

INERIS

COMPARAISONS INTERLABORATOIRES

17/165550

PROGRAMME 2017

COMPARAISONS INTERLABORATOIRES
ANNEE 2017

**"Expositions professionnelles aux agents
chimiques dans l'air des lieux de travail"**

**Acides inorganiques, métaux, BTEX et
aldéhydes**

DRC-16-165550-11294A

22/03/2017

Organisateur : INERIS – DRC

Fonction	Prénom et Nom	Coordonnées	
		email	téléphone
Responsable de l'Unité « Ressources analytiques »	Hugues Biaudet	hugues.biaudet@ineris.fr	03 44 55 66 19
Ingénieur à l'Unité «Ressources analytiques »	Arnaud Papin	arnaud.papin@ineris.fr	03 44 55 68 09
Coordonnateur	Sylvain Bailleul	sylvain.bailleul@ineris.fr	03 44 55 62 96

INERIS

Parc technologique Alata – BP 2- F-60550 Verneuil-en-Halatte

☎ +33 (0)3.44.55.66.77 ☒ +33 (0)3.44.55.66.99 Internet : www.ineris.fr

TABLE DES MATIERES

1. CONTEXTE	3
2. OBJECTIF	3
3. OBJET DE L'ETUDE :	4
3.1. Mercure	4
3.2. Métaux.....	4
3.3. Acides inorganiques	4
3.4. BTEX.....	4
3.5. Aldéhydes.....	5
4. LABORATOIRES CONCERNES	5
5. PRESCRIPTIONS TECHNIQUES GENERALES.....	5
5.1. Modalités d'inscription	5
5.2. Engagements de l'INERIS.....	6
5.3. Engagements des participants	6
5.4. Communication	6
6. ANNEXES	7

1. CONTEXTE

Suite à l'arrêt par l'INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité) de l'organisation de certaines comparaisons interlaboratoires relatives à l'analyse de l'air dans les environnements de travail, l'INERIS propose d'organiser en 2017 une comparaison interlaboratoire pour certains paramètres. Cette comparaison interlaboratoire permettra aux laboratoires détenteurs d'une accréditation de pouvoir satisfaire à l'exigence de surveillance de leur compétence.

En effet, la participation à des comparaisons interlaboratoires est un outil indispensable au suivi de la maîtrise de la mise en œuvre de méthodes d'analyse. Dans le cadre de l'accréditation, elle fait à ce titre l'objet d'une exigence du COFRAC et conduit à la vérification de la bonne exécution de cette exigence en audit.

Le présent document rassemble toutes les informations nécessaires pour s'inscrire en toute connaissance de cause à une comparaison interlaboratoire (CIL).

Il contient :

- les modalités de participation ;
- la description de la comparaison interlaboratoire pour l'année 2017.

2. OBJECTIF

La participation d'un laboratoire à une comparaison interlaboratoire lui permet :

- de positionner ses résultats par rapport à ceux de l'ensemble de la profession réalisant le même type d'analyse,
- d'évaluer les compétences des opérateurs sur une technique donnée,
- d'évaluer une méthode dans la détermination d'un analyte dans une matrice donnée,
- de répondre aux exigences des référentiels qualité,
- d'améliorer la qualité de ses mesurages,
- de démontrer ses compétences dans le mesurage d'un analyte dans un milieu donné afin de répondre aux exigences réglementaires pour obtenir par exemple un agrément ou une accréditation.

L'atteinte de ces objectifs est appréciée sous forme d'un score de performance (score z) permettant au laboratoire d'estimer l'éloignement de ses résultats par rapport à une valeur dite de référence calculée par des algorithmes statistiques éprouvés.

3. OBJET DE L'ETUDE :

L'étude a pour objet la mise en œuvre et la réalisation de comparaisons interlaboratoires portant sur l'analyse des paramètres suivants :

- ✓ Le mercure (Hg),
- ✓ Les métaux (Cd, Cr, Ni, Pb),
- ✓ Les acides inorganiques (HF, HBr, HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄),
- ✓ Les BTEX (Benzène, toluène, éthylbenzène, m-xylène),
- ✓ Les aldéhydes (Formaldéhyde, acétaldéhyde).

