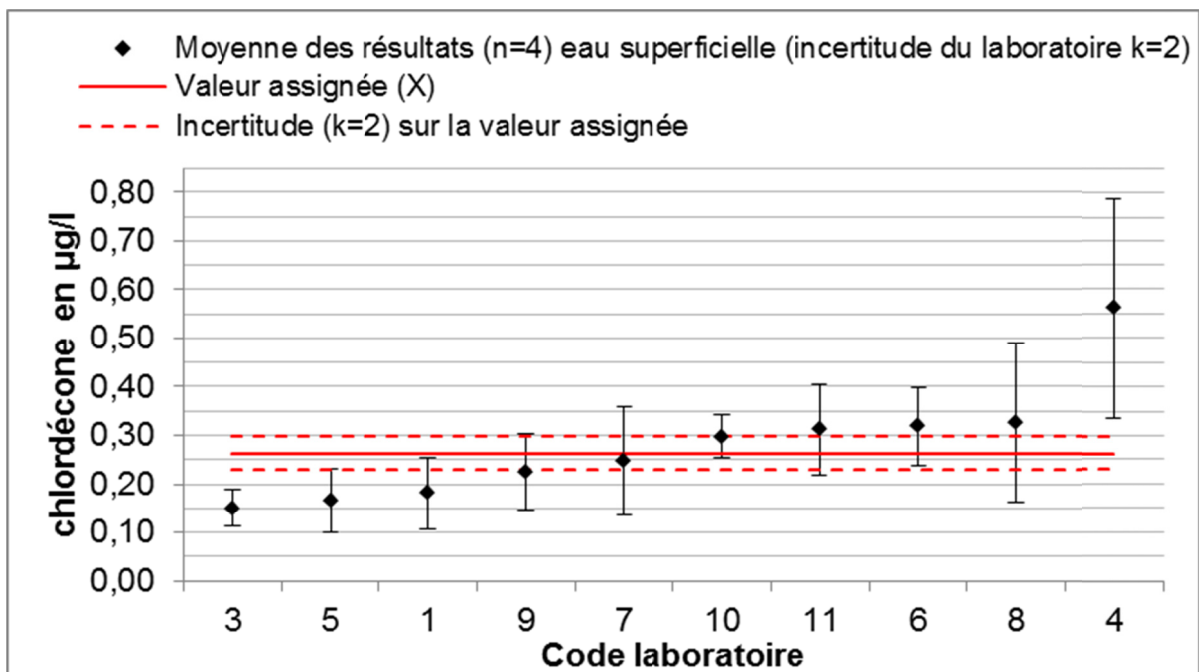


Illustration 33 : Teneur moyenne en chlordécone par laboratoire et prise en compte de son incertitude élargie (k=2) dans l'eau superficielle

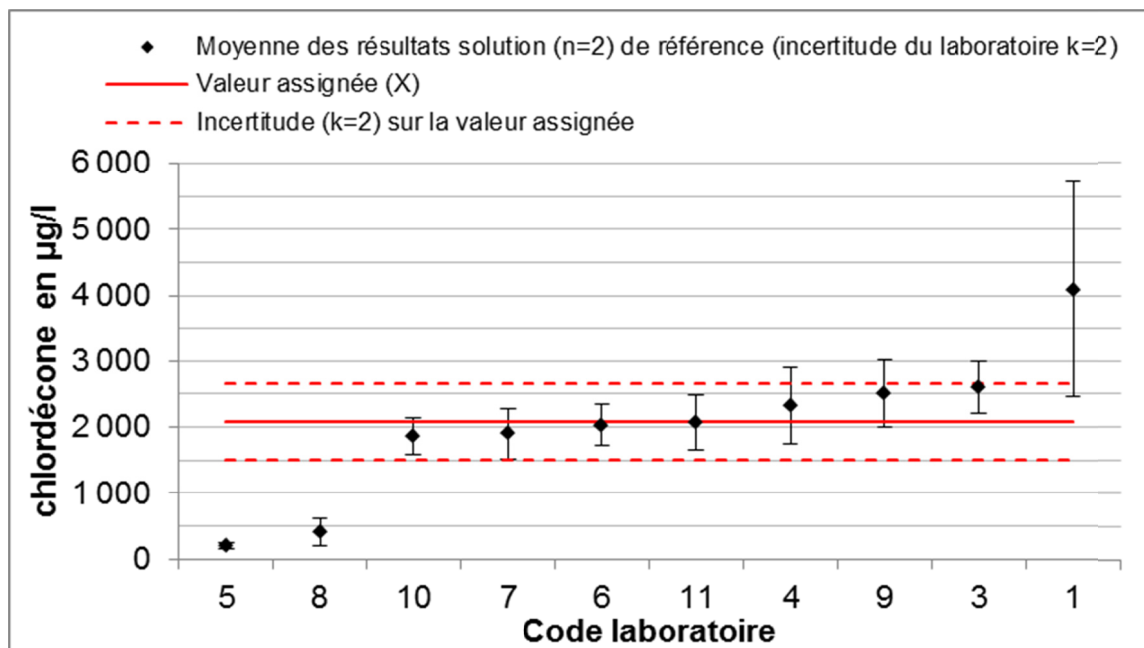


Illustration 34 : Teneur moyenne en chlordécone par laboratoire et prise en compte de son incertitude élargie ($k=2$) dans la solution de référence

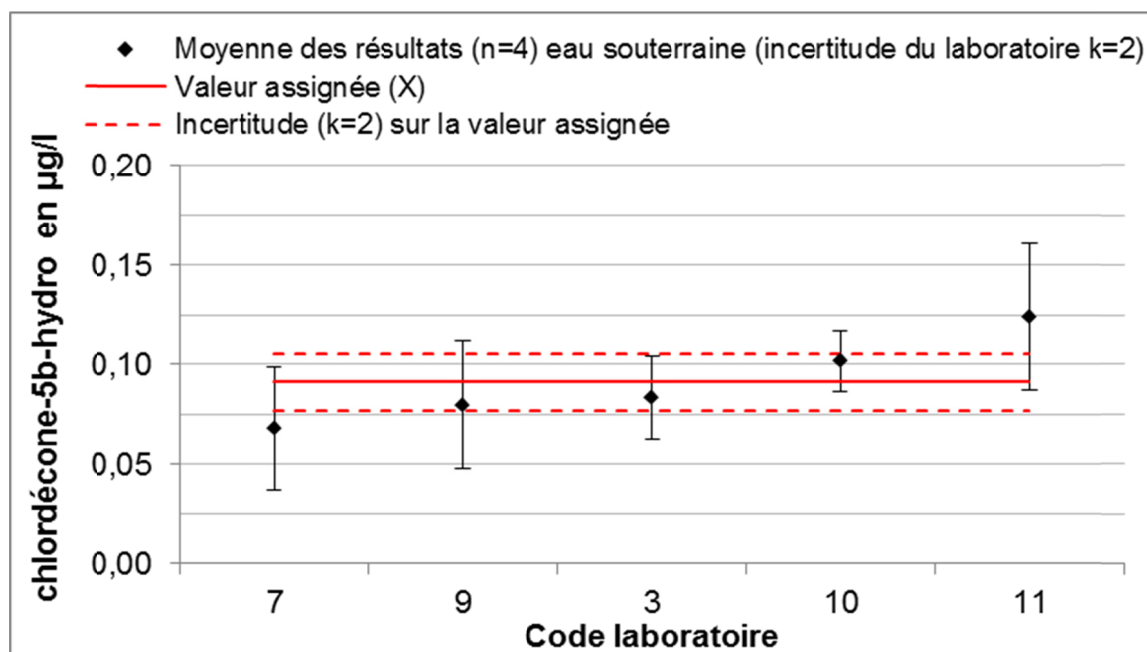


Illustration 35 : Teneur moyenne en chlordécone-5b-hydro par laboratoire et prise en compte de son incertitude élargie ($k=2$) dans l'eau souterraine

