



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

Pesticides et Chlorophénols

Rapport Final

Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable
Direction de l'Eau
20, avenue de Ségur – 75302 PARIS 07 SP

Convention DE n° CV04000107 - Thème n°1

Bénédicte LEPOT

*Unité « Chimie Analytique Environnementale »
Direction des Risques Chroniques*

JANVIER 2005

Essai interlaboratoires sur les substances prioritaires de la Directive Cadre Eau

Pesticides et Chlorophénols

Rapport Final

Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable
Direction de l'Eau
20, avenue de Ségur – 75302 PARIS 07 SP

Convention DE n° CV04000107 - Thème n°1

JANVIER 2005

PERSONNES AYANT PARTICIPE A L'ETUDE

H. ADRIEN - J. BEAUMONT - S. FABLE - J.P BLANQUET -
H.KOLDRAZ - M.P. STRUB - R. NGUYEN

Ce document comporte 53 pages (hors couverture et annexes)

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	B. LEPOT	R. NGUYEN	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 GÉNÉRALE DE L’ESSAI ET PRÉSENTATION DU TRAITEMENT STATISTIQUE	8
1.1 ORGANISATION DE L’ESSAI	8
1.2 NOMBRE DE LABORATOIRES PARTICIPANT À L’ESSAI	9
1.3 CONTROLES PRÉALABLES DES MATÉRIAUX D’ESSAI ET EXPLOITATION STATISTIQUE DES RÉSULTATS	9
1.4 FORME DE RENDU DES RÉSULTATS DE L’ESSAI INTERLABORATOIRES	9
2. ESSAI SUR LA FAMILLE DES PESTICIDES	10
2.1 CHOIX DES PESTICIDES.....	10
2.2 PRÉPARATION DES MATÉRIAUX D’ESSAIS.....	11
2.3 RÉSULTATS DE L’ESSAI PESTICIDES	11
2.3.1 <i>Suivi de l’homogénéité et de la stabilité</i>	11
2.3.2 <i>Résultats sur la matrice « solution reconstituée de concentration connue »</i>	13
2.3.3 <i>Résultats sur la matrice « Eau Alimentation »</i>	17
2.3.4 <i>Résultats sur la matrice « Eau Résiduaire »</i>	20
2.3.5 <i>Méthodes mises en œuvre par les participants</i>	22
2.4 CONCLUSIONS – RECOMMANDATIONS ESSAI PESTICIDES.....	31
2.4.1 <i>Méthodes</i>	31
2.4.2 <i>Performances des laboratoires</i>	31
3. ESSAI SUR LA FAMILLE DES CHLOROPHÉNOLS	34
3.1 CHOIX DES CHLOROPHÉNOLS.....	34
3.2 PRÉPARATION DES MATÉRIAUX D’ESSAIS CHLOROPHÉNOLS	34
3.3 RÉSULTATS DE L’ESSAI CHLOROPHÉNOLS.....	35
3.3.1 <i>Suivi de l’homogénéité et de la stabilité</i>	35
3.3.2 <i>Résultats sur la matrice « solution reconstituée de concentration connue »</i>	37
3.3.3 <i>Résultats sur la matrice « Eau Alimentation »</i>	39
3.3.4 <i>Résultats sur la matrice « Eau Résiduaire »</i>	42
3.3.5 <i>Méthodes mises en œuvre par les participants</i>	46
3.4 CONCLUSIONS – RECOMMANDATIONS ESSAI CHLOROPHÉNOLS	51
3.4.1 <i>Méthodes</i>	51
3.4.2 <i>Performance des laboratoires</i>	51
4. LISTES DES ANNEXES	53

LISTE DES FIGURES

<i>Figure 1 : Méthodes mises en œuvre par les participants pour l'analyse des Triazines dans la matrice « Eau Résiduaire »</i>	23
<i>Figure 2 : Méthodes mises en œuvre par les participants pour l'analyse des organophosphorés dans la matrice « Eau Résiduaire »</i>	24
<i>Figure 3 : Méthodes mises en œuvre par les participants pour l'analyse des organochlorés dans la matrice « Eau Alimentation »</i>	25
<i>Figure 4 : Méthodes mises en œuvre par les participants pour l'analyse des Chlorophénols</i>	48

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau 1 : Liste des pesticides retenue pour l'essai interlaboratoires 2004</i>	10
<i>Tableau 2 : Résultats des tests d'homogénéité sur les pesticides</i>	12
<i>Tableau 3 : Répartition des dates de début d'analyse des matériaux d'essais Pesticides selon la matrice</i>	13
<i>Tableau 4 : Valeurs de dopage et résultats bruts obtenus pour la mesure des Pesticides dans le matériau d'essai « Solution reconstituée de concentration connue»- Pesticides</i>	14
<i>Tableau 5 : Valeurs statistiques après tests d'écart sur le matériau d'essai « solution reconstituée de concentration connue » - Pesticides</i>	14
<i>Tableau 6 : Valeurs statistiques après avoir séparé les laboratoires ayant analysé en direct de ceux ayant réalisé un dopage – Solution reconstituée de concentration connue»</i>	16
<i>Tableau 7 : Résultats bruts obtenus pour le matériau d'essai « Eau Alimentation » - Pesticides</i>	17
<i>Tableau 8 : Valeurs statistiques après tests d'écart sur le matériau d'essai « Eau Alimentation » - Pesticides</i>	18
<i>Tableau 9 : Résultats bruts obtenus pour le matériau d'essai « Eau Résiduaire» - Pesticides</i>	20
<i>Tableau 10 : Valeurs statistiques après tests d'écart sur le matériau d'essai « Eau Résiduaire » - Pesticides</i>	20
<i>Tableau 11 : Rendement d'extraction obtenu pour chaque pesticide sur une matrice Eau d'Evian®</i>	29
<i>Tableau 12 : Récapitulatif des valeurs de référence obtenues sur les 3 matrices pour la mesure des pesticides sans prise en compte du rendement</i>	30
<i>Tableau 13 : Valeurs de référence obtenues sur les matériaux d'essai « Eau Alimentation » et « Eau résiduaire » avec prise en compte du rendement</i>	30
<i>Tableau 14 : liste des chlorophénols retenue pour l'essai interlaboratoires 2004</i>	34
<i>Tableau 15 : Ordre de grandeur de la concentration des chlorophénols dans la solution reconstituée</i>	35
<i>Tableau 16 : Résultats des tests d'homogénéité sur les Chlorophénols</i>	36
<i>Tableau 17 : Répartition des dates de début d'analyses des matériaux d'essais Chlorophénols selon la matrice</i>	37
<i>Tableau 18 : Valeurs de dopage et résultats bruts obtenus pour le matériau d'essai « Solution reconstituée de concentration connue » - Chlorophénols</i>	38
<i>Tableau 19 : Valeurs statistiques après tests d'écart pour le matériau d'essai « Solution reconstituée de concentration connue » - Chlorophénols</i>	38
<i>Tableau 20 : Valeurs de dopage et résultats bruts obtenus pour le matériau d'essai « Eau Alimentation » - Chlorophénols</i>	40
<i>Tableau 21 : Valeurs statistiques après tests d'écart pour le matériau d'essai « Eau Alimentation » - Chlorophénols</i>	40
<i>Tableau 22 : Valeurs de dopage et résultats bruts pour le matériau d'essai « Eau résiduaire » - Chlorophénols</i> ...	43
<i>Tableau 23 : Valeurs statistiques après tests d'écart pour le matériau d'essai « Eau Résiduaire » - Chlorophénols</i>	43
<i>Tableau 24 : Règles de marquage des tableaux de Z-score fournis</i>	2

SYNTHESE

Un essai interlaboratoires a été organisé par l'INERIS en juin 2004. 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 Pesticides et les Chlorophénols. 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 ».

Les **35 participants** inscrits ont 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,
- d'une eau résiduaire dopée par chaque famille de substances.

Les principaux enseignements de cet essai interlaboratoires sont les suivants :

- Lors de l'exploitation de l'essai interlaboratoires HAP et COHV réalisé en 2003, il a été recommandé de faire évoluer les normes afin que peu à peu la pratique de l'étalonnage interne ou de l'étalonnage externe avec prise en compte du rendement se mettent en place dans les laboratoires français. L'exploitation de l'essai interlaboratoires 2004 montre que quelle que soit la famille de substances testée, les laboratoires français ont mis peu à peu en place la pratique de l'étalonnage interne. L'objectif n'est pas encore totalement atteint mais les efforts fournis au sein des laboratoires montrent déjà un changement de pratique [50% des laboratoires pratiquent l'étalonnage interne pour les pesticides en 2004 contre 12% pour les HAP en 2003].
- L'autre évolution mise en évidence est l'utilisation de plus en plus répandue du mode de détection Chromatographie Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse **GC/MS**, quelle que soit la famille de substances testée. En effet, les laboratoires français n'attendent pas les révisions des normes françaises ou européennes pour faire évoluer leur pratique. Il est cependant indispensable que tout participant apportant des variantes à une norme puisse montrer qu'il possède la maîtrise de la méthode mise en œuvre. Au travers de cet essai interlaboratoires, ces critères d'évaluation ne peuvent être vérifiés. Seuls les experts techniques mandatés par le COFRAC peuvent juger l'ensemble du dossier de validation des méthodes lors d'un audit.
- Quelle que soit la famille de substances testée, les 16 laboratoires sélectionnés par les différents comités de pilotage régionaux et répondant à l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux, ne fournissent pas de résultats pour une ou plusieurs substances, sans explication particulière. La répartition est la suivante 44% des participants ne remettent pas de résultats pour l'ensemble des Pesticides et 25% pour l'ensemble des Chlorophénols.
- Quelle que soit la matrice testée, les substances posant des difficultés de réalisation [peu de résultats restitués, rendement d'extraction faible, coefficient de variation de la reproductibilité élevé, etc...] auprès des participants sont essentiellement les composés organophosphorés [Chlorfenvinphos, Chlorpyriphos éthyl et Chlorpyriphos méthyl], la trifluraline et le pentachlorophénol. Les difficultés rencontrées pour ces substances semblent principalement dues :
 - aux propriétés physico-chimiques de ces substances,
 - à un manque de pratique de ces substances. Elles n'ont jamais été demandées lors de la participation à des essais d'aptitude (substances non listées dans l'agrément 4 du MEDD), et de ce fait ces substances sont moins maîtrisées par les laboratoires.

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 d'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 est donc apparu important de dresser tout d'abord un bilan des actions menées par l'INERIS depuis 1999 en matière d'organisation (et de participation) aux essais d'aptitude pour l'analyse des eaux.

Cette étude² réalisée en 2002 a permis de révéler :

- 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 méthode normalisée.

C'est pourquoi, il est apparu nécessaire à l'INERIS d'organiser des essais interlaboratoires spécifiques sur certains 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 premier essai interlaboratoires a été organisé en septembre 2003. Il portait sur deux familles de substances prioritaires les « Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques » (HAP) et les « Composés Organiques Halogénés Volatils » (COHV). Cet essai interlaboratoires a permis de mettre en évidence des difficultés chez les professionnels de l'analyse. Les conclusions issues de cet essai sont disponibles dans le rapport final³.

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)

³ « Essai interlaboratoires sur les substances prioritaires de la Directive Cadre Eau – Hydrocarbures Aromatiques et Composés Organiques Halogénés Volatils » - B.Lepot, mars 2004 - (INERIS-DRC-CHEN-04-45699-Ble/JL-04.0057).

Un nouvel essai interlaboratoires a été organisé en juin 2004 et porte sur deux autres familles de substances prioritaires les « Pesticides » et les « Chlorophénols ».

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

L'enquête⁴ réalisée en avril 2003 auprès de l'ensemble des laboratoires accrédités par le COFRAC pour le programme 100-1 a porté sur 4 familles de substances organiques. 35 laboratoires ont manifesté leur intérêt pour l'organisation d'un essai interlaboratoires. 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).

En septembre 2003, les deux familles présentées lors de l'essai interlaboratoires étaient les Composés Organiques Halogénés Volatils (COHV) et les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) avec un essai spécifique sur des eaux contenant une teneur non négligeable en matières en suspension.

Pour 2004, l'essai interlaboratoires a porté sur les deux familles de substances : les « Pesticides » et les « Chlorophénols ».

Cette organisation se décline en cinq phases distinctes :

① **Avril - Mai 2004** : Inscription à l'essai interlaboratoires 2004. 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 flacons pour la mise en place de cet essai. Les essais préliminaires ont porté principalement sur des essais de stabilité des pesticides dans l'eau en fonction du pH et du temps, et des chlorophénols dans une matrice « eau résiduaire ».

② **7 juin au 8 juin 2004** : Phase de préparation et d'expédition des matériaux d'essais.

③ **9 juin au 5 juillet 2004** : Phase d'analyse par les participants ; suivi de l'homogénéité et de la stabilité des matériaux d'essais dans nos laboratoires.

④ **21 juillet au 3 septembre 2004** : 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.

⑤ **Octobre à Décembre 2004** : Phase d'analyse statistique des résultats, et rédaction du rapport.

⁴ Mise en place d'un essai inter-laboratoire dans le cadre de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses – Questionnaires « Choix des familles et des substances pour 2003 » et « Enquête préliminaire pour 2004 » INERIS-DRC-03-45699-CHEN-BLe/03.0220essai interlaboratoire .

1.2 NOMBRE DE LABORATOIRES PARTICIPANT A L'ESSAI

35 laboratoires se sont inscrits à l'essai interlaboratoires. Afin de garder le caractère anonyme de l'exercice, un code confidentiel a été attribué à chaque participant. Parmi les 35 participants inscrits, 16 d'entre eux sont sélectionnés par les comités de pilotage régionaux pour répondre à l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux (RSDE).

1.3 CONTROLES PREALABLES DES MATERIAUX D'ESSAI ET EXPLOITATION STATISTIQUE DES RESULTATS

- Avant la distribution des matériaux d'essais, l'organisateur doit démontrer que le matériau soumis à l'essai est suffisamment stable et homogène. Dans certains cas, les tests d'homogénéité ne peuvent pas être réalisés antérieurement à la distribution pour des raisons techniques, pratiques ou logistiques⁵. Le processus analytique retenu pour cet essai interlaboratoires est présenté en **Annexe 1**.
- 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 5725-2⁶.

Les tests de Cochran et de Grubbs présentés ci-dessous sont appliqués à l'ensemble des résultats afin d'écarter 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.

Une description plus exhaustive des tests statistiques et des critères de performance (Z-scores) est présentée en **Annexe 1**.

1.4 FORME DE RENDU DES RESULTATS DE L'ESSAI INTERLABORATOIRES

Pour chaque substance et pour chaque matrice étudiée, les résultats fournis au travers de cet essai interlaboratoires sont de plusieurs natures. On trouve des informations concernant :

- La moyenne et l'écart type de répétabilité de chaque laboratoire par substance
- Les moyennes et les écart-types de reproductibilité sur l'ensemble de la population
- Les moyennes et les écart-types de référence
- L'évaluation de chaque laboratoire par rapport à l'ensemble de la population : le Z-score

Toutes ces notions et informations sont détaillées à l'Annexe 2.

⁵ « Organismes de comparaisons interlaboratoires – Exigences pour l'accréditation » Document n° LAB CIL REF 02-Révision 00 - Juillet 2002

⁶ 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.

2. ESSAI SUR LA FAMILLE DES PESTICIDES

2.1 CHOIX DES PESTICIDES

Les données issues du bilan² réalisé en 2002 sur la famille des pesticides ont mis en évidence les conclusions suivantes :

➤ 12 pesticides figurent dans le cahier des charges technique¹ dont 10 font partie de la liste des 33 substances prioritaires dans le domaine de l'eau. Il s'agit des substances suivantes : Aalachlore, alpha Endosulfan, alpha Hexachlorocyclohexane, Lindane ou γ Hexachlorocyclohexane, Atrazine, Simazine, Trifluraline, Chlorfenvinphos, Chlorpyriphos éthyl, Chlorpyriphos méthyl, Diuron et Isoproturon. A ce jour, 5 substances n'ont jamais été testées lors d'essais interlaboratoires : Aalachlore, Chlorfenvinphos, Chlorpyriphos éthyl, Chlorpyriphos méthyl et Trifluraline.

➤ les essais d'aptitude portent régulièrement en France, quel que soit l'organisateur [AGLAE ou BIPEA], sur la même liste de pesticides (par exemple : Atrazine, Cyanazine, Simazine, Terbutylazine, Dieldrine, Lindane, Azinphos éthyl, Diuron, Métoxuron, Linuron). Malgré la multitude des essais réalisés, on note toujours des difficultés à obtenir des résultats reproductibles entre les participants. Dans le meilleur des cas, le coefficient de reproductibilité observé est de 30%.

Face à ces constatations, et aux résultats de l'enquête préliminaire⁴, une liste de pesticides a été retenue pour cet essai. Elle est présentée dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Liste des pesticides retenue pour l'essai interlaboratoires 2004

Pesticides retenus	Solution reconstituée de concentration connue	Matrice : Eau Alimentation	Matrice : Eau résiduaire
	Flacons A1 et A2	Flacons B1 et B2	Flacons C1 et C2
Aalachlore*	X	X	
alpha Endosulfan*	X	X	
alpha Hexachlorocyclohexane	X	X	
Lindane ou γ Hexachlorocyclohexane*	X	X	
Atrazine*	X		X
Simazine*	X		X
Trifluraline*	X		X
Chlorfenvinphos*	X		X
Chlorpyriphos éthyl*	X		X
Chlorpyriphos méthyl*	X		X

Légende :

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

X : substance à analyser selon la matrice indiquée.

Attention selon le type de matrice à analyser, les substances diffèrent

Nota : Le diuron et l'isoproturon n'ont pas été retenus au cours de cet essai interlaboratoires 2004 pour les raisons suivantes :

- Le diuron et l'isoproturon sont régulièrement testés au cours des essais d'aptitude.
- Ces substances semblent ne poser aucune difficulté particulière. Les CV_R interlaboratoires observés pour ces deux substances dans des matrices « Eaux naturelles et Eaux résiduelles » sont ≤ à 30%.
- Ces deux substances nécessitent la préparation d'un autre matériau d'essai. C'est à dire, de faire parvenir aux participants, des flacons différents de ceux élaborés pour la famille Pesticides sélectionnée ci-dessus (méthode analytique différente) entraînant de ce fait un coût supplémentaire pour ces essais.

2.2 PREPARATION DES MATERIAUX D'ESSAIS

Les matériaux d'essais Pesticides, préparés les 7 et 8 juin 2004, ont été expédiés le 8 juin en enceinte réfrigérée, par transporteur express. Les matériaux d'essais sont :

- un matériau d'essai référencé **04/59505/ flacon A1** et **04/59505/ 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 substances « Pesticides » dissoutes dans de l'acétone (cf. Tableau 1). Ces deux solutions de concentration connue comprise entre 20 et 120 mg/l peuvent être diluées, par chaque participant, à l'aide du solvant le plus approprié aux techniques mises en œuvre. Toutefois les résultats sur ce matériau d'essai sont à exprimer en considérant la solution fournie et non la dilution réalisée par chaque participant.
- un matériau d'essai référencé **04/59505/ flacon B1** et **04/59505/ flacon B2**. Ce sont deux matériaux d'essais identiques préparés à partir d'une eau d'alimentation ayant subi une acidification à pH < 2. Ces deux matériaux d'essais sont identiques et sont constitués de certaines substances « Pesticides » listées dans le Tableau 1.
- un matériau d'essai référencé **04/59505/ flacon C1** et **04/59505/ flacon C2**. Ce sont deux matériaux d'essais identiques préparés à partir d'une eau résiduelle contenant une concentration en matières en suspension (MES) de 200 mg/l et ayant subi une acidification à pH 4,5. Ces deux matériaux d'essais sont identiques et sont constitués de certaines substances « Pesticides » listées dans le Tableau 1. Pour l'analyse de ces deux matériaux d'essais, et afin de se conformer aux prescriptions du cahier des charges de l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau et les FAQ (cf. <http://rsde.ineris.fr/>), **trois extractions successives sont obligatoires.**

2.3 RESULTATS DE L'ESSAI PESTICIDES

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 S_s/S obtenus pour l'ensemble des substances. Lorsque l'on ne peut pas calculer S_s/S (cas dans lequel l'écart-type de répétabilité S_r est supérieur à l'écart-type global S_x), on compare alors S_x à S .

Le Tableau 2 présente les résultats des tests d'homogénéité obtenus pour chaque pesticide dans les diverses matrices préparées.

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

Substances Pesticides	Essai Pesticides Solution reconstituée	Essai Pesticides Eau alimentation	Essai Pesticides Eau résiduaire
	Valeur Ss/S ou Sx/S	Valeur Ss/S ou Sx/S	Valeur Ss/S ou Sx/S
Alachlore*	F test : OK Ss/S = 0,041	F test : OK Sx/S = 0,113	pas présent
alpha Endosulfan*	F test : OK Ss/S = 0,037	F test : OK Ss/S = 0,037	pas présent
alpha Hexachlorocyclohexane	F test : non OK Ss/S = 0,145	F test : OK Ss/S = 0,065	pas présent
Lindane ou Hexachlorocyclohexane*	F test : non OK Ss/S = 0,177	F test : OK Sx/S = 0,093	pas présent
Atrazine*	F test : non OK Ss/S = 0,051	pas présent	F test : OK Ss/S = 0,584
Simazine*	F test : OK Sx/S = 0,071	pas présent	F test : OK Ss/S = 0,679
Trifluraline*	F test : OK Ss/S = 0,030	pas présent	F test : OK Ss/S = 0,304
Chlorfenvinphos*	F test : OK Ss/S = 0,079	pas présent	F test : OK Ss/S = 0,305
Chlorpyriphos éthyl*	F test : non OK Ss/S = 0,055	pas présent	F test : OK Ss/S = 0,321
Chlorpyriphos méthyl*	F test : OK Ss/S = 0,042	pas présent	F test : OK Ss/S = 0,767

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 Pesticides pour les matrices « Solution reconstituée de concentration connue » et « Eau Alimentation ».

Cependant, pour la matrice « Eau Résiduaire contenant 200 mg/l de MES », un doute sur l'homogénéité peut être émis (F-Test satisfaisant mais **Ss/S** toujours supérieur à 0.3) au moins pour les trois substances suivantes (Atrazine, Simazine et Chlorpyriphos méthyl). Cette hétérogénéité est peut être due aux comportements des pesticides (équilibre d'adsorption et de désorption) différents dans chaque flacon, à leur sensibilité aux conditions de conservation et principalement à la température. En effet, nous pouvons rappeler que le chlorpyriphos méthyl est une substance facilement dégradable [dégradation : 3 jours à 35°C à pH 8, ou 9 jours à 25°C].

Cependant, la variation observée pour ces trois substances reste suffisamment réduite devant la source principale de variation qu'est l'erreur de mesure interlaboratoires.

L'évolution de ces substances (Cf.annexe 3) au cours du temps est la suivante :

- pour la solution reconstituée de concentration connue en Pesticides, la variation est comprise au maximum entre -10% [chlorpyriphos éthyl et chlorpyriphos méthyl] et +9% [alpha HCH et gamma HCH]. Cette variation est essentiellement due à l'incertitude de la méthode analytique, et la solution peut donc être jugée stable sur la semaine.
- pour le matériau d'essai préparé à partir d'eau alimentation, la variation est comprise entre -7% [alachlore] et +9% [alpha HCH et gamma HCH]. Elle est essentiellement due à l'incertitude de la méthode analytique, d'où la solution peut être jugée stable sur la semaine.
- pour le matériau d'essai préparé à partir d'eau résiduaire chargée en MES, la variation est comprise au maximum entre +1% [chlorpyriphos éthyl] et +22% [atrazine]. Cette variation est essentiellement due à l'incertitude de la méthode analytique et/ou à l'équilibre d'adsorption ou de désorption de l'atrazine dans cette matrice chargée en MES (matrice propice à ces phénomènes de transfert).

Il est important de rappeler que les normes en vigueur concernant l'analyse des Pesticides dans les eaux, recommandent d'extraire le plus tôt possible ces substances, de préférence dans les 24 - 48 heures. En effet, certains composés organiques azotés et phosphorés ont tendance à se dégrader rapidement dans un environnement aqueux.

Pour cet essai, la majorité des laboratoires (33 laboratoires) a reçu les matériaux d'essai le mercredi 9 juin 2004. Deux laboratoires étrangers les ont reçus le 10 et 11 juin 2004, ils ont pu être pénalisés par rapport aux autres participants. Il s'agit des laboratoires codifiés **9** et **26**.

Quatre colis ont dû être renvoyés, car les solutions reconstituées de concentration connue en chlorophénols et pesticides ont été égarées et/ou non retrouvées dans le colis, en raison de la taille des flacons de 4mL envoyés.

Le Tableau 3 ci-dessous indique à quelle date, le début d'analyse des matériaux d'essais dopés en Pesticides a été réalisé, selon la matrice et les participants.

