



# Pesticides dans l'air ambiant : intercomparaison analytique



# Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l’Air

## PESTICIDES DANS L’AIR AMBIANT : INTERCOMPARAISON ANALYTIQUE

---

**F. MARLIERE – S. FABLE – D. GRANIER (INERIS)**

### Programme 2015

|         | Rédaction                                                                           | Vérification                                                                         | Approbation                                                                           |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| NOM     | Fabrice MARLIERE                                                                    | Caroline MARCHAND                                                                    | Nicolas ALSAC                                                                         |
| Qualité | Ingénieur de l’Unité CIME<br><br>Direction des Risques<br>Chroniques                | Responsable de l’Unité CIME<br><br>Direction des Risques<br>Chroniques               | Responsable du Pôle CARA<br><br>Direction des Risques<br>Chroniques                   |
| Visa    |  |  |  |



Avec le soutien financier de



## LE LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITÉ DE L'AIR

---

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué des laboratoires de Mines Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches à la demande du Ministère chargé de l'environnement, et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA).

Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Énergie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère de l'Environnement, l'Énergie et de la Mer (MEEM) et l'ONEMA. Ils sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique au MEEM et aux AASQA. Ils ont été réalisés dans le cadre du plan Ecophyto 2018. Le plan Ecophyto a été lancé en France en 2008. Il vise à réduire progressivement l'utilisation des produits phytopharmaceutiques tout en maintenant une agriculture économiquement performante.

L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.

## TABLE DES MATIÈRES

---

|                                             |           |
|---------------------------------------------|-----------|
| <b>RÉSUMÉ .....</b>                         | <b>7</b>  |
| <b>REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS.....</b> | <b>10</b> |
| <b>1. CONTEXTE .....</b>                    | <b>11</b> |
| <b>2. PARTICIPANTS .....</b>                | <b>12</b> |
| <b>3. SUBSTANCES.....</b>                   | <b>13</b> |
| <b>4. ECHANTILLONS ANALYSÉS.....</b>        | <b>14</b> |
| 4.1 Matrices.....                           | 14        |
| 4.1.1 Conditionnement des mousses PUF ..... | 14        |
| 4.1.2 Conditionnement de la résine .....    | 15        |
| 4.2 Dopages.....                            | 15        |
| 4.3 Stockage et expédition.....             | 17        |
| <b>5. CONSIGNES AUX PARTICIPANTS.....</b>   | <b>18</b> |
| 5.1 Consignes analytiques.....              | 18        |
| 5.2 Prise en compte des données .....       | 18        |
| <b>6. RÉSULTATS BRUTS .....</b>             | <b>20</b> |
| 6.1 Conservation des échantillons .....     | 20        |
| 6.2 Traitement des échantillons.....        | 20        |
| 6.3 Rendements d'extraction.....            | 21        |
| 6.4 Limites de quantification.....          | 21        |
| 6.5 Blancs .....                            | 21        |
| 6.6 Anomalies.....                          | 22        |
| <b>7. TRAITEMENT STATISTIQUE.....</b>       | <b>23</b> |
| 7.1 Représentativité de l'essai .....       | 23        |
| 7.2 Homogénéité.....                        | 23        |
| 7.3 Stabilité.....                          | 24        |
| 7.4 Tests statistiques.....                 | 25        |
| 7.4.1 Résultats .....                       | 25        |
| <b>8. TRAITEMENT ADDITIONNEL .....</b>      | <b>27</b> |
| 8.1 Calcul des biais relatifs .....         | 27        |
| <b>9. CONCLUSIONS .....</b>                 | <b>30</b> |
| <b>10. LISTE DES ANNEXES.....</b>           | <b>32</b> |



### Contexte

Le prélèvement et l'analyse de substances phytosanitaires dans le milieu atmosphérique font l'objet de sous-traitance analytique des échantillons recueillis à des laboratoires d'analyse indépendants respectant les modalités décrites dans la norme NF X 43 059. Etant donné la diversité et l'évolution constante des substances recherchées, un essai d'intercomparaison analytique a été organisé par le LCSQA/INERIS. Cette intercomparaison fait partie des actions soutenues par Ecophyto. Son financement a été partagé entre le MEDDE (programme LCSQA) et l'ONEMA (plan Ecophyto).

Sept laboratoires ont répondu favorablement à l'appel à participation.

Les 27 substances à analyser ont été sélectionnées à partir du croisement de la liste socle d'Ecophyto et des substances recherchées actuellement par une majorité d'AASQA.

Les matériaux d'essai destinés aux laboratoires ont été conditionnés et dopés par l'INERIS. Ils comprenaient 3 matrices :

- ◆ Matrice PUF propre
- ◆ Matrice PUF chargé en polluants atmosphériques
- ◆ Matrice PUF/résine XAD2 propre.

et les séries suivantes :

- ◆ Série C0 : blancs.
- ◆ Série C1 : dopage de l'ensemble des substances sur mousses propres à une concentration basse (inférieure au µg/substance en moyenne).
- ◆ Série C2 : dopage de l'ensemble des substances sur mousses contaminées à une concentration haute (de l'ordre du µg/substance en moyenne).
- ◆ Série C3 : dopage de la moitié des substances sur mousses propres à une concentration basse (inférieure au µg/substance en moyenne).
- ◆ Série C4 : dopage de la moitié des substances sur mousses contaminées à une concentration haute (de l'ordre du µg/substance en moyenne).
- ◆ Série C5 : dopage de l'ensemble des substances sur résine XAD2 à une concentration haute (de l'ordre du µg/substance en moyenne et du mg pour le folpel).

### Données brutes

Les conditions de conservation des échantillons et extraits appliquées par 3 laboratoires sur 7 n'ont pas respecté la norme XP X 43 059 qui demande un stockage des échantillons et des extraits à une température inférieure à -18°C.

Les échantillons ont été majoritairement extraits par la technique ASE. Seuls 2 laboratoires ont utilisé le soxhlet. Le solvant le plus utilisé est le dichlorométhane, seul ou en mélange avec l'acétone (80/20).

L'ensemble des échantillons a été analysé dans le respect du délai maximal (40 j) mentionné dans la norme XP X 43 059 et par les techniques LC-MS/MS ou GC-MS/MS.

Les rendements d'extraction transmis respectent en grande majorité la fourchette de 60-120 % autorisée par la norme NF XP X 43 059. On relève toutefois des substances qui s'en écartent de manière très ponctuelle.

Sur l'ensemble des substances, les LQ les plus faibles sont de l'ordre du ng ou la dizaine de ng. Seules 20 % des substances présentent des LQ similaires d'un laboratoire à un autre.

Les analyses des blancs ont conduit à 7 quantifications sur un total de plus de 2000 résultats d'analyses. Elles relèvent vraisemblablement d'erreurs d'identification ou de pollutions internes mais ne sont pas de nature à remettre en cause la qualité des échantillons préparés dans le cadre de cette intercomparaison.

De nombreuses anomalies ont été constatées dans les résultats transmis avec, en premier lieu, l'absence de quantification d'une substance (<LQ) alors que celle-ci fait partie du dopage. On aura également relevé pour les dopages des séries C3 et C4 quelques quantifications de substances non présentes dans le dopage. Certains laboratoires ont connu des difficultés récurrentes alors que d'autres présentent très peu voire aucune anomalie sur l'ensemble des analyses effectuées. Dans l'ensemble, elles représentent au plus 6% des résultats transmis.

### **Exploitation statistique**

Malgré le faible nombre de laboratoires, l'exercice a été maintenue en raison de l'apport d'informations (autres que le seul classement des laboratoires selon leur z-score) qu'il représente parmi lesquelles on peut citer le traitement et le stockage des échantillons, les LQ, les rendements d'extraction, ...

Les tests d'homogénéité ont été réalisés pour chaque substance aux concentrations les plus faibles C1 et C3 sur 10 échantillons analysés en double par un laboratoire externe, ceci pour les différentes matrices. Le critère d'homogénéité est respecté à plus de 90%.

Les tests de stabilité des échantillons ont été effectuées sur des échantillons des différentes matrices pour les dopages C1 et C3 à j+14 et j+30. Les résultats globaux confirment la stabilité d'une majorité des substances, avec cependant une instabilité qui commence à apparaître à j+14 pour certaines d'entre elles et se traduit le plus souvent par une diminution des concentrations mesurées.

Les limites de cet essai d'aptitude ont conduit à des calculs de z scores à titre indicatif et ne pourraient être considérés comme représentatif de l'état de l'art en matière d'analyse des pesticides.

Toutefois, lorsque la moyenne robuste est calculée sur la base de données relativement cohérentes, il est possible de dégager du lot des z-scores supérieurs à 2 ou 3 qui pointent les substances et les laboratoires pour lesquels les résultats sont effectivement très éloignés de la moyenne robuste.



Devant cet état de fait, un traitement additionnel prenant en compte les valeurs moyennes des résultats de mesures de chaque participant a été mis en œuvre afin de mieux faire ressortir les informations apportées par l'intercomparaison. Le biais relatif de chaque laboratoire par rapport à la valeur cible attendue a été calculé pour chaque matrice et aux différentes concentrations de dopage.

L'exploitation a été effectuée en considérant une tolérance de 30 et 50 %. Ces limites ont été choisies car il serait souhaitable que les laboratoires d'analyse restent dans une limite de  $\pm 30\%$  d'écart par rapport à la valeur cible attendue si l'on considère que les techniques d'extraction et les méthodes d'analyses mises en œuvre sont bien maîtrisées, et  $\pm 50\%$  d'écart si le traitement analytique global reste à améliorer.

Contrairement aux résultats du traitement statistique, le calcul des biais permet de constater que quelques laboratoires se détachent des autres par leurs faibles valeurs de biais.

On note qu'au global, les dopages contenant les 27 substances suspectées d'interférences entre elles ne semblent pas amener de difficultés particulières, si ce n'est à faible niveau de concentration.

L'introduction d'une forte quantité de folpel ne semble pas avoir générée de problème particulier.

Les faibles rendements d'extraction observés au §6.3 ne semblent pas avoir eu de répercussions visibles sur les écarts présentés entre les données d'analyse de ces laboratoires et les valeurs cibles attendues.

Aucune corrélation entre les conditions ou la durée de conservation des échantillons et les biais élevés n'a été identifiée.

