



**Réalisation d'un essai interlaboratoires  
pour le dosage des composés  
organostanniques dans des sédiments**

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

*Marie-Pierre STRUB  
Unité « Chimie Analytique Environnementale »  
Direction des Risques Chroniques*

**07 FEVRIER 2005**

# Réalisation d'un essai interlaboratoires pour le dosage des composés organostanniques dans des sédiments

## 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

**07 FEVRIER 2005**

### PERSONNES AYANT PARTICIPE A L'ETUDE

M.P. STRUB – H. ADRIEN (INERIS)

C. BANCON-MONTIGNY – G. LESPE  
(UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR)

Ce document comporte 34 pages (hors couverture et annexes).

	<b>Rédaction</b>	<b>Vérification</b>	<b>Approbation</b>
<b>NOM</b>	M.P. STRUB		Anne MORIN
<b>Qualité</b>	Ingénieur à l'Unité Chimie Analytique Environnementale		Responsable de l'unité Chimie Analytique Environnementale
<b>Visa</b>			

## TABLE DES MATIERES

<b>1. RÉSUMÉ</b> .....	<b>3</b>
<b>2. GLOSSAIRE</b> .....	<b>4</b>
<b>3. INTRODUCTION</b> .....	<b>5</b>
<b>4. FORMATION DES ANALYSTES</b> .....	<b>7</b>
4.1 FORMATION INITIALE .....	7
4.2 PROTOCOLE ANALYTIQUE ET SOLUTIONS ETALONS.....	7
4.2.1 <i>Protocole analytique</i> .....	7
4.2.2 <i>Solutions étalons</i> .....	8
4.3 EXTRAITS ÉTHYLÉES RECONSTITUES .....	9
4.3.1 <i>Préparation</i> .....	9
4.3.2 <i>Homogénéité et stabilité des extraits organiques</i> .....	10
4.3.3 <i>Recevabilité du matériau d'essai</i> .....	12
4.4 EXTRAITS AQUEUX.....	12
4.4.1 <i>Protocole de dopage</i> .....	13
4.4.2 <i>Analyse des eaux dopées</i> .....	13
<b>5. SEDIMENTS</b> .....	<b>15</b>
5.1 SÉDIMENT D'EAU DOUCE .....	15
5.2 SÉDIMENT MARIN .....	16
5.2.1 <i>Détermination de la concentration dans le sédiment dopé</i> .....	16
5.2.2 <i>Test d'homogénéité</i> .....	18
5.3 TEST DE STABILITÉ .....	18
<b>6. RESULTATS DES ESSAIS ET COMMENTAIRES</b> .....	<b>20</b>
6.1 TRAITEMENT STATISTIQUE.....	22
6.2 EXTRAITS RECONSTITUÉES (OTC 1 À 4).....	22
6.3 EXTRAITS AQUEUX (OTC 5 À 8) .....	23
6.4 SÉDIMENTS (OTC 9 À 12) .....	25
6.4.1 <i>Sédiment d'eau douce (OTC 11 &amp;12)</i> .....	26
6.4.2 <i>Sédiment marin (OTC 9 &amp;10)</i> .....	28
<b>7. CONCLUSIONS</b> .....	<b>31</b>
<b>8. RÉFÉRENCES</b> .....	<b>33</b>
<b>9. LISTE DES ANNEXES</b> .....	<b>34</b>

## 1. RESUME

---

---

Le présent rapport rassemble les données relatives à la mise en place de l'analyse des organostanniques dans les sédiments dans les laboratoires français susceptibles d'être des prestataires dans le cadre de la surveillance des milieux aquatiques au titre de la Directive Cadre Eau.

Cette action s'est déroulée de février à décembre 2004, en étapes successives :

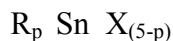
- Identification des laboratoires pratiquant ou susceptibles de pratiquer dans un proche avenir l'analyse des organostanniques dans le milieu aquatique ;
- Formation initiale à l'analyse des organostanniques, réalisée par l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, Laboratoire de Chimie Analytique Bio-Inorganique et Environnement, UMR CNRS 5034, sur la base des protocoles décrits par le projet de norme NF T 90-250 ;
- Essais interlaboratoires de difficulté croissante, avec entre chaque campagne la possibilité de recourir aux conseils d'experts analystes.

A l'issue de cette année, un nombre d'environ 15 à 20 laboratoires ont démontré une bonne maîtrise de l'analyse d'échantillons aqueux. Ce nombre varie de 10 à 15 pour les sédiments marins, et tombe à moins de 10 pour les sédiments d'eau douce.

L'analyse des organostanniques dans les matrices issues du milieu aquatique est donc encore perfectible mais en bonne voie. Il reste cependant indispensable de garder à l'esprit que le nombre de prestataires capables de réaliser cette analyse ne peut connaître une croissance rapide dans un proche avenir, les travaux ci-après ayant démontré que la maîtrise de ces analyses demande un apprentissage réel et une validation soigneuse.

## 2. GLOSSAIRE

Les composés organostanniques sont des sels qui se caractérisent tous par la présence de groupements hydrocarbures R liés à un atome d'étain :



X est un contre ion, halogène ou organique, les plus courants étant l'ion chlorure ou l'ion acétate. La valence de l'étain étant V, p peut avoir toutes les valeurs comprise entre 1 et 4. On parle de degré de substitution de l'organostannique.

Dans le cas de l'analyse dans le milieu aquatique, les sels sont généralement dissociés et l'on ne tient pas compte du contre ion. En revanche, on regroupe les composés par degré de substitution. Les abréviations désignant les principaux organostanniques observés dans l'environnement sont explicitées ci-après.

Monoorganostanniques	MMT	MonoMéthyléTain	PFPD	Pulse Flame Photometric detector
	MBT	MonoButyléTain	OTC	Composé(s) organostannique(s)
	MPhT	MonoPhényléTain	GC	Chromatographie en phase Gazeuse
	MOcT	MonoOctyléTain		
	McHexT	MonocycloHexyléTain	TAE	Table d'agitation elliptique
	MHepT	MonoHeptyléTain		
Diorganostanniques	DMT	DiMéthyléTain		
	DBT	DiButyléTain		
	DPhT	DiPhényléTain		
	DcHexT	DicycloHexyléTain		
	DOcT	DiOctyléTain		
	DHepT	DiHeptyléTain		
Triorganostanniques	TMT	TriMéthyléTain		
	TBT	TriButyléTain		
	TPhT	TriPhényléTain		
	TOcT	TriOctyléTain		
	TcHexT	TricycloHexyléTain		
	TPrT	TriPropyléTain		
Tétra organostanniques	TeBT	TétraButyléTain		
	TePrT	TétraPropyléTain		

### 3. INTRODUCTION

---

L'objectif de cette étude est de permettre au plus grand nombre de laboratoires français de se former aux techniques de dosage des composés organostanniques (OTC) afin de répondre aux exigences de la Directive Cadre Eau. La décision n° 2455/2001/CE du Parlement européen et du Conseil, du 20 novembre 2001, établissant la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau et modifiant la directive 2000/60/CE [Journal officiel L 331 du 15.12.2001] a inscrit certains OTC dans la liste des 33 substances prioritaires à surveiller dans le milieu aquatique.

A l'issue de la formation des laboratoires, l'organisation d'un essai inter laboratoires a permis d'évaluer la comparabilité des résultats issus des différents laboratoires. En effet, les laboratoires d'analyses environnementaux français sont encore peu familiers de ce type de protocole qui relève de l'analyse de spéciation. Celle-ci est définie comme l'activité analytique qui identifie et/ou quantifie les espèces chimiques individuelles d'un élément dans un échantillon (IUPAC 2000).

Par la suite, les résultats de ces essais seront également proposés à la normalisation française (commission AFNOR T91 M : « qualité des eaux : micro polluants organiques ») afin de valider le projet de norme T90-250 « qualité de l'eau – dosage des composés organostanniques dans les sédiments »

Ce projet de norme, élaboré dès 2001, était resté sans suite faute de moyens pour organiser les essais inter laboratoires indispensables à la validation d'un texte normatif. A cette époque, l'AFNOR avait identifié 8 laboratoires intéressés par cet essai.

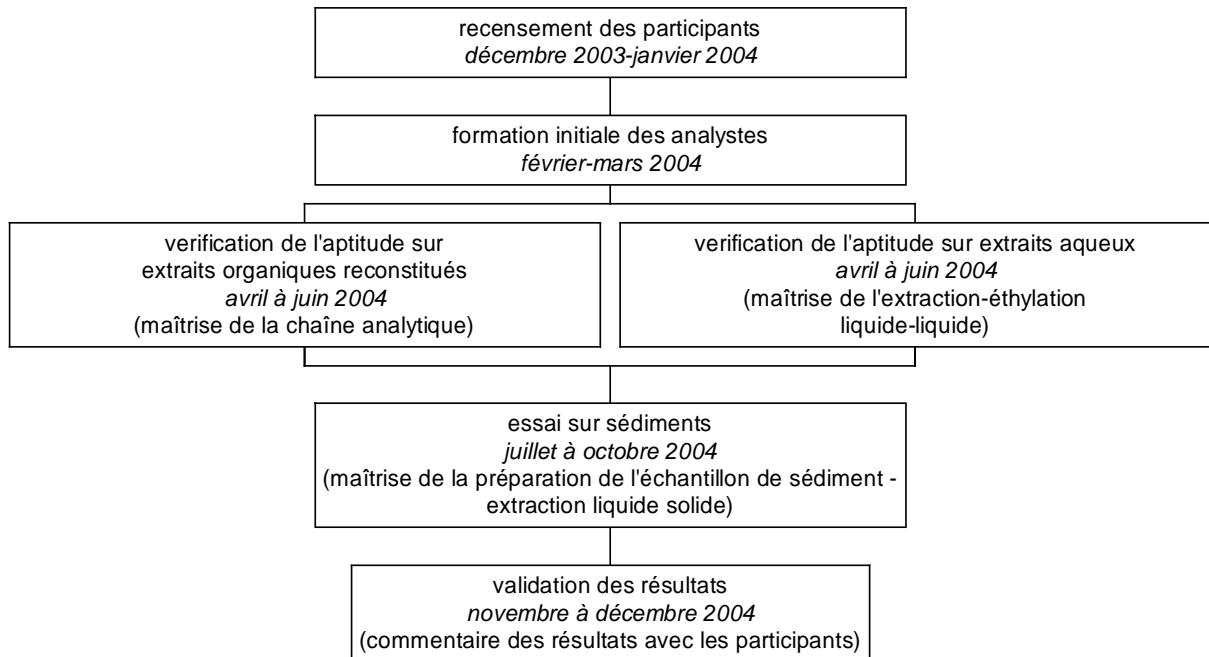
Ce rapport s'articule autour de 2 points principaux :

- une présentation de l'ensemble du travail préliminaire au test d'intercomparaison, concernant notamment la formation des laboratoires abordant la technique pour la première fois, la préparation des échantillons aqueux et sédimentaires ainsi que les tests d'homogénéité et de stabilité associés,
- le résultat des tests interlaboratoires, avec avis des experts chargés de l'évaluation.

On peut donc schématiser le déroulement de cette étude ainsi :

---

<sup>2</sup> 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.



75 laboratoires environ ont été consultés, parmi les laboratoires pratiquant ou susceptibles de pratiquer dans un proche avenir l'analyse des organostanniques dans le milieu aquatique. Ils ont été choisis parmi ceux associés à l'opération RSDE ou adhérent à la commission T 91 M de l'AFNOR. 23 ont répondu positivement, parmi lesquels 12 ayant une activité dans le cadre de l'opération RSDE.

Le coût forfaitaire pour chaque participant a été fixé à 400 €, avec, en supplément éventuel, la formation à l'Université de Pau, pour laquelle une participation de 400 € était également demandée. Le surplus des frais inhérents à l'exercice a été supporté par l'INERIS dans le cadre de sa convention avec la Direction de l'Eau.

## 4. FORMATION DES ANALYSTES

---

### 4.1 FORMATION INITIALE

L'ensemble des membres de la commission T 91 M a été averti du déroulement de l'exercice, soit 63 laboratoires. Parallèlement, cette même information a été transmise à tous les laboratoires soumissionnaires dans le cadre de l'opération RSDE. Au total, 23 laboratoires ont manifesté leur désir de participer à cette opération.

L'université de Pau a accueilli 12 stagiaires de 12 laboratoires ne maîtrisant pas encore la technique. Au sein du Laboratoire de Chimie Analytique de l'Université des sessions de formation de 5 jours à raison de 5 stagiaires maximum par session ont donc été organisées. Trois sessions ont été réalisées entre le 16 février et le 19 mars.

Il a ainsi été possible d'accueillir les représentants de laboratoires français auxquels le protocole du projet de norme NF T 90-250 a été enseigné. Le programme type d'une semaine de formation est détaillé en Annexe 2.

### 4.2 PROTOCOLE ANALYTIQUE ET SOLUTIONS ETALONS

A l'issue de la formation, les 23 laboratoires inscrits aux essais inter laboratoires ont reçu des échantillons liquides au cours de la semaine 15 (5 au 9 avril 2004) avec un délai de remise des résultats d'analyse de 15 jours. Cet essai préliminaire avait pour objectifs de :

- Faciliter la prise en main de la technique de dosage des organostanniques sur des échantillons liquides ;
- Permettre d'homogénéiser le niveau des participants avant les essais sur solides afin de réduire les sources de biais inhérents à la maîtrise de la chaîne analytique.

Les échantillons suivants ont été envoyés aux laboratoires inscrits aux essais :

- a. Solutions étalons mères individuelles à 1000 mg(Sn)/L pour l'étalonnage des chaînes analytiques, fournies afin de minimiser la variabilité interlaboratoires imputable à des erreurs dans la réalisation des étalons,
- b. deux extraits dans le solvant organique (haut et bas de gamme de concentration, selon le projet de norme), fournis afin d'identifier facilement les laboratoires maîtrisant mal leur appareillage,
- c. deux eaux dopées (type eau de consommation) fournies afin d'évaluer la maîtrise acquise par les laboratoires sur la phase d'extraction liquide-liquide du protocole analytique.

Afin de préserver la confidentialité entre participants, les résultats ont été collectés sous forme anonyme codée durant toute la campagne. Les codes attribués aux différents participants sont explicités en Annexe 1.

#### 4.2.1 Protocole analytique

Un synoptique du protocole analytique est présenté en Annexe 3.



Les participants étaient libres de mettre en œuvre la technique de détection de leur choix parmi les techniques de spéciation des composés organostanniques proposées dans le projet de norme :

- photométrie de flamme (GC-FPD)
- photométrie de flamme pulsée (GC-PFPD)
- spectrométrie de masse (GC-MS)
- émission atomique (GC-AED)

Avant injection dans le système analytique, une étape de dérivation est nécessaire. Au cours de cette étape, les composés présents dans le mélange à analyser (échantillons aqueux ou extraits acides) réagissent quantitativement avec un réactif rendant les produits plus volatils : le tétraéthylborate de sodium ( $\text{NaBEt}_4$ ).

Le réactif éthylant et un solvant organique apolaire, ici l'isooctane, sont directement introduits dans un réacteur contenant un tampon à  $\text{pH}=4,8$  et les solutions étalons. Ainsi les composés organostanniques sont, au cours de l'agitation, simultanément éthylés, et extraits du milieu aqueux dans l'isooctane.

#### 4.2.2 Solutions étalons

L'analyse des organostanniques n'est, au début de cet exercice, pratiquée que par un nombre très restreint de laboratoires. Il en découle une faible disponibilité des réactifs et des étalons auprès des distributeurs français de produits chimiques. La source d'approvisionnement revêt une importance toute particulière, car des études antérieures ont montré que la pureté des réactifs n'était pas toujours de même niveau en fonction du fournisseur. C'est pourquoi il a été décidé de préparer dans les laboratoires de l'INERIS les mélanges d'étalonnage pour tous les participants, de manière à éliminer la variabilité due aux sources d'approvisionnement et au manque d'habitude dans la manipulation des réactifs.

Dans un premier temps, des solutions étalons mères ont été préparées à des concentrations de l'ordre de  $1000 \text{ mg(Sn)/L}$ . Les solutions étalons mères individuelles ( $200 \text{ mL}$ ) ont été préparées dans du méthanol. Chaque solution étalon a ensuite été testée afin de vérifier la pureté des solutions préparées.

Puis des solutions filles à  $10 \text{ mg (Sn)/L}$  puis à  $0,1 \text{ mg (Sn)/L}$  ont été préparées dans de l'eau MilliQ ultra pure ( $18 \text{ m}\Omega$ ). Après éthylation, les étalons éthylés individuellement ont été injectés dans le système analytique.

Mise à part la solution de MPhT qui contient une impureté en DPhT (contenu dans le produit commercial acheté), les solutions mères préparées ne présentent pas d'impuretés en d'autres composés organostanniques.

### 4.3 EXTRAITS ETHYLEES RECONSTITUES

#### 4.3.1 Préparation

Des solutions OTC éthylés destinées à l'analyse sans aucune préparation ont été fournies aux laboratoires participants. Ces solutions sont semblables aux extraits dans l'isooctane issus du protocole proposé dans la norme. Elles ont été préparées à l'INERIS en suivant le protocole du projet de norme NF T 90-250.

Deux niveaux de concentrations ont été choisis et donc deux solutions reconstituées préparées : niveau bas et niveau haut de la gamme d'étalonnage du domaine d'application, soit 2,5 et 22,5 µg(Sn)/L dans l'isooctane pour les composés organostanniques à doser et 6,25 µg(Sn)/L dans l'isooctane en étalons internes.

Tableau 1 : Concentration des extraits reconstitués fournis aux participants

	ppb dans l'isooctane		Correspondant à : ppt dans l'eau	
	µg (Sn)/L		ng (Sn)/L	
	Composés à doser	Étalons internes	Composés à doser	Étalons internes
NIVEAU BAS	2,5	6,25	100	250
NIVEAU HAUT	22,5		900	

Afin de vérifier si les concentrations visées étaient atteintes, les extraits reconstitués préparés ont été ensuite analysés. Pour ce faire, la procédure par étalonnage dans l'eau issue de la norme ISO 17353 « Qualité de l'eau — Dosage de composés organostanniques sélectionnés — Méthode par chromatographie en phase gazeuse » a été utilisée (gamme extraite). Le détail en est donné en Annexe 3.

Le projet de norme NF T90-250 préconise de réaliser l'étalonnage en utilisant l'étalon interne correspondant au degré de substitution de l'étain, soit 4 étalons internes. Dans le but d'étudier une simplification éventuelle du protocole, nous avons également étudié la possibilité d'utiliser uniquement le tripropylétain pour tous les composés quel que soit le degré de substitution du composé analysé.

Le tableau suivant donne les noms donnés aux différents types d'essais.

Tableau 2 : Codes utilisées pour les extraits éthylés reconstitués fournis aux participants

	NIVEAU BAS	NIVEAU HAUT	Méthode de quantification
Nom De l'essai	OTC 1	OTC 3	Multi étalon interne : MHepT, DHepT, TPrT, TePrT
	OTC 2	OTC 4	un seul étalon interne : TPrT

Comme le montrent les histogrammes suivants, les concentrations visées dans les extraits éthyliés reconstitués sont bien atteintes.

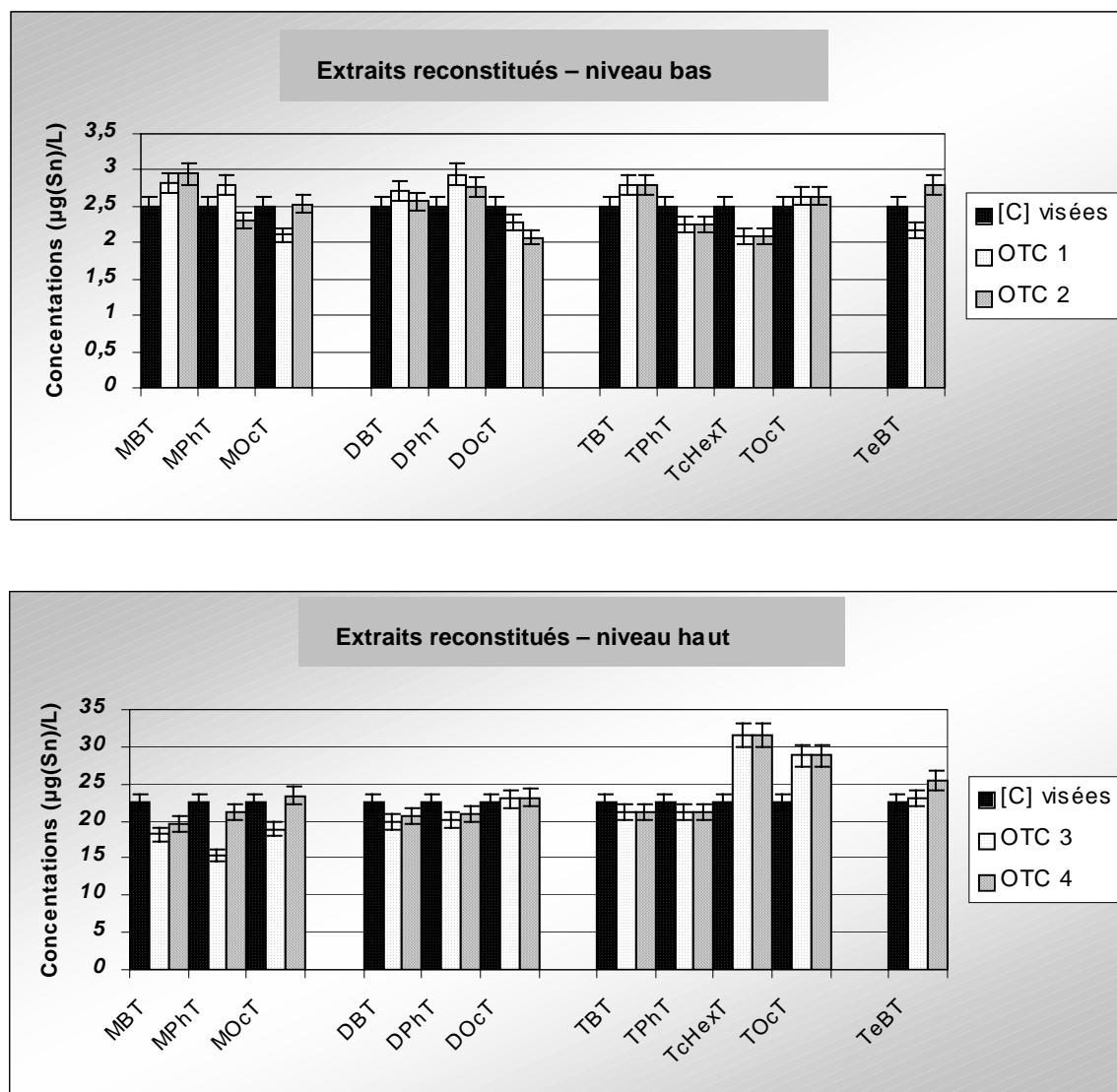


Figure 1 : Concentrations dans les extraits reconstitués niveau bas et haut préparés à l'INERIS déterminées par étalonnage externe multi étalons internes d'une part et le tripropylétain d'autre part.

### 4.3.2 Homogénéité et stabilité des extraits organiques

#### 4.3.2.1 Stabilité

Selon le projet de norme, les organostanniques éthyliés en phase aqueuse sont extraits dans un volume de solvant organique (isooctane ou hexane). Ensuite, 1 à 2  $\mu\text{L}$  de phase organique peuvent être analysés directement (si la limite de quantification du système analytique le permet) ou réduits (afin de préconcentrer les analytes) avant d'être analysés. Ce protocole suppose à la fois que la répartition des organostanniques dans l'extrait organique soit uniforme et que la concentration de ces analytes soient stables dans le temps (en particulier, absence de dégradation chimique ou de perte par volatilisation).

Une série de quarante injections successives a été réalisée à partir d'un même extrait. L'extrait a été obtenu avec 4 mL d'isooctane. Les injections successives ont été faites à l'aide d'un injecteur automatique, minimisant la variabilité due à l'injection. Le temps nécessaire pour analyser l'ensemble a été de 20 heures. Les solutions sont donc restées pendant cette durée exposées à la lumière et à une température d'environ 25°C. Après avoir calculé la moyenne des valeurs d'information (ici hauteur du pic chromatographique) relatives à chaque composé ainsi que l'écart type associé, nous avons tracé les histogrammes correspondants, présentés sur la Figure 2.