Tableau 3 : Répartition des dates de début d'analyse des matériaux d'essais Pesticides selon la matrice

Date de début d'analyse	% de participants ayant accusé réception des matériaux d'essais	% de participants ayant engagé le processus analytique sur la matrice Solution reconstituée de concentration connue		% de participants ayant engagé le processus analytique sur la matrice Eau Alimentation (date début extraction)		% de participants ayant engagé le processus analytique sur la matrice Eau Résiduaire	
T0	94.3%	12.9%	35.6%	18.2%	48.5%	20.7%	55.1%
T 1	97.1%	16.2%		24.2%		24.1%	
T 2	100%	6.5%		6.1%		10.3%	
5 < T < 10		22.6%		27.2%		24.1%	
12 < T < 16		9.7%		12.1%		10.3%	
19 < T < 21		22.6%		12.1%		10.3%	
T > 21		9.7%		0%		0%	

T0 correspond à la date de réception des matériaux d'essais chez les participants. A cette date, 94,3% des participants ont réceptionné les matériaux d'essais sauf les deux laboratoires étrangers.

Les recommandations indiquées dans les normes spécifiques sur les pesticides [NF EN 12918 - NF EN ISO 10695 – NF EN ISO 11369 – NF EN ISO 6468] ou la norme Echantillonnage [NF EN ISO 5667-3⁷] ne sont donc pas suivies par les participants. **Seule la moitié** des participants met en œuvre l'étape d'extraction sous 48 heures à réception des matériaux d'essais « Eau Alimentation » et « Eau Résiduaire ». Il est important de noter qu'environ **10%** des participants attendent les derniers jours, avant la date de restitution des essais, pour engager le processus analytique au sein de leur laboratoire.

2.3.2 Résultats sur la matrice « solution reconstituée de concentration connue »

La matrice « Solution reconstituée de concentration connue » a été dopée avec les 10 pesticides listés dans le Tableau 1. L'objectif de cet essai était de réaliser une analyse directe du matériau d'essai « solution reconstituée de concentration connue » après une éventuelle dilution de cette solution dans un solvant plus approprié.

Lors de l'exploitation préliminaire des résultats, nous avons mis en évidence, comme lors de l'étude réalisée l'année passée, que certains participants avaient remis leurs résultats dans une autre unité que celle demandée (concentration 1000 fois plus faible que l'ensemble des participants). Après vérification, ces quelques participants nous ont renvoyé leurs résultats corrigés.

⁷ NF EN ISO 5667-3- juin 2004 – Qualité de l'Eau – Echantillonnage- Lignes directrices pour la conservation et la manipulation des échantillons d'eau.

Les tableaux ci-dessous, indiquent pour chaque substance, la valeur de dopage, la moyenne, l'écart type obtenu, le coefficient de variation de la reproductibilité (CV_R) et le coefficient moyen de variation de la répétabilité ($CV_{\text{rép}}$) pour l'ensemble des résultats des laboratoires avant traitement statistique (cf. Tableau 4) et après traitement statistique (cf. Tableau 5).

Tableau 4 : Valeurs de dopage et résultats bruts obtenus pour la mesure des Pesticides dans le matériau d'essai « Solution reconstituée de concentration connue » - Pesticides

Substances	Valeur de dopage en $\mu\text{g/L}$	Moyenne Population en $\mu\text{g/L}$	Ecart-type Population en $\mu\text{g/L}$	CV_R en %	$CV_{\text{rép}}$ moyen en %	Nombre de labos avec mesures
Alachlore	118600	170928	242627	141.9	6.0	28
alpha Endosulfan	40600	53318	66209	124.2	6.3	33
alpha Hexachlorocyclohexane	41800	59817	75493	126.2	6.1	32
gamma Hexachlorocyclohexane ou lindane	41200	59932	76917	128.3	5.6	33
Atrazine	44300	62674	101543	162.0	4.6	31
Simazine	39800	48487	36891	76.1	5.4	31
Trifluraline	40400	58988	68276	115.7	5.4	31
Chlorfenvinphos	40000	78368	148265	189.2	6.6	26
Chlorpyriphos ethyl	40500	57864	81332	140.6	5.5	26
Chlorpyriphos méthyl	41000	61671	96354	156.2	4.4	21

Tableau 5 : Valeurs statistiques après tests d'écart sur le matériau d'essai « solution reconstituée de concentration connue » - Pesticides

Substances	Valeur de dopage en $\mu\text{g/L}$	\bar{X} de Référence en $\mu\text{g/L}$	S de Référence en $\mu\text{g/L}$	CV_R en %	$CV_{\text{rép}}$ moyen en %	Nombre de labos exclus	Nombre de labos hors aberrants
Alachlore	118600	115395	40331	35.0	6.0	2	26
alpha Endosulfan	40600	41806	15056	36.0	5.6	3	30
alpha Hexachlorocyclohexane	41800	41477	13646	32.9	5.4	4	28
gamma Hexachlorocyclohexane ou lindane	41200	41805	13479	32.2	5.1	3	30
Atrazine	44300	44522	9968	22.4	4.5	1	30
Simazine	39800	37696	6436	17.1	5.3	4	27
Trifluraline	40400	47245	20535	43.5	5.1	2	29
Chlorfenvinphos	40000	37182	16174	43.5	5.8	4	22
Chlorpyriphos ethyl	40500	41027	13933	34.0	5.0	2	24
Chlorpyriphos méthyl	41000	35169	14809	42.1	4.0	4	17

Selon la substance Pesticide à analyser, 21 à 33 participants ont remis des résultats. Les résultats bruts (cf. Tableau 4) montrent une **très forte dispersion** (coefficient de variation de la reproductibilité interlaboratoires (CV_R) compris entre **76.1%** pour la **simazine** et **189.2%** pour le **chlorfenvinphos**). Après analyse statistique, le nombre de laboratoires reconnus aberrants (élimination par Test de Grubbs et Test de Cochran) varie entre **1 participant** éliminé pour l'analyse de l'**atrazine** et **4 participants** éliminés pour l'analyse des substances [**alpha hexachlorocyclohexane, simazine, chlorfenvinphos, chlorpyriphos méthyl**] (cf. Tableau 5).

La substance chlorpyriphos méthyl semble difficile à doser pour les participants (21 participants ont remis un résultat et 17 résultats sont statistiquement corrects). Pourtant, les méthodes utilisées pour analyser cette substance reposent sur le même principe analytique [extraction /concentration / purification / détection] que le dosage des triazines, qui au vu des résultats sont mieux maîtrisées.

Les difficultés rencontrées pour cette substance semblent principalement être dues :

- à un manque de pratique, cette substance n'a jamais été demandée lors de la participation à des essais d'aptitude (substance non listée dans l'agrément 4 du MEDD), et de ce fait cette substance est moins maîtrisée par les laboratoires ;
- aux propriétés intrinsèques de la substance (peu stable qui se dégrade rapidement à la lumière, à température ambiante et pour des pH basiques).

Les valeurs de dopage sont retrouvées par l'ensemble des participants non exclus, de 86% pour le Chlorpyriphos méthyl à 117% pour la Trifluraline.

Les coefficients de variation de la reproductibilité interlaboratoires (CV_R) observés, après élimination des participants aberrants, lors de cet essai restent élevés. Ils sont compris entre **17,1%** (simazine) et **43,5%** (trifluraline et chlorfenvinphos)(cf. Tableau 5). La forte variation de la reproductibilité interlaboratoires pour l'ensemble de ces 10 substances pourrait s'expliquer par le fait que, 17 participants ont réalisé des dopages dans l'eau ultrapure à partir de la solution de concentration connue alors qu'il était demandé de travailler directement sur le matériau d'essai après une éventuelle dilution de cette solution dans un solvant plus approprié.

Nous avons donc recalculé séparément les valeurs de référence des laboratoires ayant réalisé l'analyse en direct (absence d'extraction) et les valeurs de référence des laboratoires ayant réalisé des dopages dans l'eau et donc procédé à une étape d'extraction. Le Tableau 6 présente l'ensemble de ces résultats.

Tableau 6 : Valeurs statistiques après avoir séparé les laboratoires ayant analysé en direct de ceux ayant réalisé un dopage – Solution reconstituée de concentration connue»

Substances	Laboratoires ayant analysé la solution reconstituée de concentration connue en direct après dilution dans le solvant approprié					Laboratoires ayant réalisé des dopages dans l'eau ultrapure à partir de la solution reconstituée de concentration connue et procédé au processus analytique complet (extraction + quantification)				
	X de Référence en µg/L	S de Référence en µg/L	CV _R en %	CV _{rép} moyen en %	Nbre de laboratoires concernés	X de Référence en µg/L	S de Référence en µg/L	CV _R en %	CV _{rép} moyen en %	Nbre de laboratoires concernés
Alachlore	114178	43467	38.0	7.0	15	117056	37631	32.1	4.5	12
alpha Endosulfan	38886	14756	37.9	7.2	16	45142	15231	33.7	3.7	14
alpha Hexachlorocyclohexane	40888	16152	39.5	5.8	16	42262	10007	23.7	4.7	12
gamma Hexachlorocyclohexane ou lindane	40777	15995	39.2	5.9	16	42980	10359	24.1	4.3	14
Atrazine	42956	8966	20.9	4.9	13	45720	10783	23.6	4.3	17
Simazine	38604	7718	20.0	5.6	13	36852	5126	13.9	5.1	14
Trifluraline	43714	21825	50.0	7.2	14	50541	19414	38.4	3.1	15
Chlorfenvinphos	25987	13974	53.8	8.0	9	44933	12982	28.9	4.2	13
Chlorpyriphos ethyl	36882	16775	45.5	5.7	12	45172	9328	20.4	4.3	12
Chlorpyriphos méthyl	29713	18299	61.6	4.5	9	41307	6106	14.8	3.4	8

Au vu de ces résultats, la forte variation de la reproductibilité interlaboratoires pour l'ensemble de ces 10 substances, ne peut pas être attribuée aux laboratoires ayant réalisé des dopages dans l'eau ultrapure et procédé au processus analytique complet (extraction + quantification). En effet, les CV_R observés chez cette sous-population sont nettement plus acceptables que ceux observés pour l'autre sous-population.

Cette constatation met clairement en évidence des problèmes d'optimisation de méthodes d'analyses dans les laboratoires pour la plupart des pesticides testés.

⇒ **Répétabilité**

L'annexe 4 présente la répétabilité intralaboratoire (CV_{rép}) pour chaque participant et chaque substance. La répétabilité moyenne intralaboratoire (CV_{rép}) de l'ensemble des participants non exclus pour les 10 Pesticides est comprise entre **4%** (Chlorpyriphos) et **6%** (Alachlore) (cf. Tableau 5). Cependant certains participants présentent une dispersion 2 fois plus importante que la moyenne. Un classement des laboratoires, présentant un CV_{rép}(intralaboratoire) > 2 CV_{rép} moyen, a été réalisé en fonction du nombre de substances Pesticides concerné.

Ainsi, le premier laboratoire listé est le laboratoire présentant une dispersion > 2 CV_{rép} moyen pour le plus grand nombre de substances Pesticides. On trouve selon cet ordre les laboratoires **2, 10, 13, 33, 25 et 31**.

Nous pouvons également lister les laboratoires suivants : **1, 6, 7, 9, 14, 15, 16, 21, 23** qui présentent également une répétabilité intralaboratoire (CV_{rép}) > 2 * CV_{rép} moyen pour une substance ou deux. Il est probable que ces laboratoires avaient des résultats peu répétables pour l'ensemble de l'essai interlaboratoires « Pesticides ». 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.

Des efforts doivent être rapidement engagés par ces laboratoires afin d'obtenir des résultats plus répétables surtout dans l'optique de l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux [laboratoires **6, 15, 21, 25** et **33**].

⇒ **Justesse**

L'annexe 11 (Z-scores pour le matériau d'essai « Solution reconstituée de concentration connue - Pesticides »), montre que certains laboratoires (**1, 9** et **33**) présentant une dispersion $> 2 * CV_{\text{rép moyen}}$ se distinguent également par des résultats trop éloignés des valeurs de référence (Z-Score > 3) pour au moins une substance Pesticides. On trouve aussi les laboratoires **3, 8, 11**. L'ensemble de ces participants représente **18%** de la population. Ces participants montrant des difficultés à obtenir des résultats justes sur ce type de matrice risquent de présenter les mêmes difficultés tout au long de l'essai interlaboratoires Pesticides.

Des efforts considérables doivent être rapidement engagés par ces laboratoires afin d'obtenir des résultats plus justes, en particulier pour les laboratoires sélectionnés par les comités de pilotage régionaux et répondant à l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux [laboratoires **8, 11** et **33**].

Pour mémoire : le laboratoire 9 fait partie de l'un des deux laboratoires étrangers ayant réceptionné les matériaux d'essai le 10 juin 2004. Il présente pour cette matrice des résultats peu justes et peu répétables pouvant être remis en cause par une conservation et une durée de transport non idéales.

2.3.3 Résultats sur la matrice « Eau Alimentation »

La matrice « Eau Alimentation » a été dopée avec les pesticides suivants : Alachlore, alpha Endosulfan, alpha Hexachlorocyclohexane et gamma Hexachlorocyclohexane.

Les tableaux ci-dessous, indiquent pour chaque substance, la valeur de dopage, la moyenne, l'écart type obtenu, le coefficient de variation de la reproductibilité (CV_R) et le coefficient moyen de variation de la répétabilité ($CV_{\text{rép}}$) pour l'ensemble des résultats des laboratoires avant traitement statistique (cf. Tableau 7) et après traitement statistique (cf. Tableau 8).

Tableau 7 : Résultats bruts obtenus pour le matériau d'essai « Eau Alimentation » - Pesticides

<i>Substances</i>	<i>Valeur de dopage en µg/L</i>	<i>Moyenne Population en µg/L</i>	<i>Ecart-type Population en µg/L</i>	<i>CV_R en %</i>	<i>CV_{rép moyen} en %</i>	<i>Nombre de labos avec mesures</i>
Alachlore	0.341	0.489	0.942	192.5	7.6	28
alpha Endosulfan	0.117	0.169	0.270	159.6	8.9	33
alpha Hexachlorocyclohexane	0.120	0.161	0.249	154.4	11.5	32
gamma Hexachlorocyclohexane ou lindane	0.118	0.182	0.270	148.0	10.5	33

Tableau 8 : Valeurs statistiques après tests d'écart sur le matériau d'essai « Eau Alimentation » - Pesticides

Substances	Valeur de dopage en $\mu\text{g/L}$	X de Référence en $\mu\text{g/L}$	S de Référence en $\mu\text{g/L}$	CV _R en %	CV _{rép moyen} En %	Nombre de labos exclus	Nombre de labos hors aberrants
Alachlore	0.341	0.297	0.101	33.9	7.8	2	26
alpha Endosulfan	0.117	0.103	0.027	26.4	7.2	6	27
alpha Hexachlorocyclohexane	0.120	0.099	0.025	25.6	10.9	4	28
gamma Hexachlorocyclohexane ou lindane	0.118	0.109	0.032	29.4	10.2	5	28

Selon la substance Pesticide à analyser, 28 à 33 participants ont remis des résultats. Les résultats bruts (cf. Tableau 7) mettent en évidence une très forte dispersion des résultats. Cette dispersion interlaboratoires est comprise entre **148%** (Lindane) et **192.5%** (Alachlore). Après analyse statistique, le nombre de laboratoires reconnus aberrants (élimination par Test de Grubbs et Test de Cochran) est plus important que pour le premier matériau d'essai. Il varie entre **2 participants** éliminés pour l'**Alachlore** et **6 participants** éliminés pour l'analyse de l'**alpha Endosulfan** (cf. Tableau 8).

Les valeurs de dopage sont retrouvées à plus de 80%, par l'ensemble des participants non aberrants (de 83% pour l'alpha Hexachlorocyclohexane à 92% pour le Lindane).

Les CV_R interlaboratoires observés, après élimination des participants aberrants, lors de cet essai sont compris entre **25.6%** (alpha Hexachlorocyclohexane) et **33.9%** (Alachlore) (cf. Tableau 8). Ils sont du même ordre de grandeur que ceux observés pour le matériau d'essai « Solution reconstituée de concentration connue » voire légèrement plus faibles, de 5% en moyenne.

⇒ Répétabilité

L'annexe 5 présente la répétabilité intralaboratoire (CV_{rép}) des résultats pour chaque participant et chaque substance. La répétabilité moyenne intralaboratoire (CV_{rép}) de l'ensemble des participants non aberrants pour les 4 Pesticides est comprise entre 7.2% (alpha Endosulfan) et 10.9% (alpha Hexachlorocyclohexane). La répétabilité moyenne intralaboratoire est légèrement plus élevée que celle observée dans la matrice « solution reconstituée de concentration connue ». Cette augmentation de la dispersion intralaboratoire peut facilement s'expliquer par la mise en œuvre d'une étape d'extraction, de concentration et voire de purification avant analyse. La multiplication des phases de prétraitement entraîne obligatoirement une augmentation du coefficient de variation de répétabilité analytique dans chaque laboratoire.

Certains participants présentent une dispersion 2 fois plus importante que la moyenne pour au moins trois substances Pesticides. Un classement des laboratoires, présentant un $CV_{\text{rép(intralaboratoire)}} > 2 CV_{\text{rép moyen}}$, a été réalisé en fonction du nombre de substances Pesticides concerné.

Ainsi, le premier laboratoire listé est le laboratoire présentant une dispersion $> 2 CV_{\text{rép moyen}}$ pour le plus grand nombre de substances Pesticides. On trouve selon cet ordre les laboratoires **1, 8 et 9**.

Nous pouvons également lister les laboratoires **25** et **27** qui présentent également une répétabilité intralaboratoire (CV_{rép}) **strictement supérieur à 2 fois le CV_{rép moyen} hors aberrant** de la substance considérée. Les laboratoires **1, 9** et **25** rencontraient déjà ces difficultés lors de l'analyse d'une matrice simple « solution reconstituée de concentration connue ». Ces difficultés sont amplifiées dans le cas de l'analyse d'une matrice plus complexe « Eau Alimentation ».

Des efforts doivent être rapidement engagés par ces laboratoires afin d'obtenir des résultats plus répétables, en particulier pour répondre à l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux [laboratoires **8**, **25** et **27**].

Pour mémoire : le laboratoire 9 fait partie de l'un des deux laboratoires étrangers ayant réceptionné les matériaux d'essai le 10 juin 2004. Il présente pour cette matrice des résultats peu répétables pouvant être remis en cause par une conservation et une durée de transport non idéale.

⇒ **Justesse**

L'annexe 11 (Z-scores pour le matériau d'essai : « Eau Alimentation »), montre que les laboratoires **3**, **11**, **33** présentent une mauvaise performance (Z-scores > 3) comme dans le premier matériau testé « Solution reconstituée de concentration connue. A cette liste, s'ajoutent également les laboratoires **1**, **8** et **12**.

L'ensemble des participants possédant une mauvaise performance (Z-scores > 3) représentent **18%** de la population. Ils sont identifiés comme ayant des difficultés analytiques. A ce jour, ils ne maîtrisent pas techniquement la méthode analytique (extraction + détection) mise en œuvre pour une ou plusieurs substances.

Des efforts doivent être rapidement engagés par ces laboratoires afin d'obtenir des résultats plus justes, particulièrement les laboratoires **8**, **11** et **33** sélectionnés par les comités de pilotage régionaux et répondant à l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux.

2.3.4 Résultats sur la matrice « Eau Résiduaire »

Le matériau d'essai « Eau Résiduaire », préparé à partir d'une eau résiduaire contenant une concentration connue en matières en suspension (200 mg/L), a été dopé par les pesticides suivants : Atrazine, Simazine, Trifluraline, Chlorfenvinphos, Chlorpyriphos éthyl et Chlorpyriphos méthyl. Afin de se conformer aux exigences du cahier des charges de l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau et aux FAQ (cf. <http://rsde.ineris.fr/>), il a été imposé de réaliser, pour cette matrice, **trois extractions successives**.

Les tableaux ci-dessous, indiquent pour chaque substance, la valeur de dopage, la moyenne, l'écart type obtenu, le coefficient de variation de la reproductibilité (CV_R) et le coefficient moyen de variation de la répétabilité ($CV_{\text{rép}}$) pour l'ensemble des résultats des laboratoires avant traitement statistique (cf. Tableau 9) et après traitement statistique (cf. Tableau 10).

Tableau 9 : Résultats bruts obtenus pour le matériau d'essai « Eau Résiduaire » - Pesticides

Substances	Valeur de dopage en $\mu\text{g/L}$	Moyenne Population en $\mu\text{g/L}$	Ecart-type Population en $\mu\text{g/L}$	CV_R En %	$CV_{\text{rép}}$ moyen en %	Nombre de labos avec mesures
Atrazine	1.065	1.445	2.901	200.8	18.0	32
Simazine	1.110	1.184	0.946	79.9	19.8	32
Trifluraline	1.115	0.872	1.903	218.3	22.4	31
Chlorfenvinphos	1.020	1.748	2.617	149.7	20.8	25
Chlorpyriphos éthyl	1.020	0.908	2.488	273.9	21.0	26
Chlorpyriphos méthyl	1.110	0.576	1.272	220.8	21.3	22

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

Substances	Valeur de dopage en $\mu\text{g/L}$	X de Référence en $\mu\text{g/L}$	S de Référence en $\mu\text{g/L}$	CV_R en %	$CV_{\text{rép}}$ moyen En %	Nombre de labos exclus	Nombre de labos hors aberrants
Atrazine	1.065	0.938	0.433	46.2	18.1	1	31
Simazine	1.110	1.041	0.502	48.2	19.9	1	31
Trifluraline	1.115	0.518	0.338	65.2	20.9	3	28
Chlorfenvinphos	1.020	1.102	0.659	59.8	19.0	4	21
Chlorpyriphos éthyl	1.020	0.410	0.249	60.7	20.5	2	24
Chlorpyriphos méthyl	1.110	0.300	0.163	54.4	20.2	2	20

Selon la substance Pesticide à analyser, 22 à 32 participants ont remis des résultats. Les résultats bruts (cf. Tableau 9) mettent en évidence une très forte dispersion. Cette dispersion interlaboratoires est comprise entre **79.9%** (Simazine) et **273.9%** (Chlorpyriphos éthyl). Après analyse statistique, le nombre de laboratoires reconnus aberrants (élimination par Test de Grubbs et Test de Cochran) varie entre **1 participant** éliminé pour l'**Atrazine** et la **Simazine** et **4 participants** éliminés pour l'analyse du **Chlorfenvinphos** (cf. Tableau 10).

Les substances les mieux maîtrisées par les participants sont la Simazine et l'Atrazine car plus souvent testées (soit par le biais des essais inter-laboratoires demandés pour l'obtention de l'agrément 4 du MEDD, soit parce qu'elles sont couramment recherchées dans le milieu)

Les constatations observées pour la substance Chlorpyrifos méthyl dans la matrice « Solution reconstituée de concentration connue » sont également mises en évidence dans la matrice « Eau Résiduaire » [seulement 65% des participants remettent des résultats pour le Chlorpyrifos méthyl contre 94% pour la famille des triazines]. Ces constatations peuvent même s'étendre à l'ensemble de la famille des pesticides organophosphorés [Chlorfenvinphos, Chlorpyrifos éthyl et Chlorpyrifos méthyl]. Cette famille de pesticides semble poser des difficultés de réalisation auprès des participants.

Les valeurs de dopage sont retrouvées par l'ensemble des participants non exclus pour les substances relativement solubles dans l'eau et ne possédant pas un fort potentiel d'adsorption sur les matières en suspension [$Kow < 3$]. Il s'agit de l'Atrazine, de la Simazine et du Chlorfenvinphos. Ces substances sont retrouvées au minimum à 94% de la valeur de dopage ciblée. Par contre pour les substances possédant un fort potentiel d'adsorption sur les MES [$Kow > 3$, et une faible solubilité $S < 1\text{mg/L}$], le pouvoir extractant mis en œuvre ne permet pas d'atteindre la valeur de dopage. C'est le cas du Chlorpyrifos méthyl, du Chlorpyrifos éthyl et de la Trifluraline. Ils sont retrouvés respectivement à 27%, 40 % et 46,5% de la valeur cible.

Les CV_R interlaboratoires observés, après élimination des participants aberrants, lors de cet essai sont **beaucoup plus importants** pour l'ensemble des substances. Ils sont compris entre **46.2%** (Atrazine) et **65.2%** (Trifluraline) (cf. Tableau 10). Il est intéressant de constater que dans une matrice chargée en Matières en Suspension (MES), les CV_R augmentent et deviennent importants même si ces deux substances étaient bien maîtrisées comme nous l'avons vu précédemment lors du matériau d'essai « Solution reconstituée de concentration connue ». La matrice joue donc un rôle primordial dans le dosage des pesticides. Les essais interlaboratoires organisés par certains organismes reconnus ne devraient pas être réalisés comme ils le sont en général sur des eaux résiduaires « *idéales* » c'est à dire filtrées à 20 μm et/ou diluées par de l'eau ultra pure. La multiplication d'essais interlaboratoires sur des matrices chargées serait intéressante et permettrait de connaître également la part ou la variabilité due aux matières en suspension sur le dosage des pesticides ou de toutes autres substances organiques.

