



(ID Modèle = 454913)

Ineris - 227050 - 2802757 - v1.0

30/06/2024

Synthèse des résultats et enseignements des comparaisons interlaboratoires relatives au mesurage de métaux et de HAP sur des prélèvements surfaciques par lingettes

Note de synthèse

PRÉAMBULE

Le présent document a été réalisé au titre de la mission d'appui aux pouvoirs publics confiée à l'Ineris, en vertu des dispositions de l'article R131-36 du Code de l'environnement.

La responsabilité de l'Ineris ne peut pas être engagée, directement ou indirectement, du fait d'inexactitudes, d'omissions ou d'erreurs ou tous faits équivalents relatifs aux informations utilisées.

L'exactitude de ce document doit être appréciée en fonction des connaissances disponibles et objectives et, le cas échéant, de la réglementation en vigueur à la date d'établissement du document. Par conséquent, l'Ineris ne peut pas être tenu responsable en raison de l'évolution de ces éléments postérieurement à cette date. La mission ne comporte aucune obligation pour l'Ineris d'actualiser ce document après cette date.

Au vu de ses missions qui lui incombent, l'Ineris, n'est pas décideur. Les avis, recommandations, préconisations ou équivalents qui seraient proposés par l'Ineris dans le cadre des missions qui lui sont confiées, ont uniquement pour objectif de conseiller le décideur dans sa prise de décision. Par conséquent, la responsabilité de l'Ineris ne peut pas se substituer à celle du décideur qui est donc notamment seul responsable des interprétations qu'il pourrait réaliser sur la base de ce document. Tout destinataire du document utilisera les résultats qui y sont inclus intégralement ou sinon de manière objective. L'utilisation du document sous forme d'extraits ou de notes de synthèse s'effectuera également sous la seule et entière responsabilité de ce destinataire. Il en est de même pour toute autre modification qui y serait apportée. L'Ineris dégage également toute responsabilité pour chaque utilisation du document en dehors de l'objet de la mission.

Nom de la Direction en charge du rapport : Direction Milieux et Impacts sur le Vivant

Rédaction : BIAUDET Hugues – BAILLEUL Sylvain – BLANQUET Jean-Pierre

Vérification : LEPOT Bénédicte – QUERON Jessica

Approbation : Document approuvé le 08/08/2024 par BOUDET CELINE

Liste des personnes ayant participé à l'étude : FUVEL Faustina, BLANQUET Jean-Pierre, EL-MASRI Ahmad, BAILLEUL Sylvain

Table des matières

1	Contexte et objectifs	5
2	Organisation de la comparaison interlaboratoire et objectifs.....	5
3	Résultats et enseignements des mesurages de métaux.....	6
4	Résultats et enseignements des mesurages de HAP	9
5	Conclusion.....	12
	Annexe 1 : Résultats, scores et biais pour la lingette destinée à l'analyse des métaux	13
	Annexe 2 : Résultats, scores et biais pour la lingette destinée à l'analyse des HAP	14
	Annexe 3 : Description des contrôles et des algorithmes.....	15

Résumé

Des lingettes sont communément utilisées pour réaliser des prélèvements surfaciques de suies visibles afin d'identifier les substances émises lors d'un incendie (métaux, HAP, dioxines...). Dans le cadre des travaux organisés pour le Réseau des Intervenants en situation Post-Accidentelle (RIPA), l'Ineris a organisé fin 2023 une première comparaison interlaboratoire portant sur le mesurage de métaux et de HAP sur des lingettes utilisées pour des prélèvements surfaciques. Cette comparaison interlaboratoire (CIL) est, à notre connaissance, la première CIL organisée sur des lingettes utilisées pour des prélèvements surfaciques.

Les lingettes ont été dopées par des poussières contenant des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et des métaux. Seul le lithium a été dopé à l'aide d'une solution liquide, car il était absent des poussières utilisées.

Pour l'analyse des métaux, huit laboratoires ont participé à ces essais en mettant en œuvre leur propre méthode analytique. Malgré la grande diversité des méthodes utilisées (choix des acides pour la minéralisation, conditions de minéralisation, méthodes d'analyse), les résultats sont globalement satisfaisants et peu dispersés entre les laboratoires à l'exception des résultats pour le titane qui nécessite une minéralisation avec de l'acide fluorhydrique pour une extraction optimale.

Pour l'analyse des HAP, sept laboratoires ont participé à ces essais en mettant en œuvre leur propre méthode analytique. Une grande diversité de méthodes a été utilisée (choix des solvants d'extraction, méthodes d'extraction, méthodes d'analyse). Les résultats sont dispersés, jusqu'à un facteur 10 entre laboratoires, selon la méthode d'extraction mise en œuvre. La méthode d'extraction la moins efficace apparaît être la méthode d'agitation avec l'hexane (un seul laboratoire). La méthode d'extraction ASE (Extraction Accélérée par Solvant) est la plus extractive. Les méthodes d'extraction par ultrasons, quel que soit le solvant ou mélange de solvants utilisé, ainsi que la méthode d'extraction par micro-ondes donnent des résultats satisfaisants.

L'analyse des métaux et des HAP dans les prélèvements surfaciques a pour objet d'identifier une éventuelle signature chimique de l'incendie, c'est-à-dire de déterminer les substances émises lors de l'incendie et d'orienter le programme analytique sur les autres matrices environnementales de transfert ou d'exposition. L'objectif premier étant d'identifier les substances et de pouvoir obtenir un profil d'abondance relative des différents composés, les enjeux de justesse ne sont donc pas aussi prégnants que pour les autres matrices. Il est nécessaire néanmoins de garder à l'esprit qu'en l'absence de minéralisation à l'acide fluorhydrique, les résultats d'analyse de titane seront sous-estimés et que la méthode d'agitation à l'hexane est à éviter pour les HAP car elle conduit à un biais négatif trop significatif et peut être avantageusement remplacée par des méthodes d'extraction aux ultrasons avec des solvants adaptés.

Pour citer ce document, utilisez le lien ci-après :

Institut national de l'environnement industriel et des risques, , Verneuil-en-Halatte : Ineris - 227050 2802757 - v1.008/08/2024.

Mots-clés :

Prélèvements surfaciques, lingettes, suies visibles, signature chimique, CIL, métaux, HAP

1 Contexte et objectifs

L'incendie de Lubrizol / Normandie Logistique a notamment mis en évidence la nécessité d'avoir un protocole harmonisé pour le prélèvement des retombées atmosphériques visibles sur les surfaces. La mise en œuvre des prélèvements surfaciques de dépôts atmosphériques vise à identifier une éventuelle signature chimique de l'incendie, c'est-à-dire à déterminer les substances émises lors de l'incendie et à orienter le programme analytique sur les autres matrices environnementales de transfert ou d'exposition.

Dans le cadre de l'animation du Réseau des Intervenants en situation Post-Accidentelle (RIPA), l'Ineris a proposé un protocole harmonisé de prélèvements de suies visibles sur les surfaces en cas d'accident technologique basé sur la méthode ASTM D6966 relative aux prélèvements surfaciques par essuyage pour les métaux ⁽¹⁾. Les travaux réalisés dans le cadre du réseau RIPA ont également porté sur le choix des lingettes à utiliser pour la réalisation des prélèvements surfaciques ⁽²⁾.