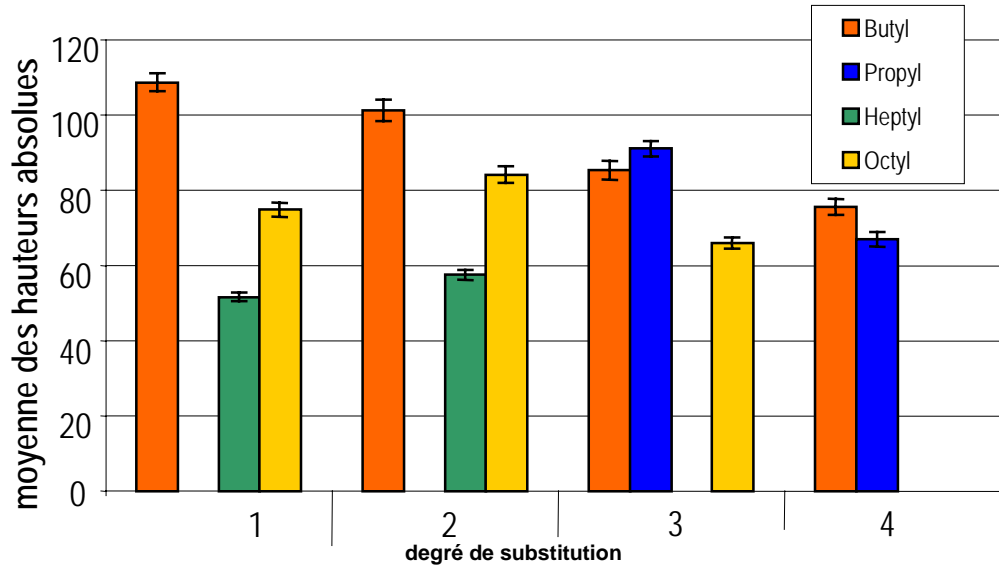


Figure 2 - Incertitude sur les injections en fonction du degré de substitution.

Cette figure montre que les variations globales sont faibles : les écart-types relatifs sont de l'ordre de 2 à 3 %. De plus, il n'y a pas de corrélation entre la variation et le type d'organostannique ou son degré de substitution.

La Figure 3, donne le détail de l'évolution des valeurs d'information de chacun des composés butylés. Le profil est le même quel que soit le composé considéré. Il ne semble pas y avoir d'évolution dans le temps d'observation, si ce n'est une légère augmentation des hauteurs, sans doute due à une faible évaporation du solvant.

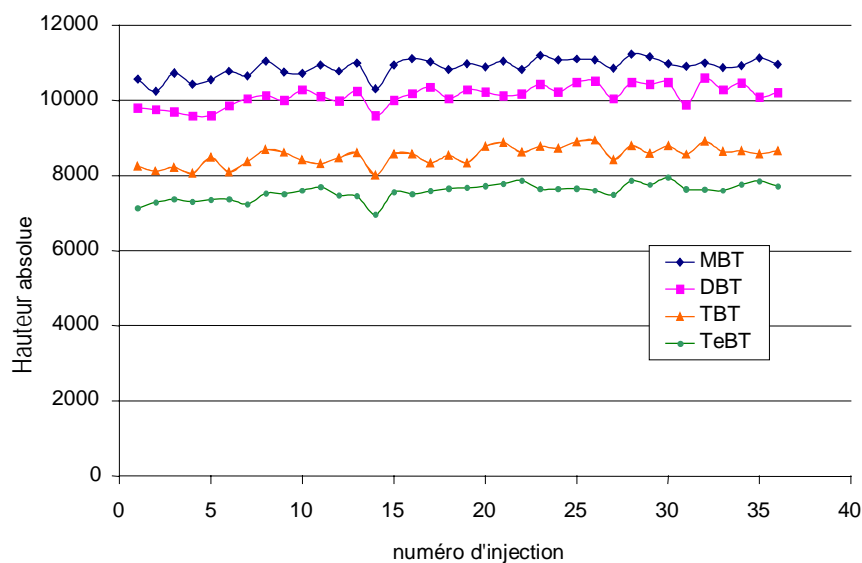


Figure 3 : Evolution des hauteurs absolues des composés butylés en fonction du numéro d'injection.

La série des butyl étains a été représentée ici car elle est la plus complète, mais on observe des profils similaires pour les autres types de substitués.

On peut donc en conclure que les organostanniques et plus globalement les extraits organiques sont stables sur la durée considérée (pas de dégradation ou de perte).

#### 4.3.2.2 Homogénéité

L'homogénéité des extraits organiques a été démontrée simultanément à la stabilité par l'analyse de la totalité d'un extrait produit lors d'une étape d'éthylation/extraction (4 mL), conduisant à la figure 3 : l'écart-type des valeurs de concentration observées pour chaque aliquote est inférieur à 2 % pour chaque espèce OTC.

#### 4.3.3 Recevabilité du matériau d'essai

Ces extraits organiques sont stables sur la durée de l'expérimentation et les injections peuvent être considérées à la fois comme répétables et représentatives de l'échantillon dans sa totalité.

### 4.4 EXTRAITS AQUEUX

Les eaux dopées envoyées aux participants modélisent les extraits acides issus du protocole décrit dans le projet de norme. Des eaux de consommation ont été dopées avec les 11 composés organostanniques. Deux lots sont préparés, les concentrations cibles sont présentées dans le Tableau 3.

- un lot contenant des concentrations dites "basses" (100 à 200 ng(Sn)/L selon les composés), notée C1,
- un lot contenant des concentrations dites "hautes", (700 à 1000 ng(Sn)/L selon les composés), notée C2.

Tableau 3 : Concentrations cibles en ng(Sn)/L dans les eaux dopées

Composés	Eau de consommation C1	Eau de consommation C2
	ng(Sn)/L	ng(Sn)/L
<i>MBT</i>	104±5	697±5
<i>DBT</i>	207±5	1035±5
<i>TBT</i>	207±5	1037±5
<i>TeBT</i>	205±5	1028±5
<i>MPhT</i>	154±5	876±5
<i>DPhT</i>	206±5	1029±5
<i>TPhT</i>	204±5	1022±5
<i>MOcT</i>	107±5	712±5
<i>DOcT</i>	209±5	1045±5
<i>TOcT</i>	207±5	1037±5
<i>TcHexT</i>	212±5	1061±5

#### 4.4.1 Protocole de dopage

La préparation de l'eau dopée a été réalisée dans une cuve en verre, préalablement rincée à l'eau et décontaminée par contact avec de l'acide nitrique à 10% durant 16 heures.

70 litres d'eau ont été placés dans la cuve. Une solution préparée par dilutions successives à partir des solutions étalons mères à 1000 mg(Sn)/L précédemment préparées de telle sorte qu'un ajout de 5 mL de cette solution permette d'atteindre les concentrations visées dans l'eau.

Tableau 4 : Codes utilisées pour les eaux dopées fournies aux participants

	NIVEAU BAS	NIVEAU HAUT	Méthode de quantification
Nom de l'essai	OTC 7	OTC 5	Multi étalon interne :MHepT, DHepT, TPrT, TePrT
	OTC 8	OTC 6	un seul étalon interne : TPrT

#### 4.4.2 Analyse des eaux dopées

Celles-ci ont été analysées le jour du dopage selon le protocole proposé dans le projet de norme pour les extraits acides. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures suivantes :

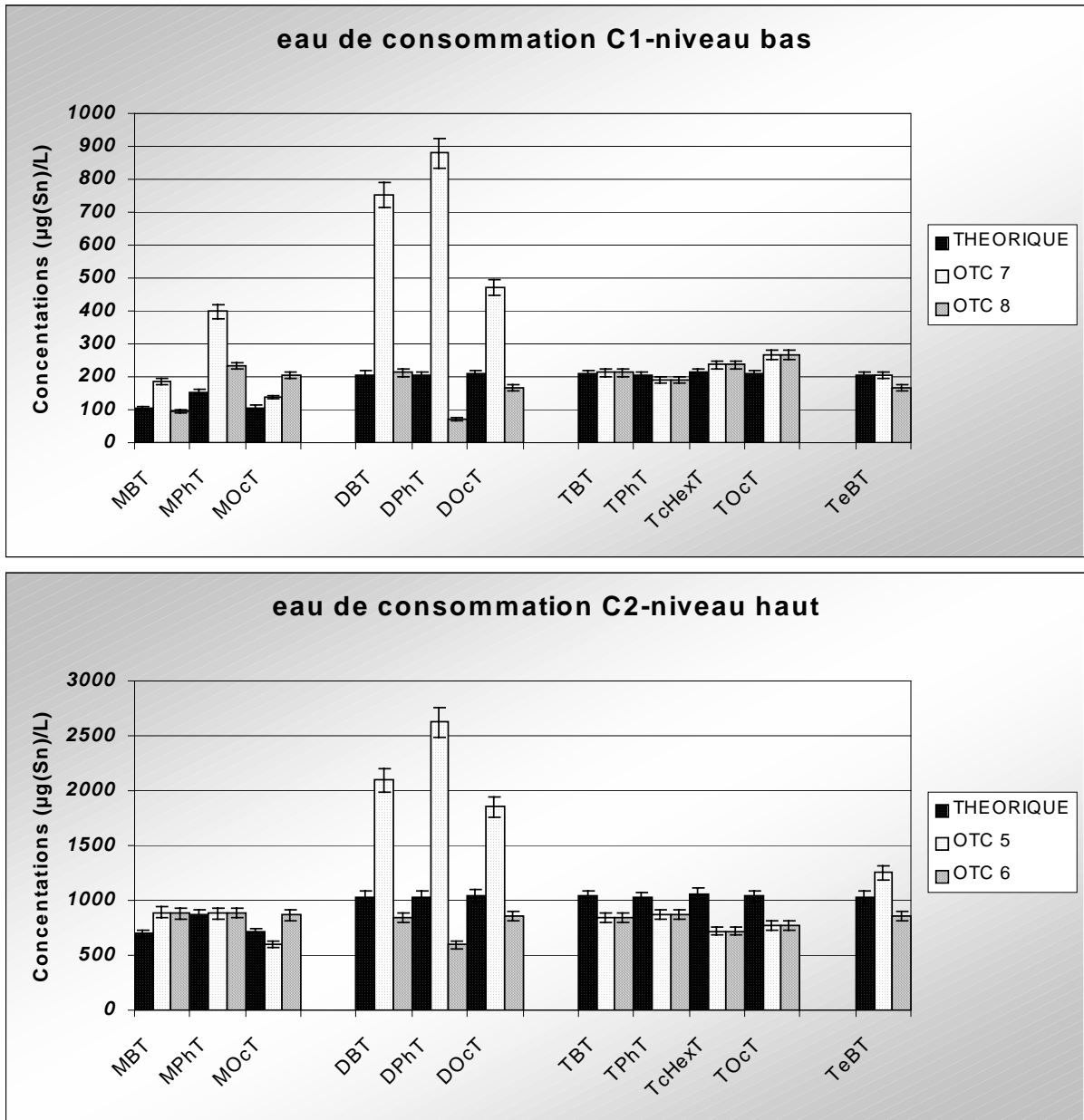


Figure 4 : Concentrations mesurées dans les eaux dopées selon les deux modes de quantification (multi étalon OTC7-OTC5 et par rapport au TPrT : OTC8-OTC 6)

Les concentrations mesurées atteignent les concentrations cibles pour la majorité des composés.

Il faut toutefois constater un écart important pour les composés disubstitués lorsque ceux-ci sont quantifiés par rapport à l'étalon interne DHepT, protocole actuel multi-étalon du projet de norme NF T90-250 (OTC5, OTC7). En revanche, les résultats issus de la quantification utilisant un étalonnage mono-étalon (OTC6, OTC8) sont en totale corrélation avec la valeur nominale des matériaux. Cette constatation plaide en faveur d'une simplification des prescriptions d'étalonnage du protocole analytique proposé dans le projet de norme.

Ceci ne remet pas en cause l'acceptabilité du matériau pour l'essai interlaboratoires, car le critère d'acceptabilité est lié à l'homogénéité du matériau distribué et non au respect des valeurs nominales.

## 5. SEDIMENTS

Après réception des résultats relatifs aux liquides, deux sédiments ont été envoyés aux laboratoires. Afin d'évaluer au mieux la justesse des analyses effectuées par les laboratoires, les essais sur les sédiments ont été réalisés sur des matériaux de référence (MR).

Selon le guide ISO 30, un MR est un matériau ou substance dont une ou plusieurs propriétés sont suffisamment homogènes et bien définies pour permettre de l'utiliser pour l'étalonnage d'un appareil, l'évaluation d'une méthode de mesure ou pour attribuer des valeurs aux matériaux. Pour cet essai, deux types de sédiments ont été étudiés, un sédiment marin et un sédiment d'eau douce.

Tableau 5 : Codes utilisées pour les sédiments fournis aux participants

	<b>SEDIMENT EAU DOUCE</b>	<b>SEDIMENT MARIN</b>	Méthode de quantification
	<u>CRM 646</u>	<u>dopé au LCABIE</u>	
Nom de l'essai	OTC 11	OTC 9	Multi étalon interne
	OTC 12	OTC 10	Etalon interne : TPrT

### 5.1 SEDIMENT D'EAU DOUCE

Le sédiment d'eau douce est le matériau de référence BCR-646 certifié pour sa teneur en mono-, di-, tri butylétain et -phénylétain. Le certificat d'analyse est fourni en Annexe 4. Dans ce certificat, les concentrations sont exprimées en µg de cations/kg de sédiment, le Tableau 6 présente les concentrations exprimées en µg(Sn)/kg.

Ce sédiment certifié a été utilisé lors de nombreuses études nationales et internationales dans le but de valider des techniques analytiques. Ce matériau se prête donc tout à fait à l'essai interlaboratoires.



Tableau 6 : Concentrations en µg/kg dans le sédiment certifié BCR-646 exprimées en cations et en étain.

	Concentrations en µg de cations/kg	Facteurs de conversion	Concentrations en µg de Sn/kg
MBT	610±120	0,675	<b>412±81</b>
DBT	770±90	0,510	<b>392±46</b>
TBT	480±80	0,409	<b>196±33</b>
MPhT	69±18	0,606	<b>42±11</b>
DPhT	36±8	0,435	<b>16±3</b>
TPhT	29±11	0,339	<b>10±4</b>

Plusieurs flacons du sédiment certifié ont été commandés simultanément ; un opérateur de l'INERIS a conditionné ce sédiment dans des flacons ambrés par fraction de 20 grammes qui ont été ensuite expédiés aux laboratoires participants.

## 5.2 SEDIMENT MARIN

Il n'existe pas de sédiment de référence certifié pour sa teneur en composés octylés. Aussi un sédiment marin a été dopé au laboratoire de l'université de Pau. Le sédiment sélectionné a été prélevé dans le port de Marseille par une équipe de l'IFREMER. Les caractéristiques principales de ce sédiment, déterminées par le Laboratoire d'hydrologie et de Molysmologie Aquatique de l'université de Marseille, sont présentées en Annexe 5.

Les caractéristiques de ce sédiment ont été vérifiées avant son dopage afin de choisir les valeurs de dopage. D'éventuelles différences entre les valeurs nominales déterminées par le laboratoire d'hydrologie et de Molysmologie Aquatique de l'université de Marseille et celles obtenues par l'Université de Pau n'ont pas d'incidence sur la suite de l'opération. En effet :

- Aucune information n'est disponible sur les conditions de conservation du matériau par Laboratoire d'hydrologie et de Molysmologie Aquatique de l'université de Marseille depuis son analyse initiale. Hors celles-ci ont une influence prédominante sur le maintien de la spéciation ;
- La caractéristique qualifiante pour un matériau d'essai est son homogénéité au moment de sa distribution, et son maintien dans le temps imparti pour l'analyse.

Le schéma de production suivi est présenté en Annexe 6.

### 5.2.1 Détermination de la concentration dans le sédiment dopé

Le tableau suivant présente les concentrations mesurées dans le sédiment avant dopage (sédiment ayant subi les étapes de séchage et de broyage) ainsi que celles mesurées dans le sédiment dopé.

Tableau 7 : Concentrations en composés organostanniques mesurées dans le sédiment séché, broyé, tamisé avant et après dopage ( $\mu\text{g}(\text{Sn})/\text{L}$ )

	Concentrations dans le sédiment séché non dopé $\mu\text{g}(\text{Sn})/\text{kg}$	Concentrations visées par le dopage $\mu\text{g}(\text{Sn})/\text{kg}$	Concentrations mesurées dans le sédiment séché dopé $\mu\text{g}(\text{Sn})/\text{kg}$
MBT	<b>318±11</b>	1000	<b>428±21</b>
DBT	<b>275±8</b>	-	<b>524±17</b>
TBT	<b>161±5</b>	-	<b>171±7</b>
TeBT	n.d.	1000	<b>1100±60</b>
MPhT	<b>140±4</b>	1000	<b>1243±77</b>
DPhT	n.d.	-	<b>157±8</b>
TPhT	n.d.	1000	<b>907±45</b>
MOcT	n.d.	1000	<b>700±18</b>
DOcT	n.d.	-	<b>110±4</b>
TOcT	n.d.	1000	<b>540±30</b>
TcHexT	n.d.	1000	<b>411±21</b>

Les analyses du sédiment non dopé séché, broyé et tamisé, révèlent la présence persistante de quatre composés organostanniques dont le TBT, ce qui valide l'option de ne pas doper le sédiment avec ce composé et ainsi conserver la pollution originelle. Au vu des résultats, il apparaît que des dégradations (désalkylations et désarylations) se sont effectivement produites au cours de la procédure de dopage. En effet nous n'avions volontairement pas dopé le sédiment avec des composés disubstitués. Or, la présence de DPhT et de DOcT dans le sédiment dopé est observée. En ce qui concerne le TeBT, il est probable que la concentration après dopage ait été largement supérieure à 1000  $\mu\text{g}(\text{Sn})/\text{kg}$ , et qu'il se soit dégradé, au moins en TBT et DBT. Ce résultat n'a cependant aucune incidence sur l'utilisation ultérieure du sédiment.

Les résultats montrent que les composés organostanniques se sont largement adsorbés sur le sédiment. Cependant, les différents composés organostanniques ne s'adsorbent pas de la même manière : alors que les phénylétains se sont totalement adsorbés, les pourcentages d'adsorption pour les autres familles de composés sont inférieurs.

### 5.2.2 Test d'homogénéité

Après avoir conditionné le sédiment en différents flaconnages, ceux-ci doivent être testés afin de déterminer la distribution homogène des analytes, inter et intra flacon. Il est nécessaire de vérifier (en utilisant un nombre raisonnable d'échantillons) que la différence entre les flacons reste dans les limites acceptées par les textes de référence en matière d'organisation d'essais interlaboratoires. La méthode analytique utilisée doit être adéquate pour détecter les faibles différences entre les conditionnements, c'est à dire qu'elle doit être répétable et précise. Dans la mesure du possible, tous les échantillons doivent être analysés le même jour, avec le même instrument, par le même opérateur, avec les mêmes solutions étalons.

Dans la majorité des cas, les tests d'homogénéité permettent d'infirmer une hypothèse de "non inhomogénéité" d'un matériau.

Un nombre représentatif d'échantillons a été sélectionné, et analysé dans des conditions de répétabilité (Cf. Annexe 7). Les résultats de cette vérification sont présentés dans le graphique suivant ainsi qu'en Annexe 7.

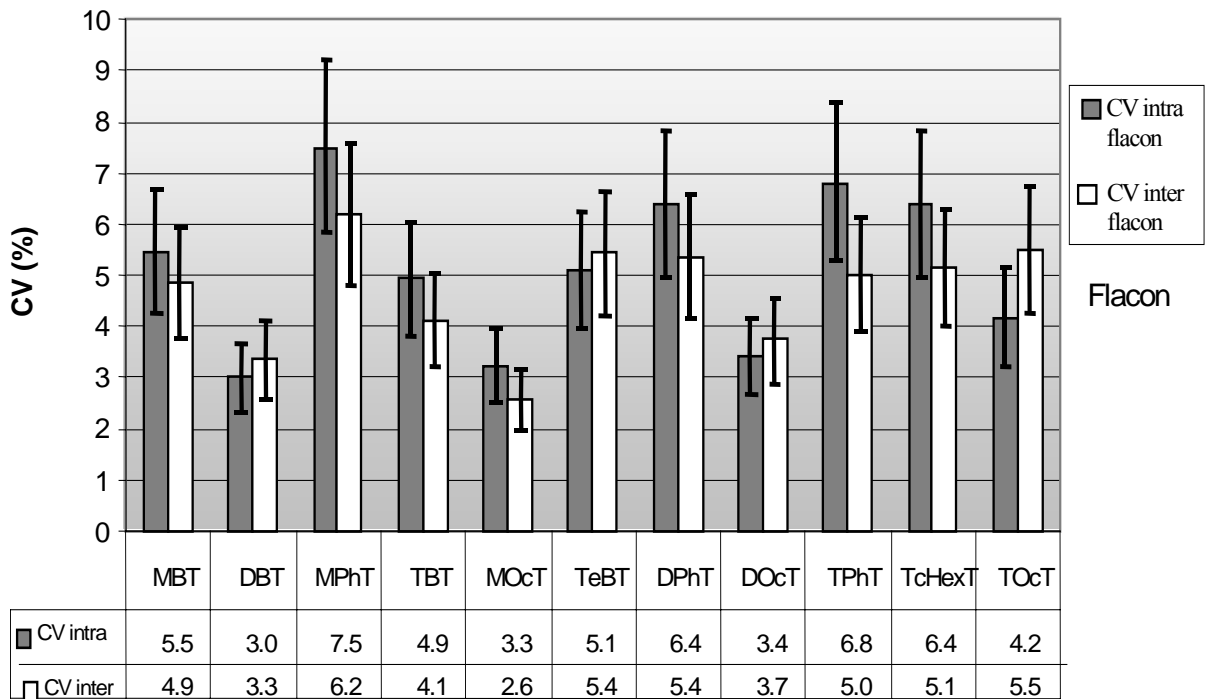


Figure 5 : Coefficient de variation inter et intra bouteille obtenus pour le sédiment marin

Quel que soit le composé considéré, l'inhomogénéité n'a pas été détectée dans le sédiment, puisque dans tous les cas les coefficients de variation obtenus pour l'étude inter et intra bouteilles sont en accord. Ceci signifie donc que le dopage et l'homogénéisation du sédiment sont satisfaisants et le matériau que nous avons préparé peut donc être utilisé comme matériau de référence pour l'essai inter-laboratoire.

### 5.3 TEST DE STABILITE

Après avoir préparé le sédiment, des analyses de ce dernier ont été régulièrement effectuées afin de suivre la conservation des différentes formes chimiques au cours du temps. Les concentrations présentées sont calculées en réalisant des ajouts dosés et en utilisant les quatre étalons internes.

Tableau 8 : Concentrations en composés organostanniques mesurées dans le sédiment séché, broyé, tamisé avant et après dopage ( $\mu\text{g}(\text{Sn})/\text{L}$ )

	<b>T<sub>0</sub></b> <b><math>\mu\text{g}(\text{Sn})/\text{kg}</math></b>	T <sub>0</sub> + 1 mois $\mu\text{g}(\text{Sn})/\text{kg}$	T <sub>0</sub> + 6 mois $\mu\text{g}(\text{Sn})/\text{kg}$
MBT	<b>428±21</b>	<b>449±9</b>	<b>188±19</b>
DBT	<b>524±17</b>	<b>877±21</b>	<b>626±35</b>
TBT	<b>171±7</b>	<b>260±15</b>	<b>150±22</b>
TeBT	<b>1100±60</b>	<b>872±11</b>	<b>583±150</b>
MPhT	<b>1243±77</b>	<b>1545±39</b>	<b>471±12</b>
DPhT	<b>157±8</b>	<b>166±4</b>	<b>63±6</b>
TPhT	<b>907±45</b>	<b>372±8</b>	<b>342±4</b>
MOcT	<b>700±18</b>	<b>617,0±0,2</b>	<b>573±63</b>
DOcT	<b>110±4</b>	<b>113±14</b>	<b>75±10</b>
TOcT	<b>540±30</b>	<b>604±22</b>	<b>457±65</b>
TcHexT	<b>411±21</b>	<b>1118±172</b>	<b>359±95</b>

Les résultats obtenus montrent qu'au bout d'un mois, délai d'analyse préconisé, seuls trois composés se sont fortement dégradés : le TcHexT, le TPhT et le TeBT. A la variabilité analytique près, l'ensemble des autres organostanniques semble stable. Dès lors, ce sédiment dopé a pu être utilisé comme matériau test.

Au bout de six mois, on note une légère dégradation de l'ensemble ; compte tenu du protocole de préparation, cette légère dégradation est explicable. En effet, lors de la préparation de matériaux de référence certifiés commercialisés, une étape supplémentaire d'irradiation aux rayons gamma est ajoutée afin d'éliminer les microorganismes susceptibles de modifier la spéciation (désalkylation ou méthylation). On pourra remarquer que seul le MPhT apparaît avoir subi une dégradation biotique importante.

L'essai d'intercomparaison ayant été réalisé entre  $t_0$  et  $t_0 + 2\text{mois}$ , la stabilité du dopage apparaît acceptable.

