



**Essai interlaboratoires
sur les substances prioritaires
de la Directive Cadre Eau**

Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

et

Composés Organiques Halogénés Volatils

Rapport

Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable

Bénédicte LEPOT

Unité « Chimie Analytique Environnementale »

Direction des Risques Chroniques

1 MARS 2004

Essai interlaboratoires sur les substances prioritaires de la Directive Cadre Eau

*Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
et
Composés Organiques Halogénés Volatils*

Rapport

Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable

1 MARS 2004

PERSONNES AYANT PARTICIPE A L'ETUDE

H. ADRIEN - J. BEAUMONT - S. FABLE – J.P BLANQUET -
K. MOIREZ - M.P. STRUB

Ce document comporte 57 pages (hors couverture et annexes)

| | Rédaction | Vérification | Approbation |
|----------------|---|---|--|
| NOM | B. LEPOT | M.P. STRUB | A. MORIN |
| Qualité | Ingénieur à l'unité « Chimie Analytique et Environnementale » | Ingénieur à l'unité « Chimie Analytique et Environnementale » | Responsable de l'unité « Chimie Analytique et Environnementale » |
| Visa | | | |

TABLE DES MATIERES

| | |
|--|-----------|
| SYNTHESE | 5 |
| INTRODUCTION | 6 |
| 1. ORGANISATION GENERALE DE L'ESSAI ET PRESENTATION DU TRAITEMENT STATISTIQUE | 8 |
| 1.1 ORGANISATION DE L'ESSAI | 8 |
| 1.2 NOMBRE DE LABORATOIRES PARTICIPANT A L'ESSAI | 9 |
| 1.3 CONTROLES PREALABLES DES MATERIAUX D'ESSAI..... | 9 |
| 1.3.1 Homogénéité | 9 |
| 1.3.2 Stabilité des matériaux d'essais | 10 |
| 1.4 EXPLOITATION STATISTIQUE DES RESULTATS..... | 10 |
| 1.4.1 Test de Cochran – Variabilité intra-laboratoire..... | 10 |
| 1.4.2 Test de Grubbs - Variabilité interlaboratoires..... | 11 |
| 1.4.3 Critère d'évaluation des résultats des laboratoires : Z-score..... | 11 |
| 2. ESSAI SUR LA FAMILLE DES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAP)12 | |
| 2.1 CHOIX DES HAP..... | 12 |
| 2.2 PREPARATION DES MATERIAUX D'ESSAIS..... | 12 |
| 2.3 RESULTATS DE L'ESSAI HAP..... | 13 |
| 2.3.1 Suivi de l'homogénéité et de la stabilité..... | 13 |
| 2.3.2 Moyenne et écart-type de répétabilité des laboratoires par substance..... | 14 |
| 2.3.3 Moyennes et écart-types de reproductibilité sur l'ensemble de la population..... | 14 |
| 2.3.4 Moyennes et écart-types de référence | 17 |
| 2.4 EVALUATION DES RESULTATS DES LABORATOIRES : Z-SCORES..... | 19 |
| 2.5 DISCUSSION SUR LE RENDU DES RESULTATS..... | 25 |
| 2.5.1 Méthodes mises en œuvre par les participants..... | 25 |
| 2.5.2 Interprétation des résultats | 28 |
| 2.5.3 Influence des MES sur le dosage des HAP dans une eau résiduaire | 34 |
| 2.6 CONCLUSIONS – RECOMMANDATIONS ESSAI HAP..... | 37 |
| 3. ESSAI SUR LA FAMILLE DES COMPOSES ORGANO-HALOGENES VOLATILS (COHV)..... 39 | |
| 3.1 CHOIX DES COHV | 39 |
| 3.2 PREPARATION DES MATERIAUX D'ESSAIS COHV | 39 |
| 3.3 RESULTATS DE L'ESSAI COHV | 40 |
| 3.3.1 Suivi de l'homogénéité et de la stabilité..... | 40 |
| Substances COHV..... | 40 |
| 3.3.2 Moyenne et écart-type de répétabilité des laboratoires par substance..... | 41 |
| 3.3.3 Moyennes et écart-types de reproductibilité sur l'ensemble de la population..... | 41 |
| 3.3.4 Moyennes et écart-types de référence | 43 |
| 3.4 EVALUATION DES RESULTATS DES LABORATOIRES : Z-SCORES..... | 45 |
| 3.5 DISCUSSION SUR LE RENDU DES RESULTATS..... | 49 |
| 3.5.1 Méthodes mises en œuvre par les participants..... | 49 |
| 3.5.2 Interprétation des résultats | 50 |
| 3.6 CONCLUSIONS – RECOMMANDATIONS ESSAI COHV | 54 |
| 4. LISTES DES ANNEXES | 57 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|--|-----------|
| <i>Figure 1 : Extraction des HAP dans de l'eau résiduaire brute avec 2 solvants différents</i> | <i>27</i> |
| <i>Figure 2 : Comparaison des résultats obtenus sur eau résiduaire brute et sur eau résiduaire ayant subi une séparation (concentration en MES : 250 mg/l)</i> | <i>35</i> |
| <i>Figure 3 : Répartition des HAP entre la phase dissoute et la phase particulaire d'une eau résiduaire contenant 250 mg/l de matières en suspension.....</i> | <i>36</i> |
| <i>Figure 4 : Répartition en % des HAP entre la phase dissoute et la phase particulaire d'une eau résiduaire contenant 250 mg/l de matières en suspension</i> | <i>36</i> |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|--|----|
| <i>Tableau 1 : Liste des substances HAP à analyser</i> | 12 |
| <i>Tableau 2 : Résultats des tests d'homogénéité sur les HAP</i> | 13 |
| <i>Tableau 3 : Valeurs de dopage et résultats bruts obtenus pour la mesure des HAP dans le matériau d'essai « Solution reconstituée de concentration connue»</i> | 15 |
| <i>Tableau 4 : Résultats bruts obtenus pour le matériau d'essai « Eau Alimentation » - HAP</i> | 15 |
| <i>Tableau 5 : Résultats bruts obtenus pour le matériau d'essai « Eau Résiduaire Brute» - HAP</i> | 16 |
| <i>Tableau 6 : Résultats bruts obtenus pour le matériau d'essai « Eau Résiduaire Phase dissoute » - HAP</i> | 16 |
| <i>Tableau 7 : Résultats bruts obtenus pour le matériau d'essai « Eau Résiduaire Phase Particulaire » - HAP</i> | 16 |
| <i>Tableau 8 : Valeurs statistiques après tests d'écart sur le matériau d'essai « solution reconstituée de concentration connue » - HAP</i> | 17 |
| <i>Tableau 9 : Valeurs statistiques après tests d'écart sur le matériau d'essai « Eau Alimentation » - HAP</i> | 17 |
| <i>Tableau 10 : Valeurs statistiques après tests d'écart sur le matériau d'essai « Eau Résiduaire Brute » - HAP</i> | 18 |
| <i>Tableau 11 : Valeurs statistiques après tests d'écart pour le matériau d'essai « Eau Résiduaire Phase Dissoute» - HAP</i> | 18 |
| <i>Tableau 12 : Valeurs statistiques après tests d'écart pour le matériau d'essai « Eau Résiduaire Phase Particulaire » - HAP</i> | 18 |
| <i>Tableau 13 : Règles de marquage des tableaux de Z-score fournis</i> | 19 |
| <i>Tableau 14 : Z - scores pour le matériau d'essai « Solution reconstituée de concentration connue » - HAP</i> | 20 |
| <i>Tableau 15 : Z - scores pour le matériau d'essai : « Eau Alimentation » - HAP</i> | 21 |
| <i>Tableau 16 : Z – scores pour le matériau d'essai : « Eau résiduaire brute» - HAP</i> | 22 |
| <i>Tableau 17 : Z - scores pour le matériau d'essai : « Eau résiduaire – Phase Dissoute» - HAP</i> | 23 |
| <i>Tableau 18 : Z - scores pour le matériau d'essai « Eau résiduaire Phase Particulaire » - HAP</i> | 24 |
| <i>Tableau 19 : Récapitulatif des moyennes de référence obtenues sur l'eau résiduaire brute pour la mesure des HAP</i> | 34 |
| <i>Tableau 20 : Liste des substances COHV à analyser</i> | 39 |
| <i>Tableau 21 : Résultats des tests d'homogénéité sur les COHV</i> | 40 |
| <i>Tableau 22 : Valeurs de dopage et résultats bruts obtenus pour le matériau d'essai « Solution reconstituée de concentration connue » - COHV</i> | 42 |
| <i>Tableau 23 : Résultats bruts obtenus pour le matériau d'essai « Eau Alimentation » - COHV</i> | 42 |
| <i>Tableau 24 : Résultats bruts pour le matériau d'essai « Eau résiduaire » - COHV</i> | 43 |
| <i>Tableau 25 : Valeurs statistiques après tests d'écart pour le matériau d'essai « Solution reconstituée de concentration connue » - COHV</i> | 44 |
| <i>Tableau 26 : Valeurs statistiques après tests d'écart pour le matériau d'essai « Eau Alimentation » - COHV</i> | 44 |
| <i>Tableau 27 : Valeurs statistiques après tests d'écart pour le matériau d'essai « Eau Résiduaire » - COHV</i> | 45 |
| <i>Tableau 28 : Z - score pour le matériau d'essai « Solution reconstituée de concentration connue »</i> | 46 |
| <i>Tableau 29 : Z - score pour le matériau d'essai « Eau Alimentation »</i> | 47 |
| <i>Tableau 30 : Z - score pour le matériau d'essai « Eau Résiduaire »</i> | 48 |

SYNTHESE

Un essai interlaboratoires a été organisé par l'INERIS en septembre 2003. Cet essai portait sur deux familles de substances faisant partie de la liste des 33 substances prioritaires de la directive Cadre Eau (2000/60/CE) : les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et les Composés Organiques Halogénés Volatils (COHV). L'objectif de cet essai était de permettre aux laboratoires d'améliorer leur savoir-faire sur l'analyse des substances sélectionnées et au final de permettre une meilleure comparabilité des données obtenues notamment sur « l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées ».

Chaque participant a reçu pour chaque famille de substances trois types de matériaux d'essai préparés à partir :

- d'une solution reconstituée de concentration connue en substances,
- d'une eau d'alimentation dopée par chaque famille de substances et
- d'une eau résiduaire dopée par chaque famille de substances.

Pour les HAP, un essai complémentaire a été mis en place afin de mettre en évidence les éventuelles interférences causées par les matières en suspension lors de leur dosage.

Les principaux résultats de cet essai interlaboratoires sont les suivants :

- Quelle que soit la famille de substances analysées, le mode d'étalonnage couramment pratiqué dans les laboratoires français est l'étalonnage externe sans prise en compte du rendement d'extraction. Les normes ne donnent pas de directives suffisamment explicites ce qui peut expliquer en partie la forte variabilité interlaboratoires des résultats. Pour, les essais organisés en 2004, les informations relatives au rendement d'extraction seront exigées.
- Sur les 32 participants ayant répondu à la famille des COHV, seulement 20 laboratoires ont fourni un résultat sur les 13 COHV sélectionnés. L'ensemble des laboratoires ne semblent pas prêts à l'analyse des « nouveaux » COHV, c'est à dire, ceux qui n'avaient pas encore fait l'objet d'essai d'aptitude.
- Les résultats fournis pour la solution synthétique pour laquelle il n'y a pas d'opération de pré-traitement, ni d'interférences liées à la matrice, montrent une très forte dispersion des laboratoires ou un écart important à la valeur vraie (valeur de dopage). 30% des laboratoires sont exclus par les tests statistiques alors qu'il s'agit de la matrice la plus simple. Les premiers efforts doivent porter en priorité sur la maîtrise de la méthode de dosage.
- L'essai spécifique « matières en suspension » met clairement en évidence l'influence de la présence de matières en suspension dans un échantillon d'eau sur la mesure des HAP.
 - ◆ Les HAP de faible poids moléculaire (de masse molaire < 160 g/mol) se retrouvent majoritairement dans la matrice eau (phase dissoute),
 - ◆ les HAP de haut poids moléculaire (de masse molaire > 250 g/mol) s'adsorbent totalement sur la matrice solide (phase particulaire).

Du fait de leurs propriétés hydrophobes, les HAP se concentrent ou s'adsorbent en majorité sur les matières en suspension lorsque celles-ci sont présentes dans les eaux.

INTRODUCTION

L'adoption récente de la directive 2000/60/CE du 23 octobre 2000 (JOCE du 22 décembre 2000) établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau rappelle et renforce les orientations communautaires relatives au bon état des écosystèmes aquatiques. En particulier, l'article 16 de cette directive vise à renforcer la protection de l'environnement aquatique par :

- des mesures spécifiques conçues pour réduire progressivement les rejets, émissions et pertes de substances prioritaires,
- et l'arrêt ou la suppression progressive des rejets, émissions et pertes de substances dangereuses prioritaires dans l'eau.

Dans ce cadre et en application de la circulaire du 4 février 2002 du Ministère chargé de l'environnement, une action de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées a été lancée dans chaque région en 2002. Afin d'obtenir une comparabilité satisfaisante des résultats issus des différents laboratoires chargés de la surveillance de la pollution du milieu aquatique sur le plan français, il apparaît nécessaire de parvenir à améliorer la qualité des analyses en particulier pour les substances organiques.

Dans cette optique, et à la demande du Ministère chargé de l'environnement, l'INERIS a participé à la rédaction d'un cahier des charges technique¹ pour dresser en France l'inventaire des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées.

Dans le but de fiabiliser les données issues de cet inventaire, il nous a donc apparu important de dresser tout d'abord un bilan des actions menées par l'INERIS depuis 1999 en tant qu'organisateur (et participant) aux essais d'aptitude pour l'analyse des eaux.

Cette étude² réalisée en 2002 a montré :

- un manque de comparabilité des données, particulièrement sur les analyses des micropolluants organiques dans les eaux. Il n'est pas rare d'observer des variations de plus 100% d'un laboratoire à un autre.
- un manque d'essais interlaboratoires sur certaines substances organiques peu ou jamais testées à ce jour, voire pour lesquelles il n'existe pas encore de méthodes normalisées.

C'est pourquoi, il est apparu nécessaire à l'INERIS d'organiser des essais interlaboratoires spécifiques sur les micropolluants organiques afin de permettre aux laboratoires d'améliorer leur savoir-faire sur l'analyse des substances visées par l'action nationale de recherche des substances dangereuses, et de permettre in fine une meilleure comparabilité des données obtenues.

Un essai interlaboratoires a donc été organisé en septembre 2003 et porte sur les deux familles de substances prioritaires suivantes : « Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques » (HAP) et « Composés Organiques Halogénés Volatils » (COHV).

¹ « Cahier des charges technique des opérations de prélèvements et d'analyses des rejets de substances dangereuses dans l'eau ». En application de la circulaire du MEDD (NOR : ATE C0210066C) du 4 février 2002, relative à l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dans l'eau par les installations classées. Version 1.4 – 25 juillet 2002 (INERIS-DRC-CHEN-25580-P06-MCo/02.0603)

² « Métrologie des Milieux Aquatiques – Exploitation des résultats des essais d'aptitude pour dresser un inventaire de la dispersion des résultats d'analyses » -B.Lepot, février 2003 – (INERIS-DRC-CHEN-25415-BLe/BLe/03.0089)

L'objectif de l'essai HAP est également de mettre en évidence les interférences causées par les matières en suspension lors du dosage des HAP en comparant les résultats obtenus pour cette famille sur eau résiduaire brute, aux résultats obtenus en effectuant l'analyse de ces composés sur la phase liquide (espèces dissoutes) et la phase particulaire séparément (après filtration de l'eau brute par exemple).

Ce rapport présente dans le chapitre 1, l'organisation de l'essai interlaboratoires et les traitements statistiques mis en application. Les chapitres 2 et 3 détaillent les résultats pour chaque famille de substances ainsi que les principaux enseignements, en terme de comparabilité des résultats et d'aptitude des laboratoires.

1. ORGANISATION GENERALE DE L'ESSAI ET PRESENTATION DU TRAITEMENT STATISTIQUE

1.1 ORGANISATION DE L'ESSAI

Cette organisation se décline en six phases distinctes :

① **Avril – Juin 2003** : Afin de définir le programme des essais 2003, une enquête préliminaire a été réalisée auprès de l'ensemble des laboratoires accrédités par le COFRAC pour le programme 100-1. Suite aux résultats de l'étude² sur les essais d'aptitude antérieurs, cette enquête a porté sur 4 familles de substances organiques³. 35 laboratoires ont manifesté leur intérêt. Les priorités indiquées par les laboratoires sont les suivantes :

- ◆ 66 % sur la famille « Composés Organo Halogénés Volatils (COHV) »
- ◆ 52 % sur la famille « Chlorophénols »
- ◆ 37 % sur la famille « Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) »
- ◆ 37 % sur la famille « Pesticides »

et

- ◆ 66 % ont souhaité une étude de comparabilité des résultats sur une eau chargée en matières en suspension (MES).

Suite aux résultats de cette enquête et en fonction des capacités matérielles des laboratoires de l'INERIS, les deux familles qui ont été retenues pour l'essai interlaboratoires 2003 sont :

- Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques,
- Les Composés Organiques Halogénés Volatils.

② **Juillet – Septembre 2003** : Inscription à l'essai interlaboratoires 2003. Envoi d'un courrier précisant la prise en compte de la participation du laboratoire et affectation au laboratoire d'un code confidentiel. Diffusion des documents relatifs à cet essai.

En parallèle, des essais préliminaires ont été organisés au sein de nos laboratoires afin de vérifier et sélectionner les matrices et les divers flaconnages pour la mise en place de cet essai. Les essais préliminaires ont porté principalement sur le dopage en HAP d'une matrice chargée en MES et sur l'influence de celles-ci sur les résultats.

③ **29 Septembre au 1^{er} Octobre 2003** : Phase de préparation et d'expédition des matériaux d'essais .

④ **1^{er} Octobre au 30 Octobre 2003** : Phase d'analyse par les participants ; suivi de l'homogénéité et de la stabilité des matériaux d'essais dans nos laboratoires.

⑤ **Novembre 2003** : Collecte des bordereaux de résultats et intégration des résultats de chaque participant dans la base d'analyse statistique avec vérification des saisies par les laboratoires.

Décembre 2003 – Janvier 2004 : Phase d'analyse statistique des résultats, et rédaction du rapport.

³ INERIS –« Mise en place d'un essai interlaboratoire dans le cadre de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses - Analyse des eaux » DI0143ae du 04/07/03.

1.2 NOMBRE DE LABORATOIRES PARTICIPANT A L'ESSAI

35 laboratoires se sont inscrits à l'essai interlaboratoires. Ils ont rendu des résultats complets ou partiels puisque cette option était possible. Afin de garder le caractère anonyme de l'exercice, un code confidentiel a été attribué à chaque participant.

1.3 CONTROLES PREALABLES DES MATERIAUX D'ESSAI

Avant la distribution des matériaux d'essai, l'organisateur doit démontrer que le matériau soumis à l'essai est suffisamment stable et homogène. Dans certains cas, les tests d'homogénéité peuvent ne pas être réalisés antérieurement à la distribution pour des raisons techniques, pratiques ou logistiques⁴.

Dans notre cas, le suivi de l'homogénéité et de la stabilité est réalisé au moment de l'analyse par les laboratoires parce que les substances choisies peuvent se dégrader relativement rapidement.

Les résultats obtenus sur l'homogénéité et la stabilité des matériaux d'essais sont ensuite exploités dans le cadre de l'interprétation des résultats de l'essai.

1.3.1 Homogénéité

Pour chaque lot de matériaux d'essais préparé, 5 échantillons sont prélevés aléatoirement de manière à établir l'homogénéité des matériaux, en s'appuyant sur les prescriptions du projet de norme ISO 13528⁵. Les 5 échantillons sont conservés au froid à $4 \pm 3^\circ\text{C}$ et à l'abri de la lumière, dans des flacons qui ne sont ouverts qu'au moment de leur analyse.

Les déterminations sont doublées sur chacun des échantillons, ce qui correspond à un total de 10 mesures pour chaque substance testée.

Les résultats d'analyse ont été interprétés à l'aide de deux tests statistiques en s'appuyant sur les recommandations décrites dans l'« Proficiency testing in analytical chemistry⁶ ».

- ◆ Le premier test, nommé **F-test**, est appliqué sur les résultats des mesures effectuées. Ce test consiste à comparer la valeur **F calculée** à la valeur **F table** obtenue dans la table de SNEDECOR. Si la valeur **F calculée** est inférieure à la valeur **F table**, le matériau d'essai est considéré comme homogène :

$$\text{Si } F_{\text{calculé}} = \frac{Sx^2}{Sr^2} \text{ (ou } \frac{Sr^2}{Sx^2}) < F_{\text{table}} \quad \text{Équation 1}$$

alors l'homogénéité est vérifiée

avec :

Sx^2 : variance globale (calculée sur l'ensemble des résultats des 10 mesures)

Sr^2 : variance de répétabilité analytique ou variabilité intra-échantillon (calculée à partir des résultats des duplicats d'analyse d'un même échantillon)

⁴ « Organismes de comparaisons interlaboratoires – Exigences pour l'accréditation » Document n° LAB CIL REF 02- Révision 00 - Juillet 2002

⁵ « Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons » - ISO – COMMITTEE DRAFT ISO/CD 13528- 04/12/1998 – Reference number : ISO/TC 69 / SC6/WG1 SN 100.

⁶ Proficiency testing in analytical chemistry, R.E. Lawn, M. Thompson & R.F. Walker, The Royal Society of Chemistry, (1997), p 51-53.

Et $\frac{Sx^2}{Sr^2}$ ou $\frac{Sr^2}{Sx^2}$: choisi de manière à obtenir un ratio > 1

- ◆ Si la valeur **F calculée** est supérieure à la valeur **F table** obtenue, le matériau d'essai sera considéré comme ayant une homogénéité satisfaisante si et seulement si **Ss/S < 0,3**.

avec :

$$S_s = \sqrt{\left[Sx^2 - \left(\frac{Sr^2}{2} \right) \right]} \quad \text{Équation 2}$$

S_s : l'écart-type inter-échantillon (cf équation 2)

S : étant l'écart-type caractéristique de la population des participants calculé après élimination des valeurs aberrantes.

La première condition sur le test F n'étant pas vérifiée pour tous les matériaux d'essais, nous avons calculé de façon systématique les ratios S_s/S obtenus pour l'ensemble des substances.

1.3.2 Stabilité des matériaux d'essais

Le coordonnateur de l'essai interlaboratoires, avec l'appui des experts techniques, évalue la stabilité du matériau d'essai sur une période d'une semaine après réception du matériau d'essai chez les participants de la façon suivante :

pour chaque lot de matériaux d'essais, 5 échantillons sont prélevés aléatoirement de manière à établir la stabilité des matériaux au moment de leur distribution (au temps t=0) et une semaine après réception du matériau d'essai chez les participants (au temps t= 7 jours). Les déterminations sont doublées sur chacun des échantillons.

1.4 EXPLOITATION STATISTIQUE DES RESULTATS

L'INERIS a choisi de déterminer les valeurs de référence des matériaux d'essais (moyenne et écart-type pour chaque substance testée) à partir des résultats obtenus par l'ensemble des laboratoires participant à l'essai, en s'appuyant sur la norme NF ISO 5725-2⁷.

Les tests de Cochran et de Grubbs présentés ci-dessous sont appliqués à l'ensemble des résultats afin d'écartier lors de l'établissement des valeurs de référence, les résultats des participants qui sont significativement différents de ceux de l'ensemble de la population.

Les Z-scores sont aussi calculés afin d'évaluer la qualité des résultats obtenus par chacun des laboratoires pour chaque substance.

1.4.1 Test de Cochran – Variabilité intra-laboratoire

Le test de Cochran consiste à comparer la variabilité interne de chaque participant à celle de l'ensemble de la population représentée par l'écart-type moyen S_L, ceci afin d'éliminer les valeurs de variabilité aberrante du calcul de l'écart-type de référence.

⁷ NF ISO 5725-2 (décembre 1994) – Application à la statistique – Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure- Partie 2 : Méthode de base pour la détermination de la répétabilité et la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée.

Le test de Cochran est réalisé de manière itérative jusqu'à ce qu'aucune valeur aberrante ou douteuse ne soit plus détectée. A chaque itération, la population est réduite d'un individu. A la fin du test, l'écart-type **S** caractéristique de la population ainsi obtenu est considéré comme valeur de référence pour la substance étudiée.

1.4.2 Test de Grubbs - Variabilité interlaboratoires

Ce test consiste à comparer chaque valeur extrême (moyenne maximale X_{max} ou moyenne minimale X_{min}) à la moyenne de l'ensemble de la population, ceci afin d'éliminer les moyennes aberrantes du calcul de la moyenne de référence.

Le test de Grubbs est réalisé de manière itérative, alternativement à l'extrémité haute et à l'extrémité basse de la population, jusqu'à ce qu'aucune valeur aberrante ou douteuse ne soit plus détectée. A chaque itération, la population est réduite d'un individu. A la fin du test, la moyenne **X** caractéristique de la population ainsi obtenue est considérée comme la valeur de référence pour la substance étudiée.

1.4.3 Critère d'évaluation des résultats des laboratoires : Z-score

Le critère d'évaluation « Z-score » permettant d'évaluer la qualité des résultats obtenus par chaque laboratoire et pour chaque substance testée est ensuite calculé.

Le Z-score est défini au niveau international comme la mesure standardisée du biais des laboratoires participant aux essais (Cf. " Proficiency testing in analytical chemistry "6).

C'est ce critère d'évaluation qui a été retenu pour l'exploitation des résultats de l'essai interlaboratoires.

Le Z-score du laboratoire *i* est obtenu par application de la formule :

$$Z_i = \frac{\bar{X}_i - \bar{X}}{S}$$

avec :

- **X** et **S** : la moyenne et l'écart-type de référence déterminés pour le matériau d'essai
- **X_i** : la moyenne obtenue par le laboratoire *i*.

Le Z-score permet d'alerter rapidement les participants face à une source d'erreur jusqu'alors non suspectée dans leur système analytique. Les critères d'interprétation du Z-score communément acceptés sont les suivants :

- $|Z_i| < 2$: **score satisfaisant** (les résultats d'analyse sont corrects).
- $2 \leq |Z_i| < 3$: **score discutable nécessitant une surveillance** ou une action préventive (les résultats d'analyse sont sujets à caution).
- $|Z_i| \geq 3$: **score insatisfaisant nécessitant une action corrective** (les résultats d'analyse ne sont pas acceptables).

2. ESSAI SUR LA FAMILLE DES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAP)

2.1 CHOIX DES HAP

Les HAP font partie de la liste des 33 substances prioritaires dans le domaine de l'eau.

Le bilan² réalisé en 2002 sur la famille des HAP a mis en évidence les conclusions suivantes :

- les divers essais d'aptitude réalisés sur le Benzo [g,h,i] pérylène, Benzo [a] pyrène et Indeno [1,2,3-cd] pyrène montrent que l'analyse de ces substances est relativement bien maîtrisée (coefficient de variation de la reproductibilité maximal (CV_R max) compris entre 30 et 40%).
- le nombre d'essais réalisé à cette date sur les autres substances HAP est insuffisant et/ou les CV_R obtenus lors des essais sont trop variables pour dégager des tendances de la reproductibilité en fonction des niveaux de concentration.
- deux substances n'ont jamais été testées : le Naphtalène et l'Acénaphène.

Face à ces constatations, et aux résultats de l'enquête préliminaire (cf.1.1), l'INERIS a donc proposé d'organiser un essai portant sur cette famille de substances en intégrant un essai spécifique sur une eau chargée en matières en suspension (concentration en MES : 250mg/l).

Chaque matériau d'essai à analyser a été dopé par l'ensemble des HAP choisis à des concentrations différentes.

Tableau 1 : Liste des substances HAP à analyser

| | |
|-------------------|---------------------------|
| anthracène * | benzo [b] fluoranthène* |
| naphtalène* | benzo [g,h,i] pérylène* |
| fluoranthène* | benzo [k] fluoranthène* |
| acénaphène | indéno [1,2,3-cd] pyrène* |
| benzo [a] pyrène* | |

* : Substance faisant partie de la liste des 33 substances prioritaires

2.2 PREPARATION DES MATERIAUX D'ESSAIS

Les matériaux d'essai HAP, préparés les 29 et 30 septembre 2003, ont été expédiés le 30 septembre en enceinte réfrigérée par transporteur express. Trois types de matériaux d'essai étaient concernés :

- un matériau d'essai référencé 03/45699/1 - flacon D1 et 03/45699/1 - flacon D2. Ce sont des solutions reconstituées de concentration connue. Ces deux matériaux d'essais sont identiques (issus de la même préparation) et sont constitués de l'ensemble des substances « HAP » listées dans le Tableau 1, dissoutes dans le solvant acétonitrile.

- un matériau d'essai référencé 03/45699/1 – flacon E1 et 03/45699/1 - flacon E2. Ce sont deux matériaux d'essais identiques préparés à partir d'une eau d'alimentation ayant subi une dé-chloration par ajout de thiosulfate de sodium. Ces deux matériaux d'essais sont identiques et sont constitués de l'ensemble des substances « HAP » listées dans le Tableau 1.
- un matériau d'essai référencé 03/45699/1 – flacon F1, flacon F2, flacon G1 et flacon G2. Ce sont quatre matériaux d'essais identiques préparés à partir d'une eau résiduaire chargée en matières en suspension contaminées en HAP (teneur en MES de 250mg/l) et ayant subi une dé-chloration par ajout de thiosulfate de sodium.

Les mesures des HAP devaient être effectuées de la façon suivante :

- Dosage sur les flacons référencés F1 et F2 des substances HAP sur l'eau résiduaire brute, c'est à dire sur l'eau résiduaire chargée en matières en suspension et n'ayant subi aucun pré traitement.
- Dosage sur les flacons référencés G1 et G2 des substances HAP de la façon suivante :
Séparation des phases liquide et particulaire et dosage des HAP :
 - sur la phase liquide (nommée après phase dissoute)
 - sur la phase particulaire

2.3 RESULTATS DE L'ESSAI HAP

2.3.1 Suivi de l'homogénéité et de la stabilité

Les contrôles réalisés par l'INERIS visant à caractériser l'homogénéité et la stabilité des matériaux d'essai sont explicités dans le paragraphe 1.3. La stabilité a été suivie sur une semaine.

La première condition sur le test F n'étant pas vérifiée pour toutes les substances, nous avons donc calculé de façon systématique les ratios Ss/S obtenus pour l'ensemble des substances. Lorsque l'on ne peut calculer Ss/S (cas dans lequel l'écart-type de répétabilité Sr est supérieur à l'écart-type global Sx), on compare alors Sx à S .

Tableau 2 : Résultats des tests d'homogénéité sur les HAP

| Substances HAP | Essai HAP Solution reconstituée Valeur Ss/S ou Sx/S | Essai HAP Eau alimentation Valeur Ss/S ou Sx/S | Essai HAP Eau résiduaire brute Valeur Ss/S ou Sx/S |
|--------------------------|---|---|--|
| anthracène | F test : OK $Ss/S = 0,29$ | F test : OK $Sx/S = 0,26$ | F test : OK $Ss/S = 0,16$ |
| naphtalène | F test : OK $Ss/S = 0,1$ | F test : OK $Ss/S = 0,30$ | F test : non OK $Sx/S = 0,23$ |
| fluoranthène | F test : OK $Ss/S = 0,2$ | F test : non OK $Sx/S = 0,55$ | F test : OK $Sx/S = 0,19$ |
| acénaphthène | F test : OK $Ss/S = 0,2$ | F test : OK $Sx/S = 0,85$ | F test : OK $Ss/S = 0,27$ |
| benzo [a] pyrène | F test : OK $Ss/S = 0,1$ | F test : non OK $Sx/S = 0,24$ | F test : OK $Ss/S = 0,04$ |
| benzo [b] fluoranthène | F test : OK $Sx/S = 0,37$ | F test : non OK $Sx/S = 0,22$ | F test : non OK $Sx/S = 0,07$ |
| benzo [g,h,i] pérylène | F test : OK $Ss/S = 0,27$ | F test : non OK $Sx/S = 0,26$ | F test : non OK $Sx/S = 0,11$ |
| benzo [k] fluoranthène | F test : OK $Ss/S = 0,2$ | F test : non OK $Sx/S = 0,20$ | F test : OK $Ss/S = 0,08$ |
| indéno [1,2,3-cd] pyrène | F test : OK $Ss/S = 0,1$ | F test : non OK $Sx/S = 0,31$ | F test : OK $Ss/S = 0,09$ |

Lorsque que l'une ou l'autre de ces conditions est satisfaisante, le matériau d'essai est jugé homogène pour la substance analysée. Au regard des résultats des déterminations analytiques ci-dessus, les matériaux d'essais présentent une dispersion d'échantillonnage (homogénéité) satisfaisante pour l'ensemble des substances HAP quelle que soit la matrice.

Seules deux substances [fluoranthène et indéno 1,2,3-cd pyrène] sont jugées d'après les contrôles comme hétérogènes dans la matrice eau d'alimentation. Cependant, l'hétérogénéité observée pour ces deux substances reste suffisamment réduite devant la source principale de variation qu'est l'erreur de mesure interlaboratoires.

L'évolution de ces substances au cours du temps est la suivante :

- pour la solution reconstituée de concentration connue en HAP : variation comprise au maximum entre – 8 et + 3% essentiellement due à l'incertitude de la méthode analytique, la solution est donc jugée stable sur la semaine.
- pour le matériau d'essai préparé à partir d'eau alimentation : variation comprise entre – 30 % et – 6%, sauf pour les composés très volatils (anthracène : perte de 46% après une semaine et naphthalène : perte de 36% après une semaine).
- pour le matériau d'essai préparé à partir d'eau résiduaire chargée en MES : variation comprise au maximum entre – 30 % et – 17%.

Rappelons tout d'abord que les normes en vigueur concernant l'analyse des HAP dans les eaux, recommandent une extraction le plus tôt possible et de préférence dans les 24 heures.

Pour cet essai la majorité des laboratoires a reçu les matériaux d'essai le mercredi 1 octobre 2003 et quelques-uns le 2 octobre 2003. Seulement un laboratoire a reçu les matériaux d'essai le 8 octobre 2003 suite à un problème de logistique (transport et flacons endommagés)

2.3.2 Moyenne et écart-type de répétabilité des laboratoires par substance

Pour chaque substance et chaque type de matrice, deux flacons distincts mais issus du même lot sont fournis à chaque participant et une double détermination est effectuée pour chacun d'entre eux.

La moyenne M et l'écart-type de répétabilité S_r est déterminé à partir de 4 résultats de mesure fournis par chaque laboratoire.

2.3.3 Moyennes et écart-types de reproductibilité sur l'ensemble de la population

Les tableaux 3 à 7, présentent les valeurs moyennes et les écart-types obtenus pour l'ensemble des résultats des laboratoires avant les traitements statistiques (cf 1.4).

Ces tableaux indiquent également le nombre de laboratoires ayant mesuré chaque substance ainsi que les valeurs de dopage lorsque celles-ci sont connues (solution reconstituée de concentration connue + eau d'alimentation dopée).

Le nombre de décimales demandé aux participants pour rapporter les données HAP est de 3.

Dans les tableaux ci-dessous, les moyennes et écart-types obtenus pour l'ensemble des résultats des laboratoires sont fournis avec trois chiffres significatifs.

Tableau 3 : Valeurs de dopage et résultats bruts obtenus pour la mesure des HAP dans le matériau d'essai « Solution reconstituée de concentration connue »

| Substances | Valeur de dopage visée en µg/l | Moyenne Population en µg/l | Ecart-type Population en µg/l | Nombre de labos avec mesures |
|--------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| acénaphthène | 40 | 19,9 | 6,3 | 32 |
| anthracène | 32 | 31,0 | 8,5 | 33 |
| benzo [a] pyrène | 52 | 50,8 | 16,7 | 34 |
| benzo [b] fluoranthène | 20 | 19,8 | 6,6 | 34 |
| benzo[g, h, i] pérylène | 40 | 39,6 | 14,7 | 33 |
| benzo [k] fluoranthène | 20 | 18,9 | 6,2 | 34 |
| fluoranthène | 40 | 36,2 | 12,0 | 34 |
| indéno [1,2,3-cd] pyrène | 32 | 32,4 | 11,3 | 34 |
| naphtalène | 52 | 51,7 | 18,0 | 33 |

Tableau 4 : Résultats bruts obtenus pour le matériau d'essai « Eau Alimentation » - HAP

| Substances | Valeur de dopage en µg/l | Moyenne Population en µg/l | Ecart-type Population en µg/l | Nombre de labos avec mesures |
|--------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| acénaphthène | 0,036 | 0,016 | 0,006 | 33 |
| anthracène | 0,021 | 0,017 | 0,006 | 34 |
| benzo [a] pyrène | 0,043 | 0,029 | 0,006 | 35 |
| benzo [b] fluoranthène | 0,021 | 0,017 | 0,004 | 35 |
| benzo[g, h, i] pérylène | 0,071 | 0,042 | 0,011 | 34 |
| benzo [k] fluoranthène | 0,021 | 0,015 | 0,003 | 35 |
| fluoranthène | 0,050 | 0,058 | 0,010 | 35 |
| indéno [1,2,3-cd] pyrène | 0,043 | 0,025 | 0,010 | 35 |
| naphtalène | 0,050 | 0,062 | 0,143 | 33 |

Tableau 5 : Résultats bruts obtenus pour le matériau d'essai « Eau Résiduaire Brute » - HAP

| Substances | Moyenne Population en µg/l | Ecart-type Population en µg/l | Nombre de labos avec mesures |
|--------------------------|---------------------------------------|--|---|
| acénaphthène | 0,788 | 0,236 | 33 |
| anthracène | 0,786 | 0,291 | 34 |
| benzo [a] pyrène | 0,767 | 0,394 | 35 |
| benzo [b] fluoranthène | 0,906 | 0,456 | 35 |
| benzo[g, h, i] pérylène | 0,731 | 0,427 | 34 |
| benzo [k] fluoranthène | 0,750 | 0,375 | 35 |
| fluoranthène | 1,00 | 0,37 | 35 |
| indéno [1,2,3-cd] pyrène | 0,736 | 0,427 | 35 |
| naphtalène | 0,647 | 0,291 | 34 |

Tableau 6 : Résultats bruts obtenus pour le matériau d'essai « Eau Résiduaire Phase dissoute » - HAP

| Substances | Moyenne Population en µg/l | Ecart-type Population en µg/l | Nombre de labos avec mesures |
|--------------------------|---------------------------------------|--|---|
| acénaphthène | 0,512 | 0,186 | 33 |
| anthracène | 0,213 | 0,088 | 34 |
| benzo [a] pyrène | 0,015 | 0,014 | 35 |
| benzo [b] fluoranthène | 0,019 | 0,016 | 35 |
| benzo[g, h, i] pérylène | 0,017 | 0,013 | 33 |
| benzo [k] fluoranthène | 0,015 | 0,012 | 35 |
| fluoranthène | 0,118 | 0,058 | 35 |
| indéno [1,2,3-cd] pyrène | 0,021 | 0,027 | 34 |
| naphtalène | 0,501 | 0,247 | 34 |

Tableau 7 : Résultats bruts obtenus pour le matériau d'essai « Eau Résiduaire Phase Particulaires » - HAP

| Substances | Moyenne Population en µg/l | Ecart-type Population en µg/l | Nombre de labos avec mesures |
|--------------------------|---------------------------------------|--|---|
| acénaphthène | 0,522 | 0,973 | 32 |
| anthracène | 1,10 | 1,84 | 33 |
| benzo [a] pyrène | 1,98 | 4,3 | 33 |
| benzo [b] fluoranthène | 2,38 | 4,93 | 33 |
| benzo[g, h, i] pérylène | 1,65 | 3,44 | 32 |
| benzo [k] fluoranthène | 1,92 | 3,95 | 33 |
| fluoranthène | 2,12 | 4,38 | 34 |
| indéno [1,2,3-cd] pyrène | 2,62 | 6,36 | 33 |
| naphtalène | 0,359 | 0,913 | 32 |

2.3.4 Moyennes et écart-types de référence

Les tableaux 8 à 12, présentent les **valeurs de référence** calculées, pour chaque substance et chaque matrice étudiée, après traitement statistique des données brutes des laboratoires (cf 1.4).

Les valeurs de référence, exprimées avec trois chiffres significatifs, regroupent la moyenne (**X**), l'écart-type (**S**), le coefficient de variation de la reproductibilité (CV_R) ainsi que le nombre de résultats de laboratoires restant après élimination des valeurs aberrantes. Le CV_R est obtenu comme étant le rapport **S** et **X**, le tout en pourcentage.

Tableau 8 : Valeurs statistiques après tests d'écart sur le matériau d'essai « solution reconstituée de concentration connue » - HAP

| Substances | Valeur de dopage visée en µg/l | X de référence en µg/l | S de référence en µg/l | CV_R en % | Nombre de labos hors aberrants |
|--------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|
| acénaphthène | 40 | 20,6 | 3,7 | 18,0 | 28 |
| anthracène | 32 | 33,2 | 3,0 | 9,1 | 28 |
| benzo [a] pyrène | 52 | 52,6 | 10,2 | 19,4 | 28 |
| benzo [b] fluoranthène | 20 | 20,5 | 1,3 | 6,5 | 21 |
| benzo[g, h, i] pérylène | 40 | 39,5 | 4,5 | 11,3 | 25 |
| benzo [k] fluoranthène | 20 | 19,4 | 3,1 | 16,1 | 29 |
| fluoranthène | 40 | 39,8 | 2,4 | 6,1 | 27 |
| indéno [1,2,3-cd] pyrène | 32 | 33,6 | 7,4 | 22,1 | 30 |
| naphtalène | 52 | 48,6 | 17,6 | 36,2 | 28 |

Tableau 9 : Valeurs statistiques après tests d'écart sur le matériau d'essai « Eau Alimentation » - HAP

| Substances | Valeur de dopage en µg/l | X de référence en µg/l | S de référence en µg/l | CV_R en % | Nombre de labos hors aberrants |
|--------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|
| acénaphthène | 0,036 | 0,016 | 0,006 | 39,4 | 32 |
| anthracène | 0,021 | 0,017 | 0,006 | 32,5 | 34 |
| benzo [a] pyrène | 0,043 | 0,029 | 0,006 | 19,7 | 35 |
| benzo [b] fluoranthène | 0,021 | 0,017 | 0,004 | 22,7 | 34 |
| benzo[g, h, i] pérylène | 0,071 | 0,042 | 0,010 | 24,0 | 32 |
| benzo [k] fluoranthène | 0,021 | 0,015 | 0,003 | 20,6 | 34 |
| fluoranthène | 0,050 | 0,059 | 0,010 | 17,5 | 33 |
| indéno [1,2,3-cd] pyrène | 0,043 | 0,024 | 0,006 | 24,6 | 32 |
| naphtalène | 0,050 | 0,038 | 0,017 | 44,4 | 28 |

Tableau 10 : Valeurs statistiques après tests d'écart sur le matériau d'essai « Eau Résiduaire Brute » - HAP

| Substances | X de référence en µg/l | S de référence en µg/l | CV_R en % | Nombre de labos hors aberrants |
|--------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|
| acénaphthène | 0,788 | 0,198 | 25,2 | 27 |
| anthracène | 0,788 | 0,302 | 38,3 | 31 |
| benzo [a] pyrène | 0,752 | 0,401 | 53,3 | 33 |
| benzo [b] fluoranthène | 0,905 | 0,496 | 54,8 | 29 |
| benzo[g,h, i] pérylène | 0,708 | 0,445 | 62,8 | 30 |
| benzo [k] fluoranthène | 0,743 | 0,405 | 54,5 | 29 |
| fluoranthène | 1,01 | 0,39 | 38,5 | 32 |
| indéno [1,2,3-cd] pyrène | 0,693 | 0,460 | 66,4 | 26 |
| naphtalène | 0,654 | 0,282 | 43,1 | 29 |

Tableau 11 : Valeurs statistiques après tests d'écart pour le matériau d'essai « Eau Résiduaire Phase Dissoute » - HAP

| Substances | X de référence en µg/l | S de référence en µg/l | CV_R en % | Nombre de labos hors aberrants |
|--------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|
| acénaphthène | 0,498 | 0,179 | 35,9 | 30 |
| anthracène | 0,203 | 0,070 | 34,3 | 30 |
| benzo [a] pyrène | 0,008 | 0,006 | 74,4 | 17 |
| benzo [b] fluoranthène | 0,017 | 0,016 | 92,3 | 29 |
| benzo[g,h,i] pérylène | 0,010 | 0,007 | 65,6 | 16 |
| benzo [k] fluoranthène | 0,009 | 0,006 | 68,8 | 15 |
| fluoranthène | 0,112 | 0,042 | 37,7 | 34 |
| indéno [1,2,3-cd] pyrène | 0,010 | 0,007 | 62,5 | 21 |
| naphtalène | 0,509 | 0,250 | 49,2 | 30 |

Tableau 12 : Valeurs statistiques après tests d'écart pour le matériau d'essai « Eau Résiduaire Phase Particulaire » - HAP

| Substances | X de référence en µg/l | S de référence en µg/l | CV_R en % | Nombre de labos hors aberrants |
|--------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|
| acénaphthène | 0,240 | 0,153 | 63,7 | 24 |
| anthracène | 0,720 | 0,311 | 43,2 | 29 |
| benzo [a] pyrène | 1,09 | 0,55 | 50,0 | 28 |
| benzo [b] fluoranthène | 1,24 | 0,54 | 43,7 | 26 |
| benzo[g, h, i] pérylène | 0,988 | 0,502 | 50,8 | 26 |
| benzo [k] fluoranthène | 1,08 | 0,51 | 47,5 | 28 |
| fluoranthène | 1,23 | 0,53 | 43,1 | 28 |
| indéno [1,2,3-cd] pyrène | 0,987 | 0,466 | 47,2 | 27 |
| naphtalène | 0,095 | 0,076 | 80,5 | 25 |

2.4 EVALUATION DES RESULTATS DES LABORATOIRES : Z-SCORES

Le Tableau 13 présente les règles de marquage utilisées dans les tableaux 14 à 18.

Les tableaux 14 à 18, présentent les valeurs de Z-scores par substance, par type de matrice étudiée et par participant.

Remarques : de légères différences pourront être observées lors d'un éventuel recalcul des Z-scores par les laboratoires, en effet les Z-scores fournis sont calculés en prenant toutes les décimales obtenues pour les valeurs de référence et les valeurs individuelles (alors que les données fournies aux laboratoires ne comportent que 3 chiffres significatifs).

Tableau 13 : Règles de marquage des tableaux de Z-score fournis

| Légende sur le marquage | |
|---|--|
| 0,12 | Laboratoire exclu a priori (données erronées suite à l'avis d'expert INERIS) |
| 0,9 | Laboratoire exclu pour forte dispersion (Test de Cochran) |
| 4,0 | Laboratoire exclu pour moyenne éloignée (Test de Grubbs) |
| 2,9 | Laboratoire isolé pour forte dispersion (Test de Cochran) |
| 2,5 | Laboratoire isolé pour moyenne éloignée (Test de Grubbs) |
| ND | Laboratoire n'ayant pas détecté la substance, ni précisé de seuil de détection |
| NA | Laboratoire n'ayant pas rendu de résultats |
| valeur | Laboratoire présentant un $ Z \geq 3$ |
| Note : les Laboratoires exclus par le Test de Cochran ne subissent pas le Test de Grubbs. Les laboratoires isolés sont pris en compte lors du rendu des valeurs de référence | |

Tableau 14 : Z - scores pour le matériau d'essai « Solution reconstituée de concentration connue » - HAP

| Z-scores | | | | | | | | | |
|----------|--------------|---------------|------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------------|---------------|--------------------------------|--------------|
| N° Labo | Acénaphthène | Anthracène | Benzo [a] pyrène | Benzo [b] fluoranthène | Benzo [g, h, i] pérylène | Benzo [k] fluoranthène | Fluoranthène | Indéno [1,2,3-cd] pyrène | Naphtalène |
| 1 | 0,34 | -0,40 | -0,07 | 0,13 | 0,12 | 0,31 | 0,30 | -0,08 | 0,16 |
| 2 | 1,75 | -0,08 | -0,37 | 1,15 | -0,08 | 0,25 | -0,22 | 1,48 | -0,01 |
| 3 | 0,69 | 0,51 | 1,09 | -0,02 | 2,36 | 0,10 | 0,11 | 2,21 | 0,20 |
| 4 | 0,11 | 2,02 | 0,06 | 0,18 | 0,01 | 0,26 | 0,91 | -0,29 | 0,25 |
| 5 | -0,35 | -0,74 | -0,60 | -1,49 | -0,96 | -0,61 | -0,25 | -0,53 | 0,33 |
| 6 | -5,55 | -11,00 | -5,16 | -15,49 | -8,83 | -6,21 | -16,33 | -4,52 | -2,76 |
| 7 | -4,72 | -9,66 | -2,45 | -7,38 | -2,29 | -2,51 | -12,49 | -1,41 | -2,45 |
| 8 | 0,02 | 0,12 | 0,20 | 0,88 | -0,71 | 0,39 | 0,67 | 0,15 | 0,17 |
| 9 | 2,54 | -1,73 | 2,52 | 2,64 | 10,27 | 0,87 | 2,47 | 0,75 | 1,75 |
| 10 | -0,28 | -0,31 | -0,44 | -0,89 | -0,15 | 0,24 | 0,03 | -0,98 | 0,27 |
| 11 | 0,66 | -0,28 | 3,03 | 10,26 | 4,67 | 4,59 | 0,75 | 2,08 | 0,69 |
| 12 | 0,57 | 0,37 | 0,34 | 1,74 | 0,53 | 0,87 | 1,86 | 0,19 | 0,55 |
| 13 | NA | NA | -5,16 | -15,49 | -8,83 | -6,21 | -16,33 | -4,52 | NA |
| 14 | 0,74 | 1,06 | 1,58 | 4,36 | 4,64 | 2,12 | 0,18 | 1,70 | 0,92 |
| 15 | 1,74 | 1,80 | 0,65 | 2,27 | 0,52 | 0,86 | 4,44 | -1,38 | 0,91 |
| 16 | 1,80 | 2,99 | 1,51 | 5,09 | 2,29 | 2,18 | 5,42 | 1,43 | 1,28 |
| 17 | -1,04 | -1,07 | 0,02 | -1,29 | 0,10 | -0,96 | -1,10 | 0,59 | 0,07 |
| 18 | -2,40 | -4,45 | -1,89 | -7,87 | -3,48 | -3,07 | -5,26 | -1,91 | -0,90 |
| 19 | 0,11 | -0,47 | -0,18 | 2,83 | -0,10 | -0,22 | -2,17 | -0,39 | -0,03 |
| 21 | -0,24 | -0,56 | -0,28 | -0,07 | -1,51 | 0,16 | -0,77 | -0,47 | 1,20 |
| 22 | -0,34 | 2,80 | 0,36 | 6,15 | 0,33 | 0,71 | -8,80 | 1,20 | -0,55 |
| 23 | 0,33 | -1,07 | -0,25 | -0,13 | 0,26 | 0,12 | 0,95 | -0,11 | 0,33 |
| 24 | 0,17 | -0,09 | 0,04 | 0,57 | -0,33 | 0,25 | 0,01 | 0,02 | 0,26 |
| 25 | 0,08 | -0,20 | 0,17 | 0,50 | 0,58 | 0,35 | 0,37 | -0,67 | 0,35 |
| 26 | 0,38 | -0,13 | 1,15 | -0,46 | 2,09 | 0,92 | -0,04 | 0,66 | 0,18 |
| 27 | NA | -1,01 | -0,43 | -1,30 | -1,01 | -0,40 | -1,56 | -0,46 | -0,15 |
| 28 | -0,43 | 0,91 | -0,41 | -1,39 | 0,42 | -0,29 | -0,38 | -0,14 | 0,16 |
| 29 | 0,36 | -1,29 | 1,00 | -2,20 | NA | 0,14 | 1,35 | 2,17 | 0,76 |
| 30 | -0,78 | 0,35 | -0,02 | -0,05 | -1,01 | 0,07 | -0,52 | -1,19 | -1,52 |
| 31 | -2,86 | -0,88 | 0,01 | -0,57 | -0,38 | -0,30 | -0,52 | -0,42 | 0,49 |
| 32 | -0,48 | -0,31 | -0,59 | -0,46 | -0,03 | -0,47 | -1,06 | 0,03 | -0,37 |
| 33 | -0,63 | 0,20 | -1,02 | -0,19 | 1,19 | 0,66 | -0,22 | -0,02 | 0,39 |
| 34 | 1,19 | -0,80 | -0,45 | -0,95 | -0,05 | -1,02 | -0,73 | -0,62 | 2,63 |
| 35 | 0,57 | -0,02 | 0,15 | 0,44 | 0,62 | 0,30 | -0,41 | -0,01 | 0,35 |

Tableau 15 : Z - scores pour le matériau d'essai : « Eau Alimentation » - HAP

| Z-scores | | | | | | | | | |
|----------|--------------|--------------|------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|--------------|--------------------------|------------|
| N° Labo | Acénaphthène | Anthracène | Benzo [a] pyrène | Benzo [b] fluoranthène | Benzo [g, h, i] pérylène | Benzo [k] fluoranthène | Fluoranthène | Indéno [1,2,3-cd] pyrène | Naphtalène |
| 1 | 1,44 | -1,49 | -1,76 | -0,95 | -2,12 | -1,40 | -0,42 | -1,73 | -1,08 |
| 2 | 0,88 | 0,91 | -0,63 | 0,29 | -0,33 | -0,29 | -0,78 | 1,68 | -0,77 |
| 3 | -0,95 | 1,45 | 1,90 | 0,16 | 1,00 | 0,65 | -0,34 | 4,57 | 0,75 |
| 4 | 0,92 | 0,00 | -0,85 | -0,69 | -0,94 | -0,84 | -1,20 | -1,21 | 1,14 |
| 5 | -1,43 | -0,90 | -0,89 | -0,30 | -0,33 | -0,61 | -0,86 | -0,05 | -2,03 |
| 6 | -1,27 | -1,17 | -1,07 | -1,01 | -0,55 | -1,24 | -1,79 | -1,04 | -0,95 |
| 7 | 0,84 | 0,14 | -0,37 | -0,49 | -0,23 | -0,61 | -0,03 | -0,05 | 1,32 |
| 8 | -0,47 | -0,36 | 0,41 | 0,23 | -0,03 | 0,02 | -1,20 | 0,86 | 0,13 |
| 9 | -0,95 | -1,85 | 0,50 | 0,36 | 1,56 | 0,10 | -1,49 | 0,04 | -1,56 |
| 10 | -0,79 | -0,18 | -1,02 | -0,69 | -0,94 | -0,37 | -0,56 | -0,95 | -0,87 |
| 11 | -0,23 | 0,37 | 2,81 | 2,96 | 2,57 | 3,10 | 0,29 | 2,54 | -0,18 |
| 12 | 0,64 | 0,19 | -0,72 | -0,43 | -0,67 | -0,61 | -0,27 | -0,78 | -0,54 |
| 13 | NA | NA | -0,72 | -0,69 | -0,16 | -0,45 | -0,98 | 0,26 | NA |
| 14 | 0,45 | 0,55 | 0,41 | 0,49 | 0,19 | 0,50 | 0,54 | 0,26 | 0,30 |
| 15 | 1,96 | 1,23 | 1,42 | 1,33 | 0,51 | 1,28 | 2,12 | -0,74 | 0,75 |
| 16 | -0,79 | -0,54 | -0,28 | 0,16 | -0,13 | 0,02 | -0,51 | 0,43 | -0,11 |
| 17 | -0,95 | 0,55 | 0,15 | 0,81 | 0,75 | 1,44 | 0,15 | 1,12 | 49,13 |
| 18 | -0,31 | 1,14 | 0,24 | -0,49 | 0,61 | -0,77 | 0,41 | 0,30 | -0,14 |
| 19 | -0,95 | -1,26 | -0,15 | -0,16 | -0,26 | 2,23 | -0,54 | 0,04 | -1,65 |
| 20 | 0,96 | 0,86 | -0,72 | -0,62 | -1,17 | -0,61 | 0,15 | -1,60 | 0,31 |
| 21 | -0,31 | 0,46 | -0,76 | -0,56 | -0,40 | -0,53 | 0,12 | -0,43 | -0,68 |
| 22 | -0,59 | -0,81 | -0,85 | 2,64 | 2,15 | -0,13 | -0,88 | 1,46 | 1,15 |
| 23 | 0,17 | 0,46 | 0,33 | 0,29 | 1,10 | 0,18 | 0,44 | 0,52 | 0,00 |
| 24 | 0,64 | 0,55 | -0,11 | -0,03 | -0,89 | -0,13 | 0,15 | -0,43 | 0,42 |
| 25 | 0,80 | 1,27 | 0,85 | 0,55 | 0,09 | 0,50 | 0,61 | 0,26 | 1,32 |
| 26 | -0,15 | -0,04 | 0,59 | -0,30 | 0,53 | 0,34 | -0,32 | 0,86 | 0,91 |
| 27 | NA | -0,27 | -0,28 | -0,23 | -0,62 | -0,29 | 0,41 | -0,22 | -1,95 |
| 28 | -0,79 | -0,86 | -1,24 | -1,60 | -1,90 | -1,24 | -0,15 | 7,07 | NA |
| 29 | 1,72 | -0,27 | 1,33 | 0,55 | NA | 0,42 | 2,64 | -0,35 | -0,12 |
| 30 | -2,22 | -2,62 | -0,37 | -0,03 | -0,30 | -0,29 | -0,49 | -1,04 | 0,28 |
| 31 | 0,17 | -0,90 | -1,20 | -1,14 | -1,21 | -1,40 | -1,03 | -1,12 | 0,57 |
| 32 | -0,63 | 0,05 | 0,28 | -1,79 | -0,13 | -0,53 | 0,51 | -0,69 | 1,50 |
| 33 | 0,21 | 1,18 | 0,50 | -0,03 | 0,11 | 0,26 | 0,71 | -0,13 | 0,52 |
| 34 | 0,29 | 0,59 | 0,63 | 0,36 | -0,23 | 0,26 | 0,17 | -0,05 | 0,03 |
| 35 | 1,36 | 1,59 | 1,63 | 1,20 | 2,06 | 1,68 | 2,59 | 1,64 | 0,79 |

Tableau 16 : Z – scores pour le matériau d'essai : « Eau résiduaire brute » - HAP

| Z-scores | | | | | | | | | |
|----------|------------|------------|------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------|--------------------------------|------------|
| N° Labo | Acénaphène | Anthracène | Benzo [a] pyrène | Benzo [b] fluoranthène | Benzo [g,h,i] pérylène | Benzo [k] fluoranthène | Fluoranthène | Indéno [1,2,3-cd] pyrène | Naphtalène |
| 1 | 1.30 | -0.77 | -0.74 | -0.64 | -0.88 | -0.69 | -0.26 | -0.57 | -0.81 |
| 2 | -0.17 | -0.39 | -0.50 | -0.46 | -0.42 | -0.55 | -0.51 | -0.62 | -0.59 |
| 3 | -1.38 | -0.54 | 0.47 | -0.06 | 0.18 | 0.00 | -0.39 | 0.15 | -1.42 |
| 4 | -0.65 | 0.56 | 0.82 | 0.61 | 0.84 | 0.60 | 0.40 | 0.44 | -0.61 |
| 5 | -0.41 | 0.19 | 0.57 | 0.53 | 0.59 | 0.50 | 0.47 | 0.60 | -0.21 |
| 6 | -0.15 | -0.32 | -0.10 | -0.25 | -0.09 | -0.15 | 0.00 | -0.08 | -0.05 |
| 7 | -0.87 | -1.62 | -1.58 | -1.51 | -1.30 | -1.56 | -2.03 | -1.27 | -0.65 |
| 8 | 0.06 | 1.46 | 1.62 | 1.35 | 1.07 | 1.24 | 1.84 | 2.80 | 0.39 |
| 9 | 1.35 | -0.14 | 0.34 | -0.11 | 0.86 | -0.10 | 0.16 | -0.02 | 0.86 |
| 10 | -0.44 | -0.45 | -0.07 | -0.31 | -0.43 | -0.09 | -0.22 | -0.30 | -0.05 |
| 11 | 1.35 | 0.83 | 2.88 | 2.49 | 2.34 | 2.86 | 1.01 | 2.29 | 0.51 |
| 12 | 0.73 | -0.32 | -0.42 | -0.25 | -0.39 | -0.42 | -0.31 | -0.21 | 0.17 |
| 13 | NA | NA | 0.29 | 0.49 | 0.50 | 0.44 | 0.94 | 0.68 | NA |
| 14 | -0.52 | -1.63 | -1.65 | -1.61 | -1.35 | -1.61 | -2.10 | -1.10 | 0.46 |
| 15 | -0.41 | -0.65 | -0.89 | -0.83 | -1.29 | -0.91 | -0.76 | -1.06 | 0.29 |
| 16 | -0.62 | -0.85 | -0.75 | -0.12 | -0.52 | -0.33 | 0.15 | -0.36 | -0.42 |
| 17 | 0.71 | 0.69 | 0.82 | 0.92 | 0.86 | 0.73 | 1.13 | 0.59 | 2.47 |
| 18 | 1.95 | 2.43 | 1.47 | 1.98 | 2.74 | 1.78 | 1.86 | 1.83 | 1.32 |
| 19 | -1.88 | -0.44 | -0.43 | -0.29 | -0.33 | -0.33 | -0.63 | -0.06 | -2.28 |
| 20 | -0.35 | -0.10 | -0.36 | 0.05 | 0.40 | 0.35 | 0.10 | -0.28 | -0.49 |
| 21 | -0.22 | -1.09 | -1.57 | -1.49 | -1.44 | -1.47 | -1.33 | -1.32 | 0.64 |
| 22 | 0.67 | 0.89 | 0.26 | 0.08 | 0.30 | 0.34 | -0.20 | 0.15 | 0.71 |
| 23 | 1.57 | 1.08 | 0.70 | 0.42 | 0.74 | 0.34 | 0.43 | 0.56 | 0.77 |
| 24 | 0.34 | -0.25 | -0.08 | -0.28 | 0.02 | -0.24 | -0.28 | -0.15 | 0.53 |
| 25 | 0.91 | 0.39 | -0.38 | -0.36 | -0.20 | -0.48 | -0.45 | -0.24 | -0.07 |
| 26 | -1.14 | -0.68 | -1.28 | -1.12 | -1.09 | -0.79 | -0.22 | -0.95 | 0.16 |
| 27 | NA | -0.50 | -0.53 | -0.52 | -0.34 | -0.57 | -0.64 | -0.47 | -2.30 |
| 28 | -0.29 | -0.93 | -0.31 | -0.37 | -0.13 | -0.27 | -0.51 | -0.11 | -0.47 |
| 29 | -2.15 | 0.25 | 0.44 | -0.16 | NA | 0.28 | 0.31 | 0.79 | -2.07 |
| 30 | -1.09 | 0.18 | 0.36 | 0.01 | 0.42 | 0.17 | 0.49 | -0.03 | -0.36 |
| 31 | -2.21 | 0.37 | 0.30 | 0.17 | -0.11 | 0.10 | 0.22 | 0.39 | 2.05 |
| 32 | 0.26 | -0.05 | 1.07 | 1.12 | -0.24 | 0.63 | -0.35 | 0.14 | 0.36 |
| 33 | 0.90 | 0.41 | 0.18 | 0.34 | 0.32 | 0.78 | -0.07 | 0.61 | 0.47 |
| 34 | -0.35 | -0.80 | -1.06 | -1.07 | -0.97 | -1.19 | -1.20 | -0.85 | 0.07 |
| 35 | 2.23 | 2.65 | 1.39 | 1.31 | 1.10 | 1.23 | 2.45 | 1.27 | -0.13 |