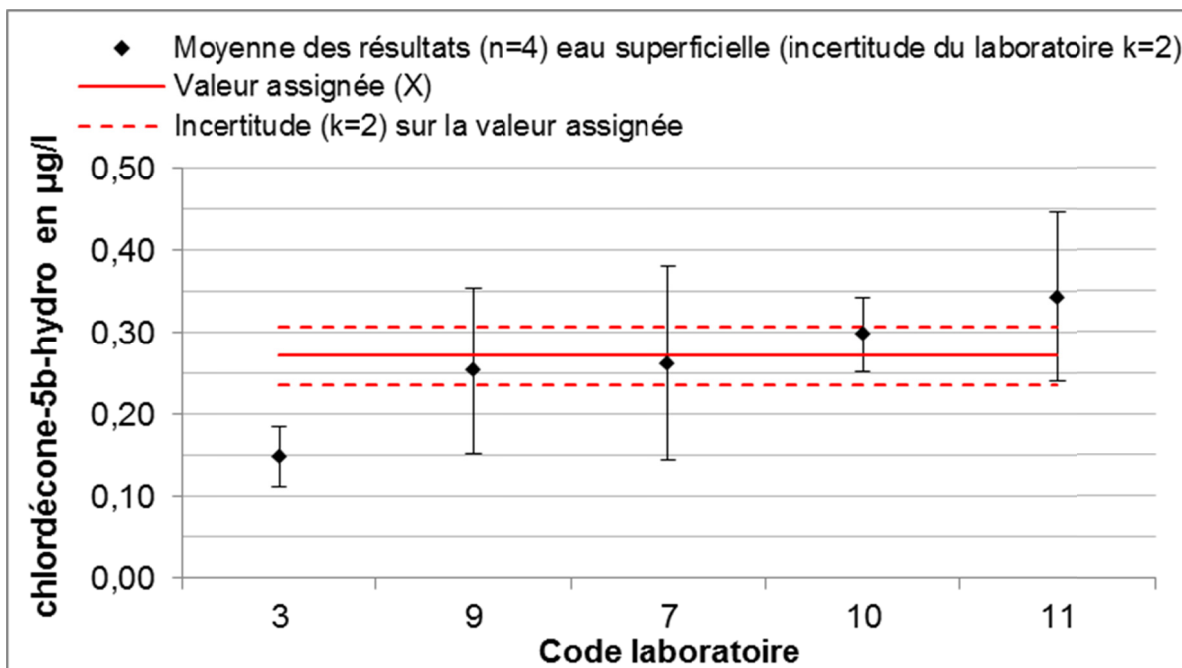


Illustration 36 : Teneur moyenne en chlordécone-5b-hydro par laboratoire et prise en compte de son incertitude élargie ($k=2$) dans l'eau superficielle

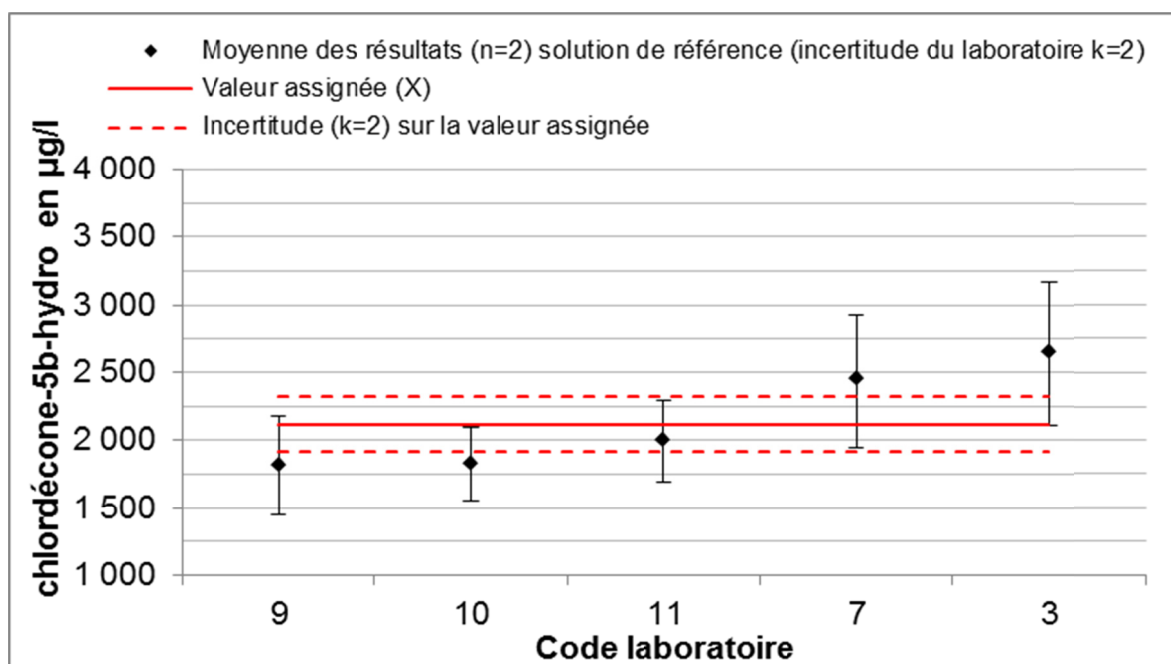


Illustration 37 : Teneur moyenne en chlordécone-5b-hydro par laboratoire et prise en compte de son incertitude élargie ($k=2$) dans la solution de référence

Les graphiques montrent que les incertitudes annoncées dans les eaux par 3 laboratoires (3, 4 et 5) sont sous-estimées.

Un indicateur (zêta-score) permet d'évaluer les performances du laboratoire : le zêta-score caractérise la qualité du bilan d'incertitude et de la capacité avec ce bilan à recouvrir la valeur « vraie ». Il est calculé à partir de la valeur du laboratoire (X_i), de la valeur assignée (X), de

l'incertitude type de la valeur assignée (u_x) et de l'incertitude type du résultat estimé par le laboratoire lui-même (u_{lab}).

$$z\acute{e}ta - score = \frac{X_i - X}{\sqrt{u_x^2 + u_{lab}^2}} \quad (4)$$

Cet indicateur s'interprète également par rapport à des valeurs critiques de 2 et 3.

Avoir un « bon » zêta-score et un « mauvais » z-score indique que le laboratoire a bien identifié et intégré dans ses calculs toutes les sources d'incertitude de son processus analytique. Mais cela n'enlève pas le fait que le résultat d'analyse est trop éloigné de la valeur de référence assignée (relativement à la dispersion des résultats des participants). Cependant, le travail d'identification des sources d'erreur réalisé lors du calcul de l'incertitude de mesure doit permettre au laboratoire d'identifier sur quelle partie de l'analyse les actions correctives doivent être menées.

Les valeurs de zêta-score figurent en Annexe 4.

Pour les 2 eaux et les 2 composés, le pourcentage de résultat (en prenant en compte l'incertitude du laboratoire) qui ne recouvre pas la valeur « vraie » est de 17% avec 3 laboratoires concernés. Pour ces laboratoires, il semble nécessaire, soit de revoir le bilan d'incertitude, soit de corriger les éventuels biais du protocole analytique.

6. Traitement des métadonnées

6.1. LIMITE DE QUANTIFICATION

Les limites de quantification du laboratoire ont été demandées pour chaque paramètre ainsi que leur méthode de détermination.

Les Illustration 38 et Illustration 39 récapitulent l'ensemble des limites de quantification des laboratoires pour les 2 composés dans les eaux.

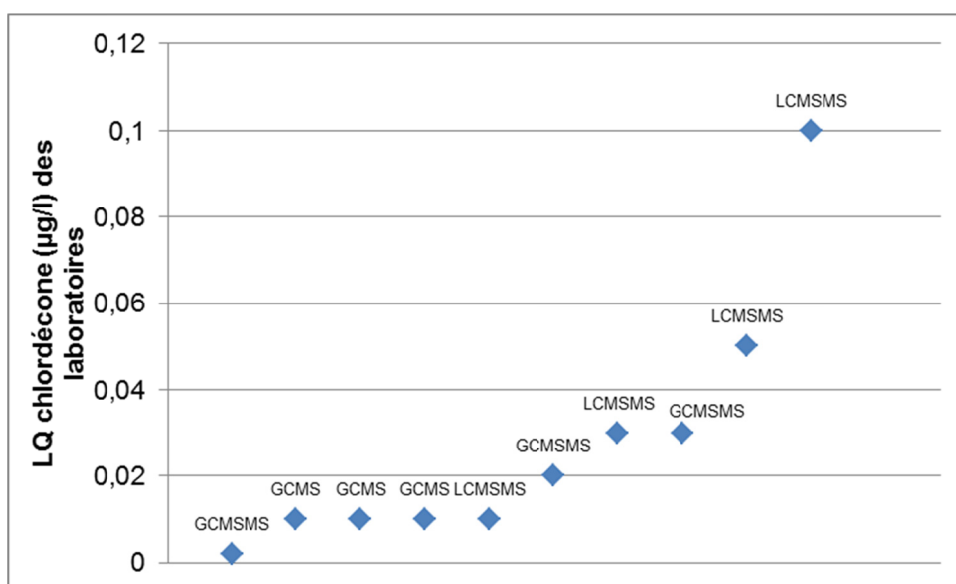


Illustration 38 : Limite de quantification des laboratoires pour la chlrodécone dans les eaux

La médiane pour la limite de quantification de la chlrodécone est de 0,015 µg/l.

