

ANALYSES COMPARATIVES INTERLABORATOIRES

Campagne 2001

PAR

Andrés STRAWCZYNSKI

SERVICE DES EAUX, SOLS ET ASSAINISSEMENT DU CANTON DE VAUD
Ch. des Boveresses 155, CH - 1066 EPALINGES

François PASQUINI

SERVICE DES CONTRÔLES DE L'ASSAINISSEMENT, LABORATOIRE
17, ch. de la Verseuse, Case postale 53, CH - 1219 AÏRE

RÉSUMÉ

Au cours de l'année 2001, les laboratoires membres du groupe de travail "Méthodologie" de la CIPEL ont pu participer à 6 essais interlaboratoires. Ces essais ont été préparés par des membres ou des membres invités du groupe de travail. Des analyses d'éléments nutritifs majeurs (cycles azote et phosphore, matière organique, ions majeurs), de produits phytosanitaires (pesticides) et de composés organohalogénés adsorbables (AOX) ont été effectuées sur des matrices allant d'échantillons synthétiques à des eaux industrielles, en passant par des eaux de distribution et minérales. Les résultats ont été traités pour la plupart dans le cadre du groupe de travail "Méthodologie", un traitement a été effectué par le laboratoire (membre invité) organisateur de l'essai. La participation varie entre quelques laboratoires pour les essais du type "STEP" à un peu plus de vingt laboratoires pour les analyses du type "lac + rivière".

Le traitement statistique montre que l'ensemble des essais peut être considéré comme bon à très bon. Le nombre de résultats aberrants est faible, et la dispersion, mis à part un ou deux cas particuliers, est bonne.

1. INTRODUCTION

Les résultats présentés dans le présent rapport correspondent aux essais dont les résultats ont été discutés en 2001 et dont une appréciation sommaire figure dans les procès-verbaux du groupe "Méthodologie" de cette année.

Les analyses interlaboratoires organisées dans le cadre du groupe "Méthodologie" ou auxquelles les membres du groupe ont pu participer au cours de l'année 2001 sont données dans le tableau ci-dessous.

Tableau 1 - Liste des analyses interlaboratoires organisées en 2001

Date	Matrice	Paramètres	Participants	Remarques
03.04.2001	lac + rivière	éléments majeurs	21	Préparé par M. Strawczynski, SESA Vaud
03.04.2001	eau minérale dopée	pesticides	11	Préparé par M. Ondrus, SPE Neuchâtel
31.05.2001	eau synthétique type STEP	éléments majeurs	4	Organisé et traité par M. Duperron, LSEH-Lyon
31.05.2001	eau synthétique (2)	AOX	10	Préparé par M. Allemann, RWB Porrentruy et M. Wohlers, CRIDEC Eclépens
25.09.2001	eau synthétique "basses valeurs"	éléments majeurs	10	Préparé par M. Strawczynski, SESA Vaud
25.09.2001	lac + rivière	éléments majeurs	15	Préparé par M. Strawczynski, SESA Vaud

Ont participé à ces essais :

- des laboratoires de protection des eaux suisses et français (tous les cantons romands, INRA-Thonon, Bâle-Ville, Berne, Zürich, Urkantone)
- des laboratoires cantonaux (Genève, Neuchâtel)
- des laboratoires communaux de distributeurs d'eau et services industriels (Genève, Lausanne, Neuchâtel, La Chaux-de-Fonds, Bâle)
- des laboratoires universitaires et de recherche (EPFL, EAWAG)
- des laboratoires privés suisses et français.

Des tests statistiques ont été utilisés afin de détecter les résultats aberrants. Il s'agit du test de DIXON (TAYLOR, J.K., 1987) ainsi que celui de GRUBBS (EURACHEM, 2000). Le choix de l'un ou l'autre de ces tests pour le traitement des interlaboratoires, voire des deux, n'a pas encore été pris. La norme ISO 5725 (ISO, 1986) préconise, outre le test de DIXON, le test de COCHRAN, test qui devrait être introduit dans les prochains essais interlaboratoires organisés par le groupe de travail "Méthodologie" de la CIPEL.

La valeur moyenne du "h-value" (aussi appelée z-score), qui figurait dans le rapport de l'année 2000 (STRAWCZYNSKI, 2001), n'est plus reportée ici. Nous avons estimé que cette valeur, si elle est très utile à chaque laboratoire pour estimer sa performance analytique, est peu utile dans un rapport récapitulatif. En effet, on remarque (et cela est logique) que les valeurs moyennes des h-values se situent, après élimination des résultats aberrants, entre 0.6 et 0.8. Il n'est donc pas possible de tirer des conclusions sur la qualité d'un essai ou d'observer des tendances avec cette variable.