Tableau 17 : Z - scores pour le matériau d'essai : « Eau résiduaire – Phase Dissoute » - HAP

| Z-scores | | | | | | | | | |
|----------|--------------|------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------------|--------------|--------------------------|------------|
| N° Labo | Acénaphthène | Anthracène | Benzo [a] pyrène | Benzo [b] fluoranthène | Benzo [g,h,i] pérylène | Benzo [k] fluoranthène | Fluoranthène | Indéno [1,2,3-cd] pyrène | Naphtalène |
| 1 | 1,74 | 0,50 | 3,63 | 1,26 | 2,35 | 2,69 | 1,58 | 2,74 | -0,73 |
| 2 | 0,23 | 0,54 | 7,86 | 2,93 | 5,89 | 6,01 | 0,87 | 5,09 | -0,30 |
| 3 | -0,79 | 0,05 | 0,49 | -0,41 | 6,00 | 0,13 | 0,41 | 6,09 | -1,26 |
| 4 | -0,45 | 0,13 | -0,47 | -0,76 | 1,49 | -0,66 | -0,51 | -0,06 | -0,30 |
| 5 | -0,79 | 0,11 | -0,38 | -0,60 | -0,70 | -0,55 | -0,10 | -0,87 | -1,18 |
| 6 | -0,62 | -0,69 | -1,00 | -0,92 | -1,37 | -1,14 | -0,40 | -1,45 | -0,43 |
| 7 | 0,68 | 0,29 | 2,54 | 0,76 | 2,47 | 2,18 | 0,15 | 1,90 | -0,30 |
| 8 | 0,30 | -0,31 | -0,47 | -0,76 | -0,77 | -0,66 | -0,38 | -0,83 | 0,91 |
| 9 | -2,60 | -1,05 | 3,45 | 0,49 | 2,88 | 1,59 | 0,20 | 0,86 | -1,99 |
| 10 | -0,96 | -1,30 | 0,40 | -0,41 | -0,02 | 0,92 | -1,74 | -0,06 | -0,55 |
| 11 | -0,02 | -1,64 | 4,59 | 1,97 | 3,78 | 4,04 | -1,65 | 3,74 | 0,40 |
| 12 | 0,04 | -0,53 | 0,75 | -0,04 | 0,21 | 0,52 | -0,88 | 0,32 | -0,27 |
| 13 | NA | NA | 1,75 | 1,31 | 3,63 | 1,51 | 1,29 | 2,97 | NA |
| 14 | 1,04 | -0,54 | -1,34 | -1,08 | -1,52 | -1,45 | -1,52 | -1,60 | 1,13 |
| 15 | 0,69 | 0,64 | 0,40 | -0,44 | -0,02 | 0,13 | 0,32 | -0,06 | 0,72 |
| 16 | -0,02 | 0,22 | -0,47 | -0,76 | -0,77 | -0,66 | 0,17 | -0,83 | 0,26 |
| 17 | 0,69 | 1,12 | 4,41 | 1,29 | 3,26 | 3,49 | 1,55 | 3,59 | 0,61 |
| 18 | 0,45 | -0,50 | 0,40 | -0,44 | -0,02 | 0,13 | -1,70 | -0,06 | 0,82 |
| 19 | -2,48 | -1,15 | 0,92 | 0,30 | -0,02 | 1,15 | -0,54 | 0,09 | -1,99 |
| 20 | 0,87 | 0,21 | 2,15 | 0,20 | 1,49 | 1,71 | -0,18 | 1,47 | 0,54 |
| 21 | -0,16 | -0,84 | 2,19 | 0,38 | 1,07 | 1,83 | -0,48 | 1,67 | -1,76 |
| 22 | 0,91 | 1,10 | -1,17 | -0,01 | 0,62 | -0,27 | 0,64 | 1,59 | 0,97 |
| 23 | 0,46 | -0,68 | 0,49 | 0,06 | 0,47 | 0,68 | -0,54 | 0,74 | 0,28 |
| 24 | 0,54 | -2,63 | 2,15 | 0,20 | 1,49 | 1,71 | -2,18 | 1,47 | 0,57 |
| 25 | 1,49 | 1,63 | -0,47 | -0,76 | -0,77 | -0,66 | 0,37 | -0,83 | 1,02 |
| 26 | -0,16 | 0,28 | 8,69 | 2,45 | 3,75 | 6,84 | 1,45 | 6,09 | 0,26 |
| 27 | NA | -0,94 | -1,00 | -0,89 | -1,37 | -1,06 | -0,43 | -1,45 | -2,01 |
| 28 | -0,89 | -0,22 | 0,40 | -0,36 | 1,49 | 1,71 | -0,15 | 1,47 | -0,84 |
| 29 | -0,64 | 4,49 | 4,24 | 1,97 | NA | 3,41 | 5,67 | 22,42 | -0,05 |
| 30 | -0,57 | 0,25 | 0,05 | -0,47 | -0,28 | -0,27 | -0,10 | -0,60 | 0,54 |
| 31 | -1,03 | 0,42 | -0,47 | -0,76 | -0,77 | -0,66 | 0,51 | -0,83 | 1,63 |
| 32 | 0,93 | 1,49 | 2,32 | 0,06 | 0,32 | 0,48 | 0,92 | 0,28 | 1,17 |
| 33 | 1,83 | 1,97 | 0,40 | -0,44 | -0,02 | 0,13 | 1,45 | -0,06 | 0,39 |
| 34 | 1,23 | 1,72 | 0,40 | -0,44 | -0,02 | 0,13 | 1,03 | -0,06 | 0,90 |
| 35 | 0,67 | 0,71 | -1,17 | -1,02 | ND | -1,30 | 0,58 | ND | -0,22 |

Tableau 18 : Z - scores pour le matériau d'essai « Eau résiduaire Phase Particulaire » - HAP

| Z-scores | | | | | | | | | |
|----------|--------------|--------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------------|--------------|--------------------------|--------------|
| N° Labo | Acénaphène | Anthracène | Benzo [a] pyrène | Benzo [b] fluoranthène | Benzo [g,h,i] pérylène | Benzo [k] fluoranthène | Fluoranthène | Indéno [1,2,3-cd] pyrène | Naphtalène |
| 1 | -1,23 | 0,23 | 0,88 | 1,09 | 0,14 | 0,76 | 1,54 | 0,64 | -0,59 |
| 2 | 0,84 | 0,34 | 0,31 | 0,47 | 0,59 | 0,14 | 0,33 | 0,17 | -0,13 |
| 3 | -1,07 | -0,52 | -0,58 | -0,02 | 0,10 | -0,18 | -0,29 | 0,11 | -0,59 |
| 4 | -1,07 | -0,22 | -0,09 | -0,15 | 0,09 | -0,23 | -0,26 | -0,22 | -0,81 |
| 5 | 0,64 | 0,46 | 0,59 | 0,78 | 0,64 | 0,55 | 0,31 | 0,80 | 1,92 |
| 6 | -1,43 | -2,12 | -1,76 | -2,02 | -1,73 | -1,87 | -2,08 | -1,86 | -1,08 |
| 7 | -0,52 | 0,02 | -0,31 | -0,46 | 0,03 | -0,34 | -0,12 | -0,05 | -0,91 |
| 8 | 31,17 | 33,16 | 44,63 | 51,57 | 38,39 | 43,82 | 47,63 | 72,20 | 64,31 |
| 9 | 0,48 | -0,30 | -0,08 | -0,36 | -0,07 | -0,37 | 0,21 | -0,42 | -1,11 |
| 10 | 3,57 | 1,16 | 0,40 | 0,47 | 0,46 | 0,60 | 0,73 | 0,65 | 2,67 |
| 11 | -0,61 | 0,84 | 2,12 | 1,98 | 2,36 | 2,03 | 1,03 | 2,65 | 0,00 |
| 12 | 0,60 | 0,34 | 0,04 | 0,40 | 0,23 | 0,01 | 0,10 | 0,43 | -0,62 |
| 13 | NA | NA | -1,50 | -1,33 | -0,86 | -1,30 | -1,80 | -0,86 | NA |
| 14 | 0,07 | -0,85 | -0,24 | 0,25 | 0,73 | 0,24 | -0,12 | 0,46 | 19,30 |
| 15 | -0,49 | -0,81 | -1,03 | -1,05 | -1,67 | -1,12 | -0,81 | -1,48 | 0,36 |
| 16 | 0,73 | 1,38 | 0,90 | 1,04 | 0,33 | 0,58 | 1,76 | 0,59 | 2,17 |
| 17 | 0,80 | 0,30 | ND | ND | ND | ND | -0,35 | ND | 0,49 |
| 18 | 1,09 | 1,64 | 0,11 | 0,64 | 1,22 | 0,32 | 0,45 | 1,05 | 0,84 |
| 19 | 4,31 | 0,34 | 0,56 | 1,13 | 0,87 | 1,11 | 0,28 | 0,52 | -1,03 |
| 20 | NA | NA | NA | NA | NA | NA | NA | NA | NA |
| 21 | 0,76 | -0,74 | -1,51 | -1,64 | -1,62 | -1,52 | -0,94 | -1,70 | 1,20 |
| 22 | -0,96 | 0,47 | -0,43 | -0,61 | -0,57 | -0,44 | -0,09 | -0,74 | 0,56 |
| 23 | -0,78 | -0,25 | 0,35 | 0,65 | 1,06 | 0,44 | 0,37 | 0,67 | 0,66 |
| 24 | -0,09 | -0,15 | -0,70 | -0,88 | -0,54 | -0,86 | -0,62 | -0,81 | 0,38 |
| 25 | 0,11 | -0,40 | -0,11 | -0,03 | 0,38 | -0,30 | -0,09 | 0,13 | -0,29 |
| 26 | 0,21 | -0,76 | -1,34 | -1,65 | -1,51 | -1,43 | -0,87 | -1,60 | -0,65 |
| 27 | NA | -0,46 | 0,47 | 0,75 | 0,87 | 0,57 | 0,37 | 0,86 | -1,18 |
| 28 | -0,67 | -1,96 | 1,29 | 4,53 | -0,85 | 2,87 | -0,98 | 5,94 | 13,32 |
| 29 | 18,39 | 6,20 | 7,15 | 8,61 | NA | 7,17 | 8,43 | 32,75 | NA |
| 30 | -0,80 | 0,22 | 0,06 | 0,01 | 0,07 | -0,01 | 0,43 | 0,02 | 0,35 |
| 31 | 0,56 | -0,79 | -0,51 | -0,64 | -0,81 | -0,71 | -0,70 | -0,40 | 10,40 |
| 32 | -0,67 | -0,75 | 0,12 | 0,37 | -0,80 | -0,18 | -0,36 | -0,52 | -0,91 |
| 33 | 0,58 | 0,37 | 0,48 | 0,64 | 0,67 | 0,78 | 0,57 | 0,66 | 0,07 |
| 34 | 2,93 | 2,72 | 2,73 | 3,93 | 3,27 | 2,48 | 2,67 | 3,84 | 0,79 |
| 35 | 1,69 | 1,40 | 0,77 | 0,95 | 0,65 | 0,65 | 1,03 | 1,27 | 0,90 |

2.5 DISCUSSION SUR LE RENDU DES RESULTATS

2.5.1 Méthodes mises en œuvre par les participants

2.5.1.1 Méthodes pour la matrice « Eau »

Dans la matrice liquide « solution reconstituée de concentration connue, eau alimentation, eau résiduaire brute et eau résiduaire – espèces dissoutes », l'utilisation de deux normes prédominent pour le dosage des HAP.

- **NF T 90-115** (Dosage de 6 HAP dans l'eau) mise en œuvre par **20 laboratoires**
- **ISO 17993** (Dosage de 15 HAP dans l'eau) mise en œuvre par **10 laboratoires**
- Les 5 autres participants mettent en œuvre une méthode interne non détaillée lors de la transmission de résultat.

La méthode de détection la plus répandue est la HPLC /Fluo, 27 participants utilisent ce mode de détection. L'autre mode de détection mis en œuvre est la GC/MS (6 participants utilisent ce type de détection).

Le principal procédé d'extraction utilisé est l'extraction liquide / liquide mis en œuvre par 33 laboratoires (soit 94% des participants). Les deux autres laboratoires pratiquent l'extraction solide / liquide.

Trois types de solvants d'extraction sont mis en œuvre avec une répartition quasi-identique. La répartition est la suivante :

- Le cyclohexane utilisé par **11 laboratoires**
- L'hexane utilisé par **11 laboratoires**
- Le dichlorométhane utilisé par **9 laboratoires**

Une fois, l'échantillon extrait, 34 participants (soit 97% des participants) effectuent une évaporation presque à sec de l'extrait avant analyse.

Le mode d'étalonnage couramment pratiqué dans les laboratoires est **l'étalonnage externe sans prise en compte du rendement d'extraction**.

La répartition du mode d'étalonnage dans les laboratoires participant à cet essai est la suivante :

- étalonnage externe sans prise en compte du rendement d'extraction → **24 laboratoires**
- étalonnage externe avec prise en compte du rendement d'extraction → **7 laboratoires**
- étalonnage interne avec prise en compte du rendement d'extraction → **4 laboratoires**

2.5.1.2 Méthodes pour la séparation phase liquide / phase particulaire de l'échantillon d'eau résiduaire

La méthode majoritairement mise en œuvre pour séparer la phase dissoute de la phase particulaire dans le cas du dosage des HAP dans les flacons G1 et G2 est la **filtration**.

Trois types de filtration ont été mis en œuvre :

- La filtration sous vide → **25 laboratoires**
- La filtration simple → **5 laboratoires**

- La filtration sous pression → **1 laboratoire**
- Type de filtration non précisé → **1 laboratoire**

Le type de filtre le plus utilisé lors de cet essai est un **filtre en fibre de verre** (20 laboratoires) de porosité variable comprise entre 0,45 µm à 3 µm.

Les 3 autres participants ont mis en œuvre une séparation par décantation ou par centrifugation.

2.5.1.3 Méthodes pour la matrice « MES »

Dans la matrice « MES », une norme prédomine pour le dosage des HAP. Il s'agit de la norme **XP X33-012** (Dosage des HAP et PCB dans les boues), mise en œuvre par **15 participants**.

Les autres normes mises en œuvre pour le dosage des HAP dans ce type de matrice sont :

- **NF ISO 13877** (Dosage des HAP dans les sols) → **4 laboratoires**
- **ISO 17993** (Dosage de 15 HAP dans l'eau) → **2 laboratoires**
- **NF T 90-115** (Dosage de 6 HAP dans l'eau) → **2 laboratoires**
- Les 12 autres participants mettent en œuvre une méthode interne.

Comme pour la matrice « eau », la méthode de détection la plus répandue est la HPLC /Fluo, 26 participants utilisent ce mode de détection. L'autre mode de détection mis en œuvre est la GC/MS (6 participants utilisent ce type de détection).

Les procédés d'extraction utilisés par les participants sont très variés. On recense lors de cet essai :

- Le système d'extraction à chaud et sous pression (ou ASE) → **10 laboratoires**
- Le système d'extraction aux ultrasons → **7 laboratoires**
- Le système d'extraction SOXHLET → **6 laboratoires**
- Le système d'extraction par simple agitation → **5 laboratoires**
- Le système d'extraction par chauffage au four micro-onde → **2 laboratoires**

Quatre types de solvants d'extraction sont mis en œuvre. La répartition est la suivante :

- Le mélange hexane / acétone (50/50) utilisé par **8 laboratoires**
- Le dichlorométhane utilisé par **7 laboratoires**
- L'hexane utilisé par **5 laboratoires**
- Le cyclohexane utilisé par **2 laboratoires**
- **8 laboratoires** n'ont pas précisé le type de solvant utilisé pour l'extraction.

Une fois, l'échantillon extrait, 30 laboratoires (85% des participants) effectuent une évaporation jusqu'à quasi-siccité de l'extrait avant analyse.

Le mode d'étalonnage couramment pratiqué dans les laboratoires est **l'étalonnage externe sans prise en compte du rendement d'extraction**.

La répartition du mode d'étalonnage dans les laboratoires participant à cet essai est identique à celle observée pour la matrice « eau » (cf.2.5.1.1).

2.5.1.4 Discussion

Du fait de la diversité des méthodes d'analyse mises en œuvre (multitude de solvants utilisés, mode de détection varié, type de filtration différent, porosité des filtres variable d'un laboratoire à un autre, non prise en compte lors du dosage du rendement d'extraction dans la majorité des rendus des résultats), aucun effet méthode n'a pu être mis en évidence quelle que soit la matrice analysée. Cependant, une étude approfondie sur les solvants utilisables pour le dosage des HAP a été effectuée en parallèle à l'INERIS sur les mêmes matériaux d'essais.

Les normes citées précédemment indiquent l'utilisation d'un éventuel solvant en vue de l'extraction des HAP (hexane pour ISO 17993 ou cyclohexane pour NF T 90-115) mais dans tous les cas il est clairement précisé que tout autre solvant peut être utilisé s'il est prouvé que le rendement d'extraction est équivalent ou meilleur. Ceci se traduit dans cet essai HAP, par une utilisation de solvants variés ou de mélange de solvants (+ ou – performants). De même, certaines normes indiquent qu'une seule extraction est suffisante (ISO 17993) tandis que d'autres stipulent d'en effectuer deux (NF T 90-115), voire trois (XP X 33-012).

Les essais menés à l'INERIS ont été réalisés sur la matrice « eau résiduaire brute » afin de mettre en évidence le pouvoir extractant de deux solvants (l'hexane et le dichlorométhane) et l'influence du nombre successif d'extractions. Les essais, présentés lors de la réunion d'information technique du 25 novembre 2003, ont montré qu'une seule extraction à l'aide d'un solvant (hexane ou dichlorométhane) n'était pas suffisante (récupération d'environ 60% des substances), mais qu'à partir d'une double extraction, on récupère environ 95% des substances présentes. Une double extraction est donc indispensable quel que soit le solvant utilisé. De plus, le pouvoir extractant du dichlorométhane sur le type de matrice « eau résiduaire brute » semble plus important que le pouvoir extractant de l'hexane (Figure 1). Ceci est attribué à une interaction plus forte entre les MES et le dichlorométhane. En effet, le solvant et les MES sont denses et lors de l'extraction liquide/liquide, les MES se retrouvent en permanence dans la phase dichlorométhane, alors que quand l'hexane est utilisé, les MES restent en contact de la phase aqueuse. De plus la polarité supérieure du dichlorométhane favorise les échanges inter faciaux avec les MES humides.

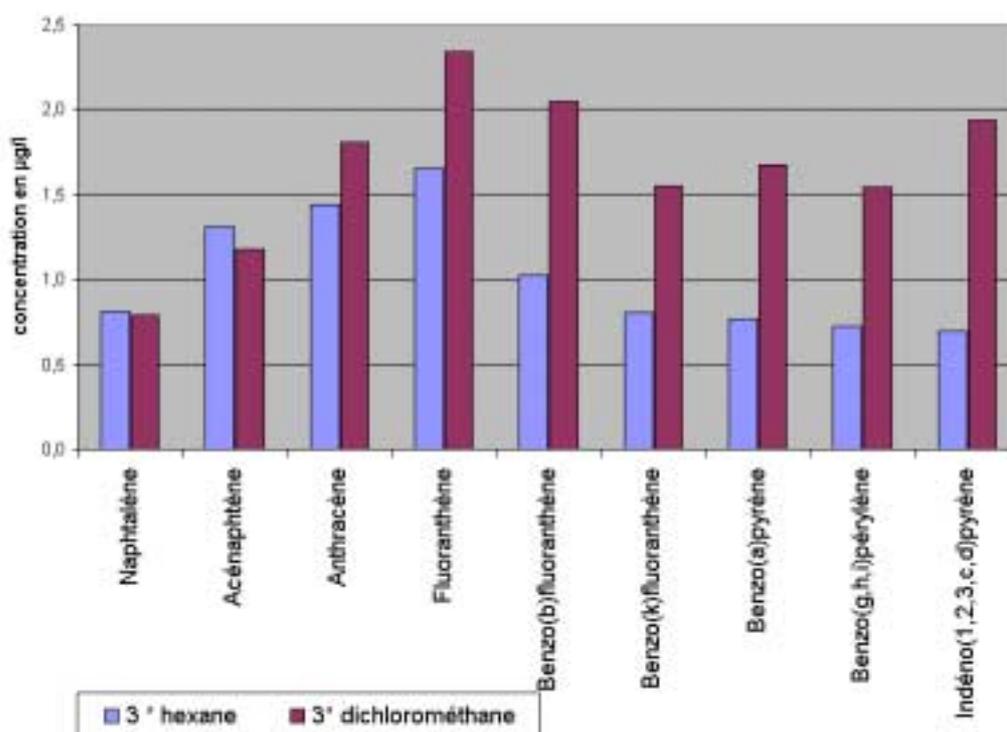


Figure 1 : Extraction des HAP dans de l'eau résiduaire brute avec 2 solvants différents

2.5.2 Interprétation des résultats

L'interprétation des résultats est réalisée à partir des tableaux « Résultats bruts obtenus pour chaque matériau d'essai », des tableaux « Valeurs statistiques après tests d'écart sur chaque matériau d'essai » et des courbes de répartition présentées en annexe 1 à 5. Ces courbes présentent pour chaque substance la moyenne et l'écart-type des résultats de chaque participant. Chaque courbe est bornée en abscisse par les **valeurs de référence** calculées, et présentées ci-dessus dans les tableaux 8 à 12. La borne inférieure est fournie par la valeur de référence de la moyenne moins 3 fois l'écart-type de référence, tandis que la borne supérieure est obtenue par la valeur de référence de la moyenne plus 3 fois l'écart-type de référence.

Chaque participant est représenté en ordonnée à l'aide de son code confidentiel. Pour chaque participant la méthode de dosage mise en œuvre est précisée, ainsi que la date d'extraction des échantillons.

L'annexe 1 représente graphiquement la dispersion des résultats des laboratoires pour les 9 HAP analysés dans la solution reconstituée de concentration connue.

L'annexe 2 représente graphiquement la dispersion des résultats des laboratoires pour les 9 HAP analysés dans la matrice « eau alimentation ».

L'annexe 3 représente graphiquement la dispersion des résultats des laboratoires pour les 9 HAP analysés dans la matrice « eau résiduaire ».

L'annexe 4 représente graphiquement la dispersion des résultats des laboratoires pour les 9 HAP analysés dans la matrice « eau résiduaire - phase dissoute ».

L'annexe 5 représente graphiquement la dispersion des résultats des laboratoires pour les 9 HAP analysés dans la matrice « eau résiduaire- phase particulaire ».

2.5.2.1.1 Solution reconstituée de concentration connue

Lors de l'étude préliminaire des résultats, nous avons mis en évidence pour chaque substance de la solution reconstituée de concentration connue deux sous populations de rendu de résultats :

- une sous population proche de 0 µg/l constituée d'environ 8 participants,
- et une autre sous population de résultats comprise entre 30 et 80 µg/l regroupant 27 participants.

Au vu de ces représentations graphiques, nous avons posé l'hypothèse que ces 8 participants avaient remis leurs résultats dans une autre unité que celle demandée (concentration 1000 fois plus faible que l'ensemble des participants). Après vérification, 7 participants sur 8 nous ont renvoyé leurs résultats corrigés. Ils avaient effectivement commis une **erreur d'unité**.

Selon la substance HAP à analyser, 32 à 34 participants ont remis des résultats. Les résultats bruts (cf. Tableau 3) montrent une forte dispersion des résultats (coefficient de variation de la reproductibilité interlaboratoires (CV_R) compris entre 28% et 35%). Après analyse statistique, le nombre de laboratoires reconnus aberrants (élimination par Test de Grubbs et Test de Cochran) est très important : il varie entre 4 participants éliminés pour l'analyse de l'acénaphène et 13 participants éliminés pour l'analyse de la substance benzo [b] fluoranthène (38% de résultats éliminés pour cette substance) (cf. Tableau 8).

Les valeurs de dopage sont bien retrouvées par l'ensemble des participants non aberrants, sauf pour l'acénaphène (moyenne de référence à 50% de la valeur de dopage réalisée). Ceci peut s'expliquer par la volatilité de cette substance et par le manque de tests d'aptitude sur cette substance, induisant une moindre maîtrise.

Les coefficients de variation de la reproductibilité interlaboratoires (CV_R) observés, après élimination des participants aberrants, lors de cet essai sont compris entre 6% (fluoranthène) et 36% (naphtalène)(cf. Tableau 8). La forte variation de la reproductibilité interlaboratoires pour le naphtalène peut s'expliquer par la volatilité de cette substance et, peut être aussi par le manque de tests d'aptitude sur cette substance.

L'annexe 1 présente les graphiques de répartition des résultats bruts (moyenne et écart-type S_r) de chaque laboratoire pour chaque substance. La moyenne et l'écart-type S_r sont calculés à partir des 4 répliqués fournis par le laboratoire. Chaque participant est identifié sur l'axe des ordonnées par son code confidentiel.

Ces graphes mettent en évidence une forte dispersion de la répétabilité intralaboratoire (CV_r) des résultats pour chaque participant et chaque substance. La répétabilité moyenne intralaboratoire (CV_r) de l'ensemble des participants pour les 9 HAP est de 5%. Cependant certains participants présentent une dispersion 2 fois plus importante que la moyenne pour au moins quatre substances HAP (c'est à dire qu'ils ont une **dispersion moyenne sur la répétabilité intralaboratoire (CV_r) > 10%**). L'ordre de classement des laboratoires cités ci-dessous prend en compte le nombre de substances HAP présentant un $CV_r > 10\%$. Le premier laboratoire listé est le laboratoire présentant une dispersion > 10% pour le plus grand nombre de substances HAP.

- **laboratoire 16** (CV_r compris entre 22% et 26% selon la substance),
- **laboratoire 7** (CV_r compris entre 11% et 25% selon la substance),
- **laboratoire 29** (dispersion sur la répétabilité intralaboratoire (CV_r) comprise entre 12% et 36% selon la substance),
- **laboratoire 18** (CV_r compris entre 10% et 26% selon la substance) et
- **laboratoire 9** (CV_r compris entre 10% et 15% selon la substance).

Il est probable que ces laboratoires auront des résultats peu répétables pour l'ensemble de cet essai. Cet exercice analytique était simple, aucune phase de pré traitement (extraction, purification) n'était nécessaire. La difficulté des essais suivants ne fera donc qu'amplifier les problèmes de répétabilité observés dans un cas simple.

Le Tableau 14 (Z-scores pour le matériau d'essai « Solution reconstituée de concentration connue - HAP »), montre que ces laboratoires (7, 9, 16 et 18) et aussi les laboratoires 6, 11, 13, 14, 15 et 22 se distinguent par des résultats trop éloignés des valeurs de référence ($Z\text{-Score} > 3$) pour au moins une substance HAP. Ils représentent 30% de la population. Ces laboratoires ne maîtrisent donc pas suffisamment la méthode de dosage mise en œuvre pour les HAP testés.

2.5.2.1.2 Eau Alimentation

Selon la substance HAP à analyser, 33 à 34 participants ont remis des résultats. Les résultats bruts (cf. Tableau 4) mettent en évidence une forte dispersion des résultats ($17\% < CV_R < 40\%$) surtout pour le naphtalène (CV_R de 230%). Après analyse statistique, le nombre de laboratoires reconnus aberrants (élimination par Test de Grubbs et Test de Cochran) est moins important que pour le matériau d'essai « Solution reconstituée de concentration connue ». Il varie entre 0 participant éliminé pour l'anthracène et le benzo [a] pyrène et 5 participants éliminés pour l'analyse du naphtalène (cf. Tableau 9).

Les CV_R interlaboratoires observés, après élimination des participants aberrants, lors de cet essai sont compris entre 17% (fluoranthène) et 44% (naphtalène) (cf. Tableau 9). Comme pour le matériau d'essai « Solution reconstituée de concentration connue », les CV_R interlaboratoires les plus forts sont observés pour les substances les plus volatiles et les moins testées (acénaphène et naphtalène).

L'annexe 2 présente les graphiques de répartition des résultats bruts (moyenne et écart-type S_r) de chaque laboratoire pour chaque substance. Ces représentations graphiques mettent en évidence les mêmes conclusions que précédemment. La répétabilité moyenne intralaboratoire (CV_r) de l'ensemble des participants pour les 9 HAP est de 10,6%. Celle-ci est donc 2 fois plus importante que celle observée sur la solution reconstituée de concentration connue ce qui est logique, l'exercice est plus complexe.

Les participants présentant une dispersion 2 fois plus importante que la répétabilité moyenne (c'est à dire ayant une **dispersion sur la répétabilité (CV_r) > 20%** pour au moins trois des substances HAP) sont les suivants. L'ordre de classement des laboratoires prend en compte le nombre de substances HAP présentant un $CV_r > 20\%$. Le premier laboratoire listé est le laboratoire présentant une dispersion > 20% pour le plus grand nombre de substances HAP.

- **laboratoire 28** (dispersion sur la répétabilité intralaboratoire (CV_r) comprise entre 18% et 68%) et Z-score > 3 pour l'indéno [1,2,3-cd] pyrène),
- **laboratoire 9** (CV_r compris entre 20% et 41%, [dispersion plus forte que celle obtenue lors de l'analyse de ces substances dans la solution reconstituée de concentration connue]),
- **laboratoire 31** (CV_r compris entre 21% et 34%),
- **laboratoire 3** (CV_r compris entre 21% et 55%) et Z-score > 3 pour l'indéno [1,2,3-cd] pyrène)
- **laboratoire 29** (CV_r compris entre 27% et 78% selon la substance, [dispersion plus forte que celle obtenue lors de l'analyse de ces substances dans la solution reconstituée de concentration connue]).

Les méthodes d'analyse doivent être optimisées et maîtrisées en particulier dans ces laboratoires afin d'obtenir des résultats justes et répétables sur ce type de substances.

Le Tableau 15 (Z-scores pour le matériau d'essai : « Eau Alimentation » HAP), montre que les Z-scores obtenus par l'ensemble des laboratoires sont meilleurs que ceux obtenus dans la matrice « solution reconstituée de concentration connue » : 3 substances (naphtalène, indéno [1,2,3-cd]pyrène et benzo [k]fluoranthène) présentent un Z-score >3 et cela concerne 4 laboratoires différents (3, 11, 17 et 28).

Toutefois, il est important de rappeler que le Z-score permet à chaque laboratoire d'évaluer la qualité de ses résultats par rapport à l'ensemble des autres laboratoires hors aberrants. De ce fait, le faible nombre de Z-score > 3 ne veut pas pour autant dire que les laboratoires maîtrisent parfaitement la méthode de dosage mise en œuvre. Dans ce cas, en effet la dispersion interlaboratoires est assez élevée ($17\% < CV_R < 44\%$) même après avoir éliminé les valeurs aberrantes (cf. Tableau 9). Dans le cas d'une matrice réelle, l'essai est entaché de la représentativité du prélèvement et de la phase de pré traitement introduisant une dispersion sur la reproductibilité supplémentaire. L'augmentation du coefficient de la reproductibilité CV_R entraîne, de ce fait, un nombre plus faible de Z-score >3 (cf.1.4.3).

2.5.2.1.3 Eau résiduaire brute

Selon la substance HAP à analyser, 33 à 35 participants ont remis des résultats. Les résultats bruts (cf. Tableau 5) mettent en évidence une forte dispersion des résultats ($30\% < CV_R \text{ interlabo} < 58\%$). Après analyse statistique, le nombre de laboratoires reconnus aberrants (élimination par Test de Grubbs et Test de Cochran) est plus important que pour le matériau d'essai « Eau Alimentation » mais reste cependant plus faible que le nombre de participants éliminés pour le matériau d'essai « Solution reconstituée de concentration connue ». Il varie entre 2 participants éliminés pour le benzo [a] pyrène et 9 participants éliminés pour l'analyse de l'indéno [1,2,3-cd] pyrène (cf. Tableau 10).

Les CV_R interlaboratoires observés, après élimination des participants aberrants, lors de cet essai sont doublés pour l'ensemble des substances (sauf pour l'acénaphène et le naphthalène) par rapport aux CV_R interlaboratoires observés pour le matériau d'essai « Eau Alimentation ». Ils sont compris entre 25% (acénaphène) et 66% (indéno [1,2,3-cd]pyrène) (cf. Tableau 10). Les CV_R des composés les plus volatils [acénaphène (CV_R : 25%) et naphthalène (CV_R : 43%)] restent du même ordre de grandeur que ceux observés pour le matériau d'essai « Eau Alimentation ». Cette dispersion est principalement due à la perte de ces composés lors de la préparation de l'échantillon avant analyse.

L'annexe 3 présente les graphiques de répartition des résultats bruts (moyenne et écart-type S_r) de chaque laboratoire pour chaque substance. Il met en évidence les mêmes conclusions que pour les autres matrices testées. La répétabilité intralaboratoire moyenne de l'ensemble des participants pour les 9 HAP est de 12%. Elle est du même ordre de grandeur que celle obtenue dans l'eau d'alimentation ce qui est tout à fait logique, la matrice est plus complexe.

Certains participants présentent une dispersion 2 fois plus importante que la répétabilité intralaboratoire moyenne (c'est à dire ont **une dispersion sur la répétabilité $CV_r > 24\%$** pour au minimum quatre substances HAP). L'ordre de classement des laboratoires prend en compte le nombre de substances HAP présentant un $CV_r > 24\%$. Le premier laboratoire listé est le laboratoire présentant une dispersion $> 24\%$ pour le plus grand nombre de substances HAP. Il s'agit particulièrement du :

- **laboratoire 3** (dispersion sur la répétabilité intralaboratoire (CV_r) comprise entre 42% et 70%),
- **laboratoire 4** (CV_r compris entre 22% et 46%),
- **laboratoire 28** (CV_r compris entre 30% et 37%),
- **laboratoire 19** (CV_r compris entre 30% et 36%) et
- **laboratoire 29** (CV_r compris entre 29% et 102%).

Le Tableau 16 (Z-score pour le matériau d'essai : « Eau résiduaire brute » - HAP), montre que les Z-scores obtenus par l'ensemble des laboratoires sont corrects. Un seul laboratoire se distingue par des résultats trop éloignés des valeurs de référence, il s'agit du laboratoire 35 pour la substance acénaphène. En effet, la dispersion sur la reproductibilité, étant élevée, les valeurs de Z-score calculées sont rarement > 3 (Cf. 1.4.3 et Tableau 10). Ceci ne permet pas de conclure à une bonne performance générale des laboratoires dans cet essai.

2.5.2.1.4 Eau résiduaire – phase dissoute

Selon la substance HAP à analyser, 33 à 35 participants ont remis des résultats. Les résultats bruts (cf. Tableau 6) mettent en évidence une forte dispersion des résultats ($23\% < CV_R \text{ interlabo} < 128\%$). De nombreux participants sont éliminés par les tests statistiques. 17 participants sont éliminés pour le benzo [g,h,i] pérylène, 18 participants sont éliminés pour le benzo [a] pyrène et 20 participants sont éliminés pour le benzo [k] fluoranthène (cf. Tableau 11).

Les CV_R interlaboratoires après élimination des laboratoires aberrants sont généralement très élevés. Ils varient entre 34% (anthracène) et 92% (benzo [b] fluoranthène) (cf. Tableau 11). Il est intéressant de souligner que les CV_R interlaboratoires observés pour les HAP « matrice phase dissoute » de haut poids moléculaire (masse molaire > 250 g/mol) varient entre 62% et 92% (benzo [b] fluoranthène) pour des concentrations comprises entre 0,008 et 0,017 $\mu\text{g/l}$. Tandis que les CV_R interlaboratoires observés dans la matrice « Eau Alimentation » pour des concentrations voisines, voire identiques pour le benzo [b] fluoranthène, sont trois fois plus faibles, de l'ordre de 23%.

La méthode de dosage mise en œuvre pour le dosage des HAP dans ces deux types de matrices est identique, les concentrations sont du même ordre de grandeur pour le benzo [b] fluoranthène, et la matrice dosée est du même type (ce sont des matrices dépourvues de matières en suspension dans les 2 cas). La seule différence provient du pré traitement du matériau d'essai. En effet, une séparation a été effectuée sur l'eau résiduaire brute soit par filtration ou par centrifugation afin d'obtenir la fraction dissoute.

Cette forte dispersion interlaboratoires observée dans la matrice « Eau résiduaire brute – phase dissoute » indique qu'une action doit être menée dans chaque laboratoire pour valider et optimiser la méthode de séparation utilisée afin d'obtenir des CV_R du même ordre de grandeur que ceux observés dans la matrice « Eau Alimentation ». On peut également envisager que cette forte dispersion soit due aux comportements des HAP (équilibre d'adsorption et de désorption) différents dans chaque laboratoire face aux conditions de conservation, de filtration différents au sein des laboratoires (en particulier la température).

L'annexe 4 présente les graphiques de répartition des résultats bruts (moyenne et écart-type S_r) de chaque laboratoire pour chaque substance. Il met en évidence les mêmes conclusions que précédemment. Les participants remettent des résultats fortement dispersés quelle que soit la substance analysée. La répétabilité intra-laboratoire moyenne de l'ensemble des participants pour les 9 HAP est de 15%.

Certains laboratoires présentent une dispersion 2 fois plus importante que la répétabilité intralaboratoire moyenne (c'est à dire ont une **dispersion sur la répétabilité $CV_r > 30\%$** pour au minimum cinq HAP). L'ordre de classement des laboratoires cités ci-dessous prend en compte le nombre de substances HAP présentant un $CV_r > 30\%$. Le premier laboratoire listé est le laboratoire présentant une dispersion $> 30\%$ pour le plus grand nombre de substances HAP. Il s'agit du

- **laboratoire 29** (CV_r compris entre 91% et 139%, dispersion plus forte que celle obtenue lors de l'analyse de ces substances dans la solution reconstituée de concentration connue),
- **laboratoire 12** (CV_r compris entre 37% et 48%),
- **laboratoire 13** (CV_r compris entre 53% et 83%),
- **laboratoire 7** (CV_r compris entre 35% et 37%), et
- **laboratoire 1** (CV_r compris entre 50% et 65% selon la substance).

Il est intéressant de remarquer qu'un certain nombre de laboratoires (1, 12 et 13) ne présentant jusqu'alors aucune difficulté sur la dispersion intralaboratoire de leurs résultats, se retrouvent avec une dispersion intralaboratoire importante dans ce type de matrice « eau résiduaire – phase dissoute ». Leurs résultats étaient répétables sur une matrice identique (eau alimentation). Il semble que ces participants ne maîtrisent pas suffisamment la phase de séparation (filtration ou centrifugation).

Les mêmes conclusions ressortent du Tableau 17 (Z-scores pour le matériau d'essai « Eau résiduaire – phase dissoute »-HAP). 26% de participants se distinguent par des résultats trop éloignés des valeurs de référence (Z-scores > 3). Il s'agit des laboratoires : 1, 2, 3, 9, 11, 13, 17, 26, 29. Cependant, pour une matrice quasi identique « eau alimentation », seulement 11% de participants ont un Z-score > 3 . La méthode de séparation ne semble donc pas suffisamment maîtrisée par les participants. C'est en effet la seule phase de traitement non effectuée lors du dosage des HAP dans l'eau d'alimentation.

2.5.2.1.5 Eau résiduaire – phase particulaire (MES)

Selon la substance HAP à analyser, 32 à 34 participants ont remis des résultats. Les résultats bruts (cf. Tableau 7) montrent une très forte dispersion des résultats pour l'ensemble des substances ($167\% < CV_R < 254\%$). Après analyse statistique, le nombre de laboratoires reconnus aberrants (élimination par Test de Grubbs et Test de Cochran) est voisin du nombre de participants éliminés pour le matériau d'essai « Eau résiduaire Brute ». Il varie entre 4 participants éliminés pour l'anthracène et 8 participants éliminés pour l'acénaphène (cf. Tableau 12).

Les CV_R interlaboratoires observés, après élimination des résultats aberrants, lors de cet essai sont légèrement plus faibles ($43\% < CV_R < 50\%$) pour l'ensemble des substances, sauf pour l'acénaphène et le naphthalène, que ceux observés pour le matériau d'essai « Eau résiduaire Brute ». Ils varient entre 43% pour le fluoranthène et 81% pour le naphthalène. Les CV_R interlaboratoires des composés les plus volatils [acénaphène ($CV_R : 64\%$) et naphthalène ($CV_R : 81\%$)] sont environ deux fois plus élevés que ceux observés pour le matériau d'essai « Eau Résiduaire Brute » (cf. Tableau 12). Cela peut s'expliquer en partie par la volatilisation de ces substances lors de la préparation de l'échantillon (filtration) et par les faibles concentrations retrouvées dans la matrice particulaire (concentration naphthalène : 0,095 $\mu\text{g/l}$).

L'annexe 5 présente les graphiques de répartition des résultats bruts (moyenne et écart-type S_r) de chaque laboratoire pour chaque substance. Les participants remettent des résultats fortement dispersés quelle que soit la substance analysée. La répétabilité intra-laboratoire moyenne de l'ensemble des participants pour les 9 HAP est de 15%.

Certains participants présentent une dispersion 2 fois plus importante que la répétabilité intra-laboratoire moyenne (c'est à dire ayant une **dispersion sur la répétabilité $CV_r > 30\%$** pour au minimum six HAP). L'ordre de classement des laboratoires cités ci-dessous prend en compte le nombre de substances HAP présentant un $CV_r > 30\%$. Le premier laboratoire listé est le laboratoire présentant une dispersion $> 30\%$ pour le plus grand nombre de substances HAP. Il s'agit du :

- **laboratoire 4** (dispersion sur la répétabilité intra-laboratoire comprise entre 44% et 62%),
- **laboratoire 28** (CV_r compris entre 59% et 108%), et
- **laboratoire 29** (CV_r compris entre 75% et 156%).

Dans cette matrice, le nombre de participants rendant des résultats éloignés des valeurs de référence ($Z\text{-score} > 3$), pour au moins un des HAP testés, représente 8 participants (soit 23%). Il s'agit des laboratoires 8, 10, 14, 19, 28, 29, 31 et 34. Le laboratoire 29, quel que soit le type de matrice testé, remet toujours des résultats non répétables mais justes pour les matrices liquides n'ayant subi aucune séparation. Par contre, pour l'eau résiduaire (phase dissoute et phase particulaire), ses résultats sont éloignés des valeurs de référence ($Z\text{-score} > 3$). Une optimisation et une validation de sa méthode de séparation et de dosage s'avère nécessaire.

Des efforts d'optimisation et de validation sur la technique de séparation et sur la méthode de dosage des HAP dans une matrice « MES » doivent être engagés rapidement par les laboratoires, afin qu'ils puissent répondre correctement aux exigences de l'action de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau.

2.5.3 Influence des MES sur le dosage des HAP dans une eau résiduaire

L'objectif de l'essai HAP était de mettre en évidence les interférences causées par les matières en suspension lors du dosage des HAP en comparant les résultats obtenus pour cette famille sur l'eau résiduaire brute, aux résultats obtenus en effectuant l'analyse de ces composés sur la phase liquide (nommée ici dissoute) et la phase particulaire séparément (*après filtration de l'eau brute par exemple*). Pour cela un matériau d'essai a été confectionné à partir d'une eau résiduaire contenant une concentration en MES de 250 mg/l.

2.5.3.1 Comparaison des résultats sur l'eau résiduaire brute (sans séparation de phases) et sur l'eau résiduaire après séparation

Le Tableau 19 reprend les moyennes de référence pour chaque HAP issues du Tableau 10 (Valeurs de référence sur le matériau d'essai « Eau Résiduaire Brute »), du Tableau 11 (Valeurs de référence sur le matériau d'essai « Eau Résiduaire phase dissoute») et du Tableau 12 (Valeurs de référence sur le matériau d'essai « Eau Résiduaire phase particulaire»).

Les deux colonnes, au centre, du Tableau 19 présentent les moyennes obtenues en faisant la somme des moyennes des phases dissoute et particulaire pour chaque HAP, et la comparaison avec les moyennes obtenues par mesure directe sur eau résiduaire brute (Moyenne Somme des phases/ moyenne eau résiduaire brute en %).

Tableau 19 : Récapitulatif des moyennes de référence obtenues sur l'eau résiduaire brute pour la mesure des HAP

| Substances | Eau résiduaire brute | Somme totale des 2 phases | | Eau résiduaire phase dissoute | Eau résiduaire phase particulaire |
|------------------------|------------------------------|---------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| | Moyenne de référence en µg/l | Moyenne en µg/l | % somme / eau résiduaire brute | Moyenne de référence en µg/l | Moyenne de référence en µg/l |
| Acénaphthène | 0,788 | 0,738 | 93,6 | 0,498 | 0,240 |
| Anthracène | 0,788 | 0,923 | 117,1 | 0,203 | 0,720 |
| Benzo a pyrène | 0,752 | 1,10 | 146,3 | 0,008 | 1,09 |
| Benzo b fluoranthène | 0,905 | 1,26 | 138,7 | 0,017 | 1,24 |
| Benzo ghi pérylène | 0,708 | 0,998 | 140,9 | 0,010 | 0,988 |
| Benzo k fluoranthène | 0,743 | 1,09 | 146,0 | 0,009 | 1,08 |
| Fluoranthène | 1,01 | 1,34 | 132,6 | 0,112 | 1,23 |
| Indéno 1 2 3 cd pyrène | 0,693 | 0,997 | 143,8 | 0,010 | 0,987 |
| Naphtalène | 0,654 | 0,604 | 92,3 | 0,509 | 0,095 |

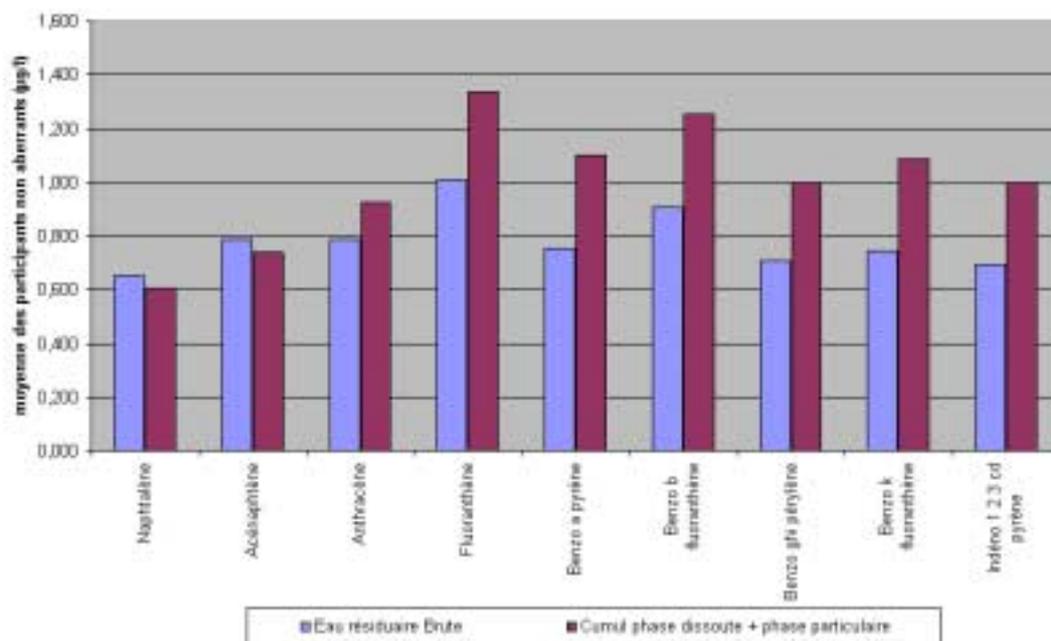


Figure 2 : Comparaison des résultats obtenus sur eau résiduaire brute et sur eau résiduaire ayant subi une séparation (concentration en MES : 250 mg/l)

La Figure 2 montre que la concentration moyenne en HAP exprimée en µg/l obtenue par mesure directe dans l'eau résiduaire brute ou en faisant la somme des deux phases est du même ordre de grandeur pour l'**acénaphthène** (93,6%) et le **naphtalène** (92,3%). La perte de 7% de ces substances assez volatiles est explicable sur ces espèces par la manipulation lors de la filtration.

Par contre, pour les autres substances, la moyenne obtenue pour l'eau résiduaire brute est **30 à 46 %** plus faible que celle obtenue par cumul des 2 phases. Ceci met en évidence les difficultés d'extraire en direct (sans séparation préalable) les HAP adsorbés sur les particules dans une matrice eau résiduaire brute contenant 250 mg/l de matières en suspension.

Ces constatations rejoignent les tendances mises en évidence lors de la présentation des premiers résultats sur l'essai HAP lors de la réunion technique, confirment les essais préliminaires réalisés à l'INERIS en début 2003 ainsi que les travaux de VEOLIA présentés par D. Benanou, lors de la réunion technique d'information du 25 novembre 2003⁸.

⁸ Compte rendu de la réunion technique d'information du 25 novembre 2003 référencé sous INERIS-DRC-CHEN-45702-LGr/04.0085.doc

2.5.3.2 Répartition des HAP dans les phases dissoutes et particulaires

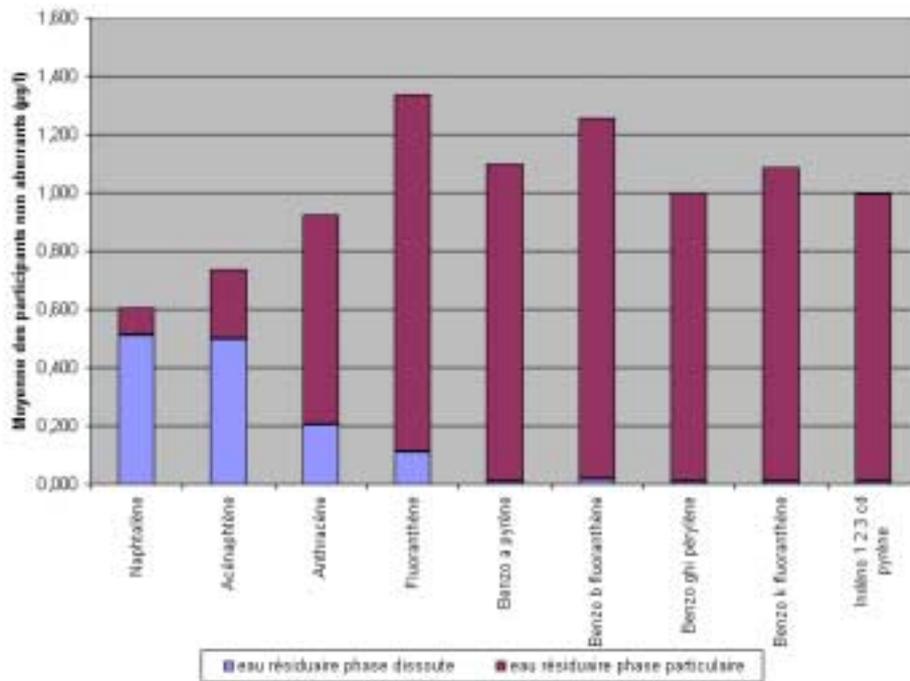


Figure 3: Répartition des HAP entre la phase dissoute et la phase particulaire d'une eau résiduaire contenant 250 mg/l de matières en suspension

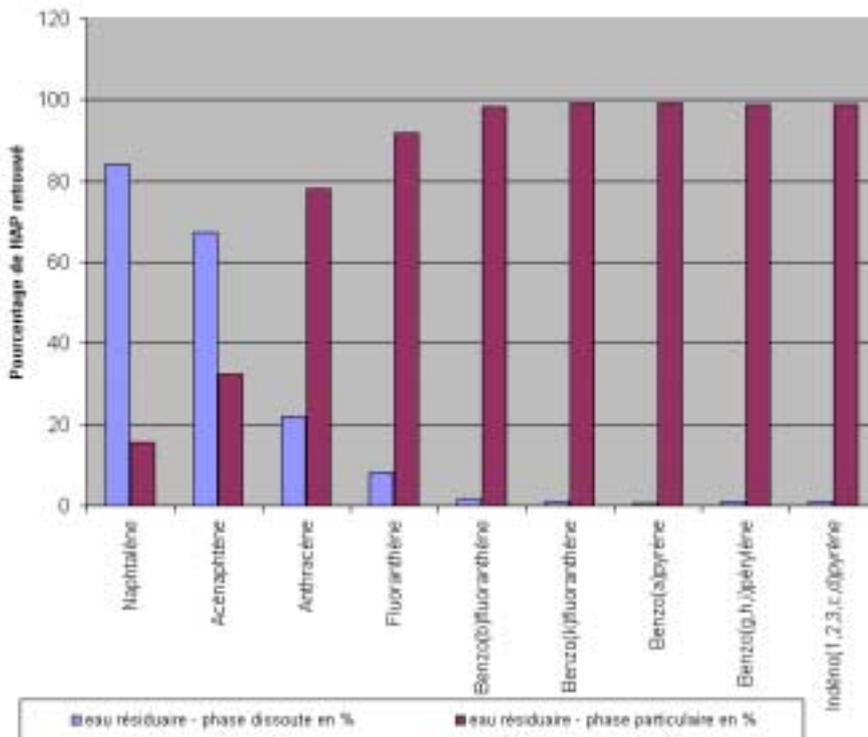


Figure 4 : Répartition en % des HAP entre la phase dissoute et la phase particulaire d'une eau résiduaire contenant 250 mg/l de matières en suspension

Les figures 3 et 4 montrent la répartition des HAP entre la phase dissoute et la phase particulaire (MES).

Il ressort de cet essai que :

- Les HAP de faible poids moléculaire (c'est à dire de masse molaire < 160 g/mol) sont retrouvés majoritairement dans la matrice eau (phase dissoute). Il s'agit des HAP suivants :
 - Le naphtalène retrouvé à 84% dans la phase dissoute
 - L'acénaphthène retrouvé à 67% dans la phase dissoute
- Les HAP de haut poids moléculaire (c'est à dire de masse molaire > 250 g/mol) s'adsorbent totalement sur la matrice solide (phase particulaire). Il s'agit des HAP suivants :
 - Le benzo [a] pyrène retrouvé à 99% dans la phase particulaire
 - Le benzo [b] fluoranthène retrouvé à 98% dans la phase particulaire
 - Le benzo [k] fluoranthène retrouvé à 99% dans la phase particulaire
 - Le benzo [g, h, i] pérylène retrouvé à 99% dans la phase particulaire
 - L'indéno [1,2,3-cd] pyrène retrouvé à 99% dans la phase particulaire

Du fait de leurs propriétés hydrophobes, la solubilité des HAP dans l'eau est très faible, ce qui explique la répartition des HAP qui se concentrent ou s'absorbent en majorité sur les matières en suspension lorsque celles-ci sont présentes dans les eaux (dans ce cas eau résiduaire contenant 250 mg/l de MES).

Cet essai interlaboratoires met clairement en évidence l'influence de la présence ou non de matières en suspension dans un échantillon d'eau sur la mesure des HAP. **Une séparation des matières en suspension avant dosage et une analyse des deux phases séparées sont donc indispensables pour ce type de substances organiques et hydrophobes afin d'obtenir des résultats fiables et représentatifs.**

2.6 CONCLUSIONS – RECOMMANDATIONS ESSAI HAP

▪ Méthodes

Nous avons constaté lors de l'exploitation des méthodes d'analyse que l'ensemble des participants pratiquaient en routine l'étalonnage externe sans prise en compte du rendement d'extraction. Ce mode d'étalonnage mis en œuvre peut expliquer en partie la forte variabilité interlaboratoire des résultats. Il serait judicieux de faire évoluer les normes sur le dosage des HAP afin que peu à peu la pratique de l'étalonnage externe avec prise en compte du rendement d'extraction (ou indication du rendement d'extraction) et de l'étalonnage interne se mette en place dans les laboratoires français.

Du fait de la diversité des méthodes d'analyse mises en œuvre (multitude de solvants utilisés, mode de détection varié, type de filtration différent, porosité des filtres variable d'un laboratoire à un autre, non prise en compte lors du dosage du rendement d'extraction dans la majorité des rendus des résultats), aucun effet méthode n'a pu être mis en évidence quelle que soit la matrice dosée.

- Performances des laboratoires

Quelques participants ne remettent pas de résultats pour l'ensemble des substances HAP proposées dans cet essai interlaboratoires. Nous espérons que le non rendu de résultats pour une substance donnée ne provient pas des laboratoires ayant été sélectionnés par les différents comités de pilotage régionaux dont leur objectif est de répondre à l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux.

Des difficultés ont été rencontrées au sein des laboratoires lors de l'analyse de la solution reconstituée de concentration connue. Elles sont dues à un manque de pratique, et au fait que ce type de matériau d'essai est rarement fourni lors de la participation à des essais d'aptitude. Ces difficultés se sont traduites par un mauvais rendu des résultats (erreur d'unité) et ont entraîné un retard pour la restitution des résultats définitifs.

Une forte dispersion interlaboratoires des résultats ($6\% < CV_R < 36\%$) et un pourcentage non négligeable de laboratoires remettant des résultats trop éloignés des valeurs de référence (30% des laboratoires ont un Z-score > 3 pour au moins une substance HAP) ont été mis en évidence pour la solution reconstituée de concentration connue. Pourtant, à ce niveau, l'exercice n'est pas entaché de la représentativité du prélèvement, ni des problèmes liés au pré traitement. C'est un exercice analytique très simple. Au vu de ces résultats, nous concluons à un manque de maîtrise de la méthode d'analyse par les laboratoires en question. Il importe donc d'accorder l'attention voulue à cette première étape. En effet, l'augmentation de la variabilité introduite dans les exercices suivant par la matrice réelle produira un écrasement du phénomène.

Les CV_R interlaboratoires observés pour les HAP de faible poids moléculaire (naphtalène et acénaphène) dans les matrices liquides (solution reconstituée de concentration connue, eau alimentation, eau résiduaire brute et eau résiduaire - phase dissoute) sont du même ordre de grandeur. Le CV_R pour l'acénaphène varie entre 18% et 39% et pour le naphtalène, il varie entre 36% et 49%. Par contre, dans la matrice « eau résiduaire – phase particulaire », les CV_R interlaboratoires sont 2 fois plus élevés (acénaphène 64% et naphtalène 80%).

Les CV_R interlaboratoires observés pour les HAP de haut poids moléculaire (masse molaire > 250 g/mol) dans la matrice « eau résiduaire - phase dissoute » sont 2, voire 3 fois plus élevés que ceux observés dans un type de matrice identique « eau alimentation ». Cette forte dispersion interlaboratoires observée dans la matrice « Eau résiduaire – phase dissoute » indique clairement qu'une action doit être menée dans chaque laboratoire pour valider et optimiser la méthode de séparation utilisée afin d'obtenir des CV_R du même ordre de grandeur que ceux observés dans la matrice « Eau Alimentation ».

Les participants montrant des difficultés sur la répétabilité de leurs résultats sont retrouvés régulièrement au cours de l'essai quel que soit le type de matrice. La difficulté ne réside pas dans le type de matrice mais résulte plutôt d'un problème d'optimisation de leur méthode.

Des efforts sur l'optimisation et de la validation des méthodes d'analyse et des méthodes de séparation doivent être engagés dans les laboratoires afin d'obtenir des résultats plus répétables et plus justes sur ce type de substances.

- Influence des MES

L'essai interlaboratoires HAP réalisé sur le matériau d'essai « eau résiduaire », contenant 250 mg/l de MES, montre clairement l'influence de la présence de matières en suspension dans un échantillon d'eau sur la mesure des HAP. Selon leur poids moléculaire, les HAP se dissolvent préférentiellement dans la phase aqueuse (HAP de faible poids moléculaire (< 160 g/mol)) ou s'adsorbent dans la phase particulaire (MES) (HAP de haut poids moléculaire (> 250 g/mol)). Une séparation des matières en suspension avant dosage et une analyse des deux phases séparées sont donc indispensables pour ce type de substances organiques et hydrophobes afin d'obtenir des résultats fiables et représentatifs.

3. ESSAI SUR LA FAMILLE DES COMPOSES ORGANO-HALOGENES VOLATILS (COHV)

3.1 CHOIX DES COHV

Le bilan² des essais d'aptitude réalisé en 2002 sur la famille des COHV a mis en évidence les conclusions suivantes :

- Les divers essais d'aptitude réalisés sur les COHV montrent que ces substances ont été relativement peu testées, voire jamais (1,2-dichloroéthane, le chlorure de méthylène et l'hexachlorobutadiène, substances faisant pourtant partie de la liste des 33 substances prioritaires).
- 17 COHV figurent dans le cahier des charges technique¹ et à ce jour, seulement 6 d'entre eux ont fait l'objet d'essais d'aptitude. Trois de ces substances semblent ne poser aucune difficulté particulière (CV_R interlaboratoires max de l'ordre de 35%).

Face à ces constatations, et aux résultats de l'enquête préliminaire (cf.1.1), l'INERIS a donc proposé d'organiser un essai portant sur 13 COHV sur des matrices différentes (solution reconstituée de concentration connue, eau d'alimentation et eau résiduaire).

Chaque matériau d'essai a été dopé par l'ensemble des COHV (cf. Tableau 20) à des concentrations différentes.

Tableau 20 : Liste des substances COHV à analyser

| | |
|------------------------|-------------------------------------|
| 1,2-dichloroéthane* | 1,2-dichloroéthylène (cis et trans) |
| chlorure de méthylène* | hexachloroéthane |
| hexachlorobutadiène* | 1,1,2,2-tétrachloroéthane |
| chloroforme* | tétrachloroéthylène |
| 1,1-dichloroéthane | 1,1,2-trichloroéthane |
| 1,1-dichloroéthylène | trichloroéthylène |

* Substance faisant partie de la liste des 33 substances prioritaires

3.2 PREPARATION DES MATERIAUX D'ESSAIS COHV

Les matériaux d'essai COHV, préparés les 29 et 30 septembre 2003, ont été expédiés le 30 septembre en enceinte réfrigérée par transporteur express. Trois types de matériaux d'essai étaient concernés :

- un matériau d'essai référencé **03/45699/1 - flacon A1** et **03/45699/1 - flacon A2**. Ce sont des solutions reconstituées de concentration connue. Ces deux matériaux d'essais sont identiques (issus de la même préparation) et sont constitués de l'ensemble des COHV listés dans le Tableau 20, dissoutes dans le solvant méthanol.

- un matériau d'essai référencé **03/45699/1 – flacon B1** et **03/45699/1 - flacon B2**. Ce sont deux matériaux d'essais identiques préparés à partir d'une eau d'alimentation ayant subi une dé-chloration par ajout de thiosulfate de sodium. Ces deux matériaux d'essais sont identiques et sont constitués de l'ensemble des COHV listés dans le Tableau 20.
- un matériau d'essai référencé **03/45699/1 – flacon C1** et **03/45699/1 - flacon C2**. Ce sont deux matériaux d'essais identiques préparés à partir d'une eau résiduaire de sortie de station d'épuration mixte et ayant subi une pré filtration et une dé-chloration par ajout de thiosulfate de sodium. Ces deux matériaux d'essais sont identiques et sont constitués de l'ensemble des COHV listés dans le Tableau 20.

3.3 RESULTATS DE L'ESSAI COHV

3.3.1 Suivi de l'homogénéité et de la stabilité

Les contrôles réalisés par l'INERIS visant à caractériser l'homogénéité et la stabilité des matériaux d'essai sont explicités dans le paragraphe 1.3. La stabilité a été suivie sur deux semaines.