Le laboratoire doit garantir une limite de quantification 3 fois inférieure à 0,1 µg/l pour pouvoir quantifier la NQE dans de bonne condition. Huit laboratoires sur dix ont une limite de quantification inférieure à 0,033 µg/l et sont donc en mesure de la quantifier.

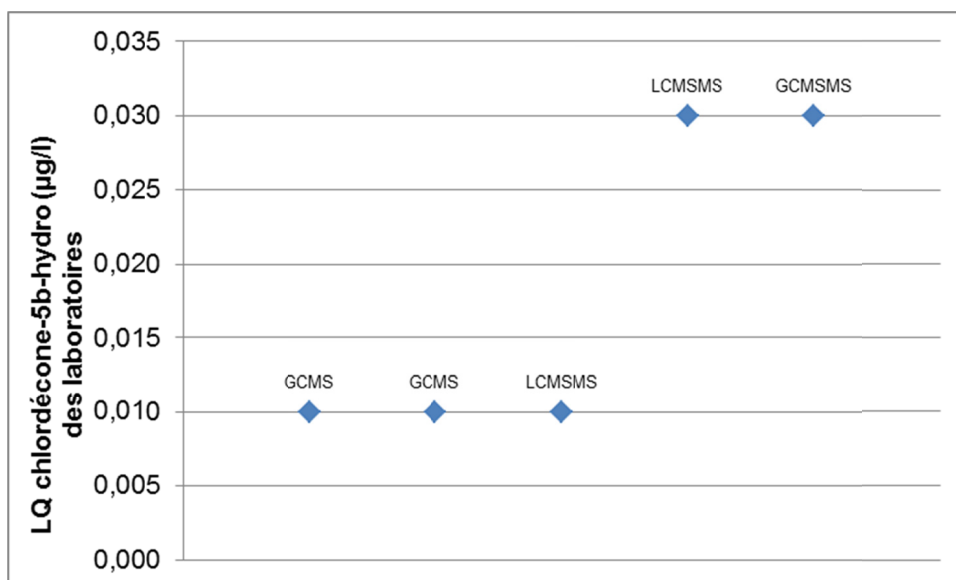


Illustration 39 : Limite de quantification des laboratoires pour la chlordécone-5b-hydro dans les eaux

La médiane pour la limite de quantification de la chlordécone-5b-hydro est de 0,01 µg/l. Tous les laboratoires sont en mesure de quantifier la valeur du niveau bas à 0,1 µg/l.

A partir de ces illustrations, il semble se dégager une tendance avec une limite de quantification plus faible avec l'utilisation de la chromatographie gazeuse par rapport à la chromatographie liquide pour la chlordécone.

Les modes de détermination de la limite de quantification dans les laboratoires sont présentés dans l'illustration 40.

Mode de calcul de la limite de quantification	Nombre de laboratoire
ISO/TS 13530 (2009) méthode utilisant le rapport signal/bruit ($LQ = 3 LD$)	2
ISO/TS 13530 (2009) LD basée sur l'écart-type de la méthode et $LQ = 3 LD$	0
NF T-90-210 (2009) méthode par vérification d'une LQ présumée	5
NF T-90-210 (1999) méthode utilisant les résultats obtenus lors de l'étude de linéarité	0
NF T-90-210 (1999) méthode issue de l'étude du blanc de matrice	0
NF T-90-210 (1999) méthode par vérification d'une LQ choisie	3
Autres	0

Illustration 40 : Mode de calcul de la limite de quantification par les laboratoires

Le mode de détermination de la limite de quantification est majoritairement le mode de détermination exigé dans le cadre de l'agrément des laboratoires (version 2011) avec la norme NF T-90-210 (2009).

6.2. METHODES D'ANALYSES

Les 2 méthodes d'analyse utilisées par les laboratoires sont la chromatographie gazeuse et la chromatographie liquide couplées à la spectrométrie de masse.

Parmi les 9 laboratoires possédant une technologie permettant l'analyse en mode MS/MS (triple quadripôle ou trappe d'ion), 2 ne l'utilisent pas et réalisent une analyse en mode MS.

Les techniques d'analyses utilisées par les 10 laboratoires sont détaillées dans l'illustration 41. Le nombre de résultats non conformes (uniquement avec la matrice eau) est notifié par type de technique. Ces valeurs sont présentées à titre indicatif et compte tenu du faible nombre de résultats, il n'est pas possible de réaliser une étude de l'impact éventuel des pratiques sur la fiabilité des résultats rendus. Elles permettent aux laboratoires de situer leurs pratiques par rapport aux autres utilisateurs.

Paramètre	Détail	Nombre de laboratoire (sur un total de 10)	Nombre de résultat généré par cette technique	Nombre de valeur en lz-scorel > 2 (nombre en %)
Type de chromatographie	GC	6	18	3 (17%)
	LC	2	6	0
	UPLC	2	6	0
Détecteur	spectrométrie de masse	10	30	3 (10%)
Type de détecteur	trappe d'ion	3	10	0
	triple quadripôle	6	18	2 (11%)
	simple quadripôle	1	2	1 (50%)
Mode de détection	MS	3	10	1 (10%)
	MSMS	7	20	2 (10%)
Etalon interne	aucun (cf. traceur d'extraction)	5	16	0
	autres que chlordécone marqué C ¹³	5	14	3 (21%)

Illustration 41 : Techniques analytiques utilisées par les laboratoires

Les laboratoires utilisent une grande diversité de composés dans le choix des étalons internes et qui ne sont pas obligatoirement des analogues de la chlordécone tel que PBDE, HAP, aryloxyacide, composés organochlorés. L'ensemble des valeurs non conformes (z-score > 2) sont observés parmi les laboratoires qui utilisent cette pratique.

5 laboratoires n'utilisent pas d'étalon interne (composé ajouté avant l'analyse) mais utilisent uniquement un traceur d'extraction (composé ajouté avant l'extraction).

Les colonnes LC et UPLC utilisées par les laboratoires sont pour la totalité des colonnes de type C18.

Les laboratoires réalisent leur séparation GC avec des colonnes dont la phase stationnaire est le diméthylpolysiloxane : 4 laboratoires avec 100% de diméthylpolysiloxane et 2 laboratoires avec 5% de diphenyl et 95% de diméthylpolysiloxane.

6.3. METHODES D'EXTRACTION

Les pratiques pour la technique d'extraction sont quasi identiques avec 9 laboratoires mettant en œuvre une extraction liquide/liquide (L/L) et 1 seul laboratoire l'extraction SPME (micro extraction sur phase solide). Cependant, le prétraitement (acidification de l'échantillon avant extraction), le choix des solvants et l'ajout d'un traceur d'extraction diffèrent selon les laboratoires.

Paramètre	Détail	Nombre de laboratoire (sur un total de 10)	Nombre de résultat généralisé par cette technique	Nombre de valeur en Iz- score > 2 (nombre en %)
Prétraitement	aucun	5	14	2 (14%)
	pH acide	3	10	0
	pH acide/neutre	2	6	1 (17%)
Type d'extraction	LL	9	28	3 (11%)
	SPME	1	2	0
Solvant d'extraction LL	CH ₂ Cl ₂	5	14	3 (21%)
	CH ₂ Cl ₂ /AcEt	2	6	0
	hexane/acétone	2	8	0
Traceur d'extraction	Aucun	1	2	0
	chlordéconeC13	3	10	0
	autre traceur	6	18	3 (17%)

Illustration 42 : Techniques d'extraction utilisées par les laboratoires (AcEt = acétate d'éthyle)

Tout comme le choix de l'étalon interne, on remarque également parmi les laboratoires une grande diversité dans le choix des traceurs d'extraction (PBDE, composé bromé, aryloxyacide et le composé marqué ¹³C de la chlordécone sur ses 10 carbones).