Deux nouvelles valeurs sont calculées dorénavant sur les interlaboratoires CIPEL : la limite de répétabilité, notée "r", et la limite de reproductibilité, notée "R". Bien qu'au sens strict ces paramètres doivent être utilisés lorsque l'ensemble des laboratoires utilise une même méthode d'analyse, il est possible d'utiliser au moins la reproductibilité R pour tester un ensemble de diverses techniques analytiques concernant une analyse donnée (FEINBERG, M., 1996). Leur calcul est effectué selon la procédure ISO (ISO, 1986).

Une mesure sur vingt (limite 95 %), effectuée dans des conditions de répétabilité (même laboratoire et opérateur, temps restreint), risque d'être en dehors des limites définies par r. De même, il y a statistiquement un laboratoire sur vingt qui peut donner un résultat en dehors des limites de R lors de l'analyse d'un même échantillon.

Lors des essais décrits dans le présent rapport, chaque laboratoire a rapporté les résultats selon ses propres habitudes : un seul résultat représentant une série de réplicats, l'ensemble des réplicats, 3 valeurs représentant chacune une série de réplicats. C'est la raison pour laquelle la valeur de r n'est pas très représentative. Les essais seront mieux définis en 2002, de manière à pouvoir calculer un r "représentatif".

2. ÉLÉMENTS MAJEURS DANS DES EAUX DE TYPE LAC ET RIVIÈRE

2.1 Résultats

Lors de chaque calibration, 2 échantillons d'eaux naturelles sont analysés, l'un provenant d'un lac et l'autre d'une rivière.

Les tableaux 2a et 2b présentent les résultats des 4 échantillons analysés pendant l'année 2001. Le nombre de laboratoires "statistiques" ne tient pas compte des résultats tels que "inférieur à" ou "non détecté". Les colonnes "DIXON", "GRUBBS" et "3*s" représentent le nombre de laboratoires considérés comme aberrants par ces tests (seuil 95 %) et par la limite de 3 écarts-type.

Contrairement au rapport 2000 (STRAWCZYNSKI, 2001), l'ensemble des paramètres est présenté, une discussion plus détaillée de quelques-uns est donnée ci-dessous.

Chlorure :

- l'écart-type se situe entre 0.3 et 0.6 mg/l, et représente 6 % au maximum,
- la reproductibilité varie entre 0.9 et 1.8 mg/l (12 à 20 %).

Carbone organique :

- l'écart-type varie entre 0.2 et 0.5 mgC/l, si l'on excepte une mesure de COT à un niveau plus élevé (5 mg/l) et avec peu de laboratoires (6),
- mis à part cette mesure de COT évoquée ci-dessus, la reproductibilité se situe aux alentours de 1 mgC/l.

Ammonium :

- les écarts-types se situent entre 8 et 12 µgN/l, mis à part un cas où la teneur d'ammonium dans l'échantillon était plus élevée (plus de 100 µgN/l),
- dans tous les cas cet écart-type représente entre 23 et 33 % de la valeur de consensus sauf pour l'analyse au niveau plus élevé, la reproductibilité varie entre 23 et 34 µgN/l.

Nitrate :

- les écarts-types se situent entre 3.3 et 3.8 % (entre 50 et 80 µgN/l), sauf une analyse à un niveau très bas (60 µgN/l) où l'écart-type grimpe à 33 %, mais reste néanmoins acceptable en valeur absolue (20 µgN/l),
- la reproductibilité, hormis ce cas, varie entre 0.15 et 0.30 mgN/l.

Nitrite :

- les écarts-types se situent autour du $\mu\text{gN/l}$, sauf pour le niveau à plus de 300 $\mu\text{gN/l}$ où il s'élève à 2.5 $\mu\text{gN/l}$,
- la reproductibilité varie entre 2.5 et 3.5 $\mu\text{gN/l}$ pour les échantillons à faible teneur, et est de 7.5 $\mu\text{gN/l}$ pour l'échantillon très chargé.

Azote total :

- hormis une valeur à 0.7 mgN/l , les écarts-types varient entre 0.1 et 0.2 mgN/l ,
- la reproductibilité varie de 0.3 à 0.7 mgN/l , et peut même monter à 2 mgN/L pour l'échantillon "rivière" du 29 septembre 2001.