La première condition sur le test F n'étant pas vérifiée pour toutes les substances, nous avons donc calculé de façon systématique les ratios Ss/S obtenus pour l'ensemble des substances. Lorsque l'on ne peut calculer Ss/S (cas dans lequel l'écart-type de répétabilité Sr est supérieur à l'écart-type global Sx), on compare alors Sx à S .

Tableau 21 : Résultats des tests d'homogénéité sur les COHV

| Substances COHV | Essai COHV | Essai COHV | Essai COHV |
|----------------------------|----------------------------------|------------------------------|----------------------------------|
| | Solution reconstituée | Eau alimentation | Eau résiduaire brute |
| | Valeur Ss/S ou Sx/S | Valeur Ss/S ou Sx/S | Valeur Ss/S ou Sx/S |
| 1,2-dichloroéthane | F test : non OK $Sx/S = 0,34$ | F test : OK $Ss/S = 0,1$ | F test : non OK $Sx/S = 0,03$ |
| chlorure de méthylène | F test : OK $Ss/S = 0,1$ | F test : OK $Ss/S = 0,2$ | F test : OK $Ss/S = 0,1$ |
| hexachlorobutadiène | F test : OK $Ss/S = 0,51$ | F test : OK $Ss/S = 0,08$ | F test : non OK $Ss/S = 2,92$ |
| chloroforme | F test : OK $Ss/S = 0,1$ | F test : OK $Ss/S = 0,32$ | F test : non OK $Sx/S = 0,11$ |
| 1,1-dichloroéthane | F test : non OK $Sx/S = 0,07$ | F test : OK $Ss/S = 0$ | F test : OK $Ss/S = 0$ |
| 1,1-dichloroéthylène | F test : non OK $Sx/S = 0,05$ | F test : OK $Ss/S = 0,1$ | F test : OK $Sx/S = 0,09$ |
| 1,2-dichloroéthylène cis | F test : non OK $Ss/S = 0,1$ | F test : OK $Ss/S = 0,2$ | F test : OK $Ss/S = 0,1$ |
| 1,2-dichloroéthylène trans | F test : OK $Sx/S = 0,08$ | F test : OK $Ss/S = 0,2$ | F test : OK $Ss/S = 0,1$ |
| hexachloroéthane | F test : non OK $Ss/S = 0,2$ | F test : OK $Ss/S = 0,02$ | F test : OK $Ss/S = 0,8$ |
| 1,1,2,2-tétrachloroéthane | F test : OK $Ss/S = 0,33$ | F test : OK $Ss/S = 0,7$ | F test : OK $Ss/S = 0,004$ |
| tétrachloroéthylène | F test : non OK $Sx/S = 0,03$ | F test : OK $Ss/S = 0,1$ | F test : OK $Ss/S = 0,6$ |
| 1,1,2-trichloroéthane | F test : OK $Ss/S = 0,02$ | F test : OK $Ss/S = 0,9$ | F test : OK $Ss/S = 0,2$ |
| trichloroéthylène | F test : OK $Ss/S = 0,1$ | F test : OK $Ss/S = 0,2$ | F test : non OK $Sx/S = 0,23$ |

Lorsque que l'une ou l'autre de ces conditions est satisfaisante, le matériau d'essai est jugé homogène pour la substance analysée. Au regard des résultats des déterminations analytiques ci-dessus, les matériaux d'essais présentent une dispersion d'échantillonnage (homogénéité) satisfaisante pour l'ensemble des substances COHV quelle que soit la matrice.

Seules deux substances [1,2-dichloroéthane (solution reconstituée de concentration connue) et hexachlorobutadiène (eau résiduaire)] sont jugées comme hétérogènes d'après les contrôles. L'hétérogénéité observée pour 1,2-dichloroéthane reste suffisamment réduite devant la source principale de variation qu'est l'erreur de mesure interlaboratoires, par contre pour l'hexachlorobutadiène il nous est impossible de conclure.

L'évolution de ces substances au cours du temps est la suivante:

- pour la solution reconstituée de concentration connue en COHV : variation généralement comprise entre -20% et $+20\%$. On note cependant une perte significative pour les 2 COHV suivants (hexachloroéthane -30% et hexachlorobutadiène -66%).
- pour le matériau d'essai préparé à partir d'eau alimentation : variation généralement comprise entre -4% et $+30\%$, sauf pour l'hexachlorobutadiène (perte significative de 42%)
- pour le matériau d'essai préparé à partir d'eau résiduaire : variation généralement comprise entre -26% et $+45\%$ pour la majorité des composés. On observe comme précédemment une perte significative pour l'hexachloroéthane (-69%) et l'hexachlorobutadiène (-83%).

Les précautions prises (flacons sertis, réfrigération des matériaux envoyés et stabilisation par ajout de thiosulfate de sodium) mettent d'autant plus en évidence des problèmes éventuels de dégradation de ces substances et la difficulté de les conserver dans le temps (perte de 69% de l'hexachloroéthane, et perte de 83% de l'hexachlorobutadiène sur 2 semaines dans la matrice eau résiduaire). Il est donc indispensable de les analyser le plus rapidement possible. Les normes en vigueur concernant l'analyse des COHV dans les eaux recommandent une analyse le plus tôt possible, de préférence dans les 48 heures, suivant l'envoi des matériaux d'essai. Pour les COHV, la réception des matériaux d'essai s'est déroulée dans les mêmes délais que pour les HAP (cf, page 14)

3.3.2 Moyenne et écart-type de répétabilité des laboratoires par substance

Pour chaque substance et chaque type de matrice, deux flacons distincts mais issus du même lot sont fournis à chaque participant et une double détermination est effectuée pour chacun d'entre eux.

La moyenne M et l'écart-type de répétabilité S_r est déterminé à partir de 4 résultats de mesure fournis par chaque laboratoire.

3.3.3 Moyennes et écart-types de reproductibilité sur l'ensemble de la population

Les tableaux 22 à 24, présentent les valeurs moyennes et les écart-types obtenus pour l'ensemble des résultats des laboratoires avant les traitements statistiques (cf 1.4).

Ces tableaux indiquent également le nombre de laboratoires ayant mesuré chaque substance ainsi que les valeurs de dopage lorsque celles-ci sont connues (solution reconstituée de concentration connue).

Le nombre de décimales demandé aux participants pour rapporter les données COHV est de 2.

Dans les tableaux ci-dessous, les moyennes et écart-types obtenus pour l'ensemble des résultats des laboratoires sont fournis avec trois chiffres significatifs (sauf pour la solution reconstituée de concentration connue).

Tableau 22 : Valeurs de dopage et résultats bruts obtenus pour le matériau d'essai « Solution reconstituée de concentration connue » - COHV

| Substances | Valeur de dopage en µg/l | Moyenne Population en µg/l | Ecart-type Population en µg/l | Nombre de labos avec mesures |
|----------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|--|---|
| 1,2-dichloroéthane | 72800 | 104929 | 130143 | 31 |
| Chlorure de méthylène | 38200 | 47842 | 53832 | 29 |
| hexachlorobutadiène | 125 | 279 | 1036 | 23 |
| chloroforme | 222 | 950 | 1186 | 31 |
| 1,1-dichloroéthane | 82250 | 87248 | 96316 | 28 |
| 1,1-dichloroéthylène | 9900 | 14061 | 21328 | 29 |
| 1,2-dichloroéthylène cis | 23500 | 32848 | 48616 | 27 |
| 1,2-dichloroéthylène trans | 40600 | 67453 | 123231 | 29 |
| hexachloroéthane | 38 | 349 | 1100 | 20 |
| 1,1,2,2-tétrachloroéthane | 44 | 668 | 1221 | 25 |
| tétrachloroéthylène | 181 | 416 | 308 | 31 |
| 1,1,2-trichloroéthane | 13000 | 18859 | 31286 | 28 |
| trichloroéthylène | 153 | 424 | 209 | 30 |

Tableau 23 : Résultats bruts obtenus pour le matériau d'essai « Eau Alimentation » - COHV

| Substances | Moyenne Population en µg/l | Ecart-type Population en µg/l | Nombre de labos avec mesures |
|----------------------------|---------------------------------------|--|---|
| 1,2-dichloroéthane | 123 | 142 | 32 |
| Chlorure de méthylène | 177 | 163 | 30 |
| Hexachlorobutadiène | 0,90 | 1,64 | 25 |
| Chloroforme | 6,02 | 6,44 | 32 |
| 1,1-dichloroéthane | 14,7 | 21,1 | 28 |
| 1,1-dichloroéthylène | 16,2 | 21,3 | 30 |
| 1,2-dichloroéthylène cis | 111 | 135 | 28 |
| 1,2-dichloroéthylène trans | 28,3 | 37,6 | 30 |
| Hexachloroéthane | 0,83 | 1,50 | 21 |
| 1,1,2,2-tétrachloroéthane | 8,35 | 14,05 | 26 |
| Tétrachloroéthylène | 0,64 | 0,92 | 32 |
| 1,1,2-trichloroéthane | 8,75 | 10,13 | 29 |
| Trichloroéthylène | 3,95 | 2,34 | 31 |

Tableau 24 : Résultats bruts pour le matériau d'essai « Eau résiduaire » - COHV

| Substances | Moyenne Population en µg/l | Ecart-type Population en µg/l | Nombre de labos avec mesures |
|----------------------------|---------------------------------------|--|---|
| 1,2-dichloroéthane | 195 | 134 | 32 |
| Chlorure de méthylène | 298 | 176 | 30 |
| Hexachlorobutadiène | 0,93 | 1,61 | 25 |
| Chloroforme | 10,2 | 6,2 | 32 |
| 1,1-dichloroéthane | 21,8 | 26,3 | 28 |
| 1,1-dichloroéthylène | 27,2 | 30,3 | 30 |
| 1,2-dichloroéthylène cis | 181 | 119 | 28 |
| 1,2-dichloroéthylène trans | 45,9 | 47,0 | 30 |
| Hexachloroéthane | 0,87 | 1,48 | 21 |
| 1,1,2,2-tétrachloroéthane | 15,6 | 17,9 | 26 |
| Tétrachloroéthylène | 0,76 | 0,50 | 32 |
| 1,1,2-trichloroéthane | 14,8 | 12,3 | 29 |
| Trichloroéthylène | 6,15 | 3,86 | 31 |

3.3.4 Moyennes et écart-types de référence

Les tableaux de 25 à 27, présentent les **valeurs de référence** calculées, pour chaque substance et chaque matrice étudiée, après traitement statistique des données brutes des laboratoires (cf 1.4).

Les valeurs de référence regroupent la moyenne (**X**), l'écart-type (**S**), le coefficient de variation de la reproductibilité (CV_R) ainsi que le nombre de résultats de laboratoires restant après élimination des valeurs aberrantes. Le CV_R est obtenu comme étant le rapport **S** et **X**, le tout en pourcentage.

Dans les tableaux ci-après, les moyennes et écart-types de référence sont fournis avec trois chiffres significatifs (sauf pour la solution reconstituée de concentration connue).

Tableau 25 : Valeurs statistiques après tests d'écart pour le matériau d'essai « Solution reconstituée de concentration connue » - COHV

| Substances | Valeur de dopage en µg/l | X de référence en µg/l | S de référence en µg/l | CV_R en % | Nombre de labos hors aberrants |
|----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|---|
| 1,2-dichloroéthane | 72800 | 71528 | 27307 | 38,2 | 27 |
| Chlorure de méthylène | 38200 | 34803 | 13543 | 38,9 | 24 |
| Hexachlorobutadiène | 124 | 29 | 32 | 111,4 | 17 |
| Chloroforme | 222 | 703 | 253 | 36,0 | 29 |
| 1,1-dichloroéthane | 82250 | 66194 | 25690 | 38,8 | 21 |
| 1,1-dichloroéthylène | 9900 | 8448 | 3090 | 36,6 | 25 |
| 1,2-dichloroéthylène cis | 23500 | 22023 | 10138 | 46,0 | 24 |
| 1,2-dichloroéthylène trans | 40600 | 37907 | 14939 | 39,4 | 22 |
| Hexachloroéthane | 38 | 75,6 | 51,4 | 68,0 | 16 |
| 1,1,2,2-tétrachloroéthane | 44 | 190 | 114 | 59,8 | 19 |
| Tétrachloroéthylène | 181 | 360 | 213 | 59,3 | 26 |
| 1,1,2-trichloroéthane | 13000 | 13321 | 3295 | 24,7 | 24 |
| Trichloroéthylène | 153 | 418 | 212 | 50,9 | 27 |

Tableau 26 : Valeurs statistiques après tests d'écart pour le matériau d'essai « Eau Alimentation » - COHV

| Substances | X de référence en µg/l | S de référence en µg/l | CV_R en % | Nombre de labos hors aberrants |
|----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|---|
| 1,2-dichloroéthane | 91,4 | 22,8 | 25,0 | 27 |
| Chlorure de méthylène | 148 | 62 | 41,6 | 28 |
| Hexachlorobutadiène | 0,14 | 0,16 | 115,4 | 14 |
| Chloroforme | 4,69 | 1,17 | 25,0 | 27 |
| 1,1-dichloroéthane | 8,26 | 2,87 | 34,8 | 22 |
| 1,1-dichloroéthylène | 9,32 | 3,82 | 41,0 | 22 |
| 1,2-dichloroéthylène cis | 84,5 | 30,3 | 35,9 | 26 |
| 1,2-dichloroéthylène trans | 17,4 | 6,8 | 39,3 | 26 |
| Hexachloroéthane | 0,29 | 0,36 | 125,2 | 17 |
| 1,1,2,2-tétrachloroéthane | 5,31 | 2,29 | 43,1 | 23 |
| Tétrachloroéthylène | 0,40 | 0,25 | 63,6 | 28 |
| 1,1,2-trichloroéthane | 6,93 | 2,64 | 38,1 | 27 |
| Trichloroéthylène | 3,78 | 2,17 | 57,5 | 30 |

Tableau 27 : Valeurs statistiques après tests d'écart pour le matériau d'essai « Eau Résiduaire » - COHV

| Substances | X de référence en µg/l | S de référence en µg/l | CV_R en % | Nombre de labos hors aberrants |
|----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|
| 1,2-dichloroéthane | 171 | 53 | 31,2 | 26 |
| Chlorure de méthylène | 262 | 94 | 35,8 | 28 |
| Hexachlorobutadiène | 0,19 | 0,15 | 79,1 | 13 |
| Chloroforme | 9,05 | 2,28 | 25,2 | 30 |
| 1,1-dichloroéthane | 14,7 | 5,0 | 34,0 | 24 |
| 1,1-dichloroéthylène | 17,7 | 6,2 | 35,3 | 25 |
| 1,2-dichloroéthylène cis | 159 | 58 | 36,4 | 26 |
| 1,2-dichloroéthylène trans | 31,2 | 11,8 | 37,8 | 27 |
| Hexachloroéthane | 0,33 | 0,34 | 102,7 | 17 |
| 1,1,2,2-tétrachloroéthane | 11,5 | 3,8 | 33,2 | 22 |
| Tétrachloroéthylène | 0,68 | 0,26 | 39,0 | 29 |
| 1,1,2-trichloroéthane | 12,1 | 4,4 | 36,4 | 25 |
| Trichloroéthylène | 5,80 | 3,68 | 63,4 | 29 |

3.4 EVALUATION DES RESULTATS DES LABORATOIRES : Z-SCORES

Les tableaux 28 à 30, présentent les valeurs de Z-scores par substance, par type de matrice étudiée et par participant. Les règles de marquage utilisées dans ces tableaux sont présentées dans le Tableau 13 (cf. §2.4 page 19).

Remarques : de légères différences pourront être observées lors d'un éventuel recalcul des Z-scores par les laboratoires, en effet les Z-scores fournis sont calculés en prenant toutes les décimales obtenues pour les valeurs de référence et les valeurs individuelles (alors que les données fournies aux laboratoires ne comportent que 3 chiffres significatifs).

Tableau 28 : Z - score pour le matériau d'essai « Solution reconstituée de concentration connue »

| N° Labo | Z-scores | | | | | | | | | | | | |
|---------|---------------------|-----------------------|----------------------|--------------|--------------------|-----------------------|---------------------------|-----------------------------|-------------------|----------------------------|----------------------|------------------------|--------------------|
| | 1,2-dichloro éthane | Chlorure de méthylène | Hexachloro butadiène | Chloro forme | 1,1-dichloroéthane | 1,1-dichloro éthylène | 1,2-dichloro éthylène cis | 1,2-dichloro éthylène trans | Hexachloro éthane | 1,1,2,2-tétrachloro éthane | tétrachloro éthylène | 1,1,2-trichloro éthane | Trichloro éthylène |
| 1 | 0,30 | 0,35 | -0,51 | 0,22 | 0,18 | -0,32 | -0,13 | -0,45 | -0,16 | 0,17 | -0,13 | 0,03 | -0,29 |
| 2 | -0,59 | 0,03 | -0,27 | -0,63 | -0,50 | -0,16 | -0,38 | -0,37 | NA | -0,87 | -0,13 | -1,02 | -0,20 |
| 3 | 0,41 | 0,32 | NA | 0,59 | -0,30 | -0,22 | 2,59 | -0,37 | NA | -0,03 | 0,14 | 0,46 | -0,32 |
| 4 | 0,44 | 0,69 | 2,24 | 0,51 | 0,54 | 0,41 | 0,18 | 0,71 | 0,15 | 2,73 | 0,09 | 0,46 | -0,13 |
| 5 | 0,97 | 0,04 | -0,42 | -0,56 | -0,76 | -0,49 | -0,70 | 0,09 | -0,43 | 0,00 | -0,28 | -0,66 | -0,55 |
| 6 | 0,24 | NA | NA | -0,02 | NA | NA | NA | NA | NA | NA | -0,19 | NA | -0,17 |
| 7 | 24,11 | 20,33 | 9,81 | 25,21 | 19,33 | 35,32 | 24,35 | 43,09 | 1,25 | 27,50 | 6,09 | 49,72 | ND |
| 8 | 0,13 | 0,72 | -0,39 | 0,34 | 0,87 | -0,39 | 0,24 | 0,80 | -0,51 | -0,66 | -0,59 | 0,83 | 0,43 |
| 9 | 0,46 | 0,03 | -0,22 | 1,15 | 0,75 | 0,61 | 0,35 | 0,47 | 1,41 | 0,34 | 0,96 | 0,08 | 0,46 |
| 10 | -0,23 | -0,29 | 0,24 | 0,70 | 1,23 | 0,46 | 1,04 | 11,68 | 1,24 | 0,35 | 0,90 | 1,13 | 0,04 |
| 11 | -1,63 | -2,37 | -0,78 | -1,72 | -1,55 | -1,58 | -1,41 | -1,47 | -0,97 | NA | -1,20 | -2,56 | -1,51 |
| 12 | 0,46 | 0,49 | -0,40 | 0,10 | -0,04 | 0,50 | -0,07 | 0,95 | NA | 0,24 | 0,11 | 1,23 | -0,91 |
| 13 | -2,62 | NA | NA | -2,77 | NA | NA | NA | NA | NA | NA | -1,69 | NA | -1,97 |
| 14 | 0,62 | 1,27 | 0,49 | 0,86 | 1,50 | 11,58 | 0,66 | 0,58 | 2,59 | 1,17 | 1,95 | 0,09 | 0,81 |
| 15 | -0,12 | -1,59 | 156,12 | 5,13 | 0,31 | 4,83 | 2,56 | -1,93 | 95,82 | 42,38 | 0,66 | 0,23 | 0,49 |
| 16 | 0,47 | 0,68 | -0,02 | 0,45 | 0,60 | 0,09 | -0,08 | 0,68 | -0,29 | 0,44 | -0,14 | 0,61 | -0,24 |
| 17 | 0,43 | 1,05 | -0,28 | -0,78 | 0,86 | 0,68 | NA | 0,71 | -0,03 | -0,47 | -0,59 | -1,79 | -0,80 |
| 18 | 1,12 | 5,24 | NA | 1,05 | 1,03 | 0,94 | 3,44 | -0,64 | NA | 1,02 | 1,03 | 0,71 | 0,11 |
| 19 | NA | NA | NA | NA | NA | NA | NA | NA | NA | NA | NA | NA | NA |
| 20 | 0,27 | 1,26 | NA | -0,02 | 1,80 | 0,93 | 0,27 | 1,66 | NA | 5,00 | 0,48 | 0,98 | 0,08 |
| 21 | 0,45 | 0,67 | 1,36 | 0,42 | 0,72 | 0,28 | -0,44 | -0,06 | 0,16 | -0,11 | 0,61 | 1,06 | 0,51 |
| 22 | -2,62 | -2,57 | -0,90 | -2,78 | -2,57 | -2,73 | -2,17 | -2,53 | -1,47 | -1,67 | -1,69 | -4,04 | -1,96 |
| 24 | 0,32 | -0,25 | 2,24 | 0,18 | 0,27 | 0,06 | 0,11 | 0,34 | 0,47 | NA | -0,36 | 0,24 | 0,06 |
| 25 | 0,10 | -0,55 | -0,87 | 0,15 | 0,55 | -0,14 | 0,02 | 0,61 | -1,45 | -1,66 | 0,01 | -0,33 | 1,93 |
| 26 | 0,36 | 0,90 | -0,40 | 0,04 | 0,64 | 2,63 | 0,49 | 1,00 | 0,16 | -0,55 | -0,58 | -1,10 | 0,31 |
| 27 | -0,28 | 0,21 | ND | 0,62 | 0,21 | -0,22 | -0,27 | 0,23 | ND | ND | -0,66 | -0,49 | 0,09 |
| 30 | -0,66 | -0,46 | NA | -0,18 | -0,90 | -0,14 | -0,41 | -0,10 | NA | -0,07 | -0,05 | -1,22 | -0,29 |
| 31 | 2,73 | 2,33 | NA | 1,29 | NA | 1,48 | NA | 1,90 | NA | NA | 1,28 | NA | 1,40 |
| 32 | 10,63 | -0,09 | -0,58 | 0,19 | -0,83 | -0,65 | -0,04 | 0,00 | NA | -0,75 | -0,03 | 1,19 | 0,86 |
| 33 | -0,23 | -0,40 | -0,53 | -0,26 | -0,62 | -0,48 | -0,41 | 0,27 | -0,14 | -0,18 | -0,46 | -0,25 | -0,42 |
| 34 | -0,22 | 0,14 | 14,80 | 1,11 | 0,32 | 0,39 | -0,05 | 0,22 | 8,26 | 7,14 | 3,00 | 0,21 | 2,74 |
| 35 | 2,08 | -0,26 | -0,12 | -0,23 | -0,68 | -1,02 | -0,91 | -0,72 | 0,51 | 23,96 | -0,31 | 1,25 | 0,34 |

Tableau 29 : Z - score pour le matériau d'essai « Eau Alimentation »

| N° Labo | Z-scores | | | | | | | | | | | | |
|---------|---------------------|-----------------------|----------------------|--------------|---------------------|-----------------------|---------------------------|-----------------------------|-------------------|----------------------------|----------------------|------------------------|--------------------|
| | 1,2-dichloro éthane | Chlorure de méthylène | Hexachloro butadiène | Chloro forme | 1,1-dichloro éthane | 1,1-dichloro éthylène | 1,2-dichloro éthylène cis | 1,2-dichloro éthylène trans | Hexachloro éthane | 1,1,2,2-tétrachloro éthane | Tétrachloro éthylène | 1,1,2-trichloro éthane | Trichloro éthylène |
| 1 | -0,19 | -0,31 | -0,63 | -0,13 | -0,47 | -0,83 | 0,04 | -0,62 | -0,62 | -1,28 | -0,52 | -0,23 | 0,88 |
| 2 | -1,08 | -0,32 | -0,42 | 0,03 | -0,56 | 0,27 | -0,50 | -0,41 | NA | 0,46 | 0,82 | -0,35 | -0,96 |
| 3 | -0,14 | -0,42 | NA | -0,14 | 0,14 | 0,39 | -0,46 | 0,02 | NA | -0,61 | 0,20 | 0,05 | 0,21 |
| 4 | 0,59 | 0,14 | 31,15 | 0,26 | -0,29 | -0,26 | 0,42 | -0,39 | 2,00 | -0,13 | 2,36 | 0,01 | 0,73 |
| 5 | 0,25 | 0,10 | -0,23 | -0,46 | 0,22 | -0,28 | -0,05 | -0,59 | -0,52 | 0,22 | -0,35 | -0,43 | -0,92 |
| 6 | 3,04 | NA | NA | 3,54 | NA | NA | NA | NA | NA | NA | 8,56 | NA | 2,44 |
| 7 | 34,48 | 13,44 | 7,70 | 30,54 | 17,70 | 23,07 | 22,93 | 26,26 | -0,43 | 30,76 | 2,97 | 20,03 | ND |
| 8 | 0,27 | 0,88 | 2,33 | 1,52 | 2,00 | 2,68 | 1,74 | 2,39 | 2,00 | 0,73 | 0,95 | 2,72 | 0,43 |
| 9 | 0,46 | -0,39 | -0,39 | 0,35 | -0,37 | 0,57 | 0,37 | 2,39 | -0,48 | 0,10 | -0,38 | -0,18 | -0,78 |
| 10 | -0,31 | -1,15 | -0,16 | 0,43 | 6,01 | -0,05 | 1,66 | 8,62 | -0,30 | -1,48 | -1,18 | 2,06 | -0,10 |
| 11 | -2,50 | -2,25 | -0,67 | -2,51 | -1,95 | -1,52 | -1,67 | -1,76 | -0,69 | -1,88 | -1,16 | -1,66 | -1,14 |
| 12 | 0,82 | -0,08 | -0,31 | 0,22 | 0,61 | -0,03 | 0,11 | -0,30 | NA | 0,90 | -0,45 | -0,05 | -1,07 |
| 13 | 0,96 | NA | NA | 0,31 | NA | NA | NA | NA | NA | NA | -0,83 | NA | -0,88 |
| 14 | 1,08 | 0,51 | 0,19 | 1,79 | 0,49 | 2,99 | 1,23 | 0,51 | -0,18 | 0,63 | 0,51 | 0,32 | -0,54 |
| 15 | -0,47 | -1,97 | 15,14 | -0,58 | -0,27 | 20,16 | -2,25 | -1,03 | 6,20 | 0,09 | 0,40 | 0,00 | 0,94 |
| 16 | 0,94 | 0,22 | -0,31 | 0,52 | 2,59 | 0,01 | 0,53 | 0,05 | -0,55 | 0,88 | -0,27 | 0,49 | -0,95 |
| 17 | 5,75 | 0,52 | -0,26 | -1,39 | 34,75 | 1,84 | NA | 1,36 | -0,62 | -0,62 | -0,77 | -0,93 | -0,94 |
| 18 | 1,37 | 2,47 | NA | 0,72 | 0,06 | 4,50 | -2,15 | 13,00 | NA | 0,95 | 2,36 | 0,00 | -1,02 |
| 19 | -2,36 | -1,00 | NA | -1,51 | -0,39 | -0,03 | -1,24 | 0,31 | NA | NA | -0,02 | -1,58 | 0,05 |
| 20 | 0,29 | 0,70 | 0,53 | -0,62 | 1,42 | 0,85 | 0,69 | 0,83 | NA | -1,59 | 0,28 | 0,35 | 0,99 |
| 21 | 0,63 | 0,65 | 31,15 | 1,30 | 4,09 | 1,36 | -0,05 | 0,08 | 13,19 | -0,84 | 2,36 | 0,61 | 0,76 |
| 22 | 0,36 | 0,67 | -0,40 | -0,83 | -0,68 | -0,40 | -0,17 | -0,63 | -0,30 | -1,15 | -0,76 | -0,40 | -0,04 |
| 24 | 0,68 | 0,45 | -0,23 | 0,56 | -0,16 | -0,16 | 0,75 | -0,19 | -0,52 | NA | -0,37 | 0,84 | 1,09 |
| 25 | 0,76 | -0,55 | 5,54 | 0,52 | 0,05 | -0,20 | 0,79 | -0,46 | 2,00 | NA | -0,53 | 0,00 | 1,25 |
| 26 | 0,24 | -0,41 | -0,48 | -1,04 | -0,04 | 0,73 | 0,85 | -0,34 | -0,65 | 0,07 | -0,96 | -2,14 | 0,88 |
| 27 | 0,00 | -0,03 | 31,15 | 0,47 | 0,12 | 0,35 | 0,60 | -0,01 | 13,19 | 0,58 | 18,11 | 0,15 | 0,09 |
| 30 | -0,30 | -0,47 | NA | -0,16 | -1,21 | -1,30 | -0,26 | -0,69 | NA | 0,29 | -0,65 | -0,30 | -0,95 |
| 31 | 0,54 | 2,28 | NA | 2,47 | NA | 1,93 | NA | 1,58 | NA | NA | 0,99 | NA | 0,36 |
| 32 | -0,09 | 0,46 | -0,23 | 0,42 | -0,19 | -0,50 | 1,38 | 0,20 | NA | 1,60 | -0,23 | 0,82 | 2,92 |
| 33 | -0,40 | -0,29 | -0,55 | -0,42 | -1,07 | -1,09 | -0,29 | -0,43 | -0,63 | -0,23 | -0,70 | -0,61 | -1,19 |
| 34 | 1,02 | 0,56 | 2,33 | 0,45 | 0,05 | -0,21 | 0,27 | -0,38 | 0,60 | 1,71 | 0,40 | -0,13 | -0,98 |
| 35 | -2,08 | -0,30 | -0,03 | -0,43 | NA | -0,99 | -0,69 | -1,18 | -0,59 | 4,43 | -0,50 | 0,60 | 0,89 |

Tableau 30 : Z - score pour le matériau d'essai « Eau Résiduaire »

| N° Labo | Z-scores | | | | | | | | | | | | |
|---------|---------------------|-----------------------|----------------------|--------------|--------------------|-----------------------|---------------------------|-----------------------------|------------------|--------------------------|----------------------|------------------------|--------------------|
| | 1,2-dichloro éthane | Chlorure de méthylène | Hexachloro butadiène | Chloro forme | 1,1-dichloroéthane | 1,1-dichloro éthylène | 1,2-dichloro éthylène cis | 1,2-dichloro éthylène trans | Hexachloroéthane | 1,1,2-tétrachloro éthane | Tétrachloro éthylène | 1,1,2-trichloro éthane | Trichloro éthylène |
| 1 | -0,21 | -0,24 | -0,94 | -0,41 | -0,51 | -1,14 | -0,15 | -0,81 | -0,66 | -1,58 | -0,84 | -0,34 | 0,78 |
| 2 | -0,04 | 0,14 | 0,08 | 0,01 | -0,72 | -0,66 | -0,19 | -0,82 | NA | 0,71 | 0,96 | -0,85 | -0,70 |
| 3 | 0,08 | 0,12 | NA | 0,45 | 0,51 | 0,62 | -0,11 | 0,33 | NA | 0,80 | 1,42 | 0,48 | 0,43 |
| 4 | 0,29 | 0,22 | 32,66 | -0,03 | -0,20 | -0,26 | 0,29 | -0,33 | 1,97 | 0,30 | 1,23 | 0,15 | 0,64 |
| 5 | -0,33 | 0,43 | -0,59 | -0,14 | -0,18 | 0,01 | 0,20 | -0,50 | -0,68 | 0,02 | -0,18 | -0,39 | -0,86 |
| 6 | 1,40 | NA | NA | 1,95 | NA | NA | NA | NA | NA | NA | 8,91 | NA | 2,21 |
| 7 | 13,26 | 8,37 | 4,01 | 14,14 | 9,25 | 10,98 | 9,57 | 13,58 | -0,77 | 23,42 | 0,25 | 13,99 | ND |
| 8 | 0,26 | 1,23 | 2,13 | 1,14 | 2,70 | 2,95 | 1,54 | 2,65 | 1,97 | 0,27 | 1,89 | 2,90 | -0,20 |
| 9 | 0,53 | -0,08 | -0,09 | 0,60 | 0,09 | 0,52 | 0,79 | 1,80 | -0,07 | -0,09 | 0,09 | 0,29 | -0,55 |
| 10 | -0,29 | -1,16 | -0,01 | 2,29 | 4,31 | -0,25 | 1,28 | 9,23 | -0,30 | -0,35 | -0,88 | 1,71 | -0,22 |
| 11 | -1,98 | -2,61 | -0,99 | -2,60 | -1,98 | -1,84 | -1,68 | -1,83 | -0,80 | -2,19 | -1,88 | -1,73 | -0,99 |
| 12 | -0,16 | -0,20 | -0,28 | -0,30 | -0,94 | -0,13 | 0,19 | -0,32 | NA | 0,82 | -0,15 | 0,82 | -1,03 |
| 13 | 0,58 | NA | NA | 0,29 | NA | NA | NA | NA | NA | NA | -0,09 | NA | -0,65 |
| 14 | 0,59 | 1,02 | 1,21 | 1,38 | 0,75 | 3,66 | 1,25 | 0,64 | 0,07 | 0,34 | 1,95 | 0,50 | -0,50 |
| 15 | -0,43 | -1,76 | 15,70 | -0,85 | -0,38 | 23,75 | -2,27 | -1,27 | 6,39 | 3,07 | -0,67 | 0,21 | 0,70 |
| 16 | 0,67 | 0,36 | -0,11 | 0,32 | 1,73 | -0,23 | 0,46 | 0,04 | -0,58 | 0,80 | -0,25 | 0,64 | -0,84 |
| 17 | 2,15 | -0,10 | -0,06 | -1,48 | 26,16 | 1,79 | NA | 0,98 | -0,59 | -0,93 | -1,11 | -0,90 | -0,74 |
| 18 | 0,97 | 3,14 | NA | 0,69 | 0,37 | 5,18 | -2,11 | 14,49 | NA | 0,80 | 1,72 | 0,10 | -0,82 |
| 19 | -1,64 | -1,27 | NA | -1,83 | -0,99 | -0,41 | -1,23 | 0,54 | NA | NA | 0,09 | -1,47 | -0,04 |
| 20 | 0,16 | 0,89 | 0,08 | -0,90 | 1,47 | 0,60 | 0,54 | 0,77 | NA | 0,89 | 0,74 | 0,59 | 0,82 |
| 21 | 0,36 | -0,51 | 32,66 | 0,29 | 0,05 | 0,33 | -0,52 | -0,61 | 13,76 | 0,86 | 1,23 | 0,25 | -0,40 |
| 22 | 0,48 | 1,34 | -0,33 | 0,03 | -0,04 | 0,57 | 0,33 | 0,24 | -0,22 | -0,02 | -0,63 | 0,19 | -0,27 |
| 24 | 0,61 | 0,80 | -0,09 | 0,66 | 0,27 | -0,10 | 0,80 | 0,07 | -0,49 | NA | -0,21 | 1,83 | 1,63 |
| 25 | 0,48 | -0,46 | 5,52 | 0,34 | 0,19 | -0,17 | 0,30 | -0,48 | 1,97 | NA | -0,78 | 0,32 | 1,46 |
| 26 | -0,05 | -0,18 | -0,35 | -0,99 | 0,51 | 1,07 | 0,60 | -0,10 | -0,68 | -0,28 | -1,33 | -2,27 | 1,24 |
| 27 | 0,08 | 0,21 | 32,66 | 0,61 | 0,27 | 0,37 | 0,61 | 0,12 | 13,76 | 0,79 | -0,57 | 0,45 | 0,02 |
| 30 | -0,51 | -0,67 | NA | -0,86 | -1,01 | -0,85 | -0,55 | -0,66 | NA | 0,06 | -0,76 | -0,42 | -0,92 |
| 31 | 0,43 | 2,50 | NA | 1,56 | NA | 1,98 | NA | 1,71 | NA | NA | 2,23 | NA | 0,28 |
| 32 | -0,44 | 0,45 | 0,09 | 0,95 | -0,53 | 0,00 | 1,47 | 0,05 | NA | 0,41 | -0,21 | -0,10 | 3,06 |
| 33 | -0,22 | -0,34 | -0,62 | -0,12 | -1,02 | -1,06 | 0,01 | -0,13 | -0,63 | -0,10 | -0,70 | -0,28 | -1,02 |
| 34 | 0,69 | 0,33 | 2,13 | -0,03 | -0,24 | -0,35 | 0,50 | -0,61 | 0,50 | 2,11 | -0,67 | 0,14 | -0,76 |
| 35 | -3,02 | -0,44 | 2,23 | -0,73 | NA | -1,36 | -1,09 | -1,47 | -0,41 | -2,65 | -0,55 | 0,86 | 1,16 |

3.5 DISCUSSION SUR LE RENDU DES RESULTATS

3.5.1 Méthodes mises en œuvre par les participants

3.5.1.1 Méthodes pour la matrice « Eau »

Dans la matrice liquide « solution reconstituée de concentration connue », « eau alimentation » et « eau résiduaire », l'utilisation d'une norme prédomine pour le dosage des COHV. Il s'agit de la norme **NF EN ISO 10301** (Dosage des hydrocarbures halogénés hautement volatils dans les eaux) mise en œuvre par **25 participants**.

Cette norme **NF EN ISO 10301** se divise en 3 parties. La section 1 présente les 2 méthodes de dosage pour les hydrocarbures halogénés hautement volatils pouvant être mise en œuvre dans les laboratoires. Il s'agit de la méthode NF EN ISO 10301 (section 2) et de la méthode NF EN ISO 10301 (section 3). Elles sont décrites ci-dessous :

- **NF EN ISO 10301 section 2** (Extraction liquide/liquide et analyse par chromatographie en phase gazeuse) mise en œuvre par **3 laboratoires**.

Or au vu du procédé d'extraction utilisé par ces 3 laboratoires (espace de tête), ces 3 laboratoires devraient être comptabilisés dans la **NF EN ISO 10301 section 3**.

- **NF EN ISO 10301 section 3** (Espace de tête statique et analyse par chromatographie en phase gazeuse) mise en œuvre par **22 laboratoires**
- Les 7 autres participants mettent en œuvre des méthodes internes ou la norme EPA 524-2 (Dosage des COV par Purge and Trap / colonne capillaire / GC/MS).

La méthode de détection la plus répandue est la GC/ECD, 17 participants utilisent ce mode de détection. L'autre mode de détection mis en œuvre est la GC/MS, 11 participants utilisent ce type de détection.

Le principal procédé d'extraction mis en œuvre par 27 participants (soit 84% des laboratoires) est l'extraction par espace de tête. Les autres procédés d'extraction mis en œuvre sont :

- Le Purge and Trap utilisé par **3 laboratoires**
- La SPME utilisée par **2 laboratoires**

Le mode d'étalonnage couramment pratiqué dans les laboratoires est **l'étalonnage externe en effectuant toute la procédure d'extraction** (c'est-à-dire étalonnage de la procédure d'extraction à l'aide d'un étalon externe (échantillons d'eau dopés et extraits)).

La répartition du mode d'étalonnage dans les laboratoires participant à cet essai est la suivante :

- étalonnage externe en effectuant toute la procédure de préparation → **20 laboratoires**
- étalonnage interne → **7 laboratoires**
- étalonnage externe sans effectuer la procédure de préparation → **5 laboratoires**

3.5.1.2 Discussion

Il est intéressant de préciser que même si la majorité des participants mettent en œuvre l'extraction par espace de tête, les modalités d'extraction par cette technique varient considérablement d'un laboratoire à un autre. La température du four varie entre 40°C et 90°C et la durée de thermostabilisation est comprise entre 11,5 minutes et 14 heures selon les laboratoires. Les multiples conditions d'extraction mises en œuvre peuvent expliquer en partie les variations observées sur le rendu des résultats pour les COHV de haut poids moléculaire (> 160 g/mol) caractérisés par des points d'ébullition élevés (> 120°C). Il s'agit des COHV suivants :

- tétrachloroéthylène (masse molaire : 165,83 g/mol et P.éb : 121,2°C)
- 1,1,2,2 tétrachloroéthane (masse molaire : 167,85 g/mol et P.éb : 145,1°C)
- hexachloroéthane (masse molaire : 236,74 g/mol et P.éb : 184,6°C)
- hexachlorobutadiène (masse molaire : 260,78 g/mol et P.éb : 221,0°C)

De plus, nous constatons que la méthode **NF EN ISO 10301** section 2 (Extraction liquide/liquide et analyse par chromatographie en phase gazeuse) n'est pas pratiquée pour l'analyse de l'hexachloroéthane et l'hexachlorobutadiène. Pourtant, c'est une extraction liquide/liquide qui est préconisée pour le dosage de ces deux substances et non l'extraction en « espace de tête ». Cette méthode n'a été mise en œuvre par aucun participant, probablement parce qu'elle exigeait de reprendre l'analyse au départ pour 2 substances sur 13 recherchées.

3.5.2 Interprétation des résultats

L'interprétation des résultats est réalisée à partir des tableaux « Résultats bruts obtenus pour chaque matériau d'essai », des tableaux « Valeurs statistiques après tests d'écart sur chaque matériau d'essai » et des courbes de répartition présentées en annexe 6 à 8. Ces courbes présentent pour chaque substance la moyenne et l'écart-type des résultats de chaque participant. Chaque courbe est bornée en abscisse par les **valeurs de référence** calculées, et présentées ci-dessus dans les tableaux 25 à 27. La borne inférieure est fournie par la valeur de référence de la moyenne moins 3 fois écart-type de référence, tandis que la borne supérieure est obtenue par la valeur de référence de la moyenne plus 3 fois écart-type de référence.

Chaque participant est représenté en ordonnée à l'aide de son code confidentiel. Pour chaque participant la méthode de dosage mise en œuvre est précisée, ainsi que la date d'extraction des échantillons.

Pour chaque matrice analysée, et pour chaque substance, une représentation graphique est réalisée en annexe de ce document.

L'annexe 6 représente graphiquement la dispersion de chaque résultat des laboratoires pour les 13 COHV analysés dans la solution reconstituée de concentration connue.

L'annexe 7 représente graphiquement la dispersion de chaque résultat des laboratoires pour les 13 COHV analysés dans la matrice « eau alimentation ».

L'annexe 8 représente graphiquement la dispersion de chaque résultat des laboratoires pour les 13 COHV analysés dans la matrice « eau résiduaire ».

3.5.2.1.1 Solution reconstituée de concentration connue

Selon la substance COHV à analyser, 20 à 31 participants ont remis des résultats. Les résultats bruts (cf. Tableau 22) mettent en évidence une forte dispersion des résultats : CV_R interlaboratoires compris entre 49% (trichloroéthylène) et 372% (hexachlorobutadiène). Après analyse statistique, le nombre de laboratoires reconnus aberrants (élimination par Test de Grubbs et Test de Cochran) varie entre 2 participants éliminés pour l'analyse du chloroforme et 7 participants éliminés pour l'analyse du 1,1 dichloroéthane et du 1,2 dichloroéthylène trans (cf. Tableau 25).

Les valeurs de dopage sont retrouvées au minimum à 80% par l'ensemble des participants non aberrants pour les COHV caractérisés par un point d'ébullition inférieur à 90°C. Il s'agit du 1,2 dichloroéthane, du chlorure de méthylène, du 1,1 dichloroéthane, du 1,1 dichloroéthylène, du 1,2 dichloroéthylène cis, du 1,2 dichloroéthylène trans et du 1,1,2 trichloroéthane. Pour les 6 autres COHV, l'ensemble des participants non aberrants remettent des résultats au minimum 200 fois plus forts que les valeurs de dopages réalisées.

Les coefficients de variation de la reproductibilité (CV_R interlaboratoires) observés, après élimination des résultats aberrants, lors de cet essai sont compris entre 25% (1,1,2 trichloroéthane) et 111% (hexachlorobutadiène) (cf. Tableau 25). La forte variation de la reproductibilité (CV_R interlaboratoires) pour l'hexachlorobutadiène peut s'expliquer par le peu de tests d'aptitude réalisés sur cette substance, mais également par l'utilisation d'une méthode moins adaptée que celle préconisée par la norme NF EN ISO 10301 (section 2). Ceci s'est traduit par la remise de résultats sous forme d'un seuil de quantification, rendant le traitement statistique plus difficile à effectuer.

L'annexe 6 présente les graphiques de répartition des résultats bruts (moyenne et écart-type S_r) de chaque laboratoire pour chaque substance. La moyenne et l'écart-type sont calculés à partir des 4 réplicats fournis par le laboratoire. Chaque participant est identifié sur l'axe des ordonnées par son code confidentiel.

Ces graphes mettent en évidence une forte dispersion intra-laboratoire (CV_r) des résultats pour chaque participant et chaque substance. La répétabilité intra-laboratoire moyenne de l'ensemble des participants pour les 13 COHV est de 8%. A noter toutefois que cette dispersion est biaisée car la majorité des participants ont rendu des résultats inférieurs à un seuil (d'où dispersion sur la répétabilité nulle pour cette population).

Certains participants présentent une dispersion 2 fois plus importante que la répétabilité intra-laboratoire moyenne sur au moins 3 substances COHV (c'est à dire ont une **dispersion moyenne sur la répétabilité CV_r intra-laboratoire > 16%**). L'ordre de classement des laboratoires ci-dessous prend en compte le nombre de substances COHV présentant un $CV_r > 16%$. Le premier laboratoire listé est le laboratoire présentant une dispersion > 16% pour le plus grand nombre de substances COHV. Il s'agit particulièrement du :

- **laboratoire 10** (dispersion sur la répétabilité (CV_r intra-laboratoire) selon la substance comprise entre 14% et 38%),
- **laboratoire 18** (CV_r intra-laboratoire selon la substance compris entre 20% et 41%),
- **laboratoire 5** (CV_r intra-laboratoire selon la substance compris entre 15% et 19%),
- **laboratoire 6** (CV_r intra-laboratoire selon la substance compris entre 17% et 42%),
- **laboratoire 1** (CV_r intra-laboratoire selon la substance compris entre 16% et 58%),
- **laboratoire 3** (CV_r intra-laboratoire selon la substance compris entre 14% et 29%).

Il est à souligner que cette liste n'est pas exhaustive, elle ne met pas en évidence un problème de répétabilité isolé pour un participant sur une substance bien précise, mais seulement un problème de répétabilité généralisé pour un ensemble de substances COHV dans cette matrice constituant un cas très simple. Ces 6 laboratoires présentent, dans une matrice simple, des résultats peu répétables pour l'ensemble des COHV testés. Ils risquent de rencontrer les mêmes difficultés sur des matrices plus complexes.

Le Tableau 28 (Z-score pour le matériau d'essai « solution reconstituée de concentration connue »), montre que 2 de ces laboratoires (10 et 18) se distinguent par des résultats trop éloignés des valeurs de référence ($Z\text{-Score} > 3$) pour une substance testée. Les laboratoires 7, 14, 15, 20, 22, 32, 34 et 35 se distinguent également par des résultats trop éloignés des valeurs de référence ($Z\text{-Score} > 3$) pour au moins une substance testée. Ces laboratoires ne maîtrisent pas totalement la méthode de dosage mise en œuvre.

A ce niveau, c'est un exercice analytique très simple pourtant 10 laboratoires (soit 31% de laboratoires) remettent des résultats trop éloignés des valeurs de référence pour au moins une substance testée. Il importe d'accorder l'attention voulue à cette première étape.

3.5.2.1.2 Eau Alimentation

Selon la substance COHV à analyser, 21 à 32 participants ont remis des résultats. Les résultats bruts (cf. Tableau 23) mettent en évidence une forte dispersion des résultats : CV_R compris entre 59% (trichloroéthylène) et 182% (hexachlorobutadiène). Après analyse statistique, le nombre de laboratoires reconnus aberrants (élimination par Test de Grubbs et Test de Cochran) varie entre 1 participant éliminé pour la substance trichloroéthylène et 11 participants éliminés pour l'hexachlorobutadiène (cf. Tableau 26). Pour cette substance, le nombre élevé de participants exclu est dû principalement au rendu de résultat inférieur à un seuil de quantification.

Les CV_R interlaboratoires observés, après élimination des résultats aberrants, lors de cet essai sont compris entre 25% (1,2-dichloroéthane) et 125,2% (hexachloroéthane) (cf. Tableau 26). Comme pour le matériau d'essai « Solution reconstituée de concentration connue », les CV_R les plus élevés sont observés pour les substances caractérisées par un haut poids moléculaire (> 165 g/mol) et par un point d'ébullition élevé ($> 120^\circ\text{C}$). Il s'agit de l'hexachloroéthane, de l'hexachlorobutadiène, du tétrachloroéthylène et du 1,1,2,2 tétrachloroéthane. La forte variation de la reproductibilité (CV_R interlaboratoires) pour l'hexachlorobutadiène et l'hexachloroéthane peut s'expliquer par le peu de tests d'aptitude réalisés sur ces substances mais plus probablement par l'utilisation d'une méthode moins adaptée que celle préconisée par la norme NF EN ISO 10301 (section 2). Ceci s'est traduit par la remise importante de résultats sous forme d'un seuil de quantification (concerne 43% des participants), rendant le traitement statistique beaucoup plus difficile à réaliser.

L'annexe 7 présente les graphiques de répartition des résultats (moyenne et écart-type S_r) de chaque laboratoire pour chaque substance. Il met en évidence les mêmes conclusions que précédemment. La répétabilité moyenne (CV_r) de l'ensemble des participants pour les 13 COHV est de 7%. Elle est quasi identique à la répétabilité observée sur la solution reconstituée de concentration connue.

Les principaux participants présentant une dispersion 2 fois plus importante que la répétabilité moyenne (c'est-à-dire ayant une **dispersion sur la répétabilité $CV_r > 14\%$** pour au moins 3 substances COHV) sont classés ci-dessous. Le premier laboratoire listé est le laboratoire qui présente une dispersion $> 14\%$ pour le plus grand nombre de substances COHV. Il s'agit particulièrement du :

- **laboratoire 10** (présente une dispersion intra-laboratoire (CV_r) selon la substance comprise entre 12% et 39%, dispersion identique à celle obtenue lors de l'analyse de ces substances dans la solution reconstituée de concentration connue),
- **laboratoire 9** (CV_r selon la substance compris entre 13% et 26%),
- **laboratoire 6** (CV_r selon la substance compris entre 13% et 28%, dispersion légèrement plus faible que celle obtenue lors de l'analyse de ces substances dans la solution reconstituée de concentration connue),
- **laboratoire 14** (CV_r selon la substance compris entre 14% et 26%),
- **laboratoire 3** (CV_r selon la substance compris entre 16% et 19%, dispersion légèrement plus faible que celle obtenue lors de l'analyse de ces substances dans la solution reconstituée de concentration connue).

Les mêmes laboratoires (3, 6, 10) présentent des difficultés de répétabilité, identiques à celles déjà observées dans la matrice « solution reconstituée de concentration connue ». Ce qui paraît tout à fait normal, ici l'essai porte sur une matrice plus complexe (eau d'alimentation).

Le Tableau 29 (Z-score pour le matériau d'essai « Eau Alimentation » - COHV), montre que les 11 laboratoires suivants 4, 6, 7, 10, 15, 17, 18, 21, 25, 27, 35 ont des résultats trop éloignés des valeurs de référence ($Z\text{-Score} > 3$) pour au moins une substance testée. Ils représentent 34% des laboratoires ayant participé à l'essai, ce pourcentage est légèrement supérieur à celui obtenu dans la matrice « solution reconstituée de concentration connue » (31% de laboratoires ont un $Z\text{-score} > 3$).

3.5.2.1.3 Eau résiduaire brute

Selon la substance COHV à analyser, 21 à 32 participants ont remis des résultats. Les résultats bruts (cf. Tableau 24) montrent une forte dispersion interlaboratoires des résultats compris entre 59% (chlorure de méthylène) et 170% (hexachlorobutadiène). Après analyse statistique, le nombre de laboratoires reconnus aberrants (élimination par Test de Grubbs et Test de Cochran) varie entre 2 participants éliminés pour le chloroforme, le chlorure de méthylène, le 1,2 dichloroéthylène cis et 12 participants éliminés pour l'analyse de l'hexachlorobutadiène (cf. Tableau 27).

Les CV_R interlaboratoires observés, après élimination des résultats aberrants, lors de cet essai pour l'ensemble des substances sont du même ordre de grandeur que ceux observés pour le matériau d'essai « Eau Alimentation ». Ils sont de l'ordre de 25 à 39% sauf pour les 3 COHV suivants : l'hexachloroéthane (103%), l'hexachlorobutadiène (79%) et le trichloroéthylène (63%) (cf. Tableau 27). La forte variation de la reproductibilité pour l'hexachlorobutadiène et l'hexachloroéthane peut s'expliquer par le peu de tests d'aptitude réalisés sur ces substances mais plus probablement par l'utilisation d'une méthode moins adaptée que celle préconisée par la norme NF EN ISO 10301 (section 2). Ceci s'est traduit lors de l'essai sur la matrice « eau résiduaire » par la remise importante de résultats sous forme d'un seuil de quantification (concerne 32% des participants (pour l'hexachlorobutadiène) et 48% des participants (pour l'hexachloroéthane)). De plus, il a été conclu pour l'hexachlorobutadiène à une non homogénéité de cette substance dans la matrice eau résiduaire.

L'annexe 8 présente les graphiques de répartition des résultats bruts (moyenne et écart-type S_r) de chaque laboratoire pour chaque substance. Il met en évidence les mêmes conclusions que précédemment. La répétabilité moyenne de l'ensemble des participants pour les 13 COHV est de 6%. Cette dispersion est biaisée pour 2 substances car 32% à 48% des participants ont rendu des résultats inférieurs à un seuil de quantification. La répétabilité obtenue est similaire aux autres matrices.

Les principaux participants présentant une dispersion intra-laboratoire 2 fois plus importante que la répétabilité moyenne (c'est-à-dire ayant une **dispersion sur la répétabilité $CV_r > 12\%$** pour au moins trois COHV) sont classés ci-dessous. Le premier laboratoire listé est le laboratoire qui présente une dispersion $> 12\%$ pour le plus grand nombre de substances COHV. Il s'agit particulièrement du :

- **laboratoire 10** (présente une dispersion sur la répétabilité selon la substance comprise entre 12% et 27%, participant présentant déjà une dispersion sur la répétabilité importante lors du dosage de certaines substances dans les deux autres matrices),
- **laboratoire 15** (CV_r selon la substance compris entre 12% et 28%),
- **laboratoire 6** (CV_r selon la substance compris entre 14% et 22%, dispersion légèrement plus faible que celle obtenue lors de l'analyse de ces substances dans la solution eau d'alimentation),
- **laboratoire 34** (CV_r selon la substance compris entre 13% et 16%),
- **laboratoire 35** (CV_r selon la substance compris entre 20% et 46%).

Les mêmes laboratoires (6, 10) présentent des difficultés sur la répétabilité de leurs résultats, difficultés déjà observées dans la matrice « solution reconstituée de concentration connue ». Ce qui paraît tout à fait normal, ici l'essai porte sur une matrice réelle (eau résiduaire).

Le Tableau 30 (Z-score pour le matériau d'essai « Eau résiduaire »-COHV), montre que les laboratoires (6, 10, 15 et 35) remettent des résultats trop éloignés des valeurs de référence ($Z\text{-Score} > 3$) pour au moins une substance testée. Ces laboratoires ne maîtrisent pas totalement la méthode de dosage mise en œuvre, ils remettent des résultats non justes et peu répétables.

Dans cette matrice, le pourcentage de participants rendant des résultats éloignés des valeurs de référence ($Z\text{-score} > 3$), pour au moins un des COHV testés, représente 37% (soit 12 participants). Il s'agit des laboratoires 4, 6, 7, 10, 15, 17, 18, 21, 25, 27, 32, 35. Le laboratoire 7, quel que soit le type de matrice testé, remet toujours des résultats non justes. Une optimisation et une validation de sa méthode d'extraction (SPME) et de dosage s'avère nécessaire.

3.6 CONCLUSIONS – RECOMMANDATIONS ESSAI COHV

- **Méthodes**
 - Nous avons constaté lors de l'exploitation des méthodes d'analyse que l'ensemble des participants pratiquaient en routine l'étalonnage externe sans prise en compte du rendement d'extraction. Ce mode d'étalonnage mis en œuvre peut expliquer en partie la forte variabilité interlaboratoire des résultats. Il serait judicieux de faire évoluer les normes sur le dosage des COHV afin que peu à peu la pratique de l'étalonnage externe avec prise en compte du rendement d'extraction et de l'étalonnage interne se mette en place dans les laboratoires français.

- La majorité des participants (84%) mettent en œuvre l'extraction par espace de tête. Les modalités d'extraction « espace de tête » par cette technique varient considérablement d'un laboratoire à un autre. La température du four varie entre 40°C et 90°C et la durée de thermostabilisation est comprise entre 11,5 minutes et 14 heures selon les laboratoires. Ces multiples conditions d'extraction mises en évidence peuvent expliquer en partie les variations observées sur le rendu des résultats pour les COHV de haut poids moléculaire (> 160 g/mol) caractérisés par des points d'ébullition élevés (> 120°C).
 - Sans doute pour raison économique, les laboratoires ont choisi d'analyser l'ensemble des COHV sélectionnés par une seule et unique méthode. Selon la norme en vigueur (NF EN ISO 10301 – section 2), il est fortement conseillé d'analyser les deux substances « hexachlorobutadiène » et « hexachloroéthane » par extraction liquide/liquide et non par espace de tête (NF EN ISO 10301 – section 3). Le document rédigé par le comité de pilotage national « Forum aux questions et conseils aux prestataires » rejoint ce point pour le dosage de l'hexachlorobutadiène⁹.
- Performances des laboratoires**
- Sur les 32 participants ayant répondu à cet essai interlaboratoires, seulement 20 laboratoires sont capables analytiquement de fournir un résultat sur les 13 COHV sélectionnés. Nous espérons que le non rendu de résultats pour une substance donnée ne provient pas des laboratoires ayant été sélectionnés par les différents comités de pilotage régionaux dont leur objectif est de répondre à l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux.
 - Quel que soit le type de matrice analysé, les mêmes constatations sont observées : la principale difficulté mise en évidence est la forte dispersion sur la reproductibilité pour les COHV caractérisés par un poids moléculaire élevé (> 165 g/mol) et par un point d'ébullition supérieur à 120°C. Il semble que les participants éprouvent des difficultés à les analyser (remise de résultats sous forme d'un seuil de quantification élevé pour l'hexachloroéthane et l'hexachlorobutadiène, rendant de ce fait le traitement statistique (Test de Cochran) plus difficile).
 - La forte variation de la reproductibilité pour l'hexachlorobutadiène et l'hexachloroéthane peut s'expliquer par le manque de tests d'aptitude sur ces substances, mais plus probablement par l'utilisation d'une méthode moins adaptée que celle préconisée par la norme NF EN ISO 10301 (section 2). En effet, c'est l'extraction liquide/liquide qui est préconisée pour le dosage de ces 2 substances et non l'extraction « espace de tête ». Dans la matrice « eau résiduaire », la forte variation de la reproductibilité observée sur l'hexachlorobutadiène est due en plus, à une hétérogénéité de l'échantillon vis à vis de cette substance.
 - Les participants montrant des difficultés sur la répétabilité de leurs résultats dans la matrice simple « solution reconstituée de concentration connue » sont retrouvés tout au long de l'essai sur les deux autres types de matrice. La difficulté ne réside pas dans le type de matrice, mais plutôt résulte d'un problème d'optimisation de leur méthode d'analyse ou peut-être d'une non prise en compte du rendement d'extraction lors du rendu de leurs résultats.

⁹ Action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux – FAQ (Forum aux questions et conseils aux prestataires)- site [http : //rsde.ineris.fr](http://rsde.ineris.fr).

- Le pourcentage de laboratoires présentant des résultats trop éloignés des valeurs de référence (Z-score >3 pour au moins un des COHV testé) est relativement constant quelle que soit la matrice testée. Il est de l'ordre de 34%. Le Z-score permet à chaque laboratoire d'évaluer la qualité de ces résultats, pour chaque substance analysée et chaque matrice analysée, par rapport aux résultats des autres laboratoires. On note dans cet essai COHV, que les résultats présentant un Z-score >3 , concernent en général, quel que soit le type de matrice analysé, les mêmes participants. Il s'agit des participants codifiés : 7, 10, 15, 18 et 35. Ces participants remettent systématiquement des résultats très éloignés de la moyenne de référence pour au moins un COHV testé.
- Des efforts sur l'optimisation et la validation des méthodes d'analyse doivent être engagés dans les laboratoires afin d'obtenir des résultats plus répétables et plus justes sur ces substances. De même, le dosage de l'hexachloroéthane et de l'hexachlorobutadiène doit être effectué selon la norme NF EN ISO 10301 (section 2) par extraction liquide/liquide et non par espace de tête afin que le rendu des résultats puisse être supérieur à une limite de quantification.