Pour la plupart, il s'agit de composés qui contiennent des fonctions halogénées (chlore ou brome), alcool, cycle aliphatique ou benzénique. Les valeurs non conformes (z-score > 2) sont observées parmi les laboratoires qui utilisent cette pratique.

L'analyse de la chlordécone et de la chlordécone-5b-hydro à partir de la chlordécone marquée ¹³C est utilisée par 3 laboratoires. Les valeurs conformes (z-score < 2) sont observées pour tous ces laboratoires.

Un seul laboratoire corrige ses résultats par la récupération du traceur. Ce laboratoire utilise également le même composé comme étalon interne.

Pour les 5 laboratoires utilisant uniquement un traceur d'extraction sans étalon interne, les teneurs des composés d'intérêts sont corrigées automatiquement par la réponse du traceur d'extraction.

Pour 3 laboratoires, les traceurs d'extractions utilisés sont différents de l'étalon interne.

6.4. ACCREDITATION ET AGREMENT DES LABORATOIRES

Parmi les 10 laboratoires, 4 sont accrédités pour l'analyse de la chlordécone dans les eaux.

Etat avancement de la méthode	Nombre de laboratoire (sur un total de 10)	Nombre de résultat généré par cette technique	Nombre de valeur en Iz-scorel > 2 (nombre en %)
en développement	3	6	1 (17%)
validé mais non accrédité	3	10	0
accrédité CLD uniquement	2	6	2 (33%)
accrédité CLD et CLD5BH	2	8	0
laboratoire agréé CLD uniquement	2	6	2 (33%)
laboratoire agréé CLD et CLD5BH	1	4	0

Illustration 43 : Etat d'avancement des méthodes d'analyse des laboratoires (CLD : chlordécone ; CLD5BH : chlordécone-5b-hydro)

Parmi les 4 laboratoires accrédités pour l'analyse de la chlordécone, un laboratoire a rendu des résultats avec un z-score supérieur à 2. Pour les 6 autres laboratoires non accrédités, un seul laboratoire a rendu des résultats avec un z-score supérieur à 2.

7. Conclusion

Cet essai est le premier essai interlaboratoires concernant l'analyse de la chlordécone et de la chlordécone-5b-hydro dans les eaux de surface continentales et les eaux souterraines.

Il s'est déroulé dans de bonnes conditions d'organisation de septembre à novembre 2012 et a collecté les réponses de 10 laboratoires nationaux. Lors du contrôle des lots, il s'est avéré que les composés sont stables dans les eaux souterraine et superficielle spécifiques à l'essai (avec des teneurs en matière en suspension inférieures à 5 mg/l) pour un délai avant analyse de 10 jours et une conservation à 4°C.

Les résultats des laboratoires sont pour la plupart exacts (justes et fidèles) par rapport à la valeur de référence. Les valeurs moyennes observées par les participants correspondent aux teneurs ciblées dans les échantillons d'eau et dans la solution de référence. Les coefficients de variation (CV_R) pour les 2 composés dans les 2 eaux sont en moyenne de 28%. Cette dispersion observée peut être considérée comme relativement satisfaisante notamment dans le cadre d'un tout premier essai de ce type.

Pour les échantillons d'eau, seules 10% des valeurs ne sont pas justes et concernent 2 laboratoires. Pour la fidélité des résultats, il a été observé pour 5% des valeurs une répétabilité relativement élevée (supérieure à 25%) . Cela concerne 3 laboratoires.

La solution de référence permet de vérifier les analyses instrumentales; les résultats sont répétables pour tous les laboratoires mais on observe 20% de valeurs qui ne sont pas justes avec 3 laboratoires concernés.

L'ensemble de ces éléments permettent de conclure qu'environ 2 laboratoires sur 3 rendent des résultats exacts.

L'incertitude élargie des mesures estimée par les laboratoires est approximativement de 35% pour les 2 composés et les 2 niveaux de concentration. Il apparaît que les estimations faites par les laboratoires de leur propre incertitude de mesure ne sont pas toujours très fiables. Approximativement, 1 laboratoire sur 3 sous-estime ses incertitudes.

Compte tenu du faible nombre de laboratoire pour l'analyse de la chlordécone (10) et de la chlordécone-5b-hydro (5), les résultats de cette essai doivent être considérés avec précaution.

L'extraction liquide/liquide et l'analyse par chromatographie gazeuse ou liquide couplée à la spectrométrie de masse sont les techniques analytiques utilisées par la quasi-totalité des laboratoires. La médiane des limites de quantification des laboratoires est de 0,015 µg/l et 0,01 µg/l pour la chlordécone et la chlordécone-5b-hydro, respectivement.

Au final, ce tout premier essai sur ces composés a permis de réaliser un état des lieux des performances actuelles des laboratoires nationaux pour la matrice eau. Il a également permis aux laboratoires de disposer d'un outil de contrôle qualité externe leur permettant d'améliorer si besoin leurs protocoles analytiques. En 2013, hors du cadre de la programmation AQUAREF, un essai interlaboratoires va également être mené par le BRGM pour l'analyse de la chlordécone dans la matrice sol.

8. Bibliographie

Arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 du code de l'environnement

Dawson, G. W., W. C. Weimer et S. J. Shupe (1979) - Kepone-A case study of a persistent material." The American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Symposium Series. 75(190): 366-374.

NF T-90-210 (2009) - Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire, AFNOR

XP T90-210 (1999) - Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation d'une méthode alternative d'analyse physico-chimique quantitative par rapport à une méthode de référence (norme annulée)

ISO/TS 13530:2009 - Qualité de l'eau -- Lignes directrices pour le contrôle de qualité analytique pour l'analyse chimique et physicochimique de l'eau

ISO 21748:2010 - Lignes directrices relatives à l'utilisation d'estimations de la répétabilité, de la reproductibilité et de la justesse dans l'évaluation de l'incertitude de mesure

ISO 11352:2012 - Qualité de l'eau -- Estimation de l'incertitude de mesure basée sur des données de validation et de contrôle qualité

XP T 90-220 (2003) - Protocole d'estimation de l'incertitude de mesure associée à un résultat d'analyse pour les méthodes d'analyse physico-chimiques

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

NF EN ISO/CEI 17043 (2010) – Exigences générales concernant les essais d'aptitude

Ghestem JP. (2012) – Intercomparaison sur l'analyse des métaux dans l'eau : essai à faibles niveaux de concentration. Rapport final. BRGM/RP-61841-FR, 48p.

Amalric L. avec la collaboration de Bados P., Charpentier R., Lardy-Fontan S. et Strub M-P. (2012) – Mise en œuvre de l'essai interlaboratoires « résidus de médicaments dans les eaux ». Rapport final. BRGM/RP-61863-FR, 62 p.

Daniel A., Kérouel R. (2012) – Rapport de synthèse de l'essai interlaboratoire pour la mesure des nutriments en milieu marin. Rapport interne DYNECO/PELAGOS/12.01, 38p.

Annexe 1

Dépliant pour l'appel à participation

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

- restituer les résultats au minimum pour la chlrodécone. Les résultats sur la chlrodécone-5b-hydro sont facultatifs
- restituer les résultats en toute intégrité et selon le calendrier prévu
- fournir les renseignements demandés (incertitude, méthode, ...).

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

Inscriptions, contact et expression d'intérêt : s.bristeau@brgm.fr

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

BRGM, IRSTEA, IFREMER, INERIS et LNE

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

La qualité de la donnée

Le devenir de la surveillance des milieux aquatiques

Plus d'informations sur www.aquaref.fr

ESSAI INTER-LABORATOIRES
SEPTEMBRE 2012

AQUAREF
Consortium scientifique et technique
BRGM, IFREMER, INERIS, Irstea et LNE

Chlrodécone et Chlrodécone-5b-hydro
dans les eaux de surface continentales
et eaux souterraines
En partenariat avec :

Dans le cadre du :


Ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie
Ministère de l'Agriculture, de la Pêche et de l'Alimentation
Ministère de l'Industrie, du Commerce et de l'Énergie
Ministère de l'Environnement


ONEMA
Office national de l'eau et des milieux aquatiques


Plan chlrodécone

O BJECTIFS



La chlordécone fait partie des substances de l'état écologique pour la Martinique et la Guadeloupe. Sa présence dans l'environnement suite à son utilisation comme pesticide représente une problématique majeure dans ces DOM. Cette problématique est notamment prise en compte dans le cadre du « Plan National d'Action Chlordécone » (PNAC). L'analyse de cette substance est délicate du fait de certaines de ses propriétés physico-chimiques. Il n'existe aucune norme d'analyse, ni matériau de référence ou essais interlaboratoires permettant de connaître la qualité des résultats rendus. Les contrôles qualité sont essentiellement des contrôles intralaboratoires. Il est proposé d'organiser un essai d'intercomparaison sur l'analyse de la chlordécone dans l'eau afin de préciser la fiabilité des résultats d'analyse de cette substance.