C'est dans la continuité de ces travaux que l'Ineris a réalisé fin 2023 une comparaison interlaboratoire portant sur le mesurage de métaux et des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans des lingettes utilisées pour des prélèvements surfaciques. L'objectif du présent document est donc de présenter les résultats et de tirer les enseignements de ces comparaisons interlaboratoires.

2 Organisation de la comparaison interlaboratoire et objectifs

Cette comparaison interlaboratoire (CIL) est, à notre connaissance, la première CIL organisée sur des lingettes utilisées pour des prélèvements surfaciques. Elle a été organisée fin 2023 et était destinée aux laboratoires français membres du réseau RIPA. Elle était également ouverte à des laboratoires intéressés membres du réseau RNLB2P (Biotox-Piratox-Piratome) et aux SDIS (Services Départementaux d'Incendie et de Secours).

Cet exercice a porté sur une liste de 16 HAP et 17 métaux susceptibles d'être recherchés dans des suies visibles lors d'un incendie. Il avait un triple objectif :

- réaliser une photographie initiale des compétences analytiques actuelles concernant l'analyse de ces substances prélevées par lingettes lors de prélèvements surfaciques,
- évaluer la comparabilité des résultats analytiques obtenus par les laboratoires effectuant cette analyse,
- faire monter en compétence les laboratoires membres du réseau RIPA sur cette matrice.

Les objets d'essai étaient des lingettes Ghost Wipes qui ont été envoyées aux laboratoires participants le 10 octobre 2023 :

- deux lingettes ensachées et non dopées (une pour l'analyse du blanc métaux et l'autre pour l'analyse du blanc HAP) ;
- une lingette pour l'analyse des métaux sur laquelle avait été déposée une poussière contenant des métaux (préalablement analysée pour 10 des 17 métaux dans le cadre d'une autre comparaison interlaboratoire) et dopée avec une solution de lithium (absent de la poussière), conditionnée dans un flacon en verre ;
- une lingette pour l'analyse des HAP sur laquelle avait été déposée une poussière contenant des HAP (préalablement analysée dans le cadre d'une autre comparaison interlaboratoire), conditionnée dans un flacon en verre.

Les laboratoires avaient jusqu'au 10 novembre 2023 pour remettre leurs résultats. Les résultats ont été exploités selon le traitement statistique décrit en Annexe 3.

Les rapports ont été remis aux laboratoires participants le 14 décembre 2023 pour les métaux et le 22 février 2024 pour les HAP. Une réunion de restitution de ces résultats et d'échanges avec les laboratoires participants s'est tenue le 19 juin 2024.

¹ Annexe 5 du Guide sur la stratégie de prélèvements et d'analyses à réaliser suite à un accident technologique – cas de l'incendie (Ineris - 203529 - 2726120 - v2.0 du 09/02/2023).

² Choix des lingettes à utiliser pour la réalisation de prélèvements surfaciques lors des accidents industriels - Ineris - 206743 - 2758146 - v1.0 du 25/05/2023

3 Résultats et enseignements des mesurages de métaux

Les 17 métaux et métalloïdes objets de cette CIL sont : Aluminium, Arsenic, Baryum, Cadmium, Cobalt, Chrome, Cuivre, Fer, Lithium, Manganèse, Nickel, Phosphore, Plomb, Soufre, Titane, Vanadium, Zinc.

Sur les 9 laboratoires inscrits à cette CIL, 8 ont soumis des résultats, mais pas nécessairement sur l'ensemble des métaux.

Le tableau 1 présente, pour chaque élément, le nombre de laboratoires (effectif) n'ayant pas rendu de résultat quantifié dans les blancs lingettes ainsi que les valeurs des limites de quantification restituées. Les limites de quantification peuvent varier très significativement (jusqu'à un facteur 150 pour le baryum, par exemple).

Tableau 1 : Blancs lingettes : Effectif de laboratoires n'ayant pas rendu de résultat quantifiable et fourchette des limites de quantification restituées par ces laboratoires

Paramètres	Minimum μg	Maximum μg	Effectif
Al	2,5	50	3
As	0,3	2,5	5
Ba	0,3	50	5
Cd	0,1	2,5	7
Co	0,1	2,5	7
Cr	0,3	2,5	6
Cu	0,3	2,5	6
Fe	5	50	2
Li	0,3	5	6
Mn	0,3	2,5	5
Ni	0,3	2,5	7
P	100	100	1
Pb	0,2	2,5	6
S	250	250	1
Ti	1	1	2
V	0,1	2,5	6
Zn	32,9	50	2

Le tableau 2 présente, pour chaque élément, le nombre de laboratoires (effectif) ayant rendu des résultats quantifiés dans les blancs lingettes, la moyenne de ces résultats, l'écart-type en valeur absolue et en valeur relative.

Tableau 2 : Blancs lingettes : Effectif de laboratoires ayant restitué des résultats quantifiés, moyenne de ces résultats, écart type en valeur absolue et en valeur relative

Paramètres	Moyenne µg	Ecart type µg	Ecart type %	Effectif
Al	1,43	0,51	35,49%	4
As	1,23	1,96	159,16%	3
Ba	0,50	Non calculable	Non calculable	1
Cd	/	/	/	0
Co	/	/	/	0
Cr	0,10	Non calculable	Non calculable	1
Cu	0,30	0,14	47,14%	2
Fe	3,04	3,05	100,28%	5
Li	/	/	/	0
Mn	0,20	0,14	70,71%	2
Ni	/	/	/	0
P	17,78	2,14	12,05%	4
Pb	0,80	Non calculable	Non calculable	1
S	110,40	98,00	88,77%	3
Ti	0,53	0,29	54,13%	3
V	0,60	Non calculable	Non calculable	1
Zn	34,56	7,18	20,77%	5

Des teneurs non négligeables en certains métaux ont été quantifiées dans le blanc lingette et notamment en soufre (110 µg/lingette), en zinc (34,6 µg/lingette) et en phosphore (17,8 µg/lingette). Des traces d'aluminium, d'arsenic, de fer et de titane ont également été quantifiées. Les études menées par l'Ineris dans le cadre du réseau RIPA portant sur des mesures de blancs de différents types de lingettes dédiées aux prélèvements surfaciques ont mis en évidence la présence de certains métaux dans toutes les lingettes, quel que soit le fournisseur. Pour cette raison, une mesure préalable en métaux des blancs de lots est indispensable avant l'utilisation de ces lingettes dans les cas de prélèvements surfaciques.