⇒ **Répétabilité**

L'annexe 6 présente la répétabilité intralaboratoire ($CV_{\text{rép}}$) des résultats pour chaque participant et chaque substance. La répétabilité moyenne intralaboratoire ($CV_{\text{rép}}$) de l'ensemble des participants non aberrants pour les 6 Pesticides est comprise entre 18.1% (Atrazine) et 20.9% (Trifluraline). La substance **Trifluraline** pose des difficultés de répétabilité à **15%** des participants.

La répétabilité moyenne intralaboratoire est plus élevée (environ **15%** pour l'ensemble des 6 pesticides) que celle observée dans la matrice « solution reconstituée de concentration connue ». Cette augmentation de la dispersion intralaboratoire peut facilement s'expliquer par la complexité de la matrice qui a exigé la mise en œuvre de trois étapes d'extraction, de concentration et voire de purification avant analyse. La multiplication des phases de prétraitement et la présence d'interférents [MES, émulsions] entraîne obligatoirement une augmentation du coefficient de variation de répétabilité analytique dans chaque laboratoire.

Certains participants présentent une dispersion 2 fois plus importante que la moyenne pour au moins trois substances Pesticides. Un classement des laboratoires, présentant un $CV_{\text{rép(intralaboratoire)}} > 2 CV_{\text{rép moyen}}$, a été réalisé en fonction du nombre de substances Pesticides concerné.

Ainsi, le premier laboratoire listé est le laboratoire présentant une dispersion $> 2 CV_{\text{rép moyen}}$ pour le plus grand nombre de substances Pesticides. On trouve selon cet ordre les laboratoires **10 et 18**.

Nous pouvons également lister les laboratoires suivants : **6, 12, 23, 26, 29, 31 et 35** qui présentent également, pour une substance, une répétabilité intralaboratoire (**CV_{rép}**) **strictement supérieur à 2 fois le CV_{rép moyen}** hors aberrant de la substance considérée.

Les laboratoires **6, 10, 23 et 31** rencontraient déjà ces difficultés lors de l'analyse d'une matrice simple « solution reconstituée de concentration connue ». Ces difficultés sont amplifiées dans le cas de l'analyse d'une matrice plus complexe « Eau Résiduaire ».

Des efforts doivent être rapidement engagés par ces laboratoires afin d'obtenir des résultats plus répétables, plus particulièrement les laboratoires **6** et **18** engagés dans l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux.

⇒ **Justesse**

L'annexe 11 (Z-score pour le matériau d'essai : « Eau Résiduaire»), montre que les Z-scores obtenus par l'ensemble des laboratoires sont corrects. Seuls deux laboratoires se distinguent par des résultats trop éloignés des valeurs de référence. Il s'agit du laboratoire **3** pour l'ensemble des 6 pesticides et le laboratoire **33** pour la substance Chlorfenvinphos. Ces deux laboratoires ont déjà été identifiés comme ayant des difficultés analytiques lors de l'analyse du matériau d'essai « solution reconstituée de concentration connue ». A ce jour, ils ne maîtrisent pas techniquement la méthode mise en œuvre pour une ou plusieurs substances. Des efforts doivent donc être rapidement engagés par ces laboratoires afin d'obtenir des résultats justes, surtout par le laboratoire **33** sélectionné par les comités de pilotage régionaux et répondant à l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux.

Le faible nombre de Z-score > 3 observé pour le matériau d'essai « Eau Résiduaire » ne veut pas pour autant dire que les laboratoires maîtrisent parfaitement la méthode de dosage mise en œuvre. En effet, dans ce type de matrice, la dispersion interlaboratoires est élevée (46.2%<CVR<65.2%) même après avoir éliminé les valeurs aberrantes (cf. Tableau 10).

La prise en compte des moyennes des laboratoires (hors aberrants) comme valeurs de référence trouve ici certaines limites. En effet, lorsque les CV_R sont très élevés, l'ensemble de la population semble performante au vu des Z-scores alors que c'est un biais dû à la dispersion trop grande de la profession dans son ensemble.

2.3.5 Méthodes mises en œuvre par les participants

2.3.5.1 Méthodes pour le dosage des triazines

Dans la matrice « Eau Résiduaire », sur les 35 participants inscrits, 33 participants ont remis des résultats. La Figure 1 présente les méthodologies mises en œuvre dans les laboratoires pour analyser ces substances dans cette matrice. Ces participants ont mis en œuvre les mêmes méthodes de détection pour l'analyse de la matrice « Solution reconstituée de concentration connue ».

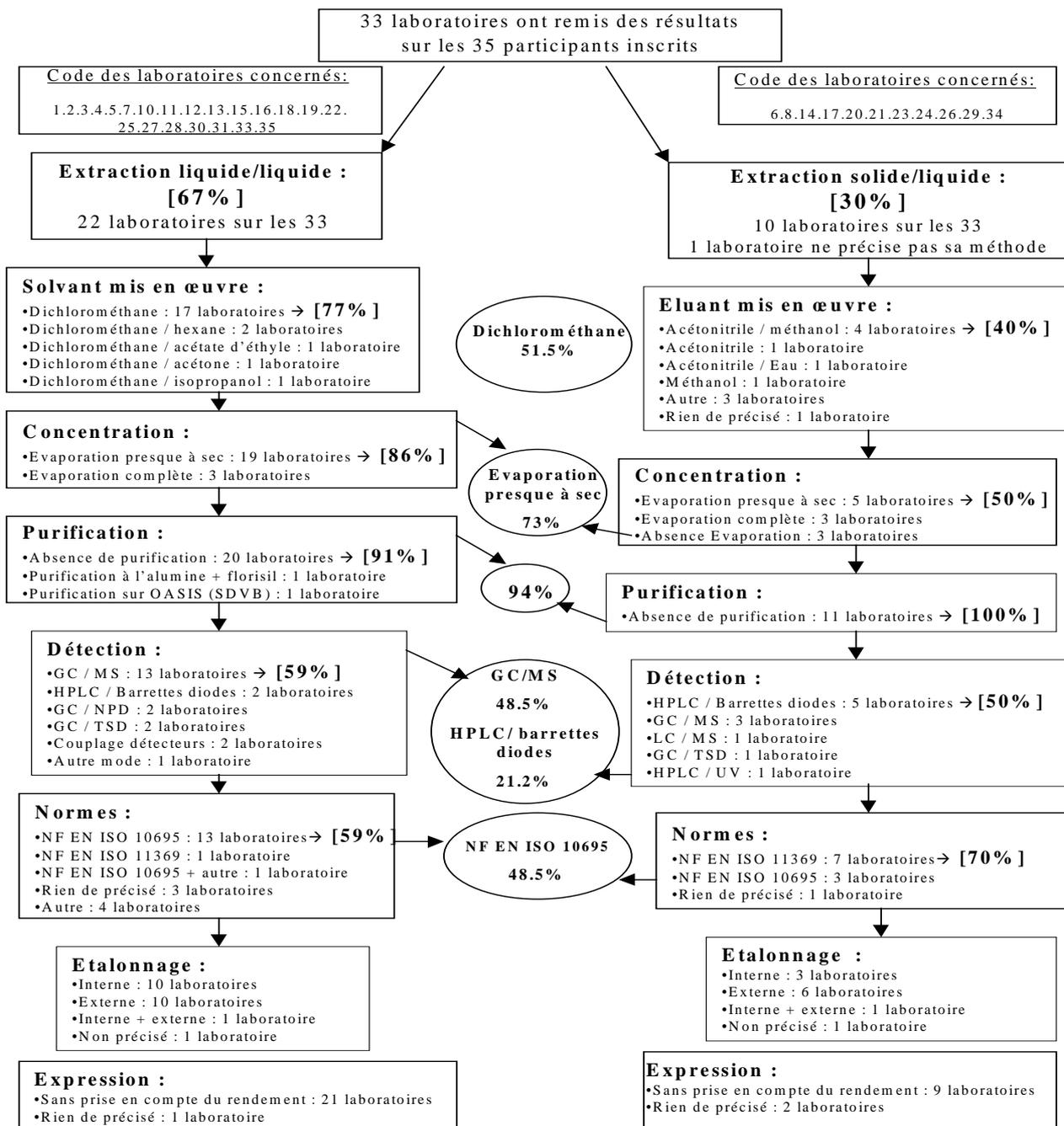


Figure 1 : Méthodes mises en œuvre par les participants pour l'analyse des Triazines dans la matrice « Eau Résiduaire »

2.3.5.2 Méthodes pour le dosage des Organophosphorés

Dans la matrice « Eau Résiduaire », sur les 35 participants inscrits, 28 participants ont remis des résultats. La Figure 2 présente les méthodologies mises en œuvre dans les laboratoires pour analyser ces substances dans cette matrice. Ces participants ont mis en œuvre les mêmes méthodes de détection pour l'analyse de la matrice « Solution reconstituée de concentration connue ».

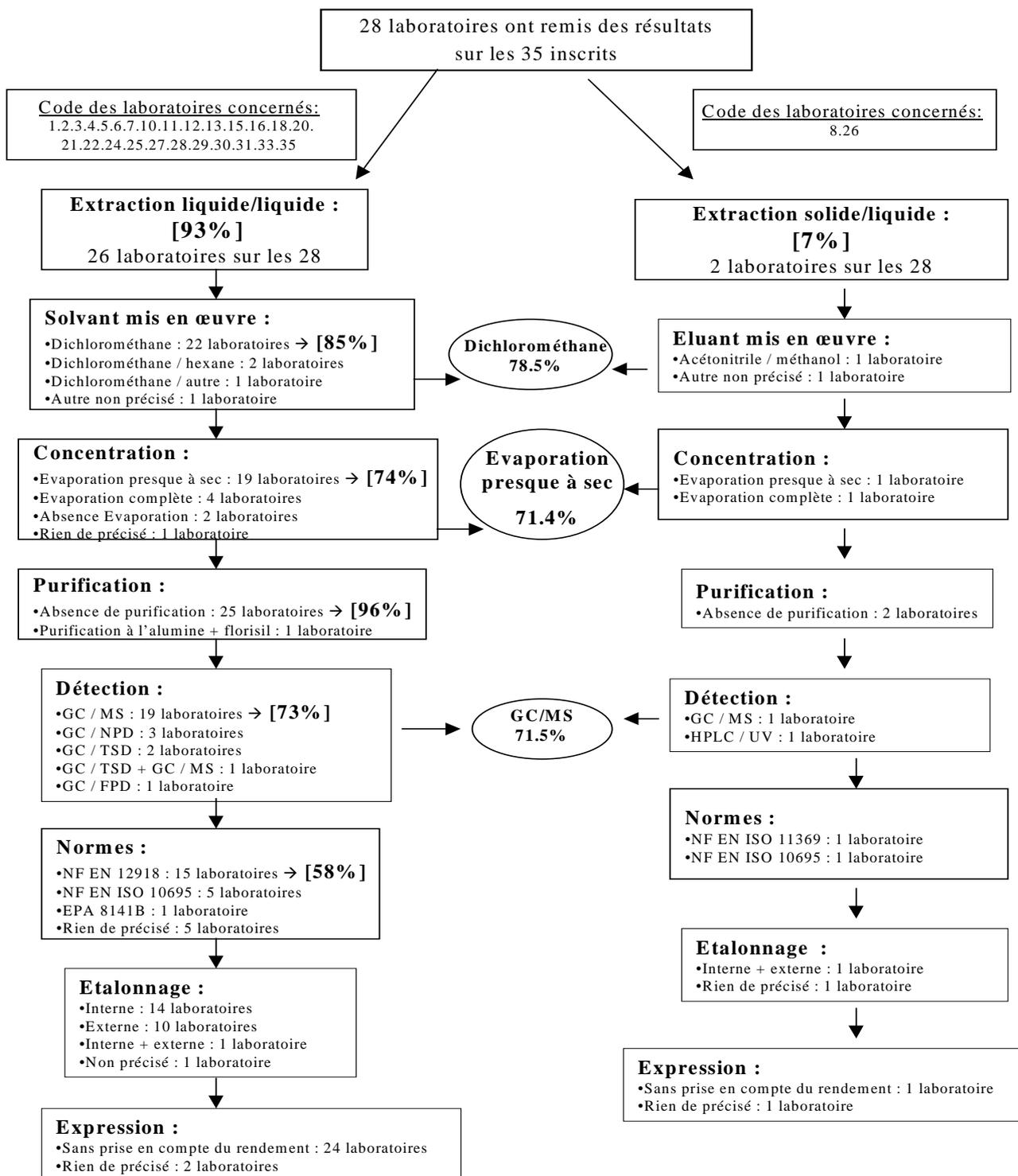


Figure 2 : Méthodes mises en œuvre par les participants pour l'analyse des organophosphorés dans la matrice « Eau Résiduaire »

2.3.5.3 Méthodes pour le dosage des Organochlorés

Dans la matrice « Eau Alimentation », sur les 35 participants inscrits, 33 participants ont remis des résultats. La Figure 3 présente les méthodologies mises en œuvre dans les laboratoires pour analyser ces substances dans cette matrice. Ces participants ont mis en œuvre les mêmes méthodes de détection pour l'analyse de la matrice « Solution reconstituée de concentration connue ».

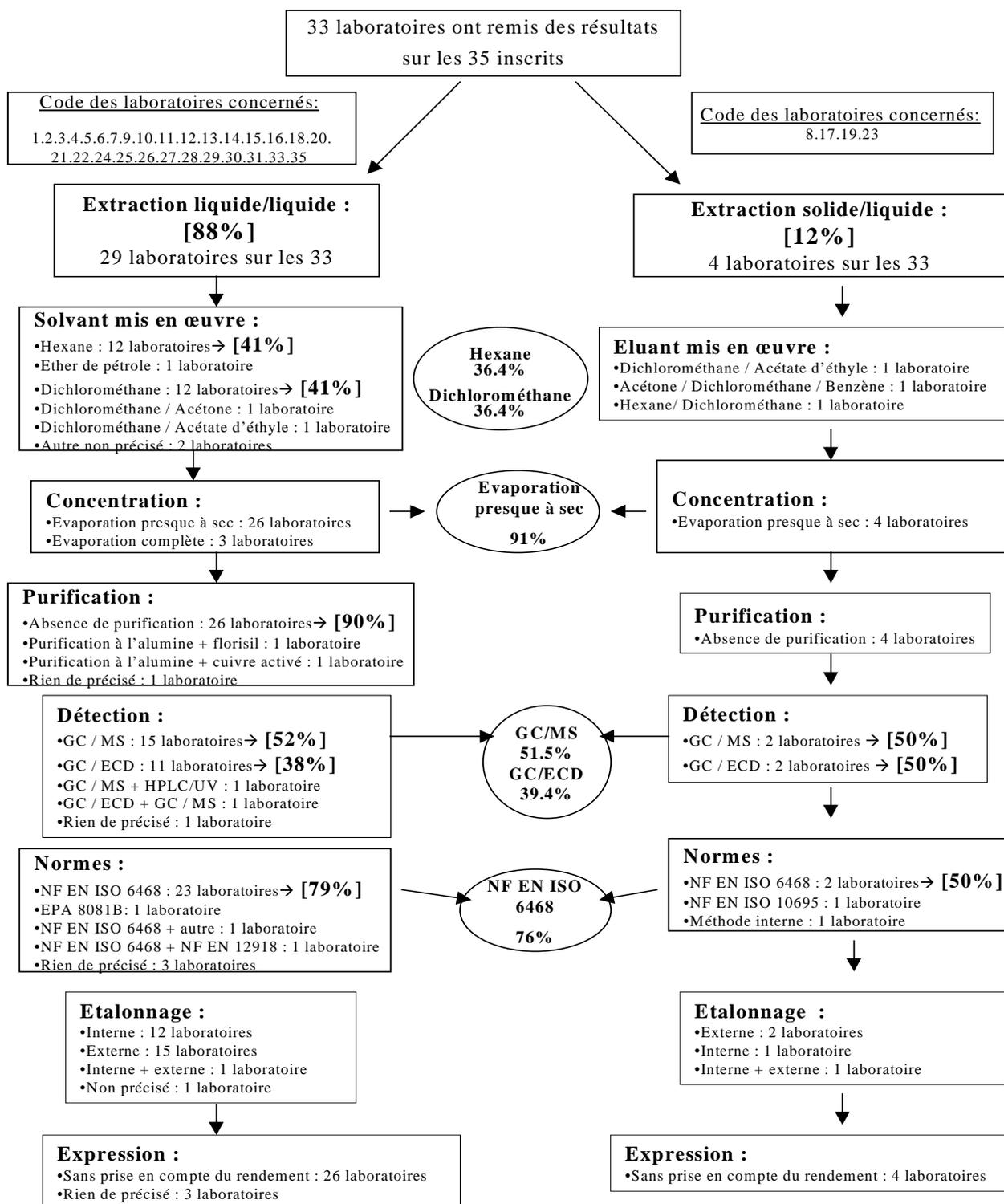


Figure 3 : Méthodes mises en œuvre par les participants pour l'analyse des organochlorés dans la matrice « Eau Alimentation »

2.3.5.4 Interprétation des méthodes

Les figures 1 à 3 présentent les méthodologies mises en œuvre dans les laboratoires. Les principales conclusions sont listées ci-dessous.

2.3.5.4.1 Extraction

- Les solvants d'extraction mis en œuvre sont principalement le **dichlorométhane** et **l'hexane**. La répartition pour le **dichlorométhane** est la suivante :
 - 51.5% des participants l'utilisent pour le dosage des triazines
 - 78.5% des participants l'utilisent pour le dosage des organophosphorés
 - 36.4% des participants l'utilisent pour le dosage des organochlorés

Quant à **l'hexane**, il est utilisé à 36.4% pour le dosage des organochlorés. D'autres solvants ou mélange de solvants sont également mis en œuvre par les participants, mais, ils restent des cas isolés.

Les solvants stipulés dans la norme **NF EN ISO 6468** pour le dosage des organochlorés sont l'hexane, l'éther de pétrole et l'heptane. Or l'étude réalisée sur les méthodes mises en œuvre par les participants montre que le **dichlorométhane** est utilisé également à **41%** comme solvant d'extraction, par les participants.

Tout participant utilisant un solvant différent de celui indiqué par les normes mises en œuvre, et pour lequel aucune étude au cours de cette norme n'a été réalisée, **doit démontrer** que le solvant utilisé, permet d'obtenir un rendement supérieur ou égal à **60%** pour la matrice étudiée. Un rendement élevé (proche de 100%) est une exigence essentielle pour une bonne fidélité et exactitude du résultat analytique. Des variations de ces valeurs permettent d'alerter le laboratoire des problèmes au niveau de l'extraction et de la préparation des étalons. **Les participants ont – ils démontré et validé que le dichlorométhane permet d'obtenir un rendement élevé et comparable au solvant hexane?**

Ces aspects techniques ne peuvent être vérifiés dans ce type d'essais. Seuls les auditeurs COFRAC peuvent vérifier ces points lors d'un audit dans les laboratoires concernés. Les laboratoires concernés sont : **4, 6, 7, 11, 12, 15, 16, 18, 21, 22, 27, et 33**. A ceux-ci peuvent également être rajoutés les laboratoires mettant en œuvre un mélange de solvants. Il s'agit des laboratoires **20, 28 et 31**.

- Selon les pesticides à analyser, le principal procédé d'extraction utilisé est **l'extraction liquide / liquide**. Elle est pratiquée par :
 - 67% des participants pour le dosage des triazines
 - 93% des participants pour le dosage des organophosphorés
 - 88% des participants pour le dosage des organochlorés.

Les autres laboratoires pratiquent **l'extraction solide / liquide**. Elle est pratiquée par :

- 30% des participants pour le dosage des triazines
- 7% des participants pour le dosage des organophosphorés
- 12% des participants pour le dosage des organochlorés

Nota : 3% des participants ne stipulent pas la méthode d'extraction mise en œuvre pour le dosage des triazines

- Une fois, l'échantillon extrait, plus de **71%** des laboratoires réalisent une évaporation jusqu'à quasi-siccité de l'extrait avant analyse. La répartition est la suivante selon les substances pesticides à analyser :
 - 73% pour le dosage des triazines
 - 71% pour le dosage des organophosphorés
 - 91% pour le dosage des organochlorés

2.3.5.4.2 Détection

- La méthode de détection la plus répandue est la **GC / MS**. La répartition de ce mode de détection est la suivante :
 - 48.5% pour le dosage des triazines
 - 71.5% pour le dosage des organophosphorés
 - 51.5% pour le dosage des organochlorés

Les autres modes de détection sont :

- **GC/ECD** utilisé à 39.4% pour le dosage des organochlorés,
- **HPLC/Barettes diodes** utilisé à 21.2% pour le dosage des triazines.

D'autres modes de détection sont également mis en œuvre par les participants. Mais ils restent des cas rares et individuels. De même, certains laboratoires effectuent des couplages de détecteurs pour confirmer la substance.

- Le mode d'étalonnage pratiqué dans les laboratoires évolue par rapport aux essais organisés en 2003 sur les familles HAP et COHV. Lors des essais 2003, le mode d'étalonnage couramment pratiqué dans les laboratoires était **l'étalonnage externe**. Il représentait pour les HAP **88%** du mode d'étalonnage mis en œuvre.

L'étude réalisée sur les méthodes mises en œuvre par les participants pour le dosage des pesticides montre qu'au cours de cet essai interlaboratoires, la répartition du mode d'étalonnage externe ou interne dans les laboratoires est **quasi identique**.

- Pour le dosage des triazines, la répartition du mode d'étalonnage dans les laboratoires est :
 - **48.5%** des participants mettent en œuvre l'étalonnage externe
 - **45.5%** des participants mettent en œuvre l'étalonnage interne ou interne + externe
 - **6%** des participants ne précisent pas le mode d'étalonnage mis en œuvre.
- Pour le dosage des organophosphorés, la répartition du mode d'étalonnage dans les laboratoires est :
 - **36%** des participants mettent en œuvre l'étalonnage externe
 - **57%** des participants mettent en œuvre l'étalonnage interne ou interne + externe
 - **7%** des participants ne précisent pas le mode d'étalonnage mis en œuvre.
- Pour le dosage des organochlorés, la répartition du mode d'étalonnage dans les laboratoires est :
 - **51.5%** des participants mettent en œuvre l'étalonnage externe
 - **45.5%** des participants mettent en œuvre l'étalonnage interne ou interne + externe
 - **3%** des participants ne précisent pas le mode d'étalonnage mis en œuvre.

2.3.5.4.3 Méthodes mises en œuvre

Les normes les plus répandues pour le dosage de ces pesticides sont :

- La norme **NF EN ISO 10695** datant de juin 2000. Elle concerne le dosage de certains composés organiques et phosphorés par chromatographie en phase gazeuse. Cette norme décrit deux méthodes d'extraction : la méthode extraction liquide/liquide et la méthode extraction solide/liquide.
 - **48.5%** des participants mettent en œuvre cette méthode pour le dosage des triazines
 - **21.5%** des participants mettent en œuvre cette méthode pour le dosage des organophosphorés

- La norme **NF EN 12918** datant d'octobre 1999. Elle concerne le dosage du parathion, méthyl-parathion et certains autres composés organophosphorés dans les eaux après extraction au dichlorométhane et analyse par chromatographie en phase gazeuse.
 - **53.5%** des participants mettent en œuvre cette méthode pour le dosage des organophosphorés
- La norme **NF EN ISO 6468** datant de février 1997. Elle concerne le dosage de certains insecticides organochlorés, des polychlorobiphényles et des chlorobenzènes. Il s'agit d'une méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide/liquide.
 - **76%** des participants mettent en œuvre cette méthode pour le dosage des organochlorés
- La norme **NF EN ISO 11369** datant de novembre 1997. Elle concerne le dosage de certains agents de traitement des plantes. Il s'agit d'une méthode par chromatographie en phase liquide haute performante avec détection UV après extraction solide-liquide.
 - **24%** des participants mettent en œuvre cette méthode pour le dosage des triazines

2.3.5.4.4 Rendement d'extraction

Le rendu des résultats pour la famille « Pesticides » a été imposé au cours de cet essai interlaboratoires. Les résultats fournis par les participants devaient être rendus sans prendre en compte le rendement d'extraction obtenu au cours de l'analyse. En parallèle, les participants devaient indiquer, pour chaque substance « Pesticides », le rendement d'extraction obtenu en effectuant au minimum 2 dopages sur une matrice commune et accessible à chaque participant. La matrice retenue fut de l'eau d'Evian®. L'objectif de cet essai était de fixer une forme de rendu de résultats aux participants afin que les résultats obtenus soient les plus homogènes possibles. Par ailleurs, la connaissance des rendements d'extraction permet à chaque participant de vérifier que la méthode choisie est correctement appliquée. L'obtention d'un rendement élevé (proche de 100%) est signe d'une bonne fidélité et d'une exactitude du résultat analytique. Des variations des valeurs de rendement permettent à l'inverse d'alerter le laboratoire de problèmes au niveau de l'extraction et de la préparation des étalons.