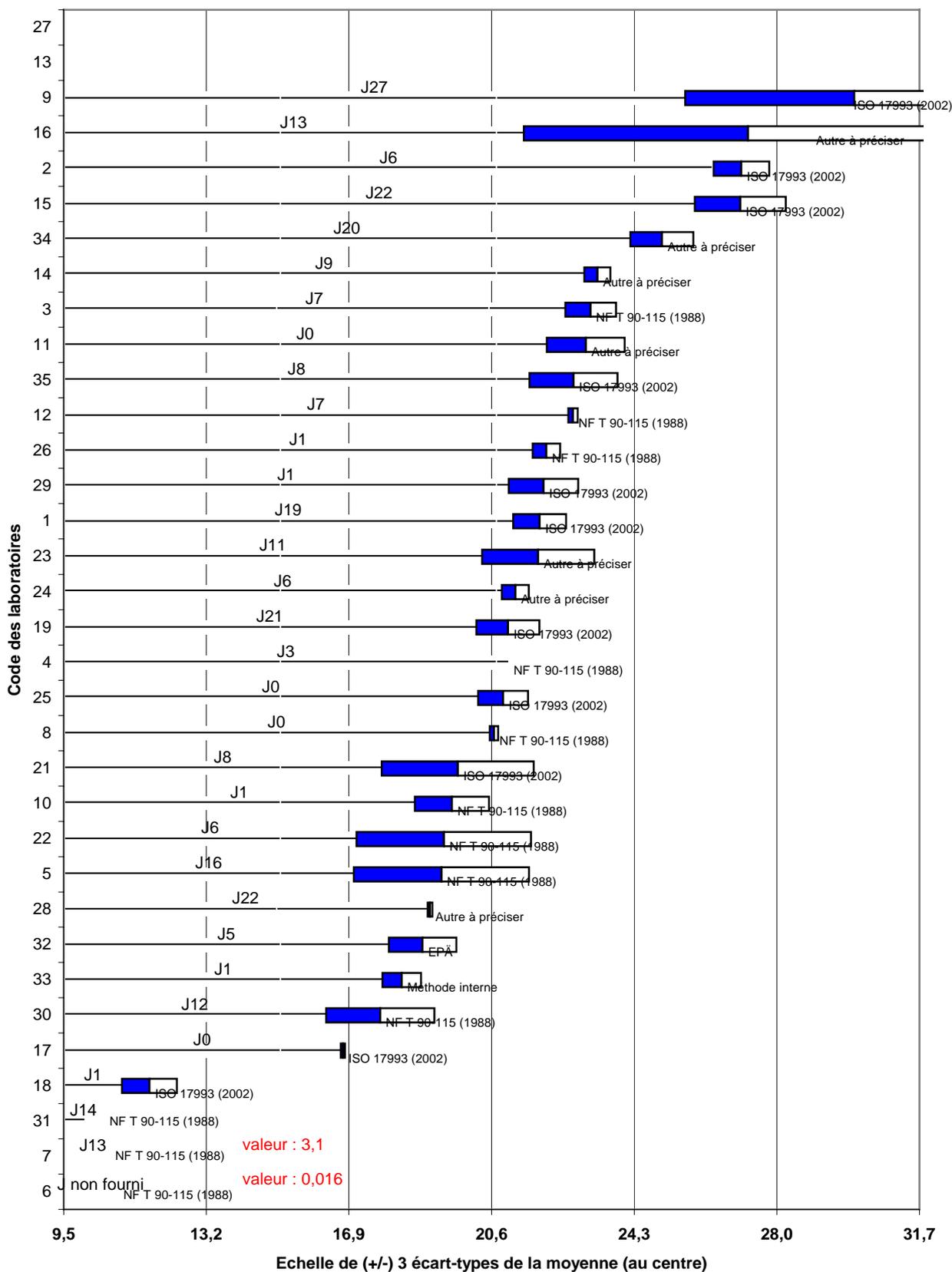
4. LISTES DES ANNEXES

| REPERE | DESIGNATION PRECISE | NB PAGES |
|--------|--|----------|
| 1 | HAP : Courbes de répartition statistique pour le matériau d'essai « solution reconstituée de concentration connue » | 9 |
| 2 | HAP : Courbes de répartition statistique pour le matériau d'essai « eau alimentation » | 9 |
| 3 | HAP : Courbes de répartition statistique pour le matériau d'essai « eau résiduaire brute » | 9 |
| 4 | HAP : Courbes de répartition statistique pour le matériau d'essai « eau résiduaire – phase dissoute » | 9 |
| 5 | HAP : Courbes de répartition statistique pour le matériau d'essai « eau résiduaire – phase particulaire » | 9 |
| 6 | COHV : Courbes de répartition statistique pour le matériau d'essai « solution reconstituée de concentration connue » | 13 |
| 7 | COHV : Courbes de répartition statistique pour le matériau d'essai « eau alimentation » | 13 |
| 8 | COHV : Courbes de répartition statistique pour le matériau d'essai « eau résiduaire » | 13 |

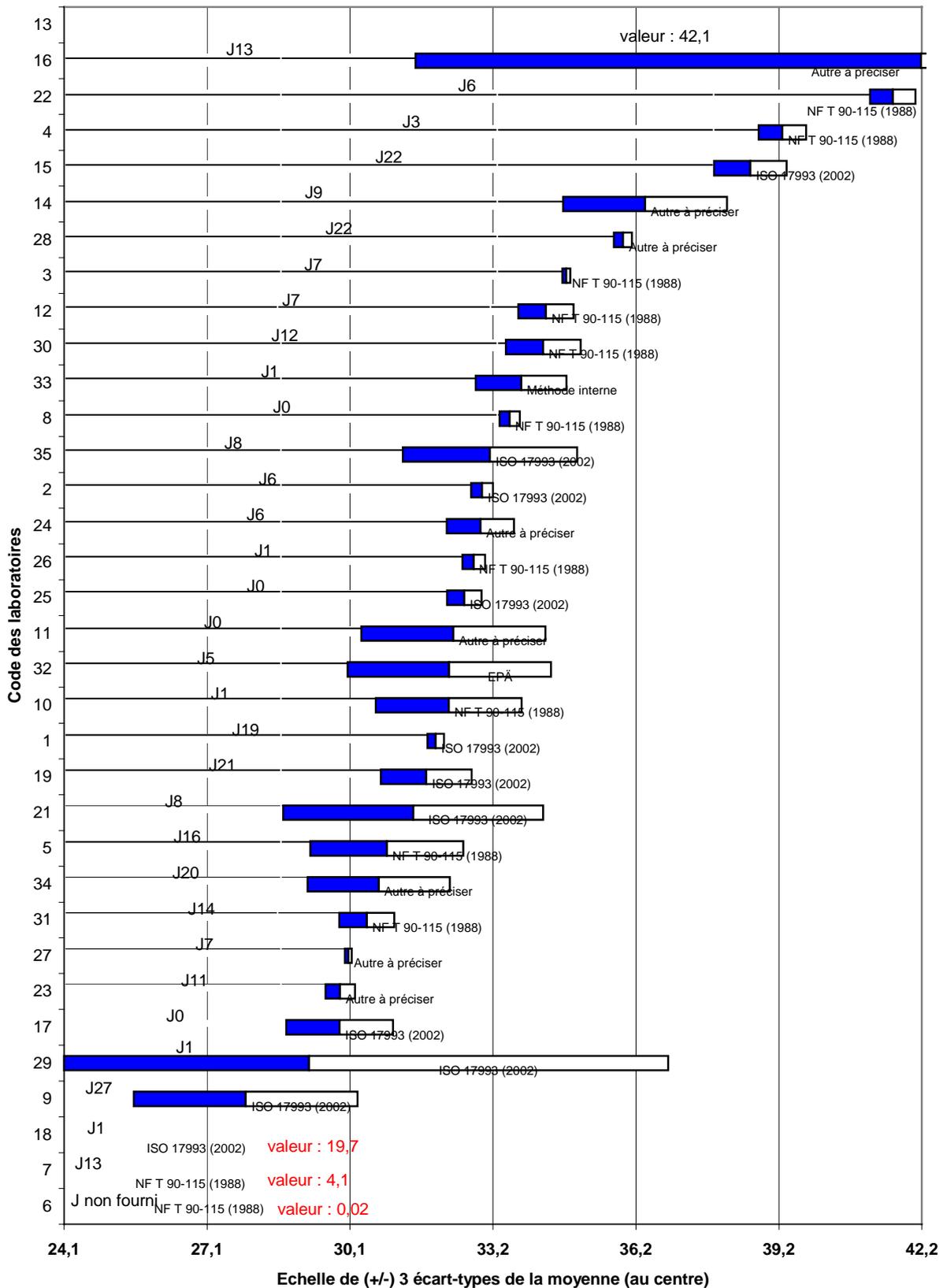
ANNEXE 1 - HAP

Courbes de répartition statistique pour le matériau d'essai
"solution reconstituée de concentration connue"

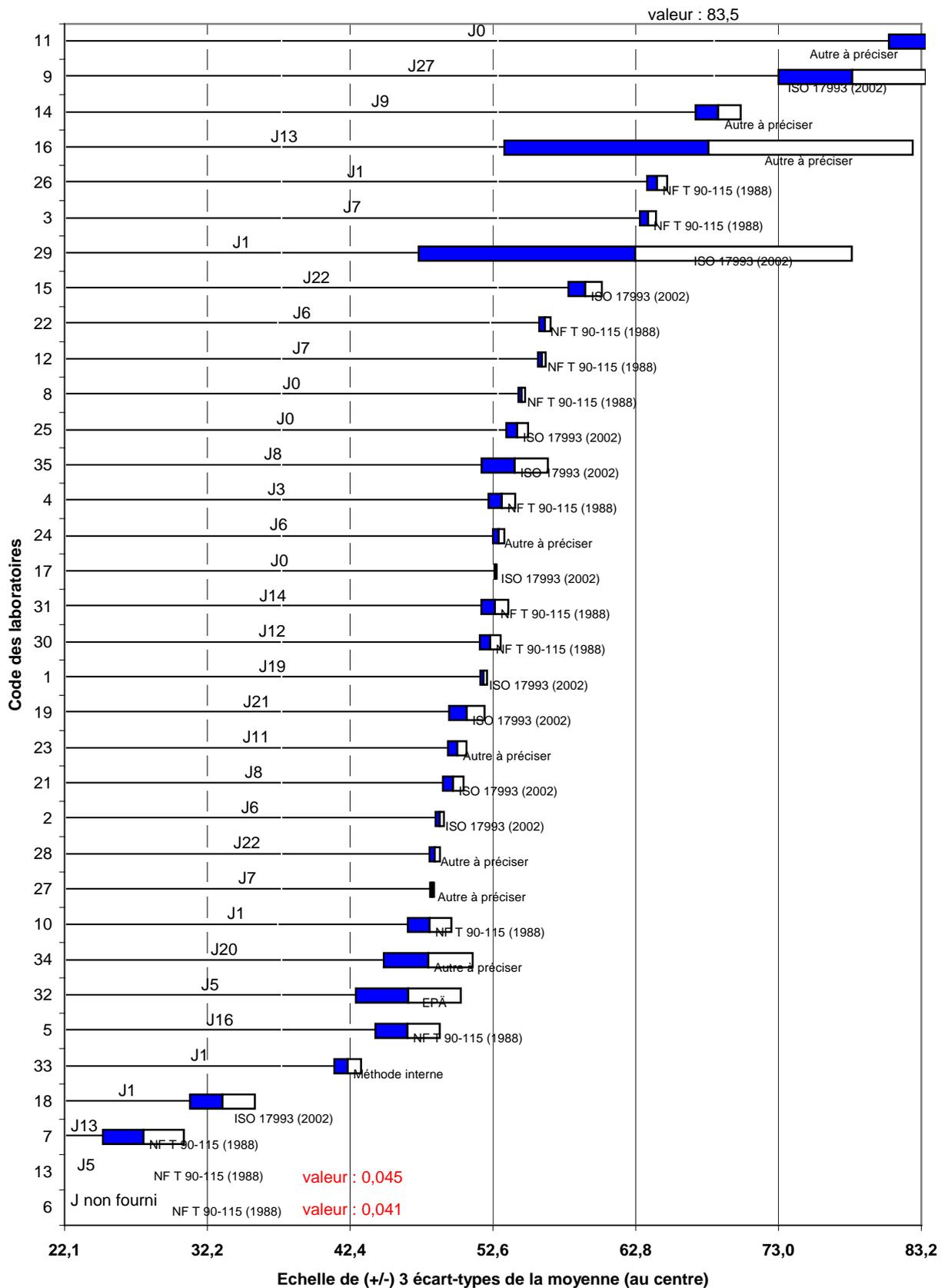
Solution reconstituée de concentration connue - Campagne 2003- Acénaphtène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



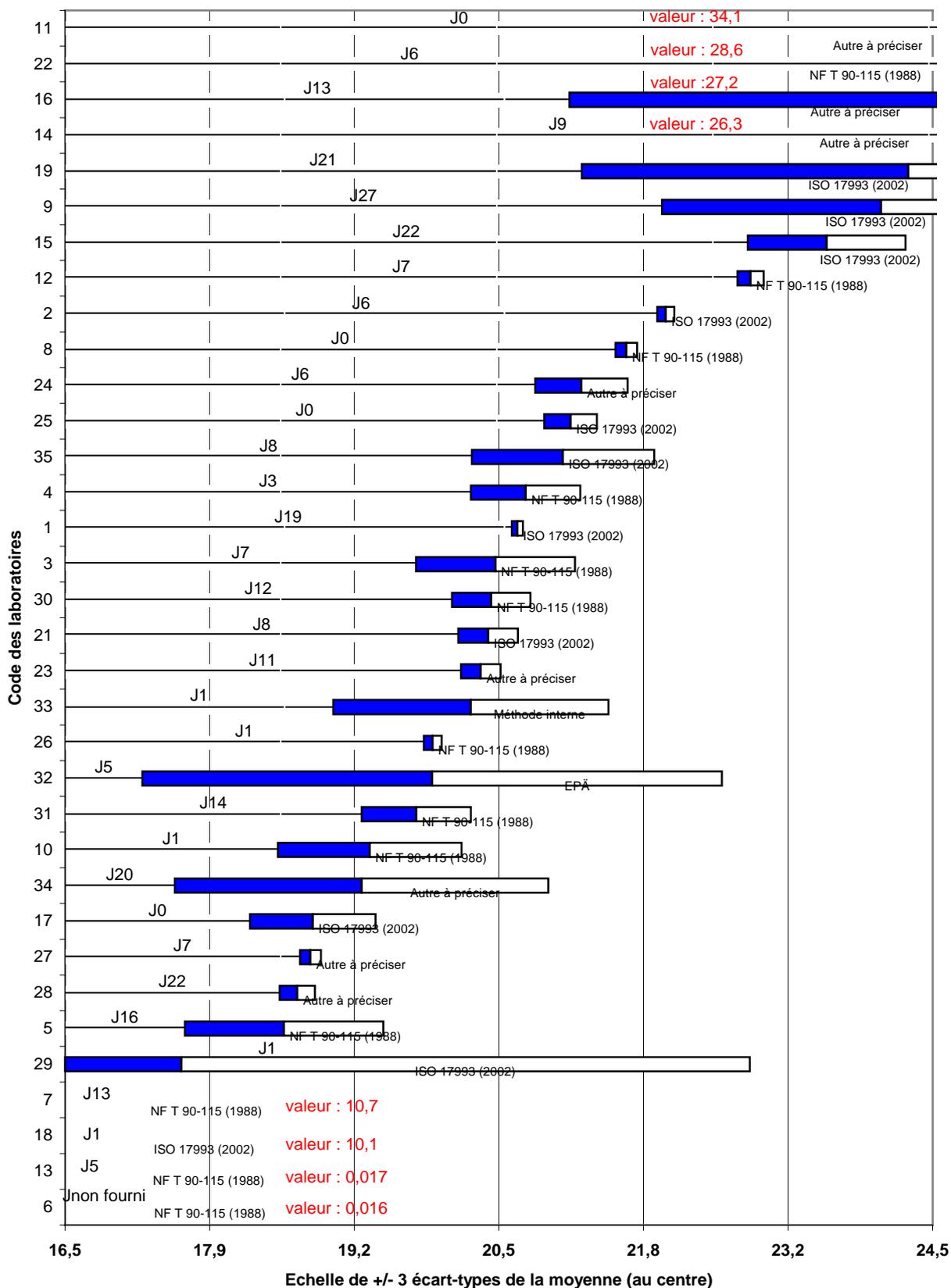
Solution reconstituée de concentration connue - Campagne 2003- Anthracène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



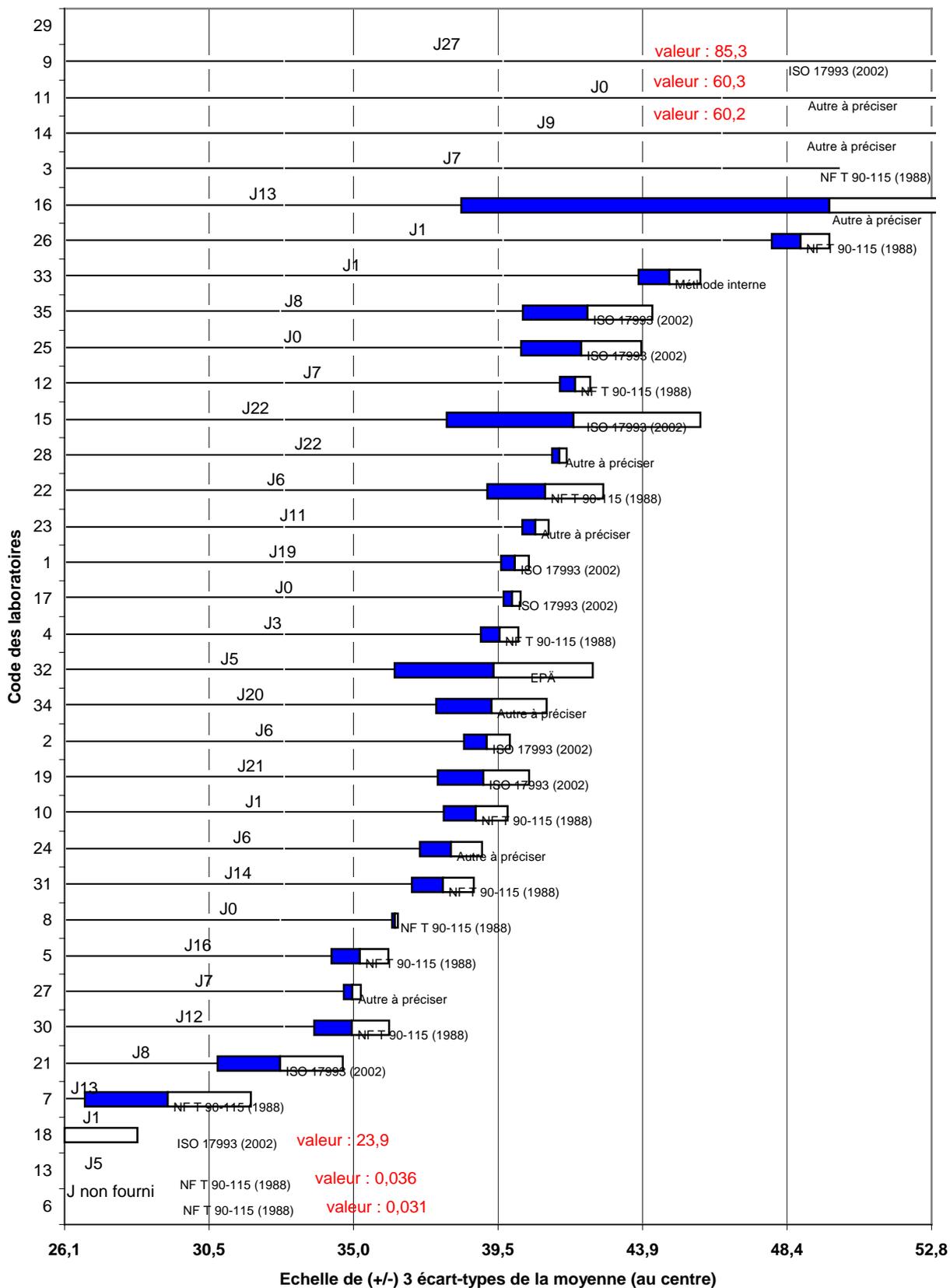
Solution reconstituée de concentration connue - Campagne 2003- Benzo_a_pyrene
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



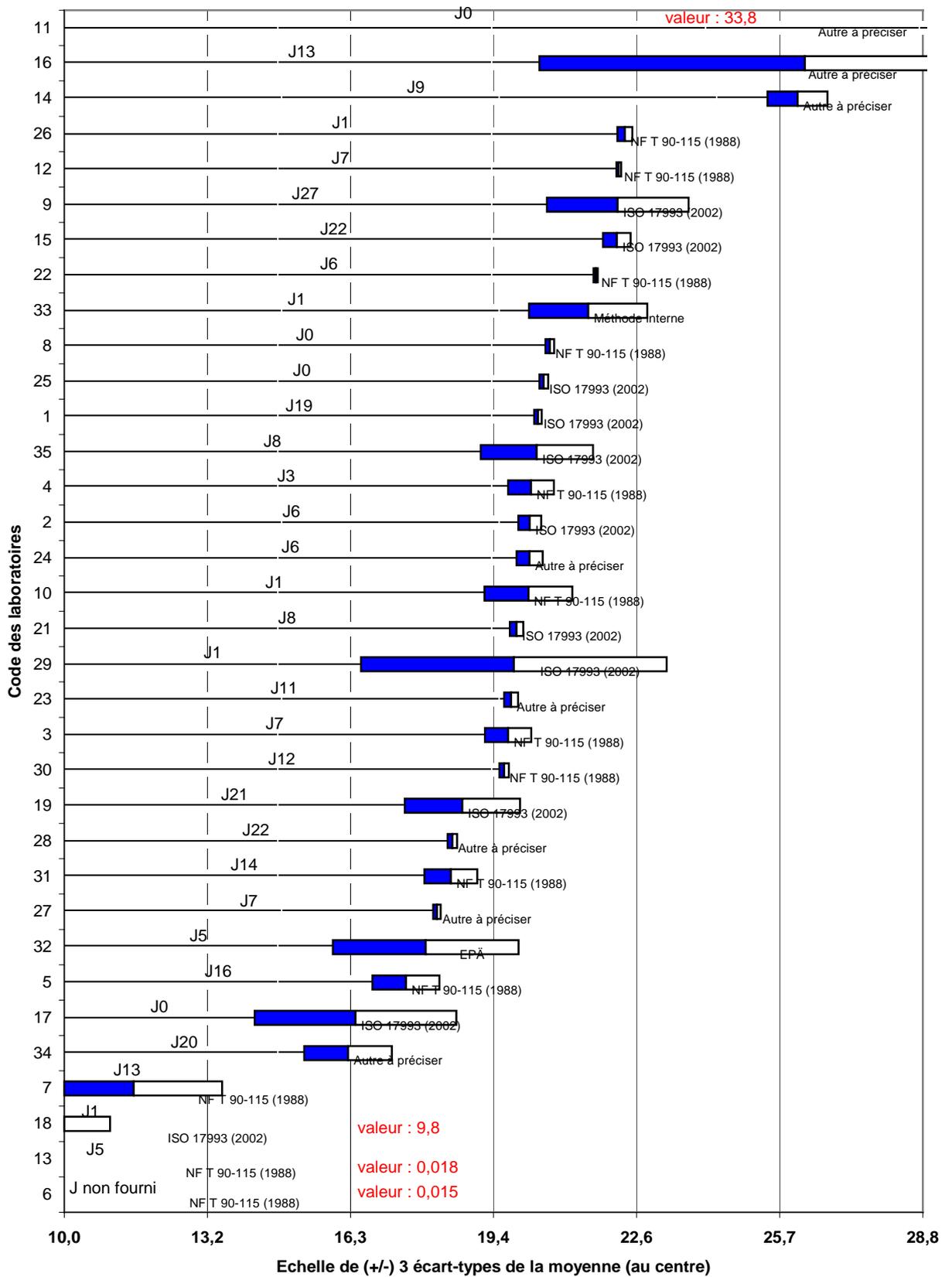
Solution reconstituée de concentration connue - Campagne 2003- Benzo_b_fluoranthène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



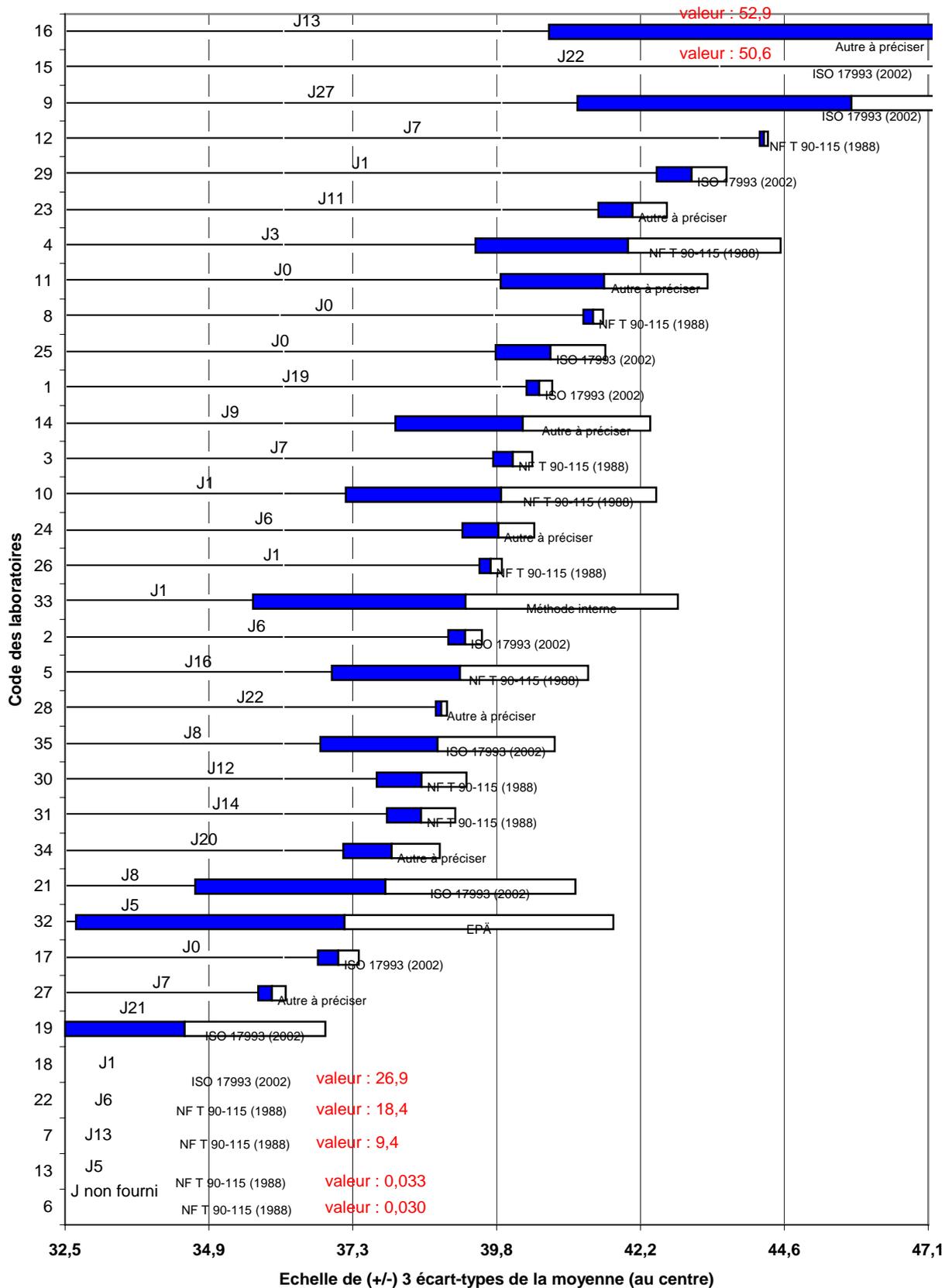
Solution reconstituée de concentration connue - Campagne 2003- Benzo_ghi_pérylène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



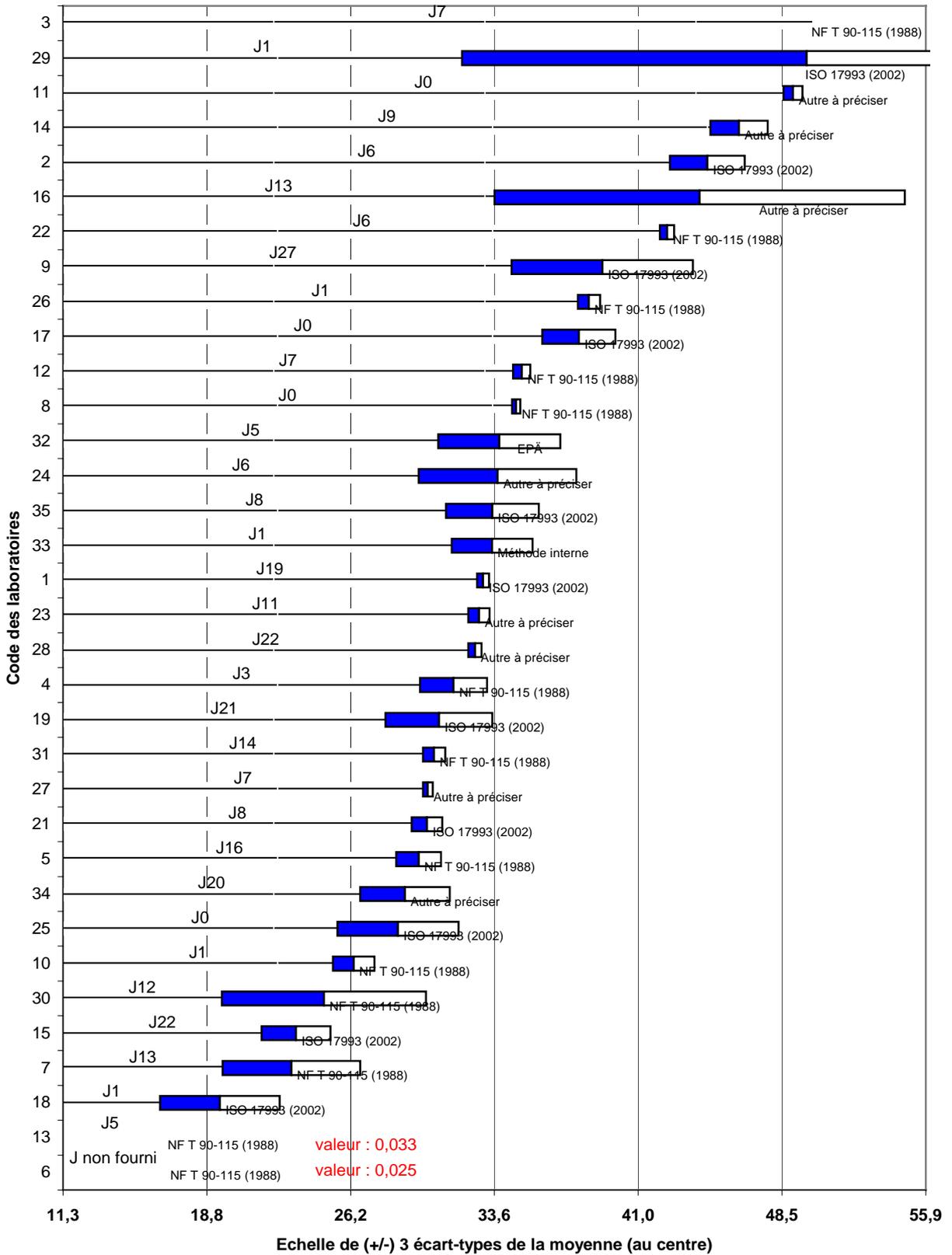
Solution reconstituée de concentration connue - Campagne 2003- Benzo_k_fluoranthène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



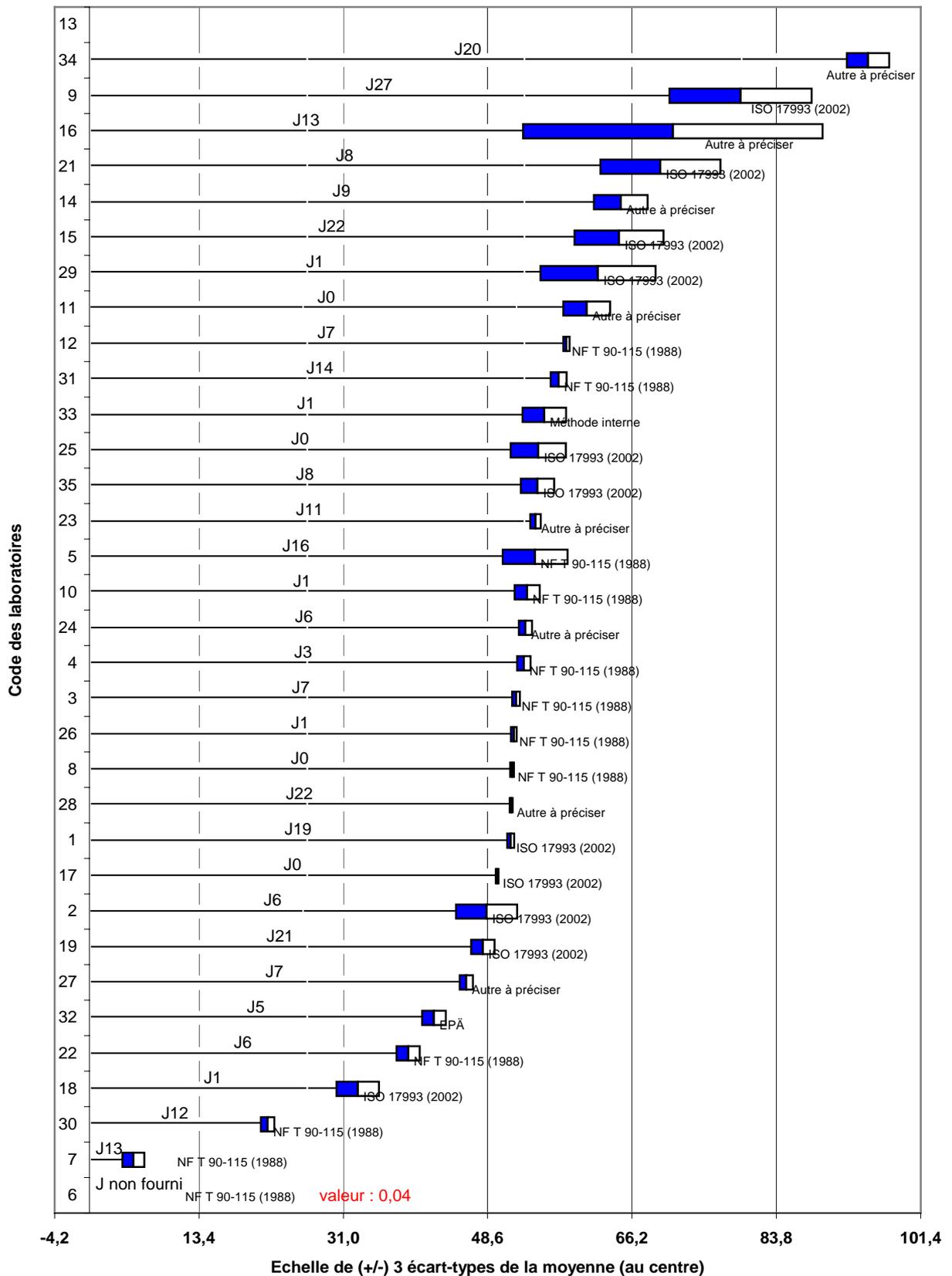
Solution reconstituée de concentration connue - Campagne 2003- Fluoranthène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



Solution reconstituée de concentration connue - Campagne 2003- Indéno_1_2_3_cd_pyrene
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



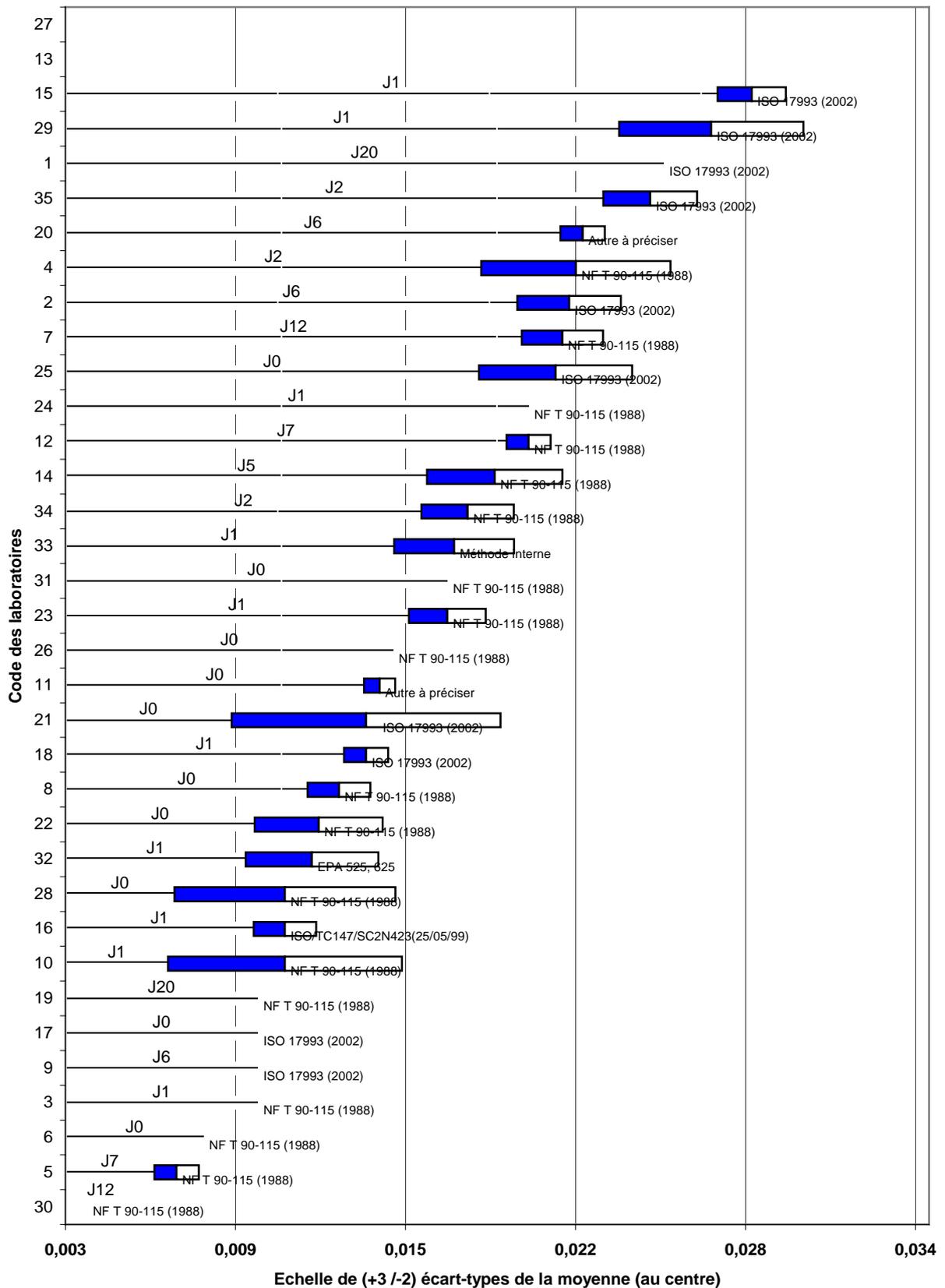
Solution reconstituée de concentration connue - Campagne 2003- Naphtalène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



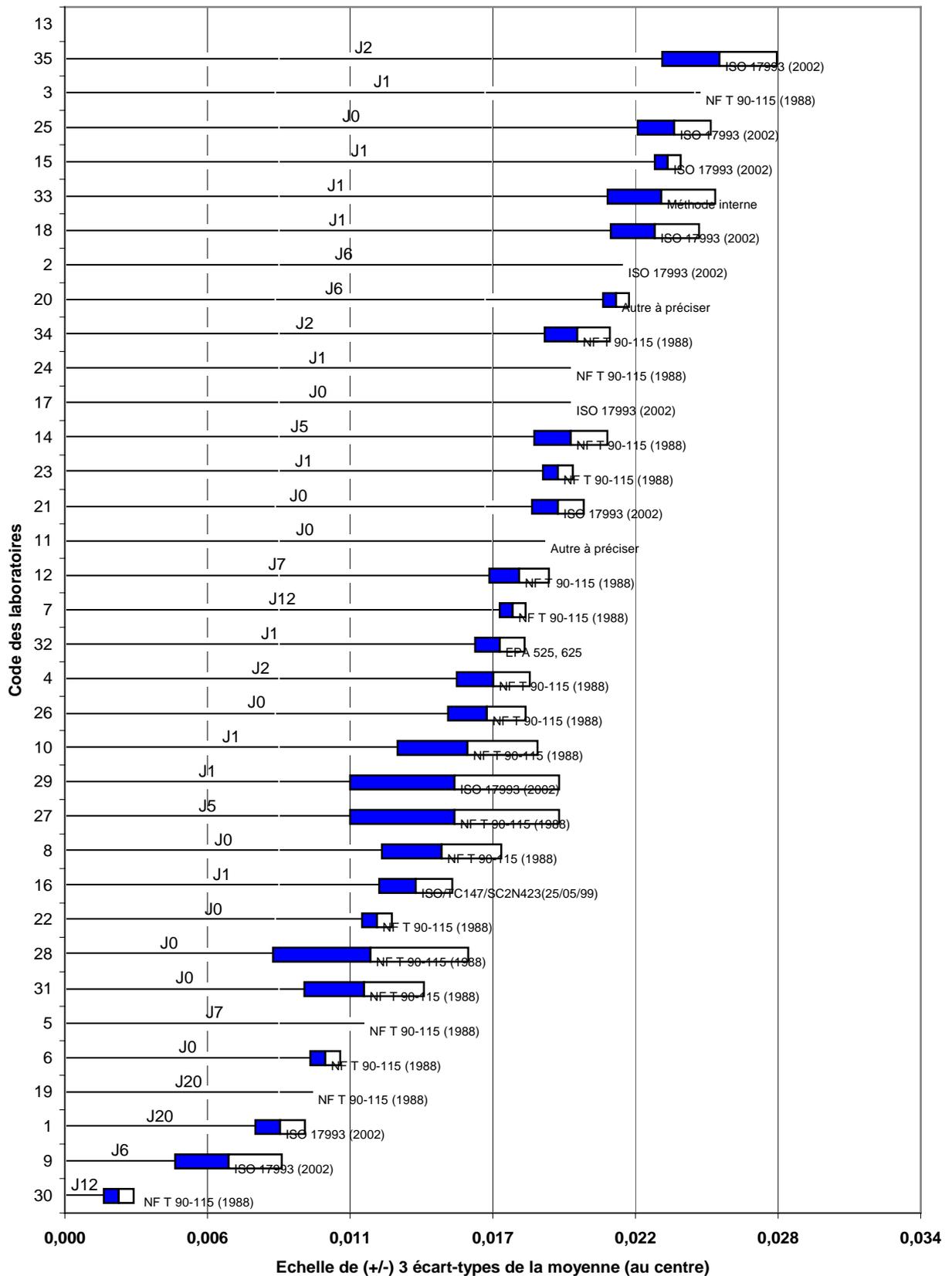
ANNEXE 2 - HAP

Courbes de répartition statistique pour le matériau d'essai
"eau alimentation"

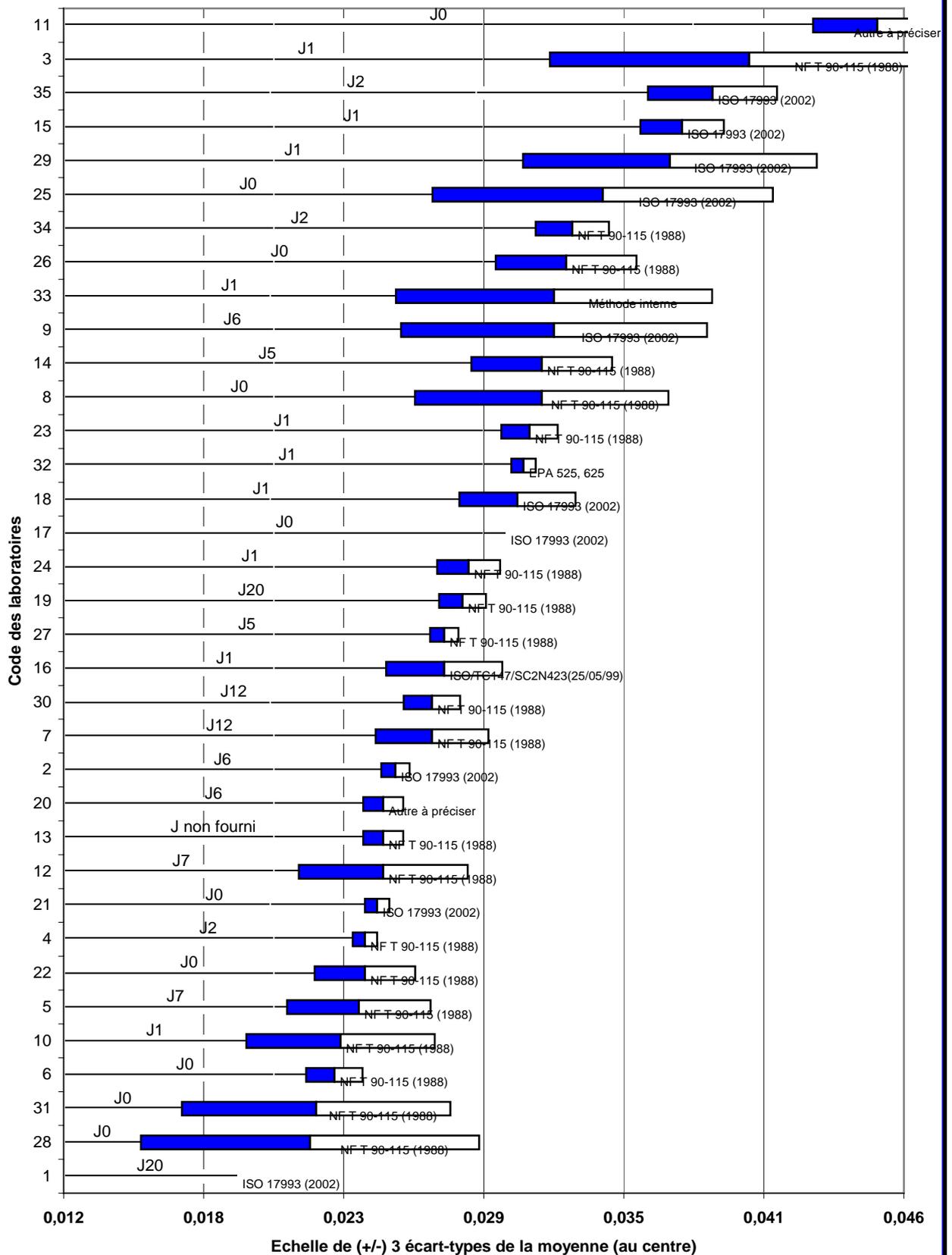
Eau Alimentation - Campagne 2003 - Acénaphène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



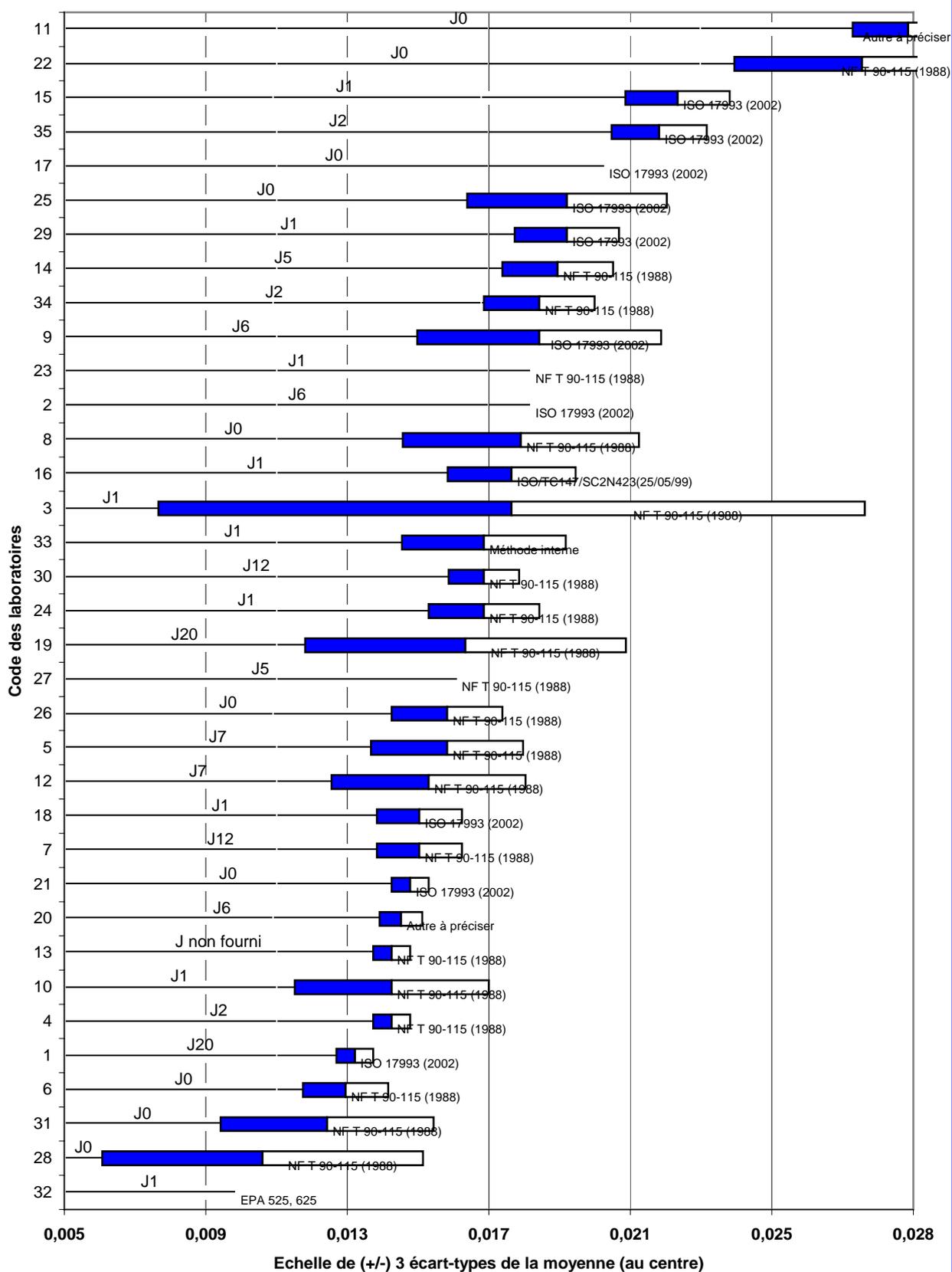
Eau Alimentation - Campagne 2003 - Anthracène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



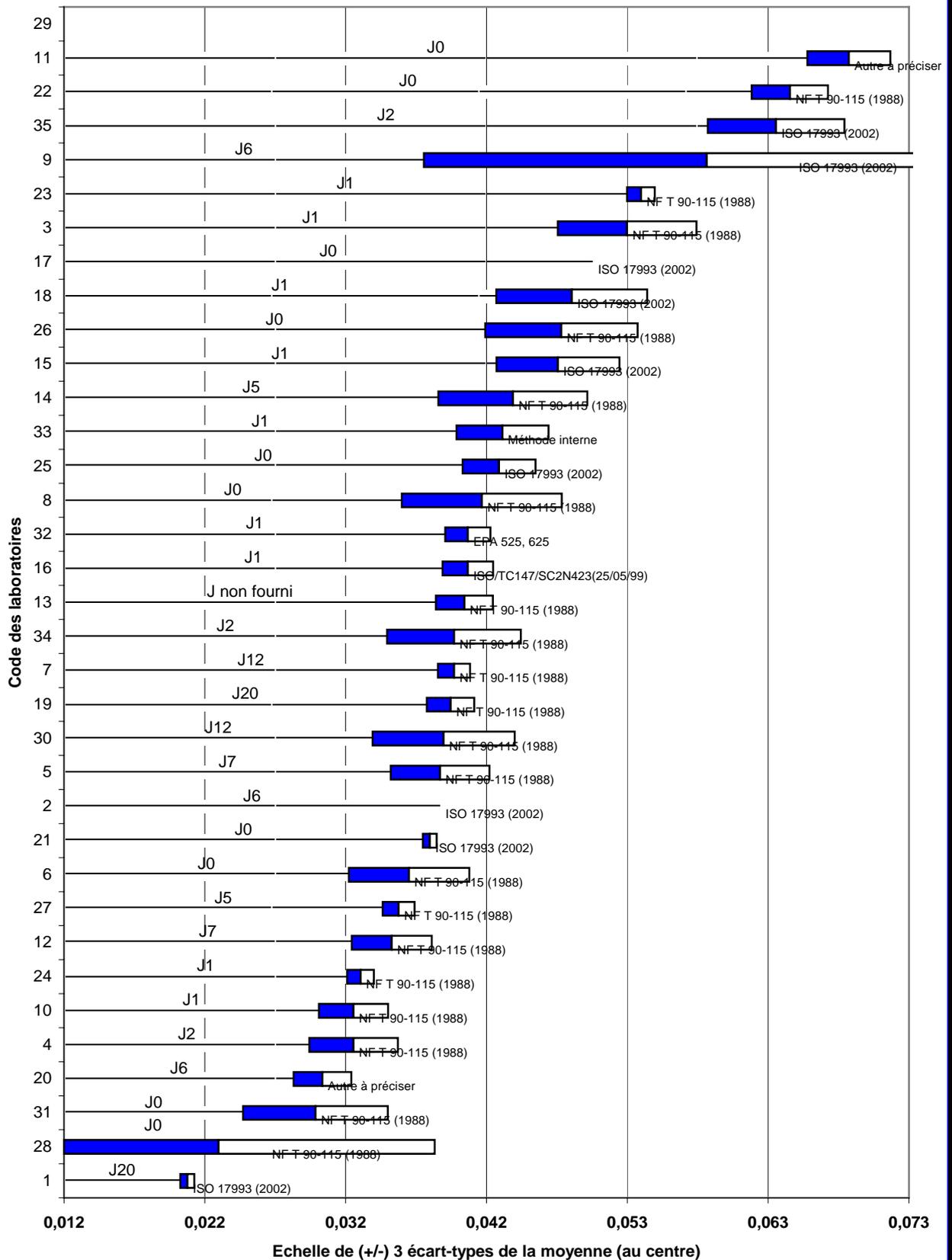
Eau Alimentation - Campagne 2003 - Benzo_a_pyrene
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



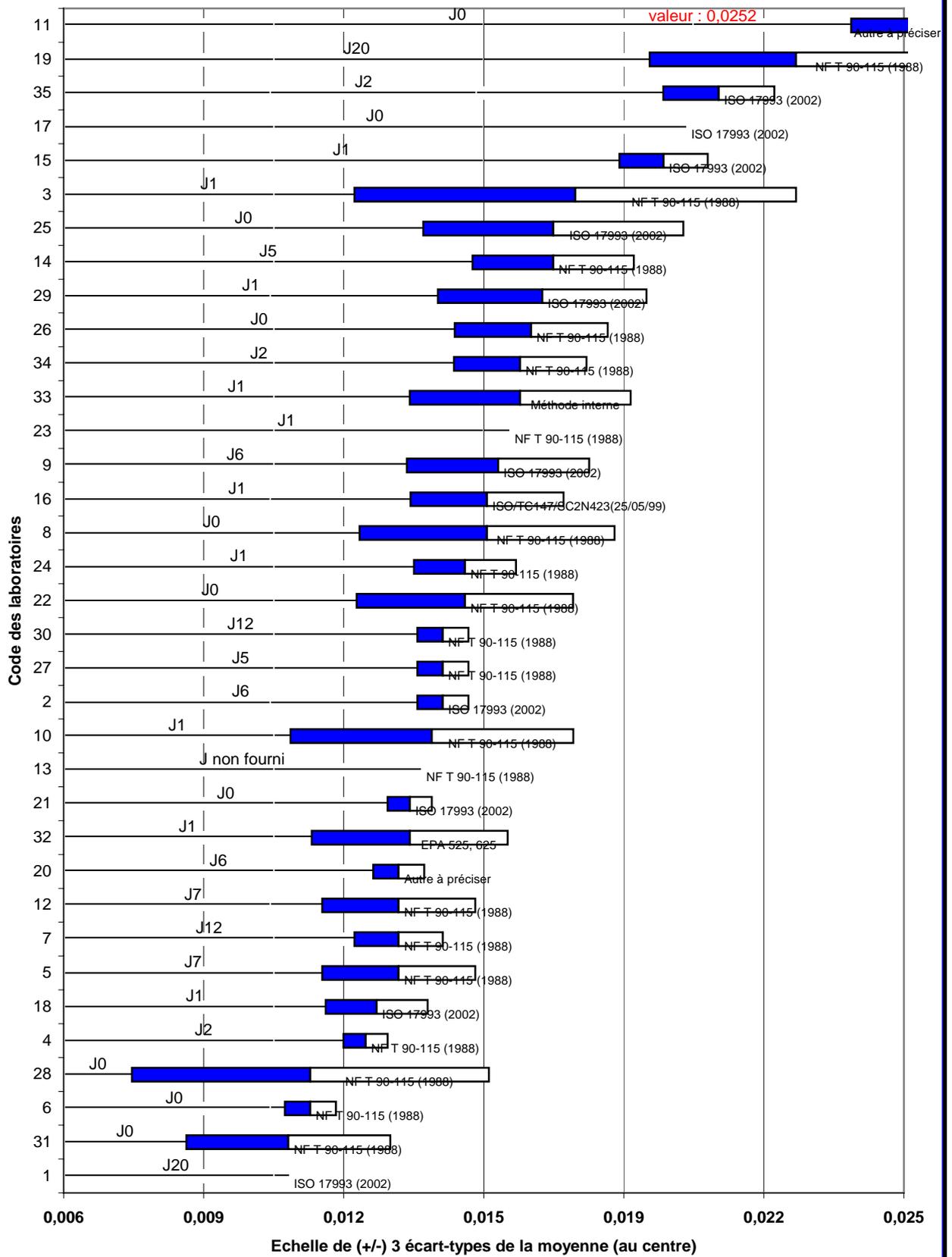
Eau Alimentation - Campagne 2003 - Benzo_b_fluoranthène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



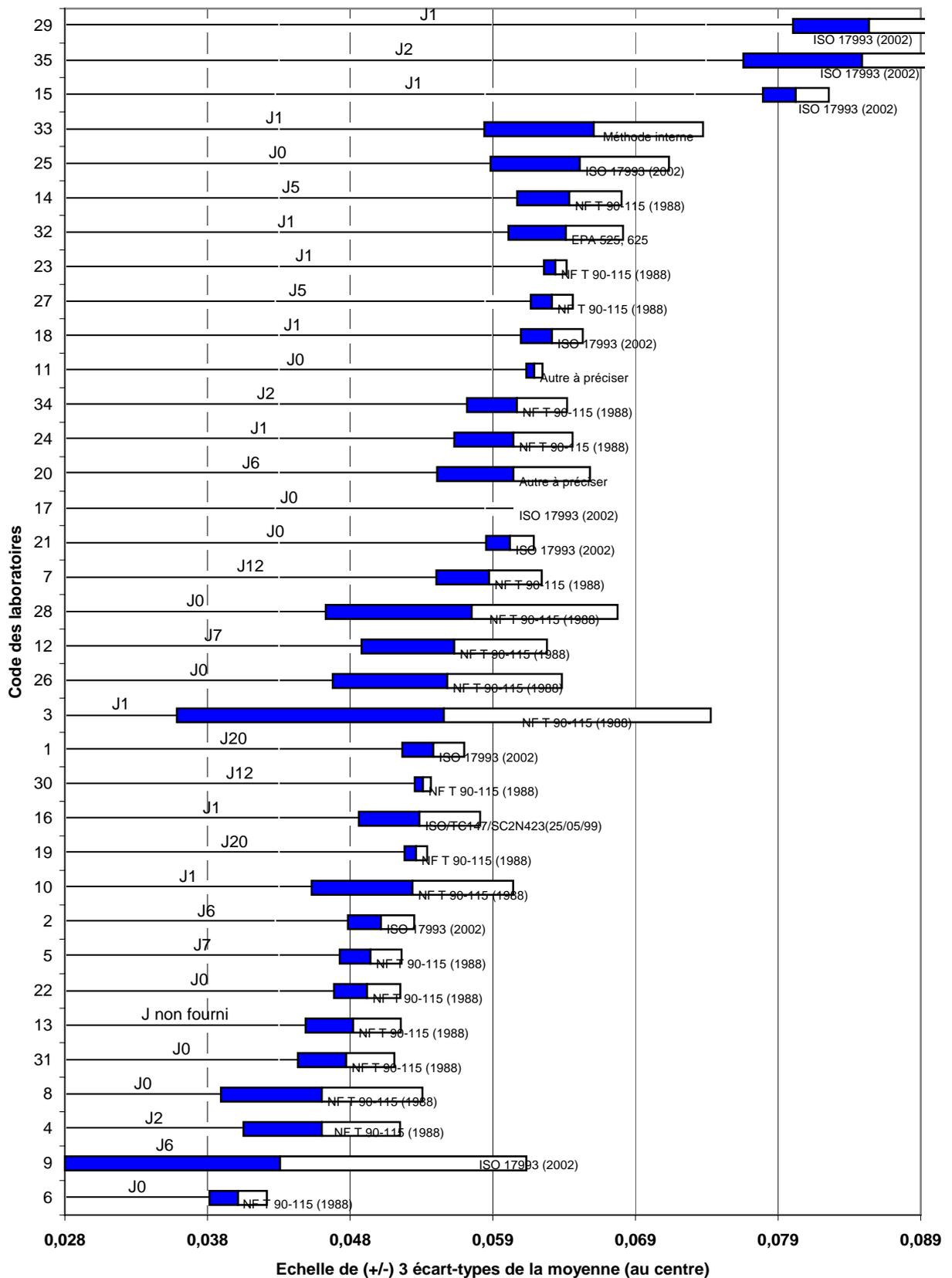
Eau Alimentation - Campagne 2003 - Benzo_ghi_pérylène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



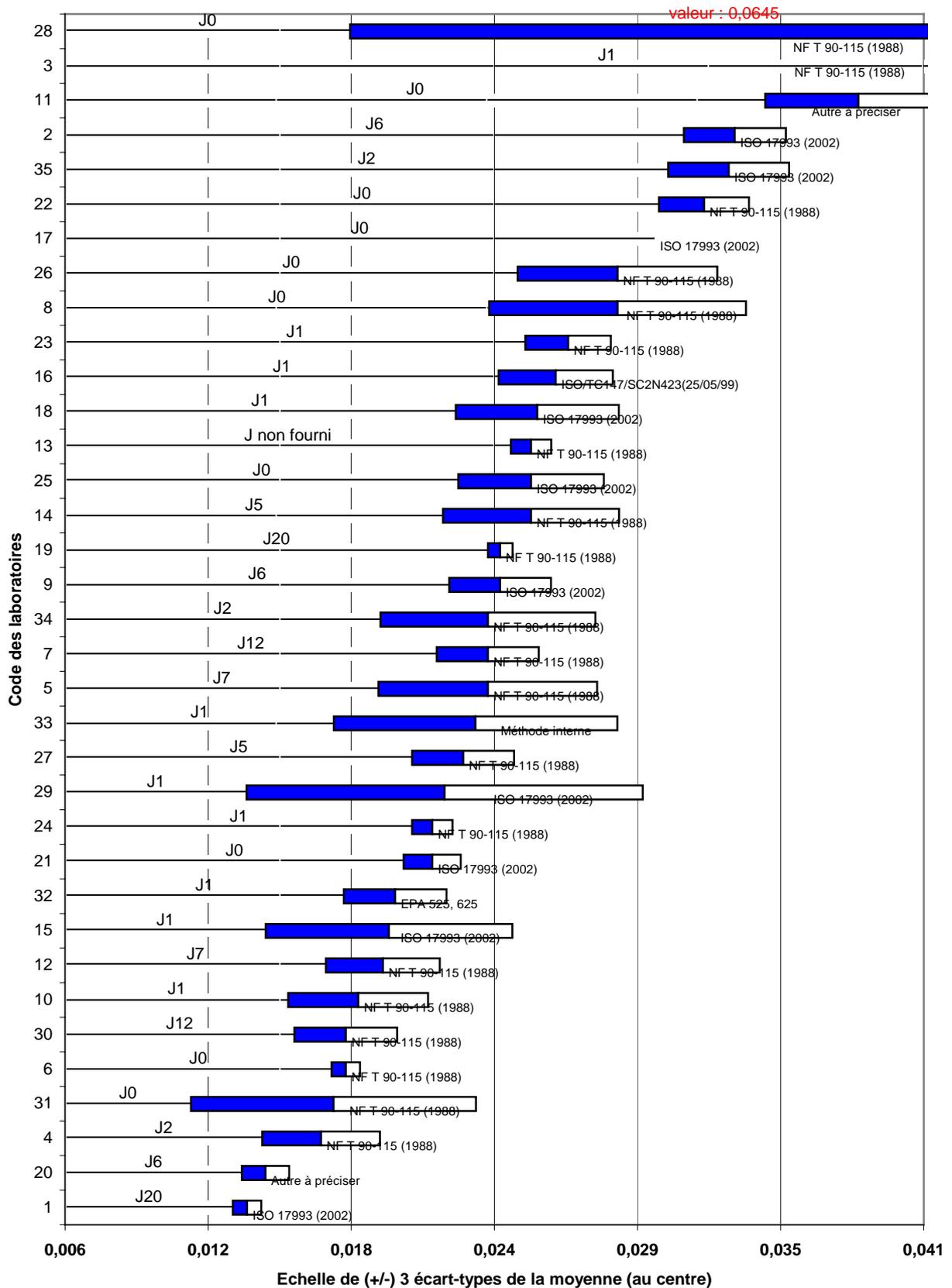
Eau Alimentation - Campagne 2003 - Benzo_k_fluoranthène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