Parmi les laboratoires ayant rendu des résultats, les méthodes de minéralisation, le choix des acides et les méthodes d'analyses diffèrent :

Tableau 3 : Méthodes de minéralisation, acides utilisés et méthodes d'analyses mises en œuvre par les laboratoires

Laboratoire	Méthode de minéralisation	Acide(s) utilisé(s)	Méthode d'analyse
230600	Plaque chauffante	HF / HNO ₃	ICP-MS
230699	Extraction HNO ₃ 69% - 4h à température ambiante	HNO ₃	ICP-MS
230633	Micro-ondes	HF / HNO ₃	ICP-MS
230673	Plaque chauffante	HNO ₃	ICP-MS
230658	Micro-ondes	HCl / HNO ₃	ICP-MS
230616	Extraction HNO ₃ à température ambiante	HNO ₃	ICP-OES
230688	Minéralisation acido-soluble (HCl 1,4 %)	HCl	ICP-MS
230676	Bain de sable	HCl / HNO ₃	ICP-OES

Malgré la diversité des méthodes de minéralisation et des acides utilisés et l'utilisation de 2 techniques analytiques différentes (ICP-OES et ICP-MS), les résultats pour les métaux sont très peu dispersés, proches des valeurs ciblées quand elles sont connues et les méthodes d'analyses bien maîtrisées (cf. annexe 1 pour le détail des résultats, scores de performance et biais).

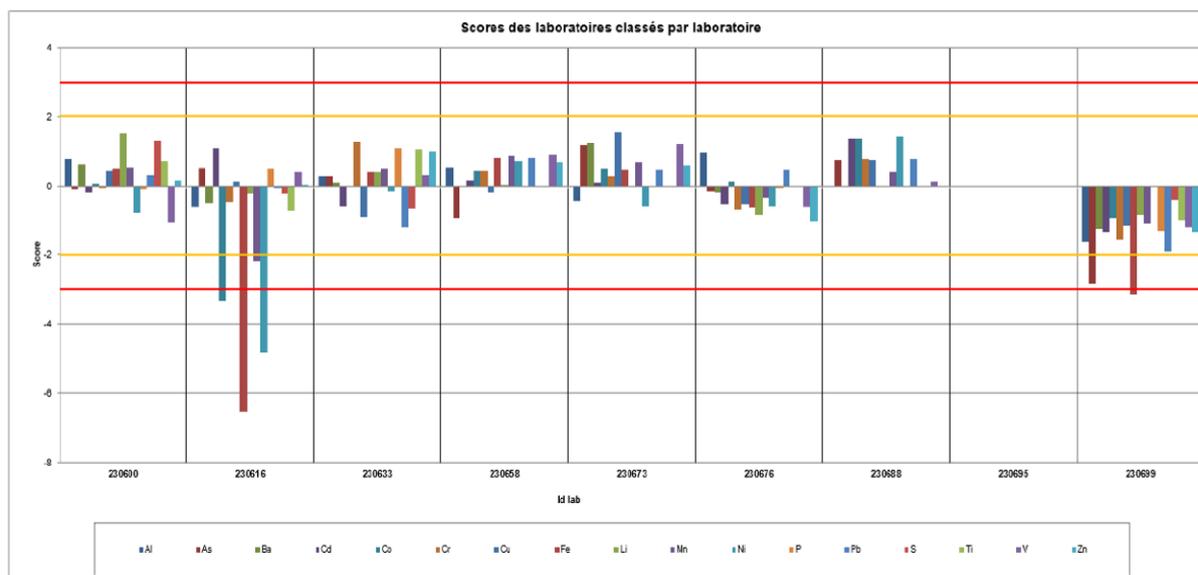
Seuls les résultats pour le titane sont dispersés (écart-type robuste de 69%). Les 2 laboratoires ayant utilisé de l'acide fluorhydrique avec de l'acide nitrique pour la minéralisation ont des teneurs en titane 2 à 5 fois supérieures par rapport aux laboratoires qui ont utilisé de l'acide nitrique seul. Ce résultat est cohérent avec des résultats obtenus dans d'autres comparaisons interlaboratoires menées par l'Ineris et qui montrent que le titane nécessite une minéralisation à l'acide fluorhydrique pour une extraction optimale.

Tableau 4 : Lingette dopée avec des poussières : Teneurs ciblées pour 11 des 17 métaux (pas d'information sur les teneurs pour les 6 autres métaux car ces éléments sont présents dans la poussière mais n'ont pas fait l'objet d'une comparaison interlaboratoire préalable), moyennes et écart-types robustes en valeur absolue et en valeur relative des teneurs en métaux

Paramètres	Teneurs ciblées	x_{pt} µg	σ_{pt} µg	σ_{pt} %
Al	-	618,67	81,66	13,2%
As	14	13,13	1,32	10,1%
Ba	-	17,87	2,17	12,1%
Cd	14	13,09	1,34	10,2%
Co	11,3	10,41	1,60	15,4%
Cr	6	4,07	0,81	19,9%
Cu	14,3	14,06	1,27	9,0%
Fe	-	131,97	18,24	13,8%
Li	145	138,87	20,79	15,0%
Mn	9,1	8,41	1,47	17,5%
Ni	12	10,63	2,08	19,5%
P	-	189,56	39,31	20,7%
Pb	45,1	42,21	3,08	7,3%
S	-	1 044,35	120,13	11,5%
Ti	-	128,16	89,04	69,5%
V	8,8	8,35	1,20	14,3%
Zn	390	387,56	29,35	7,6%

La représentation graphique ci-dessous permet de visualiser les scores de performance, calculés à partir des moyennes robustes et écarts-types robustes, pour chaque laboratoire et pour chaque élément, et de mettre en évidence d'éventuels biais. Au regard de ce graphique, il apparaît que le laboratoire 230616 a des résultats significativement différents de ceux des autres laboratoires pour les paramètres Co, Fe, Mn et Ni avec des biais négatifs. Il en est de même pour le laboratoire 230699 pour les paramètres As et Fe et avec un biais négatif systématique pour tous les métaux. Il est possible que ces biais soient imputables aux méthodes de minéralisation mises en œuvre, mais cette hypothèse est difficile à étayer en raison du nombre réduit de laboratoires et en raison de l'absence de méthode de minéralisation complètement identique (méthodes de minéralisation et acides utilisés identiques).

Graphique 1 : Scores des laboratoires pour l'analyse des métaux dans les lingettes dopées en poussières



A partir de ces résultats (cf. annexe 1 pour le détail des résultats, scores de performance et biais), les constats qui peuvent être faits sont les suivants :

- Malgré la diversité des méthodes de minéralisation, des acides utilisés et l'utilisation de 2 techniques analytiques différentes (cf. tableau 3), les résultats pour les métaux sont très peu dispersés, proches des valeurs ciblées quand elles sont connues et sauf très rares exceptions les méthodes d'analyses sont bien maîtrisées. Les laboratoires peuvent donc continuer à utiliser leurs méthodes pour les mesures de métaux dans les prélèvements surfaciques.
- La seule différence significative de résultats liée aux méthodes mises en œuvre concerne le titane. L'utilisation de l'acide fluorhydrique avec l'acide nitrique permet une extraction optimale du titane, avec des teneurs obtenues de 2 à 5 fois supérieures à celles obtenues par les laboratoires utilisant de l'acide nitrique seul.

4 Résultats et enseignements des mesurages de HAP

Les 16 HAP objets de cette CIL sont : Acénaphène, Acénaphylène, Anthracène, Benzo(a)anthracène, Benzo(a)pyrène, Benzo(b)fluoranthène, Benzo(g,h,i)pérylène, Benzo(k)fluoranthène, Chrysène, Indéno(1,2,3-cd)pyrène, Dibenz(a,h)anthracène, Fluorène, Fluoranthène, Naphtalène, Phénanthrène, Pyrène.