AQUAREF, dans le cadre du Plan National d'Action Chlordécone, organise un essai inter-laboratoire portant sur l'analyse de la chlordécone et de la chlordécone-5b-hydro dans les eaux de surface continentales et eaux souterraines

Cet essai aura pour objectif :

- de permettre aux laboratoires de s'intercomparer sur des échantillons dont les concentrations seront cohérentes avec les valeurs réglementaires à ne pas dépasser appelées NQ(E), normes de qualité (environnementale).
- de disposer d'informations sur les performances analytiques (méthodes d'extractions et d'analyse) et incertitudes concernant l'analyse de ces composés ;

L'essai est organisé selon les modalités suivantes :

Essai gratuit pour les laboratoires participants
Traitement des résultats de façon anonyme

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

- 1/ les laboratoires d'analyses nationales prestataires dans le cadre des programmes de surveillance nationaux
- 2/ les organismes académiques nationaux
- 3/ les organismes académiques étrangers

C alendrier et matériaux de l'essai



Calendrier prévisionnel de l'essai :

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

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

Chlordécone, Chlordécone-5b-hydro

Les matériaux d'essai seront constitués par :

Une eau souterraine, une eau superficielle et une solution de référence (solvant)

Les participants recevront :

Deux flacons de 1 litre par échantillon et 1ml d'une solution de référence (à diluer)

et réaliseront 2 mesures par flacon.

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

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

Annexe 2

Consignes envoyées au laboratoire pour le déroulement de l'EIL

*Chlordécone et Chlordécone-5b-hydro dans les eaux de surface continentales et eaux souterraines
Consignes pour le déroulement de l'essai*

1. Contexte et objectif de l'essai

La chlordécone fait partie des substances de l'état écologique pour la Martinique et la Guadeloupe. Sa présence dans l'environnement suite à son utilisation comme pesticide représente une problématique majeure dans ces DOM. Cette problématique est notamment prise en compte dans le cadre du « Plan National d'Action Chlordécone » (PNAC). L'analyse de cette substance est délicate du fait de certaines de ses propriétés physico chimiques. Il n'existe aucune norme d'analyse, ni matériau de référence ou essais interlaboratoires permettant de connaître la qualité des résultats rendus. Les contrôles qualité sont essentiellement des contrôles intralaboratoires. Il est proposé d'organiser un essai d'intercomparaison sur l'analyse de la chlordécone dans l'eau afin de préciser la fiabilité des résultats d'analyse de cette substance.

Cet essai aura pour objectif :

- de permettre aux laboratoires de s'intercomparer sur des échantillons dont les concentrations seront cohérentes avec les valeurs réglementaires à ne pas dépasser appelées NQ(E), normes de qualité (environnementale).
- de disposer d'informations sur les performances analytiques (méthodes d'extraction et d'analyse) et incertitudes concernant l'analyse de ces composés.

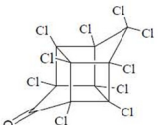
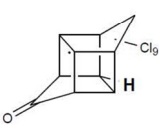
2. Calendrier de l'essai

- Date de préparation et d'envoi : **Lundi 17 Septembre**
- Date de réception des échantillons par les laboratoires : **Mardi 18 Septembre pour la métropole et Jeudi 20 Septembre pour les DOM.**
- Délai recommandé d'extraction : **jusqu'à 48h**
- Délai maximal d'extraction : **10 jours après envoi (Jeudi 27 Septembre)**
- Délai recommandé d'analyse des échantillons/standards par les laboratoires : **10 jours après envoi (Jeudi 27 Septembre)**
- Date limite d'envoi des résultats au BRGM : **31 Octobre** (au lieu du 30 Novembre comme annoncé dans le flyer)
- Rapport de synthèse : **Février 2013**

3. Liste des molécules

La molécule à analyser obligatoirement est la chlordécone. Il est demandé aux participants de quantifier si possible un des métabolites de la chlordécone : chlordécone-5b-hydro.

Chlordécone et Chlordécone-5b-hydro dans les eaux de surface continentales et eaux souterraines
Consignes pour le déroulement de l'essai

Molécule	Chlordécone	Chlordécone-5b-hydro
CAS	143-50-0	53308-47-7
Formule chimique	$C_{10}Cl_{10}O$	$C_{10}HCl_9O$
Masse moléculaire $g.mol^{-1}$	490,6	456,5
Structure chimique		

4. Matériau d'essai

L'essai est réalisé sur 2 types d'eau : eau souterraine et eau superficielle.

L'essai comprend :

- 2 flacons de 1 litre pour l'eau souterraine,
- 2 flacons de 1 litre pour l'eau superficielle,
- 1 solution de référence à diluer avant analyse (solution dans un mélange acétone/cyclohexane 80/20 v/v).

5. Réception des échantillons

Il est demandé au laboratoire d'envoyer un accusé de réception par mail (cf. contact ci-dessous) dès réception des échantillons. Cet accusé mentionnera l'état du colis à réception. En cas de problèmes de réception des échantillons, des flacons supplémentaires pourront être envoyés.

6. Condition de conservation des échantillons

Les échantillons sont conditionnés dans des flacons en verre.

Les échantillons sont à conserver dès réception à 4°C et la solution de référence à -18°C.

Le délai maximum d'extraction des échantillons est de 10 jours soit avant le 27 Septembre.

Les laboratoires devront indiquer le jour de l'extraction et le jour de l'analyse sur le formulaire de résultat.

7. Choix des méthodes d'analyse

Aucune méthode d'analyse n'est imposée, un des objectifs étant d'évaluer la robustesse des différentes méthodes d'extraction et d'analyse.

Le prétraitement des échantillons est également laissé à l'appréciation du laboratoire.

Chlordécone et Chlordécone-5b-hydro dans les eaux de surface continentales et eaux souterraines
Consignes pour le déroulement de l'essai

8. Rendu des résultats

Reporter les résultats sur le formulaire : « résultats EIL chlordécone » avec le nombre de chiffres significatifs précisé sur le formulaire.

Pour les matrices « eau souterraine » et « superficielle », les analyses doivent être effectuées en double dans chaque flacon dans des conditions de répétabilité (2 extractions/flacon).

Pour la solution « référence », il est demandé d'effectuer 2 analyses dans des conditions de répétabilité. Sur la base des informations recueillies lors de l'inscription sur les LQ des laboratoires, il est conseillé d'effectuer une dilution de l'ordre du $1/10^{\text{ème}}$. Cette dilution devra donc être répétée 2 fois.

Si vous obtenez un résultat inférieur à votre limite de quantification vous pouvez nous le communiquer par exemple sous la forme : « < 0,100 µg/l ».

Les résultats doivent être envoyés par courriel à l'adresse suivante s.bristeau@brgm.fr avant le 31 Octobre 2012.