Le Tableau 11 présente les valeurs de référence du rendement d'extraction, pour chaque substance, issues des données brutes des laboratoires. Les valeurs sont exprimées avec deux chiffres significatifs. Elles regroupent les valeurs moyennes, les écart-types obtenus, le coefficient de variation de la reproductibilité (CV_R), le rendement minimal et maximal obtenu pour l'ensemble des résultats des laboratoires. Le CV_R est obtenu comme étant le rapport **Ecart type** et **Moyenne**, le tout en pourcentage.

Tableau 11 : Rendement d'extraction obtenu pour chaque pesticide sur une matrice Eau d'Evian[®].

<i>Substances</i>	<i>Moyenne en %</i>	<i>Ecart type en %</i>	<i>CV_R en %</i>	<i>Rendement minimal obtenu en %</i>	<i>Rendement maximal obtenu en %</i>
Alachlore	91	12	13.5%	69	112
alpha Endosulfan	86	12	13.7%	63	110
alpha Hexachlorocyclohexane	87	15	16.9%	54	121
gamma Hexachlorocyclohexane	87	15	17.3%	63	120
Atrazine	93	11	11.4%	67	114
Simazine	94	12	12.5%	73	117
Trifluraline	81	17	20.8%	39	108
Chlorfenvinphos	94	14	14.8%	67	140
Chlorpyriphos ethyl	84	15	18.1%	48	113
Chlorpyriphos méthyl	85	15	18.2%	61	124

76% des participants ont remis leurs rendements d'extraction. Ces rendements d'extraction ont été réalisés sur les pesticides, (sur l'un des 3 matériaux en fonction des substances présentes) pendant la campagne de l'essai interlaboratoires. Pour les 24% restants, ils ont soit remis des rendements d'extraction réalisés à une date antérieure, soit pas précisé la date à laquelle ces rendements ont été réalisés voire même, ils n'ont pas fourni les rendements d'extraction comme demandé.

Les rendements moyens sont tous supérieurs à 80%. Ils sont compris entre 81% pour la Trifluraline et 94% pour la Simazine. Comme nous l'avons vu précédemment, l'Atrazine et la Simazine sont les pesticides les mieux maîtrisés par la profession. Ceci est vérifié par la remise de rendements d'extraction supérieurs à 90% et par les valeurs de CV_R faibles de l'ordre de 12%.

Par contre, les difficultés déjà observées sur certains pesticides lors de l'analyse des différentes matrices sont ici aussi mises en évidence. En effet, les rendements minimaux observés pour la Trifluraline [39% fourni par le laboratoire **12**], pour le Chlorpyriphos éthyl [48% fourni par le laboratoire **26**] et pour l'alpha Hexachlorocyclohexane [54% fourni par le laboratoire **5**] montrent que ces trois laboratoires ne maîtrisent pas la méthode mise en œuvre.

Le rendement dépend des substances à analyser mais, il doit être généralement supérieur à 60%. Des rendements en deçà de cette valeur, indiquent qu'ils existent des problèmes au niveau de l'extraction et de la préparation des étalons. Il convient donc aux laboratoires ayant obtenu de faibles rendements de vérifier toute la méthode mise en œuvre. Le laboratoire **5** répondant à l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux devrait, à cette date, maîtriser la méthode mise en œuvre et obtenir sur cette substance un rendement supérieur à 60%. Des efforts d'optimisation sont à engager par le laboratoire **5**.

Tous les résultats dans ce rapport sont présentés sans prise en compte du rendement d'extraction. L'analyse statistique avec prise en compte de ces rendements a également été réalisée et les résultats en terme de reproductibilité sont tout à fait comparables. Même si les performances des laboratoires ne s'en trouvent pas affectées, on s'écarte cependant de la valeur cible lorsque le rendement n'est pas pris en compte. (cf Tableau 12 et Tableau 13).

Il est donc fondamental d'inciter les laboratoires à expliciter clairement si dans les résultats, ils ont tenu compte des rendements d'extraction.

Tableau 12 : Récapitulatif des valeurs de référence obtenues sur les 3 matrices pour la mesure des pesticides sans prise en compte du rendement

Substances	Solution reconstituée de concentration connue			Eau Alimentation			Eau Résiduaire		
	X de référence en µg/L	S de Référence en µg/L	CV _R en %	X de référence en µg/L	S de référence en µg/L	CV _R en %	X de référence en µg/L	S de référence en µg/L	CV _R en %
Alachlore	115395	40331	35.0%	0.297	0.101	33.9%			
alpha Endosulfan	41806	15056	36.0%	0.103	0.027	26.4%			
alpha Hexachlorocyclohexane	41477	13646	32.9%	0.099	0.025	25.6%			
gamma Hexachlorocyclohexane	41805	13479	32.2%	0.109	0.032	29.4%			
Atrazine	44522	9968	22.4%				0.938	0.433	46.2%
Simazine	37696	6436	17.1%				1.041	0.502	48.2%
Trifluraline	47245	20535	43.5%				0.518	0.338	65.2%
Chlorfenvinphos	37182	16174	43.5%				1.102	0.659	59.8%
Chlorpyriphos ethyl	41027	13933	34.0%				0.410	0.249	60.7%
Chlorpyriphos méthyl	35169	14809	42.1%				0.300	0.163	54.4%

Tableau 13 : Valeurs de référence obtenues sur les matériaux d'essai « Eau Alimentation » et « Eau résiduaire » avec prise en compte du rendement

Substances	Eau Alimentation				Eau Résiduaire			
	Valeur de dopage ciblée en µg/L	X de Référence en µg/L	S de référence en µg/L	CV _R en %	Valeur de dopage ciblée en µg/L	X de référence en µg/L	S de référence en µg/L	CV _R en %
Alachlore	0.341	0.340	0.132	38.9%				
alpha Endosulfan	0.117	0.124	0.039	31.8%				
alpha Hexachlorocyclohexane	0.120	0.115	0.028	24.6%				
gamma Hexachlorocyclohexane	0.118	0.127	0.036	28.6%				
Atrazine					1.065	1.029	0.512	49.8%
Simazine					1.110	1.063	0.461	43.4%
Trifluraline					1.115	0.629	0.369	58.7%
Chlorfenvinphos					1.020	1.242	0.717	57.7%
Chlorpyriphos ethyl					1.020	0.517	0.307	59.4%
Chlorpyriphos méthyl					1.110	0.375	0.206	55.0%

2.4 CONCLUSIONS – RECOMMANDATIONS ESSAI PESTICIDES

2.4.1 Méthodes

Nous avons constaté lors de l'exploitation des méthodes d'analyse une évolution des pratiques au sein des laboratoires depuis 2003.

- Le mode d'étalonnage couramment pratiqué dans les laboratoires en 2003, était **l'étalonnage externe**. Il représentait **88%** du mode d'étalonnage mis en œuvre. Les recommandations apportées à cette époque étaient qu'il serait judicieux de faire évoluer les normes afin que peu à peu la pratique de l'étalonnage interne et de l'étalonnage externe avec prise en compte du rendement d'extraction se mettent en place dans les laboratoires français. Les résultats de ces essais montrent que les laboratoires ont évolué en mettant en place la pratique de l'étalonnage interne au détriment de l'étalonnage externe. **L'objectif n'est pas encore totalement atteint** mais les efforts fournis au sein des laboratoires montrent déjà un changement de pratique. L'évolution observée entre les deux essais interlaboratoires est qu'en 2003, 12% des participants pratiquaient l'étalonnage interne contre 50% en 2004.
- L'autre évolution mise en évidence au cours de cet essai interlaboratoires 2004 est l'utilisation de plus en plus répandue du mode de détection **GC/MS**. Les laboratoires français n'attendent pas les révisions des normes françaises ou européennes pour faire évoluer leur pratique.

Par exemple, la norme NF EN ISO 6468 (février 1997) stipule l'utilisation d'un détecteur ECD (electron capture detection). Or, après exploitation des informations fournies par les participants, on note que ceux-ci, remplacent peu à peu ce mode de détection par une détection en spectrométrie de masse. La répartition est la suivante (cf. Figure 3) :

- **52%** des laboratoires mettant en œuvre la NF EN ISO 6468 utilisent le mode de détection **GC/MS** contre,
- **38%** qui utilisent le mode de détection **GC/ECD** stipulé dans la norme.

—Dans ce cas précis, les laboratoires doivent faire la preuve que cette technique a été validée et seul des experts techniques lors d'un audit d'accréditation pourront juger de la pertinence de cette variante à la méthode normalisée.

2.4.2 Performances des laboratoires

- Plusieurs participants ne remettent pas de résultat pour l'ensemble des substances Pesticides proposées dans cet essai interlaboratoires. Il aurait été souhaitable que les laboratoires sélectionnés par les différents comités de pilotage régionaux du RSDE et participant à cet essai rendent un résultat pour l'ensemble des pesticides. Or, sur les 16 laboratoires sélectionnés par les comités de pilotage régionaux, 7 laboratoires ne remettent pas de résultats pour un ou plusieurs pesticides. Il s'agit des laboratoires suivants :
 - Le laboratoire **5** : pas de résultat pour le chlorpyriphos éthyl pour la matrice eau alimentation,
 - Le laboratoire **6** : pas de résultat pour le chlorpyriphos méthyl pour les deux matrices testées,
 - Le laboratoire **11** : pas de résultat pour l'alachlore, le chlorpyriphos éthyl et le chlorpyriphos méthyl pour les trois matrices,
 - Le laboratoire **19** : pas de résultat pour l'atrazine, la simazine, le chlorfenvinphos, chlorpyriphos éthyl et le chlorpyriphos méthyl pour les deux matrices testées,
 - Le laboratoire **20** : pas de résultat pour l'atrazine, la simazine, le chlorfenvinphos pour les deux matrices testées,

- Le laboratoire **21** : pas de résultat pour l'alachlore pour la matrice « solution reconstituée de concentration connue »,
- Le laboratoire **27** : pas de résultat pour le chlorpyriphos éthyl et le chlorpyriphos méthyl pour la matrice « solution reconstituée de concentration connue ».

Seul le laboratoire **11** stipule qu'il a rencontré des problèmes techniques liés à son appareillage.

- Une forte dispersion interlaboratoires des résultats ($17.1\% < CV_R < 43.5\%$) et un pourcentage non négligeable de laboratoires remettant des résultats trop éloignés des valeurs de référence (18% des laboratoires ont un Z-score >3 pour au moins une substance Pesticides) ont été mis en évidence pour la solution reconstituée de concentration connue.

La forte variation de la reproductibilité interlaboratoires pour l'ensemble de ces substances pourrait s'expliquer par le fait que, 17 participants aient réalisé des dopages dans l'eau ultrapure à partir de la solution de concentration connue et non effectué une analyse directe du matériau d'essai « solution reconstituée de concentration connue ». Mais, les CV_R observés chez cette sous - population sont nettement plus acceptables que ceux observés pour la sous – population « Laboratoires ayant analysé la solution reconstituée de concentration connue en direct après dilution dans le solvant approprié ».

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 toute l'attention voulue à la première étape de l'analyse. En effet, l'augmentation de la variabilité introduite dans les exercices suivants par la matrice réelle produira un écrasement du phénomène.

- Deux substances sont bien maîtrisées par les participants tout au long de cet essai interlaboratoires. Il s'agit de l'Atrazine et de la Simazine. Dans cet essai interlaboratoires ces deux substances jouaient le rôle de substances de référence.
- Les composés organophosphorés [Chlorfenvinphos, Chlorpyriphos éthyl et Chlorpyriphos méthyl] posent des difficultés de réalisation auprès des participants, quelle que soit la matrice testée. Le nombre de participants ayant remis des résultats, pour ces substances, lors de cet essai interlaboratoires est relativement faible par rapport aux résultats restitués pour les autres substances [**64%** de participants ont remis des résultats pour le **Chlorpyriphos méthyl** et 79% pour le Chlorfenvinphos et le Chlorpyriphos éthyl contre **94%** pour les **triazines**].

Les difficultés rencontrées pour ces substances semblent principalement dues :

- à un manque de pratique, ces substances n'ont jamais été demandées lors de la participation à des essais d'aptitude (substances non listées dans l'agrément 4 du MEDD), et de ce fait ces substances sont moins maîtrisées par les laboratoires,
- à une absence de recherche de ces substances dans le milieu environnemental,
- aux propriétés physico-chimiques de ces substances : Le fort potentiel d'adsorption sur les MES ($Kow > 3$), et une faible solubilité $S < 1\text{mg/L}$ pour le Chlorpyriphos méthyl et le Chlorpyriphos éthyl, rendent la quantification de ces deux substances plus difficile. Même en imposant dans le cas de la matrice « Eau Résiduaire contenant une concentration connue en matières en suspension (200mg/L) », trois extractions successives, le solvant d'extraction mis en œuvre ne permet pas de retrouver la totalité des valeurs de dopage pour ces substances. Les conditions de conservation mis en œuvre au sein de chaque laboratoire (en particulier la température) peuvent également influencer sur la stabilité du chlorpyriphos méthyl. En effet, il s'agit d'une substance peu stable qui se dégrade rapidement à la lumière, à la température ambiante et pour des pH basiques.

- 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 doivent être engagés dans les laboratoires afin d'obtenir des résultats plus **répétables** et plus **justes** sur ce type de substances. Ces efforts doivent être engagés **en priorité** par les laboratoires retenus par les comités de pilotage régionaux et répondant à l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux. Il s'agit des laboratoires **6, 8, 11, 15, 18, 21, 25, 27**, et **33**. Ils représentent **56%** des laboratoires sélectionnés par les comités de pilotage régionaux. Seuls les laboratoires **4, 5, 17, 19, 20, 22** et **28** semblent maîtriser correctement le dosage des pesticides [résultats répétables et justes pour l'essai interlaboratoires pesticides].

3. ESSAI SUR LA FAMILLE DES CHLOROPHENOLS

3.1 CHOIX DES CHLOROPHENOLS

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

▼ les chlorophénols sont des paramètres optionnels de l'agrément 4 du Ministère de l'Écologie et du Développement Durable (MEDD), les essais d'aptitude portant sur cette famille sont très rares voire inexistant pour la majorité des chlorophénols.

▼ 8 chlorophénols figurent dans le cahier des charges technique¹ dont 1 fait partie de la liste des 33 substances prioritaires dans le domaine de l'eau et à ce jour, seulement 3 substances ont fait l'objet d'essais d'aptitude : le 2,4 dichlorophénol, le 2,4,6 trichlorophénol et le pentachlorophénol. Les essais d'aptitude réalisés sur ces 3 substances n'ont concerné qu'un nombre limité de laboratoires (< 5 participants), il est donc difficile de dégager des tendances sur l'influence des méthodes et la maîtrise des participants.

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 5 chlorophénols sur des matrices différentes (solution reconstituée de concentration connue, eau d'alimentation et eau résiduaire). La liste des chlorophénols retenue pour cet essai interlaboratoires est présentée dans le Tableau 14.

Tableau 14 : liste des chlorophénols retenue pour l'essai interlaboratoires 2004

Chlorophénols retenus	Solution reconstituée de concentration connue Flacons D1 et D2	Matrice : Eau Alimentation Flacons E1 et E2	Matrice : Eau résiduaire Flacons F1 et F2
3 chlorophénol	X	X	X
4 chloro 3 méthylphénol	X	X	X
2,4 dichlorophénol	X	X	X
2,4,5 trichlorophénol	X	X	X
Pentachlorophénol*	X	X	X

Légende :

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

X : substance à analyser selon la matrice indiquée.

3.2 PREPARATION DES MATERIAUX D'ESSAIS CHLOROPHENOLS

Les matériaux d'essais Chlorophénols, préparés les 7 et 8 juin 2004, ont été expédiés le 8 juin en enceinte réfrigérée par transporteur express. Trois types de matériaux d'essais étaient concernés :

- un matériau d'essai référencé **04/59505/flacon D1** et **04/59505/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 Chlorophénols dissoutes dans le solvant éthanol (Cf. Tableau 14). Ces deux solutions identiques de concentration connue (Cf Tableau 15) doivent être diluées, par chaque participant, à l'aide du solvant le plus approprié aux techniques mises en œuvre, avant de les analyser comme un échantillon. Toutefois les résultats sur ce matériau d'essai sont à exprimer en considérant la solution fournie et non la dilution réalisée par chaque participant.

Tableau 15 : Ordre de grandeur de la concentration des chlorophénols dans la solution reconstituée

	Ordre de grandeur de la concentration dans la solution reconstituée
Monochlorophénol	Concentration comprise entre 2 et 8 g/l
Dichlorophénol	Concentration de l'ordre de 100 mg/l
Trichlorophénol	Concentration de l'ordre de 25 mg/l
Pentachlorophénol	Concentration de l'ordre de 5 mg/l

- un matériau d'essai référencé **04/59505/flacon E1** et **04/59505/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 chlorophénols (Cf. Tableau 14).
- un matériau d'essai référencé **04/59505/flacon F1** et **04/59505/flacon F2**. 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 Chlorophénols (Cf. Tableau 14).

3.3 RESULTATS DE L'ESSAI CHLOROPHENOLS

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 l'annexe 1. 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 pas 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 .

Le Tableau 16 regroupe les résultats des tests d'homogénéité obtenus pour les Chlorophénols, selon la matrice testée.

Tableau 16 : Résultats des tests d'homogénéité sur les Chlorophénols

Substances Chlorophénols	Essai Chlorophénols Solution reconstituée Valeur Ss/S ou Sx/S	Essai Chlorophénols Eau alimentation Valeur Ss/S ou Sx/S	Essai Chlorophénols Eau résiduaire brute Valeur Ss/S ou Sx/S
3 chlorophénol	F test : non OK Sx/S = 0, 114	F test : non OK Sx/S = 0, 073	F test : non OK Ss/S = 0,524
4 chloro 3 méthylphénol	F test : non OK Sx/S = 0,097	F test : non OK Sx/S = 0, 088	F test : non OK Ss/S = 0,337
2,4 dichlorophénol	F test : non OK Sx/S = 0,069	F test : non OK Sx/S = 0, 038	F test : non OK Ss/S = 0,048
2,4,5 trichlorophénol	F test : non OK Sx/S = 0,059	F test : non OK Sx/S = 0, 078	F test : OK Ss/S = 0,062
Pentachlorophénol*	F test : non OK Sx/S = 0,060	F test : non OK Sx/S = 0, 016	F test : non OK Sx/S = 0, 026

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 la plupart des substances Chlorophénols quelle que soit la matrice.

Seules deux substances [3-chlorophénol (eau résiduaire) et 4-chloro-3-méthylphénol (eau résiduaire)] sont jugées comme hétérogènes d'après les contrôles. Cependant, l'hétérogénéité observée reste suffisamment réduite devant la source principale de variation qu'est l'erreur de mesure interlaboratoires.

L'évolution de ces substances (cf. annexe 7) au cours du temps est la suivante:

- pour la solution reconstituée de concentration connue en Chlorophénols, la variation est généralement comprise entre -6% et $+3\%$. Cette variation est essentiellement due à l'incertitude de la méthode analytique, et la solution peut donc être jugée stable sur deux semaines (cf. annexe 7).
- pour le matériau d'essai préparé à partir d'eau alimentation la variation est généralement comprise entre -6% et $-0,5\%$, sauf pour le 4-chloro-3-méthylphénol pour lequel on observe une perte de 9% . Cette perte observée pour le 4-chloro-3-méthylphénol est due à l'incertitude de la méthode analytique, et aux propriétés intrinsèques de cette substance [substance facilement biodégradable sous condition aérobie]. La solution est jugée cependant stable sur une semaine (cf. annexe 7).
- pour le matériau d'essai préparé à partir d'eau résiduaire, la variation est généralement comprise entre -9% et $+5\%$ pour la majorité des composés. On observe comme précédemment une perte significative pour le 4-chloro-3-méthylphénol (perte de 19%). Cette perte observée pour le 4-chloro-3-méthylphénol est due à l'incertitude de la méthode analytique, et aux propriétés physico-chimiques de cette substance [dégradation microbienne en milieu aérobie]. Cependant la solution est jugée stable sur une semaine (cf. annexe 7).

Il est important de rappeler que les normes en vigueur concernant l'analyse des chlorophénols dans les eaux, recommandent une extraction le plus tôt possible et de préférence dans les 48 heures. Nous citons⁸ « Certains chlorophénols peuvent se dégrader dans l'environnement aqueux, en conséquence, les échantillons doivent être extraits dans les deux jours suivant l'échantillonnage ».

⁸ NF EN 12673 – mars 1999- Qualité de l'eau – Dosage par chromatographie en phase gazeuse de certains chlorophénols dans les eaux.

Pour cet essai, la majorité des laboratoires (33 laboratoires) a reçu les matériaux d'essais le mercredi 9 juin 2004. Les deux laboratoires étrangers les ont reçus le 10 et 11 juin 2004, ils ont pu être pénalisés par rapport aux autres participants. Il s'agit des laboratoires codifiés **9** et **26**.

Quatre colis ont dû être renvoyés, car les solutions reconstituées de concentration connue en chlorophénols et pesticides ont été égarées et/ou non retrouvées dans le colis, en raison de la taille des flacons de 4mL envoyés.

Le Tableau 17 ci-dessous indique à quelle date l'extraction des matériaux d'essais dopés en chlorophénols a été réalisée, selon la matrice et les participants.

Tableau 17 : Répartition des dates de début d'analyses des matériaux d'essais Chlorophénols selon la matrice

Date de début d'analyse - Extraction	Participants ayant réceptionnés les matériaux d'essais en %	Solution reconstituée de concentration connue en chlorophénols	Eau alimentation dopée en chlorophénols	Eau résiduaire dopée en chlorophénols
T0	94.3%	11.5%	20.8%	16%
T 1	97.1%	4.0%	8.3%	8%
T 2	100%	11.5%	33.3%	28%
5 < T < 9		23.1%	8.3%	16%
12 < T < 15		23.1%	20.8%	24%
18 < T < 20		19.2%	4.2%	4%
T > 20		7.7%	4.2%	4%

T0 correspond à la date de réception des matériaux d'essais chez les participants. A cette date, 94,3% des participants ont réceptionné lors matériaux d'essais sauf les deux laboratoires étrangers (code **9** et **26**).

Les recommandations indiquées dans la norme spécifique sur les Chlorophénols [NF EN 12673⁸] ou la norme Echantillonnage [NF EN ISO 5667-3⁷] ne sont donc pas suivies par l'ensemble des participants. **Seuls 57%** des participants engagent l'analyse sous 48 heures à réception des matériaux d'essais « Eau Alimentation » et « Eau Résiduaire ». Il est gênant de noter qu'environ **5%** des participants attendent les derniers jours, avant la date de restitution des essais, pour engager le processus analytique au sein de leur laboratoire.

3.3.2 Résultats sur la matrice « solution reconstituée de concentration connue »

La matrice « Solution reconstituée de concentration connue » a été dopée avec les 5 chlorophénols listés dans le Tableau 14. Cette matrice « solution reconstituée de concentration connue » devait être diluée, par chaque participant, à l'aide du solvant le plus approprié aux techniques mises en œuvre, avant de les analyser comme un échantillon.

Lors de l'exploitation préliminaire des résultats, nous avons mis en évidence, comme lors de l'étude réalisée l'année passée, que certains participants avaient remis leurs résultats dans une autre unité que celle demandée (concentration 1000 fois plus faible que l'ensemble des participants). Après vérification, ces quelques participants nous ont renvoyé leurs résultats corrigés.

Les tableaux ci-dessous, indiquent pour chaque substance, la valeur de dopage, la moyenne, l'écart type obtenu, le coefficient de variation de la reproductibilité (CV_R) et le coefficient moyen de variation de la répétabilité (CV_{rep}) pour l'ensemble des résultats des laboratoires avant traitement statistique (cf. Tableau 18) et après traitement statistique (cf. Tableau 19).