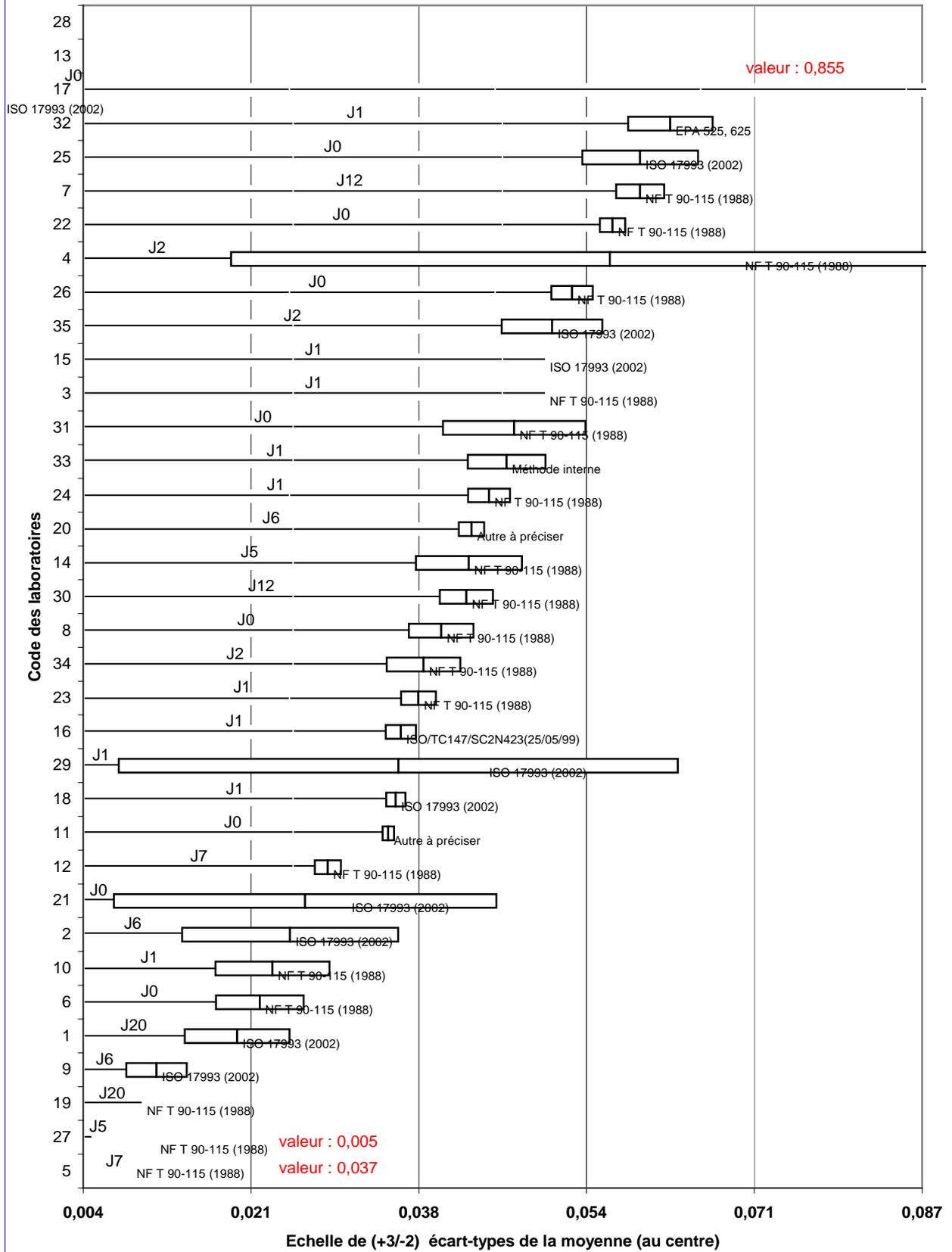
Eau Alimentation - Campagne 2003 - Fluoranthène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



Eau Alimentation - Campagne 2003 - Indéno_1_2_3_cd_pyrene
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



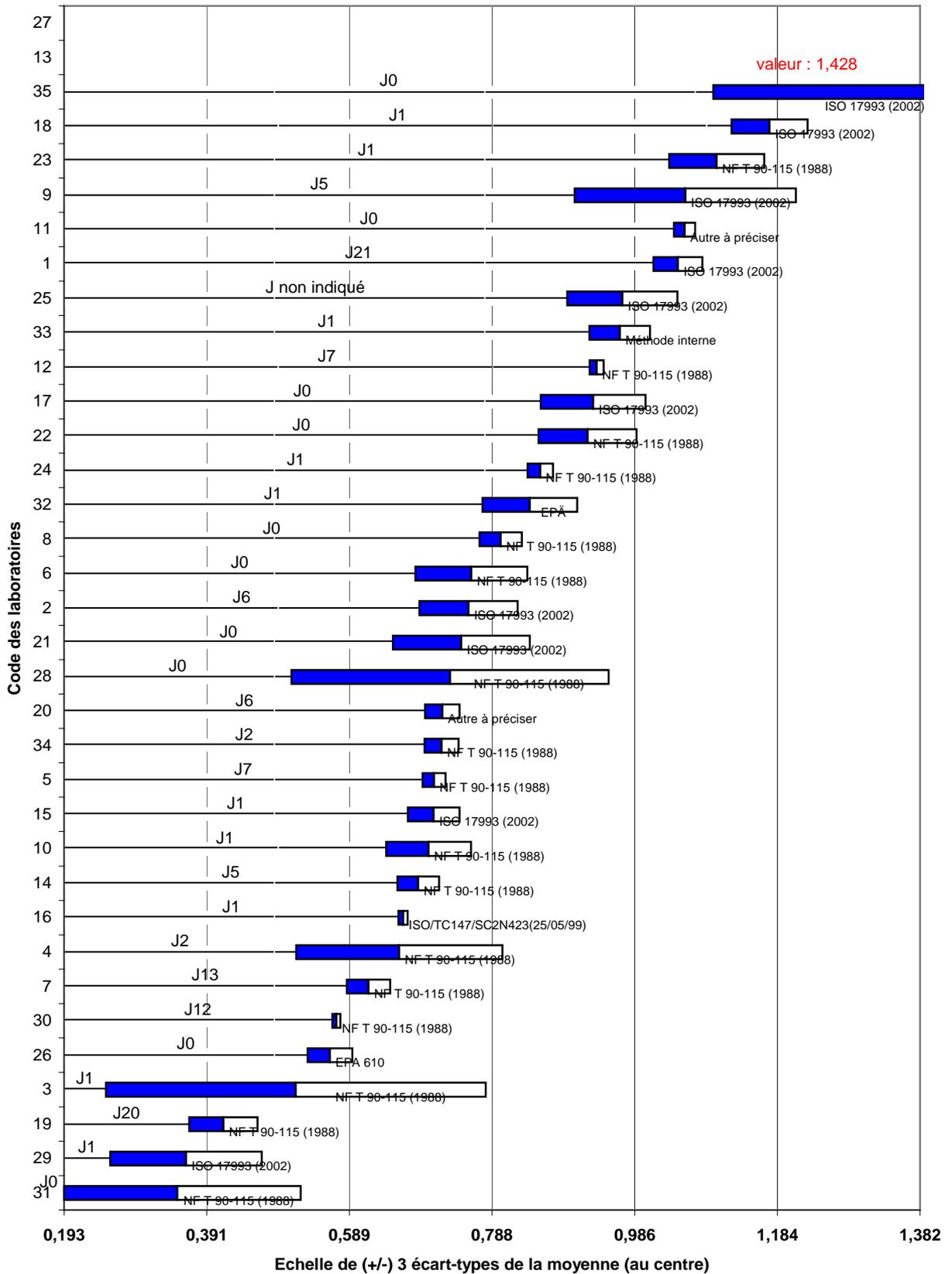
Eau Alimentation - Campagne 2003 - Naphtalène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



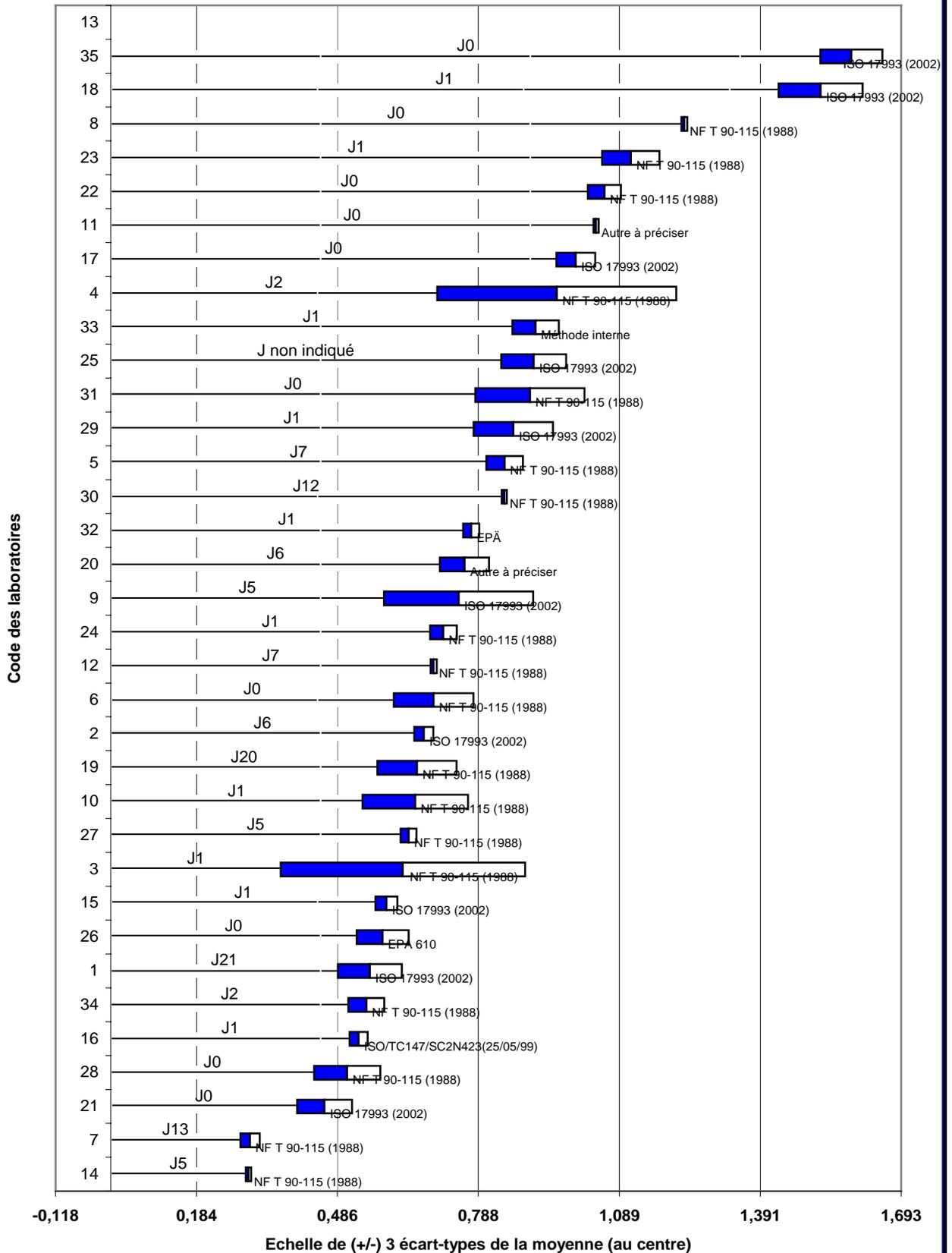
ANNEXE 3 - HAP

Courbes de répartition statistique pour le matériau d'essai
"eau résiduaire brute"

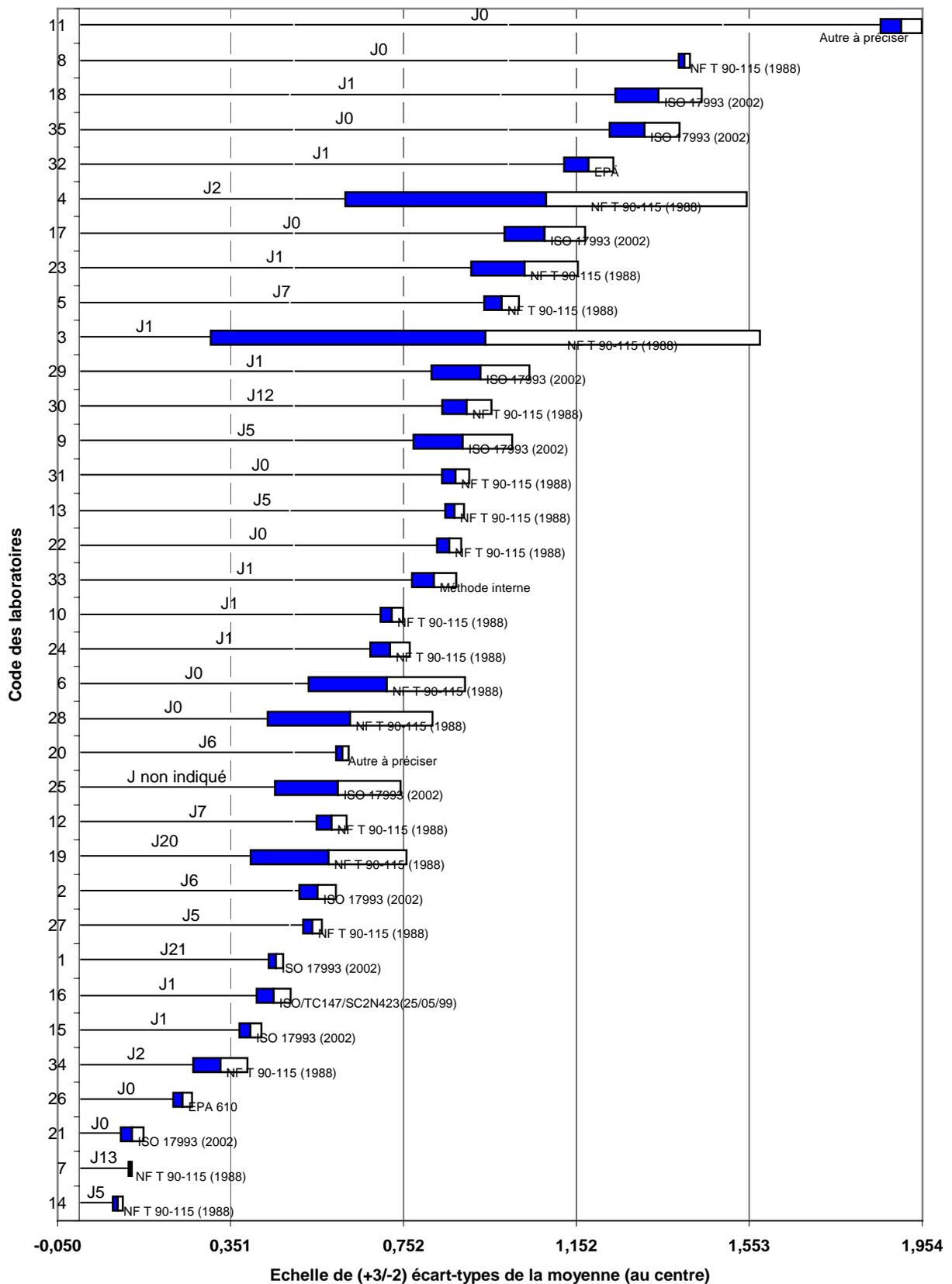
Eau résiduaire brute - Campagne 2003- Acénaphthène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



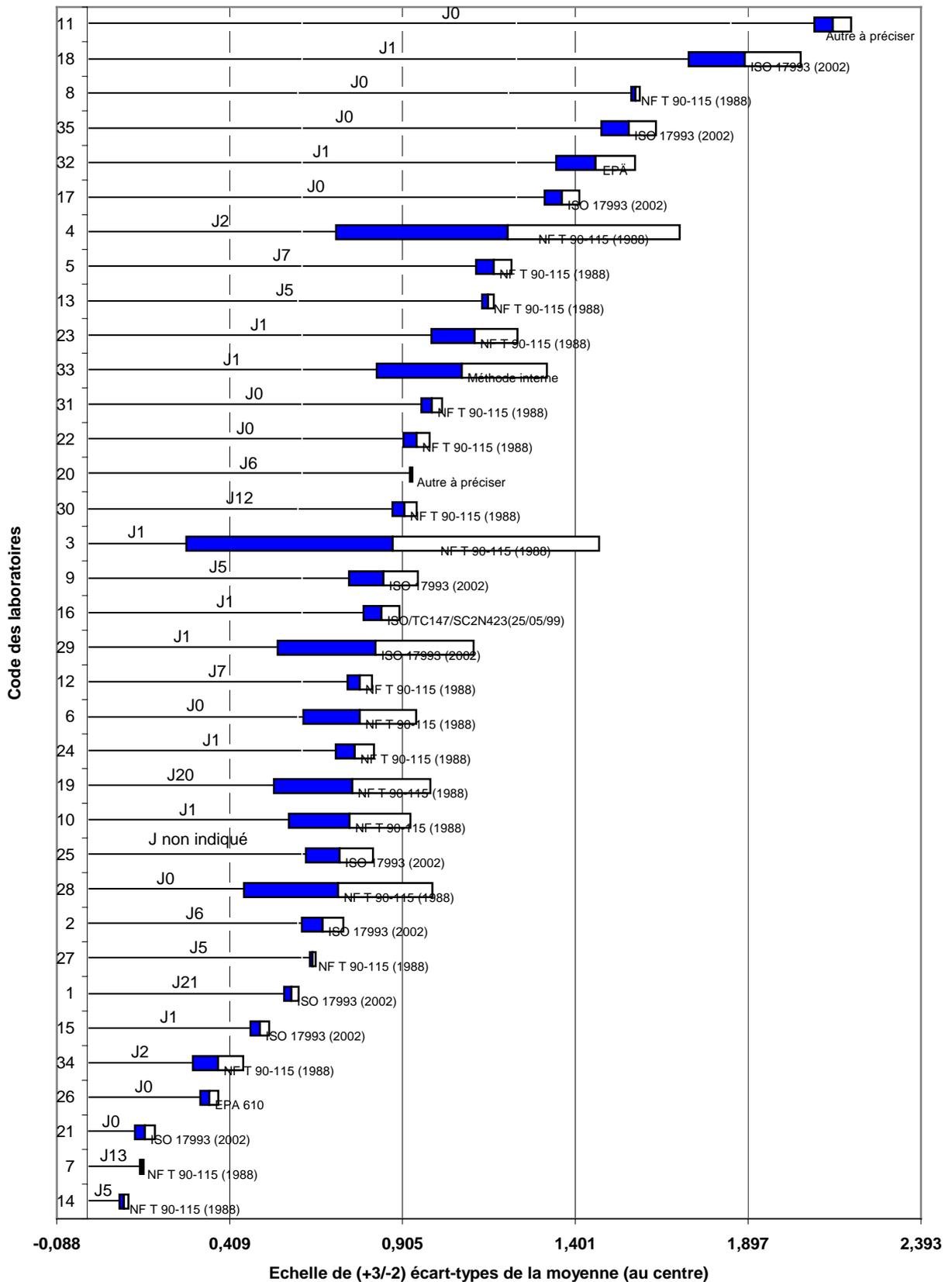
Eau résiduaire brute - Campagne 2003- Anthracène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



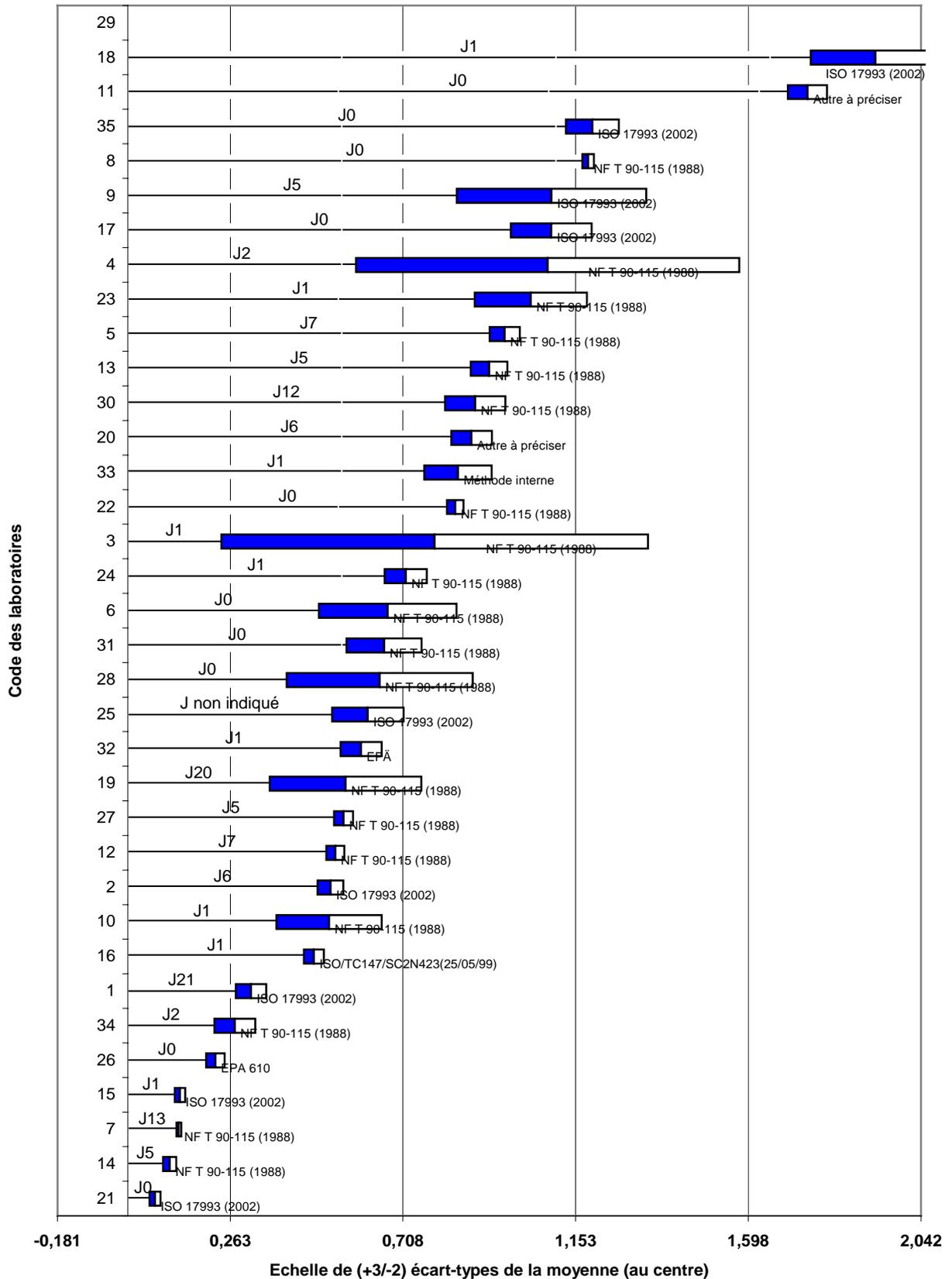
Eau résiduaire brute - Campagne 2003- Benzo_a_pyrene
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



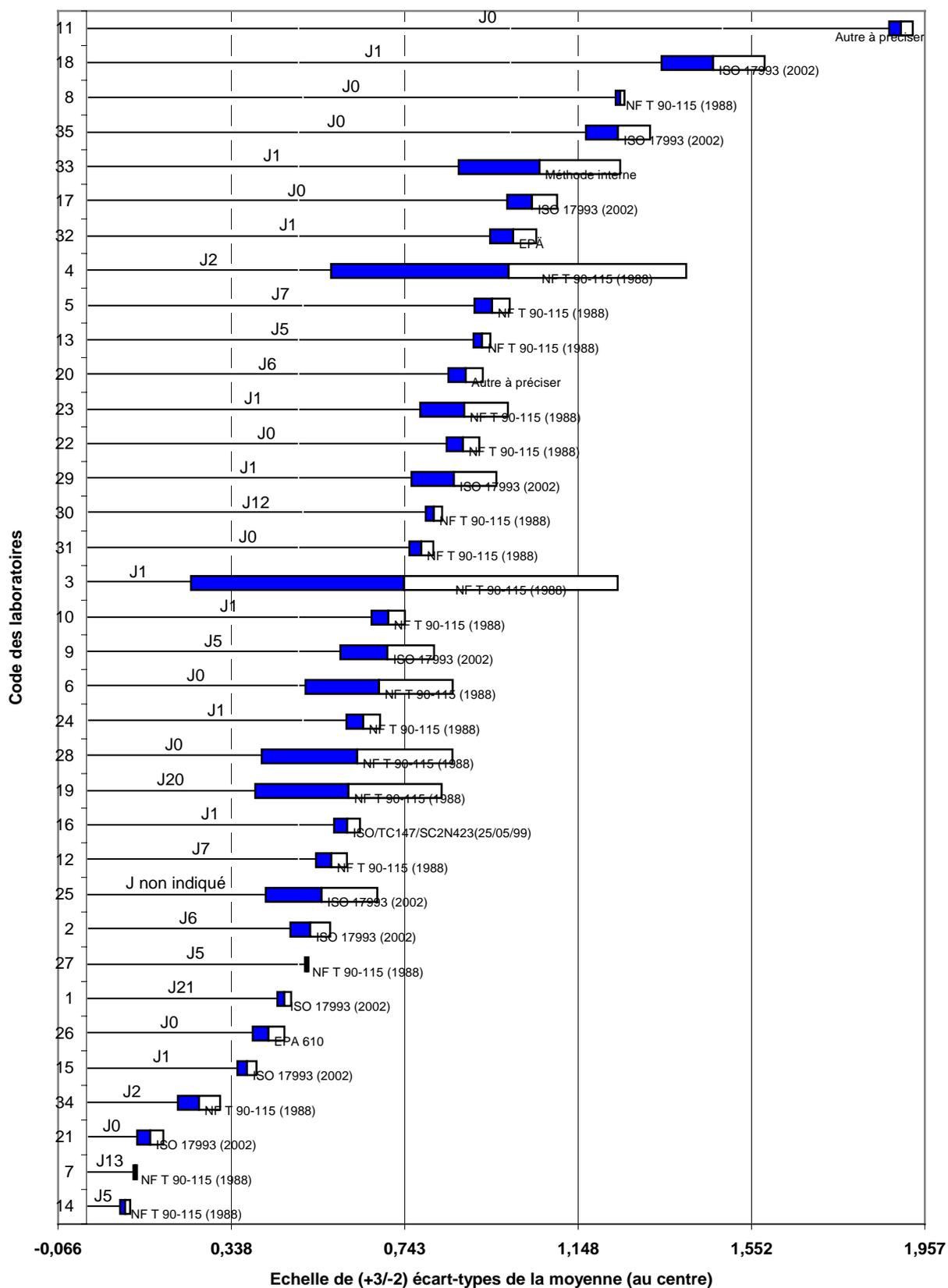
Eau résiduaire brute - Campagne 2003- Benzo_b_fluoranthène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



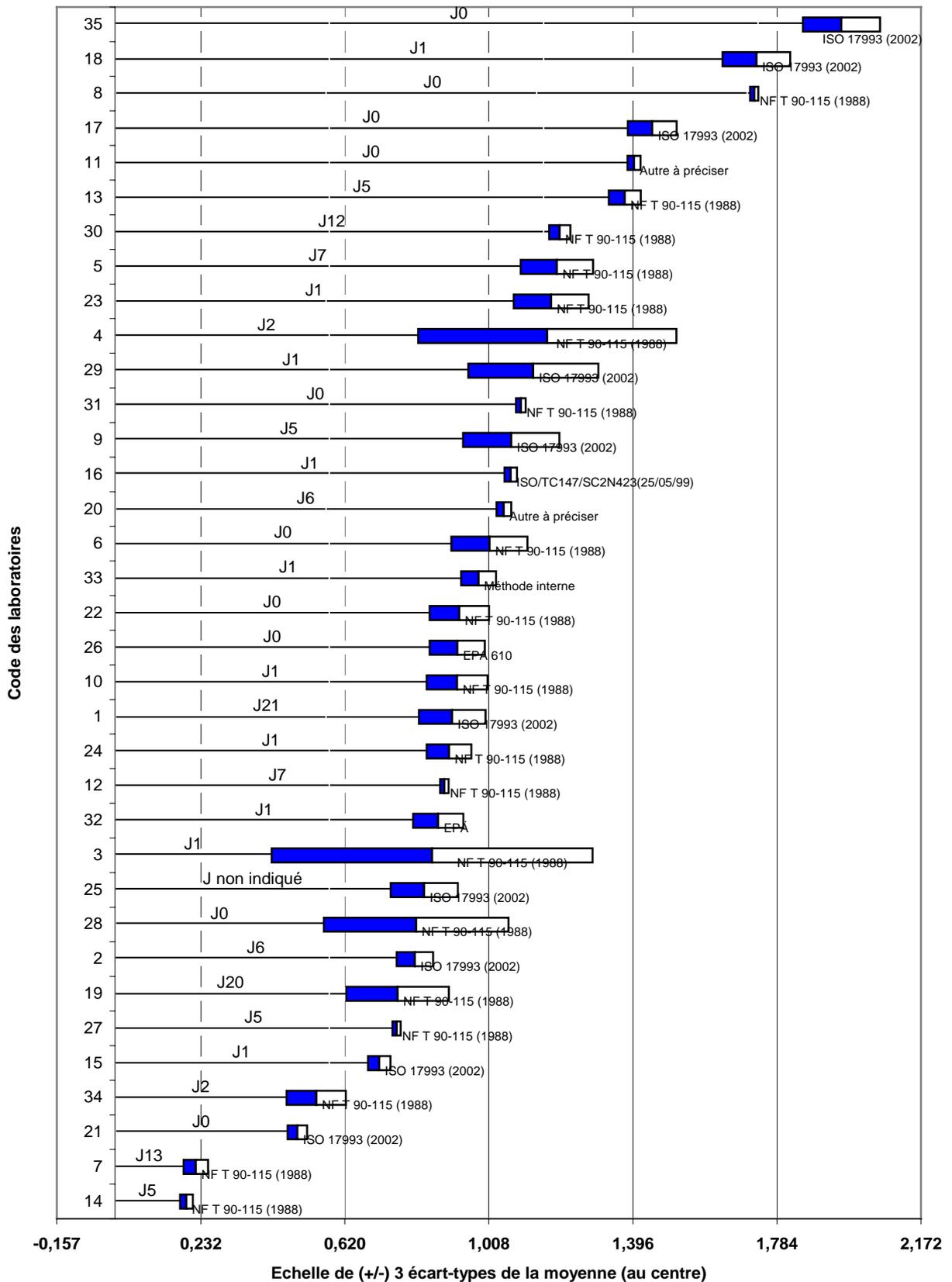
Eau résiduaire brute - Campagne 2003- Benzo_ghi_pérylène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



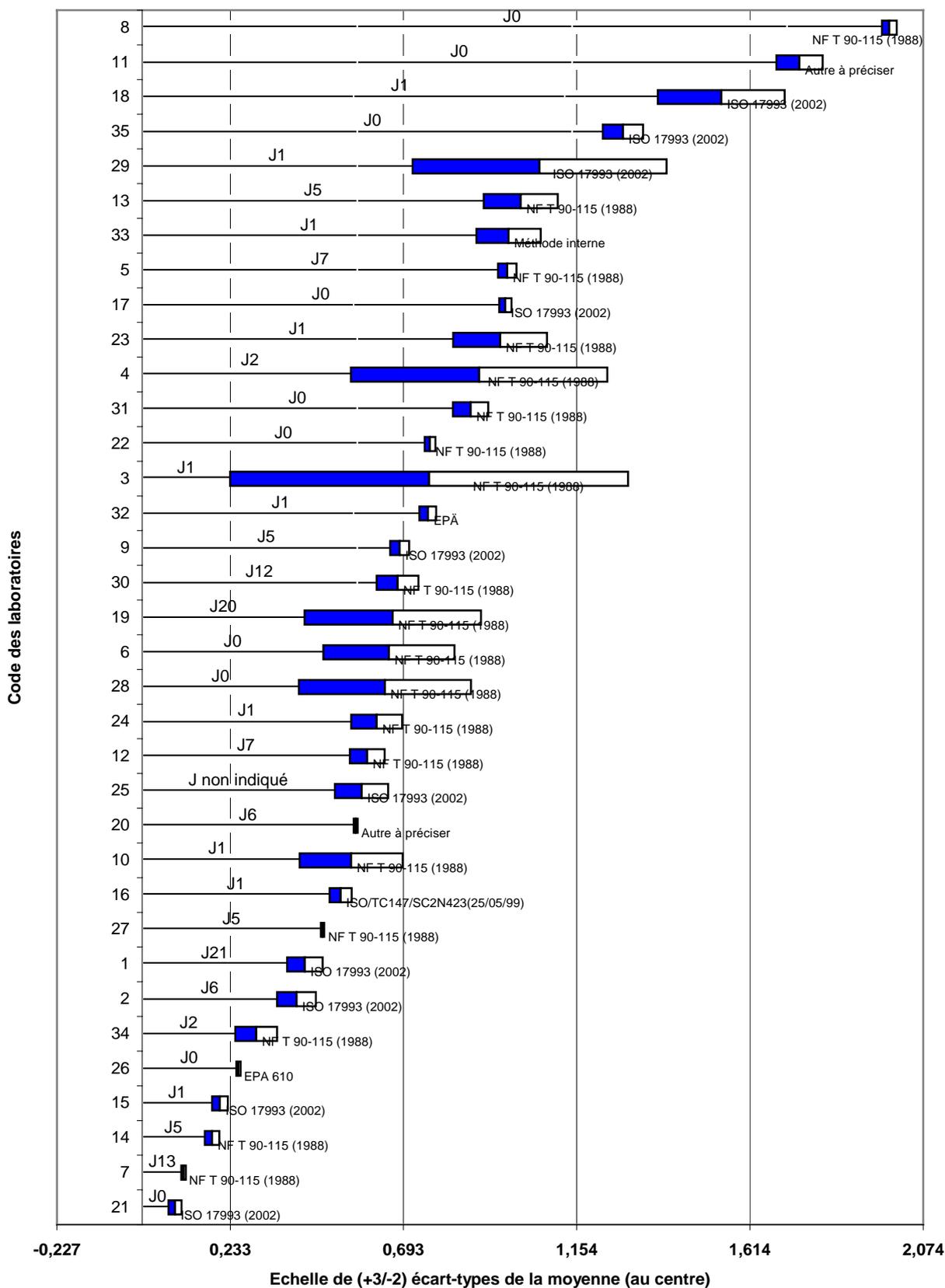
Eau résiduaire brute - Campagne 2003- Benzo_k_fluoranthène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



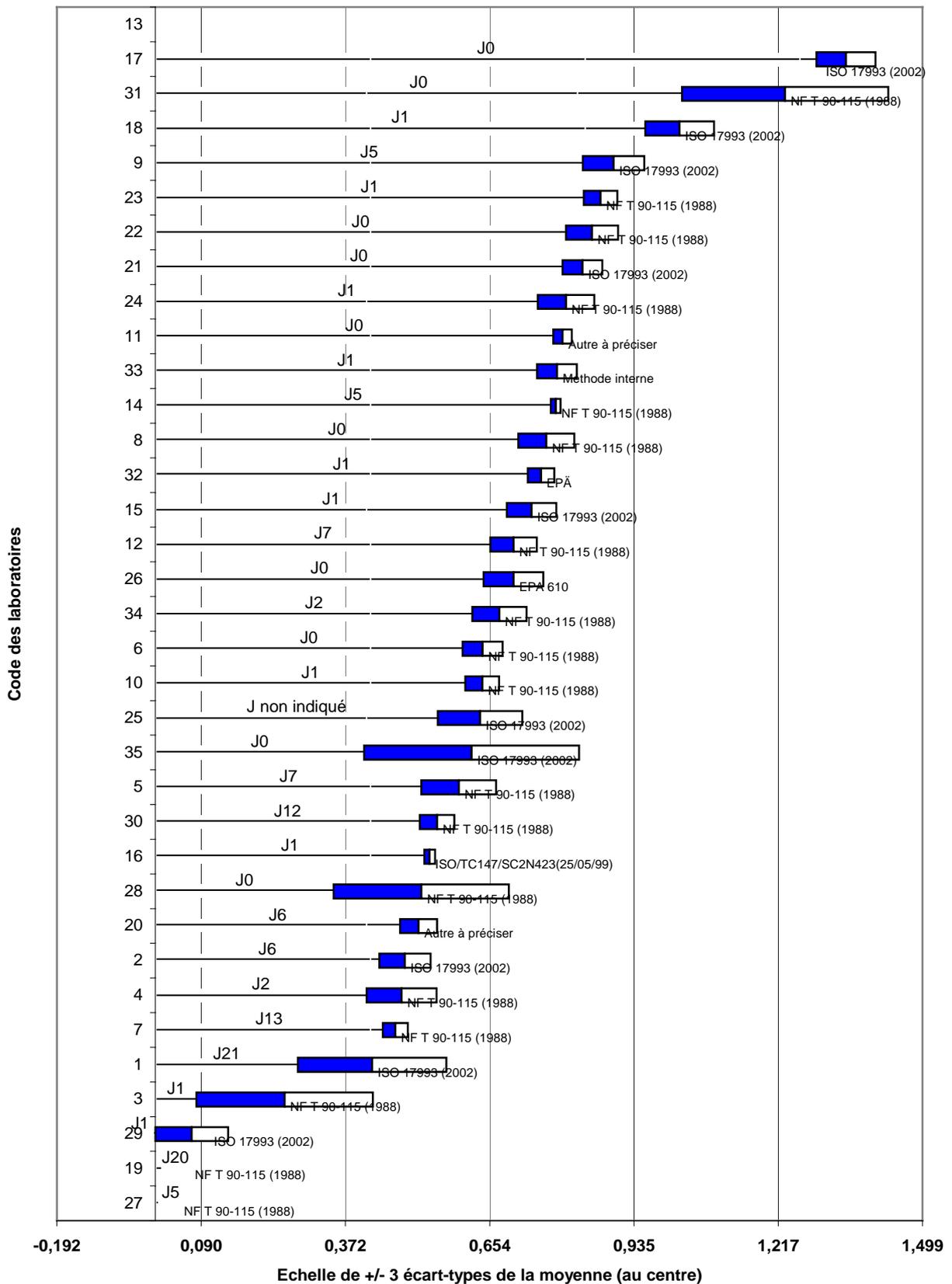
Eau résiduaire brute - Campagne 2003- Fluoranthène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



Eau résiduaire brute - Campagne 2003- Indéno_1_2_3_cd_pyrene
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



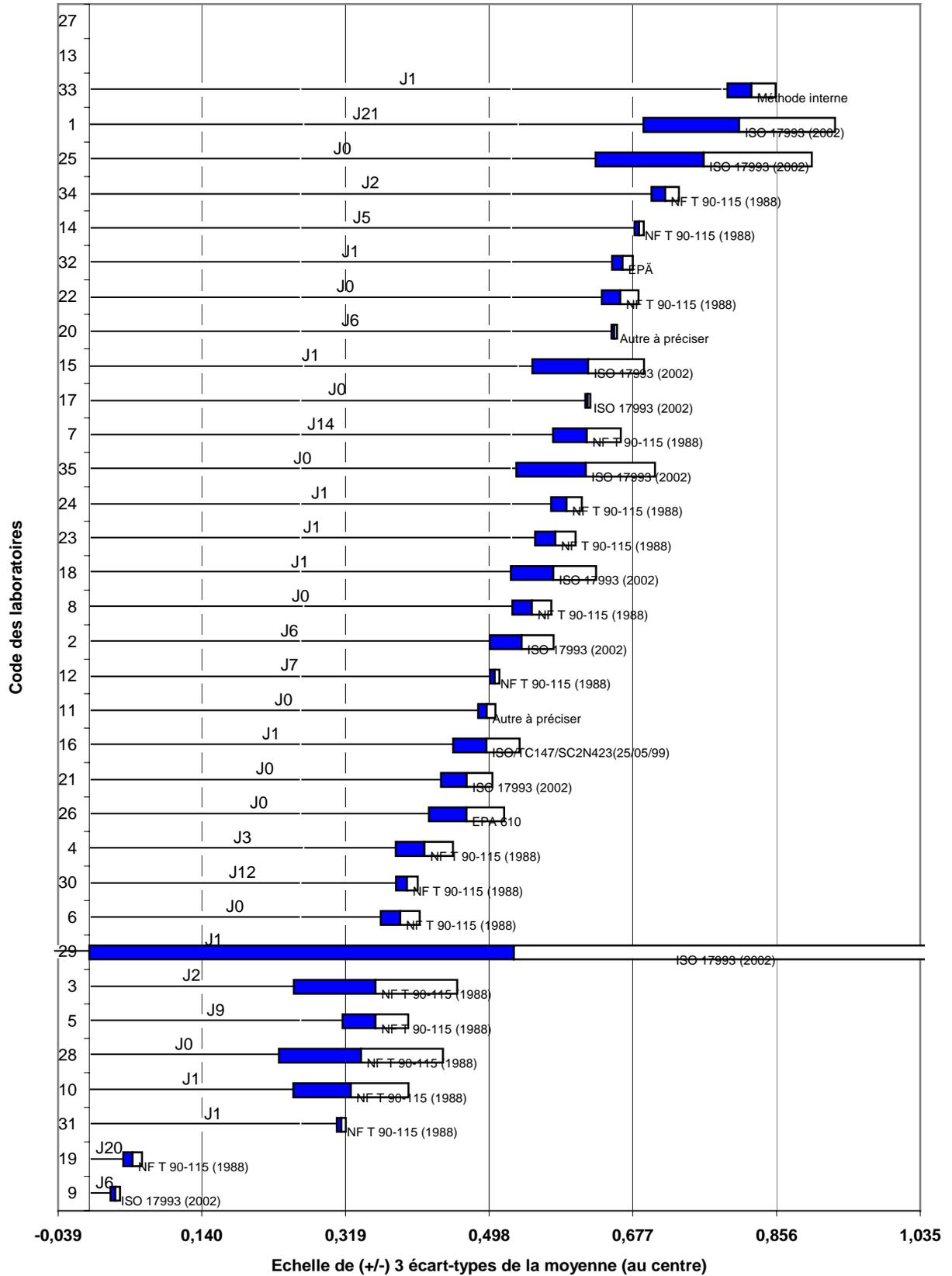
Eau résiduaire brute - Campagne 2003- Naphtalène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



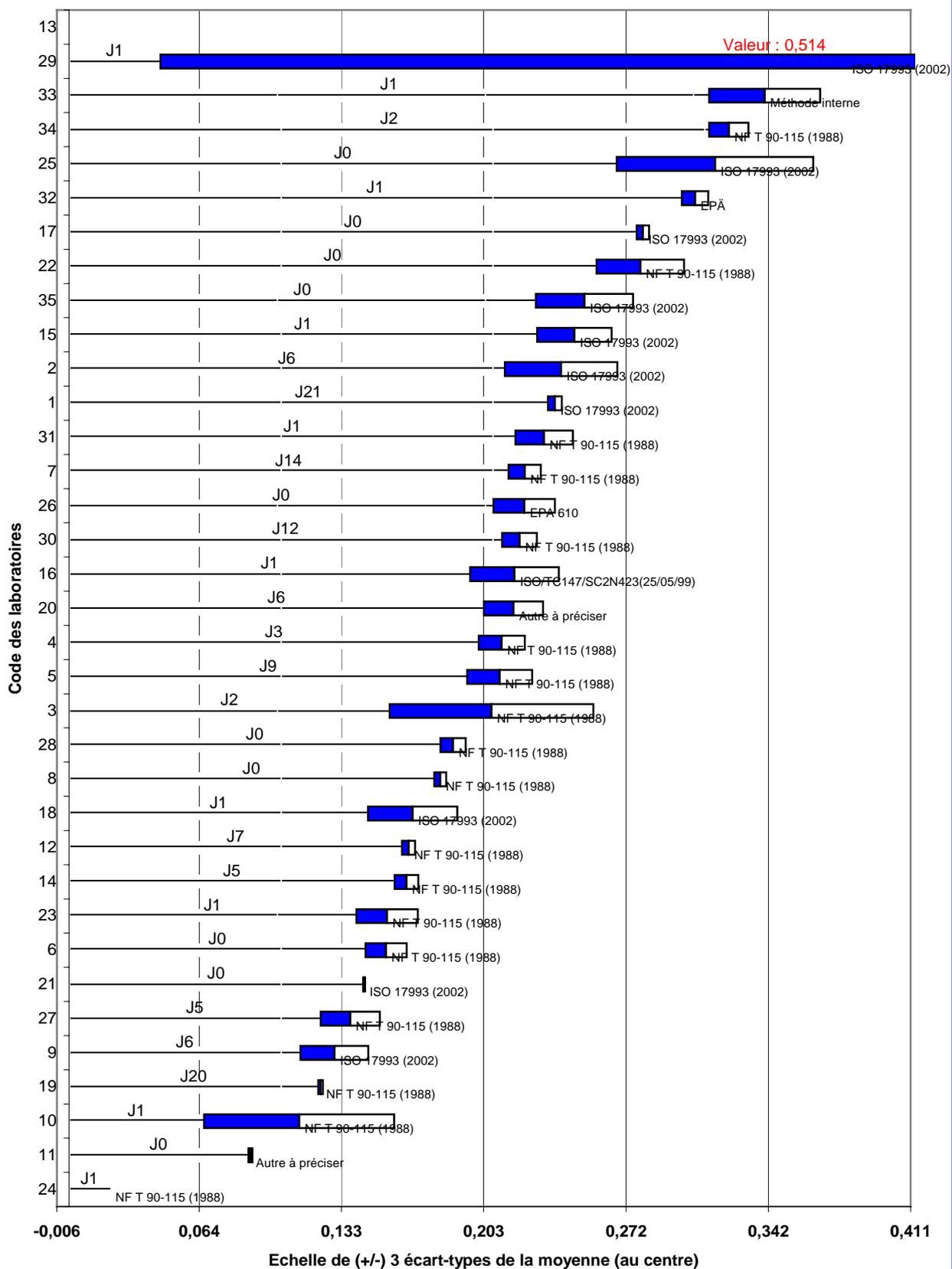
ANNEXE 4 - HAP

Courbes de répartition statistique pour le matériau d'essai
"eau résiduaire - phase dissoute"

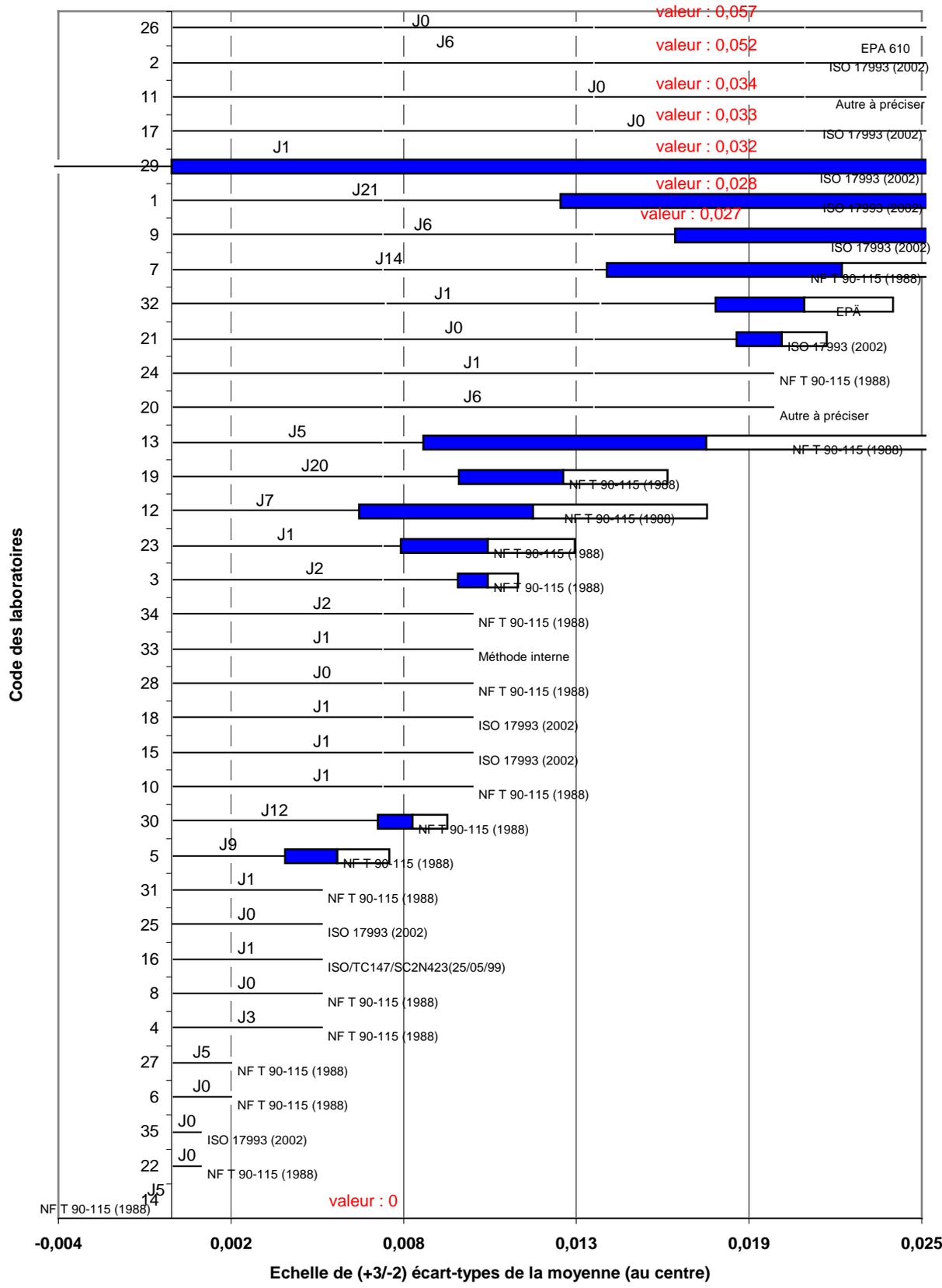
Eau résiduaire - phase dissoute - Campagne 2003 - Acénaphthène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



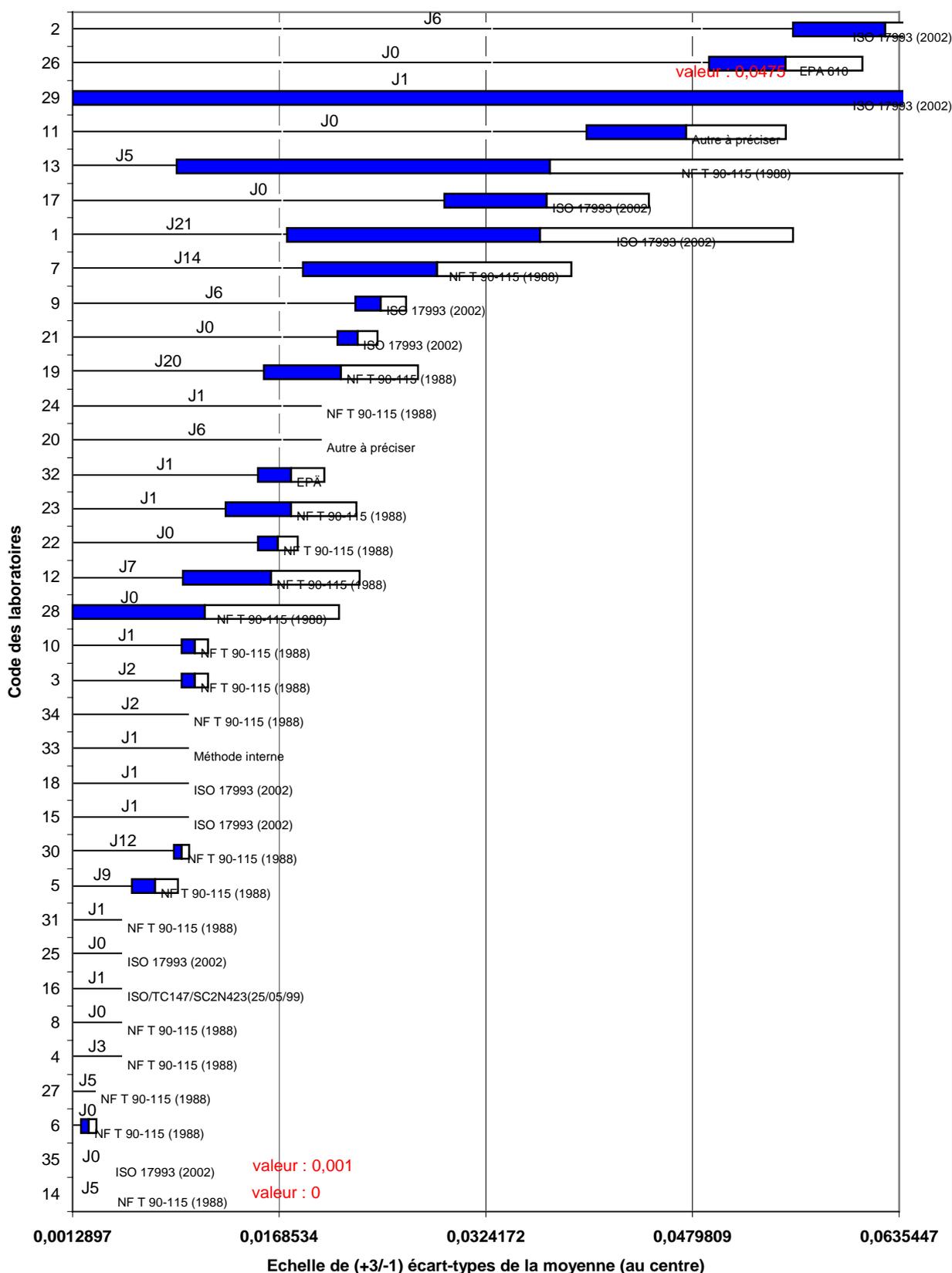
Eau résiduaire - phase dissoute - Campagne 2003 - Anthracène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



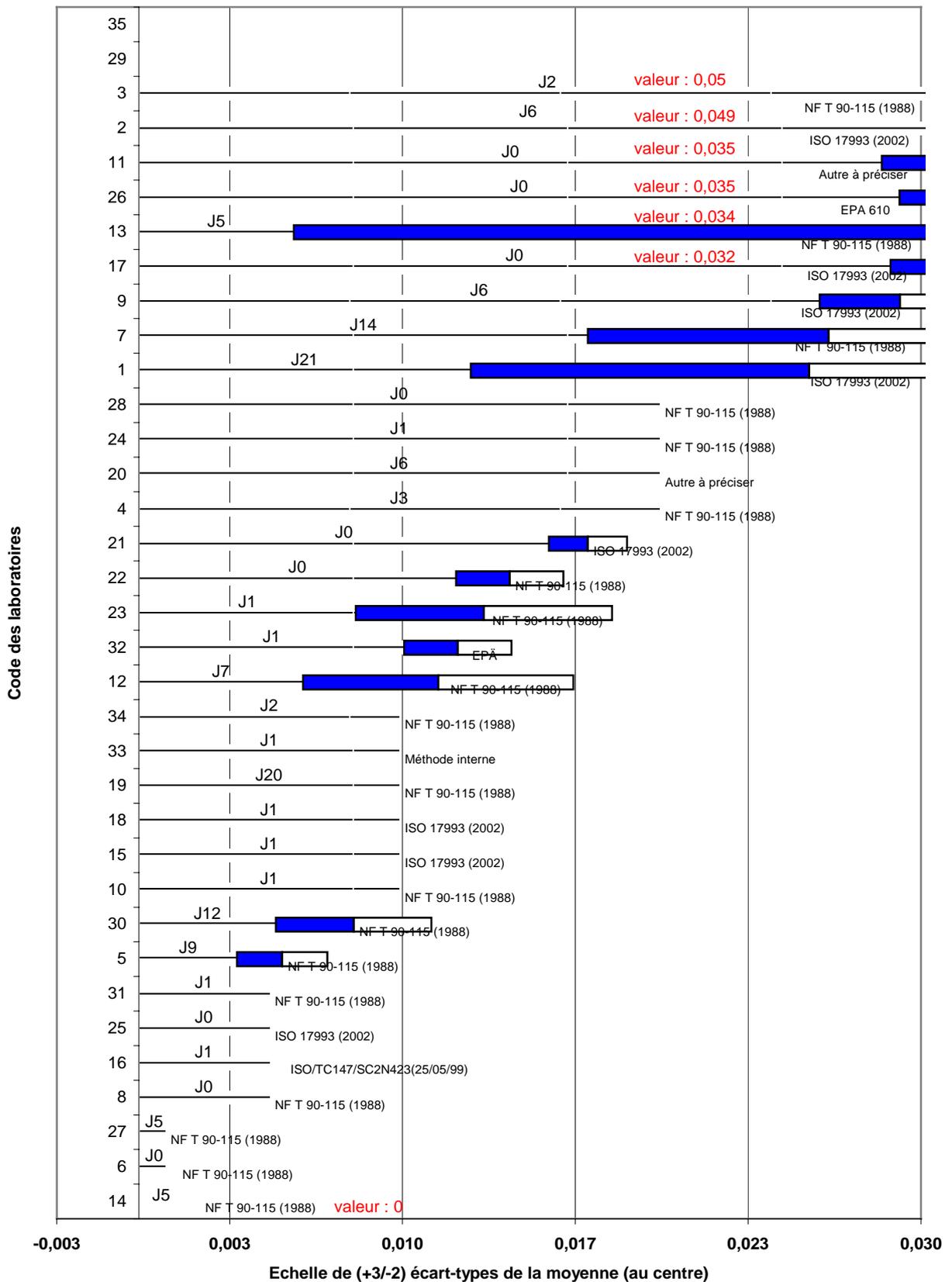
Eau résiduaire - phase dissoute - Campagne 2003- Benzo_a_pyrene
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



Eau résiduaire - phase dissoute - Campagne 2003 - Benzo_b_fluoranthène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types

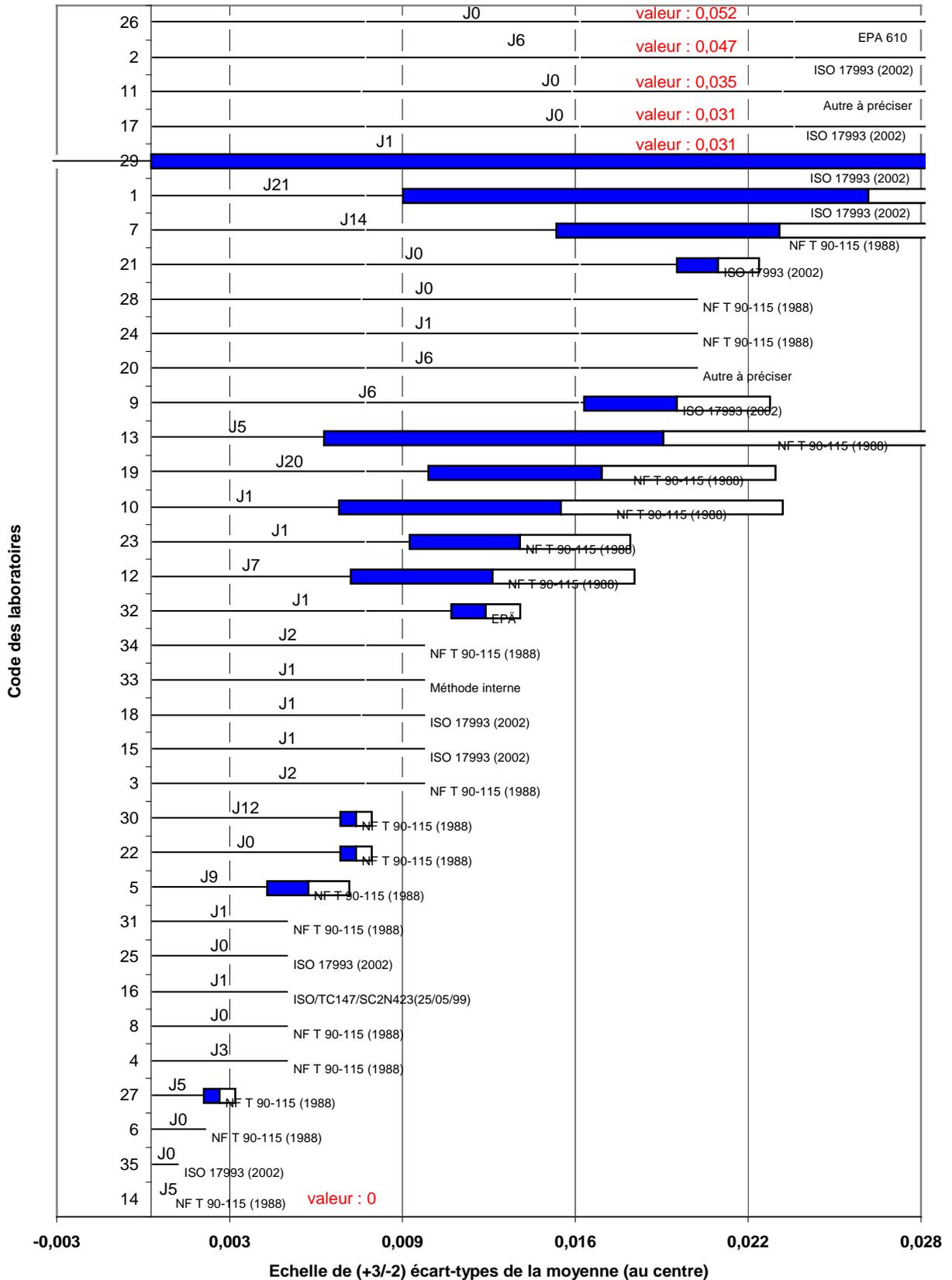


Eau résiduaire - phase dissoute - Campagne 2003 - Benzo_ghi_pérylène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types