Orthophosphate :

- les valeurs sont souvent proches des limites de quantification,
- l'écart-type pour les valeurs inférieures à 20 $\mu\text{gP/l}$ semble se situer autour des 4 $\mu\text{gP/l}$. Pour le niveau où la teneur en phosphate est de 140 $\mu\text{gP/l}$, celui-ci s'élève à 11 $\mu\text{gP/l}$,
- la reproductibilité varie entre 5 et 16 $\mu\text{gP/l}$, 28 $\mu\text{gP/l}$ pour l'échantillon plus chargé.

Phosphore total :

- contrairement à l'année dernière, les résultats semblent moins bons que ceux pour l'orthophosphate, avec notamment des écarts-types de 23 et 72 $\mu\text{gP/l}$ pour des valeurs respectives de 54 et 281 $\mu\text{gP/l}$,
- la reproductibilité pour les 2 résultats "corrects" vaut 15 et 28 $\mu\text{gP/l}$, alors qu'elle s'élève à 65 et 214 $\mu\text{gP/l}$ dans les 2 autres cas.

2.2 Conclusions

Les résultats de ces essais peuvent être considérés comme bons, compte tenu également du fait qu'un certain nombre de laboratoires participent à ceux-ci en tant que "challenge" car ils n'effectuent pas ce type d'analyses en routine.

Sur l'ensemble des paramètres la variabilité absolue (la variabilité relative pour les très faibles valeurs qu'on peut rencontrer n'est pas significative) semble correcte, hormis celle de l'analyse de l'ammonium qui semble plus importante que ce à quoi on pourrait s'attendre. Il est vrai également que c'est un paramètre sensible, notamment aux conditions de transport et stockage entre le moment de la distribution et l'analyse.

La figure 1 met en relation la déviation standard trouvée pour quelques paramètres lors des essais "lac + rivière" avec le niveau de l'analyse (moyenne des résultats). On peut observer :

- une tendance générale de relation directe entre la déviation standard absolue et le niveau de l'essai pour le COD, le NH_4 et le PO_4 ,
- une déviation standard absolue relativement constante autour de 0.005 mgP/l pour le Ptot,
- un "seuil" à environ 0.15 mgC/l pour le COD et 0.002 mgP/l pour le PO_4 semble ne pas pouvoir être franchi,
- la déviation standard relative pratiquement toujours entre 10 et 15 % pour le COD.

3. ÉCHANTILLON SYNTHÉTIQUE "BASSES VALEURS "

Le tableau 3a présente les résultats de cet essai. Les résultats peuvent être qualifiés de très bons, avec des écarts-types qui se situent en dessous de 5 ppb ($\mu\text{g/l}$), que ce soit pour le phosphate ou l'ammonium. Pour la silice, seul le niveau à 265 ppb présente un écart-type plus élevé (33 ppb). Ces résultats sont sensiblement meilleurs que ceux de l'essai "Lac + rivière". Il est vrai que le nombre de laboratoires est plus faible, seuls vraisemblablement les laboratoires ayant l'habitude de participer à des analyses dans ces basses valeurs ayant participé. De même, les moyennes des résultats sont extrêmement proches des valeurs cibles.

Si l'on reprend l'essai "lac + rivière" avec uniquement les laboratoires ayant participé à l'essai "échantillon synthétique" (tableau 3b), on remarque que les résultats ne diffèrent pas sensiblement de ceux obtenus avec l'ensemble des laboratoires. La différence de variabilité pourrait alors s'expliquer par la stabilité de l'échantillon (matrices différentes).