Tableau 18 : Valeurs de dopage et résultats bruts obtenus pour le matériau d'essai « Solution reconstituée de concentration connue » - Chlorophénols

Substances	Valeur de dopage en $\mu\text{g/L}$	Moyenne Population en $\mu\text{g/L}$	Ecart-type Population en $\mu\text{g/L}$	CV_R en %	CV_{rep} en %	Nombre de labos avec mesures
3 chlorophénol	2542200	2337551	1037562	44.4%	8.6%	26
4 chloro 3 méthylphénol	7028000	6724615	2865111	42.6%	7.4%	23
2,4 dichlorophénol	109200	115602	69973	60.5%	7.6%	25
2,4,5 trichlorophénol	24800	37930	61761	162.8%	8.1%	24
Pentachlorophénol	4800	5187	3384	65.2%	12.7%	25

Tableau 19 : Valeurs statistiques après tests d'écart pour le matériau d'essai « Solution reconstituée de concentration connue » - Chlorophénols

Substances	Valeur de dopage en $\mu\text{g/L}$	X de Référence en $\mu\text{g/L}$	S de Référence en $\mu\text{g/L}$	CV_R en %	CV_{rep} en %	Nombre de labos exclus	Nombre de labos hors aberrants
3 chlorophénol	2542200	2211416	999758	45.2%	6.6%	3	23
4 chloro 3 méthylphénol	7028000	6724615	2865111	42.6%	7.4%	0	23
2,4 dichlorophénol	109200	106267	54350	51.1%	6.8%	2	23
2,4,5 trichlorophénol	24800	20827	8972	43.1%	7.3%	3	21
Pentachlorophénol	4800	4426	2004	45.3%	7.2%	3	22

Selon le type de Chlorophénol à analyser, 23 à 26 participants ont remis des résultats. Les résultats bruts (cf. Tableau 18) mettent en évidence une forte dispersion des résultats. Les CV_R interlaboratoires sont compris entre **42.6%** (4 chloro 3 méthylphénol) et **162.8%** (2,4,5 trichlorophénol). Après analyse statistique, le nombre de laboratoires reconnus aberrants (élimination par Test de Grubbs et Test de Cochran) varie entre **0 participant** éliminé pour l'analyse du **4-chloro-3-méthylphénol** et **3 participants** éliminés pour l'analyse du **3 chlorophénol**, du **2,4,5 trichlorophénol** et du **pentachlorophénol** (cf. Tableau 19).

Les valeurs de dopage sont retrouvées au minimum à 84% par l'ensemble des participants non aberrants pour les 5 Chlorophénols étudiés [3-chlorophénol retrouvé à 87% de la valeur de dopage, le 4-chloro-3-méthylphénol à 96%, le 2,4-dichlorophénol à 97%, le 2,4,5-trichlorophénol retrouvé à 84% et le pentachlorophénol retrouvé à 92% de la valeur de dopage].

Les coefficients de variation de la reproductibilité (CV_R interlaboratoires) observés, après élimination des résultats aberrants, lors de cet essai sont compris entre **42.6%** (4-chloro-3-méthylphénol) et **51.1%** (2,4-dichlorophénol) (cf. Tableau 19). Cette forte variation de la reproductibilité (CV_R interlaboratoires) pour les 5 Chlorophénols dans ce type de matrice « Solution reconstituée de concentration connue » peut surprendre. En général, les CV_R observés dans ce type de matrice sont de l'ordre de 15 à 20% (cf. les essais interlaboratoires 2003 sur les HAP). Cette forte variation de la reproductibilité [$42.6\% < CV_R < 51.1\%$] s'explique par le fait que le matériau d'essai « Solution reconstituée de concentration connue » ne peut être analysé en direct, c'est-à-dire sans étape préliminaire.

Une étape de dérivation est indispensable pour transformer les chlorophénols présents dans la solution reconstituée de concentration connue en leurs acétates correspondants. Les dérivés formés sont ensuite extraits avant d'être quantifiés.

Les CV_R observés dans cet essai englobent donc toute la procédure d'acétylation du matériau d'essai « solution reconstituée de concentration connue » ainsi que l'étape de quantification et non la seule étape de quantification comme pour le cas des HAP ou des Pesticides. Devant la multitude des étapes réalisées avant quantification, les coefficients de reproductibilité observés pour les chlorophénols sont jugés satisfaisants par comparaison à ceux observés pour les pesticides dans la solution reconstituée de concentration connue.

⇒ **Répétabilité**

L'annexe 8 présente la dispersion intra-laboratoire ($CV_{\text{rép}}$) des résultats pour chaque participant et chaque substance. Une représentation graphique des résultats bruts (moyenne et écart-type S_r) de chaque laboratoire pour chaque substance est également présentée

La répétabilité intra-laboratoire de l'ensemble des participants pour les Chlorophénols est comprise entre 6,6% pour le 3-chlorophénol et 7,4% pour le 4-chloro-3-méthylphénol.

Certains participants présentent une dispersion 2 fois plus importante que la répétabilité intra-laboratoire moyenne sur au moins 3 substances Chlorophénols (cf.annexe 13). Un classement des laboratoires, présentant un $CV_{\text{rép(intralaboratoire)}} > 2 CV_{\text{rép moyen}}$, a été réalisé en fonction du nombre de substances Chlorophénols concerné.

Ainsi, le premier laboratoire listé est le laboratoire présentant une dispersion $> 2 CV_{\text{rép moyen}}$ pour le plus grand nombre de substances Pesticides. On trouve selon cet ordre les laboratoires **13, 20 et 22**

A cette liste, nous pouvons également rajouter les laboratoires **2, 7, 15, 16, 17, 33**. Ces laboratoires présentent une répétabilité intralaboratoire ($CV_{\text{rép}}$) strictement supérieure à 2 fois le $CV_{\text{rép}}$ moyen hors aberrants pour une substance Chlorophénols voire deux.

Il est probable que ces laboratoires avaient des résultats peu répétables au cours de la suite de cet essai interlaboratoires. Cet exercice analytique « Solution reconstituée de concentration connue » a permis de tester la répétabilité de chaque laboratoire à partir de l'étape d'acétylation jusqu'à l'étape de quantification, pour les laboratoires mettant en œuvre la norme NF EN 12673. Les essais suivants permettront de connaître en plus la répétabilité provenant de l'étape de préparation (purification / enrichissement / neutralisation). Les problèmes de répétabilité observés chez ces participants risquent d'être amplifiés au cours des essais suivants (matrices plus complexes).

Des efforts doivent être rapidement engagés par ces laboratoires afin d'obtenir des résultats plus répétables, plus particulièrement les laboratoires **15, 17, 20, 22** et **33** engagés dans l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux.

⇒ **Justesse**

L'annexe 12 (Z-score pour le matériau d'essai « solution reconstituée de concentration connue »- Chlorophénols), montre que 3 laboratoires **6, 17** et **21** se distinguent par des résultats trop éloignés des valeurs de référence ($Z\text{-Score} > 3$) pour une substance testée. Ils ne maîtrisent pas totalement la méthode de dosage mise en œuvre. Des efforts doivent être rapidement engagés par ces trois laboratoires de par leur participation à l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux.

3.3.3 Résultats sur la matrice « Eau Alimentation »

La matrice « Eau Alimentation » a été dopée avec l'ensemble des chlorophénols listés dans le Tableau 14.

Les tableaux ci-dessous, indiquent pour chaque substance, la valeur de dopage, la moyenne, l'écart type obtenu, le coefficient de variation de la reproductibilité (CV_R) et le coefficient moyen de variation de la répétabilité ($CV_{rép}$) pour l'ensemble des résultats des laboratoires avant traitement statistique (cf. Tableau 20) et après traitement statistique (cf. Tableau 21).

Tableau 20 : Valeurs de dopage et résultats bruts obtenus pour le matériau d'essai « Eau Alimentation » - Chlorophénols

Substances	Valeur de dopage en $\mu\text{g/L}$	Moyenne Population en $\mu\text{g/L}$	Ecart-type Population en $\mu\text{g/L}$	CV_R en %	$CV_{rép}$ en %	Nombre de labos avec mesures
3 chlorophénol	108	92.8	74.4	80.1%	13.5%	24
4 chloro 3 méthylphénol	293	241	146	60.6%	9.9%	22
2,4 dichlorophénol	4.55	8.03	13.2	164.8%	14.4%	23
2,4,5 trichlorophénol	1.04	1.67	2.40	143.9%	17.4%	22
Pentachlorophénol	0.20	0.41	0.50	122.0%	21.0%	22

Tableau 21 : Valeurs statistiques après tests d'écart pour le matériau d'essai « Eau Alimentation » - Chlorophénols

Substances	Valeur de dopage en $\mu\text{g/L}$	X de Référence en $\mu\text{g/L}$	S de Référence en $\mu\text{g/L}$	CV_R en %	$CV_{rép}$ en %	Nombre de labos exclus	Nombre de labos hors aberrants
3 chlorophénol	108	75.5	50.6	66.9%	12.5%	4	20
4 chloro 3 méthylphénol	293	205	106	51.8%	7.1%	5	17
2,4 dichlorophénol	4.55	3.96	2.25	56.9%	11.5%	4	19
2,4,5 trichlorophénol	1.04	0.78	0.25	32.6%	14.9%	5	17
Pentachlorophénol	0.20	0.28	0.31	108.7%	5.6%	6	16

Selon la substance Chlorophénols à analyser, 22 à 24 participants ont remis des résultats. Les résultats bruts (cf. Tableau 20) mettent en évidence une forte dispersion des résultats. Les CV_R sont compris entre **60.6%** (4 chloro 3 méthylphénol) et **164.8%** (2,4 dichlorophénol). Après analyse statistique, le nombre de laboratoires reconnus aberrants (élimination par Test de Grubbs et Test de Cochran) varie entre **4 participants** éliminés pour les substances **3 chlorophénol** et **2,4 dichlorophénol** et **6 participants** éliminés pour le **pentachlorophénol** (cf. Tableau 21).

Les valeurs de dopage sont retrouvées, dans ce type de matrice, au minimum à 70% par l'ensemble des participants et pour les 5 Chlorophénols [3-chlorophénol retrouvé à 70%, 4-chloro-3-méthylphénol retrouvé à 70%, 2,4,5-trichlorophénol retrouvé à 75%, 2,4-dichlorophénol retrouvé à 87% et le pentachlorophénol retrouvé à 140%].

Les CV_R interlaboratoires observés, après élimination des résultats aberrants, lors de cet essai sont compris entre **32.6%** (2,4,5-trichlorophénol) et **108.7%** (pentachlorophénol) (cf. Tableau 21). Ils sont jusqu'à 1,5 fois plus élevés que ceux observés dans le matériau d'essai « Solution reconstituée de concentration connue » pour les 3 chlorophénols suivants : 3-chlorophénol, 4-chloro-3-méthylphénol et 2,4-dichlorophénol. Par contre pour le 2,4,5-trichlorophénol, le CV_R observé dans cette matrice est plus faible (32.6 % au lieu de 43.1%). Quant au pentachlorophénol, le CV_R observé est deux fois plus important que celui observé dans une matrice « Solution reconstituée de concentration connue ». Cette substance semble poser des difficultés analytiques pour les participants et pourtant les essais réalisés chez chaque participant sont répétables ($CV_{\text{rép moyen}}$: 5.6%). Les difficultés rencontrées pour cette substance [CV_R de 108.7%, 16 résultats statistiquement corrects sur les 22 fournis] pourraient principalement être dues à un manque de pratique, peu de tests interlaboratoires ont été réalisés sur cette substance, ainsi qu'à une valeur de dopage proche de la limite de quantification.

⇒ **Répétabilité**

La répétabilité moyenne ($CV_{\text{rép}}$) de l'ensemble des participants pour les 5 Chlorophénols est comprise entre 5.6% [pentachlorophénol] et 14.9% [2,4,5-trichlorophénol]. Elle est quasi identique à la répétabilité observée sur la solution reconstituée de concentration connue pour 2 Chlorophénols [4-chloro-3-méthylphénol et Pentachlorophénol]. Par contre, pour les trois autres chlorophénols, le coefficient de variation intralaboratoire est environ 2 fois plus élevé.

Les principaux participants présentant une dispersion 2 fois plus importante que la répétabilité intra-laboratoire moyenne sur au moins 3 substances Chlorophénols sont classés ci-dessous (cf.annexe 9).

Ainsi, le premier laboratoire listé est le laboratoire présentant une dispersion $> 2 CV_{\text{rép moyen}}$ pour le plus grand nombre de substances Chlorophénols. On trouve selon cet ordre les laboratoires **8, 2, 22, 25**.

Nous pouvons également ajouter à cette liste les laboratoires **7, 11, 12, 13, 17, 18, 19** et **33** qui présentent, pour au moins une substance Chlorophénols, une dispersion intralaboratoire $> 2 CV_{\text{rép moyen}}$ pour la substance considérée. Les difficultés observées sur la répétabilité concernent majoritairement la substance **Pentachlorophénol**. Tous les laboratoires cités ci-dessous ont des difficultés de répétabilité sur la substance Pentachlorophénol. Il s'agit des laboratoires **2, 8, 11, 12, 17, 18, 19, 25** et **33** [soit 41% des laboratoires].

Les laboratoires (**2, 7, 13, 22** et **33**) rencontraient déjà des difficultés de répétabilité dans la matrice « solution reconstituée de concentration connue ». Il paraît tout à fait normal, que ces difficultés soient amplifiées dans le cas d'une matrice plus complexe (eau d'alimentation).

Des efforts doivent être rapidement engagés par ces laboratoires afin d'obtenir des résultats plus répétables, plus particulièrement les laboratoires **8, 11, 17, 18, 19, 22, 25** et **33** engagés dans l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux.

⇒ **Justesse**

L'annexe 12 (Z-score pour le matériau d'essai « Eau Alimentation » - Chlorophénols), montre que certains laboratoires présentant une mauvaise performance (Z-scores > 3) dans la matrice « Solution reconstituée de concentration connue » rencontrent également une mauvaise performance analytique dans la matrice « Eau Alimentation ». Il s'agit des laboratoires **17** et **21** pour au moins une substance testée). Ces laboratoires sont identifiés comme ayant des difficultés analytiques. A ce jour, ils ne maîtrisent pas techniquement la méthode de dosage mise en œuvre pour une ou plusieurs substances. A ceux-ci s'ajoutent les laboratoires **8, 16** et **31** qui fournissent des résultats trop éloignés des valeurs de référence (Z-Score > 3).

Des efforts doivent être rapidement engagés par ces laboratoires afin d'obtenir des résultats plus justes, particulièrement les laboratoires **8, 17 et 21** sélectionnés par les comités de pilotage régionaux et répondant à l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux.

3.3.4 Résultats sur la matrice « Eau Résiduaire »

La matrice « Eau Résiduaire » a été dopée avec l'ensemble des chlorophénols listés dans le Tableau 14.

Les tableaux ci-dessous, indiquent pour chaque substance, la valeur de dopage, la moyenne, l'écart type obtenu, le coefficient de variation de la reproductibilité (CV_R) et le coefficient moyen de variation de la répétabilité (CV_{rep}) pour l'ensemble des résultats des laboratoires avant traitement statistique (cf. Tableau 22) et après traitement statistique (cf. Tableau 23).

Tableau 22 : Valeurs de dopage et résultats bruts pour le matériau d'essai « Eau résiduaire » - Chlorophénols

Substances	Valeur de dopage en µg/L	Moyenne Population en µg/L	Ecart-type Population en µg/L	CV _R en %	CV _{rép} en %	Nombre de labos avec mesures
3 chlorophénol	216	32.8	63.9	194.8%	21.2%	26
4 chloro 3 méthylphénol	586	204	127	62.1%	11.8%	23
2,4 dichlorophénol	9.10	13.1	22.6	173.3%	12.8%	25
2,4,5 trichlorophénol	2.07	2.95	3.79	128.1%	10.5%	24
Pentachlorophénol	0.40	0.87	1.79	206.1%	18.1%	24

Tableau 23 : Valeurs statistiques après tests d'écart pour le matériau d'essai « Eau Résiduaire » - Chlorophénols

Substances	Valeur de dopage en µg/L	X de Référence en µg/L	S de Référence en µg/L	CV _R en %	CV _{rép} en %	Nombre de labos exclus	Nombre de labos hors aberrants
3 chlorophénol	216	14.6	12.8	87.6%	20.7%	4	22
4 chloro 3 méthylphénol	586	177	101	57.2%	10.5%	3	20
2,4 dichlorophénol	9.10	7.32	4.42	60.4%	10.7%	4	21
2,4,5 trichlorophénol	2.07	1.58	0.55	34.6%	9.5%	4	20
Pentachlorophénol	0.40	0.46	0.27	61.0%	19.2%	2	22

Selon la substance Chlorophénols à analyser, 23 à 26 participants ont remis des résultats. Les résultats bruts (cf. Tableau 22) présentent une forte dispersion interlaboratoires des résultats comprise entre **62.1%** (4-chloro-3-méthylphénol) et **206.1%** (pentachlorophénol). 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 **pentachlorophénol** et **4 participants** éliminés pour l'analyse du **3-chlorophénol**, du **2,4-dichlorophénol** et du **2,4,5-trichlorophénol** (cf. Tableau 23).

Les valeurs de dopage sont retrouvées pour 3 Chlorophénols [2,4-dichlorophénol retrouvé à 80%, 2,4,5-Trichlorophénol retrouvé à 77% et pentachlorophénol retrouvé à 115%]. Par contre, les valeurs de dopages réalisées pour les 2 autres chlorophénols sont peu retrouvées dans la matrice « Eau Résiduaire » [3-chlorophénol retrouvé à 7% et 4-chloro-3-méthylphénol retrouvé à 20%]. Cela peut s'expliquer en partie par la présence d'une activité bactérienne non négligeable dans la matrice « Eau Résiduaire », activité bactérienne réduite quand à elle dans la matrice « Eau Alimentation », d'où la perte de ces substances n'est pas observée dans la matrice « Eau Alimentation ». Les bactéries et microorganismes présents dans l'eau résiduaire auraient tendance à biodégrader ces deux substances. Cette hypothèse rejoint les propriétés intrinsèques du 3-méthyl-4-chlorophénol [substance facilement biodégradable sous condition aérobie].

Les CV_R interlaboratoires observés, après élimination des résultats aberrants, lors de cet essai pour le 4-chloro-3-méthylphénol, le 2,4-dichlorophénol et le 2,4,5-trichlorophénol sont du même ordre de grandeur que ceux observés pour le matériau d'essai « Eau Alimentation ». Ils sont de l'ordre de **34.6** à **60.4%** pour la matrice « Eau résiduaire » et de l'ordre de 32.6% et 56.9% pour la matrice « Eau Alimentation ». Par contre, pour le 3-chlorophénol, le CV_R interlaboratoires observé dans cette matrice est +20%. Pour le pentachlorophénol, le CV_R interlaboratoires observé dans la matrice « Eau Résiduaire » est 47% plus faible que celui observé dans la matrice « Eau Alimentation » (cf. Tableau 23). Ceci peut s'expliquer par l'augmentation de la valeur de dopage ciblée [concentration de dopage 2 fois plus importante dans ce type de matrice que celle réalisée dans l'eau d'alimentation]. Les résultats rendus s'éloignent de la limite de quantification des participants et de ce fait le CV_R observé pour le pentachlorophénol est meilleur.

⇒ **Répétabilité**

L'annexe 9 présente la répétabilité intralaboratoire $CV_{rép}$ pour chaque substance et chaque participant. Une représentation graphique des résultats bruts (moyenne et écart-type Sr) de chaque laboratoire pour chaque substance est également présentée.

Les valeurs obtenues permettent d'aboutir aux mêmes conclusions que précédemment. La répétabilité moyenne ($CV_{rép}$) de l'ensemble des participants pour les 5 Chlorophénols est comprise entre 9.5% [2,4,5-trichlorophénol] et 20.7% [3-chlorophénol] (cf. Tableau 23). Elle est du même ordre de grandeur que la répétabilité observée sur la matrice « Eau Alimentation » pour les 3 Chlorophénols suivants [4-chloro-3-méthylphénol, 2,4-dichlorophénol et 2,4,5-Trichlorophénol].

Par contre, pour les deux autres chlorophénols, le coefficient de variation intralaboratoire est environ 2 fois plus élevé pour le 3 méthylphénol et plus de 3 fois plus élevé pour le pentachlorophénol.

Les principaux participants présentant une dispersion 2 fois plus importante que la répétabilité intra-laboratoire moyenne sur au moins 3 substances Chlorophénols sont classés ci-dessous (cf. annexe 9). Ainsi, le premier laboratoire listé est le laboratoire présentant une dispersion $> 2 CV_{rép\ moyen}$ pour le plus grand nombre de substances Chlorophénols. On trouve selon cet ordre les laboratoires **20, 6, 17, 18 et 22**.

A ceux-ci, nous pouvons également lister les laboratoires **2, 25, 27, 28, 29** et **35**. Ils présentent, une dispersion intralaboratoire $> 2 CV_{rép\ moyen}$ pour une substance considérée. Les constatations observées dans la matrice « Eau Alimentation » ne sont pas mises en évidence ici dans la matrice « Eau Résiduaire ». Dans cette matrice, les difficultés observées sur la répétabilité ne concernent plus majoritairement la substance Pentachlorophénol mais l'ensemble des substances Chlorophénols.

Les laboratoires **2, 17, 20, 22** et **25** rencontraient déjà des difficultés sur la répétabilité de leurs résultats, lors de l'analyse des Chlorophénols dans la matrice « solution reconstituée de concentration connue » et dans la matrice « Eau Alimentation ». Il est donc normal, qu'ils rencontrent ces mêmes difficultés sur une matrice encore plus complexe « Eau Résiduaire ».

Des efforts doivent être rapidement engagés par ces laboratoires afin d'obtenir des résultats plus répétables, plus particulièrement les laboratoires **17, 20, 22, 25, 27** et **28** engagés dans l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux.

⇒ **Justesse**

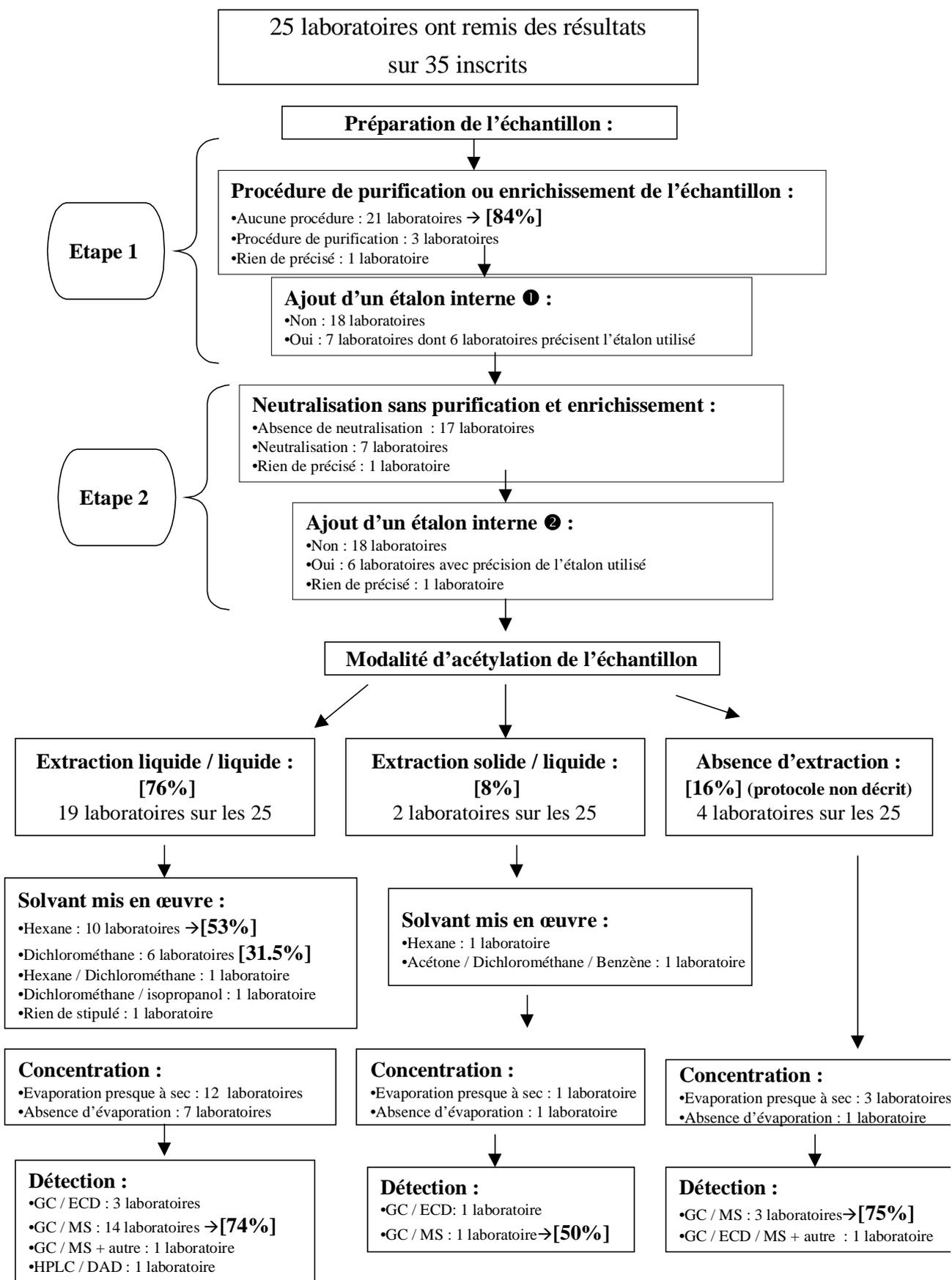
L'annexe 12 (Z-score pour le matériau d'essai « Eau résiduaire »), montre que les laboratoires (**6, 8, 16, 17, 21** et **31**) remettent des résultats trop éloignés des valeurs de référence (Z-Score > 3) pour au moins une substance testée. Ces laboratoires ne maîtrisent pas totalement la méthode de dosage mise en œuvre, ils remettent des résultats non justes et peu répétables, quel que soit le type de matrice testé. Une optimisation et une validation de leur méthode d'extraction et de dosage s'avère nécessaire.