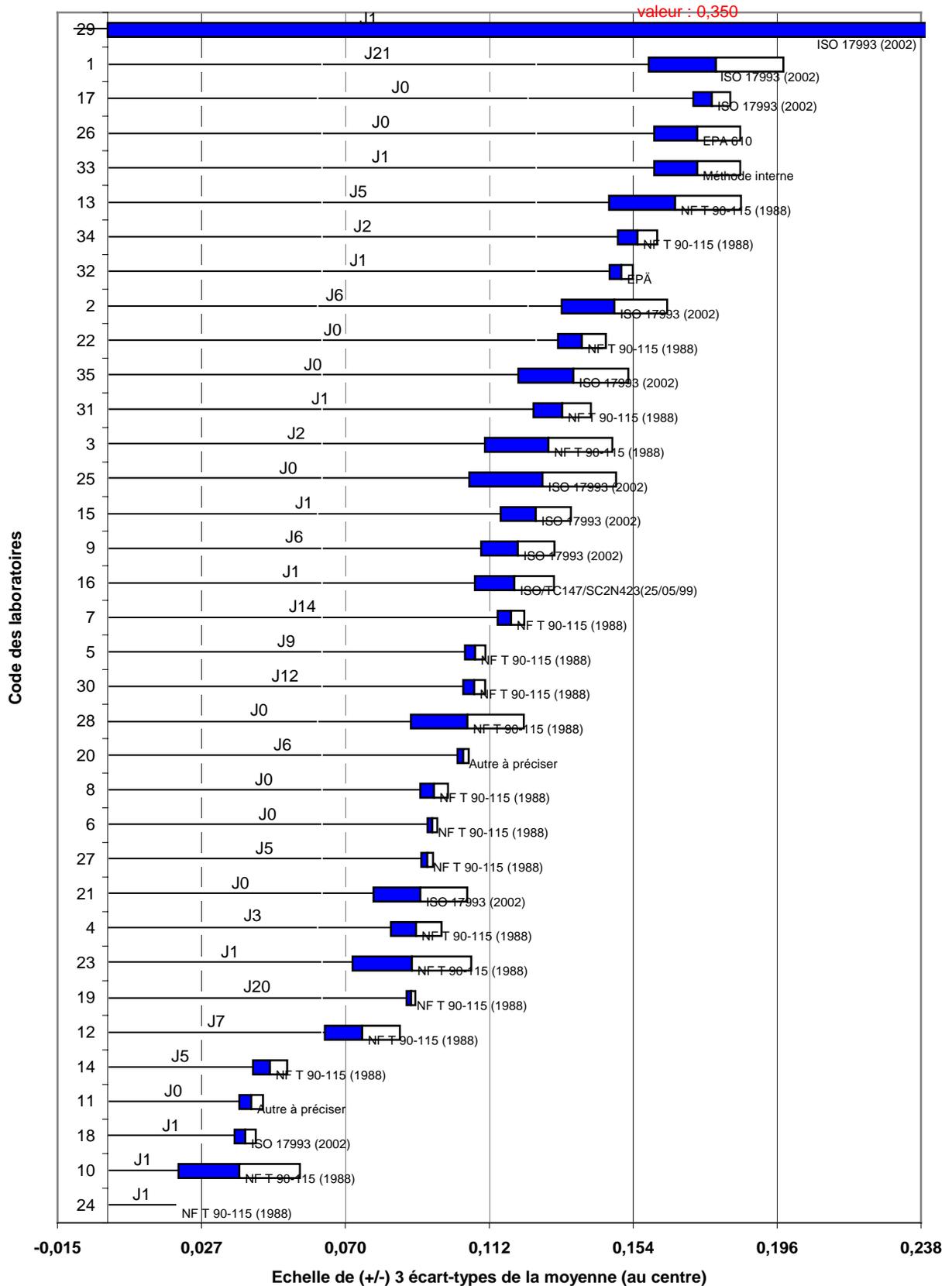


valeur : 0

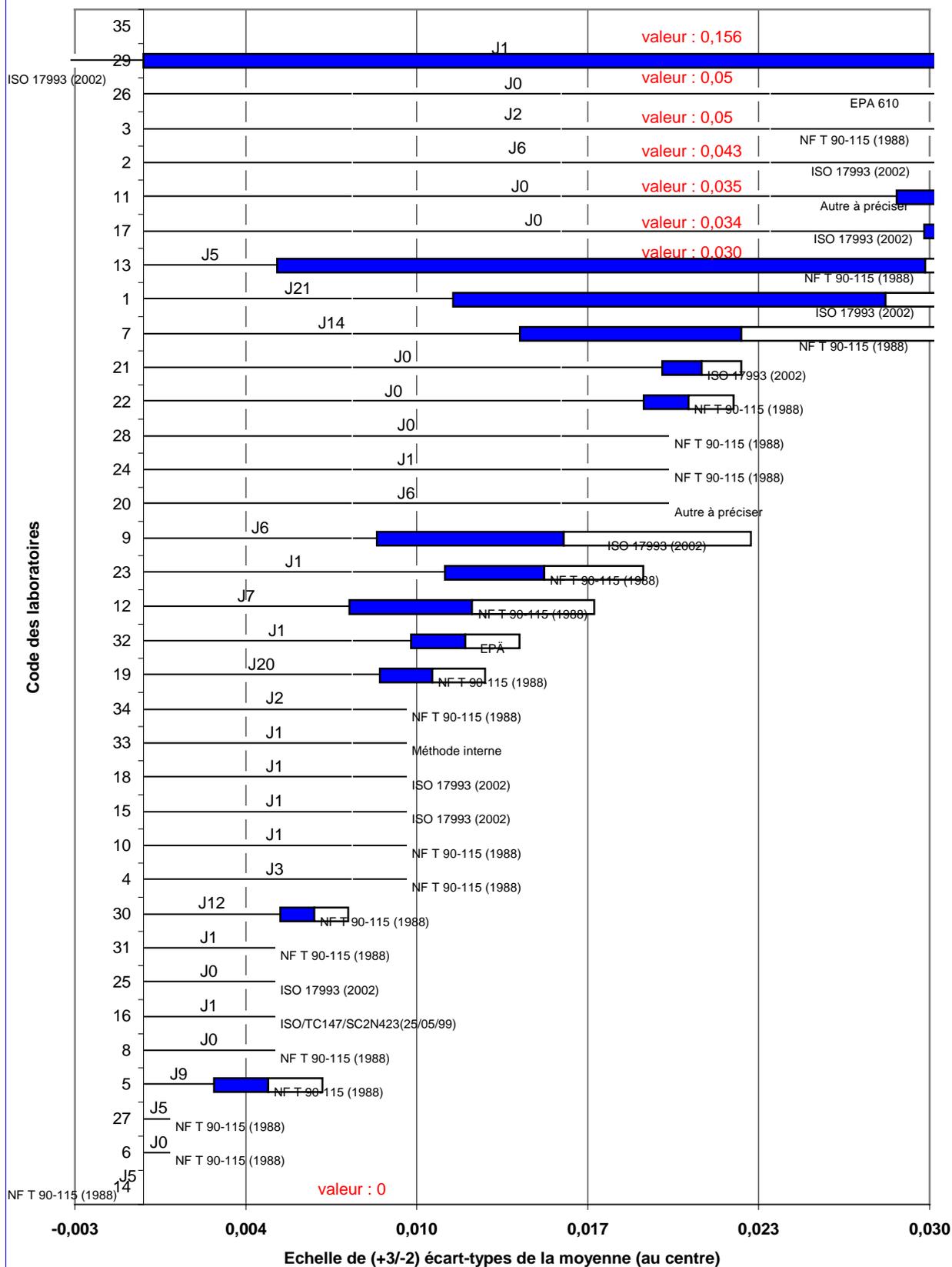
Eau résiduaire - phase dissoute - Campagne 2003 - Benzo_k_fluoranthène Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



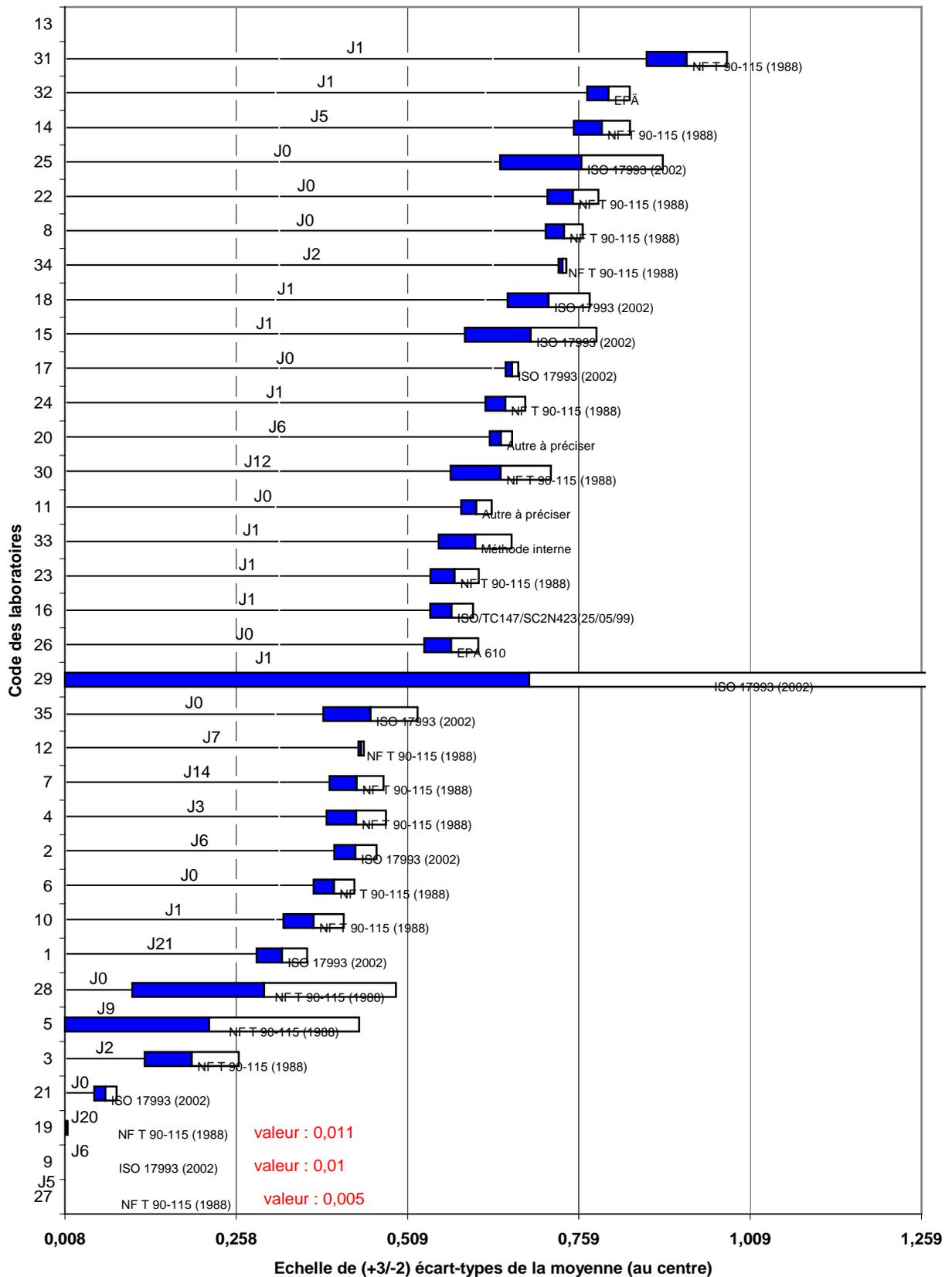
Eau résiduaire - phase dissoute - Campagne 2003 - Fluoranthène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



Eau résiduaire - phase dissoute - Campagne 2003 - Indéno_1_2_3_cd_pyrene
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



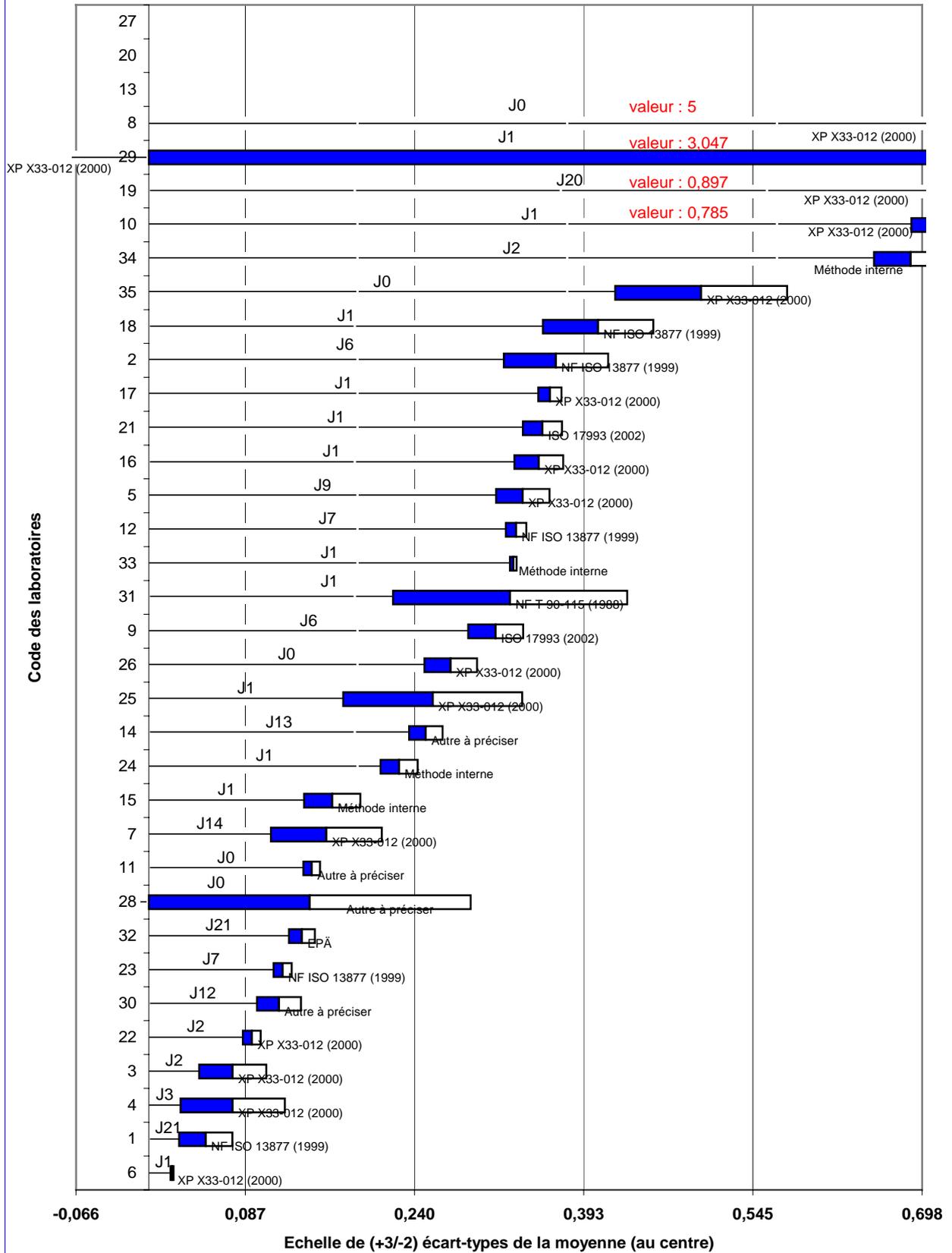
Eau résiduaire - phase dissoute - Campagne 2003 - Naphtalène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



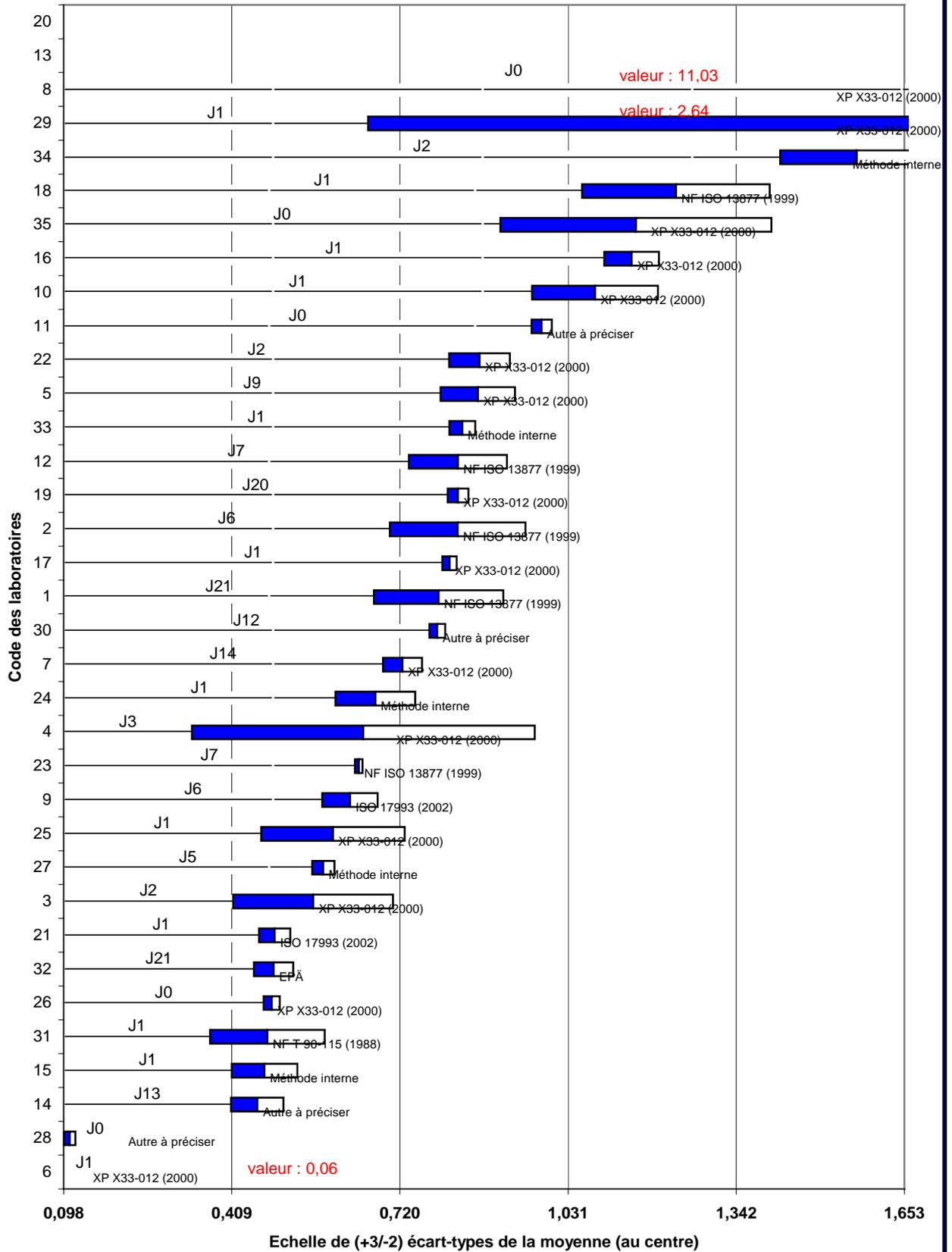
ANNEXE 5 - HAP

Courbes de répartition statistique pour le matériau d'essai
"eau résiduaire - phase particulaire"

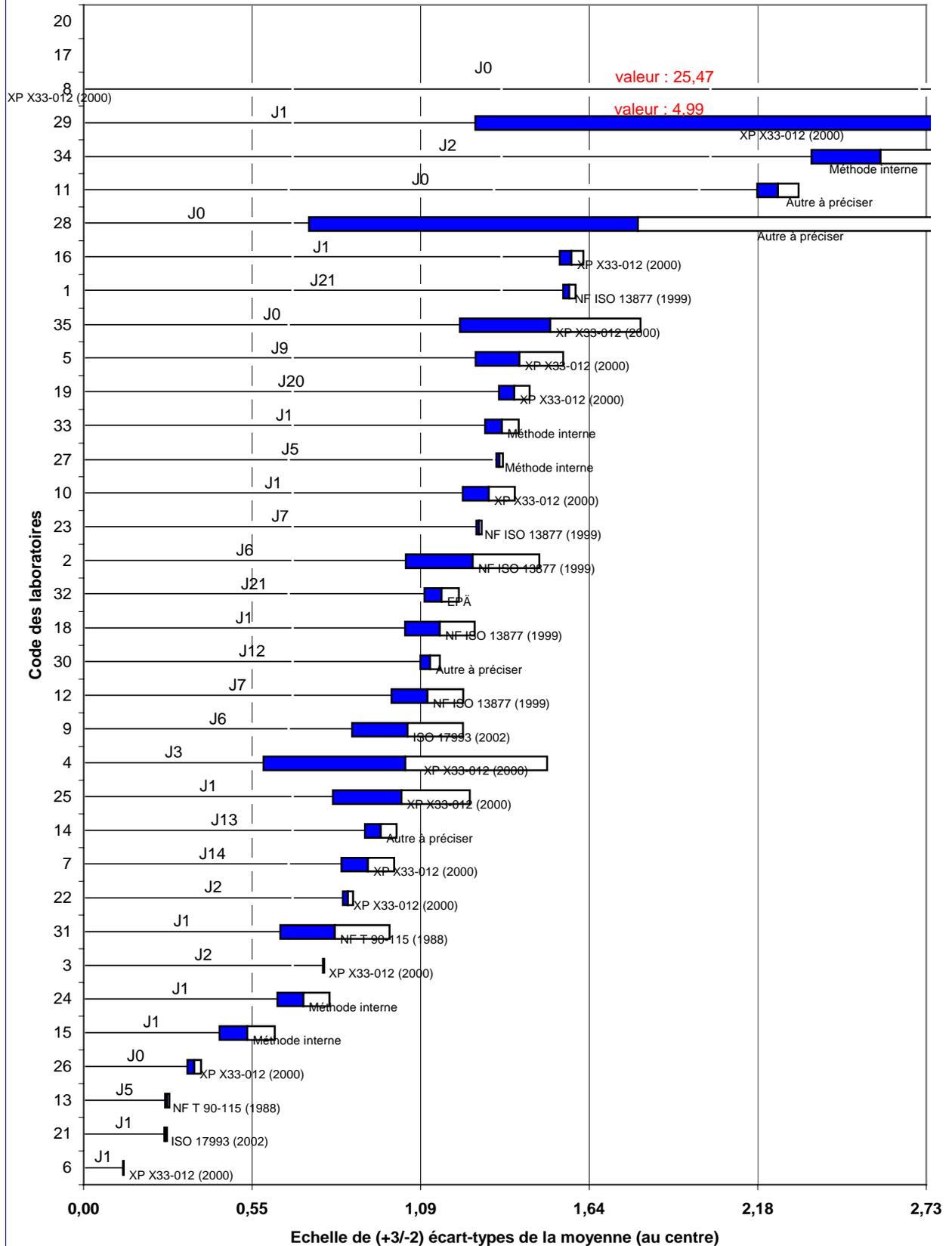
Eau résiduaire - phase particulière - Campagne 2003 - Acénaphène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



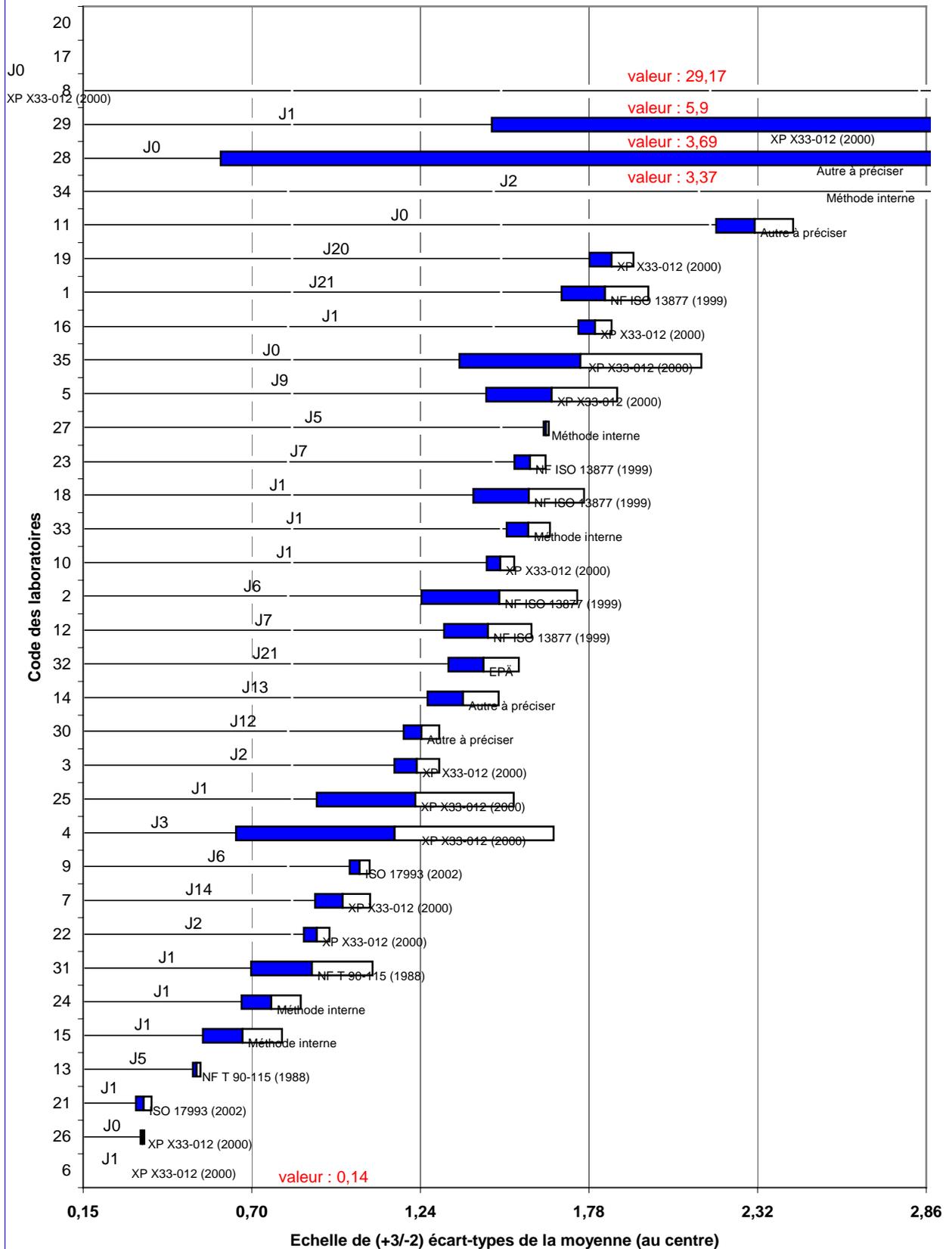
Eau résiduaire - phase particulaire - Campagne 2003 - Anthracène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



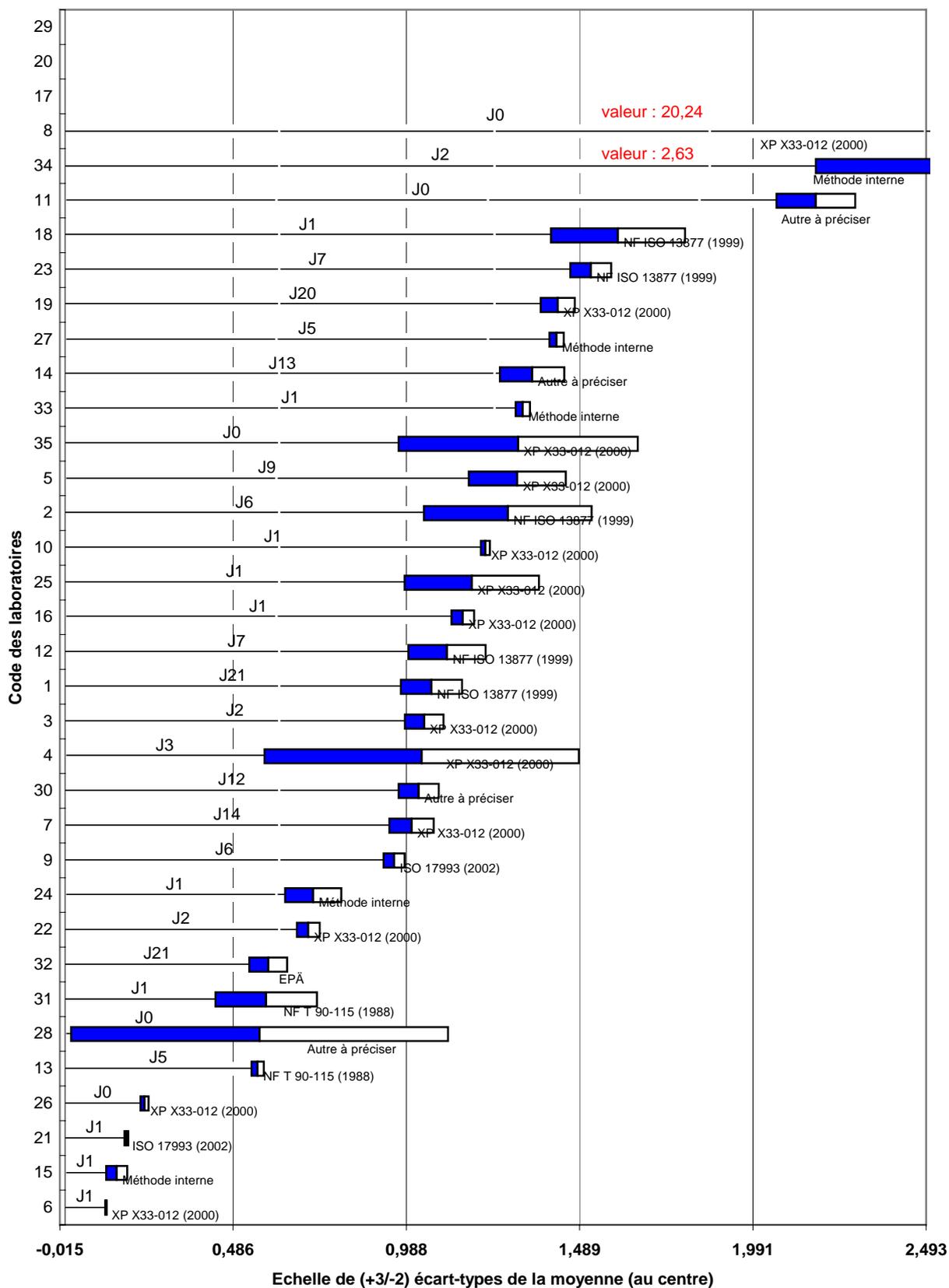
Eau résiduaire - phase particulaire - Campagne 2003 - Benzo_a_pyrène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



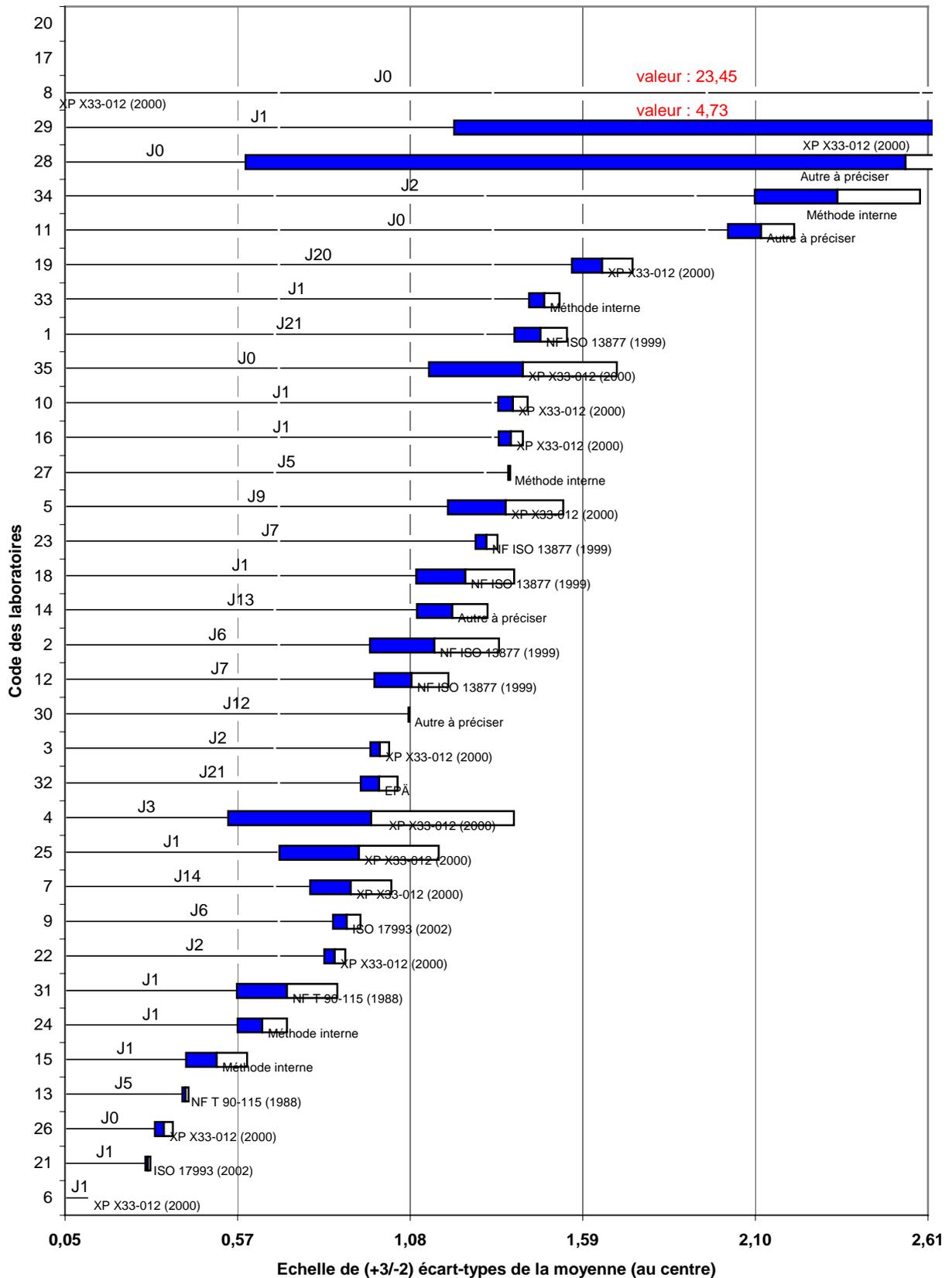
Eau résiduaire - phase particulière - Campagne 2003 - Benzo_b_fluoranthène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



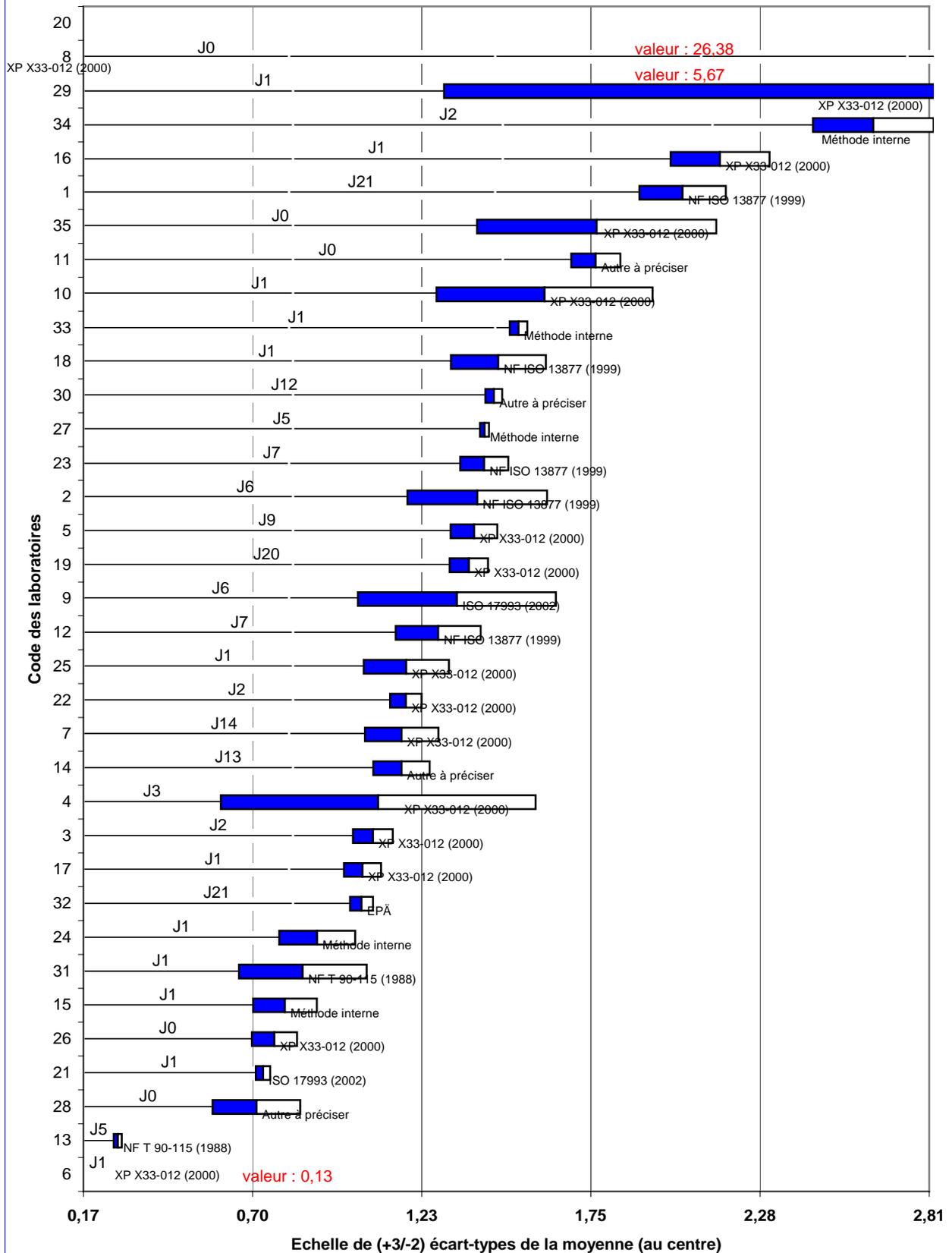
Programme HAP5 - Campagne 2003-1 - Benzo_ghi_pérylène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



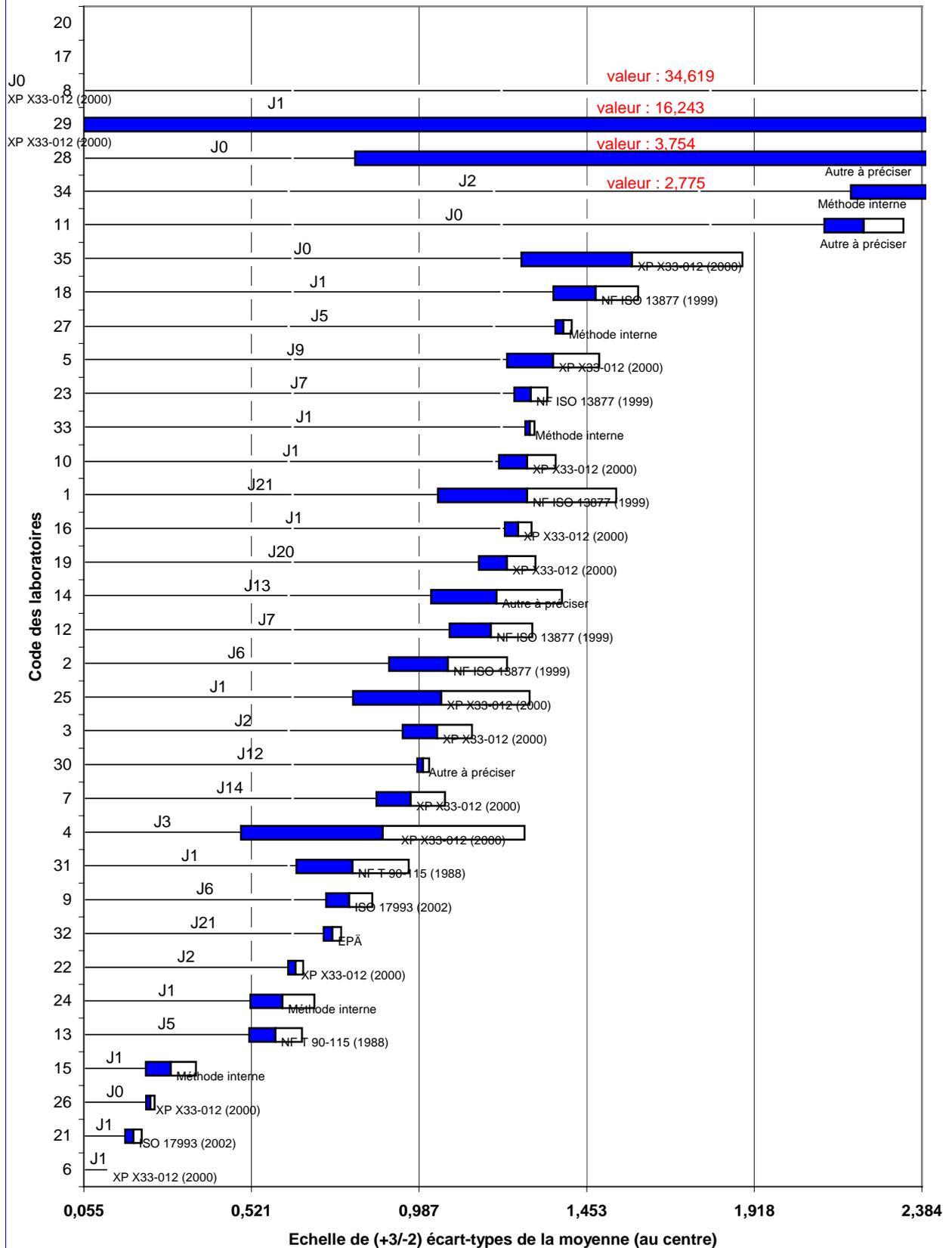
Eau résiduaire - phase particulaire - Campagne 2003 - Benzo_k_fluoranthène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



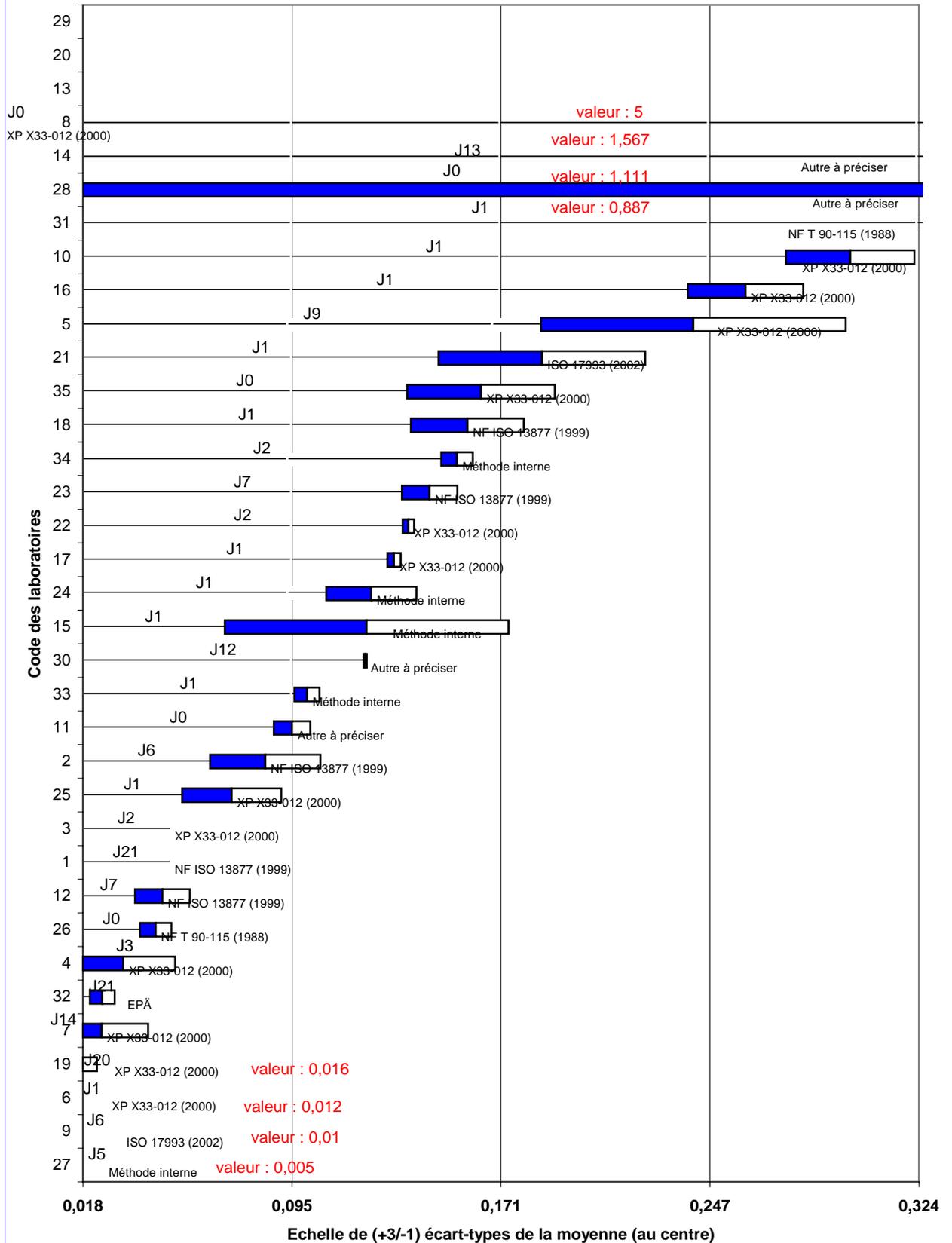
Eau résiduaire - phase particulaire - Campagne 2003 - Fluoranthène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



Eau résiduaire - phase particulière - Campagne 2003 - Indéno_1_2_3_cd_pyrène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



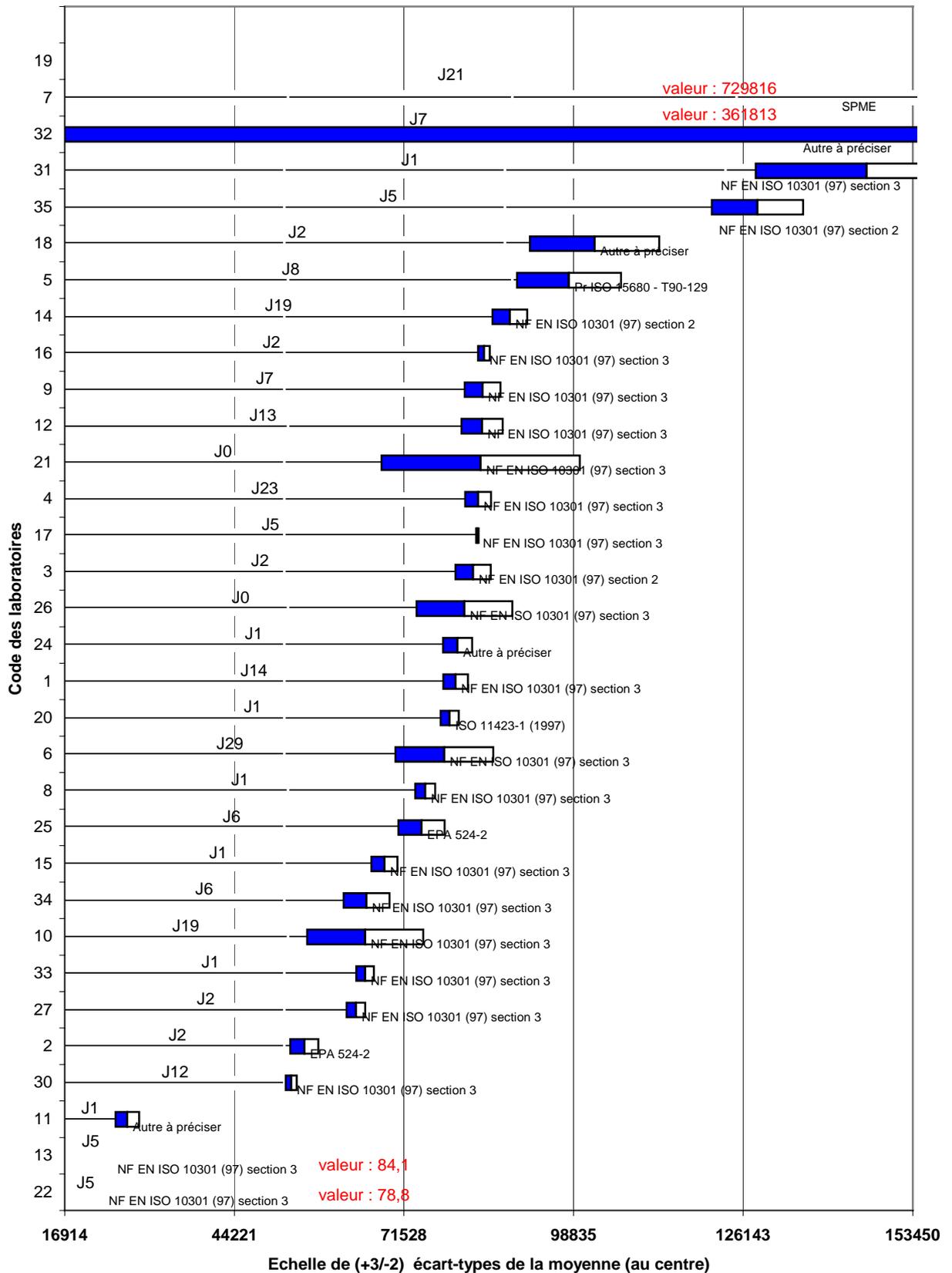
Eau résiduaire - phase particulaire - Campagne 2003 - Naphtalène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



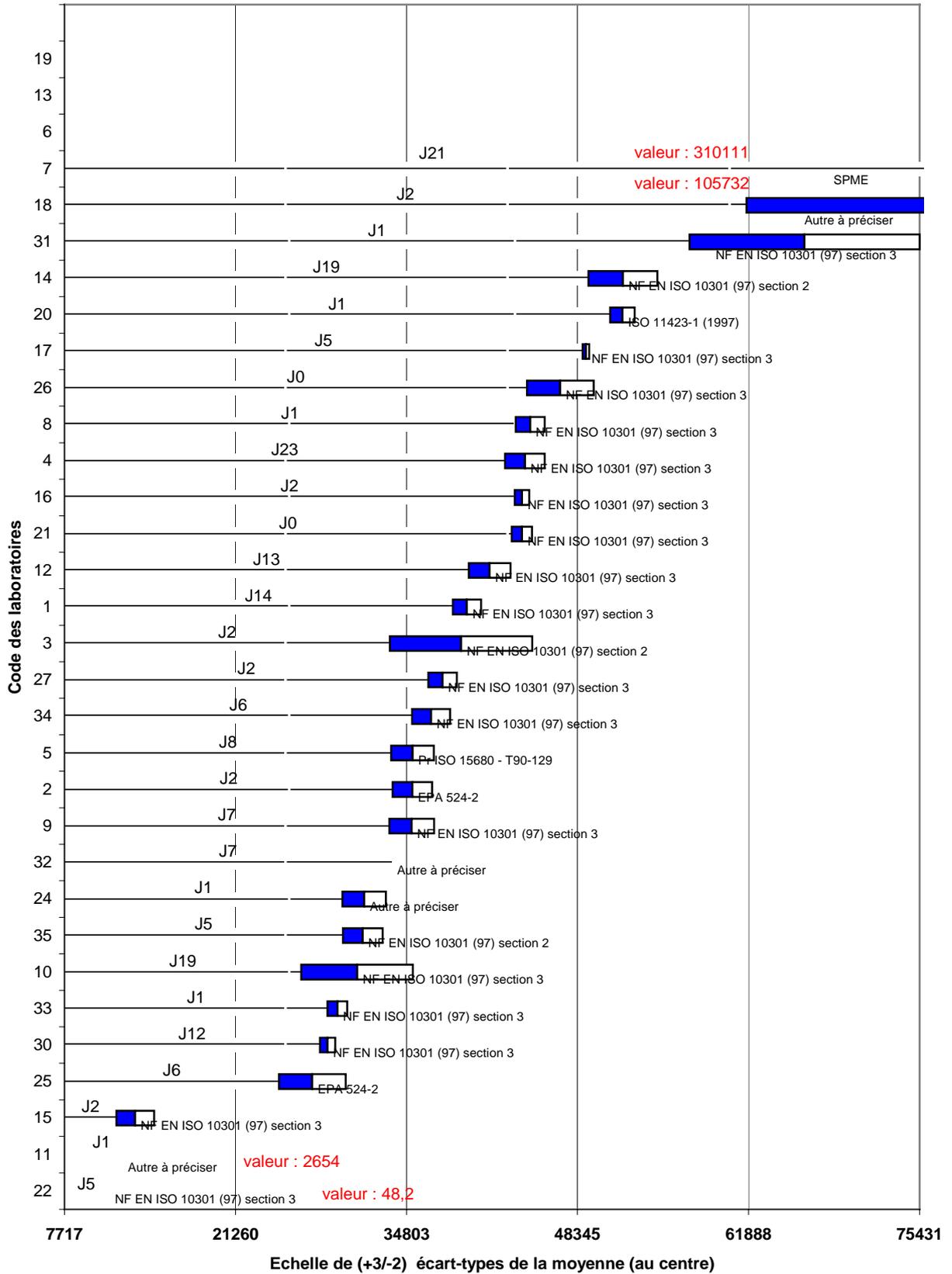
ANNEXE 6 - COHV

Courbes de répartition statistique pour le matériau d'essai
"solution reconstituée de concentration connue"

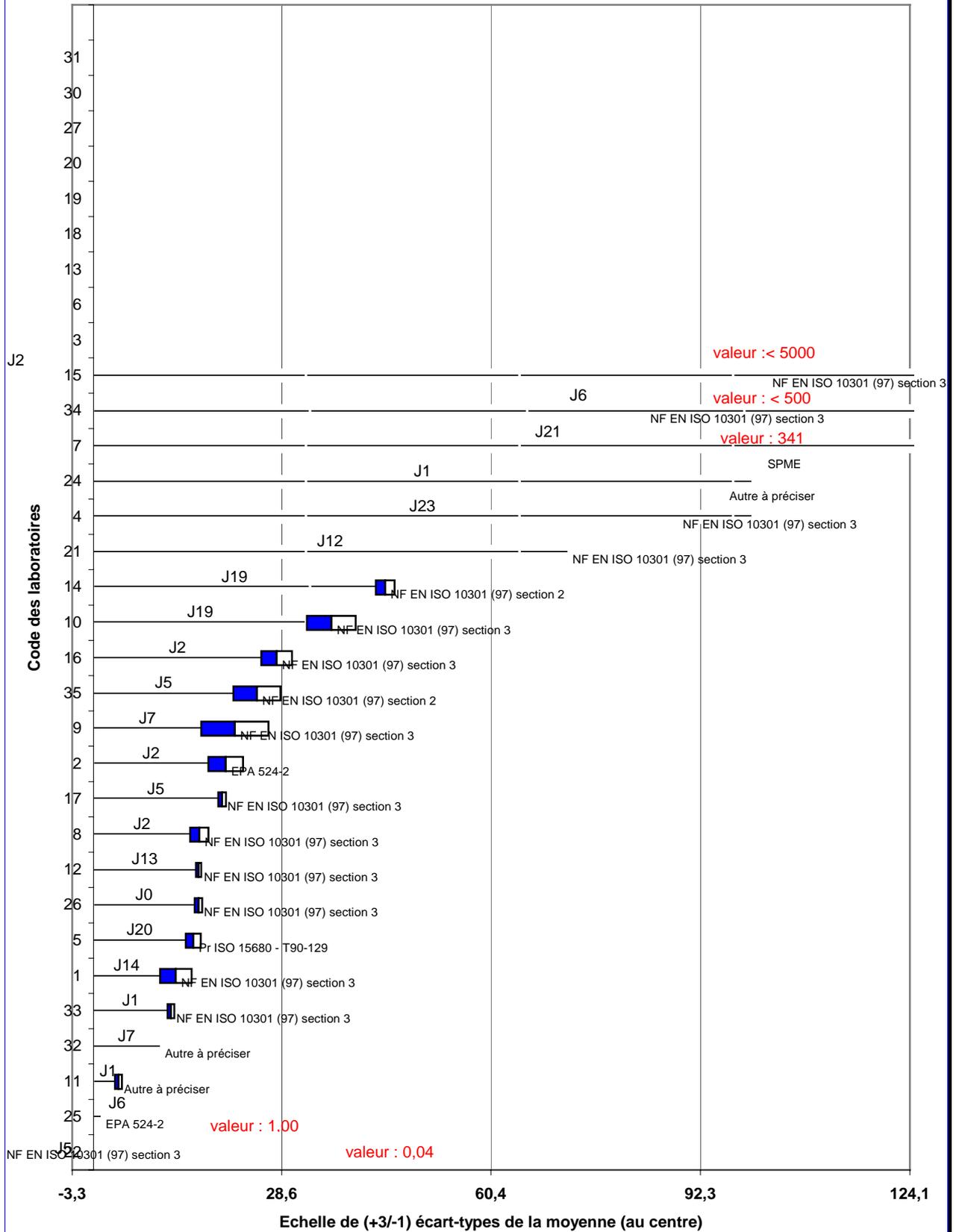
Solution reconstituée de concentration connue -Campagne 2003 - _1_2_dichloroéthane
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



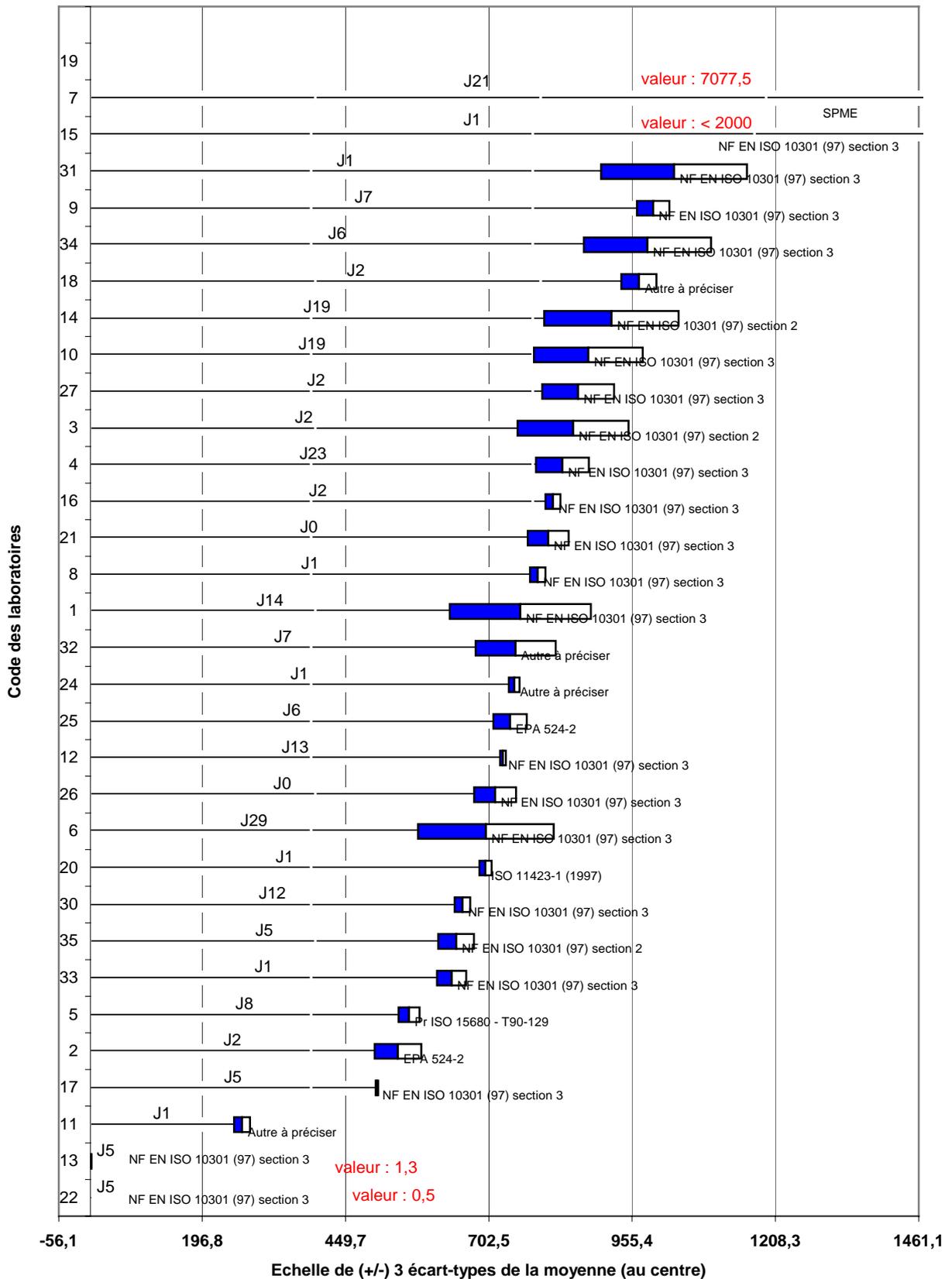
Solution reconstituée de concentration connue -Campagne 2003 - chlorure_de_méthylène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



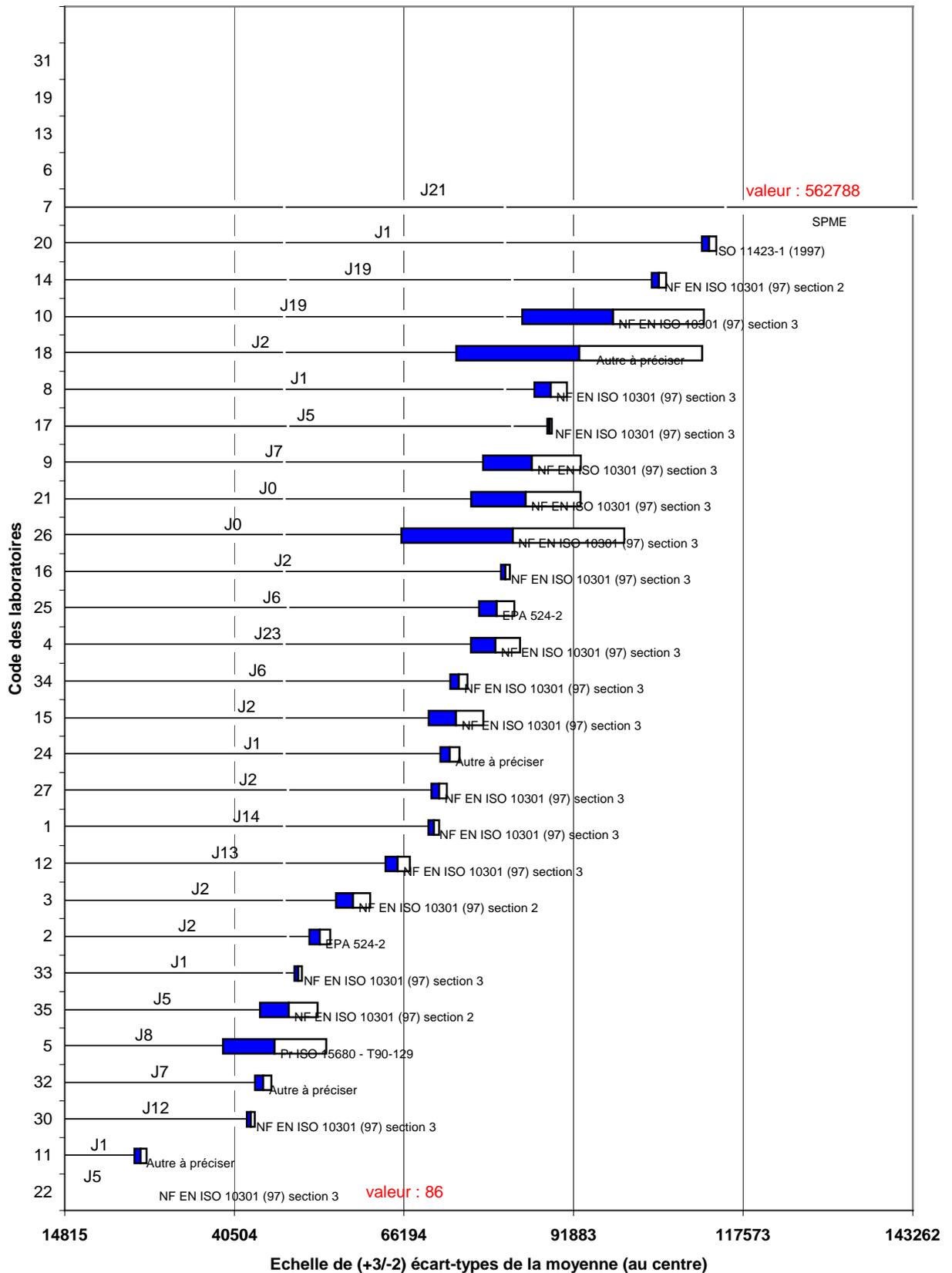
Solution reconstituée de concentration connue -Campagne 2003 - hexachlorobutadiène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