Sur les 9 laboratoires français inscrits à cette CIL, 7 ont soumis des résultats mais pas nécessairement pour tous les HAP.

Aucun laboratoire n'a quantifié de HAP dans les blancs lingettes non dopées (tous les résultats sont inférieurs à la limite de quantification). Les lingettes utilisées sont donc exemptes de HAP et appropriées aux prélèvements surfaciques de ces HAP. Il est néanmoins observé une grande variabilité dans les limites de quantification rendues par les laboratoires avec un facteur compris entre 5 à 137 selon les composés entre les laboratoires ayant la LQ la plus faible et les laboratoires ayant la LQ la plus élevée (tableau 5) :

Tableau 5 : Blancs lingettes : Valeurs minimales et maximales des limites de quantification fournies par les laboratoires, et effectif pour chaque substance

Paramètres	Minimum ng	Maximum ng	Effectif
Acénaphène	1	15	5
Anthracène	1	15	5
Benzo[a]anthracène	1	137	7
Benzo[a]pyrène	1	137	7
Benzo[b]fluoranthène	1	137	7
Benzo[g,h,i]perylène	1	15	6
Benzo[k]fluoranthène	1	137	7
Chrysène	1	137	7
Dibenzo[a,h]anthracène	1	137	7
Fluoranthène	3	17	6
Fluorène	1	15	5
Indéno [1,2,3 - c,d] pyrène	1	15	6
Naphtalène	3	15	5
Phénanthrène	3	15	5
Pyrène	3	15	6
Acénaphthylène	10	333	5

Parmi les laboratoires ayant participé à cette intercomparaison, aucun n'a mis en œuvre la même méthode d'extraction et d'analyse :

Tableau 6 : Méthodes d'extraction, solvants utilisés et méthodes d'analyses mises en œuvre par les laboratoires

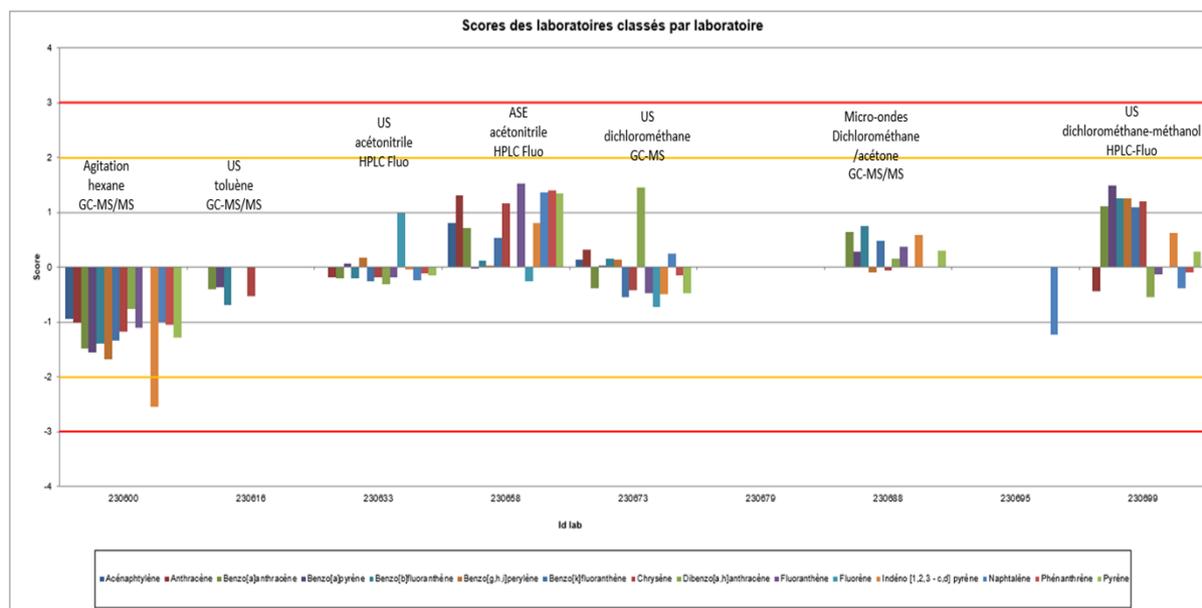
Laboratoire	Méthode d'extraction	Solvant(s) utilisé(s)	Méthode d'analyse
230600	Agitation	Hexane	GC-MS/MS
230699	Ultrasons	Dichlorométhane-Méthanol	HPLC-Fluo
230633	Ultrasons	Acétonitrile	HPLC-Fluo
230673	Ultrasons	Dichlorométhane	GC-MS
230658	Extraction Accélérée par Solvant (ASE)	Acétonitrile	HPLC-Fluo
230616	Ultrasons	Toluène	GC-MS/MS
230688	Micro-ondes	Dichlorométhane-Acétone	GC-MS/MS

L'acénaphène a été exclu de l'exploitation statistique pour l'essai lingette HAP car un seul laboratoire a rendu une valeur significativement différente de la LQ.

Les résultats pour les autres HAP montrent une dispersion importante des résultats, avec pour certains composés un facteur 10 entre les résultats des laboratoires (cf. annexe 2 pour le détail des résultats, scores de performance et biais). Le graphique ci-dessous illustre les scores de performance, calculés à partir des moyennes robustes et écarts-types robustes, pour chaque HAP et chaque laboratoire. Il est

possible que cette dispersion soit imputable à la diversité des méthodes d'extraction mises en œuvre, mais cette hypothèse est difficile à étayer en raison du nombre réduit de laboratoires et en raison de l'absence de méthode d'extraction complètement identique (pour une même méthode d'extraction, par exemple les ultrasons, aucun laboratoire n'a utilisé les mêmes solvants).

Graphique 2 : Scores des laboratoires pour l'analyse des HAP dans les lingettes dopées en poussières



A partir de ces résultats (cf. annexe 2 pour le détail des résultats, scores de performance et biais), les constats qui peuvent être faits sont les suivants :

- La méthode par agitation mécanique avec l'hexane comme solvant donne des résultats significativement inférieurs à ceux des autres laboratoires et à la moyenne robuste (de l'ordre d'un facteur 6). Ce constat repose sur les résultats d'un seul laboratoire et doit donc être pris avec prudence. Néanmoins, la lingette étant imbibée d'une phase aqueuse, l'utilisation de l'hexane comme solvant ne permet sans doute pas une extraction complète des HAP de la lingette avec une simple agitation. Des résultats différents auraient peut-être pu être obtenus avec un autre solvant. Par ailleurs, l'historique de l'Ineris sur l'organisation de comparaisons interlaboratoires relatives à l'analyse des HAP dans des poussières issues de rejets atmosphériques démontre un biais négatif souvent significatif avec la méthode par agitation relativement à des méthodes plus extractives comme les méthodes d'Extraction Accélérée par Solvant (ASE) ou Soxhlet.
- La méthode d'extraction à l'ASE avec l'acétonitrile comme solvant donne des résultats globalement supérieurs aux résultats obtenus avec les autres méthodes d'extraction. Ce constat repose sur les résultats d'un seul laboratoire et doit donc être pris avec prudence. Néanmoins, l'historique de l'Ineris sur l'organisation de comparaisons interlaboratoires relatives à l'analyse des HAP dans des poussières issues de rejets atmosphériques démontre, sans surprise, une meilleure capacité d'extraction avec l'ASE.
- Les méthodes d'extraction aux ultrasons et micro-ondes donnent des résultats globalement similaires, et ceci quel que soit le solvant ou mélange de solvants utilisé. Ces résultats sont intermédiaires entre les résultats plus faibles obtenus par agitation avec l'hexane, et un peu inférieurs à ceux obtenus par extraction ASE avec l'acétonitrile. Les solvants utilisés pour l'extraction aux ultrasons peuvent être le toluène ou le dichlorométhane pour des analyses en GC et l'acétonitrile ou un mélange méthanol-dichlorométhane pour une analyse en LC (ou tout autre solvant qui aura démontré sa capacité à extraire les HAP de la lingette humidifiée).
- La méthode d'analyse mise en œuvre (HPLC, GC-MS, GC-MS/MS) ne semble pas avoir d'impact sur le résultat d'analyses.