Un essai peut être différé ou annulé si le nombre de participants pour un programme est inférieur à 10.

3.1. MERCURE

Les échantillons seront constitués de tubes d'hopcalite dopés en mercure. Le dopage sera réalisé par adjonction d'une solution à teneur connue.

Ces tubes seront envoyés en conditions réfrigérées. Ils devront être analysés dans un délai de 10 jours à 3 semaines suivant la date de préparation de ces supports.

Une seule concentration sera étudiée.

3.2. METAUX

Les échantillons seront constitués de membranes en fibres de quartz dopées en cadmium, chrome, nickel et plomb. Le dopage sera réalisé par dépôt d'une solution à teneurs connues.

Une seule concentration sera étudiée.

3.3. ACIDES INORGANIQUES

Les échantillons seront constitués de membranes imprégnées de carbonate de sodium et dopées en fluorure, chlorure, bromure, nitrate, phosphate et sulfate. Le dopage sera réalisé par dépôt d'une solution à teneurs connues.

Seule la fraction soluble du fluorure sera étudiée.

Une seule concentration sera étudiée.

3.4. BTEX

Les échantillons seront constitués de tubes de charbon actif double zone dopés en benzène, toluène, éthylbenzène et m-xylène. Le dopage sera réalisé par adjonction d'une solution à teneurs connues.

Ces tubes devront être analysés dans un délai de 14 jours suivant la date de préparation de ces supports.

Une seule concentration sera étudiée.

3.5. ALDEHYDES

Les échantillons seront constitués de tubes de gel de silice imprégné de 2,4-DNPH puis dopés en formaldéhyde et acétaldéhyde. Le dopage sera réalisé par adjonction de solutions à teneurs connues.

Ces tubes devront être analysés dans un délai de 8 jours suivant la date de préparation de ces supports.

Une seule concentration sera étudiée.

4. LABORATOIRES CONCERNES

Tous les laboratoires français et étrangers travaillant sur les paramètres listés au paragraphe 3 et dans les matrices issues du prélèvement au poste de travail et, afin de satisfaire aux exigences d'accréditation LAB REF 27, les laboratoires d'analyse impliqués dans les contrôles de l'air en milieu professionnel sont concernés par cette comparaison interlaboratoire. Les laboratoires réalisant des analyses dans le domaine de l'air intérieur sur des supports obtenus par échantillonnage actif peuvent aussi participer.

5. PRESCRIPTIONS TECHNIQUES GENERALES

5.1. MODALITES D'INSCRIPTION

Le participant confirmera sa participation à l'INERIS avant le

16 juin 2017

en renvoyant le formulaire d'inscription IM-1542 dûment rempli, accompagné d'une commande et du paiement des frais de participation pour le(s) programme(s).

Attention, le formulaire d'inscription seul ne vaut pas pour bon de commande.

Durant la phase d'inscription, le laboratoire précisera sans ambiguïté :

- ◆ l'adresse postale pour l'envoi des documents administratifs ;
- ◆ l'adresse de livraison des matériaux d'essais.

A l'issue de la clôture des inscriptions, l'INERIS attribue un code confidentiel, un identifiant et un mot de passe par participant. Quinze jours maximum après la date de clôture des inscriptions, une confirmation est envoyée aux participants par courrier via l'imprimé IM-1063 « Confirmation d'inscription ». Le code confidentiel devra être rappelé dans toute correspondance avec le coordonnateur.

5.2. ENGAGEMENTS DE L'INERIS

L'INERIS s'engage à respecter la norme NF EN ISO/CEI 17043 dans l'organisation de ses comparaisons interlaboratoires.

L'INERIS s'engage à assurer la confidentialité des informations lors de la restitution des résultats en ligne et l'anonymat lors de l'envoi du rapport en attribuant à chaque participant un code confidentiel, un identifiant et un mot de passe.