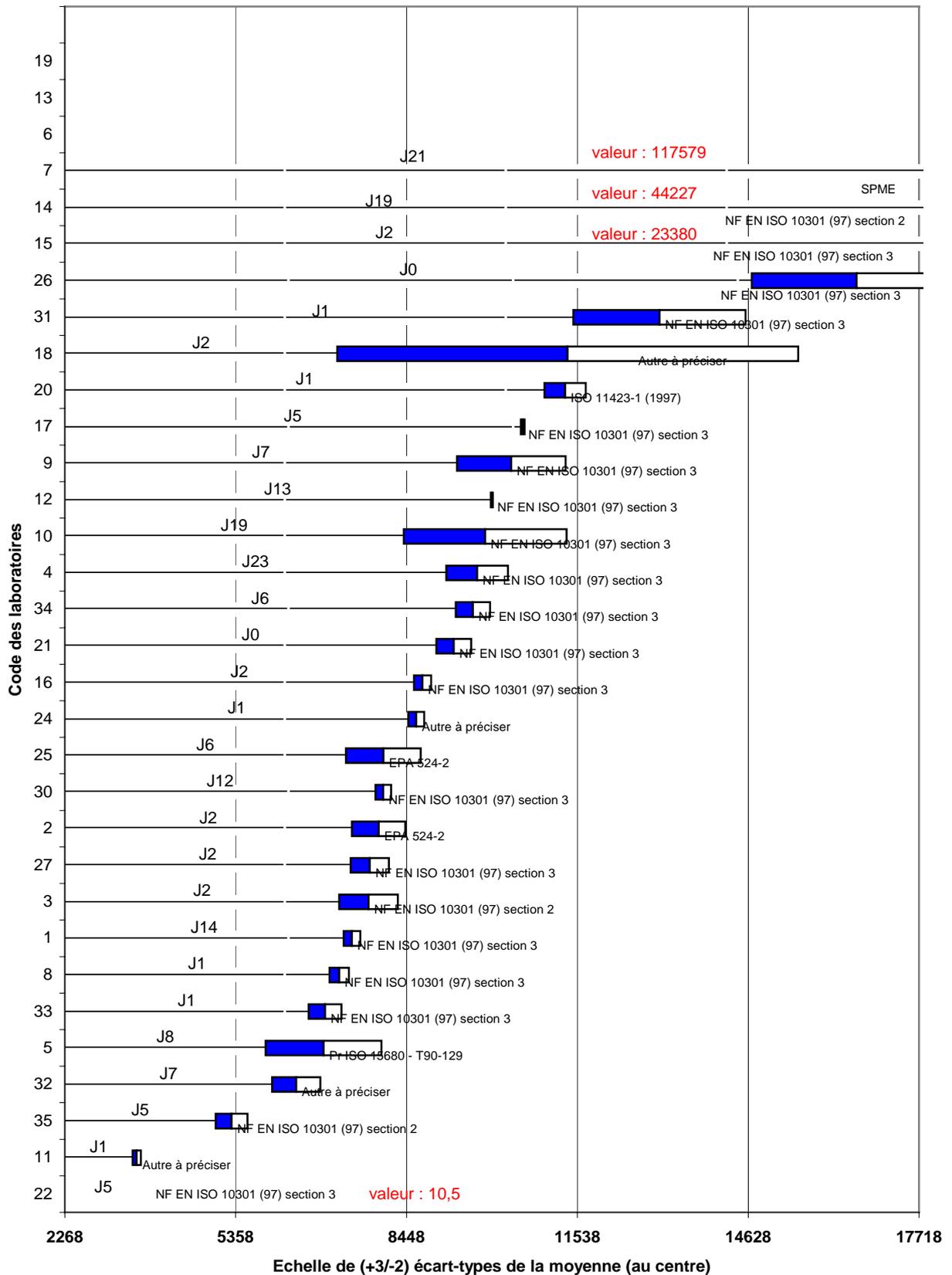
Solution reconstituée de concentration connue -Campagne 2003 - chloroforme
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



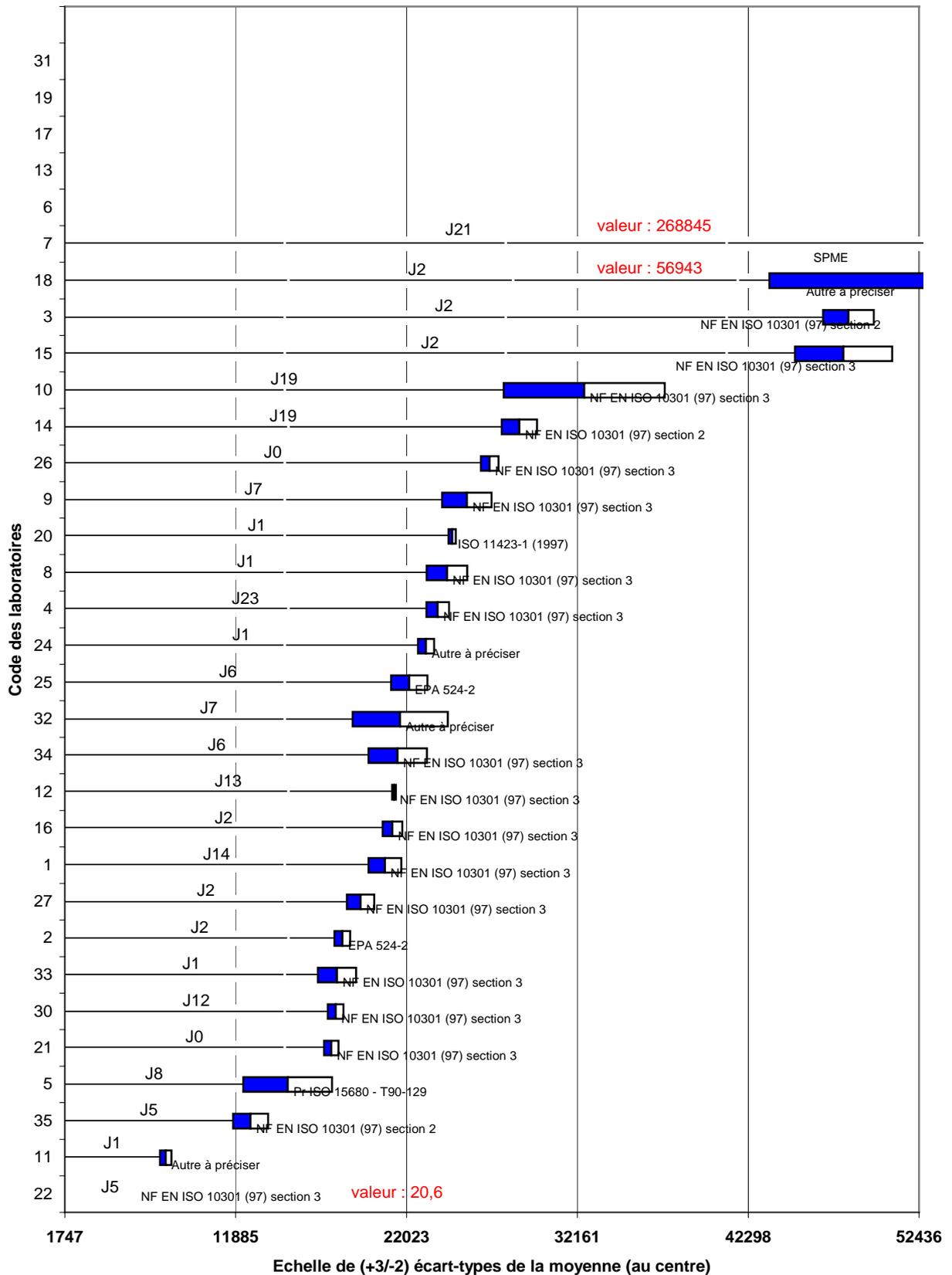
Solution reconstituée de concentration connue -Campagne 2003- _1_1_dichloroéthane
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



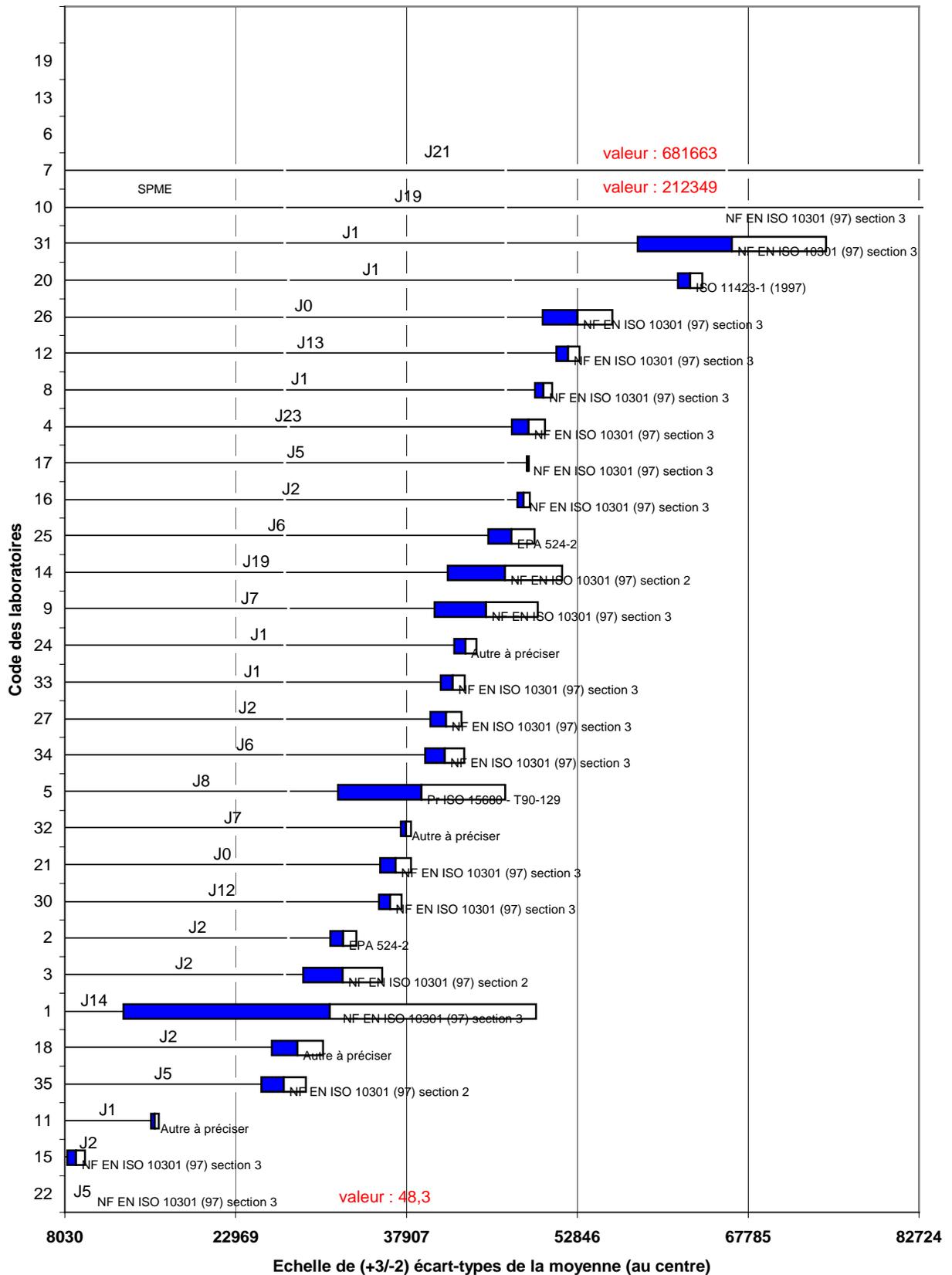
Solution reconstituée de concentration connue -Campagne 2003 - _1_1_dichloroéthylène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



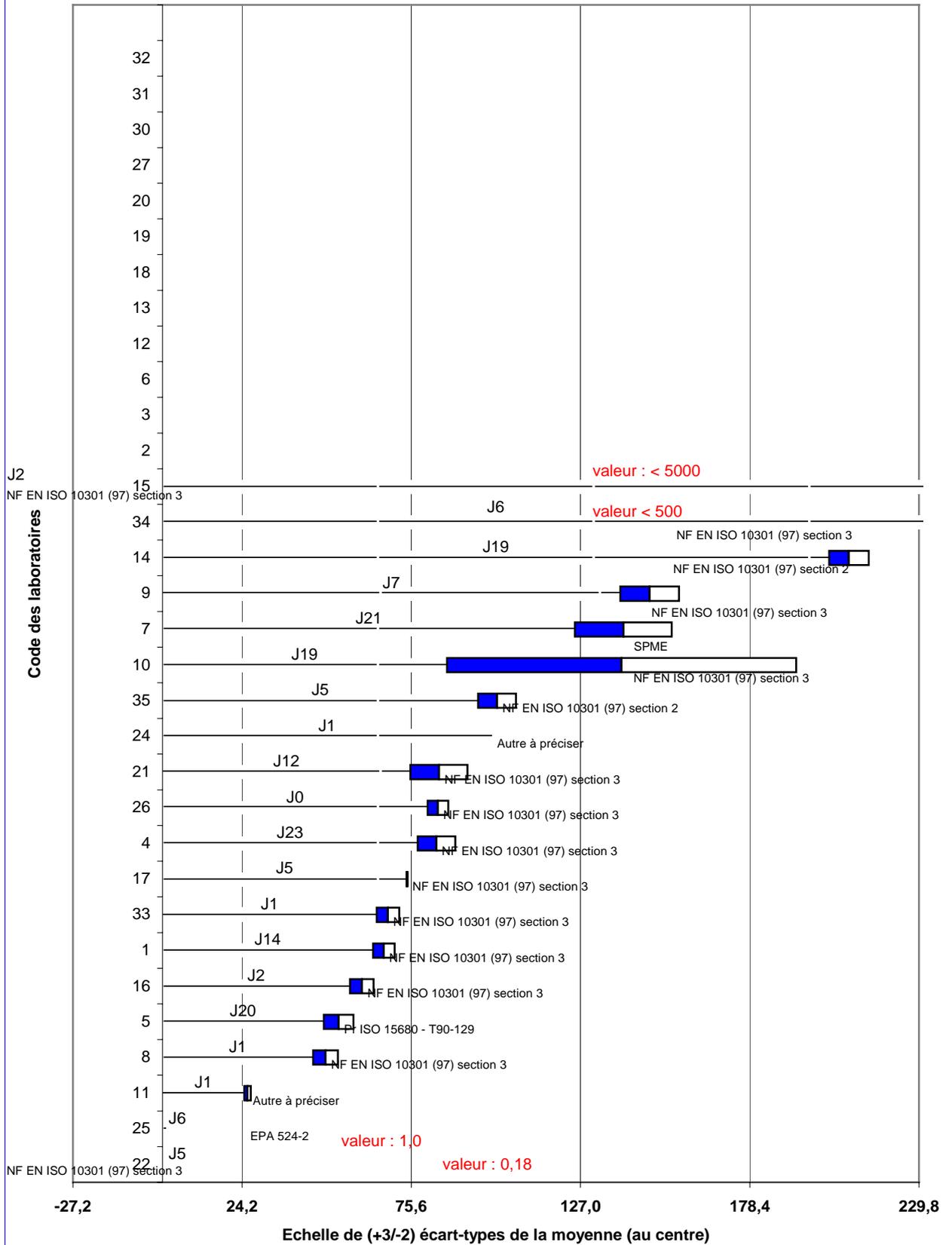
Solution reconstituée de concentration connue -Campagne 2003 - _1_2_dichloroéthylène_cis
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



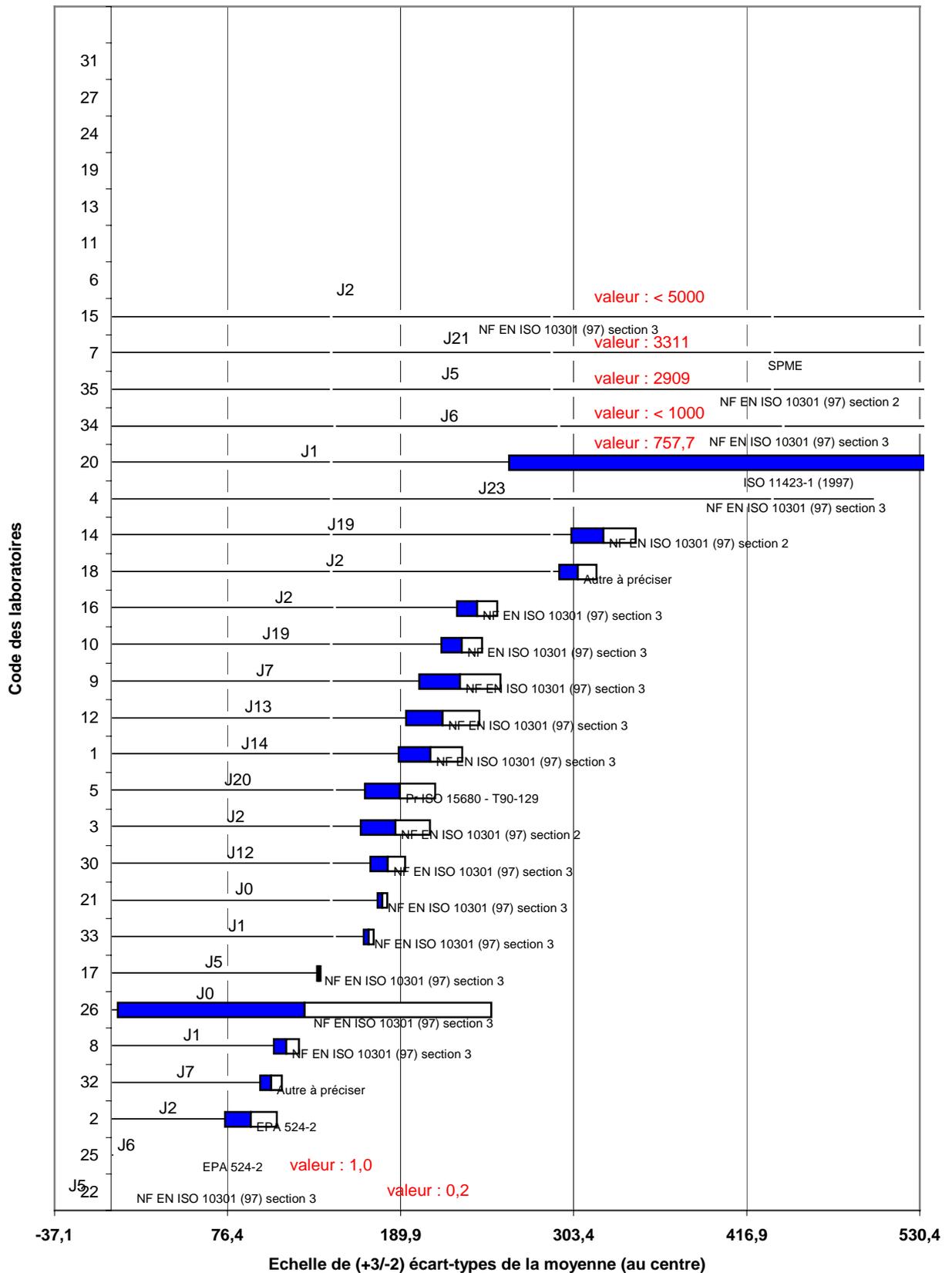
Solution reconstituée de concentration connue -Campagne 2003 _1_2_dichloroéthylène_trans
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



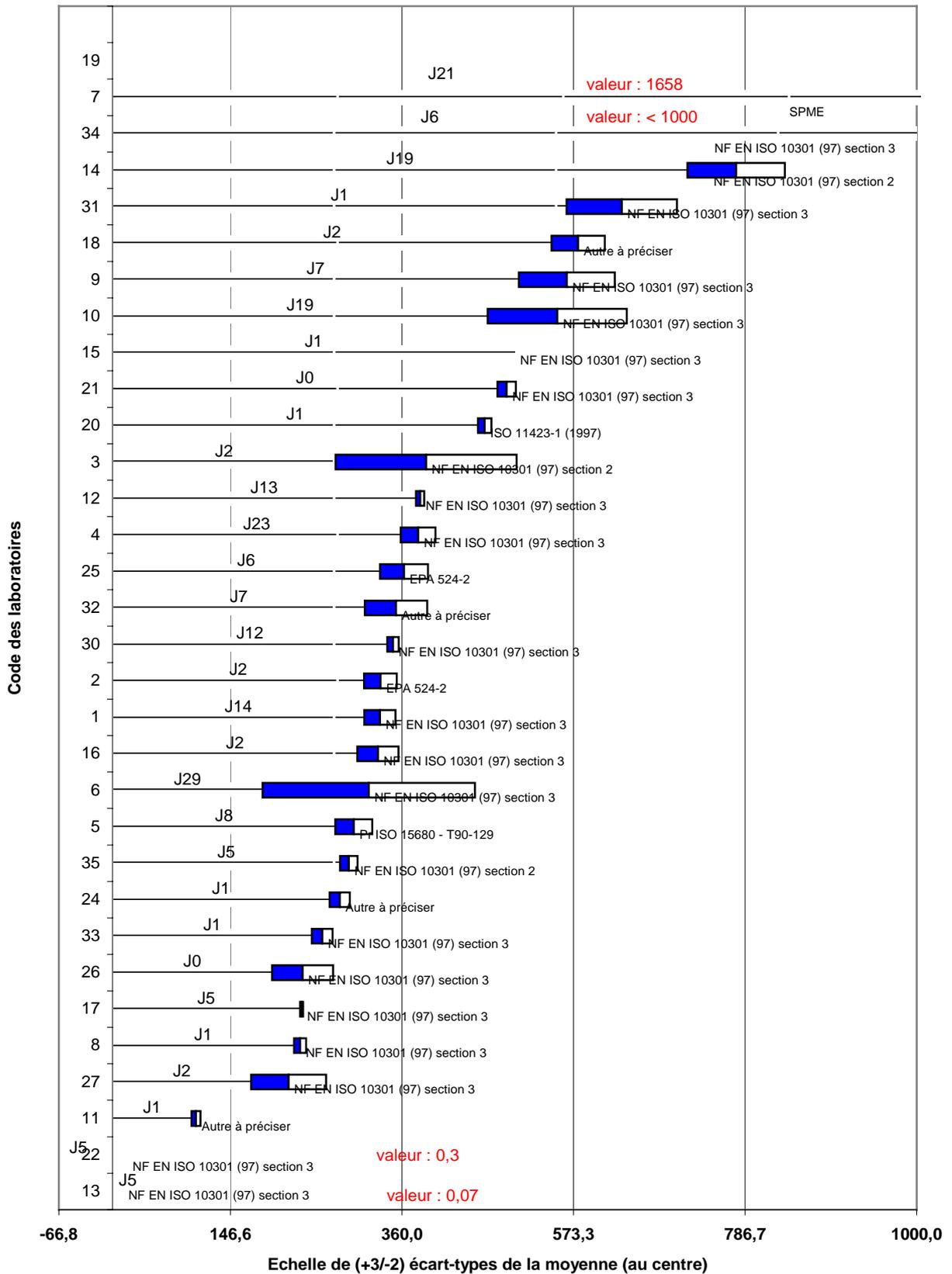
Solution reconstituée de concentration connue -Campagne 2003 - hexachloroéthane
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



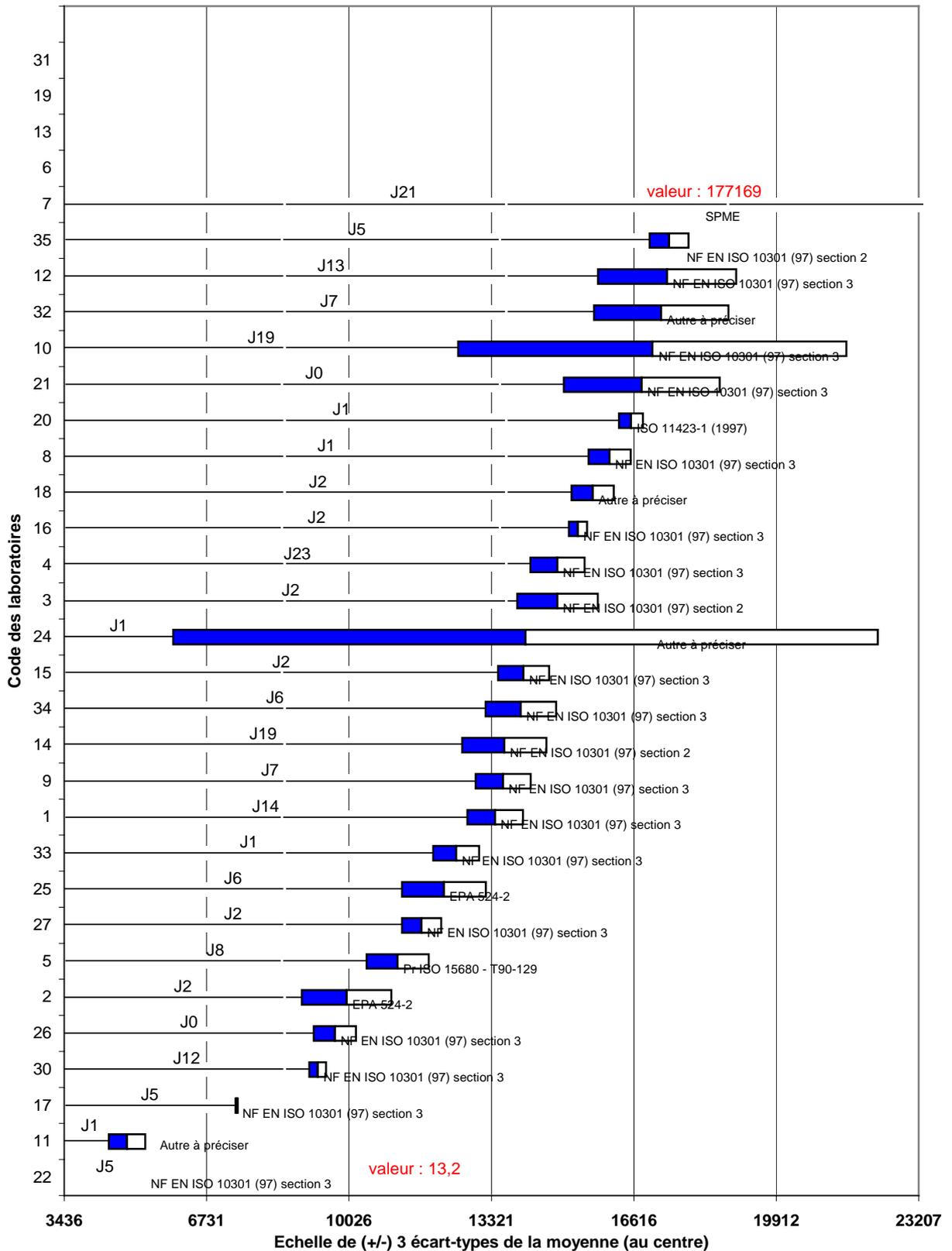
Solution reconstituée de concentration connue -Campagne 2003 - _1_1_2_2_tétrachloroéthane
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



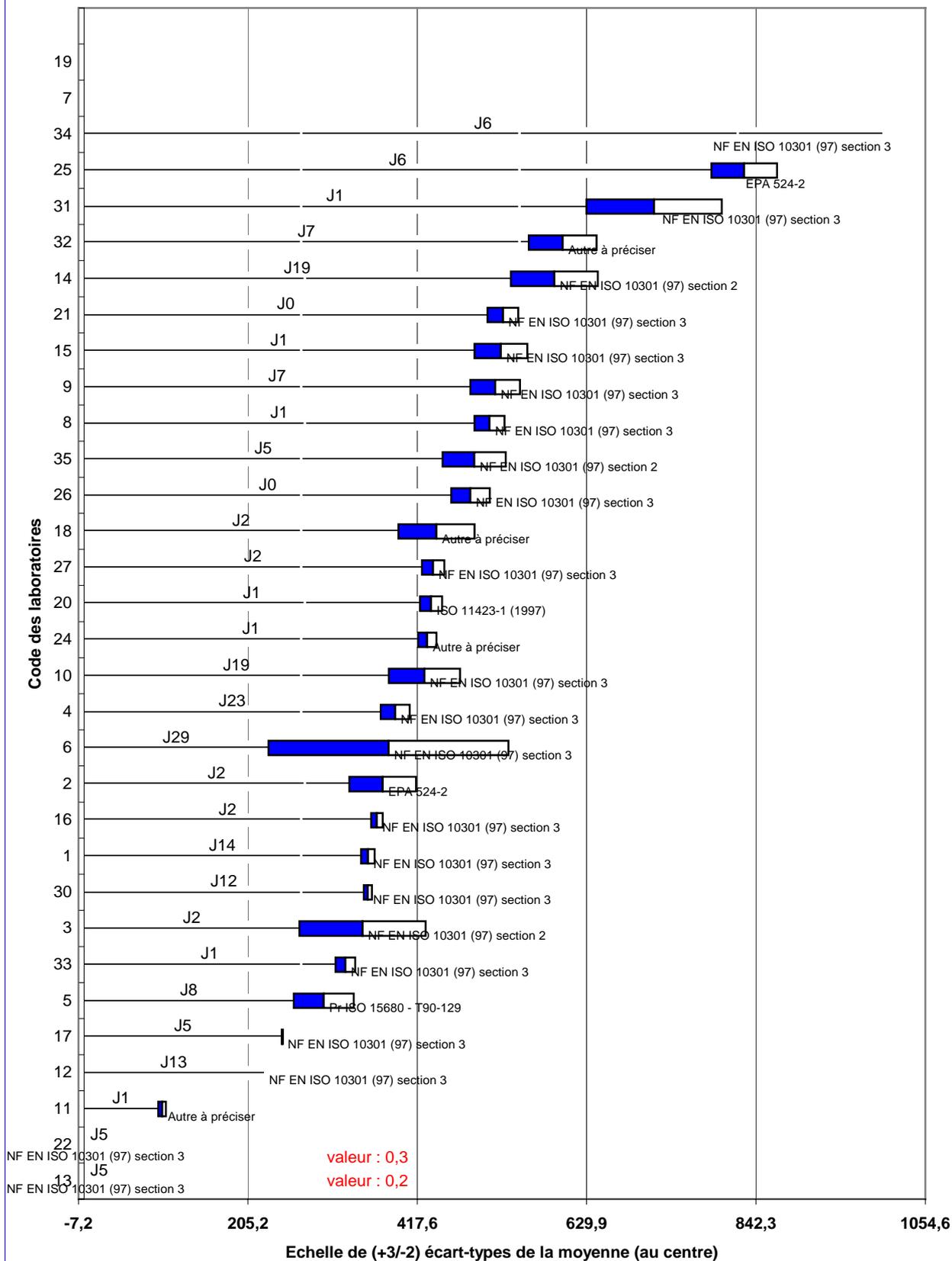
Solution reconstituée de concentration connue -Campagne 2003 - tétrachloroéthylène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



Solution reconstituée de concentration connue -Campagne 2003 - _1_1_2_trichloroéthane
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



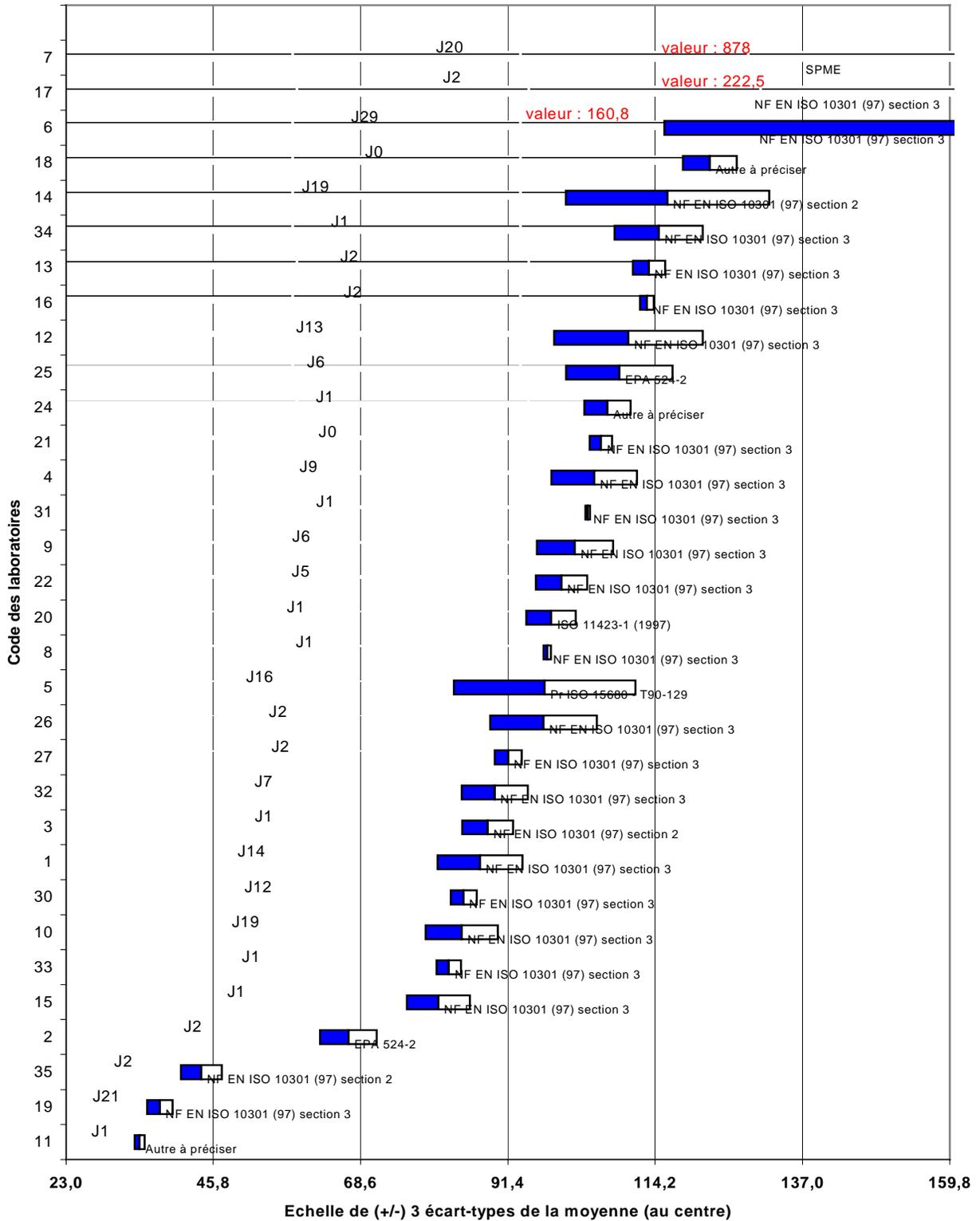
Solution reconstituée de concentration connue -Campagne 2003 - trichloroéthylène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



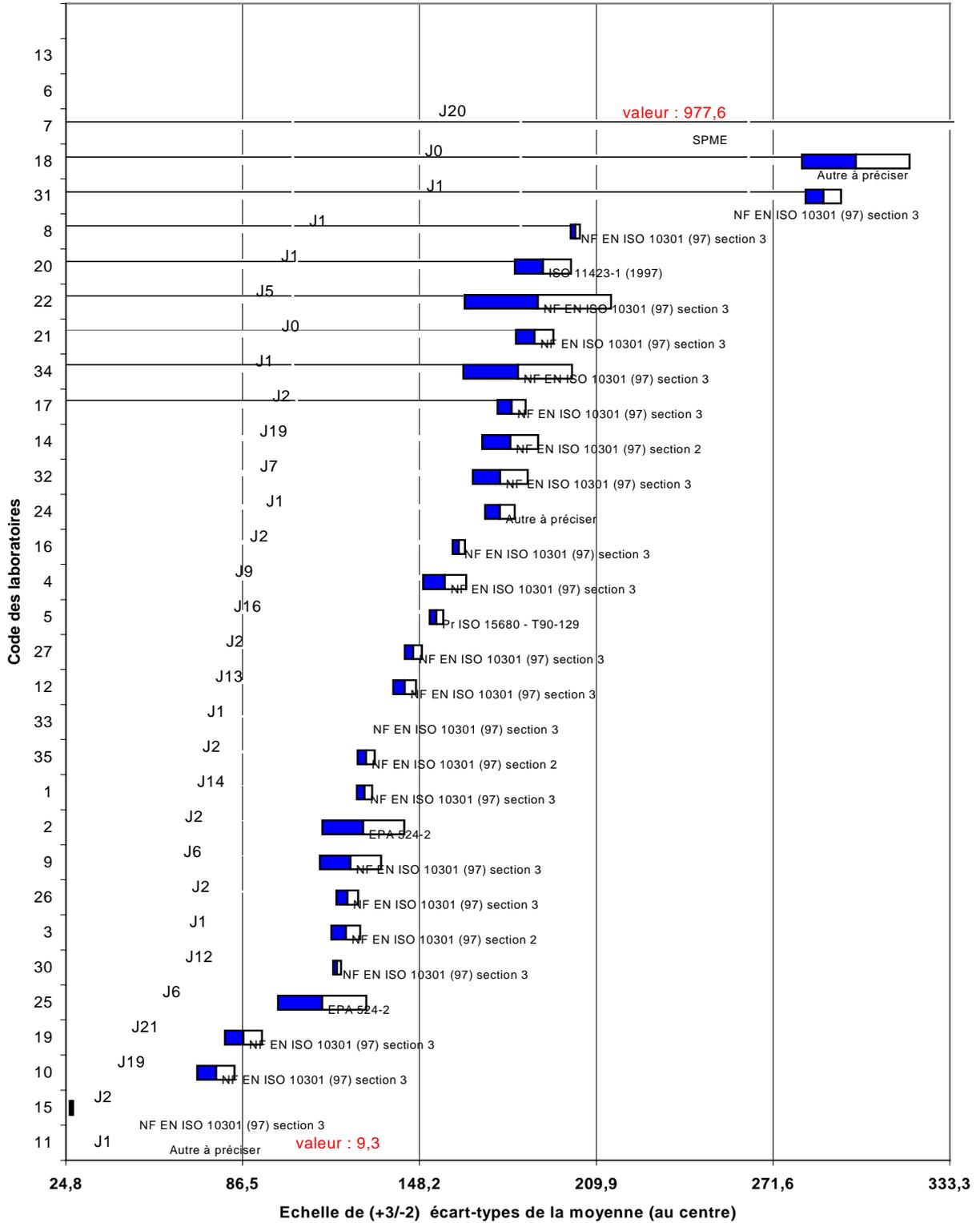
ANNEXE 7 – COHV

Courbes de répartition statistique pour le matériau d'essai
"eau alimentation"

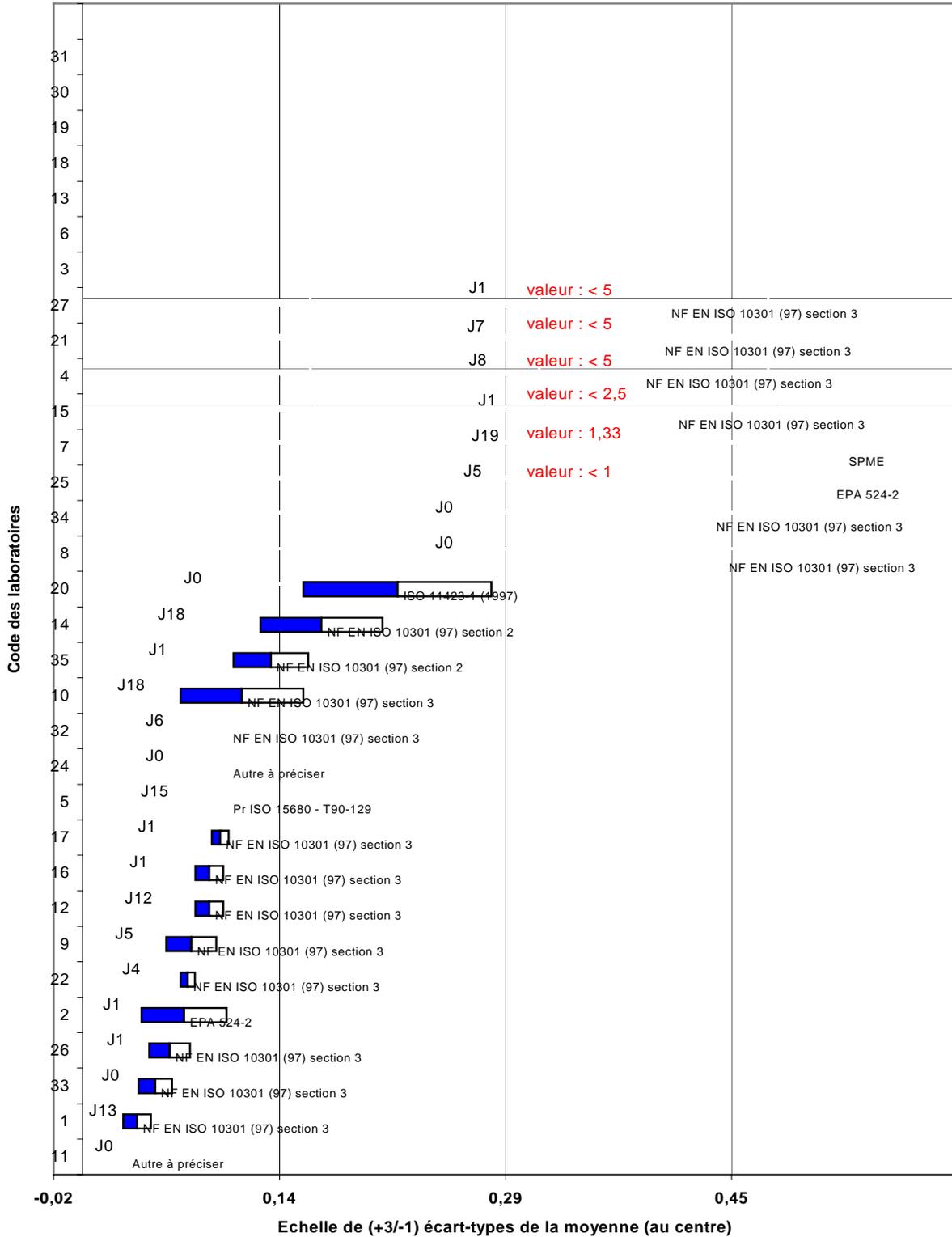
Eau Alimentation - Campagne 2003 - _1_2_dichloroéthane
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



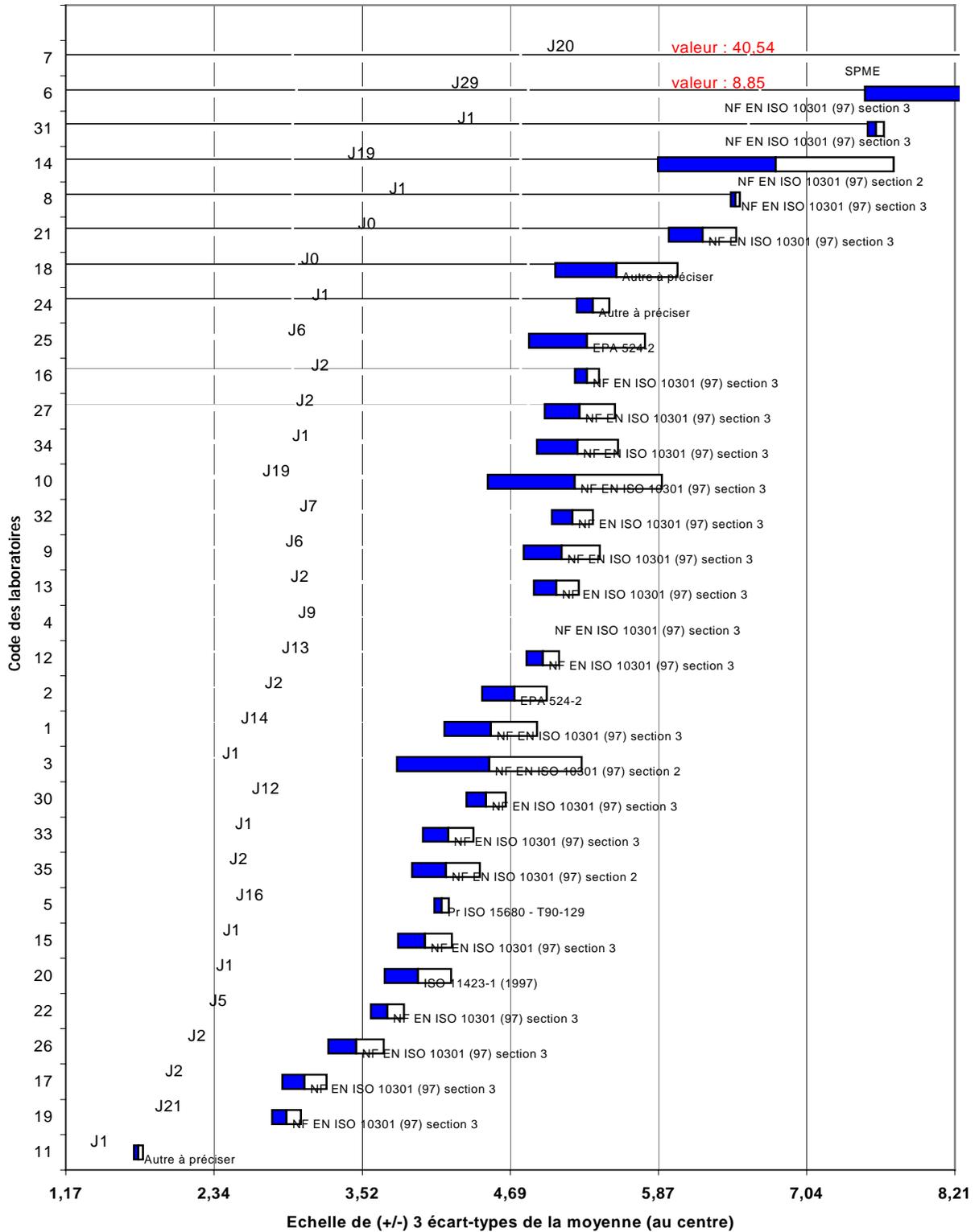
Eau Alimentation - Campagne 2003 - chlorure_de_méthylène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



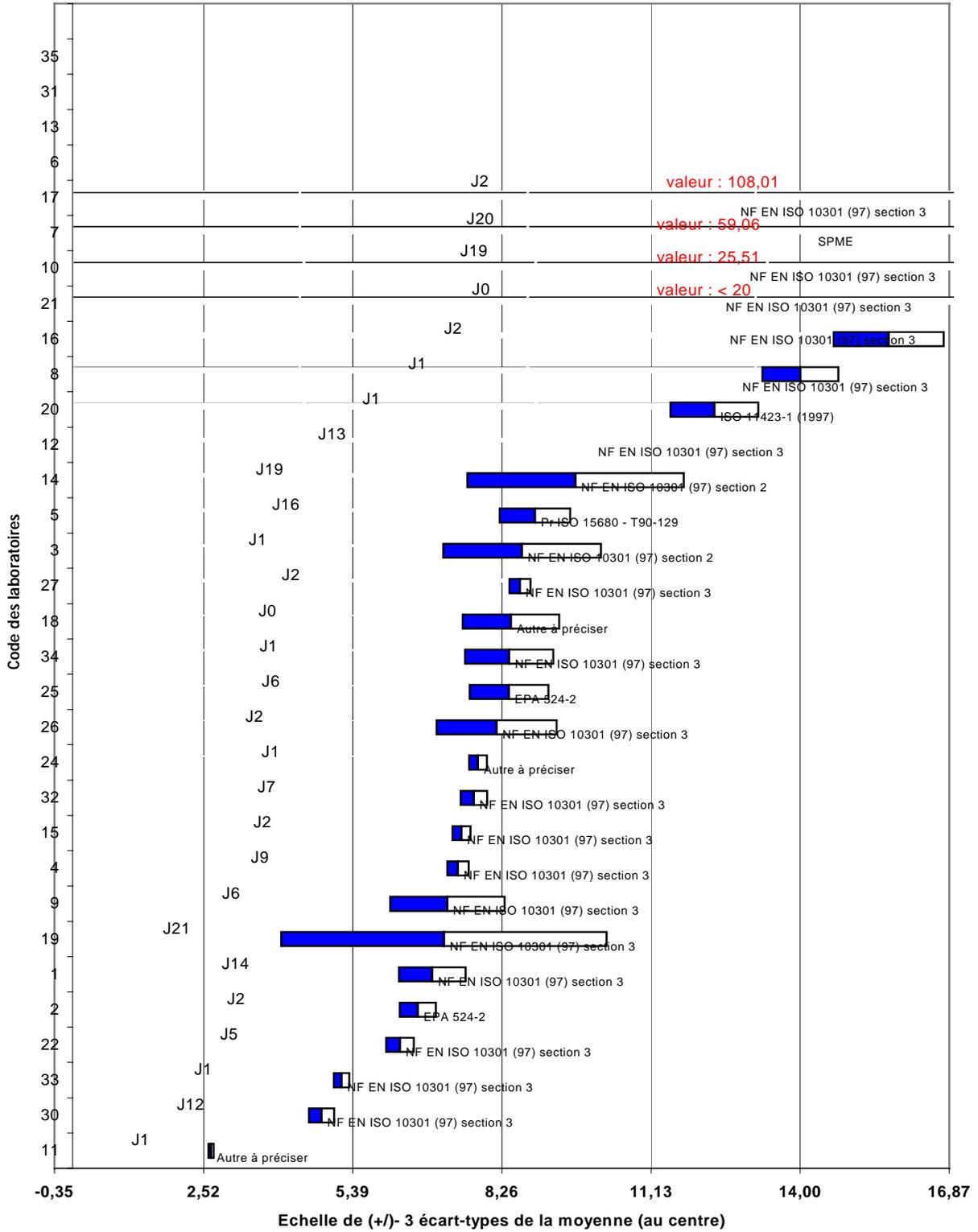
Eau Alimentation - Campagne 2003 - hexachlorobutadiène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



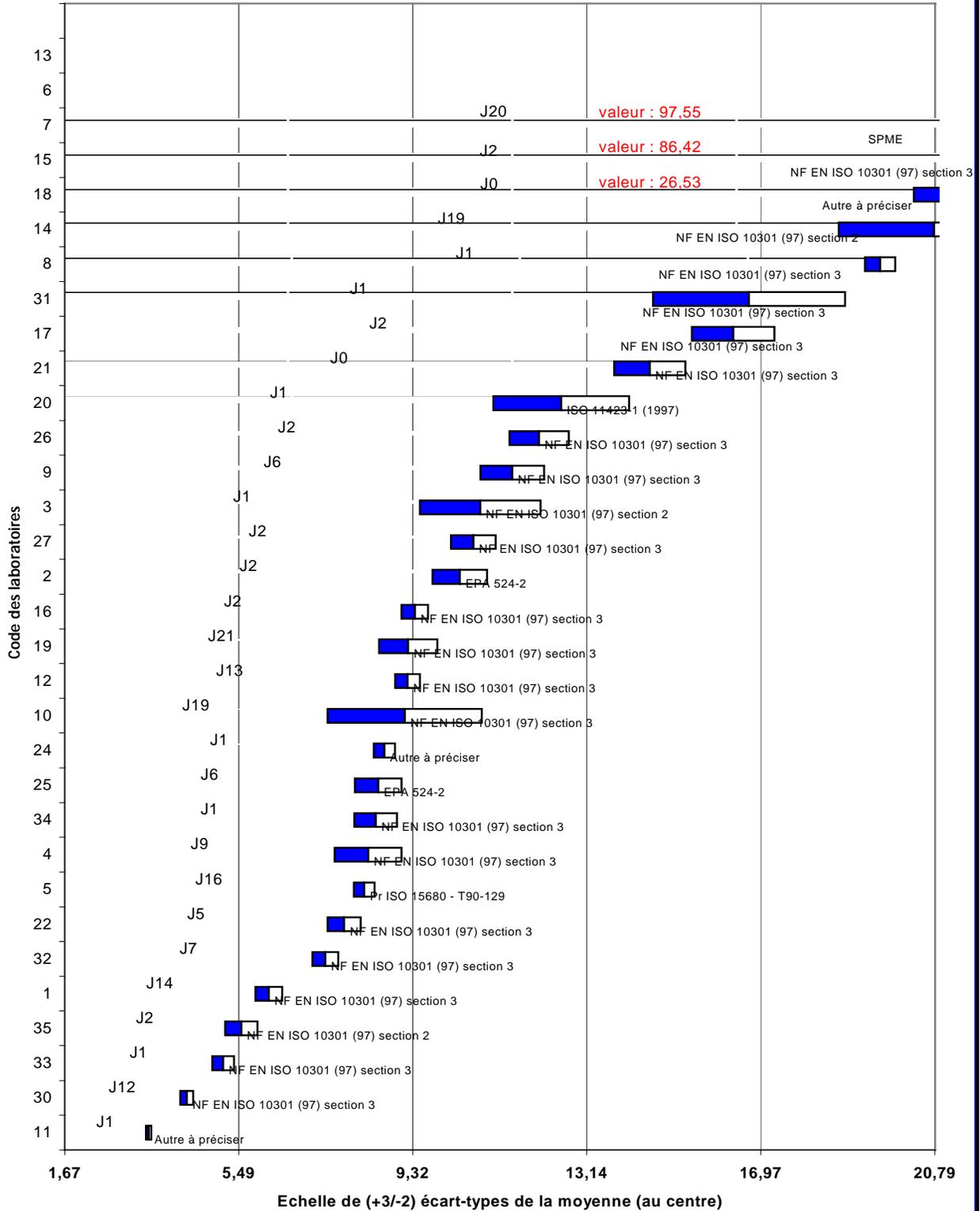
Eau Alimentation - Campagne 2003 - chloroforme
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



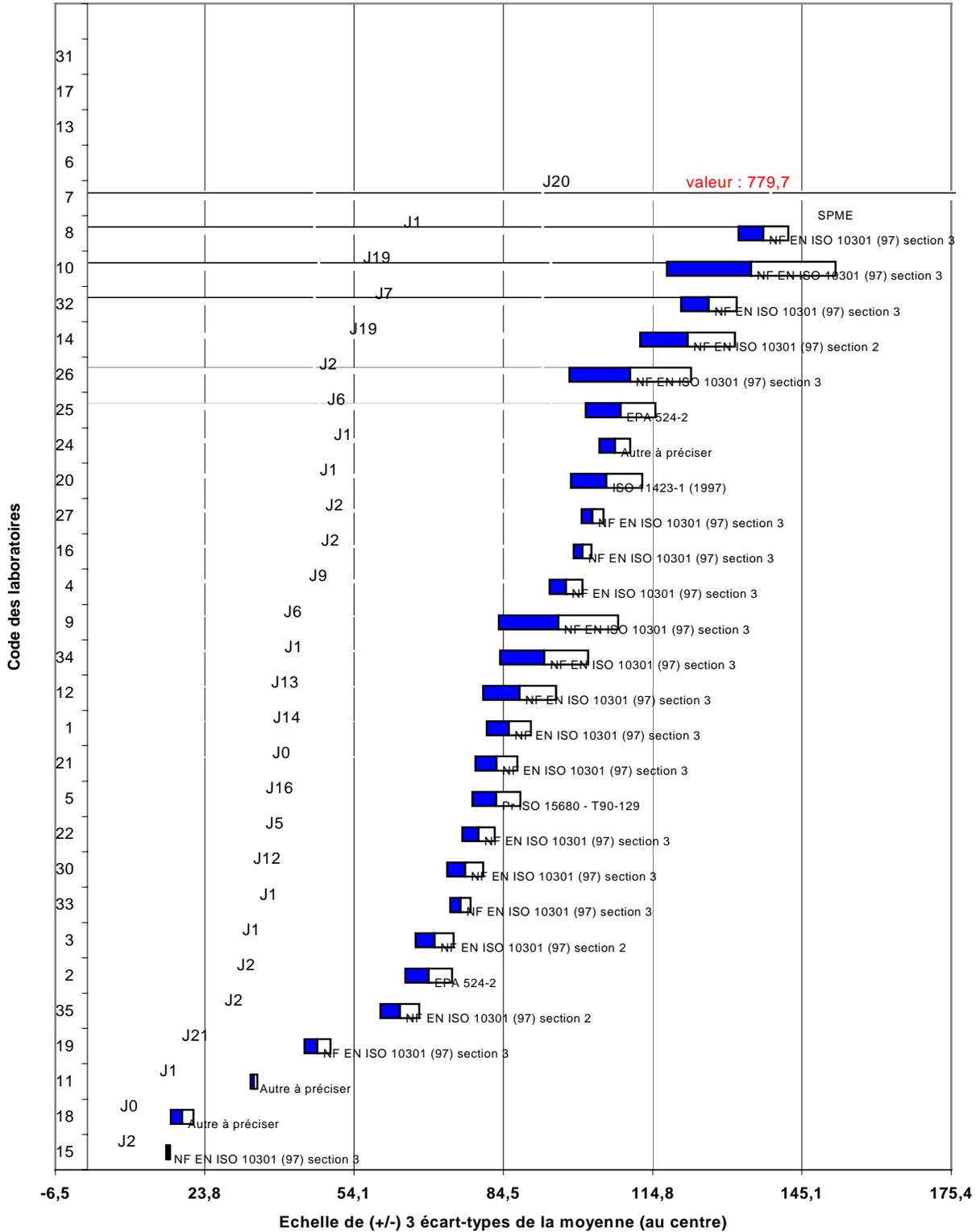
Eau Alimentation - Campagne 2003 - _1_1_dichloroéthane
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



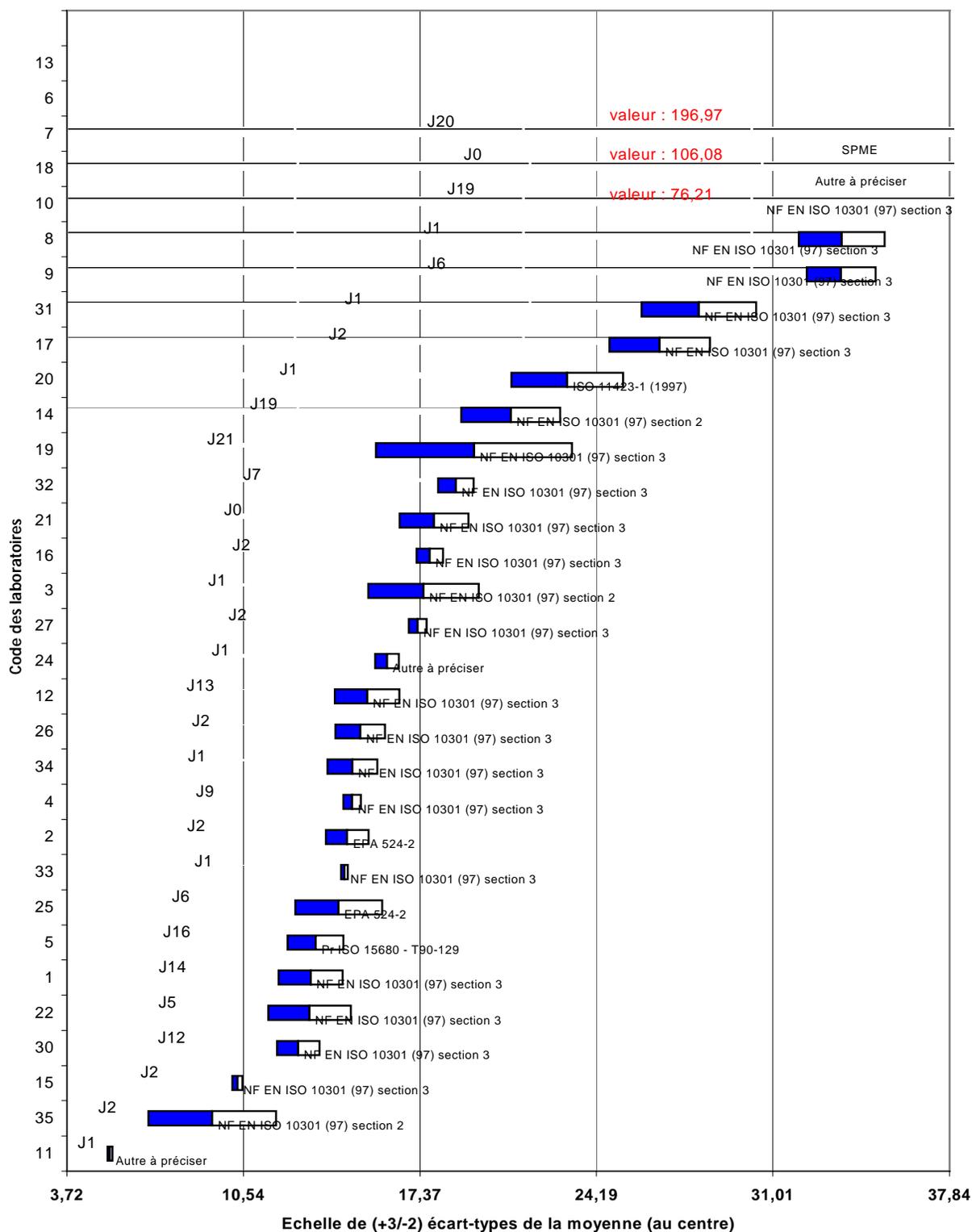
Eau Alimentation - Campagne 2003 - _1_1_dichloroéthylène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



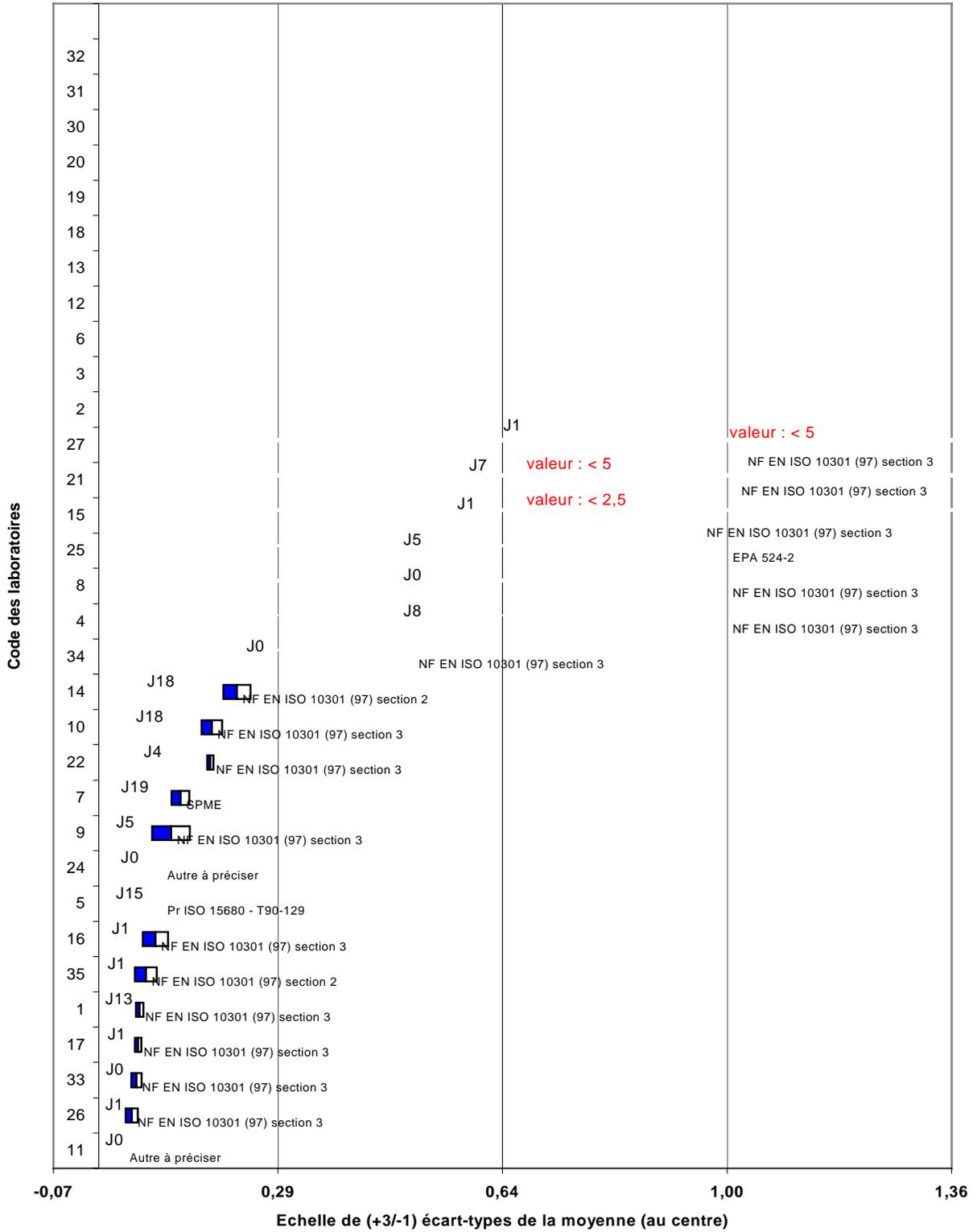
Eau Alimentation - Campagne 2003- _1_2_dichloroéthylène_cis
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