Des efforts doivent être rapidement engagés par ces laboratoires afin d'obtenir des résultats plus justes, particulièrement les laboratoires **6, 8, 17** et **21** sélectionnés par les comités de pilotage régionaux et répondant à l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux.

3.3.5 Méthodes mises en œuvre par les participants

3.3.5.1 Méthodes pour le dosage des Chlorophénols

L'étude, sur les méthodes mises en œuvre par les participants, a été réalisée sur la matrice « Eau Alimentation ». Les participants ont appliqué les mêmes méthodes d'analyse pour la matrice « Solution reconstituée de concentration connue » et pour la matrice « Eau Résiduaire ». Seule la procédure de préparation de l'échantillon varie. La procédure de préparation (purification, enrichissement ou neutralisation) est quasi-inexistante pour le dosage des chlorophénols dans la solution reconstituée de concentration connue, par contre, elle est présente dans le cas de matrices chargées en matières en Suspension « Eau Résiduaire ». Sur les 35 participants inscrits à cet essai interlaboratoires, 25 participants ont remis des résultats pour les chlorophénols. La Figure 4 présente les méthodologies mises en œuvre dans les laboratoires pour analyser ces substances dans la matrice « Eau Alimentation ». Toutefois, devant la complexité des informations fournies, certaines étapes ont pu être oubliées.



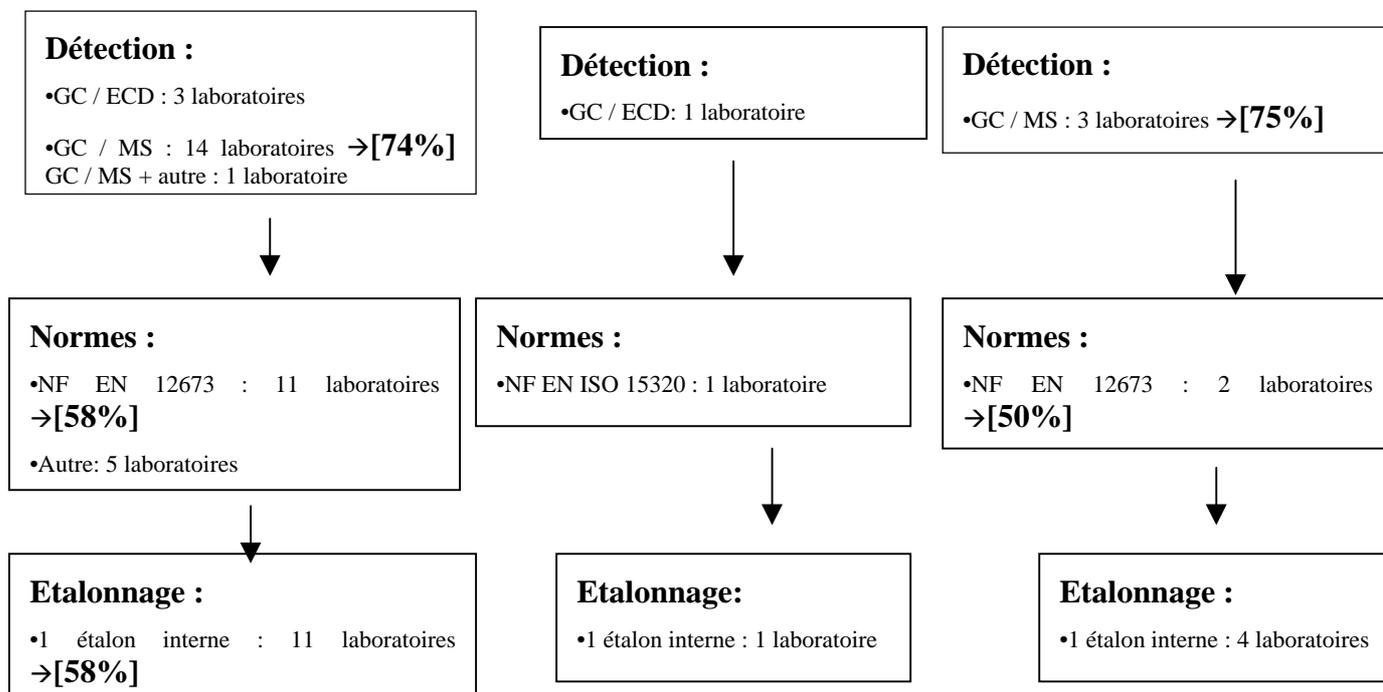


Figure 4 : Méthodes mises en œuvre par les participants pour l'analyse des Chlorophénols

3.3.5.2 Interprétation des méthodes

La Figure 4 présente les méthodologies mises en œuvre dans les laboratoires. Les principales conclusions sont listées ci-dessous.

3.3.5.2.1 Etape de préparation

L'étape de préparation est destinée en général aux matrices chargées « type eau résiduaire » ou à l'enrichissement de la matrice à tester. Elle se divise en deux étapes : une étape nommée procédure de purification ou d'enrichissement de l'échantillon et une étape appelée neutralisation sans purification de l'échantillon.

L'étude réalisée sur les informations reçues de la part des participants montre que cette étape de préparation est quasi inexistante quelle que soit la matrice testée. La répartition est la suivante :

- **16%** des participants mettent en œuvre une procédure de purification ou d'enrichissement de l'échantillon [Etape 1].
- **28%** des participants mettent en œuvre l'étape de neutralisation sans purification de l'échantillon [Etape 2].

La plupart des participants [**84%**] ne réalisent pas l'étape de purification ou d'enrichissement afin d'éviter, au cours de cette étape, une perte de chlorophénols par adsorption, par photolyse etc.

3.3.5.2.2 Extraction

Après acétylation, en présence d'anhydride acétique, l'échantillon subit une extraction.

- Les solvants d'extraction mis en œuvre sont principalement **l'hexane et le dichlorométhane**. La répartition est la suivante :
 - **44 %** des participants mettent en œuvre l'hexane
 - **24 %** des participants mettent en œuvre le dichlorométhane

D'autres solvants ou mélange de solvants sont également mis en œuvre mais ils restent cependant des cas isolés et rares.

Le solvant stipulé dans la norme **NF EN 12673⁸** pour le dosage des chlorophénols est limité à **l'hexane**. Or l'étude réalisée sur les méthodes mises en œuvre par les participants montre que :

- **31.5%** des participants utilisent le **dichlorométhane** comme solvant d'extraction,
- **12%** des participants utilisent des mélanges de solvants.

Nous espérons que tout participant apportant des variantes internes à une norme [ici utilisation d'un solvant différent] a démontré qu'il possède la maîtrise de sa méthode. Selon la variante apportée à la norme, les exigences de validation et de maîtrise de la méthode sera différente. Au travers de cet essai interlaboratoires, ces critères d'évaluation ne peuvent être vérifiés. Seuls les experts techniques mandatés par le COFRAC pourront juger l'ensemble du dossier de validation et la maîtrise des méthodes lors d'un audit. Les laboratoires concernés sont : **4, 5, 11, 15, 17 et 18**. A ceux-ci peuvent également être rajoutés les laboratoires mettant en œuvre un mélange de solvants. Il s'agit des laboratoires **19 et 25**.

- Le principal procédé d'extraction utilisé est **l'extraction liquide / liquide**. Elle est pratiquée par **76%** des laboratoires.
 - **8%** des laboratoires pratiquent l'extraction solide/ liquide, sans acétylation de l'échantillon et
 - **16%** des participants ne décrivent pas le protocole ou la méthode d'extraction mise en œuvre.
- Une fois, l'échantillon extrait, plus de **64%** des laboratoires réalisent une évaporation jusqu'à quasi-siccité de l'extrait avant analyse.

3.3.5.2.3 Détection

- La méthode de détection la plus répandue est la **GC / MS**. Elle est utilisée par **72%** des laboratoires. La répartition de ce mode de détection est la suivante :
 - **74%** des participants l'utilisent après extraction liquide /liquide
 - **50%** des participants l'utilisent après extraction solide /liquide
 - **75%** des participants l'utilisent après leur protocole d'extraction non décrit.

Les autres modes de détection rencontrés sont :

- **GC/ECD** utilisée par **16%** des laboratoires,
- **Couplage GC/ECD/MS** utilisée par **8%** des laboratoires
- **HPLC/Barettes diodes** utilisée par **4%** des laboratoires.

- La répartition du mode d'étalonnage externe dans les laboratoires tend à disparaître au profit de l'étalonnage interne.

La répartition du mode d'étalonnage dans les laboratoires est la suivante :

- **64 %** des participants mettent en œuvre l'étalonnage interne [utilisation d'un seul étalon],
- **20 %** des participants mettent en œuvre l'étalonnage interne [utilisation de deux étalons],
- **16 %** des participants mettent en œuvre l'étalonnage externe.

Les premiers efforts doivent être engagés dans les laboratoires mettant en œuvre l'étalonnage externe, afin qu'ils mettent en place peu à peu le mode d'étalonnage interne.

3.3.5.2.4 Méthodes mise en oeuvre

La norme la plus répandue pour le dosage des chlorophénols est la norme **NF EN 12673** datant de mars 1999. Elle concerne le dosage de 19 chlorophénols par chromatographie en phase gazeuse. Cette norme décrit un processus d'acétylation suivie d'une extraction liquide/liquide et une détermination par chromatographie en phase gazeuse et détection par capture d'électrons ou détection sélective en masse. Cette méthode est mise en œuvre par **52%** des participants pour le dosage des chlorophénols.

Une autre norme est également mise en oeuvre par un participant [soit **4%**]. Il s'agit de la norme **NF EN ISO 15320**. Elle concerne la détermination du pentachlorophénol dans un extrait aqueux. Elle s'applique au domaine de la pâte à papier, du carton et non à la qualité des eaux.

Une part non négligeable de participants ne précise la méthode de dosage mise en œuvre pour le dosage des chlorophénols. Elle représente **44%** des participants.

3.4 CONCLUSIONS – RECOMMANDATIONS ESSAI CHLOROPHENOLS

3.4.1 Méthodes

- Les premiers efforts doivent être engagés par les quelques laboratoires mettant encore en œuvre l'étalonnage externe. Il s'agit des laboratoires 17, 18, 19 et 25 [laboratoires répondant à l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux].
- Le mode d'étalonnage couramment pratiqué, pour le dosage des chlorophénols dans les laboratoires, est **l'étalonnage interne**. Il représente **84%** du mode d'étalonnage mis en œuvre. Cette proportion pourrait sembler satisfaisante, mais devant les étapes multiples de préparation de l'échantillon (purification / enrichissement / neutralisation / acétylation / extraction / concentration / détection), la présence d'étalons internes à différentes étapes de la préparation est indispensable. En effet, si l'étalonnage interne se limite à un seul étalon interne, des erreurs peuvent se produire lorsqu'un composé interfère coélue avec cet étalon interne ajouté et ces erreurs ne pourront pas être identifiées avec ce seul étalon interne. C'est pourquoi au minimum deux étalons internes doivent être utilisés pour le dosage des chlorophénols. Seulement **20%** des participants rajoutent 2 étalons internes pendant l'étape de dosage des chlorophénols. Il serait judicieux que peu à peu l'ensemble des laboratoires français mettent en œuvre systématiquement le mode d'étalonnage interne avec ajout de plusieurs étalons internes.

3.4.2 Performance des laboratoires

- Plusieurs participants ne remettent pas de résultats pour l'ensemble des substances Chlorophénols proposées dans cet essai interlaboratoires. Nous aurions souhaité que les laboratoires sélectionnés par les différents comités de pilotage régionaux du RSDE et participant à cet essai rendent un résultat pour l'ensemble des chlorophénols. Or, sur les 16 laboratoires sélectionnés par les comités de pilotage régionaux, 4 laboratoires ne remettent pas de résultats pour un ou plusieurs chlorophénols. Il s'agit des laboratoires suivants :
 - Le laboratoire **17** : pas de résultat pour le 4-chloro-3-méthylphénol pour les trois matrices testées,
 - Le laboratoire **19** : pas de résultat pour le 4-chloro-3-méthylphénol pour les trois matrices testées,
 - Le laboratoire **20** : pas de résultat pour le 4-chloro-3-méthylphénol pour la matrice « solution reconstituée de concentration connue » et la matrice « Eau résiduaire », et pas de résultat pour les 5 chlorophénols pour la matrice « Eau Alimentation »,
 - Le laboratoire **27** : pas de résultat pour les 5 chlorophénols pour la matrice « Eau Alimentation »,

Seul le laboratoire **27** stipule qu'il a rencontré des problèmes techniques lors de l'extraction du matériau d'essai « Eau Alimentation ». Les autres participants ne fournissent aucune explication quand à la non restitution de résultats pour ces chlorophénols.

- Des difficultés ont été rencontrées au sein des laboratoires lors de l'analyse du matériau d'essai « Eau Alimentation » pour la substance pentachlorophénol [CVR de 108.7%, 16 résultats statistiquement corrects sur les 22 fournis]. Les difficultés analytiques rencontrées sont probablement dues à un manque de pratique, peu de tests interlaboratoires ont été réalisés sur cette substance, et à une valeur de dopage proche de la limite de quantification. Cette dernière hypothèse rejoint les constatations observées pour le dosage du pentachlorophénol dans le matériau d'essai « Eau Résiduaire » [CV_R de 61% pour une concentration ciblée 2 fois plus importante que celle visée dans la matrice « Eau Alimentation»].
- Une forte dispersion interlaboratoires des résultats ($42.6\% < CV_R < 51.1\%$) et un pourcentage non négligeable de laboratoires remettant des résultats trop éloignés des valeurs de référence (11.5% des laboratoires ont un Z-score >3 pour au moins une substance Pesticides) ont été mis en évidence pour la solution reconstituée de concentration connue.

La forte variation de la reproductibilité interlaboratoires pour l'ensemble de ces substances pourrait s'expliquer par le fait que le matériau d'essai « Solution reconstituée de concentration connue » ne peut être analysé en direct, c'est-à-dire sans étape préliminaire. Une étape de dérivation est indispensable pour transformer les chlorophénols présents dans la solution reconstituée de concentration connue en leurs acétates correspondants. Les dérivés formés sont ensuite extraits avant d'être quantifiés. Les CV_R observés dans cet essai englobent donc toute la procédure d'acétylation du matériau d'essai « solution reconstituée de concentration connue » ainsi que l'étape de quantification et non la seule étape de quantification comme pour le cas des pesticides.

Au vu de ces résultats, nous concluons que devant la multitude des étapes réalisées avant quantification, les coefficients de reproductibilité observés pour les chlorophénols sont jugés satisfaisants par comparaison à ceux observés pour les pesticides dans la solution reconstituée de concentration connue.

- 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 doivent être engagés par les laboratoires afin d'obtenir des résultats plus **répétables** et plus **justes** sur ce type de substances. Ces efforts doivent être engagés **en priorité** par les laboratoires retenus par les comités de pilotage régionaux et répondant à l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux. Il s'agit des laboratoires suivants : **6, 8, 11, 15, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 25, 27, 28 et 33**. Ils représentent **87.5%** des laboratoires sélectionnés par les comités de pilotage régionaux et répondant à l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux. Seuls les laboratoires **4 et 5** semblent maîtriser correctement le dosage des chlorophénols [résultats répétables et justes].

4. LISTES DES ANNEXES

REPERE	DESIGNATION PRECISE	NB PAGES
1	Description des Contrôles réalisés à l'INERIS et des algorithmes statistiques	3
2	Forme de rendu des résultats	2
3	Suivi de la stabilité des pesticides dans les différents matériaux d'essai	1
4	PESTICIDES - Matériau d'essai « Solution reconstituée de concentration connue » : tableau Moyenne et écart-type de répétabilité des laboratoires et Courbes de répartition statistique	12
5	PESTICIDES - Matériau d'essai « Eau Alimentation » : tableau Moyenne et écart-type de répétabilité des laboratoires et Courbes de répartition statistique	5
6	PESTICIDES - Matériau d'essai « Eau Résiduaire » : tableau Moyenne et écart-type de répétabilité des laboratoires et Courbes de répartition statistique	7
7	Suivi de la stabilité des Chlorophénols dans les différents matériaux d'essai	1
8	CHLOROPHENOLS - Matériau d'essai « Solution reconstituée de concentration connue » : tableau Moyenne et écart-type de répétabilité des laboratoires et Courbes de répartition statistique	6
9	CHLOROPHENOLS - Matériau d'essai « Eau Alimentation » : tableau Moyenne et écart-type de répétabilité des laboratoires et Courbes de répartition statistique	6
10	CHLOROPHENOLS - Matériau d'essai « Eau Résiduaire » : tableau Moyenne et écart-type de répétabilité des laboratoires et Courbes de répartition statistique	6
11	Z-SCORES - Pesticides	3
12	Z-SCORES - Chlorophénols	3

ANNEXE 1

Description des contrôles réalisés à l'INERIS et des algorithmes statistiques

Description des contrôles réalisés à l'INERIS et des algorithmes statistiques

1- CONTROLES REALISES A L'INERIS

Avant la distribution des matériaux d'essais, l'organisateur doit démontrer que le matériau soumis à l'essai est suffisamment stable et homogène. Dans certains cas, les tests d'homogénéité ne peuvent pas être réalisés antérieurement à la distribution pour des raisons techniques, pratiques ou logistiques⁹.

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 rapidement.

Les résultats ainsi obtenus sont ensuite exploités dans le cadre de l'interprétation des résultats de l'essai.

▪ 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 13528¹⁰. 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 l'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 le « Proficiency testing in analytical chemistry¹¹ ».

- ◆ 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 :

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

alors l'homogénéité est vérifiée

avec :

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

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

Et $\frac{S_x^2}{S_r^2}$ ou $\frac{S_r^2}{S_x^2}$: 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 $S_s/S < 0,3$.

avec :

⁹ « Organismes de comparaisons interlaboratoires – Exigences pour l'accréditation » Document n° LAB CIL REF 02-Révision 00 - Juillet 2002

¹⁰ « 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.

¹¹ Proficiency testing in analytical chemistry, R.E. Lawn, M. Thompson & R.F. Walker, The Royal Society of Chemistry, (1997), p 51-53.

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

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.

▪ **Stabilité des matériaux d'essais**

Le coordinateur 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.

2- ALGORITHMES STATISTIQUES

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 5725-2¹².

Les tests de Cochran et de Grubbs présentés ci-dessous sont appliqués à l'ensemble des résultats afin d'écarter 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.

▪ **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.

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.

▪ **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.

▪ **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.

¹² 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 Z-score est défini au niveau international comme la mesure standardisée du biais des laboratoires participant aux essais (Cf. " Proficiency testing in analytical chemistry "13).

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 :

$$Z_i = \frac{\bar{X}_i - \bar{X}}{S} \quad \text{avec :}$$

- \bar{X} et S : la moyenne et l'écart-type de référence déterminés pour le matériau d'essai
- \bar{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).

¹³ Proficiency testing in analytical chemistry, R.E. Lawn, M. Thompson & R.F Walker, The Royal Society of Chemistry, (1997), p51-53.

ANNEXE 2

Forme de rendu des résultats

Forme de rendu des résultats

Pour chaque substance et pour chaque matrice étudiée, les résultats fournis au travers de cet essai interlaboratoires sont de plusieurs natures. On trouve les informations concernant :

- La moyenne et l'écart type de répétabilité de chaque laboratoire par substance
 - Les moyennes et les écart-types de reproductibilité sur l'ensemble de la population
 - Les moyennes et les écart-types de référence
 - L'évaluation de chaque laboratoire par rapport à l'ensemble de la population : le Zscore
- La moyenne et l'écart type de répétabilité de chaque laboratoire 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 sont déterminés à partir de 4 résultats de mesure fournis par chaque laboratoire.

La valeur moyenne M , l'écart type S_r et le coefficient de variation de la répétabilité $CV_{\text{rép}}$ pour chaque substance et pour chaque participant sont regroupées dans des tableaux. Les laboratoires possédant, pour une substance, un $CV_{\text{rép}} > 2 * CV_{\text{rép moyen}}$ sont identifiés dans les tableaux par une cellule grisée.

Des courbes de répartition sont présentées pour chaque substance. Elles indiquent la moyenne et l'écart-type des résultats de chaque participant. Chaque courbe est bornée en abscisse par les **valeurs de référence** calculées. 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.

Les annexes 4 à 6 représentent graphiquement la dispersion des résultats des laboratoires pour la famille Pesticides.

Les annexes 8 à 10 représentent graphiquement la dispersion des résultats des laboratoires pour la famille Chlorophénols.

- Les moyennes et les écart-types de reproductibilité sur l'ensemble de la population

Pour chaque substance et chaque type de matrice, la valeur moyenne, l'écart-type obtenu, le coefficient de variation de la reproductibilité (CV_R) et le coefficient moyen de variation de la répétabilité ($CV_{\text{rép}}$) pour l'ensemble des résultats des laboratoires avant les traitements statistiques (annexe 1) est fourni sous forme de tableau.

Ces tableaux indiquent également le nombre de laboratoires ayant mesuré chaque substance ainsi que les valeurs de dopage.

▪ Les moyennes et les écart-types de référence

Pour chaque substance et chaque matrice étudiée, les valeurs de référence sont calculées, après traitement statistique des données brutes des laboratoires (annexe 1). 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), le coefficient moyen de variation de la répétabilité (CV_{rép}) ainsi que le nombre de résultats de laboratoires restant après élimination des valeurs aberrantes. Le CV_R est obtenu comme étant le rapport de S sur X exprimé en pourcentage.

▪ L'évaluation de chaque laboratoire par rapport à l'ensemble de la population : le Zscore

Le Z-score est un critère qui permet 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 "13).

Pour chaque substance, pour chaque matrice étudiée et pour chaque participant le Z-score a été calculé. Les données sont rassemblées dans les annexes 12 et 14.