Au final, il semble que la forte dispersion des résultats soit essentiellement liée au traitement analytique adopté pour la quantification des échantillons.

Cet exercice a permis de mettre en évidence l'état de l'art au niveau du traitement analytique des échantillons de pesticides dans l'air ambiant. Il repose sur un faible nombre de participants mais qui disposent tous d'équipements analytiques similaires. La forte disparité observée dans les résultats nous interpelle dans la mesure où elle conduit à un risque élevé d'« effet laboratoire » ou de distorsion lors de la communication des résultats selon le laboratoire en charge des échantillons. On notera toutefois que quelques laboratoires se détachent des autres par leurs meilleurs résultats. Il appartient donc aux autres laboratoires de tirer les enseignements de cet exercice et d'améliorer leurs pratiques.

## REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS

---

Le LCSQA/INERIS remercie les laboratoires qui ont répondu favorablement à l'appel à participation de cette intercomparaison, ainsi que les AASQA (LIGAIR, Atmo Picardie, Air Rhône-Alpes, Atmosf'Air Bourgogne, ASPA, AIRAQ, Atmo Champagne Ardenne, Atmo Nord/Pas-de-Calais, Airparif, ORAMIP) qui ont contribué à l'identification des laboratoires et à la constitution de la liste des substances à analyser.

## 1. CONTEXTE

---

Le prélèvement et l'analyse de substances phytosanitaires dans le milieu atmosphérique font l'objet de normes expérimentales nationales NF X 43 058 et NF X 43 059. Les associations agréées pour la surveillance de la qualité de l'air (AASQA) effectuent leurs campagnes de mesure selon la méthodologie décrite dans la norme NF X 43 058, puis sous-traitent l'analyse des échantillons recueillis à des laboratoires d'analyse indépendants respectant les modalités décrites dans la norme NF X 43 059. Etant donné d'une part la diversité et l'évolution constante des substances recherchées, et les différents laboratoires consultés par les AASQA d'autre part, des essais d'intercomparaison analytique sont effectués périodiquement dans le cadre du LCSQA.

Ce type d'essai a pour objectif de mettre en évidence la capacité des laboratoires à répondre aux besoins de sous-traitance analytique (limite de quantification, rendement d'extraction, méthodes d'analyse,...) des AASQAs mais ne vise pas une logique d'agrément ou d'accréditation.

Le dernier exercice de ce type date de 2008. L'exercice 2015 a été initié suite aux travaux effectués dans le cadre d'un groupe de travail « Air » d'Ecophyto qui ont, entre autres, abouti à la définition d'une liste « socle » nationale. Cette liste constitue la base commune des substances à rechercher sur le territoire national lors de la mise en place future d'une surveillance des pesticides dans l'air ambiant.

Pour mémoire, le plan Ecophyto a été initié en 2008 et a pour objectif de réduire progressivement l'utilisation des produits phytosanitaires (communément appelés pesticides) en France tout en maintenant une agriculture économiquement performante. Cette intercomparaison analytique fait partie des actions soutenues par Ecophyto. Son financement a été partagé entre le MEDDE (programme LCSQA) et l'ONEMA (plan Ecophyto).

## 2. PARTICIPANTS

---

Les laboratoires privés, publics et universitaires identifiés comme des acteurs reconnus dans le domaine de l'analyse des pesticides ont été contactés afin de leur présenter le contenu de l'exercice et ses enjeux. Parmi ces laboratoires, certains sont des sous-traitants habituels ou ponctuels des AASQA, d'autres ont été ciblés par des AASQA (en général en raison de leur proximité géographique).

Les laboratoires ayants accepté de participer à cette intercomparaison sont :

**ALPA CHIMIE**

19, RUE MANCHON FRERES  
76000 ROUEN

**INSTITUT DE CHIMIE ET PROCEDES  
L'ENVIRONNEMENT ET LA SANTE (ICPEES)**

1, RUE DE BLESSIG  
67084 STRASBOURG CEDEX

**IANESCO**

6, RUE CAROL HEITZ  
86038 POITIERS CEDEX

**LABORATOIRE CHIMIE ENVIRONNEMENT  
UNIVERSITE AIX-MARSEILLE**

3, PLACE VICTOR HUGO  
13331 MARSEILLE CEDEX 3

**LABORATOIRE DES PYRENEES ET DES LANDES**

RUE DES ECOLES  
64150 LAGOR

**LABORATOIRE DEPARTEMENTAL 31**

76, CHEMIN BOUDOU – CS 50013  
31140 LAUNAGUET

**MICROPOLLUANTS TECHNOLOGIE SA**

4, RUE DE BORT-LES-ORGUES  
ZAC DE GRIMONT  
57070 SAINT JULIEN LES METZ

Les laboratoires étaient informés de la liste des molécules à rechercher, ainsi que des gammes de concentration à rechercher. Parmi cette liste, chaque laboratoire a analysé les composés pour lesquels il possédait un savoir-faire, ce dernier découlant généralement des analyses d'eaux ou de résidus dans les aliments.

La participation à cet essai n'a demandé aucun frais de participation mais les analyses ont été réalisées sur les « fonds propres » de chaque laboratoire. L'exploitation des résultats a donné lieu à une diffusion anonyme de ceux-ci à l'ensemble des participants.

### 3. SUBSTANCES

---

Les substances à analyser ont été sélectionnées parmi celles de la liste socle d'Ecophyto (qui comporte 81 substances). La sélection comprenant 27 substances est présentée ci-dessous. Elles correspondent aux substances recherchées actuellement par une majorité d'AASQA. Toutes ces substances font partie de la liste socle d'Ecophyto, à l'exception du lindane, que l'on peut considérer comme une molécule « ancienne » ne présentant pas de difficultés analytiques particulières, et qui a été ajoutée comme « traceur » des exercices précédents.

**Acetochlore** (Herbicide)  
**Chlorotalonil** (Fongicide)  
**Chlorpyrifos-ethyl** (Insecticide)  
**Cymoxanil** (Fongicide)  
**Cyproconazole** (Fongicide)  
**Cyprodinil** (Fongicide)  
**Dichlobenil** (Herbicide)  
**Difenconazole** (Fongicide)  
**Dimethenamide** (Herbicide)  
**Dimethomorphe** (Fongicide)  
**Diphenylamine** (Fongicide)  
**Epoxiconazole** (Fongicide)  
**Ethoprophos** (Insecticide)  
**Fenpropidine** (Fongicide)  
**Fenpropimorphe** (Fongicide)  
**Folpel** (Fongicide)  
**Kresoxim methyl** (Fongicide)  
**Lindane (g-HCH)** (Insecticide)  
**S-Metolachlore** (Herbicide)  
**Oxadiazon** (Herbicide)  
**Pendimethaline** (Herbicide)  
**Procymidone** (Fongicide)  
**Prosulfocarbe** (Herbicide)  
**Pyrimethanil** (Fongicide)  
**Spiroxamine** (Fongicide)  
**Tebuconazole** (Fongicide)  
**Trifloxystrobine** (Fongicide)

## 4. ECHANTILLONS ANALYSÉS

---

### 4.1 Matrices

Les matrices faisant l'objet de l'exercice d'intercomparaison étaient des mousses de polyuréthane (PUF) employées dans les préleveurs Digitel DA80 (Fig.1), et de la résine XAD2.

Ce type de mousse, utilisé de longue date pour le prélèvement de la phase gazeuse des pesticides, a été retenu car sa texture et sa géométrie (H :75 mm,  $\phi$ :64mm) permettent de réaliser facilement des dopages par injections de volumes connus de solutions étalons et ce dans de bonnes conditions de répétabilité (rapports CIL pesticides ref. : INERIS-DRC-05-65003-AIRE-n°681-FMr et DRC-09-103343-14532A).

La résine XAD2 a été introduite dans cet exercice d'intercomparaison suite aux derniers développements des travaux métrologiques du LCSQA/INERIS (Rapport LCSQA : ref DRC-11-118210-13545A - Observation des niveaux de concentration en pesticides dans l'air ambiant). L'assemblage mousse PUF/résine XAD2 permet en effet d'améliorer sensiblement la performance de collecte des composés volatils. Les échantillons de résine étaient constitués de 20 g conditionnés en flacon verre. Ils étaient associés à 2 mousses PUF de 25 mm de hauteur, reconstituant ainsi à l'identique l'assemblage mis en œuvre lors de l'utilisation d'un Digitel DA80.

#### 4.1.1 Conditionnement des mousses PUF

Les mousses ont été conditionnées à l'INERIS par une extraction au solvant (dichlorométhane) afin d'éliminer tout résidu de fabrication, découpe,... Cette étape a été réalisée sur ASE 300 (Accelerated Solvent Extraction). Les mousses ont ensuite été emballées sous papier aluminium calciné par lot et placées sous hotte en attente d'utilisation. Une moitié des mousses a été conservée en l'état et est identifiée M1 dans la suite de l'exercice.

L'autre moitié des mousses PUF a été placée dans un préleveur grand volume de type Digitel DA80. Des prélèvements de trois heures chacun ont été réalisés à l'aide de plusieurs préleveurs placés près d'un axe de circulation interne de l'INERIS (voir figure 1).



**Figure 1 : Préleveurs Digitel**

Le but de cette étape était de « contaminer » ces mousses avec des composés habituellement présents dans les prélèvements atmosphériques, en particulier des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) contenus dans les gaz d'échappement, afin de se placer dans les conditions d'analyse proches de celles d'un échantillon réel. En effet, les polluants ainsi prélevés sont susceptibles de perturber les analyses ou d'interagir avec les composés dopés. Les mousses concernées ont été identifiées M2.

Après cette étape, les mousses ont été emballées individuellement dans du papier aluminium puis dans un sachet plastique hermétique. Ces mousses ont ensuite été placées au congélateur à  $-18^{\circ}\text{C}$  dans l'attente d'être dopées.

#### 4.1.2 Conditionnement de la résine

La résine a été conditionnée en 2 étapes d'extraction réalisées sur ASE, la première sous acétone, la seconde sous dichlorométhane. Elle a ensuite été mise en flacons contenant chacun 20 g de résine et conservés au réfrigérateur dans l'attente d'être dopés. Cette quantité de résine correspond à celle mise en œuvre dans les prélèvements de pesticides effectués à l'aide d'un préleveur haut débit. La résine a été identifiée comme la matrice M3 dans la suite de l'exercice.