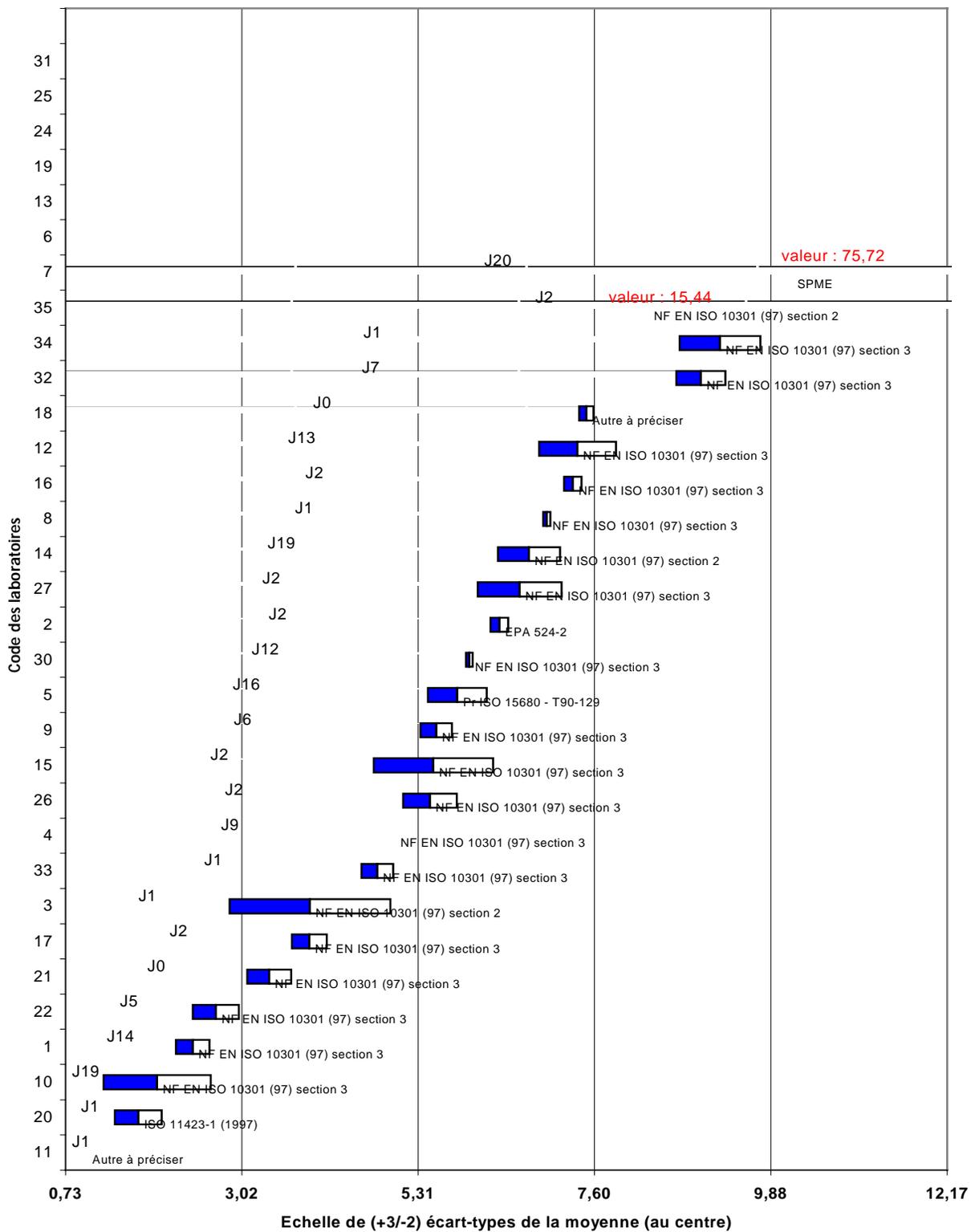
Eau Alimentation - Campagne 2003- _1_2_dichloroéthylène_trans
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



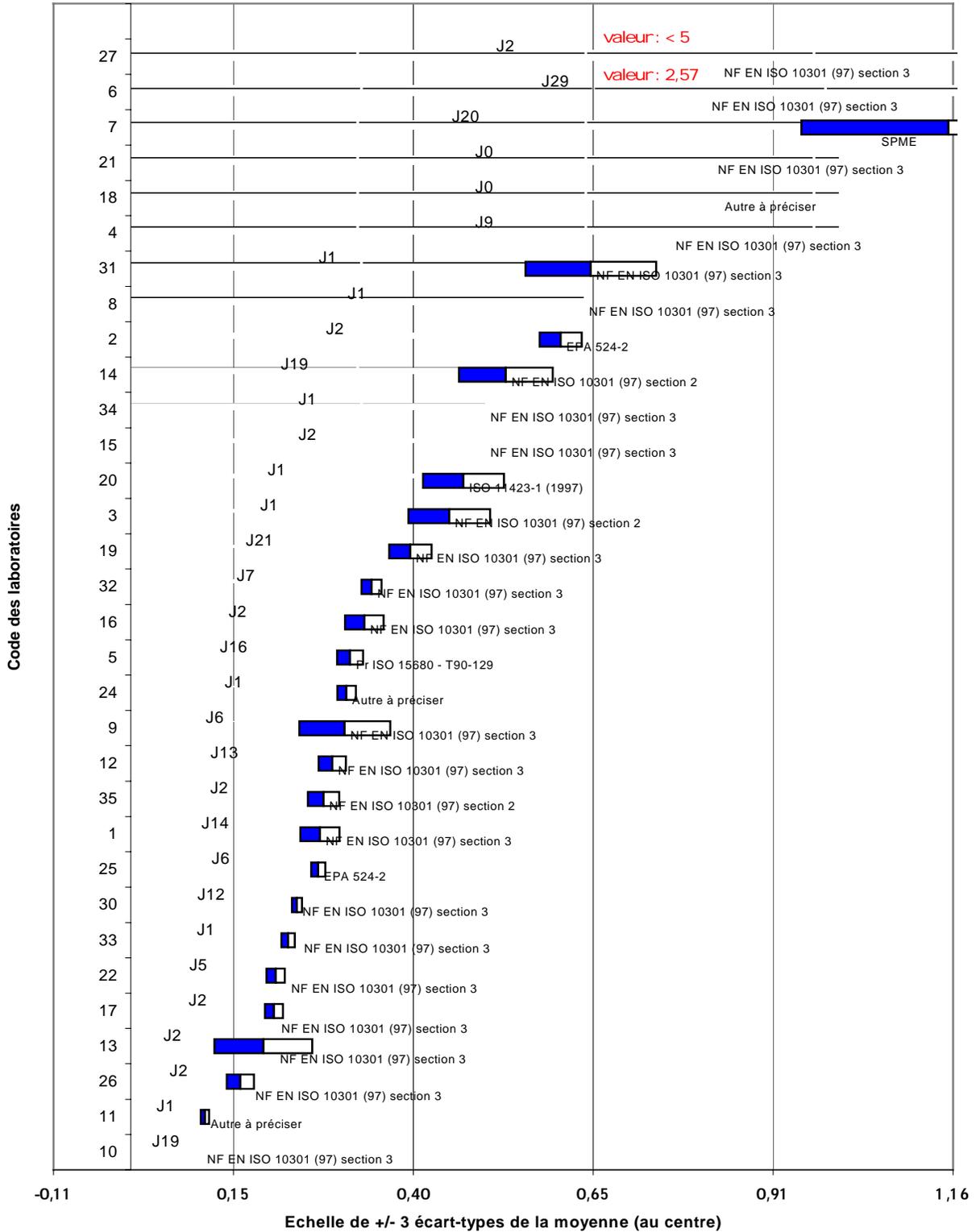
Eau Alimentation - Campagne 2003 - hexachloroéthane
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



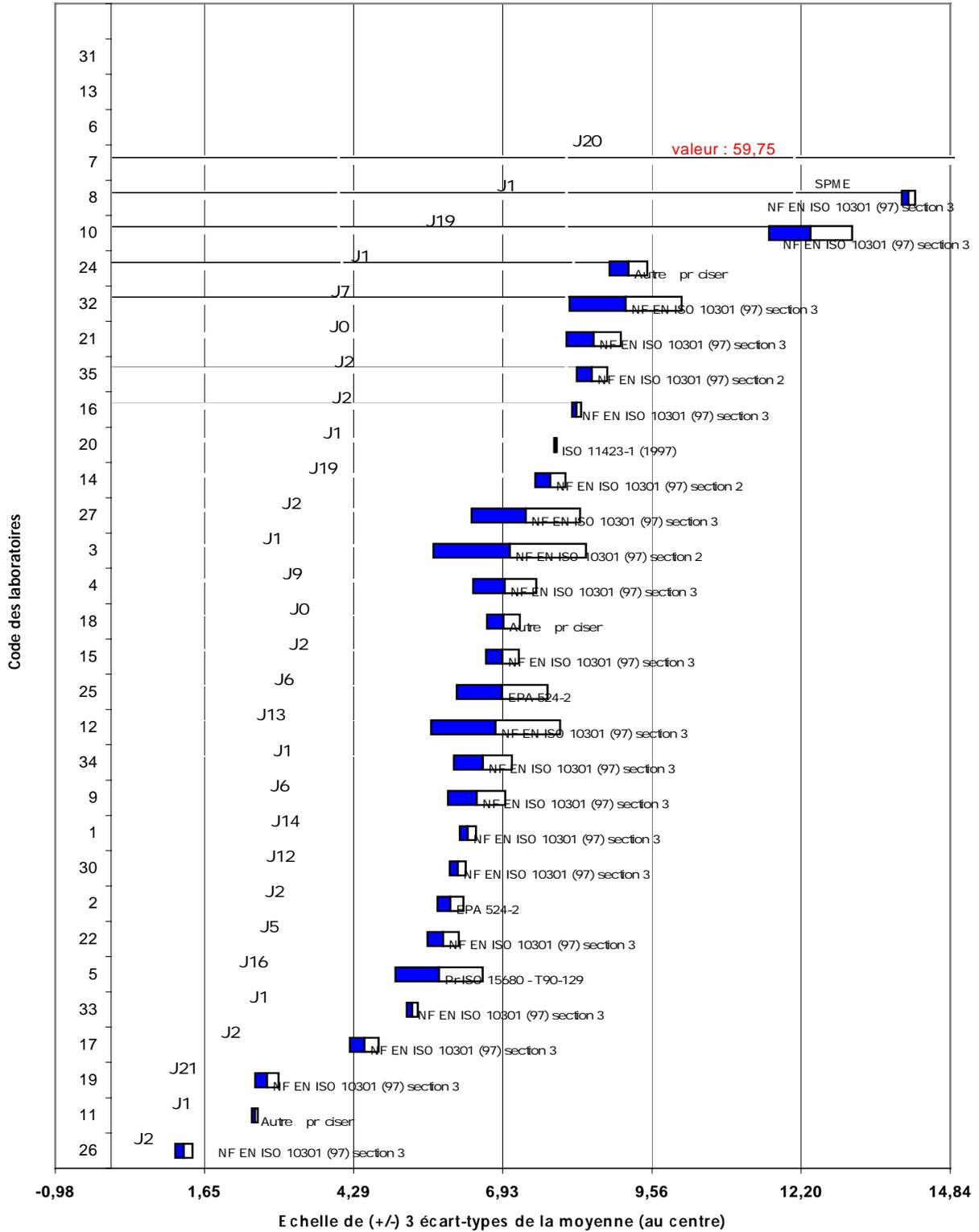
Eau Alimentation - Campagne 2003 - _1_1_2_2_tétrachloroéthane
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



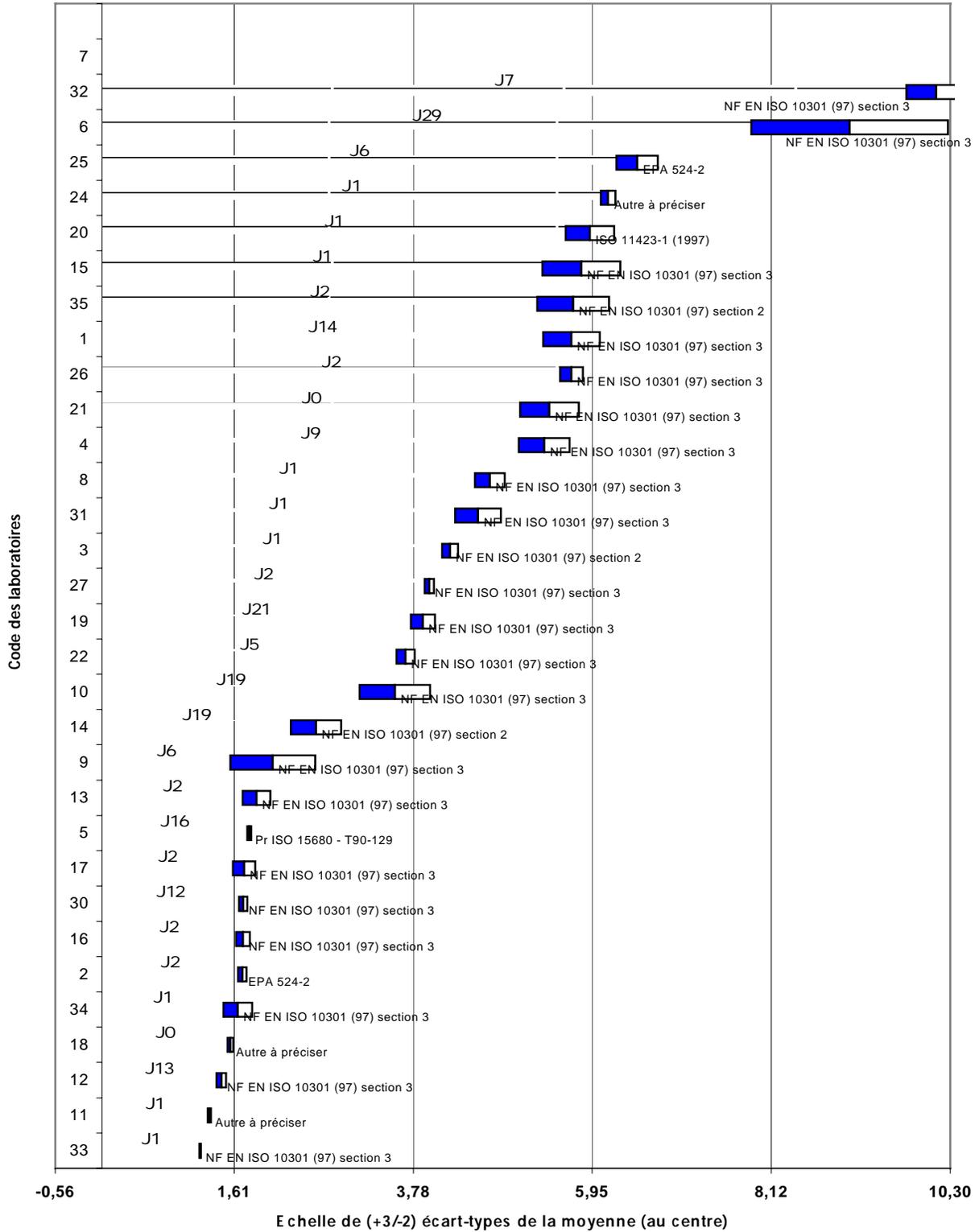
Eau Alimentation - Campagne 2003- tétrachloroéthylène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



Eau Alimentation - Campagne 2003- _1_1_2_trichloroéthane
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



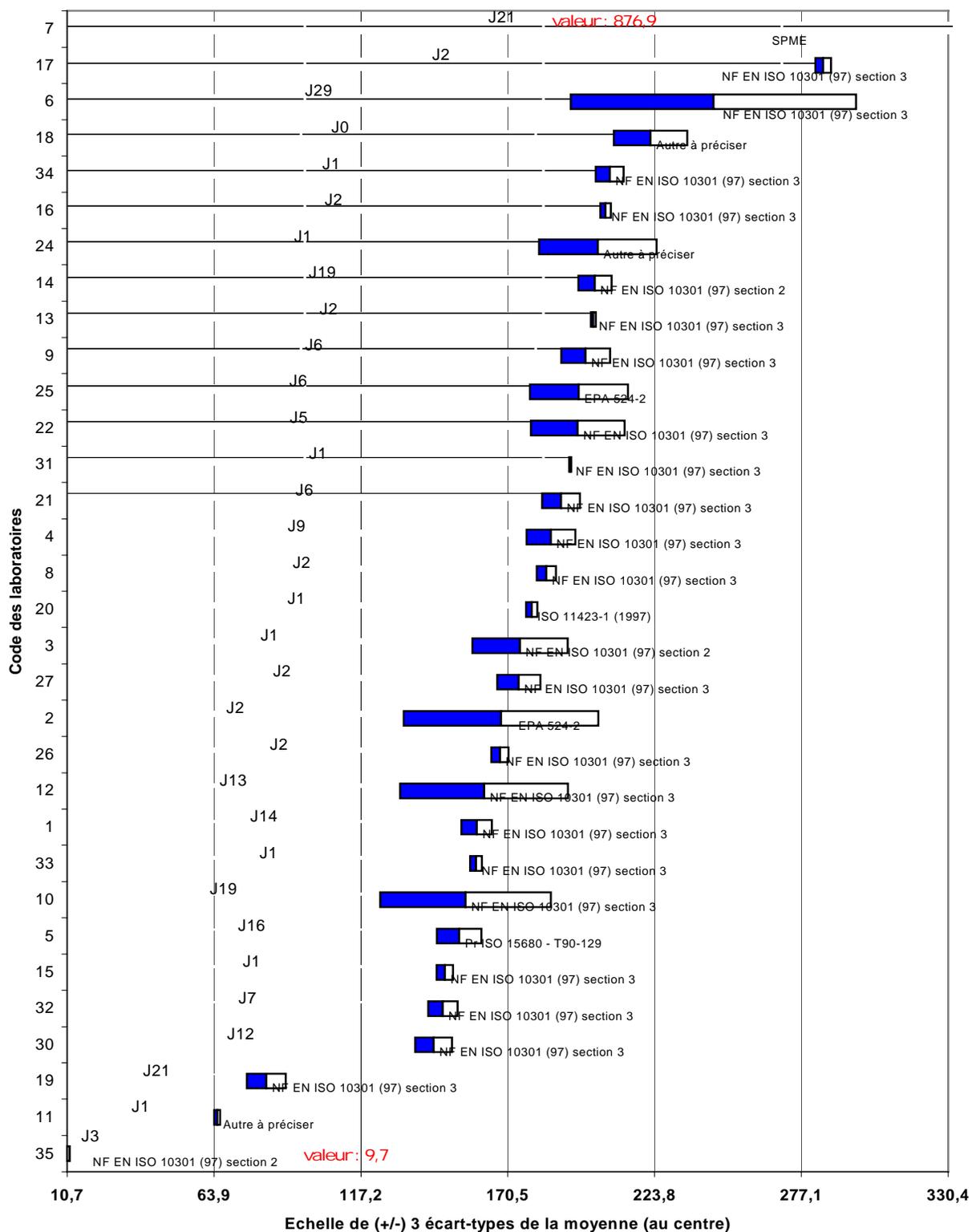
Eau Alimentation - Campagne 2003- trichloroéthylène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



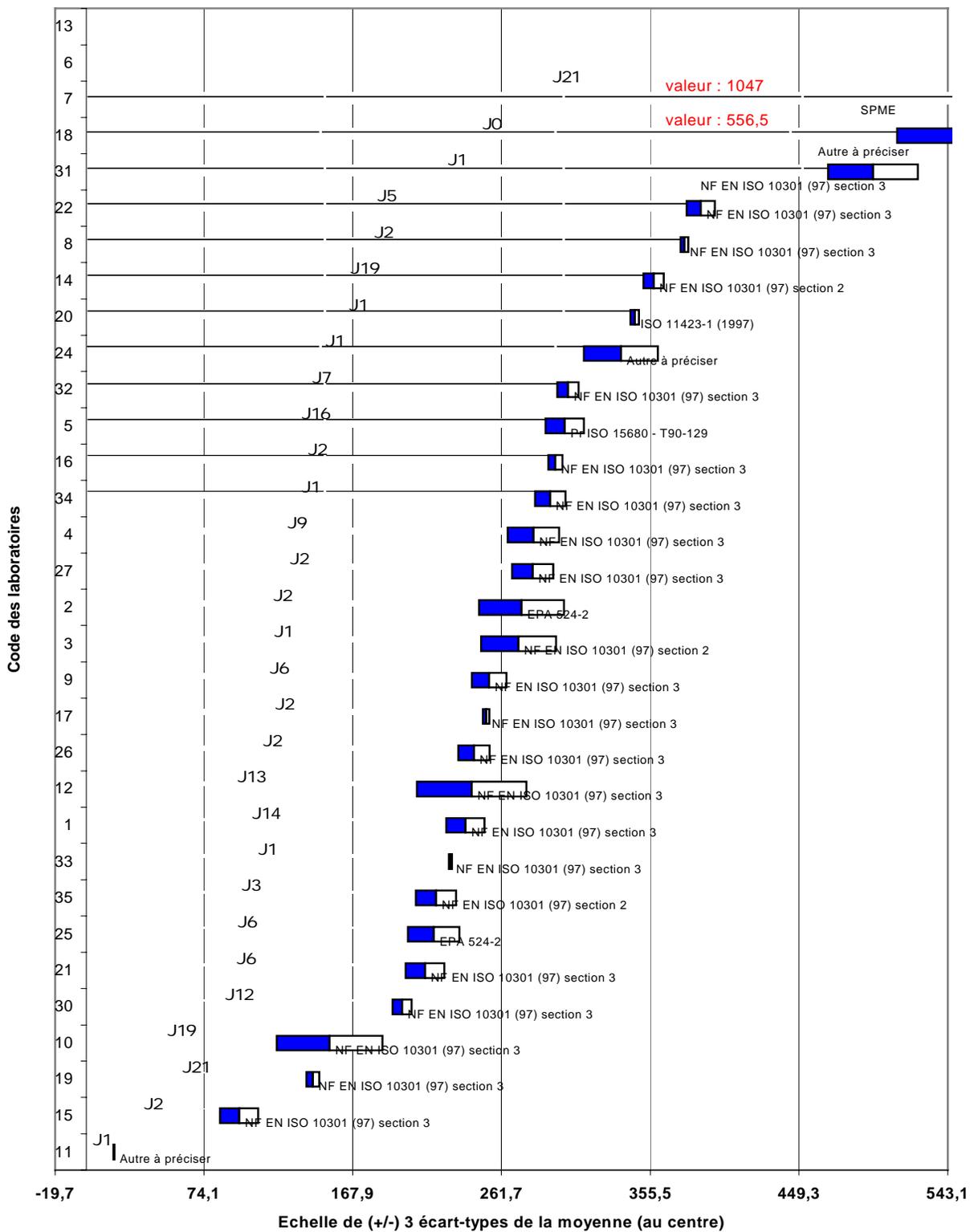
ANNEXE 8 – COHV

Courbes de répartition statistique pour le matériau d'essai
"eau résiduaire"

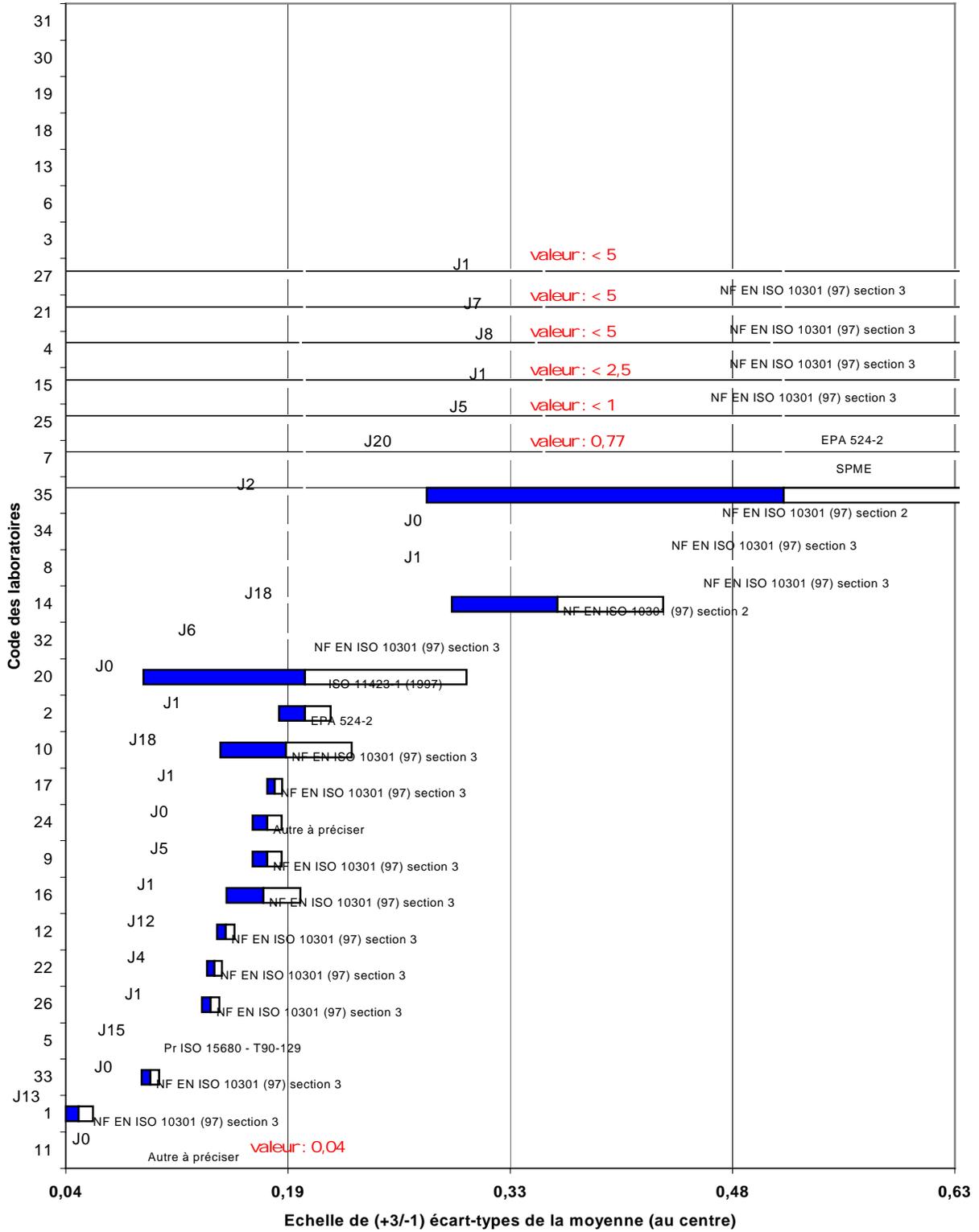
Eau Résiduaire - Campagne 2003 - _1_2_dichloroéthane
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



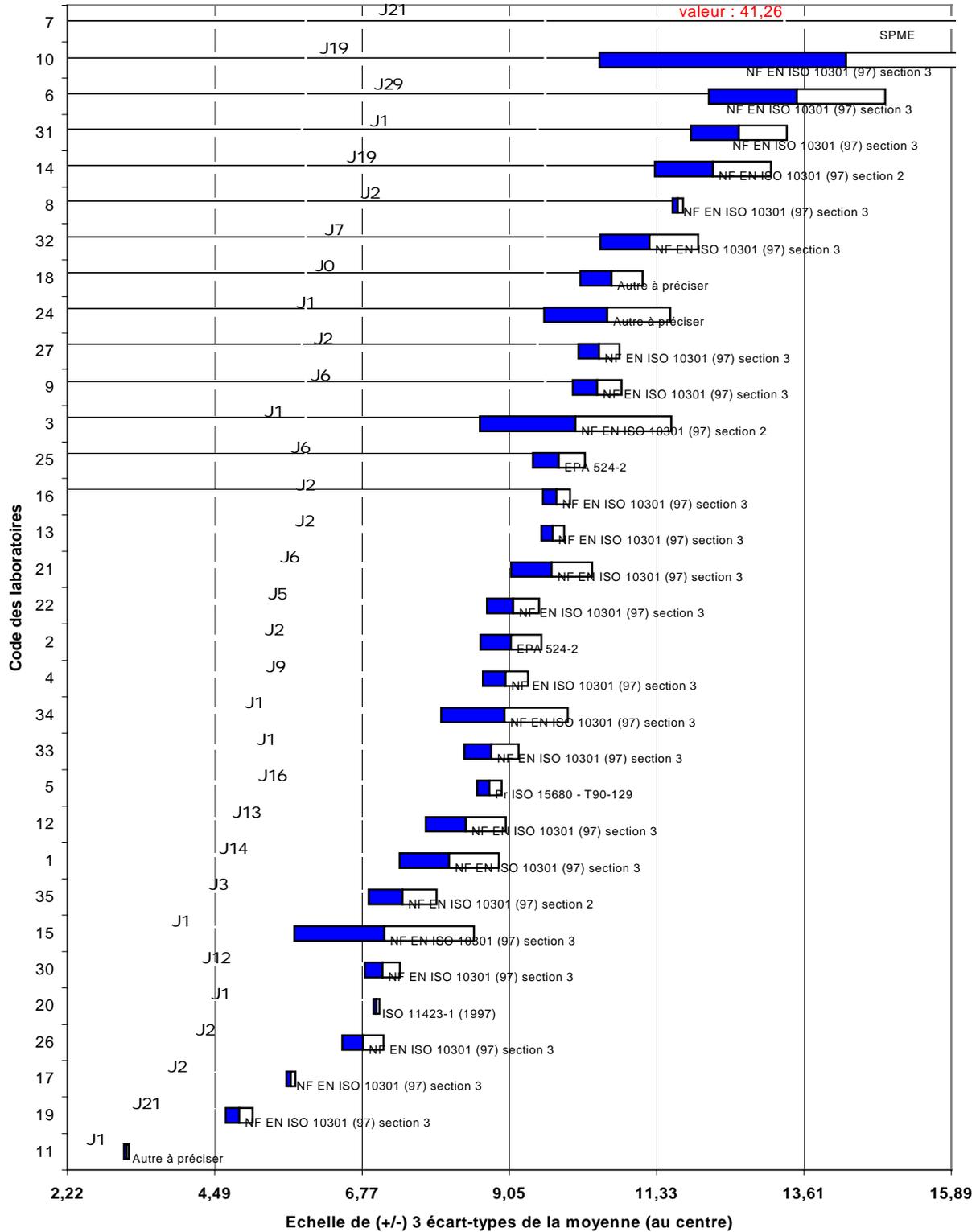
Eau Résiduaire - Campagne 2003 - chlorure_de_méthylène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



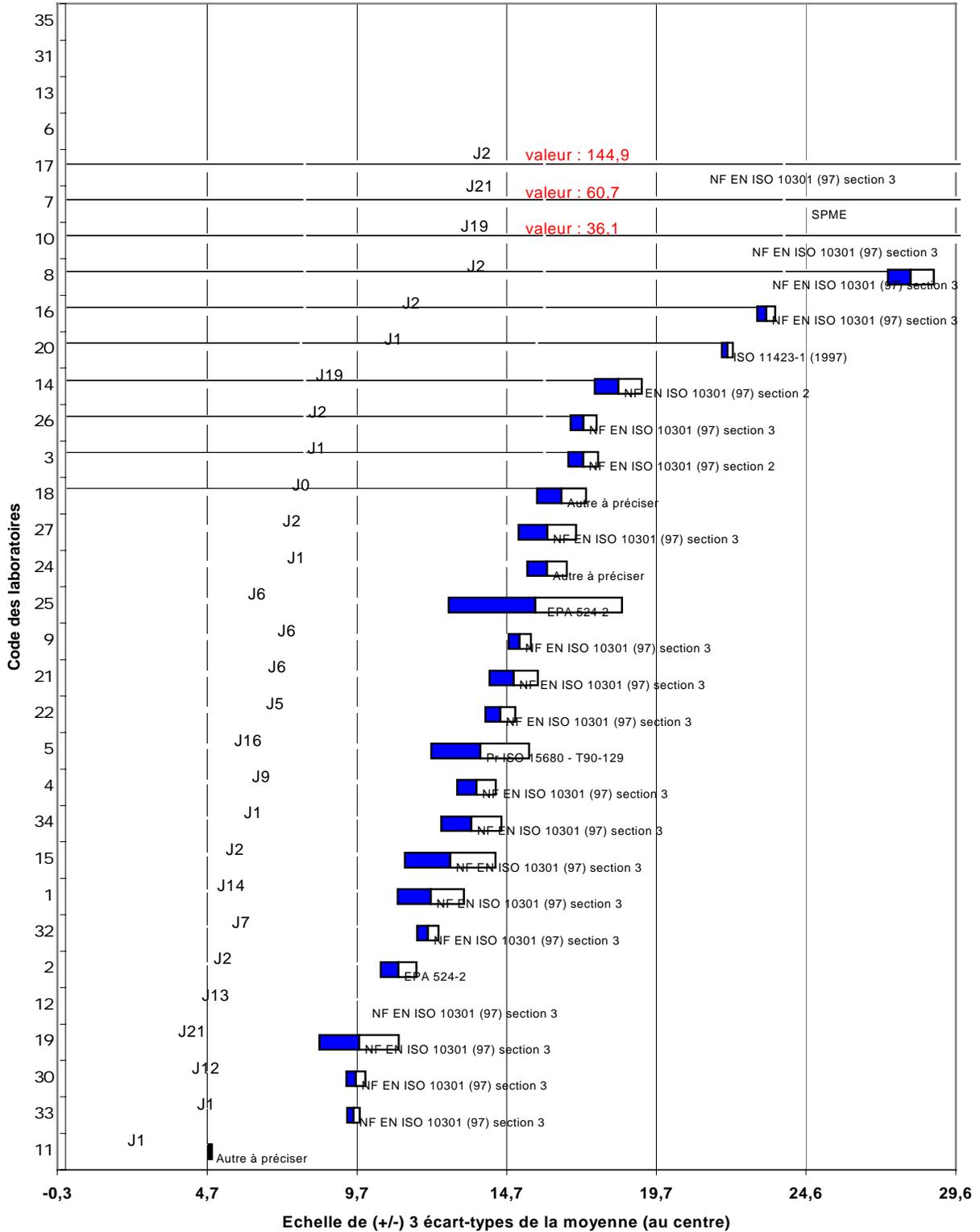
Programme COHV3 - Campagne 2003-1 - hexachlorobutadiène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



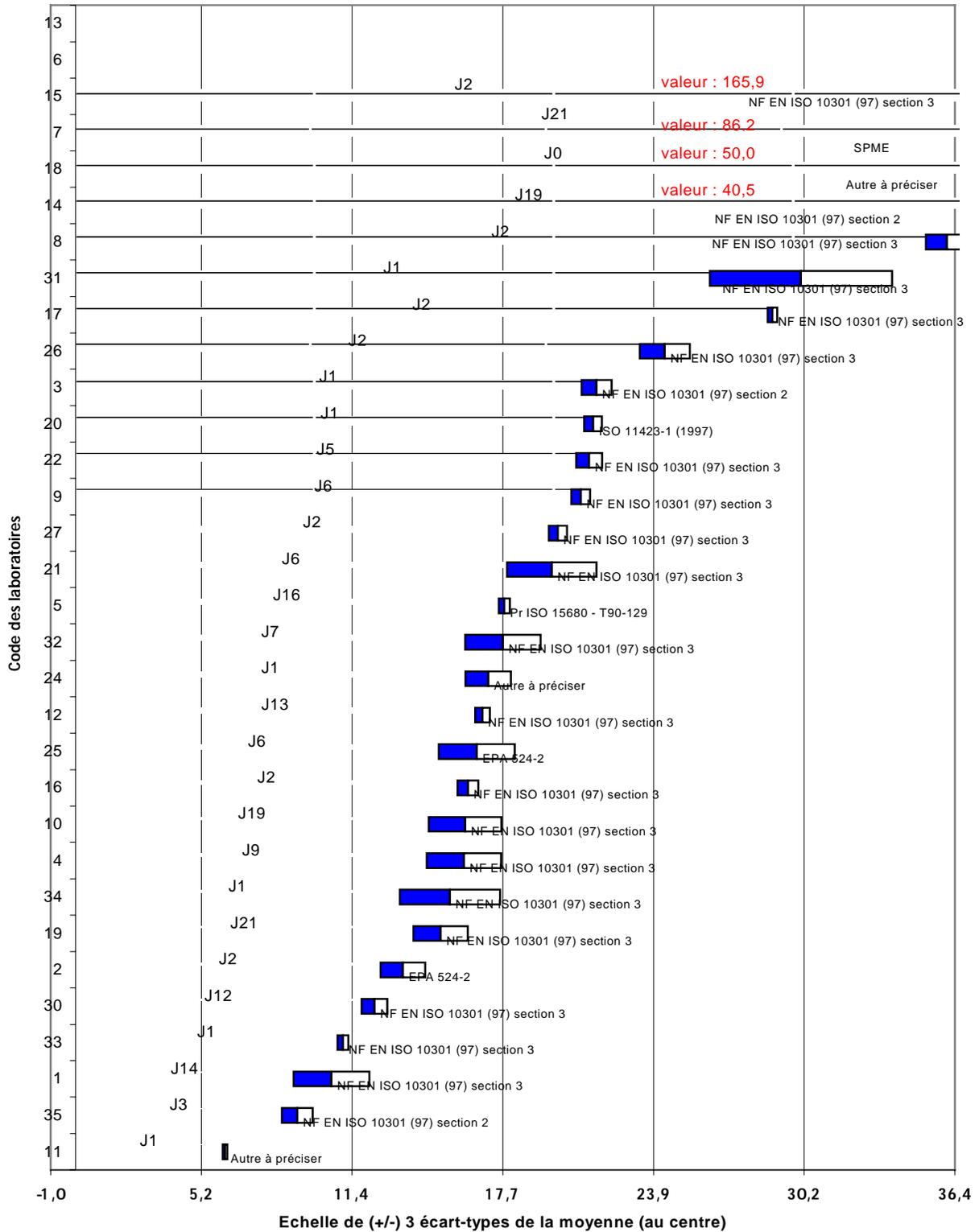
Eau Résiduaire - Campagne 2003 - chloroforme
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



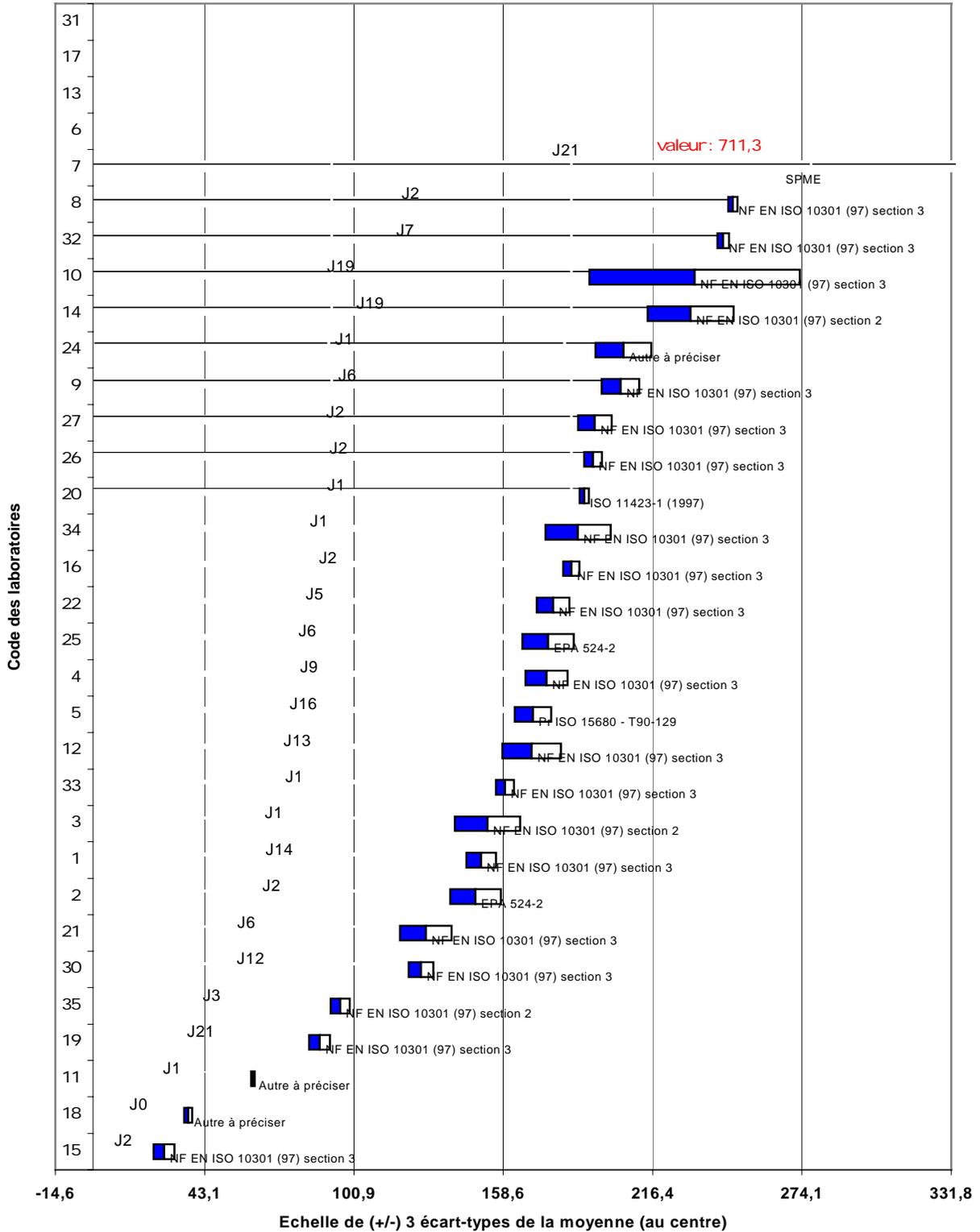
Eau Résiduaire - Campagne 2003 - _1_1_dichloroéthane
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



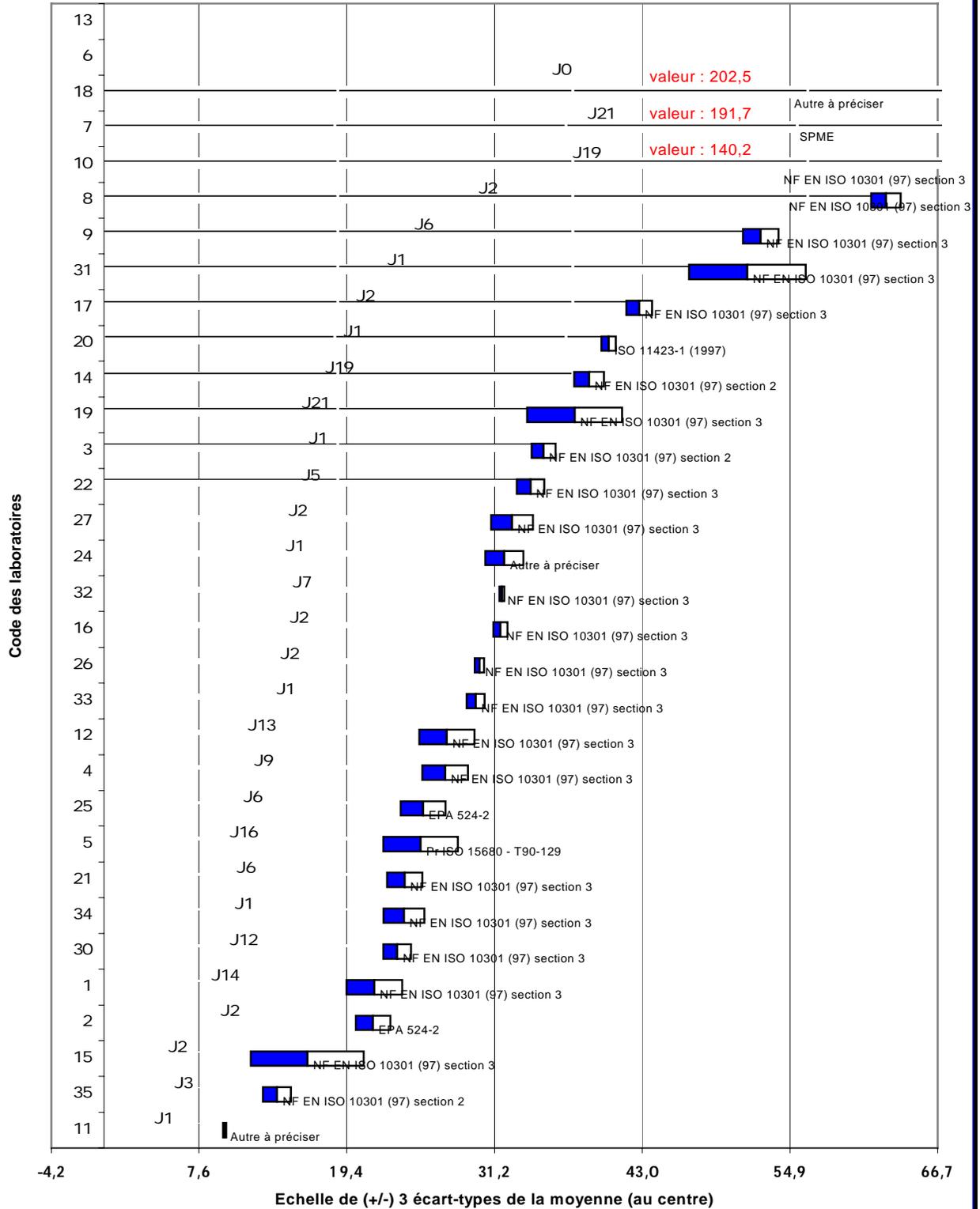
Eau Résiduaire - Campagne 2003 - _1_1_dichloroéthylène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



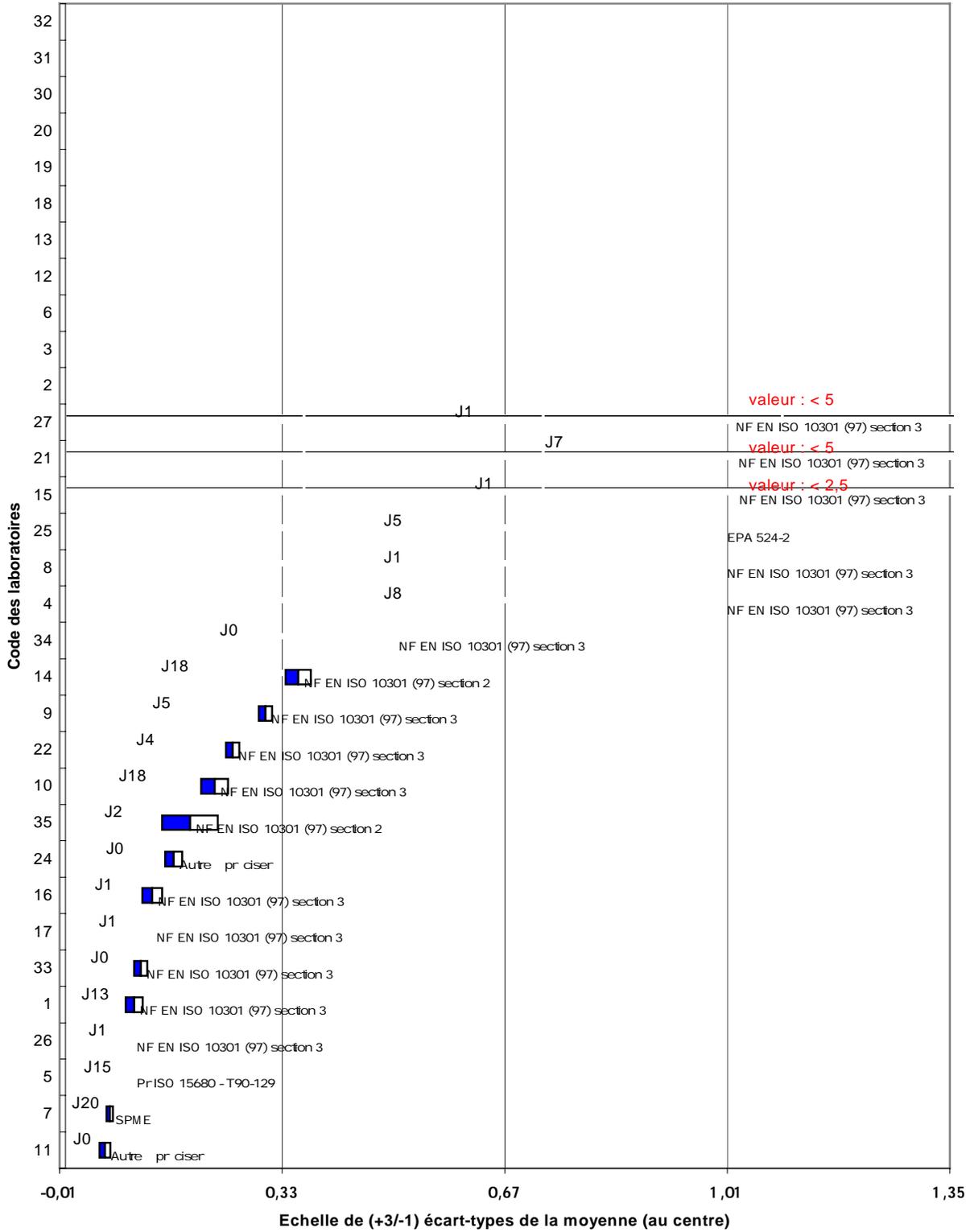
Eau Résiduaire - Campagne 2003 - _1_2_dichloroéthylène_cis
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



Eau Résiduaire - Campagne 2003 - _1_2_dichloroéthylène_trans
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



Eau Résiduaire - Campagne 2003 - hexachloroéthane
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



valeur : < 5

NF EN ISO 10301 (97) section 3

valeur : < 5

NF EN ISO 10301 (97) section 3

valeur : < 2,5

NF EN ISO 10301 (97) section 3

EPA 524-2

NF EN ISO 10301 (97) section 3

NF EN ISO 10301 (97) section 3

NF EN ISO 10301 (97) section 3

NF EN ISO 10301 (97) section 2

NF EN ISO 10301 (97) section 3

NF EN ISO 10301 (97) section 3

NF EN ISO 10301 (97) section 3

NF EN ISO 10301 (97) section 2

Autre pr ciser

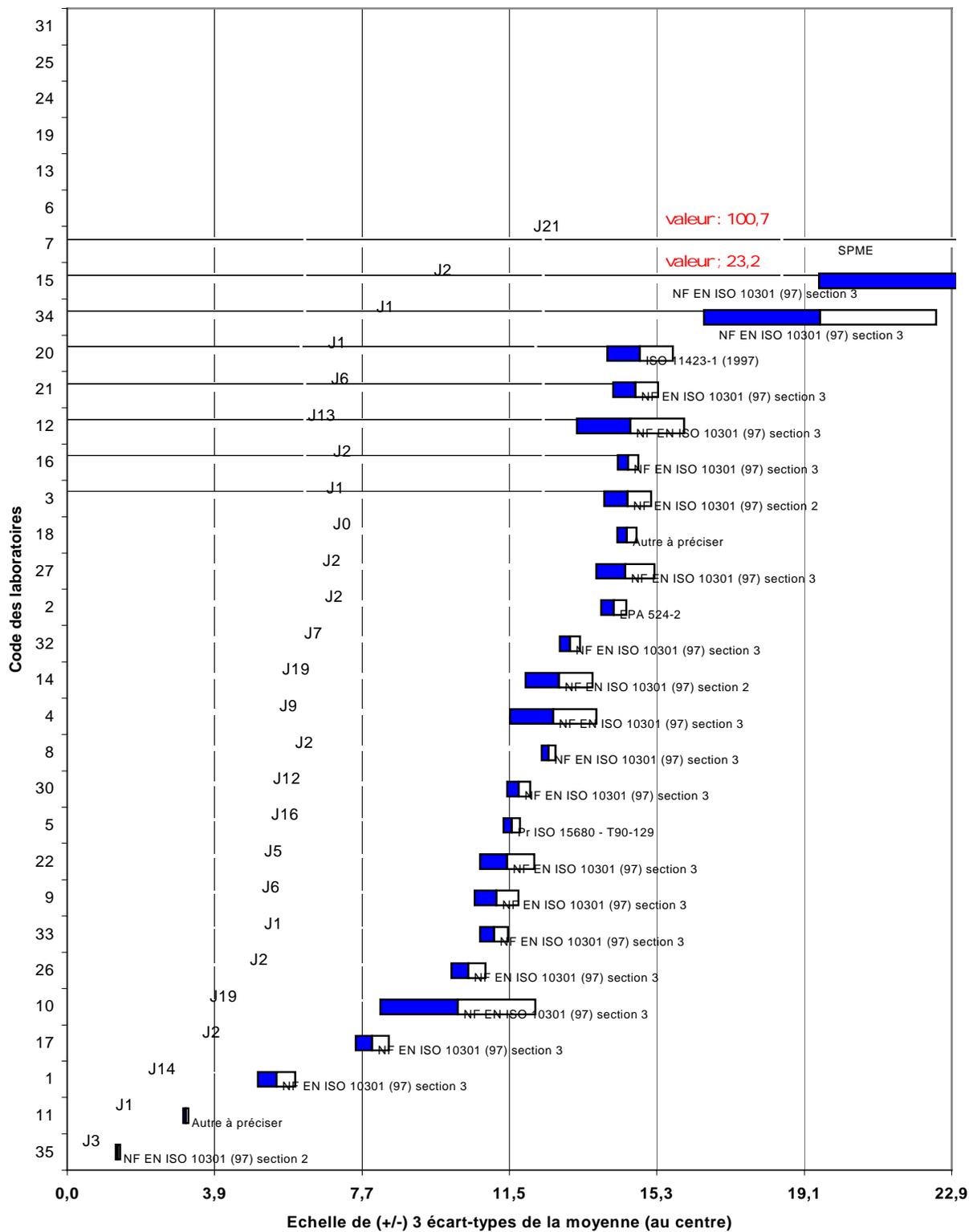
NF EN ISO 10301 (97) section 3

Pr ISO 15680 - T90-129

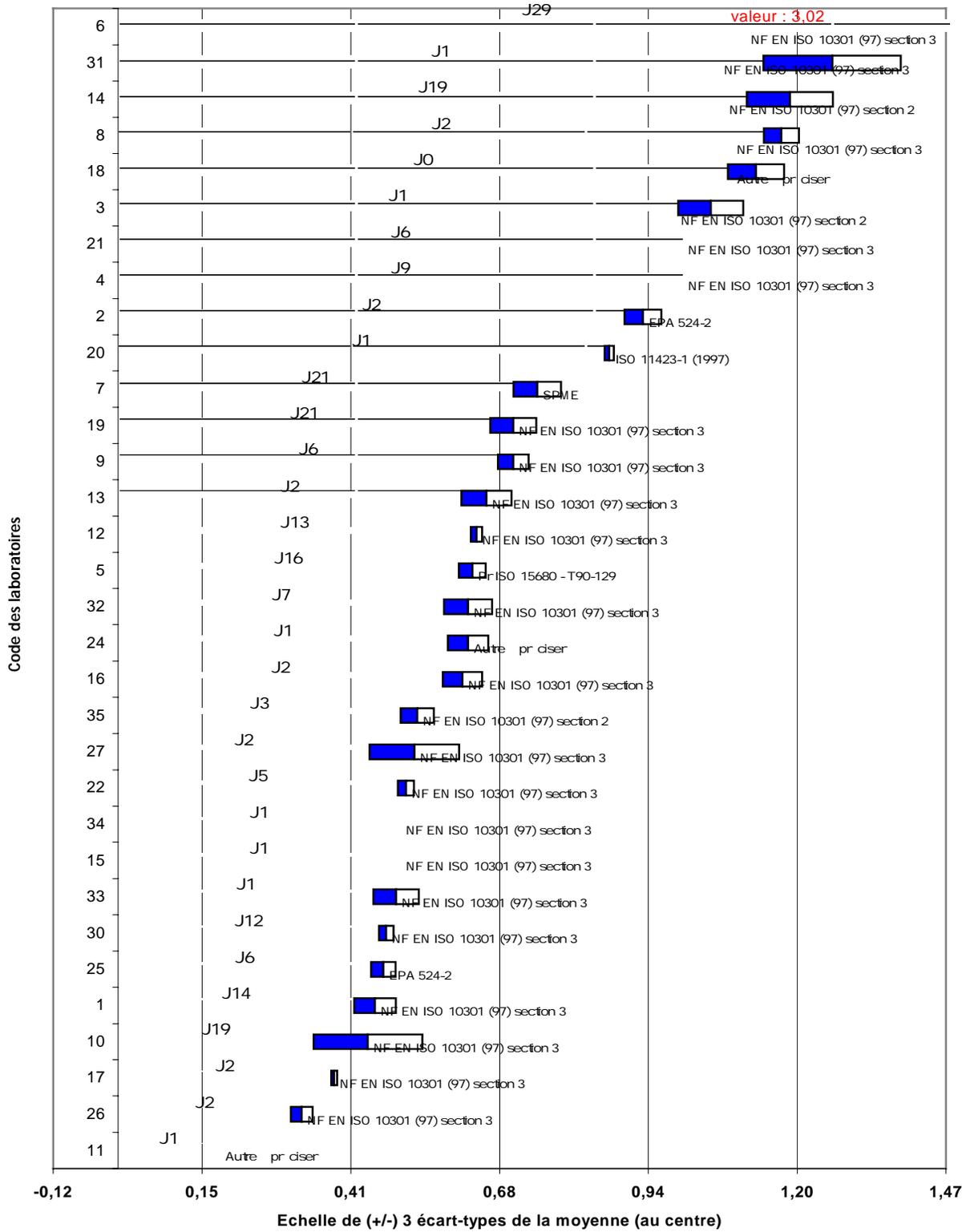
SPME

Autre pr ciser

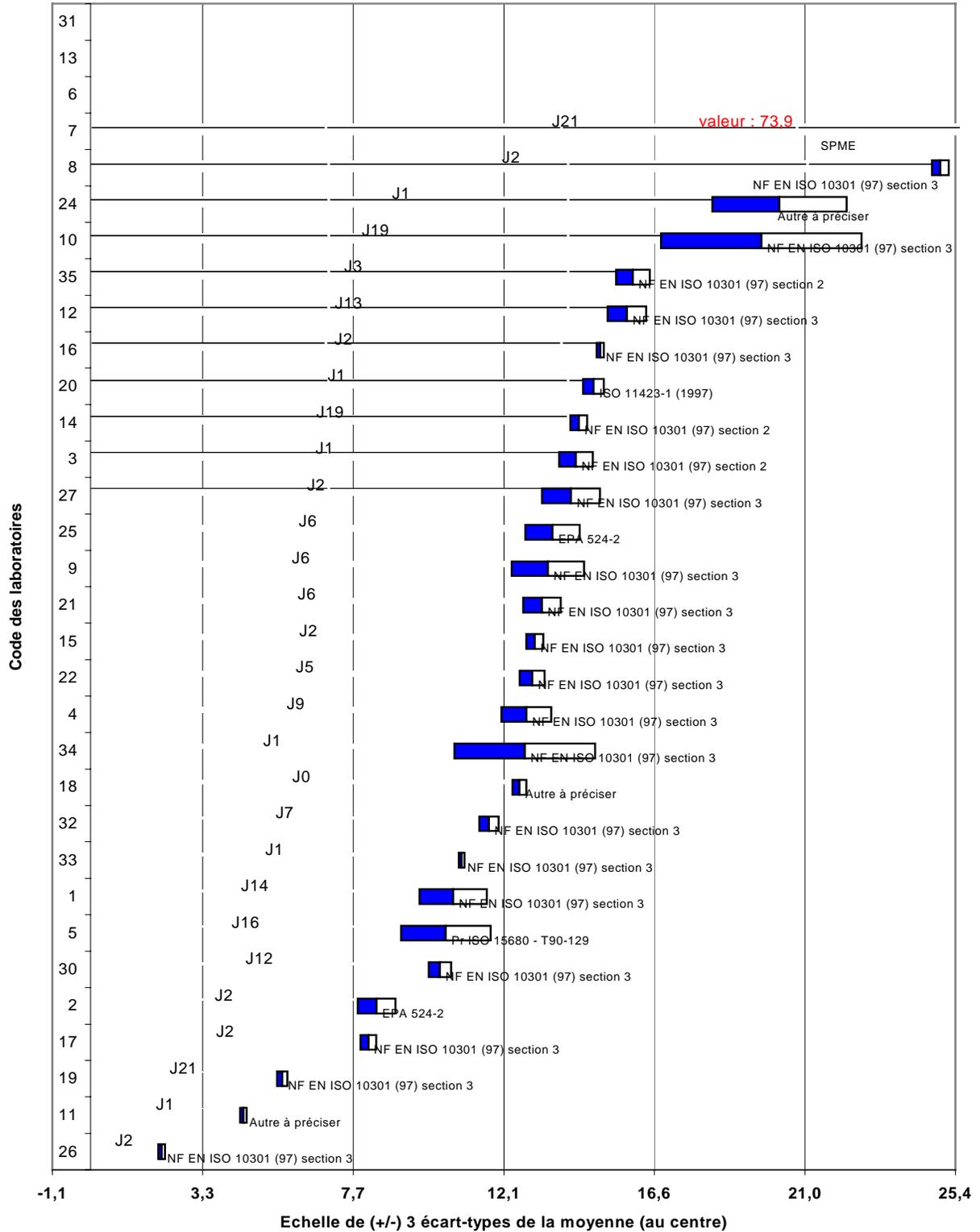
Eau Résiduaire - Campagne 2003 - _1_1_2_2_tétrachloroéthane
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



Eau Résiduaire - Campagne 2003 - tétrachloroéthylène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



Eau Résiduaire - Campagne 2003 - _1_1_2_trichloroéthane
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



Eau Résiduaire - Campagne 2003 - trichloroéthylène
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types