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 24 : Règles de marquage des tableaux de Z-score fournis

Légende sur le marquage	
0,12 EE	Laboratoire exclu a priori (données erronées suite à l'avis d'expert INERIS)
0,9 EC	Laboratoire exclu pour forte dispersion (Test de Cochran)
4,0 EG	Laboratoire exclu pour moyenne éloignée (Test de Grubbs)
<u>2,9</u>	Laboratoire isolé pour forte dispersion (Test de Cochran)
<u>2,5</u>	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
3,59	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	

ANNEXE 3

Suivi de la stabilité des pesticides dans les différents matériaux d'essai

ANNEXE 4

PESTICIDES

Matériau d'essai « **Solution reconstituée de concentration connue** » : tableau **Moyenne et écart-type de répétabilité des laboratoires** et Courbes de répartition statistique

Coefficient de variation de répétabilité obtenu par chaque participant et pour chaque substance sur la matrice Solution reconstituée

N° Labo	Alachlore			alpha Endosulfan			alpha Hexachlorocyclohexane			gamma Hexachlorocyclohexane		
	M	Sr	CVrép	M	Sr	CVrép	M	Sr	CVrép	M	Sr	CVrép
1	NA	NA	NA	17654	2089	11.8%	16400	1711	10.4%	17073	618	3.6%
2	129835	15510	11.9%	41891	2473	5.9%	41490	2392	5.8%	41181	2621	6.4%
3	1354500	119112	8.8%	413250	41644	10.1%	425500	31032	7.3%	439500	38613	8.8%
4	69691	3970	5.7%	27273	777	2.8%	38781	683	1.8%	34086	886	2.6%
5	91457	783	0.9%	37599	1325	3.5%	35978	986	2.7%	34213	1527	4.5%
6	125600	11857	9.4%	48903	4005	8.2%	48359	2122	4.4%	51450	3104	6.0%
7	NA	NA	NA	65273	4181	6.4%	49433	3365	6.8%	45405	4494	9.9%
8	133175	5072	3.8%	52925	1599	3.0%	49800	356	0.7%	43850	311	0.7%
9	34	7	22.0%	76	19	24.6%	84	8	9.8%	82	8	10.2%
10	NA	NA	NA	41500	5447	13.1%	48000	5657	11.8%	45500	5447	12.0%
11	NA	NA	NA	82947	40	0.0%	227819	1037	0.5%	233244	227	0.1%
12	102350	778	0.8%	50000	0	0.0%	NA	NA	NA	57000	1414	2.5%
13	140000	17588	12.6%	40176	6549	16.3%	55903	12411	22.2%	50854	11271	22.2%
14	121534	15719	12.9%	38399	1783	4.6%	51140	5050	9.9%	57683	2830	4.9%
15	102655	2491	2.4%	40466	1750	4.3%	37910	1561	4.1%	42518	2446	5.8%
16	20000	0	0.0%	36800	963	2.6%	39250	1066	2.7%	40575	1307	3.2%
17	172753	3644	2.1%	39455	2717	6.9%	53310	3376	6.3%	46685	2019	4.3%
18	133800	3118	2.3%	37900	577	1.5%	41800	231	0.6%	41500	693	1.7%
19	99000	5944	6.0%	52500	3000	5.7%	64250	2217	3.5%	63500	2380	3.7%
20	197176	3076	1.6%	69194	5174	7.5%	71653	1522	2.1%	68423	1264	1.8%
21	NA	NA	NA	44189	1144	2.6%	48635	1586	3.3%	47630	430	0.9%
22	122000	7616	6.2%	49625	1493	3.0%	40250	2062	5.1%	38625	2287	5.9%
23	153340	12235	8.0%	46470	3292	7.1%	51685	4914	9.5%	52224	5162	9.9%
24	139671	5771	4.1%	35780	2584	7.2%	34790	3140	9.0%	42756	1194	2.8%
25	104131	14218	13.7%	36866	1816	4.9%	35327	2017	5.7%	31838	1940	6.1%
26	127750	3254	2.5%	37587	858	2.3%	40059	557	1.4%	36847	863	2.3%
27	134338	5672	4.2%	47508	1193	2.5%	49470	1157	2.3%	49061	1419	2.9%
28	107472	4256	4.0%	38504	1324	3.4%	42827	1884	4.4%	40771	1807	4.4%
29	106783	4558	4.3%	40733	1515	3.7%	34233	1776	5.2%	34100	1817	5.3%
30	122713	11473	9.3%	36530	3244	8.9%	37550	3120	8.3%	37205	2855	7.7%
31	136150	6296	4.6%	23300	1281	5.5%	23100	2380	10.3%	21800	1862	8.5%
32	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
33	431200	10759	2.5%	51900	7261	14.0%	43575	6837	15.7%	53975	5625	10.4%
34	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
35	106876	1606	1.5%	36326	1044	2.9%	35780	759	2.1%	36596	1107	3.0%
CV_{rép} moyen hors aberrant			6.0%			5.6%			5.4%			5.1%

(suite) Coefficient de variation de répétabilité obtenu par chaque participant et pour chaque substance sur la matrice Solution reconstituée

N° Labo	Atrazine			Simazine			Trifluraline			Chlorfenvinphos			Chlorpyriphos ethyl			Chlorpyriphos méthyl		
	M	Sr	CVrép	M	Sr	CVrép	M	Sr	CVrép	M	Sr	CVrép	M	Sr	CVrép	M	Sr	CVrép
1	62805	3269	5.2%	76218	9082	11.9%	66504	3483	5.2%	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
2	48645	6032	12.4%	47806	4943	10.3%	45857	6419	14.0%	40547	5995	14.8%	48091	5801	12.1%	NA	NA	NA
3	607250	40722	6.7%	226250	11558	5.1%	411000	16350	4.0%	472250	22897	4.8%	450250	23415	5.2%	472500	23000	4.9%
4	34963	1969	5.6%	25806	1184	4.6%	17273	1182	6.8%	27760	2325	8.4%	26943	896	3.3%	25710	1201	4.7%
5	21026	696	3.3%	23634	292	1.2%	16441	1501	9.1%	14673	471	3.2%	24847	759	3.1%	22368	647	2.9%
6	45565	1391	3.1%	39110	1842	4.7%	46098	3362	7.3%	31240	4306	13.8%	46420	4112	8.9%	NA	NA	NA
7	39548	4889	12.4%	33780	4546	13.5%	75928	3994	5.3%	35728	4056	11.4%	35150	1134	3.2%	36433	1494	4.1%
8	56175	793	1.4%	108050	1520	1.4%	48550	351	0.7%	37525	1300	3.5%	42100	2086	5.0%	47400	1283	2.7%
9	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10	34000	0	0.0%	28500	1000	3.5%	47500	7681	16.2%	23750	500	2.1%	32500	577	1.8%	29000	816	2.8%
11	45523	942	2.1%	37470	1003	2.7%	60782	331	0.5%	40097	1323	3.3%	NA	NA	NA	NA	NA	NA
12	31500	707	2.2%	31050	212	0.7%	31850	71	0.2%	70000	2828	4.0%	56000	0	0.0%	NA	NA	NA
13	43000	2078	4.8%	43150	2849	6.6%	26680	893	3.3%	36110	1526	4.2%	35230	1199	3.4%	36930	215	0.6%
14	46060	805	1.7%	43043	1481	3.4%	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
15	47038	819	1.7%	40053	2317	5.8%	49943	5449	10.9%	38000	7687	20.2%	35670	1278	3.6%	29512	1735	5.9%
16	35408	1590	4.5%	40078	5794	14.5%	39800	1049	2.6%	34375	591	1.7%	36750	1471	4.0%	34375	1735	5.0%
17	42126	1785	4.2%	39247	738	1.9%	39628	590	1.5%	57929	2111	3.6%	62826	3583	5.7%	69051	4783	6.9%
18	45800	1270	2.8%	37650	1674	4.4%	42600	577	1.4%	35950	635	1.8%	39500	924	2.3%	40700	1155	2.8%
19	NA	NA	NA	NA	NA	NA	76250	2986	3.9%	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
20	NA	NA	NA	NA	NA	NA	92624	2344	2.5%	NA	NA	NA	75916	1788	2.4%	67264	638	0.9%
21	35509	2076	5.8%	31666	1778	5.6%	68346	2985	4.4%	70730	1330	1.9%	53173	5821	10.9%	56878	4795	8.4%
22	39175	1424	3.6%	25025	903	3.6%	40050	2745	6.9%	36300	1604	4.4%	37350	1555	4.2%	38200	1602	4.2%
23	49691	1418	2.9%	45256	2955	6.5%	42445	5457	12.9%	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
24	47041	2061	4.4%	42360	2457	5.8%	50921	2757	5.4%	40708	1977	4.9%	39424	2739	6.9%	42970	1825	4.2%
25	42932	5415	12.6%	38361	4881	12.7%	13385	975	7.3%	4686	255	5.4%	6041	332	5.5%	6624	390	5.9%
26	44550	1328	3.0%	38550	1277	3.3%	47950	981	2.0%	41225	1372	3.3%	50700	1643	3.2%	NA	NA	NA
27	56381	2186	3.9%	43651	2408	5.5%	45615	1084	2.4%	46295	1536	3.3%	NA	NA	NA	NA	NA	NA
28	41600	1020	2.5%	36450	985	2.7%	43580	1801	4.1%	39783	3237	8.1%	41333	820	2.0%	44498	2168	4.9%
29	51584	2031	3.9%	42600	1556	3.7%	29300	1101	3.8%	48375	1902	3.9%	51952	4007	7.7%	51923	1349	2.6%
30	47730	4204	8.8%	44973	3655	8.1%	48105	3456	7.2%	NA	NA	NA	42745	3312	7.7%	NA	NA	NA
31	44500	1894	4.3%	41450	1258	3.0%	28750	2620	9.1%	10350	2729	26.4%	26950	2882	10.7%	8386	887	10.6%
32	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
33	75300	5605	7.4%	74775	4028	5.4%	96575	5006	5.2%	668750	25838	3.9%	69575	11405	16.4%	98775	5582	5.7%
34	41575	2167	5.2%	36175	1706	4.7%	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
35	38915	209	0.5%	40898	487	1.2%	38291	484	1.3%	34424	1709	5.0%	37041	1047	2.8%	35588	911	2.6%
CV_{rép} moyen hors aberrant			4.5%			5.3%			5.1%			5.8%			5.0%			4.0%

ANNEXE 5

PESTICIDES

Matériau d'essai « **Eau Alimentation** » : tableau **Moyenne et écart-type de répétabilité des laboratoires** et Courbes de répartition statistique

Coefficient de variation de répétabilité pour chaque participant et pour chaque substance sur la matrice Eau Alimentation

N° Labo	Alachlore			alpha Endosulfan			alpha Hexachlorocyclohexane			gamma Hexachlorocyclohexane		
	M	Sr	CVrép	M	Sr	CVrép	M	Sr	CVrép	M	Sr	CVrép
1	NA	NA	NA	0.01	0.00	34.6%	0.03	0.02	68.9%	0.02	0.01	61.5%
2	0.284	0.041	14.4%	0.10	0.00	2.0%	0.10	0.00	4.6%	0.10	0.01	9.7%
3	5.253	0.230	4.4%	1.63	0.20	12.1%	1.41	0.09	6.5%	1.55	0.10	6.5%
4	0.313	0.019	5.9%	0.08	0.01	7.9%	0.11	0.01	6.6%	0.11	0.01	5.8%
5	0.233	0.016	6.7%	0.08	0.01	6.7%	0.06	0.01	11.6%	0.07	0.01	11.2%
6	0.427	0.044	10.4%	0.15	0.02	13.8%	0.13	0.01	7.2%	0.15	0.02	11.2%
7	NA	NA	NA	0.16	0.01	3.3%	0.11	0.01	6.5%	0.10	0.01	7.8%
8	0.438	0.017	3.9%	0.21	0.04	20.5%	0.18	0.06	31.5%	0.14	0.05	32.6%
9	0.100	0.033	32.5%	0.150	0.044	29.4%	0.162	0.038	23.5%	0.163	0.033	20.2%
10	NA	NA	NA	0.127	0.005	3.9%	0.143	0.010	7.3%	0.138	0.009	6.4%
11	NA	NA	NA	0.367	0.004	1.0%	0.658	0.003	0.5%	0.614	0.003	0.5%
12	0.434	0.030	6.8%	0.300	0.000	0.0%	NA	NA	NA	0.500	0.000	0.0%
13	0.240	0.032	13.2%	0.093	0.010	10.5%	0.144	0.013	8.9%	0.135	0.013	9.8%
14	0.331	0.037	11.0%	0.111	0.003	2.9%	0.089	0.012	13.8%	0.141	0.017	12.3%
15	0.252	0.011	4.4%	0.076	0.007	9.2%	0.070	0.004	5.5%	0.108	0.009	8.1%
16	0.050	0.000	0.0%	0.110	0.004	3.6%	0.089	0.017	19.6%	0.107	0.012	11.5%
17	0.492	0.044	8.9%	0.092	0.008	8.4%	0.130	0.010	7.5%	0.145	0.014	9.7%
18	0.269	0.021	8.0%	0.088	0.010	11.4%	0.083	0.008	9.6%	0.071	0.008	10.8%
19	0.245	0.006	2.5%	0.116	0.004	3.4%	0.138	0.005	3.8%	0.140	0.005	3.9%
20	0.301	0.022	7.5%	0.115	0.011	9.9%	0.091	0.005	5.5%	0.104	0.010	10.0%
21	NA	NA	NA	0.096	0.010	10.0%	0.086	0.003	3.0%	0.097	0.004	3.7%
22	0.294	0.010	3.5%	0.124	0.004	3.5%	0.097	0.005	5.6%	0.104	0.003	2.4%
23	0.476	0.044	9.3%	0.121	0.005	4.4%	0.087	0.003	3.1%	0.087	0.004	4.9%
24	0.333	0.030	9.0%	0.104	0.006	6.0%	0.111	0.013	11.5%	0.115	0.014	11.8%
25	0.263	0.005	2.1%	0.099	0.016	16.4%	0.104	0.016	15.9%	0.098	0.015	14.8%
26	0.271	0.008	3.0%	0.112	0.005	4.5%	0.111	0.006	5.3%	0.108	0.005	4.5%
27	0.235	0.030	12.9%	0.136	0.020	14.4%	0.071	0.017	23.5%	0.079	0.009	11.0%
28	0.279	0.026	9.4%	0.105	0.010	9.7%	0.104	0.013	12.2%	0.115	0.013	11.2%
29	0.295	0.011	3.7%	0.125	0.003	2.6%	0.114	0.003	2.8%	0.121	0.005	3.7%
30	0.358	0.027	7.6%	0.115	0.012	10.2%	0.107	0.015	13.9%	0.201	0.021	10.6%
31	0.280	0.010	3.4%	0.061	0.001	0.8%	0.091	0.006	6.1%	0.098	0.005	4.9%
32	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
33	0.717	0.041	5.7%	0.130	0.018	14.2%	0.100	0.013	13.1%	0.111	0.011	10.1%
34	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
35	0.241	0.006	2.6%	0.091	0.001	1.7%	0.076	0.002	2.2%	0.083	0.002	2.5%
CV_{rép} moyen hors aberrant			7.8%			7.2%			10.9%			10.2%

ANNEXE 6

PESTICIDES

Matériau d'essai « **Eau Résiduaire** » : tableau **Moyenne et écart-type de répétabilité des laboratoires** et Courbes de répartition statistique

Coefficient de variation de répétabilité obtenu par chaque participant et pour chaque substance sur la matrice Eau Résiduaire

N° Labo	Atrazine			Simazine			Trifluraline			Chlorfenvinphos			Chlorpyriphos ethvl			Chlorpyriphos méthvl		
	M	Sr	CVrép	M	Sr	CVrép	M	Sr	CVrép	M	Sr	CVrép	M	Sr	CVrép	M	Sr	CVrép
1	1.991	0.319	16.0%	2.397	0.500	20.9%	0.829	0.076	9.2%	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
2	0.954	0.278	29.1%	1.012	0.297	29.4%	0.906	0.222	24.5%	0.824	0.264	32.0%	0.865	0.224	26.0%	NA	NA	NA
3	17.173	2.310	13.5%	5.608	0.953	17.0%	10.973	1.655	15.1%	13.628	0.729	5.4%	13.048	1.456	11.2%	6.225	0.844	13.6%
4	0.861	0.061	7.1%	1.021	0.084	8.2%	0.236	0.023	9.7%	1.927	0.155	8.0%	0.148	0.013	8.8%	0.146	0.013	9.2%
5	0.903	0.091	10.1%	1.098	0.153	14.0%	0.287	0.105	36.6%	1.768	0.221	12.5%	NA	NA	NA	0.240	0.074	30.7%
6	1.530	0.437	28.6%	1.469	0.411	28.0%	0.307	0.096	31.2%	1.292	0.623	48.2%	0.300	0.111	37.1%	NA	NA	NA
7	0.452	0.026	5.7%	0.349	0.065	18.5%	0.442	0.037	8.3%	0.455	0.040	8.8%	0.237	0.022	9.4%	0.384	0.025	6.4%
8	0.710	0.183	25.8%	1.770	0.306	17.3%	0.713	0.096	13.5%	0.640	0.081	12.6%	0.448	0.103	23.0%	0.353	0.088	24.9%
9	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10	0.103	0.041	39.6%	0.123	0.046	37.5%	0.330	0.125	37.8%	0.068	0.028	41.7%	0.069	0.029	42.4%	0.036	0.016	43.4%
11	1.790	0.063	3.5%	2.095	0.042	2.0%	1.091	0.017	1.5%	2.799	0.059	2.1%	NA	NA	NA	NA	NA	NA
12	1.210	0.249	20.6%	1.063	0.346	32.6%	0.820	0.410	50.1%	2.063	0.305	14.8%	0.580	0.063	10.8%	NA	NA	NA
13	0.370	0.068	18.5%	0.430	0.098	22.9%	0.125	0.025	20.1%	0.583	0.204	35.1%	0.178	0.029	16.2%	0.140	0.022	15.4%
14	1.181	0.314	26.6%	1.285	0.257	20.0%	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
15	1.108	0.212	19.1%	1.065	0.202	19.0%	0.462	0.080	17.4%	1.321	0.226	17.1%	0.391	0.082	20.9%	0.380	0.079	20.9%
16	1.104	0.269	24.4%	1.281	0.310	24.2%	0.523	0.088	16.8%	0.817	0.179	21.9%	0.635	0.146	23.0%	0.367	0.103	28.0%
17	1.116	0.096	8.6%	1.032	0.193	18.7%	0.203	0.021	10.3%	1.258	0.176	14.0%	0.262	0.024	9.2%	0.340	0.034	9.9%
18	1.426	0.476	33.4%	1.343	0.464	34.5%	0.744	0.328	44.1%	1.533	0.515	33.6%	0.726	0.311	42.8%	0.446	0.226	50.8%
19	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0.177	0.047	26.4%	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
20	0.307	0.021	7.0%	0.433	0.030	7.0%	0.180	0.011	6.0%	NA	NA	NA	0.163	0.005	3.3%	0.109	0.001	1.2%
21	0.753	0.024	3.1%	0.859	0.063	7.4%	1.106	0.186	16.8%	NA	NA	NA	0.994	0.088	8.8%	0.575	0.100	17.4%
22	0.620	0.175	28.2%	0.815	0.232	28.5%	0.523	0.139	26.7%	0.895	0.308	34.4%	0.448	0.136	30.3%	0.350	0.116	33.2%
23	1.083	0.254	23.4%	1.322	0.584	44.2%	1.362	0.222	16.3%	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
24	1.007	0.184	18.3%	0.953	0.143	15.0%	0.447	0.022	5.0%	1.607	0.311	19.4%	0.282	0.061	21.7%	0.270	0.084	31.0%
25	0.321	0.075	23.3%	0.243	0.047	19.6%	0.068	0.007	10.3%	0.212	0.011	5.3%	0.081	0.008	9.3%	0.067	0.008	12.1%
26	0.769	0.099	12.9%	0.780	0.078	10.0%	0.132	0.056	42.8%	0.897	0.082	9.1%	0.350	0.121	34.4%	NA	NA	NA
27	0.830	0.093	11.3%	0.780	0.136	17.4%	0.700	0.096	13.7%	1.115	0.212	19.0%	0.615	0.130	21.2%	0.425	0.034	8.0%
28	0.855	0.081	9.4%	0.953	0.127	13.3%	0.955	0.208	21.7%	1.160	0.181	15.6%	0.870	0.202	23.2%	0.600	0.122	20.4%
29	1.419	0.074	5.2%	1.289	0.063	4.9%	0.359	0.153	42.7%	1.344	0.181	13.5%	0.362	0.094	26.1%	0.394	0.077	19.4%
30	0.785	0.061	7.8%	0.801	0.097	12.1%	0.560	0.116	20.8%	NA	NA	NA	0.496	0.053	10.8%	NA	NA	NA
31	0.983	0.118	12.0%	0.907	0.097	10.7%	0.250	0.112	44.6%	0.587	0.189	32.1%	0.278	0.043	15.6%	0.057	0.012	21.4%
32	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
33	1.158	0.270	23.3%	1.468	0.351	23.9%	0.572	0.075	13.1%	4.110	1.430	34.8%	0.299	0.055	18.3%	0.349	0.064	18.4%
34	0.328	0.083	25.4%	0.523	0.119	22.9%	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
35	1.043	0.363	34.8%	1.329	0.445	33.5%	0.651	0.265	40.7%	0.804	0.237	29.4%	0.499	0.212	42.5%	0.420	0.141	33.7%
CV_{rép} moyen hors aberrant			18.1%			19.9%			20.9%			19.0%			20.5%			20.2%

ANNEXE 7

**Suivi de la stabilité des Chlorophénols dans les
différents matériaux d'essai**

ANNEXE 8

CHLOROPHENOLS

Matériau d'essai « **Solution reconstituée de concentration connue** » : tableau **Moyenne et écart-type de répétabilité des laboratoires** et Courbes de répartition statistique

Coefficient de variation de répétabilité obtenu par chaque participant pour une substance de la matrice Solution reconstituée

N° Labo	3 chlorophenol			4 chloro 3 methvlphenol			2. 4 dichlorophenol			2. 4. 5 trichlorophenol			pentachlorophenol		
	M	Sr	CVrép	M	Sr	CVrép	M	Sr	CVrép	M	Sr	CVrép	M	Sr	CVrép
1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
2	1788304	297145	16.6%	4633563	608982	13.1%	78133	9330	11.9%	14893	1393	9.4%	8397	11418	136.0%
3	2632500	20616	0.8%	5947500	424451	7.1%	142400	2947	2.1%	28275	709	2.5%	5975	96	1.6%
4	1928075	97536	5.1%	13011450	566656	4.4%	91063	520	0.6%	11353	74	0.6%	4961	9	0.2%
5	1807434	93089	5.2%	4294373	520530	12.1%	74247	2655	3.6%	15457	776	5.0%	2800	80	2.9%
6	2637500	194658	7.4%	7995000	557763	7.0%	112250	8995	8.0%	33225	419	1.3%	18113	1179	6.5%
7	3929866	218883	5.6%	6737837	557051	8.3%	61356	3324	5.4%	18447	2722	14.8%	5308	693	13.1%
8	3500000	316228	9.0%	11360000	223756	2.0%	110000	3464	3.1%	24450	661	2.7%	5083	281	5.5%
9	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
11	3804165	18285	0.5%	7703000	54271	0.7%	64150	520	0.8%	15505	78	0.5%	2721	57	2.1%
12	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	4894	54	1.1%
13	2430000	498665	20.5%	7100000	1015480	14.3%	62913	11347	18.0%	25975	4809	18.5%	5793	1007	17.4%
14	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
15	8173	1149	14.1%	14195	1760	12.4%	655	64	9.7%	518	116	22.4%	513	61	11.9%
16	3191750	561110	17.6%	4460750	387537	8.7%	143100	15432	10.8%	24875	2388	9.6%	2700	822	30.4%
17	2343888	81806	3.5%	NA	NA	NA	340151	19477	5.7%	297553	58844	19.8%	772	120	15.5%
18	2825000	226495	8.0%	6300000	572014	9.1%	127050	10841	8.5%	28800	2861	9.9%	6095	354	5.8%
19	1907500	155644	8.2%	NA	NA	NA	97625	2213	2.3%	27650	2959	10.7%	4363	433	9.9%
20	2156	435	20.2%	NA	NA	NA	109	22	20.3%	20	6	28.3%	9	0	3.4%
21	2162219	57601	2.7%	5487356	195344	3.6%	239621	11876	5.0%	149433	3334	2.2%	5889	587	10.0%
22	1182500	163987	13.9%	5273250	844288	16.0%	105750	28324	26.8%	25650	1271	5.0%	NA	NA	NA
23	2824250	100394	3.6%	7996500	232157	2.9%	NA	NA	NA	NA	NA	NA	4912	102	2.1%
24	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
25	2210493	91492	4.1%	6670973	265126	4.0%	100257	3306	3.3%	23585	910	3.9%	5102	214	4.2%
26	2829000	43212	1.5%	7460673	166849	2.2%	146580	1424	1.0%	24604	274	1.1%	7542	72	1.0%
27	2880325	16859	0.6%	12352450	119102	1.0%	114703	3811	3.3%	26095	254	1.0%	5329	248	4.7%
28	1481300	34021	2.3%	4546625	341698	7.5%	86500	7906	9.1%	19650	755	3.8%	5350	500	9.3%
29	2404101	193343	8.0%	5814449	542710	9.3%	116148	14629	12.6%	21550	1105	5.1%	6396	502	7.9%
30	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
31	1258500	36847	2.9%	3977750	147369	3.7%	181500	13000	7.2%	NA	NA	NA	NA	NA	NA
32	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
33	4292000	1526138	35.6%	8969000	942123	10.5%	183360	5648	3.1%	33143	2064	6.2%	6037	488	8.1%
34	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
35	2515325	190871	7.6%	6559450	618607	9.4%	110425	7269	6.6%	19625	1882	9.6%	4625	359	7.8%
CVrép moyen hors aberrant			6.6%			7.4%			6.8%			7.3%			7.2%

ANNEXE 9

CHLOROPHENOLS

Matériau d'essai « **Eau Alimentation** » : tableau **Moyenne et écart-type de répétabilité des laboratoires** et Courbes de répartition statistique

Coefficient de variation de répétabilité obtenu par chaque participant pour chaque substance de la matrice Eau Alimentation