5 Conclusion

Pour les métaux, quelle que soit la méthode de minéralisation (en micro-ondes, sur plaque chauffante ou autre), les acides utilisés pour la minéralisation et les méthodes d'analyses mises en œuvre (ICP-OES ou ICP-MS), les résultats sont très peu dispersés et proches des valeurs ciblées, à l'exception du titane qui nécessite une minéralisation avec de l'acide fluorhydrique pour une extraction optimale. Les méthodes actuellement mises en œuvre par les laboratoires, bien que différentes, conduisent à des résultats similaires et satisfaisants et peuvent donc continuer à être utilisées pour l'analyse des métaux dans les prélèvements surfaciques.

Pour les HAP, les résultats d'analyse sont dispersés et éloignés des valeurs ciblées par dopage. La méthode d'analyse mise en œuvre (LC-Fluo, GC-MS, GC-MS/MS) ne semble pas avoir d'impact sur le résultat, par contre les différentes méthodes d'extraction ne semblent pas avoir la même capacité extractive. La méthode d'extraction la moins efficace apparaît être la méthode d'agitation avec l'hexane. La méthode d'extraction ASE (Extraction Accélérée par Solvant) nécessite davantage de temps que les méthodes d'extraction par ultrasons mais semble la plus extractive et permet de se rapprocher des valeurs ciblées par dopage. Les méthodes d'extraction par ultrasons, quel que soit le solvant ou mélange de solvants utilisé, ainsi que la méthode d'extraction par micro-ondes donnent des résultats satisfaisants. Ces constats sont à prendre avec précaution en raison du nombre très limité de laboratoires (parfois un seul) ayant mis en œuvre une méthode d'extraction donnée (cas de l'agitation, de l'extraction micro-ondes et de l'extraction ASE), mais corroborent d'autres constats émis lors de comparaisons interlaboratoires sur des poussières issues de rejets atmosphériques.

L'analyse des métaux et des HAP dans les prélèvements surfaciques a pour objet d'identifier une éventuelle signature chimique de l'incendie, c'est-à-dire de déterminer les substances émises lors de l'incendie et d'orienter le programme analytique sur les autres matrices environnementales de transfert ou d'exposition. L'objectif premier étant d'identifier les substances et de pouvoir obtenir un profil d'abondance relative des différents composés, les enjeux de justesse ne sont donc pas aussi prégnants que pour les autres matrices. Des méthodes de minéralisation partielle pour les métaux ou des méthodes d'extraction partielle pour les HAP peuvent donc répondre à l'objectif. Il est nécessaire néanmoins de garder à l'esprit qu'en l'absence de minéralisation à l'acide fluorhydrique, les résultats d'analyse de titane seront sous-estimés et que la méthode d'agitation à l'hexane est à éviter pour les HAP car elle conduit à un biais négatif trop significatif et peut être avantageusement remplacée par des méthodes d'extraction aux ultrasons avec des solvants adaptés.

Annexe 1 : Résultats, scores et biais pour la lingette destinée à l'analyse des métaux

Id lab	Al			As			Ba			Cd			Co			Cr		
	x (µg)	z	Biais	x (µg)	z	Biais	x (µg)	z	Biais	x (µg)	z	Biais	x (µg)	z	Biais	x (µg)	z	Biais
230600	681,00	0,76	10,08%	13,00	-0,10	-1,00%	19,20	0,61	7,46%	12,80	-0,22	-2,20%	10,50	0,05	0,83%	4,00	-0,09	-1,71%
230616	568,70	-0,61	-8,08%	13,80	0,51	5,09%	16,80	-0,49	-5,97%	14,50	1,06	10,79%	5,10	-3,32	-51,03%	3,70	-0,46	-9,08%
230633	642,00	0,29	3,77%	13,50	0,28	2,81%	18,10	0,11	1,31%	12,30	-0,59	-6,02%	10,40	-0,01	-0,13%	5,10	1,27	25,32%
230658	661,70	0,53	6,96%	11,90	-0,93	-9,38%	60,00	NC	(179,85%)	13,30	0,16	1,62%	11,10	0,43	6,59%	4,40	0,41	8,12%
230673	584,10	-0,42	-5,59%	14,70	1,19	11,95%	20,60	1,26	15,30%	13,20	0,08	0,86%	11,20	0,49	7,55%	4,30	0,28	5,66%
230676	697,00	0,96	12,66%	12,90	-0,18	-1,76%	17,40	-0,22	-2,61%	12,40	-0,51	-5,25%	10,60	0,12	1,79%	3,50	-0,70	-14,00%
230688	NA	NA	NA	14,10	0,73	7,38%	NA	NA	NA	14,90	1,36	13,85%	12,60	1,36	20,99%	4,70	0,78	15,49%
230695	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
230699	485,60	-1,63	-21,51%	9,40	-2,83	-28,42%	15,10	-1,27	-15,49%	11,30	-1,34	-13,66%	8,90	-0,94	-14,54%	2,80	-1,57	-31,20%

Id lab	Cu			Fe			Li			Mn			Ni			P		
	x (µg)	z	Biais	x (µg)	z	Biais												
230600	14,60	0,43	3,85%	140,70	0,48	6,62%	170,00	1,50	22,42%	9,20	0,53	9,36%	9,00	-0,79	-15,36%	185,00	-0,12	-2,41%
230616	14,20	0,11	1,01%	42,40	-6,56	-90,60%	134,00	-0,23	-3,50%	5,20	-2,18	-38,19%	0,60	-4,83	-94,36%	208,40	0,48	9,94%
230633	12,90	-0,91	-8,24%	139,00	0,39	5,33%	147,00	0,39	5,86%	9,10	0,47	8,17%	10,30	-0,16	-3,13%	231,00	1,05	21,86%
230658	13,80	-0,20	-1,84%	146,80	0,81	11,24%	139,70	0,04	0,60%	9,70	0,87	15,30%	12,10	0,71	13,79%	NA	NA	NA
230673	16,00	1,53	13,81%	140,20	0,45	6,24%	NA	NA	NA	9,40	0,67	11,73%	9,40	-0,59	-11,60%	NA	NA	NA
230676	13,40	-0,52	-4,68%	120,50	-0,63	-8,69%	121,00	-0,86	-12,87%	7,90	-0,35	-6,10%	9,40	-0,59	-11,60%	185,80	-0,10	-1,98%
230688	15,00	0,74	6,70%	NA	NA	NA	NA	NA	NA	9,00	0,40	6,98%	13,60	1,43	27,90%	NA	NA	NA
230695	NA	NA	NA	NA	NA	NA												
230699	12,60	-1,15	-10,37%	74,60	-3,15	-43,47%	121,50	-0,84	-12,51%	6,80	-1,09	-19,17%	4,00	NC	(-90,60%)	137,60	-1,32	-27,41%