L'information supplémentaire qui en résulte concerne les préconisations des textes officiels sur le délai séparant le prélèvement des échantillons environnementaux et leur analyse : le projet actuel autorise une conservation de plusieurs mois au congélateur. Nous proposerons à la commission T 91M de l'AFNOR de la réduire à un mois.

## 6. RESULTATS DES ESSAIS ET COMMENTAIRES

Parmi les 23 laboratoires ayant confirmé leur participation, tous n'ont pas remis de résultats à toutes les étapes. Le Tableau 9 détaille le nombre de participants à chaque étape.

Certains participants ont mis en œuvre plusieurs des méthodes d'analyses préconisées par le projet de norme, ce qui a permis un examen de l'influence de certaines méthodes. Seul l'un d'entre eux a utilisé une variante non prévue au projet de norme, en remplaçant l'extraction liquide-liquide par une micro-extraction sur phase solide (SPME), qui lui permet de valider l'emploi de cette technique dans son laboratoire, mais apporte une variable supplémentaire à l'ensemble de l'exercice.

En revanche, beaucoup n'ont pas fourni le petit effort complémentaire consistant à procéder au dépouillement des résultats par rapport à un étalon unique, le TPT. En conséquence, il n'est pas possible aujourd'hui de statuer sur la possibilité de simplifier le protocole analytique.

*Tableau 9 : Nombre de participants ayant remis des résultats, méthode de calcul multi étalons (calcul par rapport au TPT)*

<b>Etape</b>	<b>1 : Extraits reconstitués</b>	<b>2 : Extraits acides</b>	<b>3 : Sédiments</b>
<b>Nombre de résultats</b>	19 (10)	18 (10)	17 (5)

A l'issue de la première étape, tous les participants dont les résultats ne montraient pas une maîtrise suffisante du protocole d'analyse chromatographique ont été contactés par les formateurs de l'Université de Pau afin de les aider, s'ils le souhaitaient, à identifier leurs sources d'erreurs.

La maîtrise de la quantification par chromatographie en phase gazeuse, sur des extraits organiques reconstitués et des extraits acides, par chromatographie en phase à la fin du premier semestre 2004 peut donc être résumée ainsi :

Tableau 10 : Etat de l'art des participants à la fin du premier semestre 2004

Niveau de maîtrise		Codes Participants	Soit*
<b>Satisfaisant</b>		1, 6, 18, 7, 19	24 %
<b>Erreur de calcul ou d'unité</b>		<b>4, 11, 13, 16</b> , 28, 38	29 %
<b>Difficultés dans la maîtrise du protocole</b>		<b>9, 16</b> , 31	10 %
<b>Limites de quantification trop élevées</b>		<b>16</b> , 17	10 %
<b>Autres</b>	<b>Ne souhaitent pas impliquer l'organisateur dans la résolution de leurs difficultés</b>	5, <b>8, 10</b> , 12, <b>14, 15, 20, 22, 23</b>	47 %
	<b>Sans résultats pour tout ou partie de l'exercice</b>	<b>2, 3, 5, 13, 15</b> , 21 (Généralement justifiée par des pannes ou un plan de charge trop important, sauf 21 : cessation d'activité)	29 %

\* : somme > 100 % car certains participants apparaissent dans plusieurs catégories.

**En gras** : participants à l'opération RSDE

Le fort pourcentage de laboratoires ne remettant pas de résultats, ou ne souhaitant pas bénéficier d'une discussion avec le LABCIE afin d'apporter une amélioration à leur pratique, est d'autant plus préoccupant que ce type de détermination est déjà réalisé dans le cadre de l'opération RSDE.

Il ne semble pas que l'utilisation multi-étalon ou mono-étalon change la qualité des résultats. C'est pourquoi, dans la suite du texte, consacrée à l'exposé et à l'interprétation des résultats des essais, seuls les essais correspondant au calcul suivant le projet de norme (4 étalons) seront commentés. En effet, ces essais regroupent le plus grand nombre de participants. De plus, les résultats remis avec le protocole de calcul alternatif (1 étalon) ne présentent pas d'intérêt dans l'optique de la maîtrise expérimentale des laboratoires.

## 6.1 TRAITEMENT STATISTIQUE

Les concentrations déterminées par les laboratoires ont été rassemblées et des traitements statistiques effectués :

- La normalité de la population a été vérifiée,
  - Les valeurs aberrantes à l'examen de leur répétabilité ont été écartées, de même que
  - Les valeurs aberrantes au titre de leur écart à la moyenne de la population,
- suivant les prescriptions du guide ISO 43.

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 5725-2<sup>2</sup>.

Les tests de Cochran et de Grubbs, présentés en Annexe 8, 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.

## 6.2 EXTRAITS RECONSTITUEES (OTC 1 A 4)

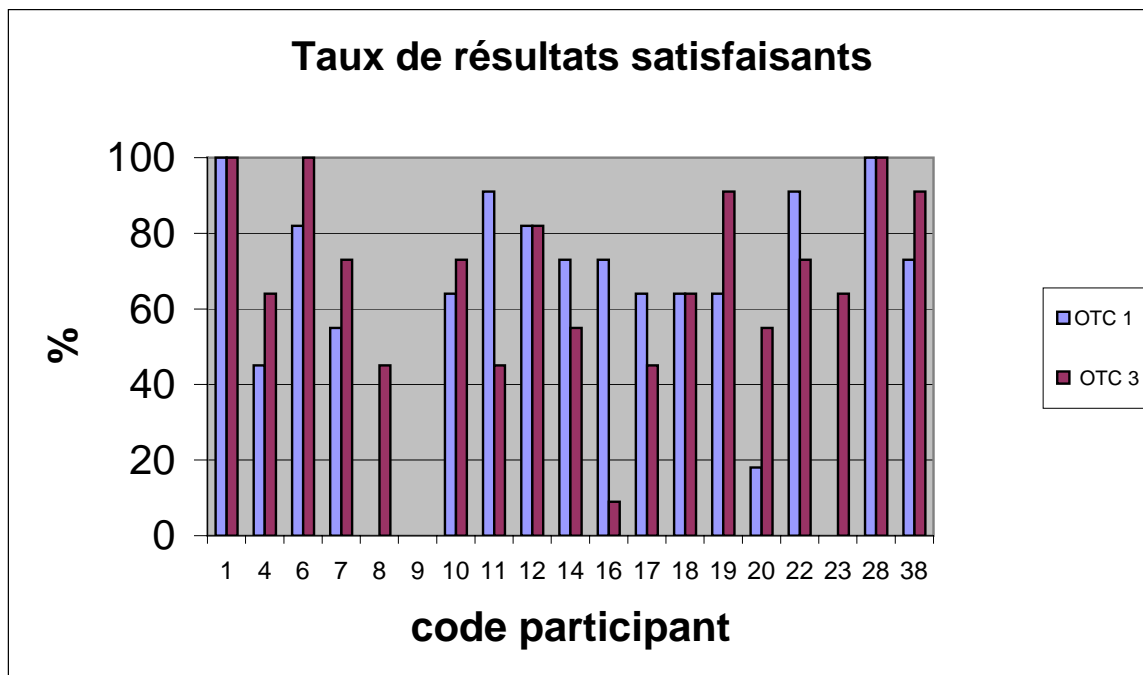
Les extraits organiques reconstitués sont des solutions d'OTC dans l'iso octane. Leur envoi en avril 2004 avait pour but initial de fournir aux laboratoires des solutions directement injectables permettant d'obtenir simplement un chromatogramme des 11 composés organostanniques et des 4 étalons internes, sans étape d'extraction ni de dérivation..

L'objectif était de contrôler que la procédure chromatographique mise en place par chaque laboratoire permettait d'obtenir des résultats acceptables, toute autre difficulté (extraction, purification, dérivation) étant écartée.

Les résultats indiquent que certains laboratoires ont rencontré des difficultés à gérer des solutions prêtes à l'analyse. En effet, lorsque rien n'est laissé au contrôle de l'opérateur et notamment la concentration en étalon interne, les calculs sont parfois erronés. De plus, les laboratoires possédant une méthode analytique dont la limite de détection est élevée et qui de ce fait pratiquent des procédures impliquant des préconcentrations avant injection, n'ont pas toujours eu suffisamment d'extrait pour effectuer la pré-concentration.

Les résultats complets sont présentés en Annexe 9 ; la Figure 6 en présente la synthèse par le biais du calcul du rapport du nombre d'espèces dont l'analyse ne présente aucun biais au nombre total d'espèces à analyser.

Figure 6 : synthèse des performances des laboratoires sur la procédure chromatographique (Essais OTC 1et OTC 3)



Il est à noter que, à la fin du premier semestre 2004, l'analyse du TBT dans un extrait organique, composé le plus souvent recherché, n'est maîtrisé que par 8 laboratoires à une concentration voisine de 3 µg (Sn)/L et 14 laboratoires à une concentration 10 fois supérieure (Cf. Annexe 9).

### 6.3 EXTRAITS AQUEUX (OTC 5 A 8)

Des eaux de consommation dopées, modélisant des extraits aqueux issus du protocole d'extraction des sédiments, ont été fournies aux laboratoires afin de leurs permettre d'apprendre à maîtriser l'étape de dérivation (éthylation des composés organostanniques présents dans l'eau et extraction dans un solvant organique en une seule étape).

Deux niveaux de concentrations ont été spécifiquement choisis :

- une eau contenant une centaine de ng(Sn)/L de chaque composé, concentration régulièrement observée dans l'environnement ;
- une eau contenant environ 900 ng(Sn)/L de chaque composé ; concentration élevée rarement rencontrée dans l'environnement hormis lors de rejets accidentels aux abords d'industries chimiques.

De cette manière, les deux niveaux de concentrations ont permis aux laboratoires possédant une technique analytique en phase d'optimisation (abaissement des limites de détection en cours, par exemple) de participer à l'essai. Si l'on représente pour chaque espèce OTC le pourcentage de laboratoires écartés de l'établissement des valeurs de référence par les tests statistiques (laboratoires aberrants) et le pourcentage de laboratoire non écartés on obtient les histogrammes suivants :



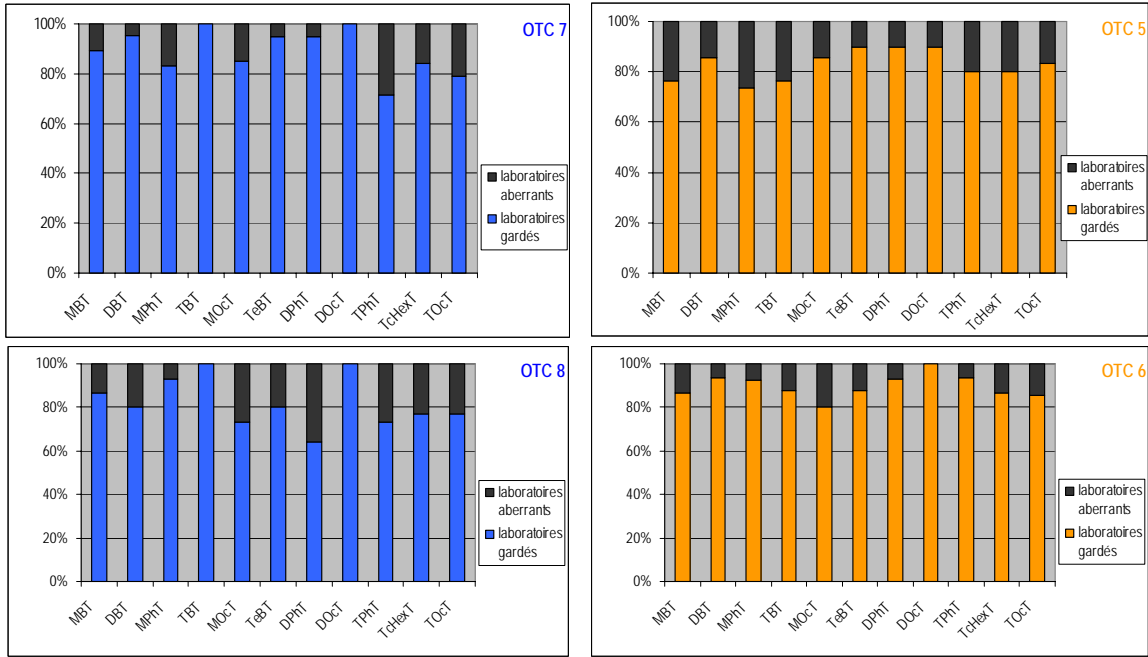


Figure 7 : Pourcentage de laboratoires aberrants et non aberrants (OTC 5-8)

Aucune différence significative n'est observée entre OTC5-6 (niveau haut) et OTC 7-8 (niveau bas). Ceci signifie donc que les laboratoires ayant une limite de détection élevée ont pu préconcentrer les extraits organiques qu'ils ont réalisés eux-mêmes et quantifier les composés organostanniques même lorsque ceux-ci sont présents à faibles concentrations. De plus aucune différence notable n'est observée entre les concentrations quantifiées par quatre étalons internes (OTC 5 et OTC 7) ou par le tripropylétain (OTC 6 et 8). Ceci indique qu'une quantification avec un seul étalon est non seulement satisfaisante, mais également suffisante.

Les résultats reçus par l'INERIS concernant les extraits aqueux ont ensuite été traités statistiquement de manière analogue à celle décrite précédemment.

Ainsi, certains laboratoires ont été écartés en raison de trop grandes dispersions des résultats fournis. Ces dispersions révèlent une mauvaise répétabilité qui peut être attribuée à :

- des problèmes de contamination du matériel, ou
- des problèmes de détection ou d'intégration des aires chromatographiques

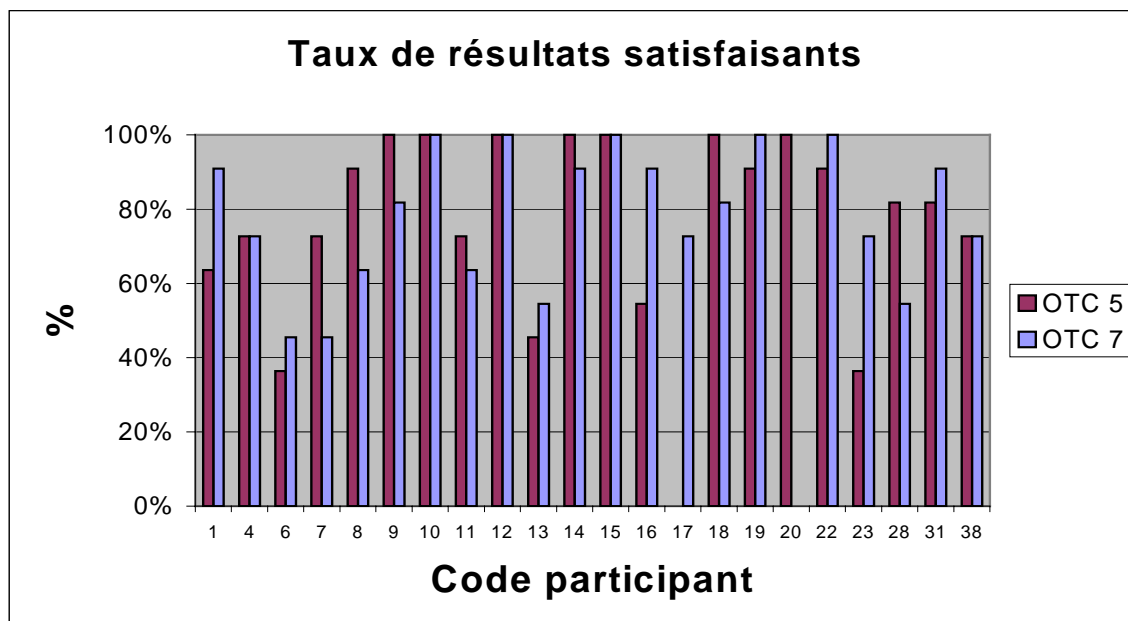


Figure 8 : synthèse des performances des laboratoires sur la procédure chromatographique (Essais OTC 5 et OTC 7)

Néanmoins, comme le montre la Figure 8, le taux de laboratoires présentant des résultats aberrants est nettement moins important que celui constaté sur les extraits éthylés. Entre les deux étapes de l'exercice, analyse sans traitement d'un extrait organique reconstitué et extraction/éthylation suivi de l'analyse d'un extrait aqueux :

- 14 laboratoires ont vu leurs performances progresser,
- 5 les ont maintenues,
- tandis que 3 ont rencontré des difficultés propres à cette étape. Les laboratoires ayant rencontré des difficultés spécifiques doivent, soit améliorer leur limite de quantification (17), soit redéfinir leur domaine d'application (valeur supérieure, 20) soit encore rechercher une source de pollution conduisant à une grande dispersion de résultats.

On peut attribuer cette amélioration à la formation initiale et à l'assistance apportée par le LCABIE aux participants les plus en difficulté dans la résolution des difficultés analytiques rencontrées.

#### 6.4 SEDIMENTS (OTC 9 A 12)

Rappelons que deux sédiments ont été expédiés aux laboratoires : un sédiment d'eau douce (CRM) et un sédiment marin dopé au LCABIE.

#### 6.4.1 Sédiment d'eau douce (OTC 11 &12)

Les essais sur le sédiment d'eau douce ont été réalisés sur un matériau de référence certifié. Ainsi les valeurs de référence peuvent être considérées comme valeurs vraies.

Par conséquent, certains résultats fournis par les laboratoires peuvent être écartés dès lors qu'ils sont trop éloignés des valeurs certifiées. Il ne faut toutefois pas écarter la possibilité de problèmes au cours du transport ou du stockage, qui peuvent induire des désalkylations et ou désarylations.

Comme pour les eaux de consommation, nous n'avons pas observé de différences significatives entre la quantification réalisée par 4 étalons internes ou un seul.

Trois laboratoires ont été écartés (7, 11 et 12) pour tous les composés et ne seront pas considérés dans ce qui suit. Les teneurs mesurées sont trop basses comparées aux valeurs certifiées. Plusieurs explications sont possibles :

- Extraction du matériau solide (table elliptique ou ASE) non maîtrisée, engendrant une dégradation très importante de tous les composés, ce qui semble peu probable si le projet de norme a été suivi : l'étape d'agitation, qui est cruciale, nécessite une agitation vigoureuse, nécessaire pour obtenir un mélange de la phase organique et de la phase aqueuse. Cette étape permet non seulement l'éthylation des composés organostanniques mais surtout l'extraction de ces derniers dans par le solvant organique ;
- Difficultés d'intégration, sur les pics chromatographiques de tous les composés, normalement résolues lors de l'étape précédente ;
- Difficultés lors de l'éthylation ;
- Réactif d'éthylation (le tétraéthylborate de sodium) mal conservé,
- Ethylations n'ayant pas été faites au pH optimum (4,2 à 4,5). Ceci se produit lorsque la capacité tampon du mélange acide éthanoïque / éthanoate de sodium utilisé est insuffisante ;
- Etape de préconcentration, s'il y en a eu une, mal maîtrisée ;
- Erreurs d'expression des résultats. De nombreux laboratoires ont exprimé les concentrations en ng de cations /L et non en ng d'étain /L. L'introduction de corrections dans la base statistique a dû être renouvelée à de multiples reprises.

Sur les 20 laboratoires ayant fourni des résultats, 15 à 20 % sont écartés lors des tests statistiques (trop forte dispersion –test de Cochran- ou moyenne trop éloignée -test de Grubbs). Le Tableau 11 présente le nombre de laboratoires ayant rendu des résultats, dont ceux « hors aberrants ». Il donne également les concentrations moyennes et les écart-types de population, calculés en considérant uniquement les laboratoires hors aberrants.

Tableau 11 : sédiment d'eau douce -  
Tableau d'analyse sur l'ensemble des laboratoires hors aberrants

<i>Espèce</i>	<i>Nombre de labos ayant donnés des résultats</i>	<i>Nombre de labos hors aberrants</i>	<i>% labos hors aberrants</i>	<i>Valeurs certifiées</i>	<i>Moyenne Population</i>	<i>Ecart-type Population</i>	<i>CV<sub>R</sub> en %</i>
MBT	19	12	<b>74</b>	<b>412±81</b>	484,3*	NC	NC
DBT	20	17	<b>85</b>	<b>392±46</b>	378,0*	NC	NC
TBT	20	16	<b>80</b>	<b>196±33</b>	169,0*	NC	NC
MPhT	14	7	<b>50</b>	<b>42±11</b>	183,1*	NC	NC
DPhT	14	6	<b>43</b>	<b>16±3</b>	25,8*	NC	NC
TPhT	16	10	<b>63</b>	<b>10±4</b>	48,7*	NC	NC

\* : pour ces espèces, la moyenne et l'écart-type de la population hors aberrants n'a pu être déterminée, les tests d'écart ne laissant pas un jeu de données suffisamment large pour statuer. Néanmoins, les valeurs moyennes des données brutes se rapprochent des valeurs certifiées.

Les résultats détaillés sont présentés en Annexe 11.

Seuls les résultats correspondant aux valeurs certifiées seront discutés ici.

Les écart-types de répétabilité les plus élevés sont obtenus pour le MBT. Ceci est certainement lié :

- soit à des phénomènes de dégradation lors de l'extraction de la matrice solide,
- soit à des difficultés liées à l'intégration provenant d'une interférence au niveau de ce pic chromatographique due à la pollution des réactifs.

Cette dernière hypothèse se réfère à un cas fréquemment rencontré : la présence de MBT dans le réactif éthylant commercialisé. La dispersion plus forte observée n'a donc rien d'alarmant . Concernant le DBT et le TBT, les résultats sont très satisfaisants.

Enfin, étant donné que le sédiment analysé est un matériau de référence, on peut comparer les valeurs consensuelles obtenues aux valeurs certifiées.

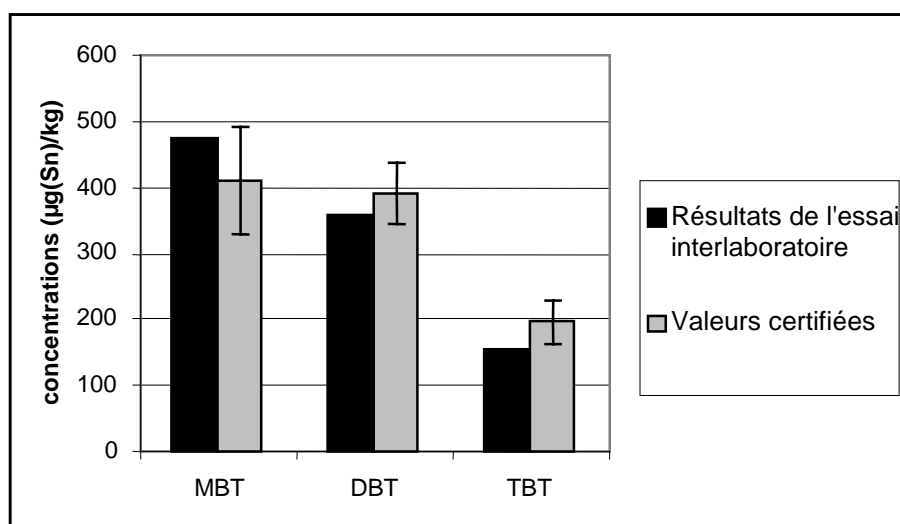


Figure 9 : Concentrations moyennes obtenues lors de l'essai interlaboratoires et valeurs certifiées dans le sédiment de référence

Ces résultats sont satisfaisants. Ils montrent clairement que l'analyse de spéciation des composés organostanniques butylés dans une matrice solide est réalisable par les laboratoires en suivant le protocole du projet de norme. De plus, il faut noter que le TBT, composé le plus toxique a été déterminé de manière exacte par 16 laboratoires.

Concernant les composés phénylés, il est difficile de conclure. En effet, les concentrations dans le sédiment sont très faibles. Dès lors, trop peu de laboratoires ont pu fournir des résultats pour une exploitation statistique et un commentaire fiable.

#### 6.4.2 Sédiment marin (OTC 9 &10)

Etant donné les essais réalisés au LCABIE et à l'INERIS, le matériau dopé peut être considéré comme homogène et stable sur la période de l'essai interlaboratoires (une étude de stabilité à long terme est encore en cours).

Après traitement statistique des résultats, on observe que pour tous les composés les laboratoires 7, 11 et 12 sont à écarter : les teneurs mesurées sont trop basses. Comme pour le matériau certifié, ces laboratoires ne sont donc pas pris en considération.

Nous ne disposons pas de valeurs certifiées pour ce matériau. Par traitement statistique, les résultats aberrants sont écartés et les moyennes et écart-types consensuels sont calculés.

Le tableau suivant présente le nombre de laboratoires ayant rendu des résultats, dont ceux « hors aberrants ». Il donne également les concentrations moyennes et les écart-types de population calculés en considérant uniquement les laboratoires hors non aberrants.