L'INERIS s'engage à préserver la confidentialité de l'identité de chaque participant en limitant l'accès du code confidentiel à un nombre restreint de personnes collaborant à la coordination des essais.

L'INERIS s'engage à avertir rapidement les participants de toute modification dans la conception ou le fonctionnement du programme d'essais d'aptitude.

L'INERIS s'engage à examiner toute réclamation et à engager des actions si nécessaire. Les réclamations devront être transmises par écrit à l'attention du coordonnateur.

5.3. ENGAGEMENTS DES PARTICIPANTS

Au moment de leur inscription, les participants s'engagent à :

- ◆ renseigner et restituer l'accusé de réception IM-0223,
- ◆ respecter pour chaque paramètre la méthode spécifiée en annexe 1 et complétée dans le formulaire de consignes IM-1541,
- ◆ restituer les résultats en toute intégrité sans falsification ni collusion,
 - En cas de **NON RESPECT**, l'INERIS se réserve le droit de ne pas prendre en compte les données du participant concerné et engagera les actions appropriées.
- ◆ remettre les résultats selon le calendrier prévu, sauf panne appareillage signalée avant la date limite de restitution des résultats,
- ◆ fournir les métadonnées associées telles que demandées.

5.4. COMMUNICATION

Les échanges entre l'INERIS et les participants sont essentiellement électroniques. La responsabilité de l'INERIS ne saurait être engagée en cas de non-réception d'un courriel. Le code confidentiel devra être rappelé dans toute correspondance avec le coordonnateur.

Les documents relatifs à l'essai peuvent être téléchargés à partir du site dédié aux CIL INERIS <http://www.ineris.fr/cil/>.

6. ANNEXES

Annexe n°	Titre
1	Description du programme
2	Organisation générale d'une comparaison interlaboratoire
3	Traitement statistique et restitution de l'essai

Annexe n°1

Essai	17/165550_Hg	17/165550_métaux
Substances à analyser	Hg	Cd, Cr, Ni, Pb
Date de réception	Semaine 38	Semaine 38
Méthodes analytiques	Metropol M-114 ou équivalent (ISO 17733 par exemple)	Metropol M-120, M-121, M-122 ou équivalent (NIOSH 7304, ISO 30011, par exemple)
Matrices testées / Milieu de prélèvement	Tube hopcalite	Filtre en quartz
Niveau de concentration	0,2 à 20 µg	2 à 2000 µg
Nombre de supports	2	2
Nombre de mesures par support	1	1
Stabilité	10 jours (très faible concentration) à 3 semaines	Minimum 4 semaines
Réfrigération	non	non
Traitement statistique mis en œuvre	Valeur assignée : Moyenne robuste de l'ensemble des résultats des participants par application de l'algorithme A de la norme ISO 13528	
	Performance : Score z	
Suivi de l'homogénéité et de la stabilité des matériaux d'essais	Oui : INERIS	

Annexe n°1

Essai	17/165550_Acides	17/165550_BTEX
Substances à analyser	HF, HBr, HCl, HNO ₃ , H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄	Benzène, toluène, éthylbenzène, m-xylène
Date de réception	Semaine 38	Semaine 38
Méthodes analytiques	Metropol M-144, M-53 ou équivalent (NIOSH 7907, 7908, ISO 21438 par exemple)	Metropol M-188 ou équivalent
Matrices testées / Milieu de prélèvement	Filtre de quartz imprégné Na ₂ CO ₃	Tube de charbon actif
Niveau de concentration	2 à 1000 µg	5 à 3000 µg
Nombre de supports	2	2
Nombre de mesures par support	1	1
Stabilité	Pas de date limite	14 jours
Réfrigération	Non	Non
Traitement statistique mis en œuvre	Valeur assignée : Moyenne robuste de l'ensemble des résultats des participants par application de l'algorithme A de la norme ISO 13528	
	Performance : Score z	
Suivi de l'homogénéité et de la stabilité des matériaux d'essais	Oui : INERIS	