Renseigner les modalités de traitement des échantillons avec le questionnaire (cf. le fichier de résultat)

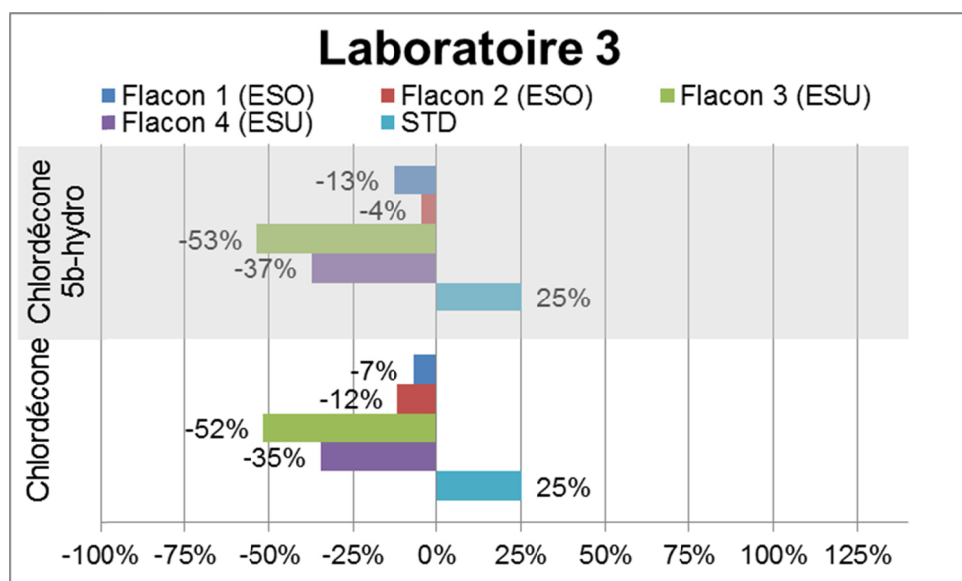
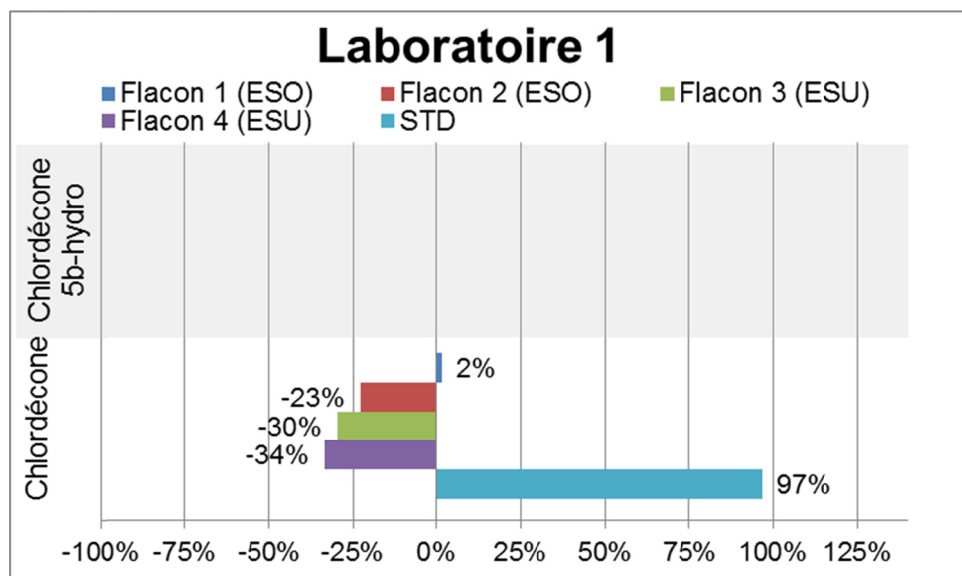
9. Contact

Pour toute question concernant le déroulement de cet essai, vous pouvez contacter :

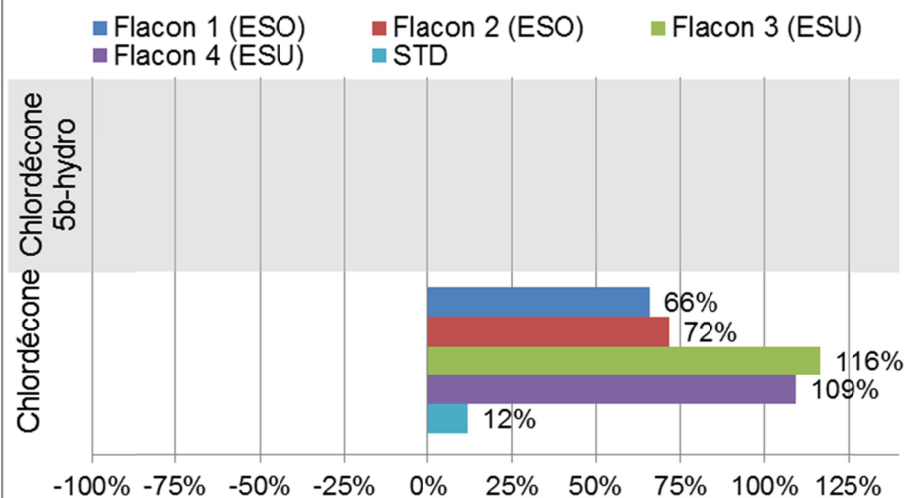
Sébastien BRISTEAU (ou Jean-Philippe Ghestem)
Unité de Chimie Environnementale
Direction des laboratoires
BGRM
3, avenue Claude Guillemin
BP 6009
45060 Orléans Cedex 2
s.bristeau@brgm.fr ; jp.ghestem@brgm.fr
Tél : 02.38.64.35.40 ; 02.38.64.30.74