L'utilisation de la résine pour le prélèvement de pesticides n'étant pas encore très répandu, il n'a donc pas été jugé utile de compliquer l'exercice en la chargeant de contaminants atmosphériques. L'objectif était essentiellement de vérifier la capacité des laboratoires à traiter ce support et ses interférents analytiques potentiels.

### 4.2 Dopages

Afin de limiter les interactions entre les substances à analyser, les solutions étalons utilisées pour les dopages ont été préparées en tenant compte de la famille chimique des composés à analyser (phosphorés/azotés, chlorés et autres). Ces solutions ont été préparées à partir de produits solides purs dissous dans l'acétone. Le panel de substances à rechercher était constitué de substances phytosanitaires appartenant à la liste socle d'Ecophyto et parmi les plus fréquemment recherchées par les AASQA (voir § 3).

Ainsi, les matériaux d'essai destinés aux laboratoires comprenaient les séries suivantes :

- ◆ Série C0 : blancs ;
- ◆ Série C1 : dopage de l'ensemble des substances à une concentration basse (inférieure au  $\mu\text{g}$ /substance en moyenne) ;
- ◆ Série C2 : dopage de l'ensemble des substances à une concentration haute (de l'ordre du  $\mu\text{g}$ /substance en moyenne) ;
- ◆ Série C3 : dopage de la moitié des substances à une concentration basse (inférieure au  $\mu\text{g}$ /substance en moyenne) ;
- ◆ Série C4 : dopage de la moitié des substances à une concentration haute (de l'ordre du  $\mu\text{g}$ /substance en moyenne) ;
- ◆ Série C5 : dopage de l'ensemble des substances à une concentration haute (de l'ordre du  $\mu\text{g}$ /substance en moyenne et du mg pour le folpel).

L'ensemble des dopages a été répété sur les matrices M1 (mousse PUF propre), M2 (mousse PUF chargée de contaminants atmosphériques) et M3 (résine XAD2 accompagnée de mousse PUF). Ils ont été effectués à l'INERIS et sont présentés avec le détail des quantités dopées dans le tableau 1.

Les dopages C1 et C3 correspondent en ordre de grandeur à un prélèvement inférieur dont la concentration est inférieure au  $\text{ng/m}^3$  sur Digitel DA80 pendant 24 h ou sur Partisol durant 7 jours. Les dopages C2 et C4 correspondent à un prélèvement dont la concentration est supérieure au  $\text{ng/m}^3$  sur les mêmes préleveurs et les mêmes durées. Le dopage C5 reprend les concentrations appliquées pour C2 à l'exception du folpel pour lequel une forte concentration, de l'ordre du  $\mu\text{g/m}^3$ , a été introduite afin de simuler un prélèvement en situation de proximité d'épandage viticole.

|                    | Séries |     |      |      |         |
|--------------------|--------|-----|------|------|---------|
| Substances         | C1     | C3  | C2   | C4   | C5      |
| Acétochlore        | 128    | 128 | 1027 | 1027 | 1027    |
| Chlorothalonil     | 293    | 293 | 586  | 586  | 586     |
| Chlorpyrifos ethyl | 449    | 449 | 1346 | 1346 | 1346    |
| Cymoxanil          | 147    |     | 1469 |      | 1469    |
| Cyproconazole      | 146    |     | 1457 |      | 1457    |
| Cyprodinil         | 135    | 135 | 1079 | 1079 | 1079    |
| Dichlobénil        | 311    |     | 621  |      | 621     |
| Difenoconazole     | 527    |     | 988  |      | 988     |
| Diméthénamide (P)  | 454    | 454 | 1361 | 1361 | 1361    |
| Diméthomorphe      | 589    |     | 1105 |      | 1105    |
| Diphénylamine      | 285    |     | 569  |      | 569     |
| Epoxyconazole      | 135    |     | 1351 |      | 1351    |
| Ethoprophos        | 273    |     | 546  |      | 546     |
| Fenpropimorphe     | 221    | 221 | 663  | 663  | 663     |
| Fenpropidine       | 128    |     | 1282 |      | 1282    |
| Folpel             | 252    |     | 504  |      | 1000000 |
| Kresoxim méthyl    | 97     | 97  | 778  | 778  | 778     |
| Lindane            | 452    | 452 | 1355 | 1355 | 1355    |
| Métolachlore (S)   | 435    | 435 | 1304 | 1304 | 1304    |
| Oxadiazon          | 151    | 151 | 1209 | 1209 | 1209    |
| Pendiméthaline     | 282    | 282 | 563  | 563  | 563     |
| Procymidone        | 133    |     | 1334 |      | 1334    |
| Prosulfocarbe      | 329    | 329 | 657  | 657  | 657     |
| Pyriméthanil       | 292    | 292 | 584  | 584  | 584     |
| Spiroxamine        | 266    |     | 532  |      | 532     |
| Tebuconazole       | 622    |     | 1166 |      | 1166    |
| Trifloxystrobine   | 137    |     | 1373 |      | 1373    |

**Tableau 1 : Valeurs cibles attendues (en ng)**



Au global plus de 200 échantillons ont ainsi été préparés et répartis entre les 7 laboratoires participants. Pour chaque matrice, des échantillons des séries C1 et C3 ont fait l'objet des tests d'homogénéité (10 échantillons par série) et de stabilité (4 échantillons par série).

### **4.3 Stockage et expédition**

Les échantillons dopés ont ensuite été placés dans des sachets plastiques hermétiques pour éviter toute contamination croisée. Une étiquette a également été apposée sur l'échantillon afin d'indiquer la série à laquelle il appartenait. Tous ces échantillons ont été ensuite placés au congélateur en attente d'expédition.

Les conditions de stockage et d'expédition étaient conformes aux exigences des normes NF XP X 43 058 et 43 059. De ce fait, le vieillissement des échantillons ne peut être retenu comme un paramètre d'influence.

En pratique, l'ensemble des manipulations de cet essai (dopage, emballage, étiquetage,...) a été réalisé par un opérateur unique. Les échantillons d'une même série ont été préparés le même jour, puis ont été placés au congélateur (-20°C) en attendant d'être expédiés. Le temps de conservation des échantillons était identique pour une même série et n'a pas excédé 48 h sur l'ensemble des séries préparées. Pour chaque niveau de concentration, l'attribution des échantillons à chaque laboratoire s'est faite aléatoirement. Les mousses et résines dopées, emballées et étiquetées (stockées au congélateur) ont été placées dans des cartons isolants et munis de blocs réfrigérants puis ont été expédiées en colis « express » afin de garantir la livraison sous 24h. Les laboratoires ont été préalablement prévenus de la date d'expédition du colis.

Chaque laboratoire a mis en œuvre sa propre méthode d'analyse suivant son expérience du domaine « pesticides » et son équipement. Les résultats ont été retournés, exprimés en ng pour chacune des substances analysées et les dates des différents traitements (extraction, analyse) précisées.

Les laboratoires qui n'avaient pas la possibilité d'analyser rapidement les échantillons ont été informés des conditions de stockage permettant de s'affranchir du vieillissement des échantillons.

Les laboratoires ont disposé d'environ deux mois à compter de la réception du colis pour communiquer et saisir en ligne leurs résultats d'analyse.

## 5. CONSIGNES AUX PARTICIPANTS

---

### 5.1 Consignes analytiques

Les analyses étaient à mettre en œuvre en appliquant les méthodes propres à chaque participant. Il était recommandé que ce soit le même opérateur ou une même équipe qui effectue toutes les analyses pour un paramètre donné, dans un intervalle de temps court.

Le délai de traitement des échantillons devait se conformer aux recommandations de la norme NF XP X 43 059.

A noter, la consigne spécifique à la matrice M3 qui rappelait, afin d'être au plus près représentatif d'une extraction d'échantillon réel, que la totalité de la résine contenue dans le flacon et les 2 mousses PUF de 25 mm qui l'accompagnent devaient être regroupées dans l'appareillage d'extraction.

L'organisateur ne prenait pas en compte les résultats issus d'un processus trop tardif dépassant les délais de stockage d'échantillons ou de conservation d'extraits préconisés dans la norme NF XP X 43 059.

Ces analyses devaient être considérées comme des essais indépendants : toutes les opérations devaient être répétées, depuis l'extraction et l'analyse des échantillons jusqu'à l'expression du résultat final.

Ces consignes ont été diffusées aux participants avant la phase de traitement des échantillons. Le détail des échantillons et des analyses à effectuer est présenté en annexe 1.

### 5.2 Prise en compte des données

Pour mémoire, tout résultat non quantifiable car inférieur à la limite de quantification (LQ) du participant était à indiquer sous la forme < LQ et non sous la forme « 0 ». C'est-à-dire que le participant devait saisir par exemple <0,01 (où 0,01 correspond à sa LQ).

Lors de l'établissement des valeurs de référence de chaque participant, l'organisateur a écarté toutes les valeurs définies ci-dessous :

- ◆ 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 était mise en évidence (par exemple un facteur 1000)

Les échantillons étant soit uniques et analysés 4 fois, soit doublés et chaque échantillon analysé 2 fois, le fichier de données comprenait 4 résultats d'analyse pour chaque substance recherchée.

La méthodologie retenue était donc la suivante :

|          | Données reçues   | Données prises en compte |
|----------|------------------|--------------------------|
| 1er cas  | C, C, C, <LQ     | C, C, C                  |
| 2ème cas | C, C, <LQ, <LQ   | C, C                     |
| 3ème cas | C, <LQ, C, <LQ   | C, C                     |
| 4ème cas | C, <LQ, <LQ, <LQ | /                        |

**Tableau 2 : Exemple de traitement de la restitution des 4 valeurs attendues par substance en fonction de la méthodologie définie.**

## 6. RÉSULTATS BRUTS

### 6.1 Conservation des échantillons

Les conditions de conservation des échantillons et extraits appliquées par les laboratoires sont présentées dans le tableau 3.

On note que 4 laboratoires sur 7 conservent les échantillons et extraits au congélateur tandis que les autres le font au réfrigérateur (4°C).