Annexe n°1

Essai	17/165550_Aldéhyde
Substances à analyser	Acétaldéhyde, formaldéhyde
Date de réception	Semaine 38
Méthodes analytiques	Metropol M-4, M-66 ou équivalent (NIOSH 2016, NF X 43-264, par exemple)
Matrices testées / Milieu de prélèvement	Tube de gel de silice imprégné 2,4-DNPH type SEP PAK®
Niveau de concentration	1 à 500 µg
Nombre de supports	2
Nombre de mesures par support	1
Stabilité	8 jours
Réfrigération	oui
Traitement statistique mis en œuvre	Valeur assignée : Moyenne robuste de l'ensemble des résultats des participants par application de l'algorithme A de la norme ISO 13528
	Performance : Score z
Suivi de l'homogénéité et de la stabilité des matériaux d'essais	Oui : INERIS

Annexe n°2 : Organisation générale d'une comparaison interlaboratoires

Pour chaque essai, la chronologie des événements sera la suivante :

- ◆ étude de faisabilité pour définir les bonnes conditions du futur essai si besoin
- ◆ prélèvement, dopage éventuel, conditionnement ;
- ◆ expédition (j=0) des matériaux d'essais aux différents participants par l'INERIS. réception par les participants (j = +1) ;
- ◆ analyse des matériaux d'essais par les participants (j+1 à j+8, j+10, j+14 ou j+28 selon les paramètres); et suivi à l'INERIS de l'homogénéité et de la stabilité des matériaux d'essais envoyés ;
- ◆ saisie des résultats par les participants sur le site informatique <http://www.ineris.fr/cil/> ;
- ◆ traitement des données et exploitation statistique par l'INERIS ;
- ◆ diffusion du rapport final accompagné de l'enquête de satisfaction.

L'organisation générale de la comparaison interlaboratoires est la suivante :

1. Etude de faisabilité de l'essai

Chaque matériau d'essai fait l'objet d'une étude de faisabilité sur plusieurs semaines. Toutefois si l'homogénéité et la stabilité ont déjà fait l'objet d'une étude antérieure sur des matériaux d'essais similaires (matrice, niveau de concentration) et préparés suivant les mêmes procédures, l'étude de faisabilité ne sera pas renouvelée.

2. Annonce de l'essai

L'INERIS informe les laboratoires de l'organisation d'un essai en leur transmettant le **programme annuel IM-1540** et le **formulaire d'inscription IM-1542**.

3. Inscription des participants

L'INERIS réceptionne les formulaires d'inscription, attribue à chaque participant un code confidentiel, un identifiant et un mot de passe et **confirme l'inscription** de chaque participant par courrier en lui communiquant son code confidentiel, son identifiant et son mot de passe via l'imprimé IM-1063.

Le **formulaire de consignes IM1541** est transmis aux participants, avant ou/et à l'envoi des matériaux d'essai, afin de les informer des consignes (substances à doser, moyens de conservation mis en œuvre, type de flaconnage utilisé, etc...) et des délais à respecter. Il pourra également être mis en ligne sur le site internet <http://www.ineris.fr/cil/>

4. Préparation des matériaux d'essais

Les matériaux d'essais sont préparés et conditionnés par l'INERIS, dans le respect des exigences des normes d'analyse. Ces exigences concernent en particulier la nature de la matrice mise en œuvre, le niveau de concentration et principalement la préparation des matériaux d'essais afin d'assurer leur qualité en termes de stabilité et d'homogénéité.

L'envoi des matériaux d'essais est réalisé en emballage perdu par l'INERIS.

5. Acheminement des matériaux d'essais

L'acheminement des matériaux d'essais est réalisé en livraison express. La qualité de la prestation fait l'objet d'un suivi par l'INERIS.

Les documents suivants seront joints aux matériaux d'essais :

- ◆ **Accusé de réception IM-0223** : dès réception des colis, le participant doit envoyer ce document dûment rempli à l'INERIS
- ◆ Formulaire de consignes IM-1541

Les matériaux d'essais seront préférentiellement expédiés en tout début de semaine afin de permettre aux participants d'engager le processus analytique avant la fin de semaine.