Annexe 3

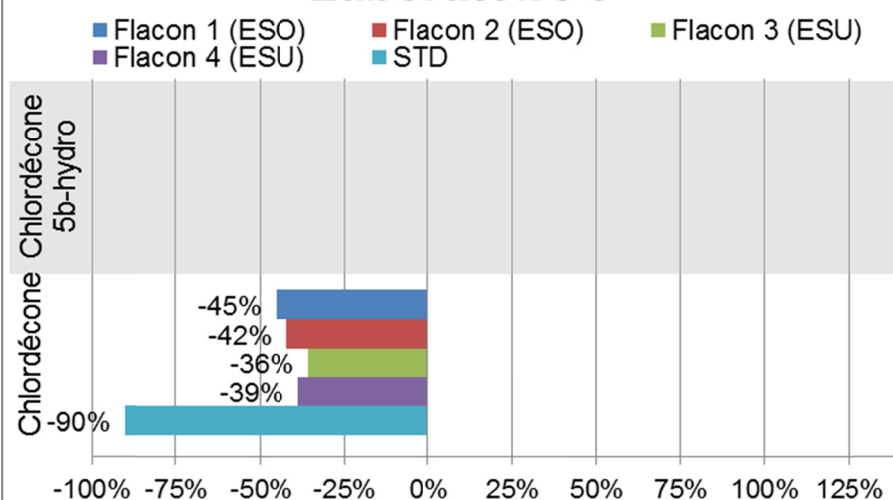
Détermination des biais par laboratoire



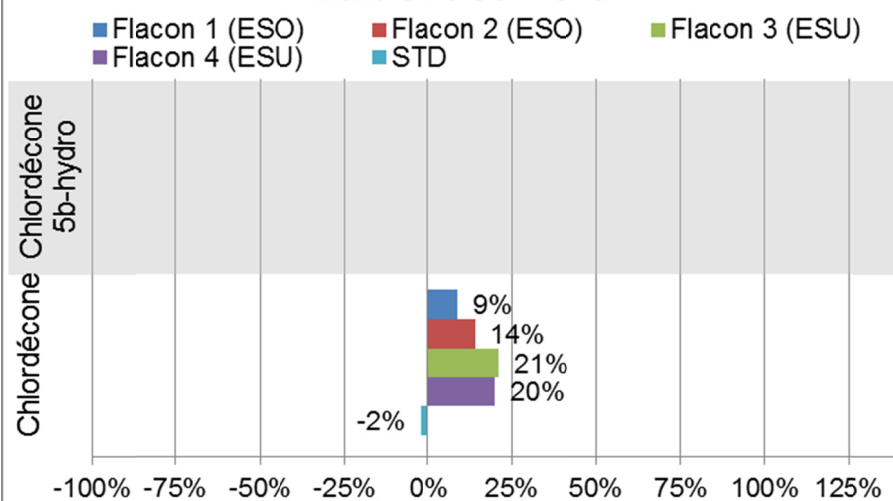
Laboratoire 4



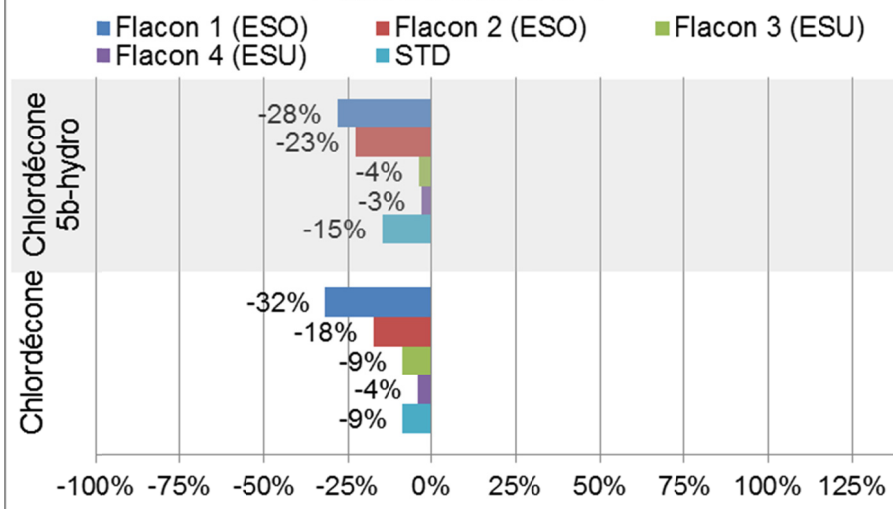
Laboratoire 5



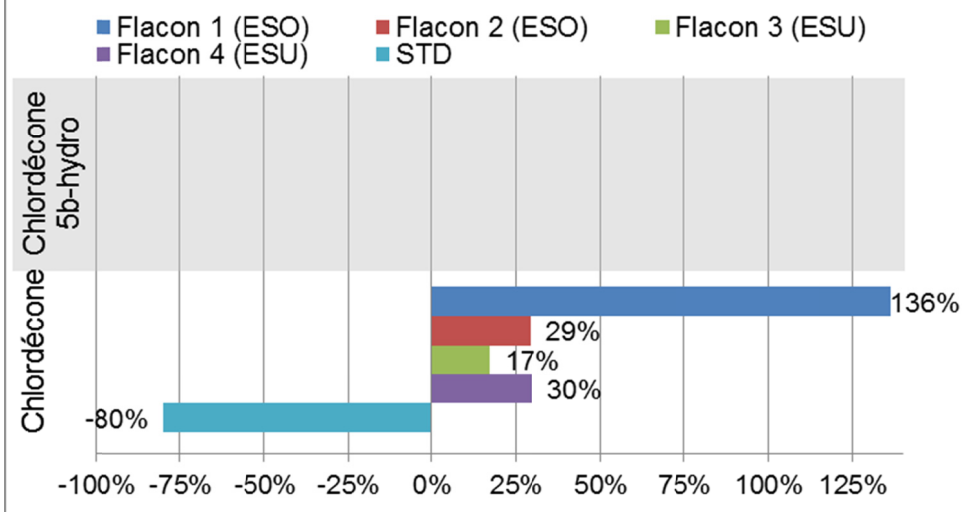
Laboratoire 6



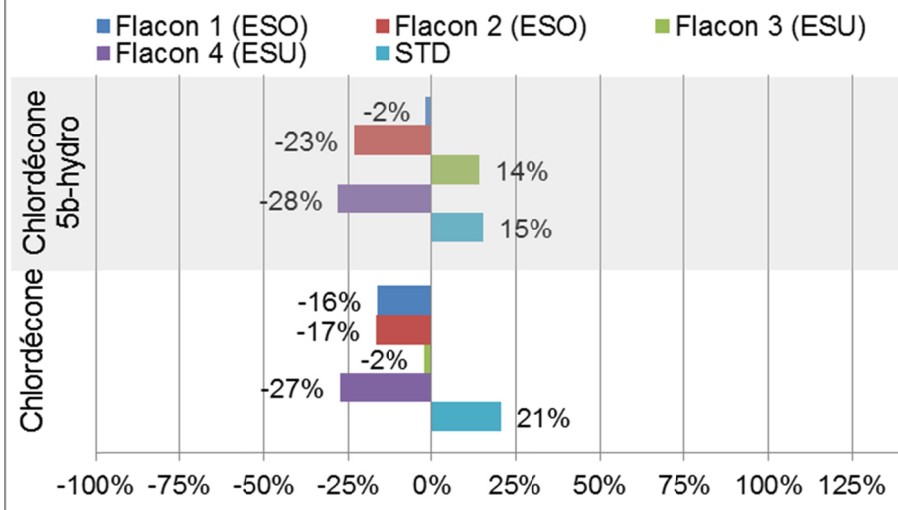
Laboratoire 7

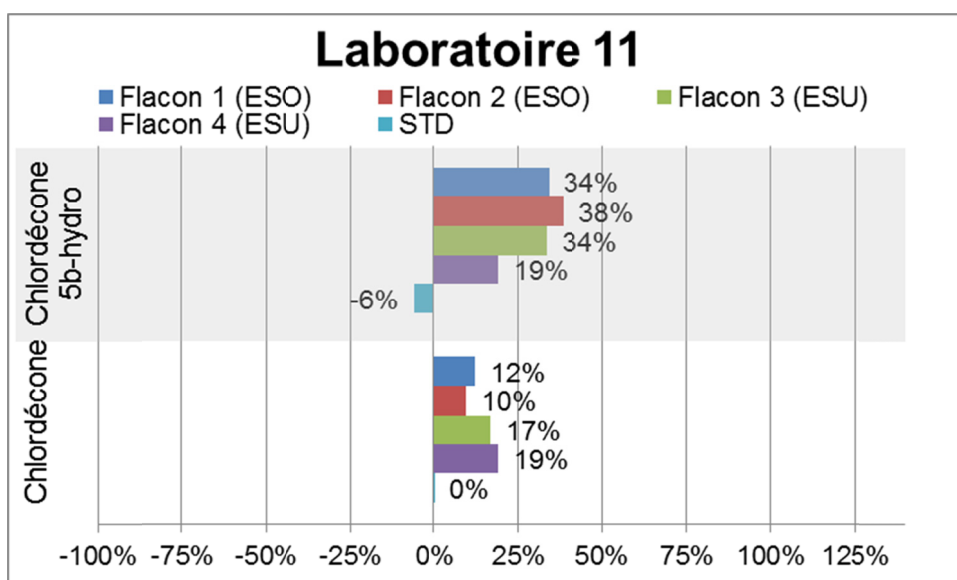
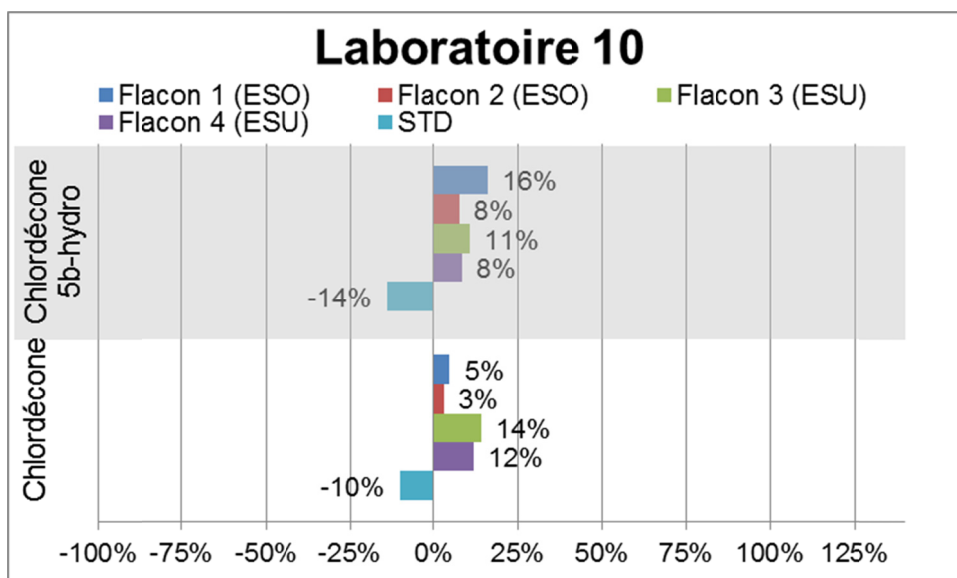


Laboratoire 8



Laboratoire 9





Avec :

Flacon 1 et 2 : 0,1 µg/l en chlordécone et chlordécone-5b-hydro dans une eau souterraine (ESO); Flacon 3 et 4 : 0,3 µg/l en chlordécone et chlordécone-5b-hydro dans une eau superficielle (ESU) ; STD : solution de référence à 2 mg/l en chlordécone et chlordécone-5b-hydro dans un mélange de solvant.