<i>Espèce</i>	<i>Nombre de labos ayant donnés des résultats</i>	<i>Nombre de labos hors aberrants</i>	<i>% labos non aberrants</i>	<i>Moyenne Population</i>	<i>Ecart-type Population</i>	<i>CV<sub>R</sub> en %</i>
MBT	20	14	70	390,1	232,2	59,5%
DBT	21	15	71	672,0	422,6	62,9%
TBT	21	17	81	227,4	119,2	52,4%
TeBT	20	13	65	555,4	309,4	55,7%
MPhT	20	20	100	952,2	603,0	63,3%
DPhT	21	19	90	206,4	135,5	65,7%
TPhT	19	13	68	375,9	316,9	84,3%
MOcT	19	17	89	941,7	615,2	65,3%
DOcT	17	17	100	115,5	77,3	66,9%
TOcT	17	16	94	658,9	524,5	79,6%
TcHexT	15	10	67	457,7	288,4	63,0%

*Tableau 12 : Tableau d'analyse sur l'ensemble des laboratoires hors aberrants*

Compte tenu du nombre des laboratoires aberrants, les composés qui semblent les plus difficiles à quantifier sont le TPhT, le TeBT et le TcHexT.

Concernant les autres composés 15 à 35 % des résultats fournis sont éliminés par les tests statistiques.

Bien que l'on ne dispose pas de valeurs certifiées pour ce sédiment dopé, on peut toutefois comparer les concentrations moyennes obtenues lors de l'essai interlaboratoire (hors aberrants) avec les concentrations mesurées au LCABIE dans le sédiment dopé. Dans la mesure où les participants à l'essai n'ont pas réalisé les analyses du sédiment au même instant, nous avons présenté les résultats de l'essai interlaboratoire (en noir) ainsi que les résultats d'analyse du sédiment réalisé le jour du dopage (blanc) et un mois après dopage (gris) au LCABIE, afin de tenir compte des éventuels dégradations. Ces résultats sont considérés comme valeurs cibles pour encadrer les valeurs obtenues lors de l'essai interlaboratoire.

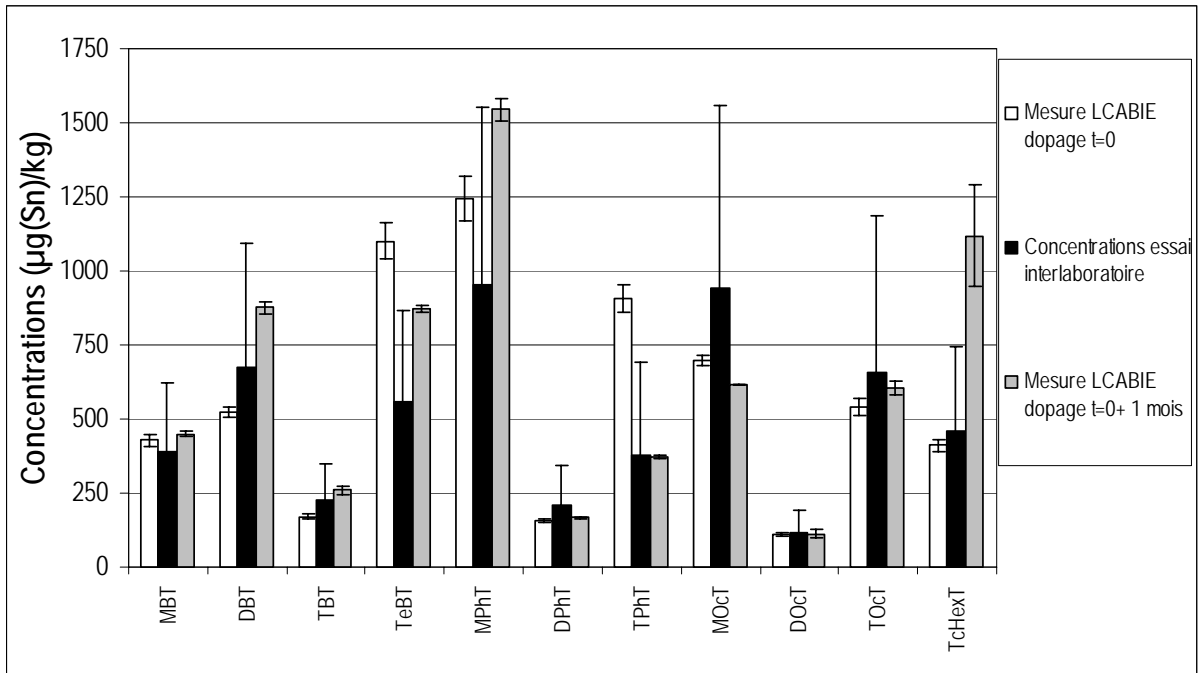


Figure 10 : Concentrations déterminées après dopage au LCABIE et concentrations moyennes obtenues lors de l'essai interlaboratoire

Après élimination par les tests statistiques, les résultats moyens obtenus sur plus de 10 laboratoires donnent des résultats satisfaisants, selon les critères décrits en Annexe 8, si on les compare aux valeurs cibles.

L'histogramme de la Figure 10 montre que les résultats de cet essai sont encourageants. En effet, les résultats sont exacts pour le TBT et le DOcT. Pour la plupart des autres organostanniques, les concentrations trouvées sont justes, avec une dispersion importante. Ce dernier point laisse supposer que certains laboratoires ne maîtrisent pas encore la méthode. Cependant, la prise en main de l'analyse de spéciation demande du temps et on peut espérer que les laboratoires améliorent leurs résultats avec l'expérience.

Concernant les laboratoires dont les résultats ont été écartés systématiquement par les tests statistiques, leur préparation d'échantillon est certainement à mettre en cause. Une optimisation et un meilleur contrôle de cette étape sont donc à entreprendre pour parvenir à obtenir des résultats corrects, non seulement en termes de justesse mais également de précision.

## 7. CONCLUSIONS

---

Cet essai interlaboratoires a permis de mettre en avant l'utilité d'une formation initiale au dosage des organostanniques compte tenu de la difficulté de l'analyse de spéciation. En effet, dans un passé proche, peu de laboratoires français réalisaient ce type de prestation et la demande de formation est réelle. Le cycle d'apprentissage organisé à l'université de Pau, suivi des conseils des experts, a permis à chaque laboratoire impliqué d'acquérir les connaissances pratiques nécessaires à la détermination des organostanniques.

Il est cependant nécessaire de souligner à cette occasion que les échanges avec les laboratoires participants n'ont pas toujours été aisés : certains d'entre eux ont se sont prêtés à l'exercice en respectant toutes les demandes, mais une proportion non négligeable a délibérément ignoré tout ou partie des consignes :

- Mise en œuvre de techniques de préparation non prévues au protocole ;
- Respect très approximatif des délais de réponse, souvent motivé par l'aspect non commercial de l'exercice ;
- Dosage de certaines espèces seulement, correspondant à leur demande commerciale actuelle ;
- Fourniture de résultats uniquement selon le mode de calcul du projet de norme NF T 90-250 dans sa rédaction actuelle. La fourniture d'un jeu de résultats utilisant le mode de calcul par rapport à un seul étalon ne demandait aucune expérimentation supplémentaire, et pouvait conduire à une simplification du mode opératoire favorable aux laboratoires.

Ces constatations peuvent amener à penser que la capacité des laboratoires à anticiper l'évolution des demandes réglementaires à venir reste faible.

Le test d'intercomparaison réalisé dans la deuxième partie de cette étude a conduit à des résultats globalement satisfaisants, lors de l'analyse des sédiments. Il a permis, au delà de l'élimination de certains laboratoires, de pouvoir émettre des hypothèses quant aux possibles sources d'erreurs lors du traitement des échantillons tout au long de la chaîne analytique. Les résultats obtenus pour le sédiment certifié sont très satisfaisants, notamment pour le TBT, puisque 16 laboratoires ont donné une valeur en corrélation avec la valeur certifiée. Les analyses du matériau dopé donnent également des résultats satisfaisants, malgré une dispersion plus importante des concentrations déterminées.

Ces différents résultats démontrent le bien fondé de la structure de cet essai interlaboratoires, précédé d'une formation initiale, et décomposé de manière à isoler les étapes sensibles du protocole. Parmi les protocoles analytiques proposés, l'utilisation du détecteur « photomètre de flamme pulsé » (PFPD) donne d'excellents résultats. L'utilisation du détecteur de spectrométrie de masse présente l'avantage de l'identification univoque de l'espèce, mais sa mise au point s'est avérée plus délicate chez de nombreux participants.

La mise en œuvre de variantes, telles que l'extraction par SPME doit être introduite avec d'extrêmes précautions, et doit faire l'objet d'une validation par matériau de référence.



Dans le cadre de l'activité de normalisation des méthodes d'analyses physico-chimiques, les résultats permettent de conclure favorablement quant à la faisabilité du protocole analytique relatif au projet de norme T90-250 et seront proposés à la commission T 91 M pour intégration du projet de norme NF T90-250 et validation. Ils mettent de plus en évidence que la quantification des composés organostanniques peut être réalisée indifféremment avec un ou quatre étalons internes, et permettront d'introduire une simplification dans le protocole.

## 8. REFERENCES

---

1. Rapsomanikis, S., O.F.X. Donard, and J.H. Weber, Specification of Lead and Methyllead Ions in Water by Chromatography/Atomic Absorption Spectrometry after Ethylation with Sodium Tetraethylborate. *Analytical Chemistry*, 1986. 58(1): p. 35-38.
2. Manuel Bravo, G etane Lespes, Ida De Gregori, Hugo Pinochet and Martine Potin-Gautier [Journal of Chromatography A Volume 1046, Issues 1-2](#) , 13 August 2004, Pages 217-224 ; Identification of sulfur interferences during organotin determination in harbour sediment samples by sodium tetraethyl borate ethylation and gas chromatography-pulsed flame photometric detection
3. J. Ruiz Encinar, P. Rodríguez-González, J. I. García Alonso and A. Sanz-Medel [TrAC Trends in Analytical Chemistry Volume 22, Issue 2](#) , February 2003, Pages 108-114 ; Isotopically-labelled compounds for validating organometallics speciation analysis
4. 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.
5. « Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons » - ISO – COMMITTEE DRAFT ISO/CD 13528- 04/12/1998 – Reference number : ISO/TC 69 / SC6/WG1 SN 100.
6. Proficiency testing in analytical chemistry, R.E. Lawn, M. Thompson & R.F. Walker, The Royal Society of Chemistry, (1997), p 51-53.

## 9. LISTE DES ANNEXES

<b>Repère</b>	<b>Désignation précise</b>	<b>Nb pages</b>
<b>Annexe 1</b>	<b>Liste des participants</b>	<b>1</b>
<b>Annexe 2</b>	<b>Programme de formation : (5 jours)</b>	<b>1</b>
<b>Annexe 3</b>	<b>Protocole analytique</b>	<b>2</b>
<b>Annexe 4</b>	<b>Certificat du matériau de référence certifié – BCR 646</b>	<b>1</b>
<b>Annexe 5</b>	<b>Caractéristiques physico-chimiques du sédiment du port de Marseille utilisé pour préparer le sédiment dopé</b>	<b>1</b>
<b>Annexe 6</b>	<b>Schéma de production du matériau de référence solide</b>	<b>2</b>
<b>Annexe 7</b>	<b>Homogénéité du sédiment marin dopé</b>	<b>3</b>
<b>Annexe 8</b>	<b>Description des algorithmes statistiques</b>	<b>2</b>
<b>Annexe 9</b>	<b>Résultats de l'essai interlaboratoires consacré au protocole chromatographique</b>	<b>9</b>
<b>Annexe 10</b>	<b>Résultats de l'essai interlaboratoires consacré à l'étape d'éthylation/extraction</b>	<b>8</b>
<b>Annexe 11</b>	<b>Résultats de l'essai interlaboratoires consacré à l'analyse de sédiments</b>	<b>8</b>

## Annexe 1 Liste des participants

Code *	Nom du laboratoire ou de l'organisme	Code Postal	Ville	Participation Formation PAU	Résultats extraits reconstitués	Résultats eaux	Résultats sédiments	Recalcul sur les sédiments	Participation RSDE
2	LCDI	57535	MARANGE SILVANGE	OUI	NON	NON	NON	NON	OUI
3	IIEB	33300	BORDEAUX	NON	NON	NON	NON	NON	NON
4	IRH ENVIRONNEMENT	54515	VANDOEUVRE LES NANCY	NON	OUI	OUI	NON	NON	OUI
5	LABORATOIRE DEPARTEMENTAL DE LA SARTHE	72018	LE MANS	OUI	NON	NON	OUI	NON	NON
6	LABORATOIRE DPTL D'ANALYSE ET DE RECHERCHE	24660	COULOUNIEX-CHAMIERES	OUI	OUI	OUI	NON	NON	NON
7	LEM S.A.	67702	SAVERNE	OUI	OUI	OUI	OUI	OUI	NON
8	CARSO	69362	LYON	OUI	OUI	OUI	OUI	NON	OUI
9	LDA 26	26904	VALENCE	NON	OUI	OUI	OUI	OUI	OUI
10	CTC	69367	LYON	NON	OUI	NON	OUI	NON	OUI
11	LABORATOIRE DE ROUEN	76022	ROUEN CEDEX 3	NON	OUI	OUI	OUI	NON	OUI
12	MICROPOLLUANTS TECHNOLOGIE	57108	THONVILLE CEDEX	NON	OUI	OUI	OUI	NON	NON
13	SGS Multilab	91031	EVRY	NON	NON	OUI‡	OUI‡	NON	OUI
14	CENTRE D'ANALYSES ET DE RECHERCHES - Dpt Hydrologie	67411	ILLKIRCH-GRAFFENSTADEN	NON	OUI	OUI	OUI	OUI	OUI
15	ECOLE NATIONALE DE LA SANTE PUBLIQUE	35043	RENNES	OUI	NON	OUI	OUI	NON	OUI
16	CENTRE DE GENIE INDUSTRIEL	56520	GUIDEL	OUI	OUI	OUI	OUI	NON	OUI
17	CANCA	06200	NICE	OUI	OUI	OUI	OUI	NON	NON
18/28 /38/48	Laboratoire de Chimie Analytique Bio-Inorganique et Environnement	64013	PAU	OUI	OUI	OUI	OUI	OUI	NON
19	INERIS	60550	VERNEUIL EN HALATTE	OUI	OUI	OUI	OUI	OUI	NON
20	IDAC	44306	NANTES	OUI	OUI	OUI	OUI	NON	NON
21	LABORATOIRE ANTHEMIS	60155	RAINVILLERS	NON	NON	NON	NON	NON	NON
22	CHEMISCHES UNTERSUCHUNGSLABOR	D-77654	OFFENBURG	NON	OUI	OUI	OUI	NON	OUI
23	CERECO SUD	30128	GARONS	OUI	OUI	OUI	OUI	NON	OUI
1 / 31	BRGM	45060	ORLEANS	NON	OUI	OUI	OUI	OUI	NON
Nombre d'inscrits, dont participation effective :			23	12	17	18	17	6	12

\* : certains participants se sont vu attribué plusieurs codes car ils ont mis en œuvre plusieurs des méthodes d'analyses préconisées par la norme.

‡ : ce participant n'a pas mis en œuvre la méthode d'extraction préconisée par la norme.

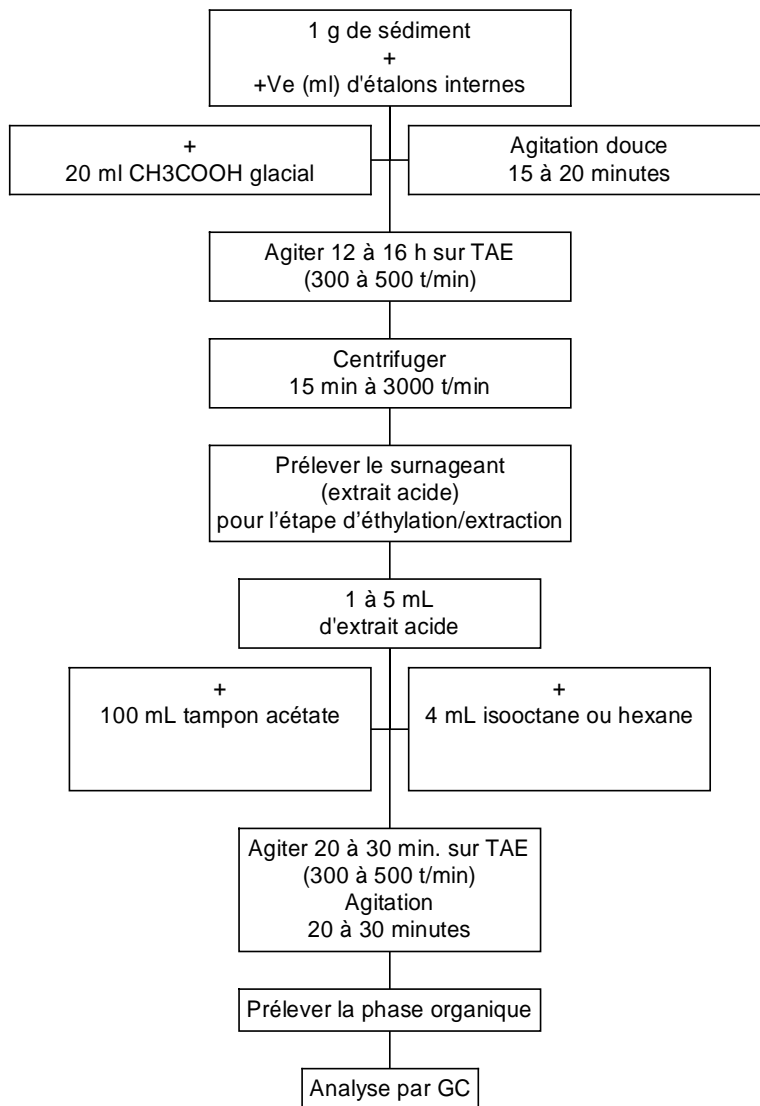
## **Annexe 2**

### **Programme de formation : (5 jours)**

- Jour 1 : Présentation du protocole opératoire, du matériel et de la procédure de décontamination et de vérification du matériel - Formation à l'étape de dérivation et réalisation de blancs de contrôle ;
- Jour 2 : Réalisation de gammes étalons- Analyses d'eaux, d'extraits liquides - Commentaires des premiers résultats ;
- Jour 3 : Formation à l'étape de solubilisation des analytes contenus dans un sédiment (extraction) et réalisation d'une extraction sur un matériau de référence (sédiment certifié) ;
- Jour 4 : Analyse de l'extrait réalisé sur le du matériau de référence, réalisation d'une gamme étalon, calcul des coefficients de réponse de chaque organostannique en fonction de plusieurs étalons, réalisation d'une deuxième extraction sur un autre sédiment ;
- Jour 5 : Analyse du deuxième matériau par ajouts dosés et étalonnage interne- Comparaison et commentaires de résultats- synthèse des acquis.

### Annexe 3

#### Protocole analytique



TAE : table d'agitation elliptique

Avant injection dans le système analytique, une étape de dérivation est nécessaire. Elle permet de rendre les composés organostanniques volatils et donc plus facilement chromatographiables. Au cours de cette étape, les composés organostanniques présents dans le mélange à analyser (échantillons aqueux ou extraits acides) réagissent quantitativement avec un réactif rendant les produits plus volatils : le tétraéthylborate de sodium (NaBEt<sub>4</sub>).

La réaction d'éthylation consiste à substituer chaque anion X du composés organostannique R<sub>p</sub>SnX<sub>4-p</sub> (avec R : groupement alkyl ou aryl, X : anion ou groupement anionique et p=4), par un groupement éthyl provenant du tétraéthylborate de sodium selon le schéma réactionnel suivant (Rapsomanikis et al., 1986) :



Le réactif éthylant et un solvant organique apolaire, ici l'isooctane, sont directement introduits dans un réacteur contenant 100 mL de tampon éthanoate de sodium - acide éthanoïque à pH=4.8 et les solutions étalons. Ainsi les composés organostanniques sont, au cours de l'agitation, simultanément éthylés, par le NaBEt<sub>4</sub> et extraits du milieu aqueux dans l'isooctane.

Etalonnage :

A partir des solutions filles à 100 µg(Sn)/L dans l'eau, six solutions d'étalonnage ont été préparées de la façon suivante: Pour chaque solution fille à 100 µg(Sn)/L, six volumes compris entre 50 µL et 1 mL sont placés dans une série de récipients fermés d'environ 250 mL contenant 100 mL précisément de solution tampon acide éthanoïque / éthanoate de sodium. La gamme d'étalonnage ainsi obtenue est comprise entre 50 ng(Sn)/L et 1000 ng(Sn)/L dans la phase aqueuse.

250 µL de la solution d'étalons internes à 100 µg(Sn)/L ont été ensuite ajoutés dans chaque récipient respectant ainsi un rapport concentration d'organostannique/ concentration d'étalon interne compris entre 0,2 et 4.

*Tableau 13 - Gamme d'étalonnage*

		Concentrations C <sub>x</sub> de l'organostannique x dans les solutions d'étalonnage						Concentrations C <sub>e</sub> de l'étalon interne
		N°1	N°2	N°3	N°4	N°5	N°6	
GAMME	ng(Sn)/L dans l'eau	50	100	250	400	700	1000	<b>250</b>

**Annexe 4**  
**Certificat du matériau de référence certifié – BCR 646**

EUROPEAN COMMISSION

COMMUNITY BUREAU OF REFERENCE - BCR

**CERTIFIED REFERENCE MATERIAL**  
**BCR-646**

CERTIFICATE OF ANALYSIS

BUTYL TIN AND PHENYL TIN COMPOUNDS IN FRESHWATER SEDIMENT			
Compound	Mass fraction on cation basis (dry mass basis)		Number p of accepted sets of data
	Certified value <sup>1)</sup>	Uncertainty (k=2) <sup>2)</sup>	
TBT: Sn(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	480 µg/kg	80 µg/kg	14
DBT: Sn(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	770 µg/kg	90 µg/kg	13
MBT: Sn(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	610 µg/kg	120 µg/kg	10
TPhT: Sn(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	29 µg/kg	11 µg/kg	7
DPhT: Sn(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	36 µg/kg	8 µg/kg	8
MPhT: Sn(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	69 µg/kg	18 µg/kg	6

1) Unweighted mean value of the means of p accepted sets of data, each set being obtained by an independent laboratory and/or with a different method of determination.  
2) Expanded uncertainty comprising uncertainties from the characterisation study and inhomogeneity contributions. When the reference material is used to assess the performance of a procedure, the user should refer to the recommendations of the certification report.

**DESCRIPTION OF THE SAMPLE**

The material consists of a dried and ground sediment sample with a particle size < 90 micrometer stored in an amber glass bottle. The bottle contains about 40 g of powder. Additional information on the preparation and the certified values is given in the certification report.

**INSTRUCTION FOR USE**

The sample can be used as is from the bottle. Before a bottle is opened, it should be shaken manually for 5 min so that the material is thoroughly re-mixed. The correction to dry mass should be made on a separate portion of 100 mg which should be dried in an oven at 105 °C for 3-4 h until constant mass is attained. The tightly closed bottles should be kept at, or below, -20 °C in the dark for long term storage periods. Before closing the bottle after use, it is advisable to flush the bottle with a dry, inert gas. The reuse of the material after opening of the bottle is under the responsibility of the user, i.e. the certified values are not guaranteed in bottles that have been opened and further stored. Moreover, taking into account the potential instability of the tin compounds, it is recommended that no bottles be used if the history of the storage conditions in the laboratory are not known in detail. The recommended minimum sample intake is 600 mg.

Care has been taken to ensure that the certified value represents the "true" value at the time of arrival at the customer as closely as possible. However, the European Commission cannot be held responsible for changes that happen during storage of the material at the customer's premises, especially of opened samples.