Les formulaires de saisie de résultats sont accessibles sur le site <http://www.ineris.fr/cil>.

6. Réception et analyse des matériaux d'essais par le participant

Dès ouverture du colis, le participant :

- ◆ effectuera un contrôle de la température dans le cas d'un envoi en enceinte réfrigérée. Il reportera le résultat de sa mesure sur l'accusé de réception IM-0223 ;
- ◆ contrôlera l'état du colis ainsi que sa composition et inscrira ses résultats sur l'accusé de réception IM-0223 ;
- ◆ mettra immédiatement en œuvre les moyens de conservation appropriés ;
- ◆ informera rapidement l'INERIS de la réception des colis et de leur état par retour de l'accusé de réception dûment rempli par fax ou mail.

Le participant engagera le processus analytique, en appliquant les méthodes spécifiées.

7. Suivi des matériaux d'essai par l'organisateur

Des contrôles sur les matériaux d'essais envoyés seront réalisés pendant la phase d'analyse par les participants. L'INERIS s'assurera que les matériaux d'essais sont stables et homogènes en effectuant des essais de répétabilité sur plusieurs échantillons durant la phase d'analyse, soit un minimum 10 analyses effectuées sur les substances représentatives de chaque famille.

8. Restitution des données de l'essai

Le participant dispose d'une période limitée pour effectuer les analyses et rendre ses résultats. Cette période est généralement de 3 à 4 semaines.

Les résultats seront transmis par le participant via le site <http://www.ineris.fr/cil>. Pour cette saisie en ligne, le participant devra se munir de son code confidentiel, son identifiant et son mot de passe. L'ensemble de ces codes figure dans la confirmation d'inscription IM-1063.

Pour certains essais, un formulaire complémentaire pourra être soumis aux participants. Dans ce cas, la saisie des résultats ne pourra être validée qu'après l'avoir renseigné.

Une aide à la saisie sera disponible en ligne afin d'aider le participant à l'utilisation de ce progiciel de saisie.

Un participant pourra, pour des raisons qui lui sont propres, ne pas effectuer l'analyse d'une ou plusieurs substances. Les bulletins d'analyses incomplets sont acceptés.

Dans tous les cas, les résultats non pris en compte dans les traitements statistiques sont :

- ◆ des valeurs restituées inférieures à la limite de quantification* ;
- ◆ des valeurs saisies comme nulles « 0 » ;
- ◆ des valeurs pour lesquelles une erreur de dilution ou de restitution dans l'unité imposée est mise en évidence (par exemple un facteur 1000)

* La méthodologie retenue sera la suivante :

Restitution de 2 valeurs

	Données reçues	Données prises en compte
1er cas	C, <LQ	aucune
2ème cas	C, <LQ, <LQ	aucune

Annexe n° 3 : Traitement statistique et restitution de l'essai

1. Traitement statistique

Le traitement statistique des résultats répond à la norme NF EN ISO/CEI 17043. Il est effectué par l'INERIS conformément aux prescriptions :

- ◆ des normes 1, 2 et 5 de la série NF ISO 5725 : « Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure »,
- ◆ de la norme NF ISO 13528 (2015): « Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaisons interlaboratoires »,
- ◆ de la norme NF X 06-050 « Application de la statistique – Etude de la normalité d'une distribution ».

La détermination des valeurs assignées dépend du type de matériaux d'essais mis en œuvre :

- ◆ Lorsque des matériaux d'essais préparés par l'INERIS sont mis en œuvre lors de l'essai, la valeur assignée reposera sur le consensus des résultats de l'ensemble de la population participant à l'essai. Elle sera calculée à l'aide de méthodes statistiques robustes.