Id lab	Pb			S			Ti			V			Zn		
	x (µg)	z	Biais	x (µg)	z	Biais	x (µg)	z	Biais	x (µg)	z	Biais	x (µg)	z	Biais
230600	43,10	0,29	2,11%	1 200,00	1,30	14,90%	191,00	0,71	49,03%	7,10	-1,05	-14,97%	392,00	0,15	1,15%
230616	42,00	-0,07	-0,50%	1 017,00	-0,23	-2,62%	64,10	-0,72	-49,98%	8,80	0,38	5,39%	387,90	0,01	0,09%
230633	38,50	-1,20	-8,79%	965,00	-0,66	-7,60%	221,00	1,04	72,44%	8,70	0,29	4,19%	416,00	0,97	7,34%
230658	44,70	0,81	5,90%	NA	NA	NA	NA	NA	NA	9,40	0,88	12,57%	407,30	0,67	5,09%
230673	43,60	0,45	3,29%	NA	NA	NA	125,90	-0,03	-1,76%	9,80	1,21	17,37%	404,70	0,58	4,42%
230676	43,60	0,45	3,29%	NA	NA	NA	NA	NA	NA	7,60	-0,63	-8,98%	357,50	-1,02	-7,76%
230688	44,60	0,77	5,68%	NA	NA	NA	NA	NA	NA	8,50	0,13	1,80%	NA	NA	NA
230695	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
230699	36,30	-1,92	-14,00%	995,40	-0,41	-4,69%	38,80	-1,00	-69,73%	6,90	-1,21	-17,37%	347,50	-1,36	-10,34%

Annexe 2 : Résultats, scores et biais pour la lingette destinée à l'analyse des HAP

Id	Acénaphthylène			Anthracène			Benzo[a]anthracène			Benzo[a]pyrène			Benzo[b]fluoranthène		
	x	z	Biais	x	z	Biais	x	z	Biais	x	z	Biais	x	z	Biais
lab	ng			ng			ng			ng			ng		
230600	18	-0,95	-82,06%	38	-1,02	-66,37%	103	-1,47	-84,26%	114	-1,55	-81,69%	163	-1,40	-84,03%
230616	NA	NA	NA	NA	NA	NA	504	-0,40	-22,99%	504	-0,36	-19,05%	595	-0,69	-41,70%
230633	333	NC	(231,89%)	99	-0,19	-12,39%	577	-0,21	-11,83%	642	0,06	3,11%	894	-0,21	-12,40%
230658	170	0,80	69,44%	210	1,32	85,84%	920	0,71	40,58%	620	-0,01	-0,42%	1100	0,13	7,78%
230673	113	0,15	12,62%	137	0,33	21,24%	514	-0,38	-21,46%	635	0,04	1,99%	1120	0,16	9,74%
230679	0	NA	NA	0	NA	NA	0	NA	NA	0	NA	NA	0	NA	NA
230688	NA	NA	NA	NA	NA	NA	893	0,64	36,45%	718	0,29	15,32%	1478	0,75	44,82%
230695	0	NA	NA	0	NA	NA	0	NA	NA	0	NA	NA	0	NA	NA
230699	400	NC	(-0,33%)	81	-0,44	-28,32%	1070	1,11	63,50%	1109	1,48	78,12%	1794	1,26	75,78%

Id	Benzo[k]fluoranthène			Chrysène			Dibenzo[a,h]anthracène			Fluoranthène			Fluorène		
	x	z	Biais	x	z	Biais	x	z	Biais	x	z	Biais	x	z	Biais
lab	ng			ng			ng			ng			ng		
230600	164	-1,34	-63,20%	158	-1,17	-79,78%	25	-0,76	-74,59%	442	-1,11	-78,97%	46	NC	(-64,84%)
230616	458	NC	(2,77%)	504	-0,52	-35,51%	437	NC	(39,23%)	NA	NA	NA	NA	NA	NA
230633	393	-0,25	-11,82%	683	-0,19	-12,61%	69	-0,31	-29,88%	1834	-0,18	-12,76%	49	0,98	14,84%
230658	560	0,54	25,65%	1400	1,16	79,13%	4	NC	(-98,98%)	4400	1,53	109,30%	41	-0,26	-3,91%
230673	332	-0,54	-25,50%	559	-0,42	-28,48%	238	1,45	141,87%	1403	-0,47	-33,26%	38	-0,72	-10,94%
230679	0	NA	NA	0	NA	NA	0	NA	NA	0	NA	NA	0	NA	NA
230688	548	0,49	22,96%	746	-0,07	-4,55%	114	0,16	15,85%	2673	0,38	27,15%	NA	NA	NA
230695	0	NA	NA	0	NA	NA	0	NA	NA	0	NA	NA	0	NA	NA
230699	677	1,10	51,91%	1421	1,20	81,81%	46	-0,55	-53,25%	1911	-0,13	-9,10%	6	NC	(-88,28%)

Id	Naphtalène			Phénanthrène			Pyrène			Benzo[g,h,i]perylène			Indéno [1,2,3-c,d] pyrène		
	x	z	Biais	x	z	Biais	x	z	Biais	x	z	Biais	x	z	Biais
lab	ng			ng			ng			ng			ng		
230600	32	-0,99	-79,70%	197	-1,05	-78,69%	419	-1,29	-78,81%	112	-1,69	-85,92%	120	-2,56	-86,10%
230616	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
230633	128	-0,23	-18,78%	848	-0,11	-8,26%	1798	-0,15	-9,08%	863	0,17	8,53%	853	-0,04	-1,22%
230658	330	1,36	109,39%	1900	1,40	105,54%	3600	1,34	82,03%	810	0,04	1,86%	1100	0,81	27,39%
230673	189	0,25	19,92%	822	-0,15	-11,08%	1404	-0,48	-29,01%	850	0,14	6,89%	721	-0,49	-16,50%
230679	0	NA	NA	0	NA	NA	0	NA	NA	0	NA	NA	0	NA	NA
230688	NA	NA	NA	NA	NA	NA	2332	0,29	17,92%	756	-0,10	-4,93%	1037	0,60	20,09%
230695	4	-1,24	(-99,37%)	0	NA	NA	0	NA	NA	0	NA	NA	0	NA	NA
230699	109	-0,38	-30,84%	855	-0,10	-7,51%	2313	0,28	16,96%	1304	1,26	63,98%	1043	0,62	20,78%

Annexe 3 : Description des contrôles et des algorithmes

Contrôles préalables des matériaux d'essai

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, historiques ou logistiques³. C'est pourquoi, le suivi de l'homogénéité et de la stabilité est réalisé simultanément à l'analyse par les laboratoires du fait d'un recul de plusieurs années sur ce type de substances et de matrices. Ces deux paramètres ont été vérifiés en s'appuyant sur les critères d'évaluation de l'annexe B de la norme NF ISO 13528.