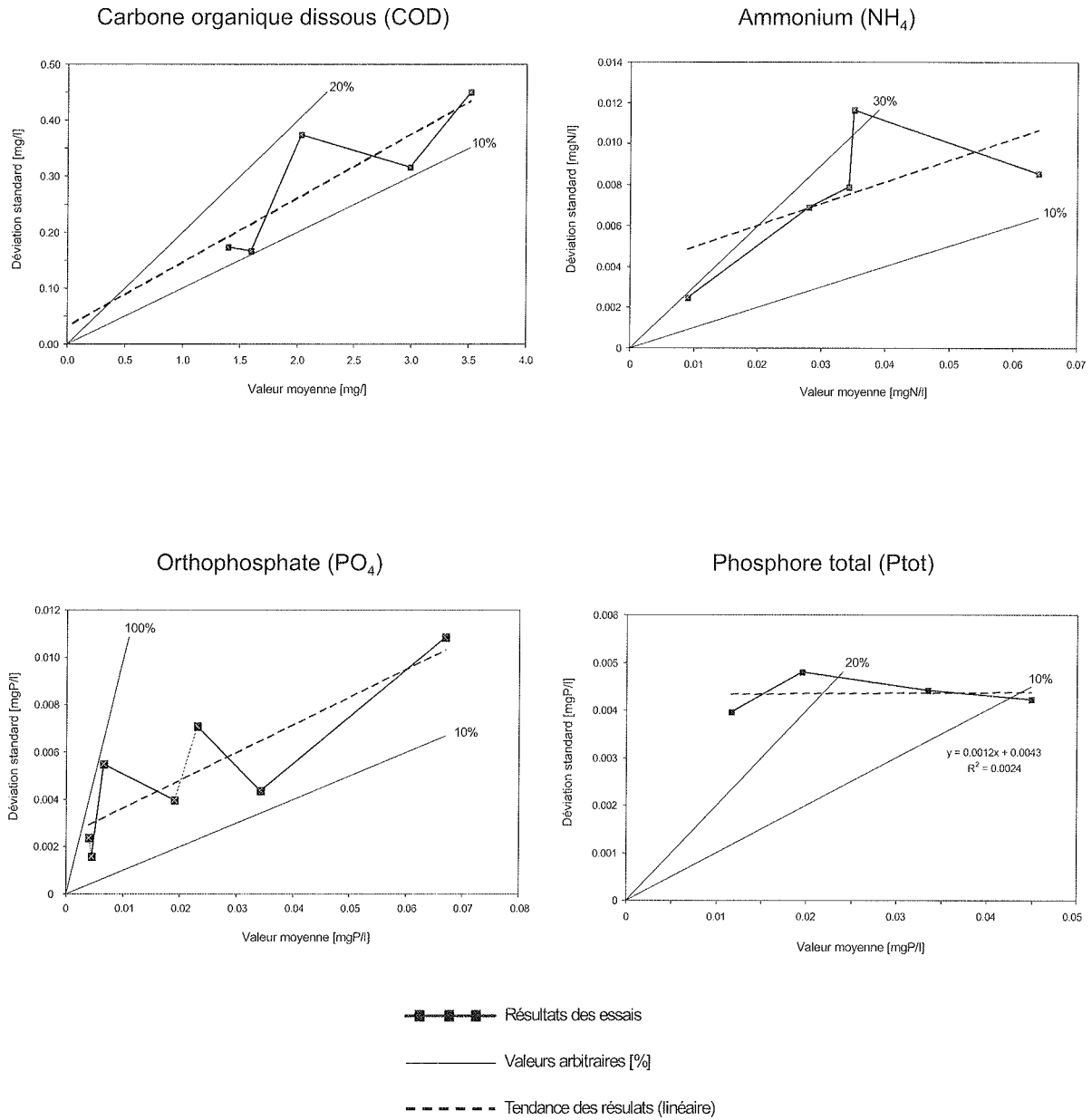


Figure 1 : Ecart-type en fonction du niveau de l'essai (essais "Lac + Rivière" 2000-2001)

4. PHYTOSANITAIRES

Cet essai a été préparé par Jiri ONDRUS, du Service de la protection de l'environnement du canton de Neuchâtel [1]. Un nouveau système a été mis en place depuis cette année : 2 échantillons, l'un synthétique "de suivi" dont la composition reste fixe d'année en année, et un deuxième dont la composition et/ou la nature de l'échantillon peuvent varier (respectivement notés "mix A" et "mix B").

Les tableaux 4a et 4b présentent les résultats détaillés, paramètre par paramètre.

Mis à part l'analyse du chlorbromuron qui a semblé poser quelques problèmes (plus de valeurs "aberrantes"), l'essai peut être qualifié de très bon, avec des écarts-types de quelques nanogrammes. De même, la moyenne des résultats est, excepté pour le monolinuron, très proche des valeurs cibles (ajouts).

5. COMPOSÉS ORGANOHALOGÉNÉS ADSORBABLES

Cet essai a été préparé par Blaise ALLEMANN [2] et Michel WOHLERS [3]. Deux échantillons ont été distribués : une eau de ville dopée au perchloroéthylène (86 µgCl/l) et une eau industrielle dopée au 4-chlorophénol (110.3 µgCl/l).

Les résultats figurent au tableau 5, et peuvent être qualifiés de bons. Des écarts-types de 20 à 30 % semblent acceptables pour une analyse qui reste délicate.