**Please consult the instructions for use prior to opening the bottle  
with the reference material.**

Brussels, December 2000

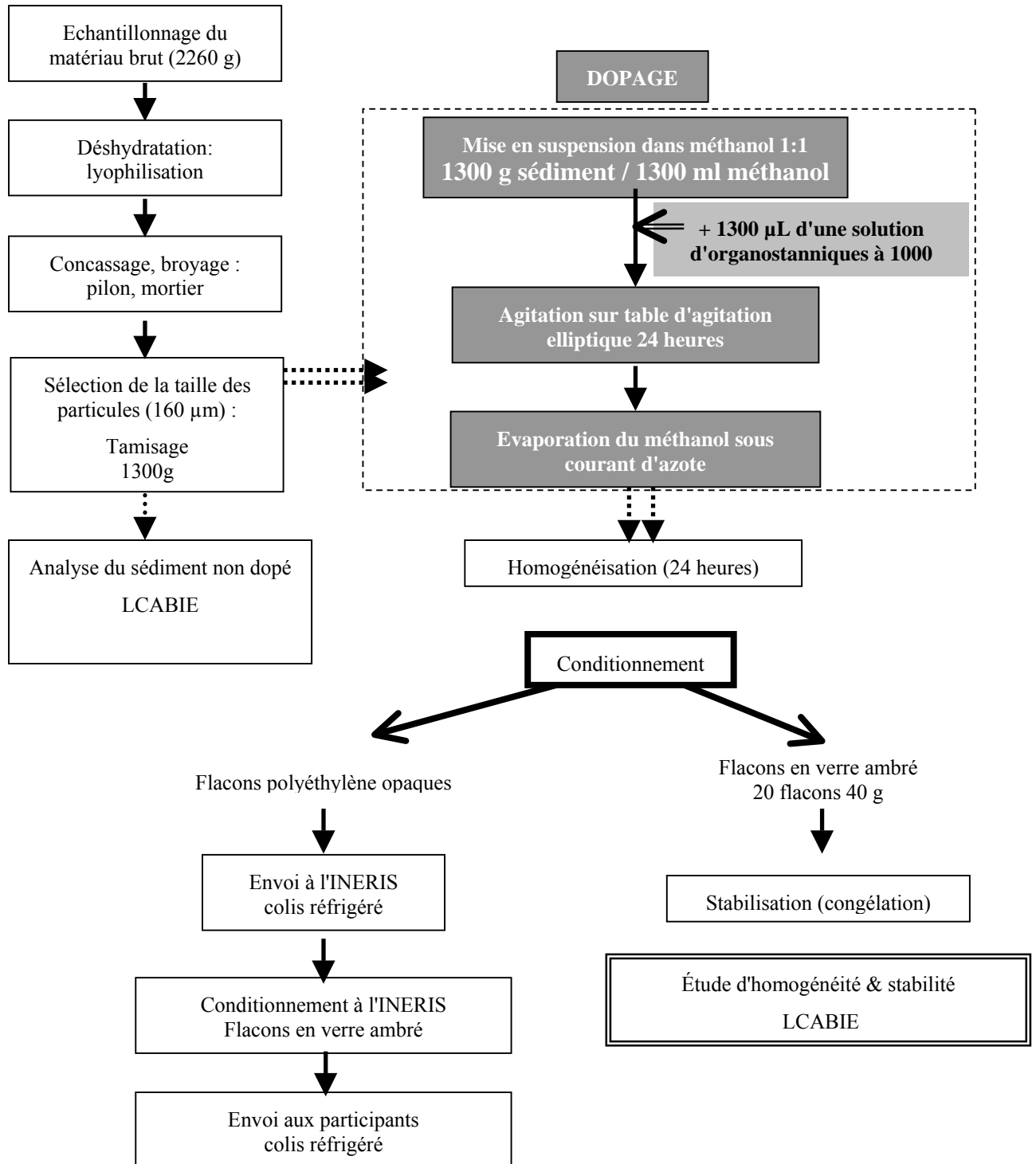
BCR  
for certified true copy



**Annexe 5**  
**Caractéristiques physico-chimiques du sédiment du port de Marseille**  
**utilisé pour préparer le sédiment dopé**

DATE DE PRÉLÈVEMENT /DE 17/11/03				MÉTHODES
RÉCEPTION				
* Matières volatiles à 550 °C (%) :	27,6			Méthode interne
Carbone Organique Total (%) :	8,1			Méthode interne
Potentiel Rédox (mV) :	-333			électrode
<b>* P.C.B. (µg/kg sec) :</b>				Méthode interne
	* congénère 28 :25,26	* congénère 118 :90,31	*congénère 180 : 256,55	
	* congénère 52 :79,55	* congénère 138 :232,40		
	*congénère 101 :136,13	* congénère 153 :301,48		
<b>Hydrocarbures Polyaromatiques : ( µg/kg )</b>				Méthode interne
Naphtalène	415	Benzo[a] anthracène	242	
Acénaphthylène	483	Chrysène	195	
Acénaphtène	95	Benzo[b] fluoranthène	457	
Fluorène	inférieur à 1	Benzo[k] fluoranthène	272	
Phénanthrène	230	Benzo[a] pyrène	443	
Anthracène	133	Benzo [g,h,i] pérylène	445	
Fluoranthène	1020	Dibenzo[a,h] anthracène	138	
Pyrène	864	Indeno [1,2,3,d] pyrène	259	
<b>Métaux traces : (mg/kg sec)</b>				
Aluminium (g/kg sec) :	20,24	NF EN ISO 12020		
* Arsenic:	21	NF EN ISO 11969	* Mercure	17,62 Méthode interne
* Cadmium	2,15	NF EN ISO 5961	* Nickel	31 FD T 90-112
* Chrome	148	NF EN ISO 1233	* Plomb	375 FD T 90-112
* Cuivre	548	FD T 90-112	* Zinc	780 FD T 90-112
<b>* Organo-stanniques (Méthode interne, µg/kg)</b>				
	<b>* TBT: 606</b>	<b>* DBT : 248</b>	<b>* MBT : 83</b>	
<b>Granulométrie : (%)</b>				
Fraction supérieure à 2 mm :	7,1	Fraction de 250 à 163 µm :	5,6	Tamis humides
Dans la fraction < à 2 mm		Fraction de 163 à 63 µm :	18,4	
Fraction > à 500 µm :	1,6	Fraction < à 63 µm :	70,7	Tamis humides
Fraction de 500 à 250 µm :	3,8	Fraction < à 2 µm :	2,4	laser

## Annexe 6 Schéma de production du matériau de référence solide



Le 1<sup>er</sup> Juin 2004, 1 300 grammes de sédiment séché, broyé et tamisé ont été répartis dans quatre flacons ambrés d'un litre. Dans chaque flacon, le sédiment a été mélangé avec du méthanol en proportion 1:1 (masse/volume) puis un volume de 325 µl d'une solution d'un mélange de DBT, TeBT, MPhT, MOcT, TOcT, TcHexT à 1000 mg(Sn)/L dans le méthanol a été ajouté. Ceci correspond à une concentration théorique de 1 mg(Sn)/kg en chacun des composés ajoutés, en supposant que la sorption des composés sur le sédiment est totale.

Le sédiment étant contaminé par certains composés, le dopage n'a pas été effectué avec l'ensemble des composés organostanniques. D'autre part, il est connu établi que les composés polysubstitués se dégradent (désalkylation, désarylation), engendrant ainsi la présence de composés de dégradation de moindre degré de substitution dans le sédiment dopé. Or, le mélange sédiment/méthanol/organostanniques a été agité sur table elliptique durant 24 heures à température ambiante. Ceci a donc probablement favorisé non seulement l'adsorption mais également les dégradations.

Afin d'évaporer le solvant, les contenus des quatre flacons ont été réunis, grossièrement mélangés avant d'être étalés dans un bac cristalliseur (préalablement décontaminé) sur une faible épaisseur sous courant d'azote. L'ensemble a été régulièrement brassé pour parvenir à l'élimination de la totalité du méthanol. Enfin, le sédiment a été homogénéisé.

L'étape d'homogénéisation est très importante lors de la préparation d'un sédiment dopé visant à être utilisé comme matériau de référence pour un essai inter laboratoire. Il convient, avant même de procéder au dopage de s'assurer de l'homogénéité physique du sédiment au travers de sa granulométrie pour que l'adsorption des composés organostanniques se fasse semblablement de manière similaire sur chaque particule. Le plus souvent, l'homogénéisation d'un sédiment dopé est obtenue par agitation vigoureuse telle que celle obtenue par utilisation d'agitateurs à rouleaux ou de à effet vortex. La méthode d'agitation est ensuite testée sur au moins une dizaine d'échantillons au moins, la mesure étant réitérée répétée au moins dix fois sur le même échantillon. La méthode retenue pour l'homogénéisation a consisté à placer l'ensemble du sédiment dopé dans un flacon opaque disposé sur un agitateur rotatif envers-endroit pendant 24h. Ce dernier permet l'agitation en produisant une rotation du contenant sur lui-même de façon vigoureuse mais jamais excessive afin d'assurer un brassage suffisant, garant d'une bonne isotropie au sein du sédiment. Le sédiment a ensuite été pesé puis une partie est conditionnée dans des flacons ambrés et congelée pour servir au test d'homogénéité et de stabilité à l'université de Pau et à l'INERIS, l'autre étant placée dans un flacon opaque et réfrigérée pour parvenir à l'INERIS dans les 24h.

## Annexe 7 Homogénéité du sédiment marin dopé

à partir du matériau dopé conservé au LCABIE, nous avons réalisé deux tests d'homogénéité inter et intra bouteille sur vingt bouteilles contenant 20 grammes de sédiment, le premier au LACBIE et le second à l'INERIS.

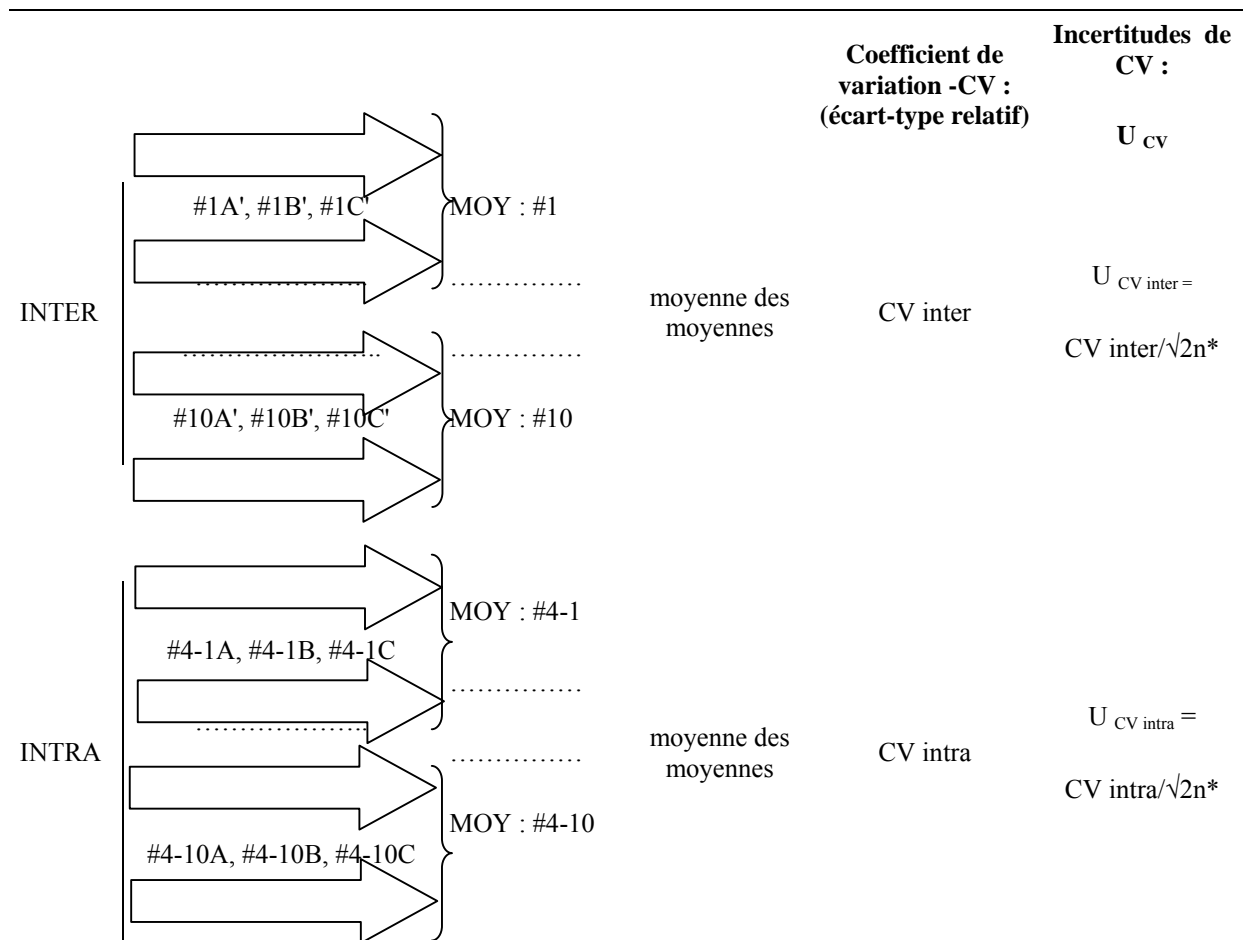
### 1. Test d'homogénéité au LACBIE

Le test conduit au LACBIE est composé des éléments suivants :

- test inter bouteilles : 10 bouteilles ont été sélectionnées au hasard (#1 à # 10). Trois extractions ont été réalisées sur chacun de ces flacons ( #1A, #1B, #1C ) , et une éthylation/extraction sur chaque tubes d'extraction ( #1A', #1B', #1C').
- test intra bouteilles : 1 bouteille a été sélectionnée au hasard (par exemple : #4). Dix extractions ont été réalisées sur ce flacon ( #4-1 à #4-10) , et trois éthylation/extractions sur chaque tube d'extraction ( #4-1A, #4-1B, #4-1C...).

Trente injections pour chaque test ont alors été réalisées, les concentrations de chaque composé organostannique ont ainsi été déterminées.

La moyenne des concentrations en composés organostanniques a été calculée de la façon suivante :



\* : avec n nombre de répliqués (n=10)

Après avoir calculé la moyenne des moyennes pour les essais inter et intra bouteille, le coefficient de variation CV ainsi que l'incertitude de CV ont également été calculés.

La "non inhomogénéité " est détectée lorsque les amplitudes d'incertitudes des deux coefficients de variation se chevauchent ou lorsque  $CV_{inter} \pm U_{CV_{inter}}$  et  $CV_{intra} \pm U_{CV_{intra}}$  montrent des recouvrements.

## 2. test INERIS

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 13528 . Les 5 échantillons sont conservés au froid 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 chemistry ».

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 :

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

alors l'homogénéité est vérifiée

avec :

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

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

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

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

avec :

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

$Ss$  : 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.

Quand la première condition sur le test F n'est pas vérifiée, nous avons calculé les ratios  $Ss/S$ .

Tableau 14 : Homogénéité – Matériau OTC 9 (sédiment côtier)

<i>Espèce</i>	<i>F-test</i>	<i>Ss/S</i>	<i>Homogénéité</i>
Monobutylétain	OK	/	OK
Dibutylétain	OK	/	OK
Monophénylétain	OK	/	OK
Tributylétain	OK	/	OK
Monooctylétain	OK	/	OK
Tétrabutylétain	OK	/	OK
Diphénylétain	OK	/	OK
Diocylétain	OK	/	OK
Triphénylétain	NON	0,5	NON
Tricyclohexylétain	OK	/	OK
Triocylétain	OK	/	OK

Le matériau est homogène pour 10 espèces sur 11. Concernant le TPhT, la valeur du rapport Ss/S est supérieure à la valeur limite de 0,3 proposée par le projet de norme ISO 13528.

Néanmoins, s'agissant d'une espèce ayant tendance à la dégradation, et la non homogénéité étant limitée à une espèce sur les 11 présentes, on peut néanmoins conclure à la recevabilité de ce matériau pour l'essai interlaboratoire considéré.

Tableau 15 : Homogénéité – Matériau OTC 11 (sédiment d'eau douce)

<i>Espèce (* : certifiée)</i>	<i>F-test</i>	<i>Ss/S</i>	<i>Homogénéité</i>
Monobutylétain *	OK	/	OK
Dibutylétain *	NON	0,8	NON
Monophénylétain *	OK	/	OK
Tributylétain *	OK	/	OK
Monooctylétain	OK	/	OK
Tétrabutylétain	NON	0,04	OK
Diphénylétain *	OK	/	OK
Diocylétain	NON	0,04	OK
Triphénylétain *	OK	/	OK
Tricyclohexylétain	NON	0,03	OK
Triocylétain	OK	/	OK

Malgré le statut de matériau certifié du sédiment d'eau douce choisi, il était nécessaire de vérifier ses caractéristiques sur les espèces non certifiées. Elles sont satisfaisantes ; la seule espèce non homogène serait une espèce certifiée. Nous attribuons ce résultat à une difficulté analytique lors de la vérification.

## Annexe 8

### Description des algorithmes statistiques

#### 1. Test de Cochran – Variabilité intra-laboratoire

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

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.

#### 2. Test de Grubbs - Variabilité interlaboratoires

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

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

#### 3. Critère d'évaluation des résultats des laboratoires : Z-score

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

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

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

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

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

avec :

- $\bar{X}$  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).



## Annexe 9

### Résultats de l'essai interlaboratoires consacré au protocole chromatographique

*Tableau 16 : OTC 1 : solution reconstituée – niveau de concentration bas*

Unités :  $\mu(\text{Sn})/\text{L}$

Tableau d'analyse sur l'ensemble des laboratoires ayant effectué les mesures :

<i>Espèce</i>	<i>Moyenne Population</i>	<i>Ecart-type Population</i>	<i>CV<sub>R</sub> en %</i>	<i>CV<sub>rép</sub> en %</i>	<i>Nombre de décimales</i>	<i>Nombre de labos avec mesures</i>
monobutylétain	3,4	3,4	99,7%	8,6%	1	17
dibutylétain	4,1	4,0	96,9%	3,0%	1	17
monophénylétain	3,9	3,3	83,6%	6,7%	1	16
tributylétain	4,4	3,3	74,4%	6,2%	1	18
monooctylétain	4,5	3,5	78,1%	4,8%	1	18
tétrabutylétain	4,7	5,3	112,9%	7,7%	1	18
diphénylétain	3,3	2,5	77,2%	9,5%	1	17
dioctylétain	4,3	3,6	83,4%	8,3%	1	18
triphénylétain	3,4	2,3	67,0%	#DIV/0!	1	18
tricyclohexylétain	3,4	2,2	66,6%	#DIV/0!	1	18
trioctylétain	7,4	13,9	188,8%	#DIV/0!	1	18

Tableau d'analyse sur l'ensemble des laboratoires non aberrants :

<i>Espèce</i>	<i>Valeur de dopage</i>	<i>X de référence</i>	<i>S de référence</i>	<i>CV<sub>R</sub> en %</i>	<i>Nombre de labos exclus</i>	<i>Nombre de labos hors aberrants</i>
monobutylétain	2,5	2,3	1,4	63,2%	4	13
dibutylétain	2,5	2,2	0,7	33,2%	5	12
monophénylétain	2,5	2,4	1,5	63,4%	7	9
tributylétain	2,5	3,8	1,2	31,7%	10	8
monooctylétain	2,5	4,5	3,0	68,4%	9	9
tétrabutylétain	2,5	2,6	0,6	22,1%	7	11
diphénylétain	2,5	3,0	2,0	67,6%	5	12
dioctylétain	2,5	3,3	1,3	38,0%	4	14
triphénylétain	2,5	2,5	1,4	53,8%	7	11
tricyclohexylétain	2,5	2,6	1,4	52,9%	8	10
trioctylétain	2,5	3,5	2,0	58,3%	10	8

- "X = moyenne de référence pour le paramètre ou la substance étudiée (élimination des moyennes aberrantes par le test de Grubbs)"
- "S = écart-type de référence pour le paramètre ou la substance étudiée (élimination des valeurs de variabilité aberrante par le test de Cochran)"

Tableau 17 : OTC 1 : extrait organique reconstitué e – niveau de concentration bas – résultats analytiques

N° Labo	monobutylétain			dibutylétain			monophénylétain			tributylétain			monoocylétain			tétrabutylétain		
	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr
1	1,00	0,00	0,0%	1,50	0,00	0,0%	0,40	0,00	0,0%	4,20	0,00	0,0%	2,10	0,00	0,0%	1,60	0,00	0,0%
4	2,55	0,06	2,3%	2,10	0,00	0,0%	NA	NA	NA	3,85	0,06	1,5%	3,10	0,35	11,2%	3,20	0,00	0,0%
6	NA	NA	NA	NA	NA	NA	2,90	0,00	0,0%	3,70	0,00	0,0%	2,20	0,00	0,0%	2,40	0,00	0,0%
7	1,25	0,29	23,1%	3,10	0,12	3,7%	2,40	0,35	14,4%	3,35	0,87	25,9%	2,20	0,12	5,2%	3,00	0,58	19,2%
8	10,00	0,00	0,0%	11,65	0,29	2,5%	10,00	0,00	0,0%	15,15	0,29	1,9%	11,30	0,00	0,0%	10,00	0,00	0,0%
9	12,75	4,21	33,1%	11,75	0,75	6,4%	8,05	2,02	25,1%	9,00	2,42	26,9%	14,10	2,31	16,4%	7,70	2,54	33,0%
10	0,30	0,00	0,0%	0,10	0,00	0,0%	0,60	0,00	0,0%	0,20	0,00	0,0%	0,30	0,00	0,0%	0,10	0,00	0,0%
11	2,10	0,00	0,0%	2,10	0,00	0,0%	1,00	0,00	0,0%	4,10	0,00	0,0%	4,10	0,00	0,0%	2,90	0,00	0,0%
12	5,85	0,17	3,0%	11,10	0,92	8,3%	9,80	0,23	2,4%	1,95	0,06	3,0%	3,95	0,06	1,5%	1,70	0,00	0,0%
14	2,10	0,35	16,5%	1,75	0,06	3,3%	1,05	0,06	5,5%	5,90	0,35	5,9%	6,65	0,06	0,9%	5,80	0,92	15,9%
16	1,30	0,00	0,0%	1,30	0,00	0,0%	NA	NA	NA	1,30	0,00	0,0%	4,90	0,00	0,0%	3,40	0,23	6,8%
17	4,25	0,17	4,1%	3,10	0,12	3,7%	2,50	0,00	0,0%	3,00	0,58	19,2%	6,50	0,92	14,2%	23,50	3,00	12,8%
18	1,55	0,40	26,1%	1,80	0,12	6,4%	5,20	0,92	17,8%	3,80	0,00	0,0%	2,40	0,46	19,2%	2,45	0,17	7,1%
19	0,60	0,08	13,6%	1,20	0,16	13,6%	1,45	0,31	21,4%	3,38	0,73	21,7%	1,83	0,17	9,4%	2,35	0,17	7,4%
20	5,45	0,98	18,0%	9,35	0,17	1,9%	7,15	0,64	8,9%	5,40	0,00	0,0%	6,95	0,29	4,2%	5,25	0,64	12,1%
22	1,55	0,06	3,7%	2,30	0,00	0,0%	1,30	0,12	8,9%	4,20	0,23	5,5%	2,05	0,06	2,8%	2,88	0,55	19,1%
23	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
28	3,00	0,00	0,0%	3,00	0,00	0,0%	3,60	0,00	0,0%	2,20	0,00	0,0%	2,10	0,00	0,0%	2,90	0,00	0,0%
38	2,55	0,06	2,3%	3,15	0,06	1,8%	5,40	0,12	2,1%	4,90	0,00	0,0%	4,85	0,06	1,2%	2,60	0,12	4,4%

NA : pas de résultats

Les exclus pour dispersion (Aberrants du test de Cochran) sont sur fond gris.

N° Labo	diphénylétain			dioctylétain			triphénylétain			tricyclohexylétain			trioctylétain		
	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr
1	1,40	0,00	0,0%	2,80	0,00	0,0%	2,60	0,00	0,0%	4,10	0,00	0,0%	5,80	0,00	0,0%
4	NA	NA	NA	3,00	0,00	0,0%	3,55	0,17	4,9%	3,55	0,29	8,1%	5,30	0,92	17,4%
6	0,80	0,00	0,0%	2,70	0,00	0,0%	2,90	0,00	0,0%	2,80	0,00	0,0%	4,50	0,00	0,0%
7	3,15	0,17	5,5%	3,10	0,46	14,9%	3,50	0,46	13,2%	4,40	0,12	2,6%	3,30	0,46	14,0%
8	10,00	0,00	0,0%	10,00	0,00	0,0%	10,00	0,00	0,0%	10,00	0,00	0,0%	10,00	0,00	0,0%
9	4,80	2,42	50,5%	15,90	1,39	8,7%	6,95	3,52	50,7%	3,95	0,75	19,0%	13,55	0,64	4,7%
10	0,10	0,00	0,0%	0,10	0,00	0,0%	0,00	0,00	#DIV/0!	0,00	0,00	#DIV/0!	0,00	0,00	#DIV/0!
11	2,40	0,00	0,0%	3,30	0,00	0,0%	5,40	0,00	0,0%	3,80	0,00	0,0%	61,40	0,00	0,0%
12	2,70	0,12	4,3%	3,70	0,23	6,2%	2,15	0,06	2,7%	1,70	0,00	0,0%	3,35	0,06	1,7%
14	4,00	0,23	5,8%	5,60	0,23	4,1%	4,45	0,29	6,5%	3,75	0,06	1,5%	5,70	0,00	0,0%
16	4,10	0,12	2,8%	6,25	0,64	10,2%	3,85	0,52	13,5%	6,75	2,60	38,5%	1,30	0,00	0,0%
17	4,20	0,35	8,2%	2,90	0,46	15,9%	2,50	0,00	0,0%	2,50	0,00	0,0%	2,85	0,40	14,2%
18	2,05	0,17	8,4%	2,40	0,46	19,2%	2,50	0,12	4,6%	3,20	0,35	10,8%	1,75	0,06	3,3%
19	0,95	0,26	27,9%	1,23	0,22	18,1%	1,35	0,24	17,6%	2,00	0,12	5,8%	0,60	0,08	13,6%
20	8,00	0,46	5,8%	5,43	2,05	37,8%	1,25	0,06	4,6%	1,15	0,17	15,1%	1,65	0,17	10,5%
22	2,55	0,06	2,3%	3,40	0,35	10,2%	3,65	0,17	4,7%	2,50	0,12	4,6%	4,65	0,06	1,2%
23	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
28	1,50	0,00	0,0%	2,70	0,00	0,0%	1,90	0,00	0,0%	1,40	0,00	0,0%	2,30	0,00	0,0%
38	3,28	1,29	39,3%	3,20	0,12	3,6%	2,80	0,12	4,1%	2,80	0,46	16,5%	4,40	0,58	13,1%

Les exclus pour dispersion (Aberrants du test de Cochran) sont sur fond gris.