L'intérêt de l'analyse robuste est que les calculs de la valeur assignée (valeur de référence), les intervalles de confiance et les statistiques de performance ne sont pas affectés par le jugement de l'analyste des données. **Les résultats des participants sont traités en toute impartialité et transparence.**

L'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude $\hat{\sigma}$ choisi est égal à l'écart-type robuste s^* . Il est déterminé à partir des résultats des participants en appliquant l'Algorithme A de la norme NF ISO 13528 (2015).

- ◆ Lorsque des matériaux d'essais de type matériau certifié (solution étalon certifiée, extrait certifié) sont mis en œuvre lors de l'essai, la valeur assignée reposera sur la valeur de référence du matériau certifié utilisé. Dans ce cadre-là, le participant devra restituer son incertitude type sur le résultat en respectant le facteur d'élargissement mentionné dans le formulaire de consignes IM-1541 afin d'évaluer la performance des laboratoires au moyen du score zéta.

L'évaluation de la performance dépendra du type de matériaux d'essais mis en œuvre :

- ◆ Lorsque des matériaux d'essais préparés par l'INERIS sont mis en œuvre lors de l'essai, l'évaluation de la performance sera réalisée à l'aide du score z. Ainsi chaque participant pourra se positionner par rapport à la valeur assignée.
- ◆ Lorsque des matériaux d'essais de type matériau certifié (solution étalon certifiée, extrait certifié) sont mis en œuvre lors de l'essai, l'évaluation de la performance sera réalisée à l'aide du score zéta et du score z. L'objectif du score zéta est de comparer la performance du laboratoire par rapport à la valeur assignée, en tenant compte de l'incertitude associée à son résultat d'analyse, au lieu de tenir compte de l'incertitude de l'ensemble des participants.

En cas d'écart significatif entre le score z et le score zéta, le participant examinera sa procédure d'essai, étape par étape, afin de s'interroger sur le budget d'incertitude qu'il a évalué dans sa procédure.

La recherche des valeurs suspectes ou aberrantes des participants (même si le traitement des données par application de statistiques robustes n'exige pas de repérer au préalable les valeurs suspectes par des tests statistiques), sera réalisée en utilisant les tests de Cochran, de Grubbs et de cohérence afin que les participants et l'organisateur, dans une démarche d'amélioration, tirent profit d'une recherche des causes ayant conduit à l'obtention de ces valeurs.

2. Restitution de l'essai

La restitution de l'essai sera réalisée en deux temps :

- ◆ Envoi d'un rapport d'essai provisoire, un mois après la date de clôture de la saisie des résultats en ligne. Ce rapport rassemblera les résultats bruts de l'ensemble des participants, la moyenne, l'écart type de répétabilité, le coefficient de variation de répétabilité, la performance de chaque participant, pour chaque paramètre et chaque matériau d'essai. A ce stade, **aucune analyse fine des données n'est réalisée**. Ce rapport provisoire permettra aux participants d'avoir un premier retour des résultats de l'essai.
- ◆ Envoi du rapport d'essai final, trois mois après l'envoi du rapport d'essai provisoire. Les informations fournies sont de plusieurs natures et concernent pour chaque matériau d'essai :
 - Les valeurs écartées du jeu de données,
 - Les résultats bruts : moyenne et écart-types avant traitement statistique,
 - La moyenne et les écart-types de référence après traitement statistique,
 - La courbe de répartition de la moyenne de l'ensemble des participants,
 - Un histogramme reportant sur un même graphe la performance des laboratoires (score z, score zêta),
 - L'évaluation de la performance score zêta (cas des matériaux certifiés),
 - Les résultats du test de Cochran (variabilité intralaboratoire) et du test de Grubbs (justesse) si pertinent,
 - Les statistiques de cohérence de Mandel h (justesse) et k (variabilité intralaboratoire) si pertinent,
 - Des avis et des interprétations générales et individuelles.

Le rapport d'essai final est **à diffusion restreinte**. Il sera envoyé sous format numérique aux participants.

Une enquête de satisfaction sera envoyée au moment de l'envoi du rapport d'essai final.

Une réunion avec les participants pourra être organisée afin de présenter les résultats des essais et permettre l'échange d'informations.