6. ÉCHANTILLON SYNTHÉTIQUE TYPE "STEP"

Bernard DUPERRON [4] a organisé et traité cette calibration à laquelle ont participé 48 laboratoires, dont 4 font partie du groupe de travail de la CIPEL (membres ou invités). Les échantillons sont synthétiques et dopés avec les diverses substances. Un résumé des résultats est présenté au tableau 6.

Les 4 laboratoires "CIPEL" ont reçu une appréciation générale de "bons résultats" à "très bons résultats".

7. CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Le traitement des essais interlaboratoires effectués en 2001 dans le cadre du groupe de travail "Méthodologie" de la CIPEL montre que ceux-ci peuvent être considérés comme bons, voire très bons.

Des interrogations subsistent quant à la dispersion des résultats lors des analyses d'ammonium dans des échantillons naturels, dispersion qui pourrait être due à la stabilité de l'échantillon (conditions et durée du transport notamment).

L'analyse des phytosanitaires ne semble pas poser de problèmes majeurs, en tout cas pour les composés analysés lors de ces essais.

L'essai AOX a également donné des résultats satisfaisants.

Pour ce qui est du traitement des essais proprement dits, le programme informatique sera modifié afin de permettre les calculs de répétabilité et reproductibilité (respectivement r et R), ainsi que les calculs statistiques selon la norme ISO 5725. Le test de COCHRAN devra être introduit, les conditions de répétition des essais devront être précisées afin de faciliter l'interprétation des indicateurs r et R.

Les essais "de routine" (éléments majeurs dans des eaux de lacs et de rivières, analyse de phytosanitaires) se poursuivront en 2002, et sont déjà prévus des essais "éléments majeurs" dans un échantillon synthétique, ainsi qu'un essai "micropolluants" (PAH, PCB) si le nombre de laboratoires intéressés est suffisant.

Tableau 2a - Éléments majeurs dans les échantillons d'eaux de lac et rivière

PARAMETRES	R = RIVIERE ; L = LAC	DATE	LABORATOIRES "STATISTIQUES"	"ABERRANTS"			MOYENNE mg/l	ECART-TYPE		REPETABILITE. "r"		REPRODUCT. "R"		r/R
				Dixon	Grubbs	3*s		mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%	
CI	L	03.04.2001	21	2	2	1	11.55	0.43	3.7	0.35	3.0	1.34	12	0.3
		25.09.2001	14	1	1		5.92	0.35	5.9	0.31	5.2	1.09	18	0.3
	R	03.04.2001	21		1		6.79	0.29	4.2	0.19	2.8	0.87	13	0.2
		25.09.2001	14				9.05	0.58	6.4	0.21	2.3	1.77	20	0.1
COT	L	03.04.2001	13				3.33	0.37	11	0.25	7.5	1.07	32	0.2
		25.09.2001	9				3.06	0.33	11	0.27	8.8	1.02	33	0.3
	R	03.04.2001	13				1.81	0.33	18	0.25	14	0.93	51	0.3
		25.09.2001	6				5.62	2.19	39	0.98	17	6.59	117	0.1
COD	R	03.04.2001	15	1	1	1	1.40	0.17	12	0.19	14	0.51	36	0.4
		25.09.2001	9				3.51	0.45	13	0.29	8.3	1.25	36	0.2
N-NH ₄	L	03.04.2001	19				0.118	0.029	25	0.017	14	0.084	71	0.2
		25.09.2001	12				0.035	0.012	33	0.005	14	0.034	97	0.1
	R	03.04.2001	18	1	1	1	0.034	0.008	23	0.003	8.8	0.023	68	0.1
		25.09.2001	12				0.112	0.028	25	0.005	4.5	0.080	71	0.1
N-NO ₃	L	03.04.2001	21	2	1	1	1.25	0.05	3.8	0.08	6.4	0.15	12	0.5
		25.09.2001	12				0.06	0.02	35	0.02	33	0.06	100	0.3
	R	03.04.2001	21				1.99	0.07	3.3	0.07	3.5	0.19	9.5	0.4
		25.09.2001	14	2	2		2.42	0.08	3.5	0.19	7.9	0.28	12	0.7
N-NO ₂	L	03.04.2001	17				0.0109	0.0014	13	0.0007	6.4	0.0035	32	0.2
		25.09.2001	9				0.0022	0.0012	54	0.0009	41	0.0036	164	0.3
	R	03.04.2001	17				0.0054	0.0011	20	0.0006	11	0.0025	46	0.2
		25.09.2001	13	1	2	1	0.0326	0.0025	7.8	0.0019	5.8	0.0075	23	0.3
N-Ntot	L	03.04.2001	9				1.85	0.23	12	0.14	7.6	0.65	35	0.2
		25.09.2001	4				0.41	0.1	24	0.06	15	0.28	68	0.2
	R	03.04.2001	9	1	1		2.20	0.11	4.8	0.08	3.6	0.30	14	0.3
		25.09.2001	5				3.45	0.7	20	0.17	4.9	1.97	57	0.1
P-PO ₄	L	03.04.2001	14	1	1	1	0.007	0.005	85	0.003	43	0.016	229	0.2
		25.09.2001	7	1	1		0.004	0.002	36	0.002	50	0.005	125	0.4
	R	03.04.2001	18	1	1	1	0.019	0.004	21	0.005	26	0.012	63	0.4
		25.09.2001	12		2		0.139	0.011	7.8	0.006	4.3	0.028	20	0.2
P-Ptot	L	03.04.2001	16	1	2	1	0.047	0.009	20	0.010	21	0.028	60	0.4
		25.09.2001	10		1		0.019	0.005	25	0.003	16	0.015	79	0.2
	R	03.04.2001	16				0.054	0.023	42	0.012	22	0.065	120	0.2
		25.09.2001	11	1	1		0.281	0.072	26	0.019	6.8	0.214	76	0.1