Tableau 18 : OTC 1 : Performances des participants

N° Labo	Z monobutyl étain	Z dibutylétain	Z mono phénylétain	Z tributylétain	Z mono octylétain	Z tétrabutyl étain	Z diphényl étain	Z dioctylétain	Z triphényl létain	Z tricyclo hexylétain	Z trioctylétain
1	-0,89	-0,96	-1,31	0,38	-0,77	-1,73	-0,78	-0,40	0,06	1,04	1,12
4	0,19	-0,14	NA	<u>0,08 IC</u>	-0,44 EC	1,07	NA	-0,24	0,77	0,65 EC	0,88 EC
6	NA	NA	0,36	-0,04	-0,74	-0,33	-1,08	-0,48	0,29	0,11	0,49
7	-0,72	1,23	<u>0,03 IC</u>	-0,34 EC	-0,74 EC	0,72	0,10	-0,16	0,73 EC	1,25	-0,10 EC
8	<b>5,36</b>	<b>12,95 EC</b>	<b>5,12</b>	<b>9,58 EC</b>	2,25 IG	<b>12,98</b>	<b>3,54</b>	<b>5,32</b>	<b>5,54</b>	<b>5,25</b>	<b>3,18</b>
9	<b>7,27 EC</b>	<b>13,09 EC</b>	<b>3,81 EC</b>	<b>4,41 EC</b>	<b>3,17 EC</b>	<b>8,95 EC</b>	0,93 EC	<b>10,02 EC</b>	<b>3,28 EC</b>	0,93 EC	<b>4,92 EC</b>
10	-1,37	-2,88	-1,18	-2,98	-1,36	<b>-4,36</b>	-1,43	-2,55	-1,86 EG	-1,89 EG	-1,72 EG
11	-0,13	-0,14	-0,91	0,29	-0,12	0,55	-0,28	0,00	2,13 IG	0,82	<b>28,33 EG</b>
12	2,48 IG	<b>12,20 EC</b>	<b>4,98 EG</b>	-1,51	-0,17	-1,56	-0,13	0,31	-0,27	-0,67	-0,08
14	-0,13	-0,62	-0,87	1,81 EC	0,72	<b>5,63 EC</b>	0,53	1,83	1,43 EC	0,79	1,07
16	-0,68	-1,23	NA	-2,06	0,15	1,42	0,58	<u>2,34 IC</u>	0,99 EC	2,93 EC	-1,08
17	1,37	1,23	0,10	-0,63 EC	0,67 EC	<b>36,63 EC</b>	0,63	-0,32	-0,01	-0,10	-0,32 EC
18	<u>-0,51 IC</u>	-0,55	1,90 EC	0,04	-0,67 EC	-0,24	-0,45	-0,72	-0,01	0,40 EC	-0,86
19	-1,17	-1,37	-0,61	-0,32 EC	-0,86 EC	-0,42	-1,00	-1,65	-0,86 EC	-0,46	<u>-1,42 IC</u>
20	2,20 EC	<b>9,80 EG</b>	<b>3,21 EC</b>	1,39	0,82 EC	<b>4,66 IC</b>	<u>2,53 IG</u>	1,69 EC	-0,93	-1,07 EC	-0,91 EC
22	-0,51	0,14	-0,71	0,38 EC	-0,79	0,50	-0,20	0,08	0,84	-0,10	0,56
23	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
28	0,50	1,10	0,83	-1,30	-0,77	0,55	-0,73	-0,48	-0,45	-0,89	-0,59
38	0,19	1,30	2,04	0,97	0,13	0,02	0,16 EC	-0,08	0,21	0,11 EC	0,44 EC

Légende sur les marquages			
3,56	Laboratoire présentant un $ Z_i  \geq 3$ .	<u>0,12</u> IC	Laboratoire isolé pour forte dispersion (Test de Cochran)
0,12 EE	Laboratoire exclu a priori (données erronées suite à l'avis d'expert INERIS)	<u>0,12</u> IG	Laboratoire isolé pour moyenne éloignée (Test de Grubbs)
0,12 EC	Laboratoire exclu pour trop forte dispersion (Test de Cochran)	ND	Laboratoire n'ayant pas détecté la substance, ni précisé de seuil de détection
0,12 EG	Laboratoire exclu pour moyenne trop éloignée (Test de Grubbs)	NA	Laboratoire n'ayant rendu qu'un, ou pas de résultats (Non Analysé)
Note : Les laboratoires exclus (\$\$) par le test de Cochran ne subissent pas le test de Grubbs. Les laboratoires isolés (#) sont pris en compte lors du rendu des valeurs de référence.			

Tableau 19 : OTC 3 : extrait reconstituée – niveau de concentration haut

Unités :  $\mu(\text{Sn})/\text{L}$

Tableau d'analyse sur l'ensemble des laboratoires ayant effectué les mesures :

<i>Espèce</i>	<i>Moyenne Population</i>	<i>Ecart-type Population</i>	<i>CV<sub>R</sub> en %</i>	<i>CV<sub>rép</sub> en %</i>	<i>Nombre de décimales</i>	<i>Nombre de labos avec mesures</i>
monobutylétain	26,6	21,0	79,1%	7,8%	1	19
dibutylétain	32,4	32,9	101,7%	6,0%	1	19
monophénylétain	24,6	22,5	91,5%	7,5%	1	17
tributylétain	36,5	25,9	71,0%	2,9%	1	19
monoocetylétain	45,3	34,0	75,2%	6,2%	1	19
tétrabutylétain	30,2	20,4	67,4%	2,9%	1	19
diphénylétain	25,5	16,6	65,1%	4,7%	1	18
dioctylétain	33,4	26,5	79,2%	4,2%	1	19
triphénylétain	27,1	13,1	48,3%	8,9%	1	19
tricyclohexylétain	35,5	23,0	64,7%	5,3%	1	18
trioctylétain	47,3	43,9	92,9%	5,9%	1	17

Tableau d'analyse sur l'ensemble des laboratoires non aberrants :

<i>Espèce</i>	<i>X de dopage</i>	<i>X de référence</i>	<i>S de référence</i>	<i>CV<sub>R</sub> en %</i>	<i>CV<sub>rép</sub> en %</i>	<i>Nombre de labos exclus</i>	<i>Nombre de labos hors aberrants</i>
monobutylétain	22,5	24,0	17,3	72,0%	0,5%	9	10
dibutylétain	22,5	25,8	25,9	100,5%	1,6%	7	12
monophénylétain	22,5	22,1	21,9	99,0%	4,7%	3	14
tributylétain	22,5	27,6	11,1	40,1%	1,2%	5	14
monoocetylétain	22,5	32,2	16,7	51,7%	2,3%	5	14
tétrabutylétain	22,5	20,9	15,0	71,5%	0,0%	12	7
diphénylétain	22,5	24,4	17,3	70,7%	2,4%	3	15
dioctylétain	22,5	24,6	4,7	19,3%	2,6%	5	14
triphénylétain	22,5	26,1	6,0	23,0%	2,5%	6	13
tricyclohexylétain	22,5	31,9	20,5	64,4%	4,3%	2	16
trioctylétain	22,5	29,2	15,5	53,2%	2,9%	5	12

- "X = moyenne de référence pour le paramètre ou la substance étudiée (élimination des moyennes aberrantes par le test de Grubbs)"
- "S = écart-type de référence pour le paramètre ou la substance étudiée(élimination des valeurs de variabilité aberrante par le test de Cochran)"

Tableau 20 : OTC3 : extrait organique reconstitué – niveau de concentration haut - résultats analytiques

N° Labo	monobutylétain			dibutylétain			monophénylétain			tributylétain			monoocylétain			tétrabutylétain		
	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr
1	7,30	0,00	0,0%	14,90	0,00	0,0%	11,90	0,00	0,0%	30,70	0,00	0,0%	15,80	0,00	0,0%	11,00	0,00	0,0%
4	16,45	0,52	3,2%	11,95	0,17	1,4%	NA	NA	NA	30,80	0,92	3,0%	35,35	1,21	3,4%	26,00	0,00	0,0%
6	12,90	0,00	0,0%	7,80	0,00	0,0%	17,00	0,00	0,0%	30,00	0,00	0,0%	23,90	0,00	0,0%	47,40	0,00	0,0%
7	17,25	1,91	11,0%	25,35	0,75	3,0%	18,30	0,69	3,8%	29,20	1,15	4,0%	27,55	1,79	6,5%	18,90	0,35	1,8%
8	50,70	0,35	0,7%	115,25	1,33	1,2%	10,00	0,00	0,0%	123,20	4,85	3,9%	112,95	0,52	0,5%	53,45	0,17	0,3%
9	95,30	56,81	59,6%	93,95	23,04	24,5%	65,25	26,96	41,3%	78,10	12,93	16,6%	143,75	57,10	39,7%	90,40	4,39	4,9%
10	1,30	0,00	0,0%	1,00	0,00	0,0%	1,40	0,00	0,0%	0,70	0,00	0,0%	1,40	0,00	0,0%	0,80	0,00	0,0%
11	16,48	1,25	7,6%	17,55	0,29	1,6%	7,00	1,15	16,5%	34,45	0,29	0,8%	34,75	5,25	15,1%	27,05	0,17	0,6%
12	46,85	0,17	0,4%	89,25	0,87	1,0%	78,25	0,64	0,8%	13,35	0,52	3,9%	37,15	0,17	0,5%	14,00	0,00	0,0%
14	20,00	2,19	11,0%	24,00	4,04	16,8%	14,70	1,73	11,8%	40,70	0,35	0,9%	52,10	2,19	4,2%	55,00	2,66	4,8%
16	31,30	2,77	8,9%	23,65	2,94	12,5%	NA	NA	NA	31,05	0,17	0,6%	51,10	4,39	8,6%	27,10	3,46	12,8%
17	29,55	3,06	10,4%	21,20	3,00	14,2%	7,05	1,67	23,7%	35,00	0,23	0,7%	66,25	13,91	21,0%	14,05	1,44	10,3%
18	15,65	1,44	9,2%	16,00	0,69	4,3%	27,50	2,54	9,2%	31,65	1,67	5,3%	23,75	1,67	7,0%	26,10	1,15	4,4%
19	6,83	0,15	2,2%	8,70	0,64	7,3%	14,00	1,09	7,8%	25,73	0,88	3,4%	22,85	0,73	3,2%	24,38	1,04	4,3%
20	39,10	0,23	0,6%	66,35	0,06	0,1%	44,25	0,40	0,9%	45,75	4,56	10,0%	63,10	0,12	0,2%	43,70	2,42	5,5%
22	23,45	5,14	21,9%	15,25	1,91	12,5%	16,35	1,10	6,7%	27,35	0,40	1,5%	50,50	1,73	3,4%	22,00	0,46	2,1%
23	25,00	0,00	0,0%	12,45	1,67	13,4%	30,60	1,15	3,8%	25,55	0,17	0,7%	28,65	0,40	1,4%	18,70	0,00	0,0%
28	26,70	0,00	0,0%	23,20	0,00	0,0%	2,40	0,00	0,0%	17,50	0,00	0,0%	20,60	0,00	0,0%	28,70	0,00	0,0%
38	23,20	0,35	1,5%	27,50	0,23	0,8%	51,55	0,75	1,5%	43,25	0,40	0,9%	48,68	1,02	2,1%	25,15	0,87	3,4%

NA : pas de résultats

Les exclus pour dispersion (Aberrants du test de Cochran) sont sur fond gris.

N° Labo	diphénylétain			dioctylétain			triphénylétain			tricyclohexylétain			trioctylétain		
	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr
1	14,60	0,00	0,0%	25,00	0,00	0,0%	22,20	0,00	0,0%	NA	NA	NA	NA	NA	NA
4	NA	NA	NA	25,80	0,58	2,2%	24,55	0,75	3,1%	37,55	1,79	4,8%	42,85	0,40	0,9%
6	10,20	0,00	0,0%	22,80	0,00	0,0%	36,70	0,00	0,0%	29,60	0,00	0,0%	59,20	0,00	0,0%
7	34,15	1,33	3,9%	26,25	0,98	3,7%	25,15	0,75	3,0%	9,60	1,04	10,8%	11,65	0,75	6,4%
8	48,05	0,06	0,1%	77,20	0,92	1,2%	36,35	1,67	4,6%	72,90	4,04	5,5%	46,70	1,04	2,2%
9	46,90	10,85	23,1%	122,40	19,05	15,6%	63,35	14,61	23,1%	45,50	6,47	14,2%	102,05	9,87	9,7%
10	0,90	0,00	0,0%	0,80	0,00	0,0%	0,40	0,00	0,0%	0,40	0,00	0,0%	0,40	0,00	0,0%
11	19,50	2,13	10,9%	28,40	1,05	3,7%	41,95	2,94	7,0%	45,45	3,06	6,7%	152,00	16,17	10,6%
12	24,60	0,92	3,8%	29,55	1,21	4,1%	19,15	0,75	3,9%	18,65	0,64	3,4%	24,60	1,39	5,6%
14	33,50	0,92	2,8%	34,40	0,69	2,0%	27,55	0,64	2,3%	24,80	0,00	0,0%	34,95	3,98	11,4%
16	26,95	3,98	14,8%	51,40	2,42	4,7%	13,40	7,62	56,9%	84,00	11,32	13,5%	144,55	9,99	6,9%
17	31,80	1,04	3,3%	26,75	1,79	6,7%	18,60	2,54	13,7%	20,35	0,17	0,9%	25,70	1,50	5,8%
18	15,30	0,35	2,3%	21,30	0,35	1,6%	25,20	0,46	1,8%	47,20	0,69	1,5%	32,60	1,27	3,9%
19	11,65	0,70	6,0%	14,15	0,64	4,5%	29,15	0,87	3,0%	35,13	3,17	9,0%	26,38	1,66	6,3%
20	69,10	0,12	0,2%	38,45	8,14	21,2%	20,40	1,39	6,8%	20,00	2,66	13,3%	20,60	5,66	27,5%
22	17,35	0,52	3,0%	21,95	0,17	0,8%	18,60	0,23	1,2%	25,90	1,62	6,2%	27,50	0,00	0,0%
23	13,20	1,15	8,7%	21,75	1,44	6,6%	38,75	13,88	35,8%	75,75	4,68	6,2%	NA	NA	NA
28	14,40	0,00	0,0%	21,50	0,00	0,0%	22,20	0,00	0,0%	17,10	0,00	0,0%	21,40	0,00	0,0%
38	27,05	0,40	1,5%	25,20	0,23	0,9%	31,70	0,81	2,5%	29,45	0,06	0,2%	31,10	1,15	3,7%

NA : pas de résultats

Les exclus pour dispersion (Aberrants du test de Cochran) sont sur fond gris.



Tableau 21 : OTC 3 : Performances des participants

N° Labo	Z monobutyl étain	Z dibutylétain	Z mono phénylétain	Z tributylétain	Z monoocetyl étain	Z tétrabutyl létain	Z diphényl étain	Z dioctylétain	Z triphényl étain	Z tricyclo hexylétain	Z trioctylétain
1	-0,97	-0,42	-0,47	0,28	-0,99	-0,66	-0,57	0,08	-0,65	NA	NA
4	-0,44 EC	-0,53	NA	<u>0,29 IC</u>	0,19	0,34	NA	0,25	-0,25	0,28	0,88
6	-0,64	-0,69	-0,23	0,22	-0,50	1,77	-0,82	-0,39	1,77	-0,11	1,93
7	-0,39 EC	-0,02	-0,18	0,15 EC	-0,28	-0,14 EC	0,57	0,34	-0,15	-1,08	-1,13
8	1,55	<b>3,45 EC</b>	-0,55	<b>8,64 EC</b>	<b>4,85 EG</b>	2,17 EC	1,37	<b>11,09 EG</b>	<u>1,71 IC</u>	2,00	1,13
9	<b>4,13 EC</b>	2,63 EC	1,97 EC	<b>4,56 EC</b>	<b>6,70 EC</b>	<b>4,64 EC</b>	1,30 EC	<b>20,62 EC</b>	<b>6,22 EC</b>	0,66 EC	<b>4,70 EC</b>
10	-1,31	-0,96	-0,95	-2,43 IG	-1,85	-1,35	-1,36	<b>-5,02 EG</b>	<b>-4,28 EG</b>	-1,53	-1,85
11	-0,43 EC	-0,32	-0,69	0,62	0,15 EC	0,41 EC	-0,28 EC	0,80	2,65 EC	0,66	<b>7,91 EC</b>
12	1,32	2,45 IG	2,56 IG	-1,29	0,29	-0,46	0,01	1,04	-1,15	-0,64	-0,29
14	-0,23 EC	-0,07 EC	-0,34	1,19	<u>1,19 IC</u>	2,28 EC	0,53	2,06	0,25	-0,34	0,37 EC
16	0,42 EC	-0,08 EC	NA	0,31	1,13 EC	0,41 EC	0,15 EC	<b>5,65 EC</b>	-2,11 EC	2,54 EC	<b>7,43 EC</b>
17	0,32 EC	-0,18 EC	-0,69	0,67	2,04 EC	-0,46 EC	0,43	<u>0,45 IC</u>	-1,25 EC	-0,56	-0,22
18	-0,48 EC	-0,38	0,24 EC	0,37 EC	-0,51	0,34 EC	-0,53	-0,70	-0,14	0,75	0,22
19	-0,99	-0,66	-0,37	-0,17	-0,56	0,23 EC	-0,74	-2,21	0,51	0,16	-0,18
20	0,88	1,57	1,01	1,64 EC	1,85	1,52 EC	2,59 IG	2,91 EC	-0,95	-0,58	-0,55 EC
22	-0,03 EC	-0,41 EC	-0,26	-0,02	1,10	0,07 EC	-0,41	-0,56	-1,25	-0,29	-0,11
23	0,06	-0,52 EC	0,39	-0,18	-0,22	-0,15	-0,65	-0,61	2,11 EC	<u>2,14 IC</u>	NA
28	0,16	-0,10	-0,90	-0,91	-0,70	0,52	-0,58	-0,66	-0,65	-0,72	-0,50
38	-0,05	0,07	1,34	1,42	0,99	0,28 EC	0,15	0,12	0,94	-0,12	0,12

Règles de marquage Cf. Tableau 18

## Annexe 10

### Résultats de l'essai interlaboratoires consacré à l'étape d'éthylation/extraction

Tableau 22 : OTC 5 : extrait aqueux – niveau de concentration haut

Unités : ng (Sn)/L

Tableau d'analyse sur l'ensemble des laboratoires ayant effectué les mesures :

<i>Espèce</i>	<i>Moyenne Population</i>	<i>Ecart-type Population</i>	<i>CV<sub>R</sub> en %</i>	<i>CV<sub>rép</sub> en %</i>	<i>Nombre de décimales</i>	<i>Nombre de labos avec mesures</i>
monobutylétain	840,1	672,6	80,1%	11,6%	1	21
dibutylétain	1641,2	1802,6	109,8%	9,4%	1	21
monophénylétain	995,7	947,9	95,2%	8,8%	1	19
tributylétain	1068,4	425,1	39,8%	7,4%	1	21
monooctylétain	535,5	365,6	68,3%	9,6%	1	21
tétrabutylétain	835,0	370,8	44,4%	10,8%	1	20
diphénylétain	1367,7	666,5	48,7%	9,9%	1	20
dioctylétain	206,3	136,4	66,1%	11,7%	1	20
triphénylétain	903,0	519,9	57,6%	7,8%	1	20
tricyclohexylétain	500,2	376,1	75,2%	8,6%	1	20
trioctylétain	714,9	381,7	53,4%	10,6%	1	18

Tableau d'analyse sur l'ensemble des laboratoires non aberrants :

<i>Espèce</i>	<i>X de dopage</i>	<i>X de référence</i>	<i>S de référence</i>	<i>CV<sub>R</sub> en %</i>	<i>CV<sub>rép</sub> en %</i>	<i>Nombre de labos exclus</i>	<i>Nombre de labos hors aberrants</i>
monobutylétain	697	551,5	302,2	54,8%	8,0%	5	16
dibutylétain	1035	1212,1	435,0	35,9%	7,6%	3	18
monophénylétain	876	625,9	463,4	74,0%	5,4%	5	14
tributylétain	1037	1065,0	448,1	42,1%	3,5%	4	17
monooctylétain	712	473,6	300,8	63,5%	6,2%	3	18
tétrabutylétain	1028	784,4	333,9	42,6%	8,9%	2	18
diphénylétain	1029	1260,9	411,4	32,6%	7,8%	2	18
dioctylétain	1045	191,9	123,5	64,4%	11,6%	1	19
triphénylétain	1022	768,5	495,4	64,5%	5,2%	4	16
tricyclohexylétain	1061	429,5	307,2	71,5%	4,7%	4	16
trioctylétain	1037	645,3	361,0	55,9%	8,2%	3	15

- "X = moyenne de référence pour le paramètre ou la substance étudiée (élimination des moyennes aberrantes par le test de Grubbs)"
- "S = écart-type de référence pour le paramètre ou la substance étudiée (élimination des valeurs de variabilité aberrante par le test de Cochran)"

Tableau 23 : OTC 5 : extrait aqueux – niveau de concentration haut - résultats analytiques

N° Labo	monobutylétain			dibutylétain			monophénylétain			tributylétain			monoocylétain			tétrabutylétain		
	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr
1	1049,80	0,58	0,1%	1402,90	4,04	0,3%	1567,55	36,55	2,3%	1333,85	16,92	1,3%	886,30	7,74	0,9%	1584,20	56,81	3,6%
4	777,58	59,30	7,6%	1203,88	65,45	5,4%	NA	NA	NA	1163,15	21,65	1,9%	144,30	10,87	7,5%	860,85	67,14	7,8%
6	2559,50	252,89	9,9%	1275,15	160,60	12,6%	3973,80	146,40	3,7%	959,80	83,68	8,7%	1493,40	320,06	21,4%	1648,15	216,10	13,1%
7	714,85	174,54	24,4%	1525,60	387,91	25,4%	667,88	245,29	36,7%	1335,40	190,44	14,3%	367,80	30,95	8,4%	588,93	111,49	18,9%
8	147,70	16,17	10,9%	9283,65	1321,50	14,2%	48,00	0,00	0,0%	437,65	16,80	3,8%	443,30	39,84	9,0%	577,85	99,94	17,3%
9	146,70	41,11	28,0%	467,78	91,39	19,5%	228,80	18,22	8,0%	301,00	9,40	3,1%	350,63	185,64	52,9%	473,50	55,32	11,7%
10	873,50	57,85	6,6%	1610,30	57,85	3,6%	731,20	8,20	1,1%	1206,05	45,32	3,8%	517,20	4,16	0,8%	951,30	12,36	1,3%
11	767,10	48,99	6,4%	1195,08	123,43	10,3%	438,75	35,49	8,1%	1373,88	158,93	11,6%	936,58	30,12	3,2%	1058,55	122,29	11,6%
12	293,33	4,89	1,7%	1237,83	24,43	2,0%	772,70	27,32	3,5%	356,70	5,00	1,4%	24,68	0,88	3,6%	260,18	19,91	7,7%
13	1813,45	38,83	2,1%	1338,08	179,57	13,4%	303,43	31,33	10,3%	594,00	43,65	7,3%	179,08	13,21	7,4%	839,05	16,10	1,9%
14	760,60	71,53	9,4%	1133,90	130,78	11,5%	456,15	48,15	10,6%	1159,20	65,91	5,7%	958,90	43,97	4,6%	1141,15	171,79	15,1%
15	242,10	4,16	1,7%	782,75	13,80	1,8%	298,75	44,05	14,7%	903,70	0,00	0,0%	85,90	0,00	0,0%	160,50	22,98	14,3%
16	483,38	43,35	9,0%	918,40	101,09	11,0%	NA	NA	NA	1036,05	44,13	4,3%	534,90	28,95	5,4%	557,20	22,13	4,0%
17	1462,40	216,62	14,8%	943,25	28,58	3,0%	505,80	17,09	3,4%	1121,75	74,77	6,7%	875,00	125,17	14,3%	825,30	153,58	18,6%
18	638,35	40,02	6,3%	1563,30	146,65	9,4%	1516,50	119,55	7,9%	1208,78	21,03	1,7%	384,48	50,05	13,0%	683,70	42,88	6,3%
19	289,50	20,44	7,1%	474,58	44,41	9,4%	515,03	14,83	2,9%	1236,28	12,92	1,0%	562,38	16,34	2,9%	1052,80	10,50	1,0%
22	754,30	41,60	5,5%	1030,83	26,84	2,6%	608,93	42,26	6,9%	1495,73	55,96	3,7%	99,40	13,92	14,0%	720,83	54,82	7,6%
23	211,50	44,61	21,1%	1152,00	164,29	14,3%	1664,25	54,14	3,3%	1038,50	153,90	14,8%	487,75	57,44	11,8%	813,50	76,73	9,4%
28	2267,95	1455,48	64,2%	1836,90	377,13	20,5%	1675,10	639,24	38,2%	583,05	321,53	55,1%	513,75	49,48	9,6%	933,10	404,95	43,4%
31	460,80	14,55	3,2%	2114,20	63,28	3,0%	623,35	5,85	0,9%	1964,00	84,76	4,3%	483,75	8,26	1,7%	NA	NA	NA
38	927,50	30,37	3,3%	1973,90	71,13	3,6%	2322,30	127,83	5,5%	1627,75	5,60	0,3%	915,20	78,17	8,5%	969,90	18,01	1,9%

NA : pas de résultats

Les exclus pour dispersion (Aberrants du test de Cochran) sont sur fond gris.