On rappellera que la norme XP X 43 059 demande un stockage des échantillons et des extraits à une température inférieure à -18°C.

| Numéro Labo                                                  | Matrice 1                                                     | Matrice 2 | Matrice 3 |
|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-----------|-----------|
| Informations sur les conditions de stockage des échantillons |                                                               |           |           |
| 15213                                                        | 4°C à l'obscurité                                             |           |           |
| 15217                                                        | 4°C à l'obscurité                                             |           |           |
| 15218                                                        | Température inférieure à -18°C, obscurité                     |           |           |
| 15256                                                        | Obscurité / -18°C                                             |           |           |
| 15261                                                        | congélateur à - 22 °C et obscurité                            |           |           |
| 15266                                                        | Congélateur                                                   |           |           |
| 15296                                                        | Stockage des échantillon en chambre froide 4°C, à l'obscurité |           |           |
| Informations sur les conditions de stockage des extraits     |                                                               |           |           |
| 15213                                                        | 4°C à l'obscurité                                             |           |           |
| 15217                                                        | 4°C à l'obscurité                                             |           |           |
| 15218                                                        | Température inférieure à -18°C, obscurité                     |           |           |
| 15256                                                        | Obscurité / -18°C                                             |           |           |
| 15261                                                        | congélateur à - 22 °C et obscurité                            |           |           |
| 15266                                                        | Congélateur                                                   |           |           |
| 15296                                                        | Stockage des extrait au réfrigérateur 4°C, à l'obscurité      |           |           |

**Tableau 3 : Synthèse des conditions de stockage des échantillons et des extraits**

### 6.2 Traitement des échantillons

Les échantillons ont été majoritairement extraits par la technique ASE. Seuls 2 laboratoires (15213, 15218) ont utilisé le soxhlet. Le solvant le plus utilisé est le dichlorométhane, seul ou en mélange avec l'acétone (80/20). Un seul laboratoire (15261) utilise l'acétonitrile.

Les durées d'extraction par soxhlet ont varié entre 8 et 24h.

Les programmes d'extraction par ASE comprenaient entre 2 et 4 cycles à 90 ou 100 °C.

Les laboratoires ont traité de façon identique l'ensemble des échantillons.

L'ensemble des échantillons a été analysé dans le respect du délai maximal (40 j) mentionné dans la norme XP X 43 059 et par les techniques LC-MS/MS ou GC-MS/MS. 20 % des substances ont été analysées uniquement en LC-MS/MS, 30 % uniquement en GC-MS/MS, et le reste des substances a été analysé par les 2 techniques. Le détail est présenté en annexe 2.

Les résultats d'analyse n'ont pas fait l'objet de correction du rendement d'extraction, sauf pour le laboratoire 15256. Dans son chapitre traitant du rapport d'essai et du traitement des valeurs d'information, la norme NF XP X 43 059 ne demande pas la correction des résultats des rendements d'extraction. Elle en offre toutefois la possibilité (« déviation au mode opératoire... ») à condition de le préciser dans le rapport d'essai.

### 6.3 Rendements d'extraction

Le tableau présenté en annexe 2 regroupe également les données des rendements d'extraction. Transmis par quelques laboratoires seulement, ils respectent en grande majorité la fourchette de 60-120 % autorisée par la norme NF XP X 43 059. On relève toutefois des substances qui s'en écartent, telles que :

- l'éthoprophos (121 % pour le laboratoire 15296),
- le cymoxanil (180 % et un coefficient de variation relatif (CVR) de 50 % pour le laboratoire 15266). Sujet à une contamination, ce laboratoire a choisi d'invalidé les résultats d'analyse de ce composé.
- le S-métolachlore (128% pour le laboratoire 15296),
- la spiroxamine (43 % et un CVR de 50 % pour le laboratoire 15266, 53 % et un CVR de 58 % pour le laboratoire 15296).

### 6.4 Limites de quantification

Le tableau présenté en annexe 2 regroupe les données des LQ.

Les LQ transmises présentent fréquemment des écarts entre laboratoires d'un facteur 10 à 20, voire plus. Seules 20 % des substances présentent des LQ similaires d'un laboratoire à un autre. Sur l'ensemble des substances, les LQ les plus faibles sont de l'ordre du ng ou la dizaine de ng.

Un laboratoire (15256) affiche des LQ souvent inférieures à celles des autres laboratoires. On aura noté que le laboratoire 15217 a fourni des LQ différenciées pour les matrices M1-M2 et M3 et que dans tous les cas la LQ fournie pour la matrice M3 est plus élevée d'un facteur de 2 à 4. On peut en conclure que la présence de résine XAD2 a contribué à augmenter les LQ de ce laboratoire.

### 6.5 Blancs

Les analyses de la mousse PUF vierge (échantillons M1C0) ont conduit à des résultats dans leur grande majorité inférieurs aux LQ annoncées, ou à des valeurs quantifiées s'en rapprochant beaucoup. Aucune contamination n'a été observée.

Les mousses PUF contaminées (échantillons M2C0) présentent des résultats similaires à la matrice M1, confirmant ainsi l'absence de contamination en pesticides. On relève une exception pour le laboratoire 15261 qui a quantifié du folpel à hauteur de 1000 ng.

Les analyses des blancs de résine XAD2/mousses PUF (M3C0) n'ont pas fait ressortir de contamination systématique de l'un ou plusieurs composés recherchés dans les échantillons dopés.

On relève toutefois :

- pour le laboratoire 15256, une quantification de l'ordre de 100 ng du difénoconazole sur l'une de ses 2 mesures communiquées.
- pour le laboratoire 15261, une quantification de la pendiméthaline aux environs de 1500 ng pour les 2 mesures communiquées, idem pour la trifloxystrobine quantifiée à environ 300 ng.

Ces quelques substances quantifiées très ponctuellement (7 quantifications sur un total de plus de 2000 résultats d'analyses) relèvent vraisemblablement d'erreurs d'identification ou de pollutions internes mais ne sont pas de nature à remettre en cause la qualité des échantillons préparés dans le cadre de cette intercomparaison.

## 6.6 Anomalies

Outre celles constatées lors du dépouillement des données brutes relevant plus du non respect des consignes sur le nombre et le format des données transmises, de nombreuses anomalies ont été constatées dans les résultats transmis.

En premier lieu, l'anomalie la plus fréquente est l'absence de quantification d'une substance (<LQ) alors que celle-ci fait partie du dopage.

Dans une moindre mesure, on note des divergences parfois importantes entre 2 analyses consécutives du même extrait, ou de deux extraits d'un même niveau de dopage ; l'une détectant une substance et non l'autre.

Enfin, on aura également relevé pour les dopages des séries C3 et C4 quelques quantifications de substances non présentes dans le dopage.

L'ensemble des anomalies relevées sont regroupées dans l'annexe 3.

A la lecture de ce tableau de l'annexe 3, il ressort que certains laboratoires ont connu des difficultés récurrentes. Ainsi :

- le laboratoire 15261 présente une absence de quantification systématique de l'éthoprophos et du cymoxanil dans les dopages des séries C1, C2 et C5 pour lesquels toutes les substances étaient présentes. Cette anomalie ne se retrouve pas dans les autres dopages. On peut suspecter l'interférence d'une ou plusieurs des substances absente des dopages C3 et C4. Le même phénomène se reproduit pour le folpel et les dopages des séries C1 et C2.
- Le laboratoire 15218 présente une anomalie similaire avec la diphénylamine.
- d'une manière générale, la diphénylamine est la substance sur laquelle se focalise le plus grand nombre d'anomalies (absence ou erreur de quantification).

On soulignera enfin que quelques laboratoires présentent très peu voire aucune anomalie sur l'ensemble des analyses effectuées.

Au final le nombre d'anomalies dénombrées sur plus de 1300 résultats d'analyses transmis par chaque laboratoire est présenté dans le tableau ci-dessous :

| Laboratoire   | 15213 | 15217 | 15218 | 15256 | 15261 | 15266 | 15296 |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Nbr anomalies | 26    | 32    | 15    | 0     | 83    | 0     | 8     |

**Tableau 4 : Bilan du nombre d'anomalies par laboratoire.**

## 7. TRAITEMENT STATISTIQUE

---

### 7.1 Représentativité de l'essai

Un nombre minimum de  $p$  participants avec  $n$  mesures et avec  $p \times n \geq 30$ , selon la norme NF ISO 5725-1 (§ 6.3.3), permet d'avoir un faible niveau d'incertitude des estimations des écart-types de répétabilité et de reproductibilité. Le nombre de mesurages peut être modifié lors de l'élaboration du plan de campagne en fonction des besoins des essais interlaboratoires.

Un nombre minimum de 10 participants est requis afin de limiter l'incertitude associée à la valeur assignée.

Le nombre de participants étant inférieur à 10 et le nombre de mesures étant de 4, la campagne présentait des caractéristiques qui pouvaient la remettre en question quant à la robustesse de son interprétation. Elle a été maintenue en raison de l'intérêt qu'elle présente dans l'apport d'informations autres que le seul classement des laboratoires selon leur z-score. Parmi celles-ci, on peut citer les informations concernant le traitement et le stockage des échantillons, les LQ, les rendements d'extraction,...

### 7.2 Homogénéité

Les tests d'homogénéité ont été réalisés pour chaque substance aux concentrations C1 et C3 sur les résultats d'analyse de 10 échantillons analysés en double par un laboratoire externe, ceci pour les différentes matrices. Ces niveaux de concentrations étant les plus faibles des séries de dopage, il a été considéré que les autres niveaux (C2, C4 et C5) présentaient un risque moindre d'hétérogénéité et n'ont pas fait l'objet du test.

On rappellera que ces échantillons sont issus du volume global préparé, et qu'ils sont de ce fait strictement identiques aux échantillons reçus par les laboratoires participants.

L'homogénéité du matériau est vérifiée au moment de sa distribution, c'est-à-dire à partir des résultats analytiques obtenus à J+0.

Les formules appliquées sont citées dans la norme NF ISO 13528, avec  $S_x$  écart-type de la moyenne des déterminations à J+0 :

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

avec :  $x_t$  = les valeurs de détermination,

$X$  = moyenne des  $g$   $x_t$ ,

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

La norme NF ISO 13528 stipule également que pour chaque paramètre, le coordonnateur de l'intercomparaison examine le critère d'homogénéité. Le matériau d'essai est considéré comme ayant une homogénéité satisfaisante si et seulement si  $S_x / \hat{\sigma} \leq 0,3$ , avec :

$\hat{\sigma}$  = descripteur de variabilité de la population, égal à l'écart-type robuste ou une valeur pré établie.