Tableau 2b - Éléments majeurs dans les échantillons d'eaux de lac et rivière

PARAMETRES	R = RIVIERE ; L = LAC	DATE	LABORATOIRES "STATISTIQUES"	"ABERRANTS"			MOYENNE u	ECART-TYPE		REPETABILITE. "r"		REPRODUCT. "R"		r/R
				Dixon	Grubbs	3*s		u	%	u	%	u	%	
COND	L	03.04.2001	21	1	1	1	382	6	1.7	3	0.8	17	4.5	0.2
		25.09.2001	12				289	7	2.3	3	1.0	19	6.6	0.2
	R	03.04.2001	21	1	1	1	534	14	2.6	3	0.6	35	6.6	0.1
		25.09.2001	12				353	6	1.7	29	8.2	29	8.2	1.0
Ca	L	03.04.2001	19	1	1	1	2.98	0.19	6.4	0.04	1.3	0.51	17	0.1
		25.09.2001	13	1	1		2.72	0.07	2.5	0.08	2.9	0.21	7.7	0.4
	R	03.04.2001	19	1	1	1	4.66	0.27	5.8	0.19	4.1	0.63	145	0.3
		25.09.2001	13	1	1		2.80	0.07	2.4	0.06	2.1	0.2	7.1	0.3
Mg	L	03.04.2001	20	3	3	1	0.67	0.03	4.4	0.06	9.0	0.09	13	0.7
		25.09.2001	13				0.20	0.02	8.8	0.01	5.0	0.05	25	0.2
	R	03.04.2001	19	3	4	1	0.86	0.02	2.4	0.07	8.1	0.07	8.1	1.0
		25.09.2001	13				0.42	0.02	3.7	0.02	4.8	0.05	12	0.4
Na	L	03.04.2001	18	1	1	1	7.13	0.38	5.3	0.81	11	1.22	17	0.7
		25.09.2001	12				3.76	0.34	9.1	0.21	5.6	1.07	29	0.2
	R	03.04.2001	19				6.19	0.4	6.5	0.51	8.2	1.09	18	0.5
		25.09.2001	12				7.33	0.65	8.9	0.93	13	2.08	28	0.4
K	L	03.04.2001	18		1		2.37	0.16	6.7	0.27	11	0.49	21	0.6
		25.09.2001	12				0.67	0.11	17	0.12	18	0.35	52	0.3
	R	03.04.2001	18		1		2.04	0.16	7.6	0.18	8.8	0.41	20	0.4
		25.09.2001	12				3.45	0.27	7.9	0.43	13	0.89	26	0.5
TAC	L	03.04.2001	17	1	1	1	3.49	0.06	1.7	0.03	0.9	0.18	5.2	0.2
		25.09.2001	12	2	2	1	2.88	0.05	1.8	0.03	1.0	0.15	5.2	0.2
	R	03.04.2001	17	1	1	1	6.33	0.30	5.6	0.08	1.3	0.74	12	0.1
		25.09.2001	12	1	1	1	2.78	0.07	2.4	0.02	0.7	0.19	6.8	0.1
SO ₄	L	03.04.2001	19				7.08	0.42	5.9	0.39	5.5	1.07	15	0.4
		25.09.2001	11	1	1		2.57	0.26	10	0.52	20	0.81	32	0.6
	R	03.04.2001	19	3	3	1	8.42	0.22	2.6	0.46	5.5	0.72	8.6	0.6
		25.09.2001	12	1	1	1	22.08	0.86	3.9	0.67	3.0	2.26	10	0.3
SiO ₂	L	03.04.2001	11	2	2		0.16	0.05	34	0.02	13	0.14	88	0.1
		25.09.2001	10				1.21	0.15	12	0.16	13	0.45	37	0.4
	R	03.04.2001	15				5.00	0.32	6.4	0.19	3.8	0.52	10	0.4
		25.09.2001	10	1	1		5.34	0.26	4.9	0.45	8.4	0.85	16	0.5
DT	L	03.04.2001	8	2	2		3.74	0.03	0.8	0.05	1.3	0.08	2.1	0.6
		25.09.2001	5				2.94	0.02	0.7	0.03	1.0	0.06	2.0	0.5
	R	03.04.2001	8		2		5.73	0.03	0.6	0.1	1.7	0.12	2.1	0.8
		25.09.2001	5	1	1		3.28	0.01	0.3	0.03	0.9	0.03	0.9	1.0
MES	R	03.04.2001	15	1	1		13.8	2.7	19	5.1	37	6.2	45	0.8
		25.09.2001	8				67.0	3.4	5.1	11	16	11.9	18	0.9