N° Labo	diphénylétain			dioctylétain			triphénylétain			tricyclohexylétain			trioctylétain		
	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr
1	853,95	45,90	5,4%	540,60	14,55	2,7%	952,85	26,62	2,8%	497,35	10,10	2,0%	NA	NA	NA
4	NA	NA	NA	84,10	6,99	8,3%	901,15	117,00	13,0%	280,68	3,42	1,2%	551,68	53,79	9,7%
6	1590,23	98,54	6,2%	235,40	41,94	17,8%	1432,20	267,64	18,7%	337,33	14,88	4,4%	1013,20	170,11	16,8%
7	1387,80	99,14	7,1%	151,15	25,04	16,6%	1387,55	210,91	15,2%	514,25	128,91	25,1%	627,53	91,44	14,6%
8	3653,65	472,91	12,9%	479,75	65,30	13,6%	812,50	49,07	6,0%	127,25	5,60	4,4%	321,00	118,01	36,8%
9	1003,03	432,27	43,1%	132,65	49,87	37,6%	456,08	11,44	2,5%	89,63	3,27	3,7%	688,40	39,16	5,7%
10	1190,30	21,36	1,8%	380,65	13,22	3,5%	877,75	39,89	4,5%	416,35	4,68	1,1%	715,40	5,89	0,8%
11	1461,93	184,92	12,6%	224,08	34,24	15,3%	1501,93	279,69	18,6%	453,20	85,25	18,8%	1414,13	297,75	21,1%
12	529,78	13,82	2,6%	35,70	1,22	3,4%	523,65	3,69	0,7%	163,98	1,76	1,1%	225,13	5,57	2,5%
13	2031,33	99,42	4,9%	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
14	1154,25	55,19	4,8%	319,25	42,49	13,3%	957,80	86,70	9,1%	326,50	44,29	13,6%	743,15	87,75	11,8%
15	1258,70	124,01	9,9%	79,70	3,35	4,2%	51,75	3,64	7,0%	49,90	0,12	0,2%	183,45	4,21	2,3%
16	692,38	216,91	31,3%	195,08	26,12	13,4%	364,35	29,73	8,2%	438,07	41,05	9,4%	761,73	221,40	29,1%
17	1450,35	165,41	11,4%	230,05	4,79	2,1%	166,65	5,37	3,2%	1235,60	57,50	4,7%	202,20	8,78	4,3%
18	1297,38	63,22	4,9%	67,58	10,34	15,3%	1079,75	94,56	8,8%	637,63	70,70	11,1%	1262,90	66,53	5,3%
19	676,60	30,24	4,5%	206,73	11,53	5,6%	1370,20	74,42	5,4%	525,45	28,90	5,5%	700,10	50,93	7,3%
22	1482,05	217,21	14,7%	116,53	30,22	25,9%	1326,48	49,69	3,7%	272,33	10,99	4,0%	651,18	60,63	9,3%
23	1452,00	104,20	7,2%	96,50	10,85	11,2%	1442,25	295,33	20,5%	577,50	268,68	46,5%	NA	NA	NA
28	1083,20	19,63	1,8%	146,80	30,72	20,9%	302,70	8,20	2,7%	863,80	56,58	6,6%	595,25	2,14	0,4%
31	1097,50	83,95	7,6%	273,15	5,14	1,9%	1852,80	1,50	0,1%	610,30	18,71	3,1%	1490,80	40,65	2,7%
38	2006,90	51,73	2,6%	130,10	0,92	0,7%	299,10	15,93	5,3%	1587,80	104,15	6,6%	721,75	71,53	9,9%

Tableau 24 : OTC 5 : Performances des participants(Règles de marquage Cf. Tableau 18)

N° Labo	Z mono butylétain	Z dibutylétain	Z mono phénylétain	Z tributylétain	Z mono octylétain	Z tétra butylétain	Z diphenyl étain	Z dioctylétain	Z triphénylétain	Z tricyclo hexylétain	Z trioctylétain
1	1,65	0,44	2,03	0,60	1,37	2,40	-0,99	2,82 IG	0,37	0,22	NA
4	0,75	-0,02	NA	0,22	-1,10	0,23	NA	-0,87	<u>0,27 IC</u>	-0,48	-0,26
6	<b>6,64 EC</b>	0,14	<b>7,23 EC</b>	-0,23	<b>3,39 EC</b>	2,59 EC	0,80	0,35	1,34 EC	-0,30	1,02 EC
7	0,54 EC	0,72 EC	0,09 EC	0,60 EC	-0,35	-0,59	0,31	-0,33	1,25 EC	0,28 EC	-0,05
8	-1,34	<b>18,56 EC</b>	-1,25	-1,40	-0,10	-0,62	<b>5,82 EC</b>	2,33 EC	0,09	-0,98	-0,90
9	-1,34	-1,71	-0,86	-1,70	-0,41 EC	-0,93	-0,63 EC	-0,48	-0,63	-1,11	0,12
10	1,07	0,92	0,23	0,31	0,14	0,50	-0,17	1,53	0,22	-0,04	0,19
11	0,71	-0,04	-0,40	0,69 EC	1,54	0,82	0,49	0,26	1,48 EC	0,08 EC	2,13 EC
12	-0,85	0,06	0,32	-1,58	-1,49	-1,57	-1,78	-1,26	-0,49	-0,86	-1,16
13	<b>4,18 EG</b>	0,29	-0,70	-1,05	-0,98	0,16	1,87	NA	NA	NA	NA
14	0,69	-0,18	-0,37	0,21	1,61	<u>1,07 IC</u>	-0,26	1,03	0,38	-0,34	0,27
15	-1,02	-0,99	-0,71	-0,36	-1,29	-1,87	-0,01	-0,91	-1,45	-1,24	-1,28
16	-0,23	-0,68	NA	-0,06	0,20	-0,68	-1,38	0,03	-0,82	0,03	0,32 EC
17	<b>3,01 EC</b>	-0,62	-0,26	0,13	1,33 EC	0,12	0,46	0,31	-1,21	2,62 IG	-1,23
18	0,29	0,81	1,92 EC	0,32	-0,30	-0,30	0,09	-1,01	0,63	<u>0,68 IC</u>	1,71
19	-0,87	-1,70	-0,24	0,38	0,30	0,80	-1,42	0,12	1,21	0,31	0,15
22	0,67	-0,42	-0,04	0,96	-1,24	-0,19	0,54	-0,61	1,13	-0,51	0,02
23	-1,13	-0,14	2,24	-0,06 EC	0,05	0,09	0,46	-0,77	1,36 EC	0,48 EC	NA
28	<b>5,68 EC</b>	1,44 EC	2,26 EC	-1,08 EC	0,13	0,45 EC	-0,43	-0,37	-0,94	1,41	-0,14
31	-0,30	2,07	-0,01	2,01	0,03	NA	-0,40	0,66	2,19	0,59	2,34
38	1,24	1,75	<b>3,66 EC</b>	1,26	<u>1,47 IC</u>	0,56	1,81	-0,50	-0,95	<b>3,77 EC</b>	0,21

Tableau 25 : OTC 7 : extrait aqueux – niveau de concentration bas

Unités : ng (Sn)/L

Tableau d'analyse sur l'ensemble des laboratoires ayant effectué les mesures :

<b>Espèce</b>	<b>Moyenne Population</b>	<b>Ecart-type Population</b>	<b>CV<sub>R</sub> en %</b>	<b>CV<sub>rép</sub> en %</b>	<b>Nombre de décimales</b>	<b>Nombre de labos avec mesures</b>
monobutylétain	106,3	95,9	90,2%	18,2%	1	19
dibutylétain	191,7	80,3	41,9%	13,2%	1	21
monophénylétain	131,8	116,4	88,3%	17,6%	1	18
tributylétain	221,1	48,1	21,8%	8,9%	1	21
monooctylétain	154,1	80,3	52,2%	13,6%	1	20
tétrabutylétain	152,6	48,4	31,7%	11,1%	1	20
diphénylétain	227,2	96,9	42,7%	10,3%	1	20
diocylétain	53,4	20,8	38,9%	11,7%	1	19
triphénylétain	200,5	103,7	51,7%	18,4%	1	21
tricyclohexylétain	66,9	58,2	87,0%	10,2%	1	19
trioctylétain	134,4	76,1	56,6%	12,0%	1	19

Tableau d'analyse sur l'ensemble des laboratoires non aberrants :

<b>Espèce</b>	<b>Valeur de dopage</b>	<b>Moyenne Population</b>	<b>Ecart-type Population</b>	<b>CV<sub>R</sub> en %</b>	<b>CV<sub>rép</sub> en %</b>	<b>Nombre de labos avec mesures</b>
monobutylétain	104	79,8	45,5	57,0%	16,7%	17
dibutylétain	207	192,8	82,2	42,7%	11,6%	20
monophénylétain	154	105,6	95,3	90,3%	14,6%	15
tributylétain	207	221,1	48,1	21,8%	8,9%	21
monooctylétain	107	139,0	73,2	52,6%	11,0%	17
tétrabutylétain	205	147,3	43,3	29,4%	10,4%	19
diphénylétain	206	215,5	83,9	39,0%	9,8%	19
diocylétain	209	53,4	20,8	38,9%	11,7%	19
triphénylétain	204	185,7	71,8	38,6%	8,3%	16
tricyclohexylétain	212	48,1	23,6	49,1%	10,0%	16
trioctylétain	207	110,8	41,0	37,0%	8,6%	15

- "X = moyenne de référence pour le paramètre ou la substance étudiée (élimination des moyennes aberrantes par le test de Grubbs)"
- "S = écart-type de référence pour le paramètre ou la substance étudiée(élimination des valeurs de variabilité aberrante par le test de Cochran)"

Tableau 26 : OTC 7 : extrait aqueux – niveau de concentration bas - résultats analytiques

N° Labo	monobutylétain			dibutylétain			monophénylétain			tributylétain			monoocylétain			tétrabutylétain		
	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr
1	NA	NA	NA	48,95	10,10	20,6%	NA	NA	NA	202,40	7,74	3,8%	NA	NA	NA	217,80	41,11	18,9%
4	183,88	30,63	16,7%	209,23	11,79	5,6%	NA	NA	NA	208,48	15,78	7,6%	188,35	22,37	11,9%	106,68	16,26	15,2%
6	234,55	82,61	35,2%	166,23	26,11	15,7%	404,43	84,34	20,9%	221,75	29,43	13,3%	310,93	83,93	27,0%	253,23	59,38	23,5%
7	27,98	17,47	62,5%	253,28	47,53	18,8%	47,78	21,80	45,6%	201,20	37,03	18,4%	90,55	16,96	18,7%	137,35	28,32	20,6%
8	60,00	18,48	30,8%	278,60	28,29	10,2%	44,00	0,00	0,0%	285,95	23,38	8,2%	246,00	64,20	26,1%	129,85	0,52	0,4%
9	101,55	22,60	22,3%	97,48	31,98	32,8%	70,53	16,87	23,9%	148,35	10,34	7,0%	69,63	20,48	29,4%	156,75	15,30	9,8%
10	95,15	5,72	6,0%	225,60	5,77	2,6%	103,25	12,30	11,9%	267,90	8,54	3,2%	186,15	6,87	3,7%	160,75	6,29	3,9%
11	79,78	17,65	22,1%	235,60	19,57	8,3%	52,50	19,54	37,2%	253,13	21,56	8,5%	222,35	35,51	16,0%	173,05	24,09	13,9%
12	37,35	1,06	2,8%	201,10	3,49	1,7%	80,05	3,16	3,9%	178,05	7,40	4,2%	90,98	7,31	8,0%	133,18	14,99	11,3%
13	428,90	115,37	26,9%	53,15	15,06	28,3%	54,93	4,43	8,1%	122,90	24,14	19,6%	199,53	31,84	16,0%	202,00	18,13	9,0%
14	105,15	4,97	4,7%	142,70	12,38	8,7%	38,50	2,68	7,0%	260,25	23,47	9,0%	155,95	18,80	12,1%	187,95	26,23	14,0%
15	32,50	0,69	2,1%	84,05	1,91	2,3%	50,30	0,23	0,5%	165,75	3,98	2,4%	32,40	2,66	8,2%	42,25	2,14	5,1%
16	56,88	9,37	16,5%	170,80	76,96	45,1%	NA	NA	NA	223,48	14,20	6,4%	145,88	5,28	3,6%	117,85	24,00	20,4%
18	46,18	11,14	24,1%	221,48	17,39	7,9%	249,15	20,01	8,0%	256,38	35,65	13,9%	78,63	11,21	14,3%	115,60	5,27	4,6%
19	49,80	8,55	17,2%	175,55	28,48	16,2%	96,88	15,76	16,3%	186,60	25,04	13,4%	69,20	12,06	17,4%	125,75	12,77	10,2%
20	50,00	0,00	0,0%	182,08	13,41	7,4%	57,00	2,22	3,9%	191,65	15,06	7,9%	105,83	12,26	11,6%	118,53	7,09	6,0%
22	35,50	11,95	33,7%	244,70	28,69	11,7%	41,98	16,43	39,1%	237,20	49,70	21,0%	72,45	1,02	1,4%	127,60	7,63	6,0%
23	NA	NA	NA	138,25	37,44	27,1%	266,75	41,96	15,7%	269,25	13,72	5,1%	161,00	52,24	32,4%	201,75	36,12	17,9%
28	142,65	6,87	4,8%	301,90	9,35	3,1%	254,95	31,93	12,5%	184,10	6,70	3,6%	117,80	7,74	6,6%	205,50	2,77	1,3%
31	134,30	11,55	8,6%	230,83	3,03	1,3%	116,55	70,82	60,8%	298,20	19,05	6,4%	291,63	16,14	5,5%	NA	NA	NA
38	117,95	9,76	8,3%	365,00	5,66	1,6%	342,00	2,31	0,7%	279,70	13,28	4,7%	246,15	4,68	1,9%	138,75	12,99	9,4%

N° Labo	diphénylétain			dioctylétain			triphénylétain			tricyclohexylétain			trioctylétain		
	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr
1	36,10	6,47	17,9%	16,45	2,83	17,2%	202,00	5,20	2,6%	69,85	2,71	3,9%	367,70	3,35	0,9%
4	NA	NA	NA	50,00	0,00	0,0%	186,40	20,50	11,0%	50,00	0,00	0,0%	102,23	14,02	13,7%
6	356,00	50,81	14,3%	91,58	10,31	11,3%	277,63	62,82	22,6%	33,33	3,29	9,9%	153,25	43,16	28,2%
7	245,03	19,25	7,9%	55,63	18,33	33,0%	239,60	23,70	9,9%	69,13	15,38	22,2%	110,65	14,93	13,5%
8	190,25	37,35	19,6%	70,55	2,02	2,9%	156,20	15,93	10,2%	43,00	0,00	0,0%	207,60	0,00	0,0%
9	100,13	7,25	7,2%	68,93	13,07	19,0%	131,00	28,32	21,6%	27,68	5,24	18,9%	63,53	15,47	24,3%
10	202,35	8,72	4,3%	70,30	11,66	16,6%	238,90	1,15	0,5%	65,80	4,16	6,3%	150,75	0,06	0,0%
11	284,70	35,31	12,4%	61,00	12,70	20,8%	262,08	35,18	13,4%	35,95	6,61	18,4%	263,75	56,39	21,4%
12	218,88	7,11	3,2%	29,70	1,12	3,8%	265,08	7,23	2,7%	35,10	3,14	8,9%	114,35	3,76	3,3%
13	448,50	91,17	20,3%	NA	NA	NA	224,58	132,54	59,0%	NA	NA	NA	NA	NA	NA
14	191,90	26,86	14,0%	87,95	9,73	11,1%	208,45	12,95	6,2%	65,85	7,97	12,1%	148,40	14,18	9,6%
15	274,10	28,29	10,3%	39,35	2,37	6,0%	17,70	0,35	2,0%	5,65	0,17	3,1%	46,30	1,04	2,2%
16	169,80	41,36	24,4%	62,68	6,28	10,0%	492,83	666,96	135,3%	23,30	11,88	51,0%	106,50	52,46	49,3%
18	195,30	29,56	15,1%	22,30	6,49	29,1%	248,28	7,48	3,0%	97,70	6,13	6,3%	71,58	7,36	10,3%
19	127,30	12,49	9,8%	64,40	8,88	13,8%	168,95	4,23	2,5%	84,00	6,74	8,0%	87,75	22,78	26,0%
20	216,55	13,36	6,2%	50,00	0,00	0,0%	189,58	20,95	11,1%	50,00	0,00	0,0%	78,23	5,00	6,4%
22	262,10	13,67	5,2%	61,20	14,51	23,7%	212,03	17,45	8,2%	40,30	5,51	13,7%	101,33	8,68	8,6%
23	208,25	10,28	4,9%	NA	NA	NA	244,75	44,90	18,3%	NA	NA	NA	NA	NA	NA
28	245,95	15,88	6,5%	45,25	1,21	2,7%	39,95	7,56	18,9%	185,25	17,15	9,3%	115,35	3,98	3,5%
31	166,50	2,19	1,3%	35,35	0,29	0,8%	204,75	16,92	8,3%	41,65	0,06	0,1%	148,20	10,05	6,8%
38	403,35	8,03	2,0%	32,30	0,00	0,0%	0,00	0,00	Pb. Moy.=0	248,50	6,35	2,6%	116,45	0,40	0,3%

NA : pas de résultats

Les exclus pour dispersion (Aberrants du test de Cochran) sont sur fond gris.



Tableau 27 : OTC 7 : Performances des participants (Règles de marquage Cf. Tableau 18)

N° Labo	Z mono butylétain	Z dibutylétain	Z mono phénylétain	Z tributylétain	Z mono octylétain	Z tétra butylétain	Z diphenylétain	Z dioctylétain	Z triphénylétain	Z tricyclo hexylétain	Z trioctylétain
1	NA	-1,75	NA	-0,39	NA	<u>1,63 IC</u>	-2,14	-1,78	0,23	0,92	<b>6,26 EG</b>
4	<u>2,29 IC</u>	0,20	NA	-0,26	0,67	-0,94	NA	-0,16	0,01	0,08	-0,21
6	<b>3,40 EC</b>	-0,32	<b>3,13 EC</b>	0,01	2,35 EC	2,44 EC	<u>1,67 IC</u>	1,84	1,28 EC	-0,62	1,03 EC
7	-1,14	<u>0,74 IC</u>	-0,61	-0,41	-0,66	-0,23	0,35	<u>0,11 IC</u>	0,75	0,89 EC	0,00
8	-0,44	1,04	-0,65	1,35	1,46 EC	-0,40	-0,30	0,83	-0,41	-0,21	2,36
9	0,48	-1,16	-0,37	-1,51	-0,95	0,22	-1,37	0,75	-0,76	-0,86	-1,15
10	0,34	0,40	-0,02	0,97	0,64	0,31	-0,16	0,81	0,74	0,75	0,97
11	0,00	0,52	-0,56	0,67	<u>1,14 IC</u>	0,59	0,82	0,37	<u>1,06 IC</u>	-0,51	<b>3,73 EC</b>
12	-0,93	0,10	-0,27	-0,89	-0,66	-0,33	0,04	-1,14	1,11	-0,55	0,09
13	<b>7,68 EC</b>	-1,70	-0,53	-2,04	0,83	1,26	2,78 EC	NA	0,54 EC	NA	NA
14	0,56	-0,61	-0,70	0,81	0,23	0,94	-0,28	1,66	0,32	0,75	0,92
15	-1,04	-1,32	-0,58	-1,15	-1,46	-2,42	0,70	-0,68	-2,34	-1,80	-1,57
16	-0,50	-0,27 EC	NA	0,05	0,09	-0,68	-0,54	0,45	<b>4,28 EC</b>	<u>-1,05 IC</u>	-0,11 EC
18	-0,74	0,35	1,51	0,73	-0,83	-0,73	-0,24	-1,50	0,87	2,10	-0,96
19	-0,66	-0,21	-0,09	-0,72	-0,95	-0,50	-1,05	0,53	-0,23	1,52	<u>-0,56 IC</u>
20	-0,66	-0,13	-0,51	-0,61	-0,45	-0,66	0,01	-0,16	0,05	0,08	-0,80
22	-0,97	0,63	-0,67	<u>0,33 IC</u>	-0,91	-0,45	0,56	0,38	0,37	-0,33	-0,23
23	NA	-0,66	1,69 EC	1,00	0,30 EC	1,26	-0,09	NA	0,82 EC	NA	NA
28	1,38	1,33	<u>1,57 IC</u>	-0,77	-0,29	1,34	0,36	-0,39	-2,03	<b>5,81 EC</b>	0,11
31	1,20	0,46	0,12 EC	1,60	2,09	NA	-0,58	-0,87	0,27	-0,27	0,91
38	0,84	2,09	2,48 IG	1,22	1,46	-0,20	2,24	-1,02	-2,59 EG	<b>8,49 EG</b>	0,14

## Annexe 11

### Résultats de l'essai interlaboratoires consacré à l'analyse de sédiments

*Tableau 28 : OTC 9 sédiment marin*

Unités :  $\mu\text{g}(\text{Sn})/\text{kg}$

Tableau d'analyse sur l'ensemble des laboratoires ayant effectué les mesures :

<i>Espèce</i>	<i>Moyenne Population</i>	<i>Ecart-type Population</i>	<i>CV<sub>R</sub> en %</i>	<i>CV<sub>rép</sub> en %</i>	<i>Nombre de décimales</i>	<i>Nombre de labos avec mesures</i>
monobutylétain	1546,2	4423,8	286,1%	13,2%	1	20
dibutylétain	862,1	498,1	57,8%	12,4%	1	21
monophénylétain	952,2	603,0	63,3%	11,3%	1	20
tributylétain	232,2	112,0	48,2%	16,1%	1	21
monoocetylétain	1007,8	639,7	63,5%	13,4%	1	19
tétrabutylétain	1376,9	2277,4	165,4%	12,0%	1	20
diphénylétain	297,7	316,6	106,4%	10,3%	1	21
dioctylétain	115,5	77,3	66,9%	13,2%	1	17
triphénylétain	536,5	444,6	82,9%	13,4%	1	19
tricyclohexylétain	617,3	403,1	65,3%	15,0%	1	15
trioctylétain	696,0	530,4	76,2%	14,3%	1	17

Tableau d'analyse sur l'ensemble des laboratoires non aberrants :

<i>Espèce</i>	<i>Valeur après dopage</i>	<i>X de référence</i>	<i>S de référence</i>	<i>CV<sub>R</sub> en %</i>	<i>CV<sub>rép</sub> en %</i>	<i>Nombre de labos exclus</i>	<i>Nombre de labos hors aberrants</i>
monobutylétain	428	390,1	232,2	59,5%	13,2%	6	14
dibutylétain	524	672,0	422,6	62,9%	9,2%	6	15
monophénylétain	1243	952,2	603,0	63,3%	11,3%	0	20
tributylétain	171	227,4	119,2	52,4%	10,7%	4	17
monoocetylétain	700	941,7	615,2	65,3%	11,9%	2	17
tétrabutylétain	1100	555,4	309,4	55,7%	9,6%	7	13
diphénylétain	157	206,4	135,5	65,7%	9,6%	2	19
dioctylétain	110	115,5	77,3	66,9%	13,2%	0	17
triphénylétain	907	375,9	316,9	84,3%	12,3%	6	13
tricyclohexylétain	411	457,7	288,4	63,0%	13,3%	5	10
trioctylétain	540	658,9	524,5	79,6%	12,7%	1	16