Dans l'éventualité d'un matériau d'essai interlaboratoires ne pouvant être considéré comme homogène ( $S_x / \hat{\sigma} > 0,3$ ), le coordonnateur, conformément au chapitre B2 c de la norme NF ISO 13528, inclut l'écart-type interéchantillons dans l'écart-type des essais d'aptitude.

Dans notre cas,  $\hat{\sigma}$  était pris, dans un premier temps, égal à l'écart-type robuste. Puis, étant donné les limites de l'exercice rappelée au §7.1 et le niveau élevé de l'écart-type robuste, un second traitement a été effectué en fixant  $\hat{\sigma}$  à 30 % de la valeur cible attendue.

Pour les séries de dopage C1 et C3, le critère d'homogénéité est respecté à plus de 90%. Les substances pour lesquelles il n'est pas respecté présentent un  $S_x / \hat{\sigma}$  très proche de 0,3.

### 7.3 Stabilité

La norme NF ISO 13528 précise que la stabilité du matériau doit être vérifiée à une fréquence définie, suivant les possibilités de planification.

Pour chaque paramètre, le coordonnateur examine le critère de stabilité en utilisant le critère d'évaluation de la norme NF ISO 13528.

La moyenne générale des déterminations obtenues lors de la vérification de l'homogénéité (à J+0, X) est comparée à la moyenne générale des résultats obtenus lors de la vérification de la stabilité (à J+i, Y). Les échantillons sont considérés comme suffisamment stables si  $|X - Y| / \hat{\sigma} \leq 0,3$ .

Dans le cas contraire, le coordonnateur examine les résultats avec les experts techniques concernés et l'expert statisticien afin de décider de la suite à donner à la campagne pour le paramètre ou la famille de paramètres concernés.

Dans notre cas, les analyses ont été effectuées sur des échantillons des différentes matrices pour les dopages C1 et C3 à j+14 et j+30. Durant ce laps de temps, les échantillons étaient conservés au congélateur. Les échantillons ont été traités début mars soit 10 jours après l'envoi des échantillons (J0 :26 février).

Les résultats globaux confirment la stabilité d'une majorité des substances, avec cependant une instabilité qui commence à apparaître à j+24 pour certaines d'entre elles. Elle se traduit le plus souvent par une diminution des concentrations mesurées et s'étend à près de 30 % des substances à j+40. Les instabilités observées ne portent pas systématiquement sur les mêmes substances.



## 7.4 Tests statistiques

Dans un premier temps, une étape consistant en la recherche de valeurs aberrantes est appliquée conformément à la norme NF ISO 5725-5. A ce niveau, aucun résultat n'a été écarté du jeu de données avant l'application des tests statistiques robustes. Cette étape repose notamment sur deux tests statistiques : les tests de Cochran et de Grubbs, le premier testant la dispersion, le second la justesse des résultats d'un laboratoire. Plus précisément, le test de Cochran consiste à comparer la variabilité interne de chaque participant à celle de l'ensemble de la population. 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.

Le test de Grubbs simple est utilisé pour la recherche d'une observation aberrante. Il consiste à comparer chaque valeur extrême (moyenne maximale  $X_{\max}$  ou moyenne minimale  $X_{\min}$ ) à la moyenne de l'ensemble de la population. Le test de Grubbs est réalisé de manière itérative, alternativement à l'extrémité haute et 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.

Si le test simple ainsi mis en application ne détecte pas de valeur aberrante, le test double de Grubbs est appliqué.

La performance des laboratoires est évaluée au moyen du score  $z$ . Pour ce faire, l'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude  $\hat{\sigma}$  a été déterminé à partir des résultats des participants. Il a été pris égal à l'écart-type robuste estimé en appliquant l'algorithme A. Un laboratoire dont le score  $z$  est supérieur à 3,0 ou inférieur à -3,0 donne lieu à un « signal d'action ». Un score  $z$  supérieur à 2,0 ou inférieur à -2,0 donne lieu à un signal d'avertissement (§7.4.2 norme NF ISO 13528).

Le détail de la démarche est présenté en annexe 4.

### 7.4.1 Résultats

Il a été précisé au § 7.1 les limites de cet essai d'aptitude. Ces limites ont été confirmées et aggravées par une dispersion très importante des résultats de mesures de l'ensemble des laboratoires. Quelques graphes éloquentes sont présentés en annexe 5. Ces éléments combinés ont eu parfois des effets pervers. Ainsi, on aura pu noter durant la phase de traitement statistique que certains des participants s'approchant de la valeur cible ont eu leurs données considérées aberrantes par les tests de Cochran ou Grubbs, et donc affectées d'un poids statistique réduit par rapport aux autres participants. On constatera également des valeurs d'incertitude de mesures très élevées pour une majorité de substances, toutes matrices et concentrations confondues.

Les résultats du traitement statistique traduit en terme de  $z$ -score et les données associées sont présentés en annexe 6, par référence d'échantillon. Ils sont donnés à titre indicatif pour se conformer aux usages en terme de rendus des exercices d'interlaboratoire et ne pourraient être considérés comme représentatif de l'état de l'art en matière d'analyse des pesticides.

Toutefois, après un examen attentif des jeux de données, il est possible de dégager du lot des z-scores supérieurs à 2 ou 3. Ceux-ci pointent en effet les substances et les laboratoires pour lesquels les résultats sont effectivement très éloignés de la moyenne robuste, lorsque celle-ci est calculée sur la base de données dont la dispersion est limitée. Quelques exemples de substances concernées par ce cas de figure sont présentés en annexe 7.

Le recensement des z-scores supérieurs à 2 et 3 est présenté dans le tableau ci-dessous.

| Séries | Laboratoires      |                                                             |       |       |                                        |                    |                    |
|--------|-------------------|-------------------------------------------------------------|-------|-------|----------------------------------------|--------------------|--------------------|
|        | 15213             | 15217                                                       | 15218 | 15256 | 15261                                  | 15266              | 15296              |
| M1C1   | cyproconazole z>2 | pendimethaline z>3                                          |       |       | acétochlore et chlorothalonil z>2      |                    |                    |
| M1C3   |                   | Fenpropimorphe z>3                                          |       |       |                                        |                    |                    |
| M2C1   |                   |                                                             |       |       | Acétochlore z>2<br>Oxadiazon z>3       |                    |                    |
| M2C3   |                   | pendimethaline z>3                                          |       |       | chlorothalonil z>2                     |                    |                    |
| M3C1   | oxadiazon z>3     |                                                             |       |       |                                        |                    |                    |
| M3C3   | oxadiazon z>3     | acétochlore,<br>pendimethaline z>3                          |       |       |                                        |                    |                    |
| M1C2   |                   |                                                             |       |       | acétochlore z>2                        |                    |                    |
| M1C4   |                   |                                                             |       |       |                                        |                    |                    |
| M2C2   |                   |                                                             |       |       |                                        |                    |                    |
| M2C4   |                   |                                                             |       |       |                                        |                    |                    |
| M3C2   | oxadiazon z>2     |                                                             |       |       |                                        |                    | pendimethaline z>2 |
| M3C4   | oxadiazon z>3     |                                                             |       |       |                                        | chlorothalonil z>2 |                    |
| M1C5   | diméthénamide z>3 | fenpropimorphe et<br>tebuconazole z>2<br>pendimethaline z>3 |       |       |                                        |                    |                    |
| M2C5   | oxadiazon z>3     |                                                             |       |       | chlorothalonil et<br>cyproconazole z>2 |                    |                    |
| M3C5   | oxadiazon z>3     |                                                             |       |       |                                        |                    |                    |

**Tableau 5 : Bilan des scores z élevés par laboratoire et série d'échantillon.**

Devant cet état de fait, un traitement additionnel a été mis en œuvre afin de mieux faire ressortir les informations apportées par l'intercomparaison et le positionnement de chaque laboratoire vis-à-vis des valeurs cibles attendues.

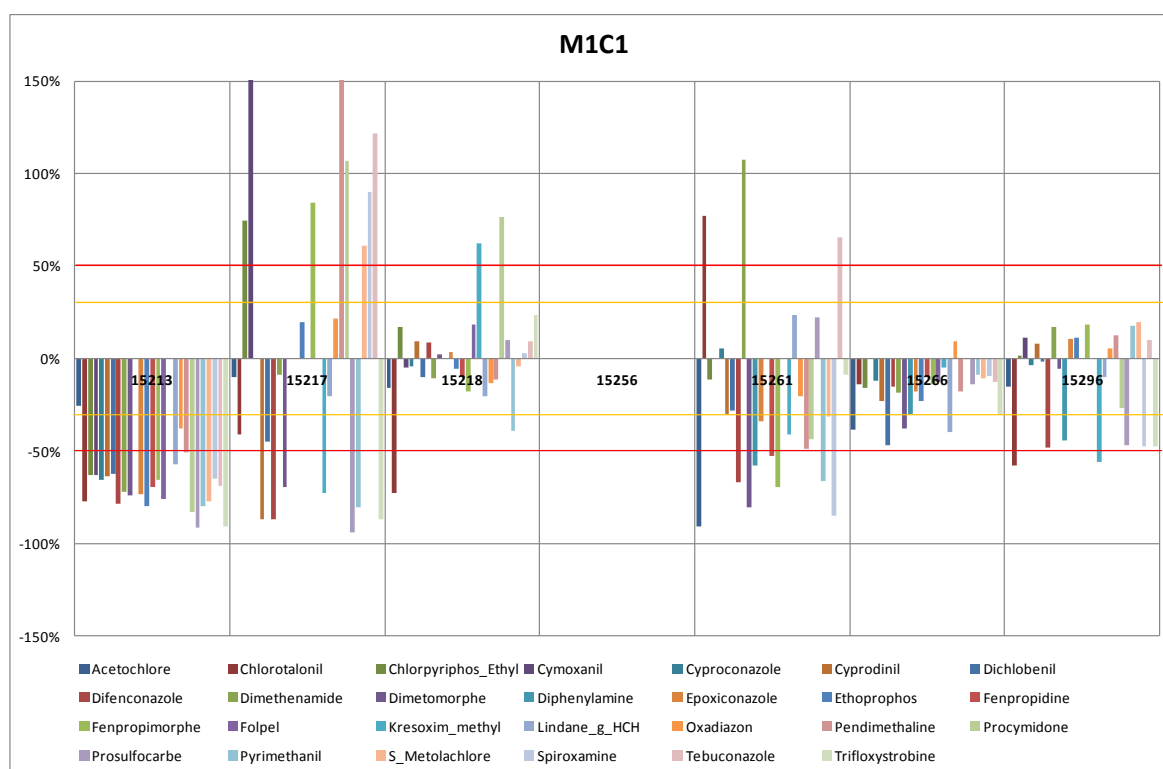
## 8. TRAITEMENT ADDITIONNEL

### 8.1 Calcul des biais relatifs

Conformément à la norme NF ISO 13528, il est possible de caractériser les résultats des mesures en calculant le biais de chaque participant, soit l'écart entre la moyenne de chaque laboratoire et la valeur cible attendue. Ce biais peut être exprimé en relatif par rapport à cette valeur cible. Il a été calculé pour chaque substance, chaque matrice et aux différentes concentrations de dopage selon la formule  $D = 100 \frac{(\bar{x}_i - X)}{X}$

où  $\bar{x}_i$  est la concentration moyenne d'une substance mesurée par le laboratoire  $i$ ,  
 $X$  correspond à la valeur cible attendue de la substance considérée.