Unités (u) : toutes les analyses en mg/l, sauf : COND en µS/cm à 25°C, DT et TAC en méq/l.

Tableau 3a - Echantillon synthétique "basses valeurs"

PARAMETRES	ECHANTILLON	LABORATOIRES "STATISTIQUES"	"ABERRANTS"			MOYENNE		ECART-TYPE		REPETABILITE "r"		REPRODUCT. "R"		r/R
			Dixon	Grubbs	3*s	µg/l	µg/l	%	µg/l	%	µg/l	%		
N-NH ₄	A	8				7	7	2	25	2	29	6	86	0.3
	B	8				12	13	2	12	3	20	5	42	0.6
P-PO ₄	A	8	1	1		6	7	1	9.4	1	17	2	33	0.5
	B	9	1	1		12	12	2	16	2	17	6	50	0.3
SiO ₂	A	6	2	2		33	36	4	13	3	9.1	13	39	0.2
	B	9	1	1		265	267	33	13	10	3.8	101	38	0.1

Tableau 3b - Echantillons d'eaux de "lac et rivière" avec les laboratoires ayant participé à l'essai "synthétique basses valeurs"

PARAMETRES	ECHANTILLON	LABORATOIRES "STATISTIQUES"	"ABERRANTS"			MOYENNE		ECART-TYPE		REPETABILITE "r"		REPRODUCT. "R"		r/R
			Dixon	Grubbs	3*s	µg/l	µg/l	%	µg/l	%	µg/l	%		
N-NH ₄	L	9				34	12	36	5	16	36	108		
	R	9				105	29	27	4	4.3	82	78		
P-PO ₄	L	6				4	2	36	2	44	5	104		
	R	9				155	35	22	8	4.9	97	63		
SiO ₂	L	9				1210	150	13	170	14	480	40		
	R	9	1	1		5280	210	4	140	2.7	640	12		

Tableau 4a - Phytosanitaires, échantillon "de suivi" (mix A)

PARAMETRES	LABORATOIRES "STATISTIQUES"	"ABERRANTS"			MOYENNE VALEUR CIBLE		ECART-TYPE		REPETABILITE "F"		REPRODUCT. "R"		r/R
		Dixon	Grubbs	3*s	ng/l	ng/l	%	ng/l	%	ng/l	%		
Atrazine	10	1	1		27	25	2	9.3	5	19	7	26	0.7
Déséthylatrazine	9				35	40	9	25	6	17	23	66	0.3
Diéthyltoluamide (DEET)	9				53	70	15	28	10	19	48	91	0.2
Ethofumesate	10	1	1		36	35	7	18	9	25	25	69	0.4
Metamitron	7				55	50	24	43	10	18	70	127	0.1
Metribuzin	8				67	60	24	36	3	4.5	60	90	0.1
Simazine	11				33	30	9	29	4	12	29	88	0.1
Terbutylazine	11	1	1		22	20	3	12	4	18	6	27	0.7

Tableau 4b - Phytosanitaires, échantillon "variable" (mix B)