HOMOGÉNÉITÉ

L'homogénéité du matériau est vérifiée au moment de sa distribution, c'est-à-dire à partir des résultats analytiques obtenus à J+1.

La norme NF ISO 13528 préconise que le rapport entre l'écart type de la répétabilité de la méthode et l'écart type pour l'évaluation de l'aptitude soit inférieur à 0,5 :

$$s_{rm}/\sigma_{pt} < 0,5$$

Dans le cas contraire, le critère d'homogénéité est étendu selon la formule décrite au § B.2.3 de la norme NF ISO 13528. Les deux situations sont décrites dans les paragraphes suivants :

- Cas n°1 : $s_{rm}/\sigma_{pt} < 0,5$

Les formules sont celles citées dans la norme NF ISO 13528, avec :

$$S_x = \sqrt{\sum (x_t - X)^2 / (g - 1)}$$

avec : x_t = les valeurs de détermination,

X = moyenne des g x_t ,

g = nombre d'échantillons soumis à une vérification de l'homogénéité

$$- S_w = \sqrt{\sum w_t^2 / 2g}$$

avec $w_t = x_{t1} - x_{t2}$,

$$- S_s = \sqrt{S_x^2 - (S_w^2/2)}$$

Pour chaque paramètre, le coordonnateur examine le critère d'homogénéité. Le matériau d'essai sera considéré comme ayant une homogénéité satisfaisante si et seulement si $S_s / \sigma_{pt} \leq 0,3$. Dans le cas où S_s^2 serait négatif, alors celui-ci est pris égal à 0 et le rapport S_s / σ_{pt} est égal à 0 : le matériau d'essai est donc considéré comme homogène.

Avec :

σ_{pt} : écart-type pour l'évaluation de l'aptitude, soit :

- écart-type ou valeur pré établie par le groupe consultatif,

³ Organismes de comparaisons inter laboratoires, exigences pour l'Accréditation – Document LAB-CIL REF02 du COFRAC.

- écart-type robuste obtenu après traitement statistique des données transmises par les participants.

- **Cas n°2 : $s_{rm}/\sigma_{pt} \geq 0,5$**

Dans le cas où l'inéquation ci-dessus n'est pas vérifiée ou que l'écart type de la méthode employée n'est pas disponible, le critère est étendu pour tenir compte de la répétabilité réelle.

S'ajoute aux calculs décrits précédemment, les calculs suivants cités dans la norme NF ISO 13528, avec :

$$\sigma_{allow} = (0,3 \sigma_{pt})^2$$

et

$$C = F_1 \sigma_{allow} + F_2 s^2_w$$

où les coefficients F_1 et F_2 sont extraits du tableau B.1 de la norme NF ISO 13528.

Si

$$s_{s2} \leq C$$

alors le matériau est considéré homogène.

Dans l'éventualité d'un matériau de comparaison interlaboratoires ne pouvant être considéré comme homogène ($s_s/\sigma_{pt} > 0,3$ ou $s_{s2} > C$) le coordonnateur se réserve le droit, conformément au chapitre B.2.5c de la norme NF ISO 13528 d'inclure l'écart-type interéchantillons dans l'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude et notamment examine les résultats selon l'ordre de production des matériaux d'essai et si nécessaire sollicite le groupe consultatif.

STABILITÉ

La stabilité du matériau est vérifiée à une fréquence définie en concertation avec le groupe consultatif, suivant les possibilités de planification de chaque équipe.

Calcul des moyennes :

- moyenne des déterminations à J+1, X,
- moyenne des déterminations à J+X, Y.

Après traitement statistique des données transmises par les participants, la personne habilitée introduit dans chaque feuille de calcul les valeurs assignées m et d'écart-type σ_{pt} pour l'évaluation de l'aptitude de la population. Pour chaque paramètre, le coordonnateur et/ou la personne habilitée examine le critère de stabilité en utilisant le(s) critère(s) d'évaluation de la norme NF ISO 13528.

La moyenne générale des déterminations obtenues lors de la vérification de l'homogénéité (à J+1, A) est comparée à la moyenne générale des résultats obtenus lors de la vérification de la stabilité (à J+A, Y) en prenant en compte l'incertitude analytique si celle-ci est disponible avec le critère suivant :

$$|X - Y| \leq 0,3\sigma_{pt} + 2 \sqrt{u_X^2 + u_Y^2} \text{ (Annexe B.5.2)}$$

Si ce dernier critère n'est pas respecté, le coordonnateur examine les résultats avec les personnels techniques concernés et/ou le responsable d'unité et le référent statisticien afin de décider de la suite à donner à la campagne pour le paramètre ou la famille de paramètres concernés.

Contrôle préalable des données avant lancement des calculs statistiques

- Etude des données brutes

L'ensemble des données brutes collectées à l'issue d'une CIL subit en premier lieu une étape d'avis d'expert afin d'éliminer si besoin certaines valeurs lors du calcul de la valeur assignée. C'est notamment le cas :

- o des valeurs restituées inférieures à la limite de quantification, qui sont traitées selon la méthodologie décrite dans le tableau 1 ;
- o des valeurs saisies égales à 0 ;
- o des valeurs pour lesquelles une erreur de dilution ou de restitution dans l'unité imposée est mise en évidence (par exemple d'un facteur 1000).

Le caractère aberrant de ces valeurs pourra être visualisé par la droite de Henry. Ces exclusions sont présentées pour approbation aux experts du Groupe Consultatif et tracées dans le rapport de la comparaison interlaboratoire.

- Matériaux préparés par l'Ineris

La méthodologie mise en œuvre pour déterminer la valeur assignée, son incertitude associée et l'écart-type pour les matériaux d'essais préparés par l'INERIS est présentée ci-dessous :

- Principe de l'analyse robuste des essais

La méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesurage décrite dans la norme NF ISO 5725-2 requiert d'utiliser des tests pour valeurs aberrantes (tests de Cochran et de Grubbs) afin d'identifier les données qui doivent être exclues des calculs statistiques.

Or dans la pratique, en appliquant les tests de valeurs aberrantes, l'analyse des données peut être amené à exercer son jugement pour décider quelles données il doit réellement exclure (par exemple si les tests détectent une valeur aberrante et plusieurs valeurs douteuses pour un laboratoire : élimination partielle ou de toutes ses données ?).

La décision de l'analyste des données peut donc, dans certains cas, avoir une influence substantielle sur les valeurs calculées des écarts-types de répétabilité et de reproductibilité, ainsi que sur le calcul de la moyenne utilisée comme valeur de référence et pour l'évaluation de performance (score du laboratoire). L'intérêt de l'analyse robuste des données telle que décrite dans la norme NF ISO 5725-5, par rapport à l'analyse de base, est de calculer la valeur assignée et autres paramètres statistiques à partir de la totalité des données y compris celles qui pourraient être jugées comme suspectes par un dire d'expert ou par un test de valeur aberrante : le traitement des données appliqué minimise le poids des valeurs suspectes c'est-à-dire des valeurs « extrêmes », pour que ces dernières n'impactent pas de façon significative la valeur de cette valeur assignée.