N° Labo	3 chlorophenol			4 chloro 3 methylphenol			2, 4 dichlorophenol			2, 4, 5 trichlorophenol			pentachlorophenol		
	M	Sr	CVrép	M	Sr	CVrép	M	Sr	CVrép	M	Sr	CVrép	M	Sr	CVrép
1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
2	63.56	5.58	8.8%	122.70	22.71	18.5%	2.59	0.33	12.6%	0.83	0.30	36.7%	0.08	0.16	200.0%
3	99.25	1.69	1.7%	198.20	13.87	7.0%	6.51	0.18	2.8%	0.88	0.11	12.3%	0.01	0.00	0.0%
4	63.45	0.75	1.2%	319.41	13.45	4.2%	4.25	0.03	0.7%	0.87	0.05	5.4%	0.07	0.00	5.6%
5	23.09	4.53	19.6%	28.93	3.13	10.8%	2.33	0.50	21.3%	0.62	0.08	13.4%	0.14	0.02	10.8%
6	82.91	8.07	9.7%	301.00	21.59	7.2%	3.91	0.43	10.9%	1.24	0.16	12.9%	NA	NA	NA
7	106.00	29.70	28.0%	266.80	65.59	24.6%	2.73	0.61	22.4%	0.84	0.23	27.7%	0.26	0.01	3.0%
8	10.73	7.82	73.0%	269.75	54.06	20.0%	7.28	4.93	67.7%	2.39	1.40	58.8%	1.91	0.54	28.4%
9	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
11	113.92	1.98	1.7%	287.57	17.88	6.2%	3.28	0.05	1.7%	0.48	0.01	2.7%	0.05	0.01	12.8%
12	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0.45	0.16	36.1%
13	129.75	25.16	19.4%	335.50	72.62	21.6%	3.38	0.61	18.1%	1.30	0.54	41.6%	0.50	0.00	0.0%
14	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
15	94.18	7.49	8.0%	185.35	18.44	9.9%	2.06	0.10	5.0%	0.68	0.03	4.6%	0.13	0.00	2.7%
16	200.00	0.00	0.0%	200.00	0.00	0.0%	50.00	0.00	0.0%	10.00	0.00	0.0%	1.00	0.00	0.0%
17	39.06	4.60	11.8%	NA	NA	NA	0.57	0.08	13.9%	2.08	0.32	15.3%	1.47	0.99	67.3%
18	58.29	7.22	12.4%	125.85	13.48	10.7%	3.20	0.51	16.1%	0.52	0.10	18.8%	0.05	0.01	17.3%
19	3.30	0.29	8.9%	NA	NA	NA	3.00	0.32	10.5%	0.35	0.05	15.8%	0.13	0.02	15.3%
20	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
21	126.59	1.47	1.2%	295.29	21.80	7.4%	10.07	0.66	6.6%	7.65	1.06	13.8%	0.20	0.00	2.0%
22	52.35	6.11	11.7%	224.00	41.98	18.7%	2.89	0.91	31.6%	0.60	0.28	47.1%	1.00	0.00	0.0%
23	84.67	3.01	3.6%	125.20	2.72	2.2%	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
24	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
25	0.28	0.14	49.8%	0.74	0.05	7.1%	3.32	1.24	37.2%	0.87	0.19	22.3%	0.23	0.04	16.6%
26	107.75	3.69	3.4%	269.75	9.00	3.3%	4.86	0.19	3.8%	0.83	0.02	2.1%	0.18	0.00	1.5%
27	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
28	41.55	5.01	12.1%	144.45	9.83	6.8%	1.94	0.24	12.3%	0.63	0.06	9.5%	0.25	0.02	7.8%
29	124.69	25.85	20.7%	223.69	18.43	8.2%	4.96	0.91	18.4%	0.97	0.07	7.3%	0.37	0.01	4.0%
30	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
31	357.50	23.95	6.7%	726.50	87.00	12.0%	48.75	3.76	7.7%	NA	NA	NA	NA	NA	NA
32	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
33	145.25	9.27	6.4%	405.55	22.84	5.6%	8.00	0.57	7.2%	1.33	0.08	5.9%	0.31	0.07	22.5%
34	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
35	100.25	4.75	4.7%	248.29	12.19	4.9%	4.70	0.10	2.1%	0.68	0.07	9.5%	0.19	0.01	7.2%
CVrép moyen hors aberrant	12.5%			7.1%			11.5%			14.9%			5.6%		

ANNEXE 10

CHLOROPHENOLS

Matériau d'essai « **Eau Résiduaire** » : tableau **Moyenne et écart-type de répétabilité des laboratoires** et Courbes de répartition statistique

Coefficient de variation de répétabilité obtenu par chaque participant pour chaque substance de la matrice Eau résiduaire

N° Labo	3 chlorophenol			4 chloro 3 methylphenol			2, 4 dichlorophenol			2, 4, 5 trichlorophenol			pentachlorophenol		
	M	Sr	CVrép	M	Sr	CVrép	M	Sr	CVrép	M	Sr	CVrép	M	Sr	CVrép
1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
2	8.54	2.30	27.0%	111.56	14.95	13.4%	5.82	0.66	11.3%	1.20	0.12	9.7%	0.21	0.15	68.3%
3	27.95	3.46	12.4%	182.10	12.63	6.9%	12.02	0.95	7.9%	2.23	0.08	3.8%	0.42	0.04	10.7%
4	17.37	1.18	6.8%	339.29	26.39	7.8%	8.94	0.20	2.3%	2.04	0.31	15.1%	0.45	0.17	37.0%
5	8.08	0.54	6.7%	30.35	2.69	8.9%	3.48	0.72	20.6%	1.07	0.05	4.8%	0.33	0.02	5.4%
6	284.00	22.99	8.1%	11.61	4.59	39.5%	5.21	0.96	18.4%	1.56	0.20	12.6%	0.31	0.23	73.5%
7	3.29	0.23	6.9%	190.82	15.01	7.9%	4.37	0.22	5.1%	1.29	0.01	0.7%	0.37	0.03	9.1%
8	3.24	1.06	32.8%	105.75	4.35	4.1%	4.32	0.40	9.4%	2.67	0.05	1.7%	2.02	0.17	8.3%
9	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
11	36.73	3.31	9.0%	388.63	17.53	4.5%	4.85	0.07	1.5%	1.38	0.04	3.2%	0.08	0.01	7.2%
12	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
13	15.88	0.25	1.6%	255.25	10.69	4.2%	5.30	0.37	6.9%	2.00	0.25	12.6%	0.64	0.17	26.7%
14	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
15	5.03	1.83	36.4%	154.40	19.76	12.8%	3.67	0.06	1.7%	1.47	0.02	1.4%	0.08	0.01	7.3%
16	200.00	0.00	0.0%	200.00	0.00	0.0%	50.00	0.00	0.0%	10.00	0.00	0.0%	1.00	0.00	0.0%
17	10.95	3.20	29.3%	NA	NA	NA	6.24	2.36	37.8%	9.15	2.51	27.4%	9.05	0.48	5.3%
18	15.35	9.50	61.9%	130.90	14.51	11.1%	6.33	0.09	1.4%	1.14	0.19	16.5%	0.08	0.04	45.4%
19	4.86	0.23	4.7%	NA	NA	NA	4.66	0.07	1.5%	1.22	0.16	12.7%	0.36	0.04	10.6%
20	2.74	2.28	83.3%	NA	NA	NA	4.76	1.89	39.8%	0.90	0.37	41.5%	0.74	0.21	28.0%
21	41.83	4.58	11.0%	293.03	32.92	11.2%	18.97	1.07	5.6%	17.03	1.67	9.8%	0.52	0.03	5.6%
22	10.45	4.56	43.7%	243.50	54.19	22.3%	7.70	0.96	12.5%	1.90	0.26	13.6%	1.00	0.00	0.0%
23	41.19	2.36	5.7%	156.07	7.63	4.9%	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
24	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
25	0.83	0.10	11.5%	7.99	1.26	15.8%	7.59	0.52	6.8%	3.07	0.73	23.7%	0.18	0.05	27.6%
26	13.10	2.73	20.8%	252.00	5.35	2.1%	11.70	0.29	2.5%	1.93	0.01	0.7%	0.73	0.00	0.4%
27	8.91	2.08	23.3%	209.19	32.07	15.3%	1.01	0.77	76.1%	0.53	0.05	10.3%	0.24	0.01	5.9%
28	10.74	1.48	13.7%	115.95	16.60	14.3%	2.48	0.57	22.9%	1.34	0.12	9.2%	0.75	0.22	28.6%
29	9.05	3.95	43.7%	171.50	21.68	12.6%	8.91	0.28	3.1%	1.64	0.12	7.2%	0.51	0.01	2.4%
30	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
31	32.23	4.17	13.0%	542.25	70.79	13.1%	111.70	20.05	17.9%	NA	NA	NA	NA	NA	NA
32	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
33	8.39	0.99	11.9%	234.73	27.81	11.8%	14.82	0.57	3.8%	2.57	0.25	9.7%	0.43	0.08	19.5%
34	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
35	32.11	8.77	27.3%	372.28	102.02	27.4%	11.64	0.37	3.1%	1.59	0.05	3.3%	0.37	0.01	2.7%
CVrép moyen hors aberrant	20.7%			10.5%			10.7%			9.5%			19.2%		

ANNEXE 11

Z-SCORES - Pesticides

Z - scores pour le matériau d'essai « Solution reconstituée de concentration connue » - Pesticides

Z-scores										
N° Labo	Alachlore	alpha Endosulfan	alpha Hexachlorocyclohexane	gamma Hexachlorocyclohexane	Atrazine	Simazine	Trifluraline	Chlorfenvinphos	Chlorpyrifos ethyl	Chlorpyrifos méthyl
1	NA	-1.60	-1.84	-1.83	1.83	5.99 EC	0.94	NA	NA	NA
2	0.36	0.01	0.00	-0.05	0.41 IC	1.57	-0.07 IC	0.21 EC	0.51	NA
3	30.72 EC	24.67 EC	28.14 EC	29.50 EC	56.46 EC	29.30 EC	17.71 EC	26.90 EC	29.37 EC	29.53 EC
4	-1.13	-0.97	-0.20	-0.57	-0.96	-1.85	-1.46	-0.58	-1.01	-0.64
5	-0.59	-0.28	-0.40	-0.56	-2.36	-2.18	-1.50	-1.39	-1.16	-0.86
6	0.25	0.47	0.50	0.72	0.10	0.22	-0.06	-0.37	0.39	NA
7	NA	1.56	0.58	0.27	-0.50	-0.61	1.40	-0.09	-0.42	0.09
8	0.44	0.74	0.61	0.15	1.17	10.93 EG	0.06	0.02	0.08	0.83
9	-2.86 IG	-2.77 IG	-3.03 IG	-3.10 IG	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10	NA	-0.02 IC	0.48 IC	0.27	-1.06	-1.43	0.01 EC	-0.83	-0.61	-0.42
11	NA	2.73	13.66 EG	14.20 EG	0.10	-0.04	0.66	0.18	NA	NA
12	-0.32	0.54	NA	1.13	-1.31	-1.03	-0.75	2.03	1.07	NA
13	0.61	-0.11 EC	1.06 EC	0.67 EC	-0.15	0.85	-1.00	-0.07	-0.42	0.12
14	0.15	-0.23	0.71	1.18	0.15	0.83	NA	NA	NA	NA
15	-0.32	-0.09	-0.26	0.05	0.25	0.37	0.13	0.05 EC	-0.38	-0.38
16	-2.37	-0.33	-0.16	-0.09	-0.91	0.37 IC	-0.36	-0.17	-0.31	-0.05
17	1.42	-0.16	0.87	0.36	-0.24	0.24	-0.37	1.28	1.56	2.29 EC
18	0.46	-0.26	0.02	-0.02	0.13	-0.01	-0.23	-0.08	-0.11	0.37
19	-0.41	0.71	1.67	1.61	NA	NA	1.41	NA	NA	NA
20	2.03	1.82	2.21	1.97	NA	NA	2.21	NA	2.50	2.17
21	NA	0.16	0.52	0.43	-0.90	-0.94	1.03	2.07	0.87 IC	1.47 EC
22	0.16	0.52	-0.09	-0.24	-0.54	-1.97	-0.35	-0.05	-0.26	0.20
23	0.94	0.31	0.75	0.77	0.52	1.17	-0.23	NA	NA	NA
24	0.60	-0.40	-0.49	0.07	0.25	0.72	0.18	0.22	-0.12	0.53
25	-0.28	-0.33	-0.45	-0.74	-0.16	0.10	-1.65	-2.01	-2.51	-1.93
26	0.31	-0.28	-0.10	-0.37	0.00	0.13	0.03	0.25	0.69	NA
27	0.47	0.38	0.59	0.54	1.19	0.93	-0.08	0.56	NA	NA
28	-0.20	-0.22	0.10	-0.08	-0.29	-0.19	-0.18	0.16	0.02	0.63
29	-0.21	-0.07	-0.53	-0.57	0.71	0.76	-0.87	0.69	0.78	1.13
30	0.18	-0.35	-0.29	-0.34	0.32	1.13	0.04	NA	0.12	NA
31	0.51	-1.23	-1.35	-1.48	0.00	0.58	-0.90	-1.66	-1.01	-1.81
32	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
33	7.83 EG	0.67 EC	0.15 EC	0.90 IC	3.09 IG	5.76 EG	2.40	39.05 EC	2.05 EC	4.29 EC
34	NA	NA	NA	NA	-0.30	-0.24	NA	NA	NA	NA
35	-0.21	-0.36	-0.42	-0.39	-0.56	0.50	-0.44	-0.17	-0.29	0.03

Z - scores pour le matériau d'essai : « Eau Alimentation » - Pesticides

Z-scores				
N° Labo	Alachlore	alpha Endosulfan	alpha Hexachlorocyclohexane	gamma Hexachlorocyclohexane
1	NA	-3.27 EG	-2.82 IG	-2.67
2	-0.13	-0.04	-0.01	-0.28
3	49.17 EC	56.31 EC	51.69 EC	44.89 EC
4	0.16	-0.72	0.38	-0.02
5	-0.64	-0.86	-1.38	-1.23
6	1.29	1.63 IC	1.05	1.17
7	NA	2.01	0.32	-0.29
8	1.39	4.03 EC	3.01 EC	1.05 EC
9	-1.96	1.71 EC	2.51 EC	1.70 EC
10	NA	0.88	1.76	0.89
11	NA	9.70 EG	22.08 EG	15.75 EG
12	1.36	7.25 EG	NA	12.20 EG
13	-0.57	-0.37	1.77	0.81
14	0.34	0.29	-0.37	1.01
15	-0.45	-0.99	-1.13	-0.04
16	-2.45	0.26	-0.40	-0.07
17	1.93	-0.39	1.24	1.13
18	-0.29	-0.57	-0.62	-1.18
19	-0.52	0.46	1.55	0.95
20	0.03	0.42	-0.30	-0.17
21	NA	-0.26	-0.49	-0.37
22	-0.03	0.77	-0.09	-0.16
23	1.77	0.65	-0.48	-0.68
24	0.35	0.02	0.49	0.19
25	-0.34	-0.14	0.19	-0.33
26	-0.26	0.31	0.47	-0.04
27	-0.62	1.21	-1.10	-0.93
28	-0.18	0.08	0.21	0.19
29	-0.03	0.82	0.59	0.36
30	0.60	0.44	0.32	2.86 IG
31	-0.17	-1.55	-0.30	-0.35
32	NA	NA	NA	NA
33	4.16 EG	1.00	0.05	0.05
34	NA	NA	NA	NA
35	-0.56	-0.45	-0.89	-0.80

Z – scores pour le matériau d’essai : « Eau résiduaire» - Pesticides

Z-scores						
N° Labo	Atrazine	Simazine	Trifluraline	Chlorfenvinphos	Chlorpyriphos ethyl	Chlorpyriphos méthyl
1	2.43	2.70	0.92	NA	NA	NA
2	0.04	-0.06	1.15	-0.42	1.83	NA
3	37.46 EC	9.09 EC	30.97 EC	19.02 EC	50.78 EC	36.33 EC
4	-0.18	-0.04	-0.83	1.25	-1.05	-0.95
5	-0.08	0.11	-0.68	1.01	NA	-0.37
6	1.37	0.85	-0.62	0.29 EC	-0.44	NA
7	-1.12	-1.38	-0.23	-0.98	-0.70	0.51
8	-0.53	1.45	0.58	-0.70	0.15	0.32
9	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10	-1.93	-1.83	-0.56	-1.57	-1.37	-1.62
11	1.97	2.10	1.70	2.58	NA	NA
12	0.63	0.04	0.90 EC	1.46	0.68	NA
13	-1.31	-1.22	-1.16	-0.79	-0.94	-0.98
14	0.56	0.49	NA	NA	NA	NA
15	0.39	0.05	-0.17	0.33	-0.08	0.49
16	0.38	0.48	0.02	-0.43	0.90	0.41
17	0.41	-0.02	-0.93	0.24	-0.59	0.24
18	<u>1.13 IC</u>	0.60	0.67 EC	0.65 EC	1.27 EC	0.90 EC
19	NA	NA	-1.01	NA	NA	NA
20	-1.45	-1.21	-1.00	NA	-0.99	-1.17
21	-0.43	-0.36	1.74	NA	2.35	1.68
22	-0.73	-0.45	0.01	-0.31	0.15	0.31
23	0.34	<u>0.56 IC</u>	2.50	NA	NA	NA
24	0.16	-0.18	-0.21	0.77	-0.52	-0.18
25	-1.42	-1.59	-1.33	-1.35	-1.32	-1.43
26	-0.39	-0.52	-1.14	-0.31	-0.24	NA
27	-0.25	-0.52	0.54	0.02	0.82	0.77
28	-0.19	-0.18	1.30	0.09	1.85	1.84
29	1.11	0.49	-0.47	0.37	-0.20	0.57
30	-0.35	-0.48	0.12	NA	0.34	NA
31	0.10	-0.27	-0.79	-0.78	-0.53	-1.49
32	NA	NA	NA	NA	NA	NA
33	0.51	0.85	0.16	4.57 EC	-0.45	0.30
34	-1.41	-1.03	NA	NA	NA	NA
35	0.24	0.57	<u>0.40 IC</u>	-0.45	0.35	0.74

ANNEXE 12

Z-SCORES - Chlorophénols

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

N° Labo	Z-scores				
	3 chlorophenol	4 chloro 3 methylphenol	2, 4 dichlorophenol	2, 4, 5 trichlorophenol	pentachlorophenol
1	NA	NA	NA	NA	NA
2	-0.42	-0.73	-0.52	-0.66	1.98 EC
3	0.42	-0.27	0.66	0.83	0.77
4	-0.28	2.19	-0.28	-1.06	0.27
5	-0.40	-0.85	-0.59	-0.60	-0.81
6	0.43	0.44	0.11	1.38	6.83 EC
7	1.72	0.00	-0.83	-0.27	0.44
8	1.29 IC	1.62	0.07	0.40	0.33
9	NA	NA	NA	NA	NA
10	NA	NA	NA	NA	NA
11	1.59	0.34	-0.77	-0.59	-0.85
12	NA	NA	NA	NA	0.23
13	0.22 EC	0.13	-0.80	0.57 EC	0.68 EC
14	NA	NA	NA	NA	NA
15	-2.20	-2.34	-1.94	-2.26	-1.95
16	0.98 EC	-0.79	0.68	0.45	-0.86 IC
17	0.13	NA	4.30 IC	30.84 EC	-1.82
18	0.61	-0.15	0.38	0.89	0.83
19	-0.30	NA	-0.16	0.76	-0.03
20	-2.21	NA	-1.95	-2.32	-2.20
21	-0.05	-0.43	2.45	14.33 EG	0.73
22	-1.03	-0.51	-0.01 EC	0.54	NA
23	0.61	0.44	NA	NA	0.24
24	NA	NA	NA	NA	NA
25	0.00	-0.02	-0.11	0.31	0.34
26	0.62	0.26	0.74	0.42	1.55
27	0.67	1.96	0.16	0.59	0.45
28	-0.73	-0.76	-0.36	-0.13	0.46
29	0.19	-0.32	0.18	0.08	0.98
30	NA	NA	NA	NA	NA
31	-0.95	-0.96	1.38	NA	NA
32	NA	NA	NA	NA	NA
33	2.08 EC	0.78	1.42	1.37	0.80
34	NA	NA	NA	NA	NA
35	0.30	-0.06	0.08	-0.13	0.10

Z - score pour le matériau d'essai « Eau Alimentation » - Chlorophénols

Z-scores					
N° Labo	3 chlorophenol	4 chloro 3 methylphenol	2, 4 dichlorophenol	2, 4, 5 trichlorophenol	pentachlorophenol
1	NA	NA	NA	NA	NA
2	-0.24	-0.77	-0.61	0.20	-0.66 EC
3	0.47	-0.06	1.13	0.39	-0.89
4	-0.24	1.08	0.13	0.36	-0.71
5	-1.04	-1.66	-0.72	-0.61	-0.45
6	0.15	0.91	-0.02	1.83	NA
7	0.60 EC	0.58 EC	-0.54	0.26	-0.08
8	-1.28	0.61 EC	1.47 EC	6.36 EC	5.29 EC
9	NA	NA	NA	NA	NA
10	NA	NA	NA	NA	NA
11	0.76	0.78	-0.30	-1.19	-0.77
12	NA	NA	NA	NA	0.54 EC
13	1.07 EC	1.23 EC	-0.26	2.07 EC	0.71
14	NA	NA	NA	NA	NA
15	0.37	-0.18	-0.84	-0.37	-0.49
16	2.46	-0.05	20.45 EG	36.43 EG	2.34
17	-0.72	NA	-1.51	5.14 EG	3.86 EC
18	-0.34	-0.74	-0.33	-1.01	-0.76
19	-1.43	NA	-0.43	-1.71	-0.51
20	NA	NA	NA	NA	NA
21	1.01	0.85	2.72 IG	27.17 EC	-0.28
22	-0.46	0.18 EC	-0.48	-0.70	2.34
23	0.18	-0.75	NA	NA	NA
24	NA	NA	NA	NA	NA
25	-1.49	-1.92	-0.28 EC	0.37	-0.18 EC
26	0.64	0.61	0.40	0.20	-0.32
27	NA	NA	NA	NA	NA
28	-0.67	-0.57	-0.90	-0.58	-0.12
29	0.97 EC	0.18	0.44	0.75	0.28
30	NA	NA	NA	NA	NA
31	5.58 EC	4.92 EC	19.89 EC	NA	NA
32	NA	NA	NA	NA	NA
33	1.38	1.89	1.79	2.16	0.09 EC
34	NA	NA	NA	NA	NA
35	0.49	0.41	0.33	-0.37	-0.29

Z - score pour le matériau d'essai « Eau Résiduaire » - Chlorophénols

Z-scores					
N° Labo	3 chlorophenol	4 chloro 3 methylphenol	2, 4 dichlorophenol	2,4,5 trichlorophenol	pentachlorophenol
1	NA	NA	NA	NA	NA
2	-0.47	-0.65	-0.34	-0.70	-0.85
3	1.04	0.05	1.06	1.18	-0.11
4	0.22	1.60	0.37	0.85	0.00
5	-0.51	-1.45	-0.87	-0.94	-0.41
6	21.05 EC	-1.63	-0.48	-0.04	-0.50
7	-0.88	0.14	-0.67	-0.53	-0.27
8	-0.89	-0.70	-0.68	1.98	5.79 EG
9	NA	NA	NA	NA	NA
10	NA	NA	NA	NA	NA
11	1.73	2.09	-0.56	-0.37	-1.35
12	NA	NA	NA	NA	NA
13	0.10	0.77	-0.46	0.76	0.71
14	NA	NA	NA	NA	NA
15	-0.75	-0.22	-0.83	-0.21	-1.35
16	14.49 EG	0.23	9.65 EG	15.40 EG	2.04
17	-0.29	NA	-0.25 EC	13.84 EC	31.72 EC
18	0.06 EC	-0.46	-0.23	-0.80	-1.35
19	-0.76	NA	-0.60	-0.67	-0.32
20	-0.93	NA	-0.58 EC	<u>-1.25 IC</u>	1.10
21	2.13	1.14	2.63 IG	28.25 EC	0.27
22	-0.32	0.66 EC	0.09	0.58	2.04
23	2.08	-0.21	NA	NA	NA
24	NA	NA	NA	NA	NA
25	-1.08	-1.67	0.06	2.72 EC	-0.99
26	-0.12	0.74	0.99	0.64	1.04
27	-0.45	0.32	-1.43	-1.92	-0.76
28	-0.30	-0.60	-1.09	-0.45	1.13
29	-0.43	-0.05	0.36	0.10	0.25
30	NA	NA	NA	NA	NA
31	1.38	3.60 EC	23.59 EC	NA	NA
32	NA	NA	NA	NA	NA
33	-0.49	0.57	1.70	1.81	-0.05
34	NA	NA	NA	NA	NA
35	1.37 EC	1.93 EC	0.98	0.01	-0.29

LISTE DE DIFFUSION

Nom	Adresse/Service	Nb
LC	Dossier maître	1
AMo	CHEN	1
RNg	CHEN	1
MSr	CHEN	1
Pole ORGA	CHEN	1
N.Ha	CHEN	1
BLe	DRCG + 3 exemplaire de réserve BLPE	5
Participants	1 par participant	35
DE	G.Golaszewski / C. Jourdan / P. Berteaud / Lecomte	4
DPPR	P. Lucas / C.Bordier	2
DOCT		1

TOTAL **53****PERSONNES AYANT PARTICIPE A L'ETUDE**

Travail	Nom	Qualité	Date	Visa
Rédacteur	B. LEPOT			
Responsable d'affaire				
Relecteur	R. NGUYEN			
Vérificateur	M.P.STRUB			
Approbateur	A.MORIN			

Fin du Complément non destiné au client