Annexe 4

Tableau général des données et performances des laboratoires

Les codes « couleurs » sont ajoutés pour informer d'un problème d'exactitude du résultat selon la justesse (z-score) et/ou à la fidélité (écart-type inter et intra échantillon) :

- écart-type de répétabilité ou interchantillon > 25%
- $2 \leq |z\text{-score}| \leq 3$
- $|z\text{-score}| \geq 3$

Code laboratoire	Flacon 1 Réplique 1	Flacon 1 Réplique 2	Flacon 2 Réplique 1	Flacon 2 Réplique 2	Moyenne	S _{intra} -échantillon (en %)	S _{inter} -échantillon (en %)	Z-score	Incertitude (k=2) fournie par le laboratoire	Zêta- score
1	0,109	0,084	0,078	0,069	0,085	16%	16%	-0,36	40%	-0,49
2	non rendu	non rendu	non rendu	non rendu	-			-	non rendu	-
3	0,087	0,090	0,066	0,102	0,086	21%	0%	-0,31	25%	-0,57
4	0,168	0,147	0,162	0,164	0,160	7%	0%	2,33	40%	1,92
5	0,054	0,050	0,052	0,058	0,054	7%	0%	-1,48	40%	-2,70
6	0,100	0,107	0,121	0,096	0,106	12%	0%	0,39	25%	0,64
7	0,055	0,075	0,063	0,093	0,072	25%	0%	-0,84	45%	-1,20
8	0,238	0,211	0,148	0,098	0,174	16%	40%	2,81	50%	1,76
9	0,080	0,079	0,077	0,081	0,079	3%	0%	-0,56	35%	-0,89
10	0,100	0,099	0,100	0,096	0,099	2%	0%	0,13	15%	0,28
11	0,109	0,105	0,100	0,109	0,106	5%	0%	0,37	30%	0,54

Valeurs brutes, fidélité, z-score, incertitude et zêta-score des laboratoires pour la chlordécone dans l'eau souterraine (flacon 1 et 2)

Code laboratoire	Flacon 3 Réplique 1	Flacon 3 Réplique 2	Flacon 4 Réplique 1	Flacon 4 Réplique 2	Moyenne	S _{intra} -échantillon (en %)	S _{inter} -échantillon (en %)	Z-score	Incertitude (k=2) fournie par le laboratoire	Zêta-score
1	0,193	0,179	0,176	0,175	0,181	4%	3%	-0,97	40%	-1,68
2	non rendu	non rendu	non rendu	non rendu	-	-	-	-	non rendu	-
3	0,130	0,125	0,206	0,139	0,150	22%	14%	-1,33	25%	-2,94
4	0,471	0,672	0,566	0,539	0,562	18%	0%	3,47	40%	2,54
5	0,172	0,167	0,170	0,153	0,166	5%	0%	-1,15	40%	-2,08
6	0,326	0,314	0,342	0,292	0,319	8%	0%	0,63	25%	1,04
7	0,244	0,238	0,237	0,270	0,247	7%	0%	-0,19	45%	-0,26
8	0,324	0,294	0,365	0,320	0,326	8%	4%	0,72	50%	0,70
9	0,262	0,255	0,221	0,163	0,225	13%	19%	-0,45	35%	-0,74
10	0,304	0,298	0,300	0,290	0,298	2%	0%	0,40	15%	0,84
11	0,297	0,321	0,308	0,322	0,312	4%	0%	0,56	30%	0,83

Valeurs brutes, fidélité, z-score, incertitude et zêta-score des laboratoires pour la chlordécone dans l'eau superficielle (flacon 3 et 4)

Code laboratoire	Solution de référence Réplique 1	Solution de référence Réplique 2	Moyenne	S _{inter-échantillon} (en %)	Z-score	Incertitude (k=2) fournie par le laboratoire	Zêta-score
1	3 660	4 520	4 090	15%	3,47	40%	2,37
2	non rendu	non rendu	-	-	-	non rendu	-
3	2 571	2 629	2 600	2%	0,90	15%	1,74
4	2 245	2 403	2 324	5%	0,42	25%	0,67
5	197	208	203	4%	-3,24	25%	-8,14
6	2 189	1 880	2 035	11%	-0,08	15%	-0,16
7	1 920	1 880	1 900	1%	-0,31	20%	-0,60
8	402	430	416	5%	-2,87	50%	-6,61
9	2 470	2 550	2 510	2%	0,75	20%	1,27
10	1 830	1 900	1 865	3%	-0,37	15%	-0,79
11	2 075	2 091	2 083	1%	0,01	20%	0,02

Valeurs brutes, fidélité, z-score, incertitude et zêta-score des laboratoires pour la chlordécone dans la solution de référence.

Code laboratoire	Flacon 1 Réplique 1	Flacon 1 Réplique 2	Flacon 2 Réplique 1	Flacon 2 Réplique 2	Moyenne	S _{intra} -échantillon (en %)	S _{inter} -échantillon (en %)	Z-score	Incertitude (k=2) fournie par le laboratoire	Zêta-score
1	non rendu	non rendu	non rendu	non rendu	-	-	-	-	-	-
2	non rendu	non rendu	non rendu	non rendu	-	-	-	-	-	-
3	0,077	0,082	0,074	0,100	0,083	16%	0%	-0,31	25%	-0,44
4	non rendu	non rendu	non rendu	non rendu	-	-	-	-	-	-
5	non rendu	non rendu	non rendu	non rendu	-	-	-	-	-	-
6	non rendu	non rendu	non rendu	non rendu	-	-	-	-	-	-
7	0,064	0,068	0,071	0,069	0,068	3%	5%	-0,92	45%	-1,11
8	non rendu	non rendu	non rendu	non rendu	-	-	-	-	-	-
9	0,088	0,091	0,070	0,070	0,080	2%	17%	-0,45	40%	-0,53
10	0,094	0,117	0,090	0,106	0,102	14%	0%	0,43	15%	0,68
11	0,125	0,119	0,123	0,129	0,124	3%	0%	1,32	30%	1,42

Valeurs brutes, fidélité, z-score, incertitude et zêta-score des laboratoires pour la chlordécone-5b-hydro dans l'eau souterraine (flacon 1 et 2)

Code laboratoire	Flacon 3 Réplique 1	Flacon 3 Réplique 2	Flacon 4 Réplique 1	Flacon 4 Réplique 2	Moyenne	S _{intra} -échantillon (en %)	S _{inter} -échantillon (en %)	Z-score	Incertitude (k=2) fournie par le laboratoire	Zêta-score
1	non rendu	non rendu	non rendu	non rendu	-	-	-	-	-	-
2	non rendu	non rendu	non rendu	non rendu	-	-	-	-	-	-
3	0,121	0,132	0,224	0,118	0,149	36%	0%	-1,99	25%	-3,13
4	non rendu	non rendu	non rendu	non rendu	-	-	-	-	-	-
5	non rendu	non rendu	non rendu	non rendu	-	-	-	-	-	-
6	non rendu	non rendu	non rendu	non rendu	-	-	-	-	-	-
7	0,275	0,250	0,251	0,276	0,263	7%	0%	-0,15	45%	-0,13
8	non rendu	non rendu	non rendu	non rendu	-	-	-	-	-	-
9	0,323	0,299	0,227	0,165	0,254	13%	31%	-0,30	40%	-0,30
10	0,317	0,285	0,288	0,302	0,298	6%	0%	0,42	15%	0,63
11	0,342	0,384	0,329	0,319	0,344	6%	7%	1,15	30%	1,15

Valeurs brutes, fidélité, z-score, incertitude et zêta-score des laboratoires pour la chlordécone-5b-hydro dans l'eau superficielle (flacon 3 et 4)

Code laboratoire	Solution de référence Réplique 1	Solution de référence Réplique 2	Moyenne	S _{inter-échantillon} (en %)	Z-score	Incertitude (k=2) fournie par le laboratoire	Zêta-score
1	non rendu	non rendu	-	-	-	non rendu	-
2	non rendu	non rendu	-	-	-	non rendu	-
3	2 552	2 730	2 641	5%	0,97	15%	1,82
4	non rendu	non rendu	-	-	-	non rendu	-
5	non rendu	non rendu	-	-	-	non rendu	-
6	non rendu	non rendu	-	-	-	non rendu	-
7	1 770	1 850	1 810	3%	-0,46	20%	-1,12
8	non rendu	non rendu	-	-	-	non rendu	-
9	2 500	2 380	2 440	3%	0,63	20%	1,00
10	1 740	1 910	1 825	7%	-0,44	15%	-1,18
11	2 039	1 950	1 995	3%	-0,14	20%	-0,43

Valeurs brutes, fidélité, z-score, incertitude et zêta-score des laboratoires pour la chlordécone-5b-hydro dans la solution de référence.



Centre scientifique et technique
Direction des Laboratoires
3, avenue Claude-Guillemain
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34
www.brgm.fr