Le biais de chaque laboratoire est représenté sous forme de barre pour chacune des substances à quantifier (voir exemple ci-dessous).



L'exploitation des graphiques a été effectuée en considérant une tolérance de 30 et 50 %, limites respectivement représentés par une ligne orange et une ligne rouge. Ces limites ont été choisies car il serait souhaitable que les laboratoires d'analyse restent dans une limite de +/- 30% d'écart par rapport à la valeur cible attendue si l'on considère que les techniques d'extraction et les méthodes d'analyses mises en œuvre sont bien maîtrisées, et +/- 50% d'écart si le traitement analytique global reste à améliorer.

Concrètement, ces tolérances se basent sur le fait que les limites du rendement d'extraction fixés par la norme NF XP X 43 059 étant de 60 et 120 %, les résultats moyens des participants devraient se situer en toute logique dans une plage maximale de biais de -40 à + 20 %, dans la mesure où les analyses sont considérées justes. Or, les rendements d'extraction annoncés par les participants (voir annexe 2) étant majoritairement proche des 90-100%, la fourchette de tolérance retenue de 30-50% autorise de fait 20 à 40 % d'écart uniquement sur les méthodes analytiques ce qui semble très raisonnable compte tenu des performances des techniques mises en oeuvre (MS/MS).

Les graphiques de ce traitement sont présentés, pour chaque matrice aux différentes concentrations, en annexe 8.

On rappellera que la matrice M1 correspond aux mousses PUF vierges, M2 aux mousses PUF contaminées et M3 aux couplages mousse PUF/résine XAD2.

Les observations globales pour chaque laboratoire sont les suivantes :

- **15213** : les biais sont globalement cohérents d'une matrice à l'autre, les biais présentent systématiquement valeurs négatives. Les profils sont similaires sur les 3 matrices et les différentes concentrations entre elles. On note qu'environ 70% des résultats présentent des biais supérieurs à 50% pour les matrices M1 et M2. Ce pourcentage monte à 90 % pour le dopage C5 quelle que soit la matrice. On note également le cas particulier de l'oxadiazon dans la matrice M3 : son biais jusqu'alors négatif passe systématiquement dans les valeurs positives.
- **15217** : les biais se répartissent entre valeurs positives et négatives. Les dépassements importants (>50%) portent fréquemment sur les mêmes substances quelle que soit la matrice et la concentration considérée. Les biais ont tendance à augmenter pour les matrices M2 et M3. Près de la moitié des biais sont supérieurs à 50%.
- **15218** : une majorité des biais est inférieure à 30%, quelques autres sont plus élevés mais généralement limités à des substances précises (chlorothalonil, procymidone, cyprodinil...). Globalement on observe plus de biais supérieurs à 50% lorsque la matrice contient des contaminants atmosphériques et lorsque le dopage contient la totalité des substances à faible concentration (C1).
- **15256** : n'ayant analysé qu'une seule matrice, les biais de ce laboratoire observés sur la matrice M3 sont très satisfaisants. Ils se situent en moyenne autour des 10%. Il faut rappeler que les résultats de ce laboratoire sont corrigés des rendements d'extraction. Si l'on s'en tient aux valeurs de rendements transmis, on peut considérer que cette correction est sans répercussion sur les résultats globaux. Si l'on réintègre les rendements aux biais, ceux-ci restent nettement inférieurs à 50% et donc très satisfaisants. On relèvera toutefois une forte augmentation des biais pour la série C5, traduisant une certaine difficulté à gérer la concentration élevée en folpel.

- **15261** : les résultats sont cohérents pour la matrice M2 (biais négatifs) bien que globalement très éloignés des valeurs cibles (écarts proches de 100 %). Ce laboratoire semble gêné par la présence de contaminants atmosphériques. Pour les matrices M1 et M3, les écarts s'améliorent pour bon nombre de substances, même si elles présentent des biais importants (>50%). A noter que les écarts les plus élevés ne portent pas sur les mêmes substances selon la matrice considérée.
- **15266** : les résultats sont globalement homogènes, regroupés dans la partie négative de l'axe des biais et relativement similaires selon la matrice considérée. On dénombre peu de biais au-delà des 50 %. On relève toutefois une tendance croissante des biais avec la matrice M3 à faible niveau de dopage.
- **15296** : les changements de matrice ne semblent pas avoir d'influence sur les résultats de ce laboratoire. Les écarts sont quasi identiques quels que soient les substances et la nature de la matrice. A noter un nombre de biais élevés nettement en hausse pour la série M3C2 qui passe à 19 alors que ce laboratoire se maintenait entre 5 et 7 dépassements dans les autres séries.

Le recensement des biais supérieurs à 50 % de la valeur cible attendue conduit au tableau suivant :

|       | M1C1 | M2C1 | M3C1 | M1C3 | M2C3 | M3C3 | M1C2 | M2C2 | M3C2 | M1C4 | M2C4 | M3C4 | M1C5 | M2C5 | M3C5 |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 15213 | 23   | 20   | 17   | 9    | 9    | 6    | 21   | 14   | 23   | 11   | 13   | 12   | 23   | 22   | 25   |
| 15217 | 15   | 14   | 13   | 6    | 6    | 8    | 8    | 9    | 21   | 5    | 5    | 6    | 15   | 10   | 9    |
| 15218 | 4    | 7    | 4    | 2    | 2    | 2    | 3    | 2    | 4    | 2    | 4    | 1    | 4    | 3    | 8    |
| 15256 |      |      | 0    |      |      | 0    |      |      | 0    |      |      | 0    |      |      | 5    |
| 15261 | 12   | 23   | 14   | 7    | 13   | 7    | 18   | 12   | 19   | 9    | 12   | 8    | 7    | 12   | 21   |
| 15266 | 1    | 1    | 0    | 1    | 0    | 1    | 1    | 1    | 1    | 0    | 0    | 0    | 2    | 1    | 1    |
| 15296 | 6    | 6    | 6    | 3    | 3    | 3    | 7    | 3    | 19   | 3    | 2    | 3    | 7    | 6    | 5    |

**Tableau 6: Bilan des biais supérieurs à 50% par laboratoire et série d'échantillon.**

Note : les séries C1, C2 et C5 comportaient les 27 substances, alors que les séries C3 et C4 n'en comportaient que 13.

Les laboratoires présentant un nombre de biais nettement inférieurs aux autres laboratoires apparaissent en surligné.

On note qu'au global les dopages contenant les 27 substances suspectées d'interférences entre elles ne semblent pas amener de difficultés particulières, si ce n'est à faible niveau de concentration.

L'introduction d'une forte quantité de folpel ne semble pas avoir généré de problème particulier.

Les faibles rendements d'extraction observés au §6.3 ne semblent pas avoir eu de répercussions visibles sur les écarts présentés entre les données d'analyse de ces laboratoires et les valeurs cibles attendues.

Aucune corrélation entre les conditions ou la durée de conservation des échantillons et les biais élevés n'a été identifiée.

Au final, il semble que la dispersion des résultats soit essentiellement liée au traitement analytique adopté pour la quantification des échantillons.

## 9. CONCLUSIONS

---

### Données brutes

De cet exercice d'intercomparaison analytique, on retiendra l'absence de contamination des matrices vierges.

Il a été relevé des différences de conditions de stockage et de traitement extractif, sans conséquences apparentes sur les résultats d'analyse.

Les rendements d'extraction respectent les critères de la norme NF XP X 43 059, à quelques exceptions près. Ces derniers n'ont pas de conséquences visibles sur l'analyse des substances concernées.

De nombreuses anomalies ont été constatées dans les résultats transmis. En premier lieu, on note l'absence de quantification d'une substance (<LQ) bien présente dans le dopage. L'inverse a été également constaté mais dans une moindre mesure.

### Exploitation statistique

Pour les séries de dopage C1 et C3, le critère d'homogénéité est respecté à plus de 90%.

Ces niveaux de concentrations étant les plus faibles des séries de dopage, il a été considéré que les autres niveaux (C2, C4 et C5) présentaient un risque moindre d'hétérogénéité et n'ont pas fait l'objet du test.

Les résultats globaux montrent une bonne stabilité d'une majorité des substances à j0, avec cependant une instabilité qui commence à apparaître à j+24. Elle se traduit le plus souvent par une diminution des concentrations mesurées et s'étend à près de 30 % des substances à j+40. Les instabilités observées ne portent pas systématiquement sur les mêmes substances.

Les z-score ont été calculés à titre indicatif et ne pourraient être considérés comme représentatif de l'état de l'art en matière d'analyse des pesticides.

Compte-tenu du faible nombre de laboratoire participant et de la dispersion très importante des résultats de mesures, les valeurs d'incertitude de mesures sont de fait très élevées pour une majorité de substances, toutes matrices et concentrations confondues.

Un examen attentif des jeux de données a néanmoins permis de dégager les z-scores supérieurs à 2 ou 3 qui pointent les substances et les laboratoires pour lesquels les résultats sont effectivement très éloignés de la moyenne robuste, lorsque celle-ci est calculée sur la base de données relativement cohérentes des autres laboratoires. Ces z-scores sont peu nombreux et se limitent à quelques substances.