PARAMETRES	LABORATOIRES "STATISTIQUES"	"ABERRANTS"			MOYENNE VALEUR CIBLE		ECART-TYPE		REPETABILITE "F"		REPRODUCT. "R"		r/R
		Dixon	Grubbs	3*s	ng/l	ng/l	%	ng/l	%	ng/l	%		
Chlorbromuron	11	2	3		38	40	3	9	4	11	11	29	0.4
Chlortoluron	10	1	1		63	70	8	12	8	13	24	38	0.3
Dimefuron	5				48	60	16	33	5	10	23	48	0.2
Diuron	9				43	50	11	26	5	12	33	77	0.2
Isoproturon	10				61	60	7	11	11	18	24	39	0.5
Linuron	11	1	1		62	70	7	11	8	13	18	29	0.4
Metobromuron	8	1	1		43	50	13	29	6	14	45	105	0.1
Monolinuron	8				57	80	21	37	6	11	77	135	0.1

Tableau 5 - Composés organohalogénés adsorbables (AOX)

PARAMETRES	ECHANTILLON	LABORATOIRES "STATISTIQUES"	"ABERRANTS"			MOYENNE µg Cl/l	ECART-TYPE		REPETABILITE "r"		REPRODUCT. "R"		r/R
			Dixon	Grubbs	3*s		µg Cl/l	%	µg Cl/l	%	µg Cl/l	%	
AOX	A	10				78	22	28	12	15	70	90	0.2
	B	10				329	61	18	18	5.5	174	53	0.1

Tableau 6 - Echantillon synthétique type "STEP"

PARAMETRES	ECHANTILLON	VALEUR CIBLE	TOUS LES LABORATOIRES				LABORATOIRES "CIPEL"		
			MOYENNE	ECART-TYPE		MINIMUM	MAXIMUM	MOYENNE	
			u	u	u	%	u	u	u
DCO	A	245.0	235.0	9.0	3.9	238.5	245.2	240.9	
	B	48.8	53.4	8.0	15	46.9	52.0	50.1	
DBO ₅	B	155.0	154.2	23.8	15	129.0	195.7	160.0	
NTK	B	32.2	31.8	2.0	6.3	30.5	33.4	32.4	
NH ₄	B	12.5	12.9	1.4	11	12.2	12.9	12.7	
P _{tot}	A	4.1	3.2	0.3	8.2	3.0	3.8	3.3	
PO ₄	A	13.2	9.7	1.0	10	9.0	10.0	9.6	
MES	C	30.0	28.3	1.7	6.1	25.6	29.2	27.7	
NO ₃	A	6.7	6.6	0.9	14	5.5	6.4	6.0	

Unités (u) : mg/l, sauf MES en mg
(PO₄, NH₄ et NO₃ ne sont pas exprimés en P et N).

ABRÉVIATIONS

AOX	composés organiques halogénés extractibles	Mg	magnésium
Ca	calcium	Na	sodium
COD	carbone organique dissous	NH ₄	ammonium
COND	conductivité (à 25°C)	NO ₂	nitrite
COT	carbone organique total	NO ₃	nitrate
Cl	chlorure	NTK	azote Kjeldahl
DCO	demande chimique en oxygène	PO ₄	orthophosphate
DBO ₅	demande biochimique en oxygène	SiO ₂	silice
DT	dureté totale	SO ₄	sulfate
K	potassium	TAC	titre alcalimétrique
MES	matières en suspension		

Les valeurs de moyenne, écart-type, répétabilité et reproductibilité figurant dans les tableaux sont calculées après élimination des valeurs aberrantes (GRUBBS et DIXON à 95 %).

BIBLIOGRAPHIE

EURACHEM (2000) : Selection, use and interpretation of proficiency testing scheme by laboratories. EURACHEM guide, p. 18.

FEINBERG, M. (1996) : La validation des méthodes d'analyse. Masson éd. (Paris), ISBN 2-225-85300-2, p. 108.

ISO (1986) : Fidélité des méthodes d'essai. Norme internationale ISO 5725, 2ème édition.

STRAWCZYNSKI, A. (2001) : Analyses comparatives interlaboratoires. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2000, 279-291.

TAYLOR, J.K. (1987) : Quality assurance of chemical measurements. Lewis Publishers, inc., ISBN 0-87371-097-5, p. 15.

Adresses :

[1] Service cantonal de la protection de l'environnement, Case postale 145, CH - 2034 PESEUX.

[2] RWB S.A. Ingénieurs-conseils, Rue de Fontenais 77, CH - 2900 PORRENTRUUY.

[3] CRIDEC S.A., Route de Daillens, CH - 1312 ECLÉPENS.

[4] Laboratoire Santé-Environnement-Hygiène, Av. Jean Jaurès 321, FR - 69632 LYON Cédex 7.