Ainsi, les calculs de la valeur assignée des intervalles de confiance et des statistiques de performance ne sont pas affectés par le jugement de l'analyste des données. **Les résultats des participants sont traités en toute impartialité et transparence.**

- Détermination de la valeur assignée
 - o Valeur consensuelle

La valeur assignée pour chaque paramètre faisant l'objet d'une comparaison interlaboratoire, est déterminée conformément aux normes NF ISO 13528 et NF ISO 5725-5.

La valeur assignée est prise égale à la moyenne robuste des résultats fournis par les participants de la comparaison interlaboratoire (cf. annexe C de la norme NF ISO 13528).

$$X_{pt} = x^*$$

Même si des valeurs aberrantes sont détectées par les tests de cohérence et de valeurs aberrantes, elles ne sont pas exclues pour le calcul de la moyenne robuste.

La moyenne robuste x^* est calculée en appliquant l'algorithme A. Les itérations sont répétées jusqu'à ce que la convergence soit assurée c'est-à-dire que la 4^{ième} décimale arrondie de la moyenne robuste et de l'écart-type robuste ne change plus.

La moyenne \bar{x}_i de chacun des p participants est calculée puis les p moyennes sont classées par ordre croissant.

- La valeur initiale de la moyenne robuste x^* , est égale à la médiane des p moyennes,

$$x^* = \text{médiane de } \bar{x}_i \quad (i = 1, 2, \dots, p)$$

- La valeur initiale de l'écart-type robuste s^* est égale à :

$$s^* = 1,483 \times \text{médiane de } |\bar{x}_i - x^*| \quad (i = 1, 2, \dots, p)$$

- La valeur de x^* est mise à jour comme suit :

$$\varphi = 1,5 \times s^*$$

Pour chaque valeur \bar{x}_i , il est calculé : $x_i^* = \begin{cases} x^* - \varphi & \text{si } \bar{x}_i < x^* - \varphi \\ x^* + \varphi & \text{si } \bar{x}_i > x^* + \varphi \\ x_i^* & \text{sinon} \end{cases}$

La nouvelle valeur de moyenne robuste est égale à :

$$x^* = \sum_{i=1}^p \frac{x_i^*}{p}$$

La nouvelle valeur d'écart-type robuste est égale à :

$$s^* = 1,134 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (x_i^* - x^*)^2}{p-1}}$$

- Détermination de l'incertitude associée à la valeur assignée (méthode robuste)
 - Méthode robuste

L'incertitude de la valeur assignée u_{x^*} est estimée par :

$$u_{x^*} = 1,25 \times s^* / \sqrt{p}$$

Lorsque $u_{x^*} < 0,3s^*$, le chapitre 9.2.1 de la norme NF ISO 13528 indique que l'incertitude de la valeur assignée est négligeable et ne nécessite pas d'être incluse dans l'interprétation des résultats d'aptitude c'est-à-dire dans le descripteur statistique de performance. Dans cette condition, il a été décidé que l'incertitude de la valeur assignée ne sera pas intégrée. Dans le cas contraire, c'est-à-dire si $u_{x^*} \geq 0,3s^*$ alors l'incertitude de la valeur assignée sera intégrée dans l'estimateur de la comparaison tel que :

$$\sigma'_{pt} = \sqrt{s^{*2} + u_{x^*}^2}$$

u_{x^*} : incertitude type de la valeur assignée,

s^* : écart-type robuste,

σ'_{pt} : écart-type pour l'évaluation de l'aptitude recalculé.

- Détermination de l'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude σ_{pt}

Parmi les 5 méthodes proposées par la norme NF ISO 13528 pour calculer l'écart-type σ_{pt} pour l'évaluation d'aptitude (c'est à dire pour l'évaluation de performance des laboratoires), celle retenue préférentiellement est la détermination à partir des résultats des participants. Néanmoins, dans le cas d'un effectif de population faible (<10), l'approche par l'expérience acquise lors des comparaisons interlaboratoires réalisées précédemment sera privilégiée si cela est possible.

Lorsque le support de la comparaison interlaboratoire ne correspond pas à un Matériau de Référence Certifié, l'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude σ_{pt} est déterminé à partir des résultats des participants, Il est pris égal à l'écart-type robuste s^* estimé en appliquant l'Algorithme A, comme décrit précédemment.

Cas particulier : Support d'intercomparaison inhomogène

Quand les tests d'homogénéité des matériaux d'essais concluent à un défaut d'homogénéité, le coordonnateur prend en compte l'écart-type inter-échantillons dans l'écart-type des essais d'aptitude, afin de ne pas imputer aux laboratoires, lors des tests de performance, le biais lié à la variabilité des matériaux d'essais distribués. L'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude est recalculé de la façon suivante :

$$\sigma'_{pt} = \sqrt{s^{*2} + S_s^2}$$

où

σ'_{pt} : écart-type pour l'évaluation de l'aptitude, recalculé,

s^* : écart-type robuste, calculé par l'analyse robuste,

S_s : écart-type inter échantillon des matériaux d'essais distribués.

Tests statistiques de performance

La performance des laboratoires est évaluée au moyen d'un score de performance.

- Le score z ou score z'

Le score z et le score z' sont calculés de la façon suivante :

$$z_i = \frac{\bar{x}_i - x_{pt}}{\sigma_{pt}} \quad / \quad z'_i = \frac{\bar{x}_i - x_{pt}}{\sigma'_{pt}}$$

Où :

σ_{pt} est l'estimation de l'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude déterminé ci avant,

σ'_{pt} est l'estimation de l'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude recalculé comme décrit dans les cas particuliers ci avant,

x_i est la concentration moyenne mesurée par le laboratoire i ,

x_{pt} correspond à la valeur assignée.

Si l'incertitude type associée à la valeur assignée et/ou l'hétérogénéité du matériau d'essai utilisé pour les CIL n'est pas négligeable, alors le score z est alors remplacé par le score z' pour l'interprétation du paramètre concerné de la campagne. Dans le score z' , l'écart-type pour l'évaluation d'aptitude prend alors en compte l'incertitude-type associée à la valeur assignée et/ou l'écart-type interéchantillons du matériau d'essai.

Evaluation de la performance de chaque laboratoire :

Un laboratoire dont le score z ou z' est supérieur ou égal à 3,0 ou inférieur ou égal à -3,0 donne lieu à un « signal d'action ». Un score z ou z' strictement supérieur à 2,0 ou strictement inférieur à -2,0 donne lieu à un signal d'avertissement (§9.4.2 norme NF ISO 13528).

Biais

Bien que le biais (ou différence) ne soit pas l'indicateur de performance choisi, il peut être fourni aux laboratoires à titre indicatif. Il est calculé selon l'équation suivante :

$$\text{Biais} = \frac{x_i - x_{pt}}{x_{pt}} \times 100$$

x_i est la concentration moyenne mesurée par le laboratoire i ,

x_{pt} correspond à la valeur assignée.