### Traitement additionnel

Devant cet état de fait, un traitement additionnel a été engagé avec l'objectif de caractériser les résultats des mesures en calculant le biais de chaque participant, soit l'écart entre la moyenne de chaque laboratoire et la valeur cible attendue.

L'exploitation des graphiques a été effectuée sur la base d'une tolérance de 30 et 50 %. Il serait en effet souhaitable que les laboratoires d'analyse restent dans une limite de 30% d'écart par rapport à la valeur cible attendue. Contrairement aux résultats du traitement statistique, le calcul des biais permet de constater que quelques laboratoires se détachent des autres par leurs faibles valeurs de biais.

Au global, les dopages contenant les 27 substances suspectées d'interférences entre elles ne semblent pas amener de difficultés particulières, si ce n'est à faible niveau de concentration. L'introduction d'une forte quantité de folpel ne semble pas avoir généré de problème particulier.

Dès lors, il semble que la dispersion des résultats soit essentiellement liée au traitement analytique adopté pour la quantification des substances dopées dans les échantillons.

L'ensemble de ces résultats permet de mettre en évidence l'état de l'art au niveau du traitement analytique des échantillons de pesticides dans l'air ambiant. Il en ressort une certaine disparité dans la fiabilité des résultats d'analyse qui conduit à un risque élevé d'« effet laboratoire » ou de distorsion lors de la communication des résultats selon le laboratoire en charge des échantillons. On notera toutefois que certains laboratoires se détachent des autres par leurs meilleurs résultats. Il appartient aux autres laboratoires de tirer les enseignements de cet exercice et d'améliorer leurs pratiques. On rappellera que les techniques employées pour les échantillons d'air ambiant sont identiques à celles de l'analyse dans l'eau ou dans les aliments.

La problématique des pesticides dans l'air ambiant ne faisant que se développer, nul doute que les laboratoires sous-traitants soient plus nombreux dans un avenir proche, ce qui permettrait de renouveler ce type d'exercice avec un nombre de participant supérieur à 10 afin de s'affranchir du critère de représentativité statistique.

## 10. LISTE DES ANNEXES

---

| <b>Annexes</b>  | <b>titres</b>                                           |
|-----------------|---------------------------------------------------------|
| <b>Annexe 1</b> | Descriptif des échantillons et des analyses à effectuer |
| <b>Annexe 2</b> | Informations méthodologiques                            |
| <b>Annexe 3</b> | Recensement des anomalies analytiques                   |
| <b>Annexe 4</b> | Traitement statistique                                  |
| <b>Annexe 5</b> | Exemples de résultats dispersés                         |
| <b>Annexe 6</b> | Z score et données statistiques                         |
| <b>Annexe 7</b> | Exemples de résultats cohérents                         |
| <b>Annexe 8</b> | Biais relatifs                                          |



## **ANNEXE 1**

---

### **DESCRIPTIF DES ÉCHANTILLONS ET DES ANALYSES À EFFECTUER**

| Référence | Matrice                                       | Conditionnement       | Commentaires                                                   |
|-----------|-----------------------------------------------|-----------------------|----------------------------------------------------------------|
| M1C0      | Mousse PUF 75 mm propre                       | 1 sachet              | blanc                                                          |
| M1C1      | Mousse PUF 75 mm propre                       | 2 sachets             | 100 à 500 ng/substance déposés sur la matrice                  |
| M1C2      | Mousse PUF 75 mm propre                       | 1 sachet              | 500 à 1000 ng/substance déposés sur la matrice                 |
| M1C3      | Mousse PUF 75 mm propre                       | 2 sachets             | 100 à 500 ng/substance déposés sur la matrice                  |
| M1C4      | Mousse PUF 75 mm propre                       | 1 sachet              | 500 à 1000 ng/substance déposés sur la matrice                 |
| M1C5      | Mousse PUF 75 mm propre                       | 1 sachet              | 500 à 1000 ng/substance déposés + 1 interférent sur la matrice |
| M2C0      | Mousse PUF 75 mm polluée                      | 1 sachet              | blanc                                                          |
| M2C1      | Mousse PUF 75 mm polluée                      | 2 sachets             | 100 à 500 ng/substance déposés sur la matrice                  |
| M2C2      | Mousse PUF 75 mm polluée                      | 1 sachet              | 500 à 1000 ng/substance déposés sur la matrice                 |
| M2C3      | Mousse PUF 75 mm polluée                      | 2 sachets             | 100 à 500 ng/substance déposés sur la matrice                  |
| M2C4      | Mousse PUF 75 mm polluée                      | 1 sachet              | 500 à 1000 ng/substance déposés sur la matrice                 |
| M2C5      | Mousse PUF 75 mm polluée                      | 1 sachet              | 500 à 1000 ng/substance déposés + 1 interférent sur la matrice |
| M3C0      | 2 mousses PUF 25mm + 20 g résine XAD2 propres | 1 sachet + 1 flacon   | blancs                                                         |
| M3C1      | 2 mousses PUF 25mm + 20 g résine XAD2 propres | 2 sachets + 2 flacons | 100 à 500 ng/substance déposés sur la résine                   |
| M3C2      | 2 mousses PUF 25mm + 20 g résine XAD2 propres | 1 sachet + 1 flacon   | 500 à 1000 ng/substance déposés sur la résine                  |
| M3C3      | 2 mousses PUF 25mm + 20 g résine XAD2 propres | 2 sachets + 2 flacons | 100 à 500 ng/substance déposés sur la résine                   |
| M3C4      | 2 mousses PUF 25mm + 20 g résine XAD2 propres | 1 sachet + 1 flacon   | 500 à 1000 ng/substance déposés sur la résine                  |
| M3C5      | 2 mousses PUF 25mm + 20 g résine XAD2 propres | 1 sachet + 1 flacon   | 500 à 1000 ng/substance déposés + 1 interférent sur la résine  |

| Référence | Matrice                                       | Conditionnement     | Commentaires               |
|-----------|-----------------------------------------------|---------------------|----------------------------|
| M1C0      | Mousse PUF 75 mm propre                       | 1 sachet            | 1 extraction et 4 analyses |
| M1C1A     | Mousse PUF 75 mm propre                       | 1 sachet            | 1 extraction et 2 analyses |
| M1C1B     | Mousse PUF 75 mm propre                       | 1 sachet            | 1 extraction et 2 analyses |
| M1C2      | Mousse PUF 75 mm propre                       | 1 sachet            | 1 extraction et 4 analyses |
| M1C3A     | Mousse PUF 75 mm propre                       | 1 sachet            | 1 extraction et 2 analyses |
| M1C3B     | Mousse PUF 75 mm propre                       | 1 sachet            | 1 extraction et 2 analyses |
| M1C4      | Mousse PUF 75 mm propre                       | 1 sachet            | 1 extraction et 4 analyses |
| M1C5      | Mousse PUF 75 mm propre                       | 1 sachet            | 1 extraction et 4 analyses |
| M2C0      | Mousse PUF 75 mm polluée                      | 1 sachet            | 1 extraction et 4 analyses |
| M2C1A     | Mousse PUF 75 mm polluée                      | 1 sachet            | 1 extraction et 2 analyses |
| M2C1B     | Mousse PUF 75 mm polluée                      | 1 sachet            | 1 extraction et 2 analyses |
| M2C2      | Mousse PUF 75 mm polluée                      | 1 sachet            | 1 extraction et 4 analyses |
| M2C3A     | Mousse PUF 75 mm polluée                      | 1 sachet            | 1 extraction et 2 analyses |
| M2C3B     | Mousse PUF 75 mm polluée                      | 1 sachet            | 1 extraction et 2 analyses |
| M2C4      | Mousse PUF 75 mm polluée                      | 1 sachet            | 1 extraction et 4 analyses |
| M2C5      | Mousse PUF 75 mm polluée                      | 1 sachet            | 1 extraction et 4 analyses |
| M3C0      | 2 mousses PUF 25mm + 20 g résine XAD2 propres | 1 sachet + 1 flacon | 1 extraction et 4 analyses |
| M3C1A     | 2 mousses PUF 25mm + 20 g résine XAD2 propres | 1 sachet + 1 flacon | 1 extraction et 2 analyses |
| M3C1B     | 2 mousses PUF 25mm + 20 g résine XAD2 propres | 1 sachet + 1 flacon | 1 extraction et 2 analyses |
| M3C2      | 2 mousses PUF 25mm + 20 g résine XAD2 propres | 1 sachet + 1 flacon | 1 extraction et 4 analyses |
| M3C3A     | 2 mousses PUF 25mm + 20 g résine XAD2 propres | 1 sachet + 1 flacon | 1 extraction et 2 analyses |
| M3C3B     | 2 mousses PUF 25mm + 20 g résine XAD2 propres | 1 sachet + 1 flacon | 1 extraction et 2 analyses |
| M3C4      | 2 mousses PUF 25mm + 20 g résine XAD2 propres | 1 sachet + 1 flacon | 1 extraction et 4 analyses |
| M3C5      | 2 mousses PUF 25mm + 20 g résine XAD2 propres | 1 sachet + 1 flacon | 1 extraction et 4 analyses |