- "X = moyenne de référence pour le paramètre ou la substance étudiée (élimination des moyennes aberrantes par le test de Grubbs)"
- "S = écart-type de référence pour le paramètre ou la substance étudiée (élimination des valeurs de variabilité aberrante par le test de Cochran)"

Tableau 29 : OTC9 : sédiment marin - résultats analytiques

N° Labo	monobutylétain			dibutylétain			monophénylétain			tributylétain			monoocylétain			tétrabutylétain		
	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr
1	283,68	25,66	9,0%	982,33	103,04	10,5%	1498,80	247,78	16,5%	241,25	7,37	3,1%	2106,88	193,41	9,2%	NA	NA	NA
5	758,23	14,64	1,9%	563,23	22,62	4,0%	1182,10	39,00	3,3%	226,38	8,32	3,7%	NA	NA	NA	10687,13	306,25	2,9%
7	2,83	1,49	52,6%	9,40	4,12	43,8%	4,98	2,36	47,4%	3,70	1,29	35,0%	8,65	4,36	50,5%	18,75	1,73	9,2%
8	470,90	12,47	2,6%	1132,10	5,20	0,5%	57,20	0,00	0,0%	259,40	29,91	11,5%	1273,30	85,22	6,7%	1455,65	444,16	30,5%
9	226,20	62,48	27,6%	338,95	39,84	11,8%	293,65	42,96	14,6%	141,55	62,20	43,9%	400,23	55,75	13,9%	546,55	134,55	24,6%
10	702,50	0,80	0,1%	1160,15	7,16	0,6%	904,10	0,95	0,1%	337,35	1,30	0,4%	732,65	1,41	0,2%	399,35	0,84	0,2%
11	175,50	67,55	38,5%	145,50	15,59	10,7%	138,50	4,04	2,9%	47,60	8,20	17,2%	449,50	19,05	4,2%	137,00	16,17	11,8%
12	142,68	21,66	15,2%	75,35	11,65	15,5%	221,10	3,67	1,7%	14,68	1,54	10,5%	88,03	10,69	12,1%	90,05	19,03	21,1%
13	1490,00	150,11	10,1%	1515,00	40,41	2,7%	1280,00	207,85	16,2%	290,00	34,64	11,9%	NA	NA	NA	1525,00	248,26	16,3%
14	20267,23	2699,32	13,3%	770,90	86,75	11,3%	565,85	52,89	9,3%	217,08	32,36	14,9%	1040,98	136,92	13,2%	683,78	31,41	4,6%
15	1427,40	78,29	5,5%	794,40	12,01	1,5%	1283,60	19,86	1,5%	264,20	35,80	13,5%	2385,20	93,30	3,9%	2040,40	147,80	7,2%
16	367,50	41,13	11,2%	762,50	93,59	12,3%	NA	NA	NA	247,50	9,57	3,9%	842,50	95,70	11,4%	755,00	110,30	14,6%
17	314,15	16,94	5,4%	1163,10	93,66	8,1%	1000,55	203,98	20,4%	249,75	6,36	2,5%	817,75	24,00	2,9%	851,80	95,72	11,2%
18	449,05	7,54	1,7%	877,28	34,86	4,0%	1545,00	43,07	2,8%	248,40	10,85	4,4%	616,98	16,58	2,7%	871,83	24,29	2,8%
19	677,63	96,91	14,3%	1486,40	226,08	15,2%	1522,20	242,71	15,9%	425,33	54,75	12,9%	1179,03	185,67	15,7%	1052,65	152,91	14,5%
20	NA	NA	NA	581,10	46,66	8,0%	910,00	34,57	3,8%	207,00	21,83	10,5%	1021,85	81,37	8,0%	719,93	48,27	6,7%
22	495,00	12,91	2,6%	1075,00	95,74	8,9%	550,00	8,16	1,5%	167,50	34,03	20,3%	1175,00	150,00	12,8%	602,50	34,03	5,6%
23	310,38	47,13	15,2%	502,65	40,62	8,1%	1345,18	242,73	18,0%	336,63	75,15	22,3%	751,25	247,86	33,0%	574,95	57,24	10,0%
28	970,65	146,36	15,1%	1893,48	552,31	29,2%	2017,30	380,81	18,9%	296,95	126,14	42,5%	2119,80	316,42	14,9%	2503,05	499,22	19,9%
38	630,53	132,43	21,0%	1423,90	717,12	50,4%	918,03	262,23	28,6%	235,40	109,93	46,7%	1020,65	373,57	36,6%	1054,95	246,45	23,4%
48	762,93	12,81	1,7%	852,15	33,84	4,0%	1805,33	50,29	2,8%	418,00	26,98	6,5%	1118,33	30,09	2,7%	968,35	26,98	2,8%

NA : pas de résultats

Les exclus pour dispersion (Aberrants du test de Cochran) sont sur fond gris.

N° Labo	diphénylétain			dioctylétain			triphénylétain			tricyclohexylétain			trioctylétain		
	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr
1	308,98	64,97	21,0%	173,30	20,48	11,8%	601,15	16,91	2,8%	935,85	53,45	5,7%	1265,63	31,58	2,5%
5	258,08	14,04	5,4%	NA	NA	NA	982,95	29,23	3,0%	NA	NA	NA	NA	NA	NA
7	5,68	1,17	20,7%	4,95	0,93	18,8%	8,18	2,78	34,0%	13,85	4,17	30,1%	12,58	3,33	26,4%
8	261,00	4,62	1,8%	210,95	5,37	2,5%	419,05	50,52	12,1%	588,95	62,18	10,6%	1250,35	116,11	9,3%
9	99,35	10,02	10,1%	88,03	8,69	9,9%	249,05	22,25	8,9%	390,65	105,89	27,1%	616,50	73,56	11,9%
10	159,50	0,83	0,5%	17,15	1,04	6,1%	853,00	7,28	0,9%	508,95	0,77	0,2%	226,48	0,56	0,2%
11	42,75	2,02	4,7%	10,25	0,29	2,8%	6,65	2,37	35,6%	17,80	7,62	42,8%	80,95	27,77	34,3%
12	6,50	0,87	13,4%	23,88	3,96	16,6%	12,88	1,26	9,8%	541,28	74,62	13,8%	179,85	20,91	11,6%
13	1245,00	178,98	14,4%	NA	NA	NA	1740,00	473,43	27,2%	NA	NA	NA	NA	NA	NA
14	122,40	10,66	8,7%	121,00	13,88	11,5%	641,20	76,58	11,9%	511,80	29,37	5,7%	684,53	74,24	10,8%
15	257,80	19,17	7,4%	125,20	10,62	8,5%	290,80	35,10	12,1%	507,80	51,50	10,1%	471,80	46,88	9,9%
16	195,00	36,97	19,0%	111,75	36,86	33,0%	106,50	23,29	21,9%	NA	NA	NA	54,75	9,50	17,4%
17	1083,95	219,10	20,2%	64,60	12,56	19,4%	329,08	28,26	8,6%	253,60	36,86	14,5%	571,30	22,52	3,9%
18	165,93	6,21	3,7%	112,65	14,96	13,3%	405,00	49,27	12,2%	1178,78	211,38	17,9%	776,13	228,07	29,4%
19	316,98	43,15	13,6%	227,70	45,82	20,1%	883,70	179,27	20,3%	1342,53	256,10	19,1%	1518,65	257,01	16,9%
20	167,13	7,01	4,2%	92,08	6,54	7,1%	435,93	15,53	3,6%	548,78	39,90	7,3%	531,68	24,44	4,6%
22	560,00	8,16	1,5%	200,00	8,16	4,1%	605,00	36,97	6,1%	690,00	42,43	6,1%	612,50	26,30	4,3%
23	110,78	11,60	10,5%	131,30	33,64	25,6%	442,13	72,34	16,4%	NA	NA	NA	1289,33	496,70	38,5%
28	372,15	66,63	17,9%	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
38	287,88	39,22	13,6%	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
48	224,23	8,42	3,8%	248,50	33,03	13,3%	1180,88	83,48	7,1%	1228,40	164,49	13,4%	1688,28	170,79	10,1%

NA : pas de résultats

Les exclus pour dispersion (Aberrants du test de Cochran) sont sur fond gris.

Tableau 30 : OTC 9 : Performances des participants

N° Labo	Z monobutyl étain	Z dibutylétain	Z monophényl étain	Z tributylétain	Z mono-octyl étain	Z tétrabutyl étain	Z diphenyl étain	Z dioctylétain	Z triphénylétain	Z tricyclo hexylétain	Z trioctylétain
1	-0,46	0,73	0,91	0,12	1,89	NA	0,76	0,75	0,71	1,66	1,16
5	1,59	-0,26	0,38	-0,01	NA	<b>32,75</b>	0,38	NA	1,92	NA	NA
7	-1,67	-1,57	-1,57	-1,88	-1,52	-1,73	-1,48	-1,43	-1,16	-1,54	-1,23
8	0,35	1,09	-1,48	0,27	0,54	2,91	0,40	1,24	0,14	0,46	1,13
9	-0,71	-0,79	-1,09	-0,72	-0,88	-0,03	-0,79	-0,36	-0,40	-0,23	-0,08
10	1,35	1,16	-0,08	0,92	-0,34	-0,50	-0,35	-1,27	1,51	0,18	-0,82
11	-0,92	-1,25	-1,35	-1,51	-0,80	-1,35	-1,21	-1,36	-1,16	-1,53	-1,10
12	-1,07	-1,41	-1,21	-1,78	-1,39	-1,50	-1,47	-1,19	-1,15	0,29	-0,91
13	<b>4,74</b>	1,99	0,54	0,53	NA	<b>3,13</b>	<b>7,66</b>	NA	<b>4,30</b>	NA	NA
14	<b>85,59</b>	0,23	-0,64	-0,09	0,16	0,42	-0,62	0,07	0,84	0,19	0,05
15	<b>4,47 EG</b>	0,29	0,55	0,31	2,35	<b>4,80 EG</b>	0,38	0,13	-0,27	0,17	-0,36
16	-0,10	0,21	NA	0,17	-0,16	0,65	-0,08	-0,05	-0,85	NA	-1,15
17	-0,33	1,16	0,08	0,19	-0,20	0,96	<b>6,47</b>	-0,66	-0,15	-0,71	-0,17
18	0,25	0,49	0,98	0,18	-0,53	1,02	-0,30	-0,04	0,09	2,50 EC	0,22
19	1,24	1,93 EC	0,95	<u>1,66 IC</u>	0,39	1,61	0,82	<u>1,45 IC</u>	1,60 EC	<b>3,07 EC</b>	<u>1,64 IC</u>
20	NA	-0,22	-0,07	-0,17	0,13	0,53	-0,29	-0,30	0,19	0,32	-0,24
22	0,45	0,95	-0,67	-0,50	0,38	0,15	2,61 IG	1,09	0,72	0,81	-0,09
23	-0,34	-0,40	0,65	0,92 EC	<u>-0,31 IC</u>	0,06	-0,71	0,20	0,21	NA	1,20 EC
28	2,50	2,89 EC	<u>1,77 IC</u>	0,58	1,92 EC	<b>6,30 EC</b>	<u>1,22 IC</u>	NA	NA	NA	NA
38	1,04	1,78	-0,06	0,07 EC	0,13 EC	1,61	0,60	NA	NA	NA	NA
48	1,61	0,43	1,41	1,60	0,29	1,33	0,13	1,72	2,54	2,67 EC	1,96

Règles de marquage Cf. Tableau 18

Tableau 31 : OTC 11 sédiment d'eau douce

Unités : µg(Sn)/kg

Tableau d'analyse sur l'ensemble des laboratoires ayant effectué les mesures :

<i>Espèce</i>	<i>Moyenne Population</i>	<i>Ecart-type Population</i>	<i>CV<sub>R</sub> en %</i>	<i>CV<sub>rép</sub> en %</i>	<i>Nombre de décimales</i>	<i>Nombre de labos avec mesures</i>
monobutylétain	484,3	846,0	174,7%	14,9%	1	20
dibutylétain	378,0	193,1	51,1%	15,4%	1	21
monophénylétain	183,1	548,7	299,7%	13,7%	1	14
tributylétain	169,0	83,7	49,5%	13,3%	1	21
monooctylétain	33,1	39,1	118,0%	9,6%	1	13
tétrabutylétain	34,3	63,3	184,5%	4,5%	1	12
diphénylétain	28,5	35,9	125,9%	6,5%	1	14
dioctylétain	25,2	36,5	145,0%	9,8%	1	12
triphénylétain	48,7	82,5	169,3%	11,7%	1	16
tricyclohexylétain	41,6	67,0	161,1%	9,5%	1	11
trioctylétain	42,8	63,5	148,6%	10,3%	1	11

Tableau d'analyse sur l'ensemble des laboratoires non aberrants :

<i>Espèce</i>	<i>Valeur certifiée</i>	<i>X de référence</i>	<i>S de référence</i>	<i>CV<sub>R</sub> en %</i>	<i>CV<sub>rép</sub> en %</i>	<i>Nombre de labos exclus</i>	<i>Nombre de labos hors aberrants</i>
monobutylétain	412 ± 81	265,3	162,3	61,2%	14,5%	3	17
dibutylétain	392 ± 46	378,0	193,1	51,1%	15,4%	0	21
monophénylétain	42 ± 11	57,5	59,9	104,3%	1,4%	10	4
tributylétain	196 ± 33	159,4	70,7	44,4%	11,6%	2	19
monooctylétain	/	33,1	39,1	118,0%	9,6%	0	13
tétrabutylétain	/	67,0	78,9	117,8%	0,0%	6	6*
diphénylétain	16 ± 3	28,5	35,9	125,9%	6,5%	0	14
dioctylétain	/	47,6	41,5	87,3%	0,0%	6	6*
triphénylétain	10 ± 4	28,1	37,0	131,4%	3,6%	4	12
tricyclohexylétain	/	83,2	89,3	107,3%	0,0%	7	4*
trioctylétain	/	53,3	44,2	82,9%	0,0%	6	5*

\* : test de Cochran arrêté car la population comporte trop de données suspectes quant à leur répétabilité (trop bonne).

- "X = moyenne de référence pour le paramètre ou la substance étudiée (élimination des moyennes aberrantes par le test de Grubbs)"
- "S = écart-type de référence pour le paramètre ou la substance étudiée (élimination des valeurs de variabilité aberrante par le test de Cochran)"

Tableau 32 : OTC11 : sédiment d'eau douce - résultats analytiques

N° Labo	monobutylétain			dibutylétain			monophénylétain			tributylétain			monoocylétain			tétrabutylétain		
	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr
1	164,98	3,20	1,9%	620,48	86,62	14,0%	0,00	0,00	Pb. Moy.=0	227,35	11,92	5,2%	0,10	0,00	0,0%	0,00	0,00	Pb. Moy.=0
5	431,20	33,10	7,7%	408,73	18,92	4,6%	35,45	4,15	11,7%	211,28	12,14	5,7%	NA	NA	NA	NA	NA	NA
7	3,58	2,22	62,1%	8,63	4,24	49,2%	0,60	0,18	30,4%	3,08	0,98	32,0%	0,50	0,00	0,0%	0,50	0,00	0,0%
8	367,20	10,16	2,8%	602,55	4,21	0,7%	117,90	0,00	0,0%	163,10	10,28	6,3%	96,50	0,00	0,0%	212,10	0,00	0,0%
9	187,83	45,37	24,2%	217,45	110,44	50,8%	NA	NA	NA	135,30	59,27	43,8%	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10	573,43	1,78	0,3%	533,28	1,81	0,3%	NA	NA	NA	256,85	1,28	0,5%	77,95	1,92	2,5%	NA	NA	NA
11	48,30	9,58	19,8%	78,55	8,26	10,5%	2,10	0,12	5,5%	44,05	9,87	22,4%	2,00	0,00	0,0%	2,00	0,00	0,0%
12	58,18	10,67	18,3%	41,70	6,22	14,9%	4,98	1,16	23,4%	15,83	2,12	13,4%	5,00	0,00	0,0%	5,00	0,00	0,0%
13	390,00	30,94	7,9%	614,00	114,88	18,7%	9,30	6,94	74,6%	147,25	5,68	3,9%	NA	NA	NA	1,00	0,00	0,0%
14	3992,35	365,67	9,2%	389,13	68,37	17,6%	41,25	4,42	10,7%	160,75	12,31	7,7%	10,00	0,00	0,0%	10,00	0,00	0,0%
15	83,80	2,08	2,5%	271,20	7,85	2,9%	9,80	0,23	2,4%	148,80	3,70	2,5%	11,00	1,15	10,5%	NA	NA	NA
16	235,00	53,23	22,7%	390,00	65,83	16,9%	NA	NA	NA	205,00	40,41	19,7%	50,00	0,00	0,0%	50,00	0,00	0,0%
17	229,73	24,98	10,9%	350,35	9,51	2,7%	2084,50	26,90	1,3%	172,00	6,00	3,5%	66,08	1,90	2,9%	20,00	0,00	0,0%
18	386,13	81,50	21,1%	562,88	64,46	11,5%	NA	NA	NA	136,25	13,15	9,7%	NA	NA	NA	NA	NA	NA
19	466,23	109,48	23,5%	556,85	177,26	31,8%	81,30	13,06	16,1%	386,03	59,27	15,4%	1,50	1,63	108,5%	0,88	0,43	49,7%
20	NA	NA	NA	258,60	31,23	12,1%	100,00	0,00	0,0%	171,60	31,51	18,4%	100,00	0,00	0,0%	100,00	0,00	0,0%
22	302,50	9,57	3,2%	372,50	22,17	6,0%	10,00	0,00	0,0%	197,50	9,57	4,8%	10,00	0,00	0,0%	10,00	0,00	0,0%
23	221,13	33,08	15,0%	220,60	11,55	5,2%	66,00	1,04	1,6%	214,00	18,36	8,6%	NA	NA	NA	NA	NA	NA
28	717,60	137,36	19,1%	593,50	107,44	18,1%	NA	NA	NA	127,48	46,07	36,1%	NA	NA	NA	NA	NA	NA
38	442,08	52,71	11,9%	530,30	129,32	24,4%	NA	NA	NA	228,55	25,55	11,2%	NA	NA	NA	NA	NA	NA
48	384,83	54,64	14,2%	316,05	36,17	11,4%	NA	NA	NA	197,78	19,06	9,6%	NA	NA	NA	NA	NA	NA

NA : pas de résultats

Les exclus pour dispersion (Aberrants du test de Cochran) sont sur fond gris.

N° Labo	diphénylétain			dioctylétain			triphénylétain			tricyclohexylétain			trioctylétain		
	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr	x	s	CVr
1	7,30	0,57	7,8%	0,00	0,00	Pb. Moy.=0	330,00	0,00	0,0%	0,00	0,00	Pb. Moy.=0	0,00	0,00	Pb. Moy.=0
5	15,75	1,66	10,5%	NA	NA	NA	9,73	0,87	8,9%	NA	NA	NA	NA	NA	NA
7	0,50	0,00	0,0%	0,50	0,00	0,0%	0,50	0,00	0,0%	0,50	0,00	0,0%	0,50	0,00	0,0%
8	115,70	0,00	0,0%	95,40	0,00	0,0%	104,70	0,00	0,0%	202,70	0,00	0,0%	96,50	0,00	0,0%
9	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10	NA	NA	NA	8,75	1,76	20,1%	13,40	1,49	11,1%	6,10	1,49	24,4%	NA	NA	NA
11	5,45	0,06	1,1%	2,00	0,00	0,0%	2,00	0,00	0,0%	2,00	0,00	0,0%	2,00	0,00	0,0%
12	5,00	0,00	0,0%	5,00	0,00	0,0%	5,00	0,00	0,0%	5,00	0,00	0,0%	5,00	0,00	0,0%
13	24,25	8,62	35,5%	NA	NA	NA	78,00	33,15	42,5%	NA	NA	NA	NA	NA	NA
14	10,00	0,00	0,0%	10,00	0,00	0,0%	13,28	0,77	5,8%	111,03	2,79	2,5%	10,00	0,00	0,0%
15	11,20	0,46	4,1%	NA	NA	NA	9,00	1,62	18,0%	NA	NA	NA	NA	NA	NA
16	50,00	0,00	0,0%	50,00	0,00	0,0%	50,00	0,00	0,0%	NA	NA	NA	50,00	0,00	0,0%
17	20,00	0,00	0,0%	20,00	0,00	0,0%	20,00	0,00	0,0%	20,00	0,00	0,0%	196,00	5,20	2,7%
18	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
19	23,98	7,53	31,4%	0,73	0,63	87,5%	12,90	11,71	90,8%	0,35	0,24	68,0%	0,25	0,25	100,7%
20	100,00	0,00	0,0%	100,00	0,00	0,0%	100,00	0,00	0,0%	100,00	0,00	0,0%	100,00	0,00	0,0%
22	10,00	0,00	0,0%	10,00	0,00	0,0%	10,00	0,00	0,0%	10,00	0,00	0,0%	10,00	0,00	0,0%
23	NA	NA	NA	NA	NA	NA	21,30	2,27	10,6%	NA	NA	NA	NA	NA	NA
28	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
38	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
48	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

NA : pas de résultats

Les exclus pour dispersion (Aberrants du test de Cochran) sont sur fond gris.



Tableau 33 : OTC 11 : Performances des participants

N° Labo	Z monobutyl étain	Z dibutylétain	Z monophényl étain	Z tributyl étain	Z monoocetyl étain	Z tétrabutyl étain	Z diphénylétain	Z dioctylétain	Z triphénylétain	Z tricyclo hexylétain	Z trioctylétain
1	-0,62	1,26	-0,96 EG	0,96	-0,84	-0,85	-0,59	-1,15	8,17 EG	-0,93	-1,21
5	1,02	0,16	-0,37	0,73	NA	NA	-0,36	NA	-0,50	NA	NA
7	-1,61	-1,91	-0,95	-2,21	-0,83	-0,84	-0,78	-1,13	-0,75	-0,93	-1,20
8	0,63	1,16	1,01	0,05	1,62	1,84 IG	2,43 IG	1,15	2,07	1,34	0,98
9	-0,48	-0,83	NA	-0,34	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10	1,90	0,80	NA	1,38	1,15 IC	NA	NA	-0,93 EC	-0,40	-0,86 EC	NA
11	-1,34	-1,55	-0,92	-1,63	-0,80	-0,82	-0,64	-1,10	-0,71	-0,91	-1,16
12	-1,28	-1,74	-0,88	-2,03	-0,72	-0,79	-0,65	-1,02	-0,63	-0,88	-1,09
13	0,77	1,22	-0,80	-0,17	NA	-0,84	-0,12 IC	NA	1,35 EC	NA	NA
14	22,96	0,06	-0,27	0,02	-0,59	-0,72	-0,52	-0,90	-0,40	0,31 EC	-0,98
15	-1,12	-0,55	-0,80	-0,15	-0,57	NA	-0,48	NA	-0,52 IC	NA	NA
16	-0,19	0,06	NA	0,64	0,43	-0,22	0,60	0,06	0,59	NA	-0,07
17	-0,22	-0,14	33,81 EC	0,18	0,84	-0,60	-0,24	-0,66	-0,22	-0,71	3,23 EC
18	0,74 IC	0,96	NA	-0,33	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
19	1,24 EC	0,93 IC	0,40 EC	3,20 EC	-0,81	-0,84 EC	-0,13	-1,13 EC	-0,41 EC	-0,93 EC	-1,20 EC
20	NA	-0,62	0,71	0,17	1,71	0,42	1,99	1,26	1,94	0,19	1,06
22	0,23	-0,03	-0,79	0,54	-0,59	-0,72	-0,52	-0,90	-0,49	-0,82	-0,98
23	-0,27	-0,81	0,14	0,77	NA	NA	NA	NA	-0,18 EC	NA	NA
28	2,79 EC	1,12	NA	-0,45 IC	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
38	1,09	0,79	NA	0,98	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
48	0,74	-0,32	NA	0,54	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

Règles de marquage Cf. Tableau 18

## LISTE DE DIFFUSION

Nom	Adresse/Service	Nb
	Dossier maître	1
MSr		1
AMo		1
Class.		1
DOCT		1
HAd		1
C. BANCON-MONTIGNY	Université de Pau	1
G. LESPES	Université de Pau	1
DE	C. JOURDAN / P. BERTEAUD / G. GOLASZEWSKI JP LECOMTE	4
DPPR	P. LUCAS / C. BORDIER	2

TOTAL 14

## PERSONNES AYANT PARTICIPE A L'ETUDE

Travail	Nom	Qualité	Date	Visa
Rédacteur				
Responsable d'affaire				
Relecteur				
Vérificateur				
Approbateur				

✎ Fin du Complément non destiné au client ✎