## ANNEXE 2

---

### INFORMATIONS MÉTHODOLOGIQUES

| Substance          | Numéro labo | LQ         | Rendement d'extraction (en %) | CVR (en %) | Technique d'analyse          |
|--------------------|-------------|------------|-------------------------------|------------|------------------------------|
| Acetochlor         | 15213       |            |                               |            |                              |
|                    | 15217       | 55 (210)   |                               |            |                              |
|                    | 15218       | 20         | 101                           | 3          | GC-MS                        |
|                    | 15256       |            |                               |            |                              |
|                    | 15261       |            |                               |            |                              |
|                    | 15266       | 25         | 74                            | 11         | LC-MSMS                      |
|                    | 15296       | 10         | 101                           | 18         | GC-MS/MS, étalonnage interne |
| Chlorotalonil      | 15213       | 5          |                               |            |                              |
|                    | 15217       | 55 (210)   |                               |            |                              |
|                    | 15218       | 20         | 120                           | 1          | GC-MS                        |
|                    | 15256       |            |                               |            |                              |
|                    | 15261       |            |                               |            |                              |
|                    | 15266       | 50         | 85                            | 30         | GC-MS/MS                     |
|                    | 15296       | 20         | 68                            | 23         | GC-MS/MS, étalonnage interne |
| Chlorpyrifos-Ethyl | 15213       | 5          |                               |            |                              |
|                    | 15217       | 110 (425)  |                               |            |                              |
|                    | 15218       | 20         | 106                           | 3          | GC-MS                        |
|                    | 15256       | (7,5)      |                               |            | GC-MS/MS                     |
|                    | 15261       |            |                               |            |                              |
|                    | 15266       | 25         | 79                            | 13         | GC-MS/MS                     |
|                    | 15296       | 10         | 104                           | 14         | GC-MS/MS, étalonnage interne |
| Cymoxanil          | 15213       | 10         |                               |            |                              |
|                    | 15217       | 20 (40)    |                               |            |                              |
|                    | 15218       | 20         | 120                           | 5          | LC-MSMS                      |
|                    | 15256       |            |                               |            |                              |
|                    | 15261       |            |                               |            |                              |
|                    | 15266       | 25         | 180                           | 75         | LC-MSMS                      |
|                    | 15296       | 10         | 81                            | 19         | LC-MS/MS, étalonnage externe |
| Cyproconazole      | 15213       | 10         |                               |            |                              |
|                    | 15217       | 550 (2130) |                               |            |                              |
|                    | 15218       | 20         | 110                           | 5          | LC-MSMS                      |
|                    | 15256       |            |                               |            |                              |
|                    | 15261       |            |                               |            |                              |
|                    | 15266       | 25         | 94                            | 11         | LC-MSMS                      |
|                    | 15296       | 10         | 104                           | 16         | LC-MS/MS, étalonnage externe |
| Cyprodinil         | 15213       | 10         |                               |            |                              |
|                    | 15217       | 20 (40)    |                               |            |                              |
|                    | 15218       | 20         | 105                           | 3          | GC-MS                        |
|                    | 15256       | 36         |                               |            | GC-MS/MS                     |
|                    | 15261       |            |                               |            |                              |
|                    | 15266       | 25         | 78                            | 5          | LC-MSMS                      |
|                    | 15296       | 10         | 107                           | 19         | LC-MS/MS, étalonnage externe |
| Dichlobenil        | 15213       | 5          |                               |            |                              |
|                    | 15217       | 55 (210)   |                               |            |                              |
|                    | 15218       | 20         | 108                           | 3          | GC-MS                        |
|                    | 15256       |            |                               |            |                              |
|                    | 15261       |            |                               |            |                              |
|                    | 15266       | 15         | 75                            | 9          | GC-MS/MS                     |
|                    | 15296       | 10         | 93                            | 10         | GC-MS/MS, étalonnage interne |
| Difénconazole      | 15213       | 10         |                               |            |                              |
|                    | 15217       | 20 (40)    |                               |            |                              |
|                    | 15218       | 20         | 100                           | 5          | LC-MSMS                      |
|                    | 15256       |            |                               |            | GC-MS/MS                     |
|                    | 15261       |            |                               |            |                              |
|                    | 15266       | 25         | 88                            | 9          | LC-MSMS                      |
|                    | 15296       | 10         | 100                           | 11         | LC-MS/MS, étalonnage externe |
| Diméthénamide      | 15213       | 10         |                               |            |                              |
|                    | 15217       | 55 (210)   |                               |            |                              |
|                    | 15218       | 20         | 104                           | 3          | GC-MS                        |
|                    | 15256       |            |                               |            |                              |
|                    | 15261       |            |                               |            |                              |
|                    | 15266       | 15         | 90                            | 13         | GC-MS/MS                     |
|                    | 15296       | 10         | 110                           | 17         | GC-MS/MS, étalonnage interne |

| Substance       | Numéro labo | LQ         | Rendement d'extraction (en %) | CVR (en %) | Technique d'analyse          |
|-----------------|-------------|------------|-------------------------------|------------|------------------------------|
| Dimetomorphe    | 15213       | 10         |                               |            |                              |
|                 | 15217       | 20 (40)    |                               |            |                              |
|                 | 15218       | 20         | 115                           | 5          | LC-MSMS                      |
|                 | 15256       |            |                               |            |                              |
|                 | 15261       |            |                               |            |                              |
|                 | 15266       | 25         | 69                            | 7          | LC-MSMS                      |
|                 | 15296       | 10         | 105                           | 11         | LC-MS/MS, étalonnage externe |
| Diphenylamine   | 15213       |            |                               |            |                              |
|                 | 15217       |            |                               |            |                              |
|                 | 15218       | 1000       | 60                            | 5          | LC-MSMS                      |
|                 | 15256       |            |                               |            |                              |
|                 | 15261       |            |                               |            |                              |
|                 | 15266       | 15         | 80                            | 18         | GC-MS/MS                     |
|                 | 15296       | 50         | 78                            | 19         | GC-MS/MS, étalonnage interne |
| Epoxiconazole   | 15213       | 10         |                               |            |                              |
|                 | 15217       | 550 (2130) |                               |            |                              |
|                 | 15218       | 20         | 115                           | 5          | LC-MSMS                      |
|                 | 15256       |            |                               |            |                              |
|                 | 15261       |            |                               |            |                              |
|                 | 15266       | 25         | 86                            | 7          | LC-MSMS                      |
|                 | 15296       | 10         | 105                           | 14         | LC-MS/MS, étalonnage externe |
| Ethoprophos     | 15213       | 10         |                               |            |                              |
|                 | 15217       | 110 (425)  |                               |            |                              |
|                 | 15218       | 20         | 98                            | 3          | GC-MS                        |
|                 | 15256       |            |                               |            |                              |
|                 | 15261       |            |                               |            |                              |
|                 | 15266       | 25         | 75                            | 9          | LC-MSMS                      |
|                 | 15296       | 10         | 121                           | 22         | GC-MS/MS, étalonnage interne |
| Fenpropidine    | 15213       | 10         |                               |            |                              |
|                 | 15217       | 550 (2130) |                               |            |                              |
|                 | 15218       | 20         | 115                           | 5          | LC-MSMS                      |
|                 | 15256       |            |                               |            |                              |
|                 | 15261       |            |                               |            |                              |
|                 | 15266       | 100        | 67                            | 33         | GC-MS/MS                     |
|                 | 15296       |            |                               |            |                              |
| Fenpropimorphe  | 15213       | 10         |                               |            |                              |
|                 | 15217       | 55 (210)   |                               |            |                              |
|                 | 15218       | 20         | 99                            | 5          | GC-MS                        |
|                 | 15256       | (1)        |                               |            | GC-MS/MS                     |
|                 | 15261       |            |                               |            |                              |
|                 | 15266       | 25         | 82                            | 32         | GC-MS/MS                     |
|                 | 15296       | 10         | 110                           | 20         | LC-MS/MS, étalonnage externe |
| Folpel          | 15213       | 5          |                               |            |                              |
|                 | 15217       |            |                               |            |                              |
|                 | 15218       | 100        | 91                            | 5          | GC-MS                        |
|                 | 15256       | (192)      |                               |            | GC-MS/MS                     |
|                 | 15261       |            |                               |            |                              |
|                 | 15266       | 100        | 115                           | 22         | GC-MS/MS                     |
|                 | 15296       |            |                               |            |                              |
| Kresoxim methyl | 15213       | 10         |                               |            |                              |
|                 | 15217       | 20 (40)    |                               |            |                              |
|                 | 15218       | 20         | 98                            | 3          | GC-MS                        |
|                 | 15256       | (2,5)      |                               |            | GC-MS/MS                     |
|                 | 15261       |            |                               |            |                              |
|                 | 15266       | 100        | 109                           | 44         | GC-MS/MS                     |
|                 | 15296       | 10         | 103                           | 13         | GC-MS/MS, étalonnage interne |
| Lindane (g-HCH) | 15213       | 5          |                               |            |                              |
|                 | 15217       | 55 (210)   |                               |            |                              |
|                 | 15218       | 20         | 106                           | 2          | GC-MS                        |
|                 | 15256       | (7,5)      |                               |            | GC-MS/MS                     |
|                 | 15261       |            |                               |            |                              |
|                 | 15266       | 15         | 88                            | 14         | GC-MS/MS                     |
|                 | 15296       | 10         | 97                            | 24         | GC-MS/MS, étalonnage interne |

| Substance        | Numéro labo | LQ         | Rendement d'extraction (en %) | CVR (en %) | Technique d'analyse          |
|------------------|-------------|------------|-------------------------------|------------|------------------------------|
| S-Metolachlore   | 15213       | 10         |                               |            |                              |
|                  | 15217       | 55 (210)   |                               |            |                              |
|                  | 15218       | 20         | 94                            | 3          | GC-MS                        |
|                  | 15256       | 20         |                               |            | GC-MS/MS                     |
|                  | 15261       |            |                               |            |                              |
|                  | 15266       | 15         | 86                            | 17         | GC-MS/MS                     |
|                  | 15296       | 10         | 128                           | 20         | LC-MS/MS, étalonnage externe |
| Oxadiazon        | 15213       | 5          |                               |            |                              |
|                  | 15217       | 55 (210)   |                               |            |                              |
|                  | 15218       | 20         | 104                           | 3          | GC-MS                        |
|                  | 15256       | (3)        |                               |            | GC-MS/MS                     |
|                  | 15261       |            |                               |            |                              |
|                  | 15266       | 15         | 96                            | 31         | GC-MS/MS                     |
|                  | 15296       | 10         | 105                           | 10         | LC-MS/MS, étalonnage externe |
| Pendimethaline   | 15213       |            |                               |            |                              |
|                  | 15217       | 110 (425)  |                               |            |                              |
|                  | 15218       | 20         | 109                           | 2          | GC-MS                        |
|                  | 15256       | (2)        |                               |            | GC-MS/MS                     |
|                  | 15261       |            |                               |            |                              |
|                  | 15266       | 60         | 90                            | 16         | GC-MS/MS                     |
|                  | 15296       | 10         | 105                           | 17         | LC-MS/MS, étalonnage externe |
| Procymidone      | 15213       | 5          |                               |            |                              |
|                  | 15217       | 110 (425)  |                               |            |                              |
|                  | 15218       | 20         | 95                            | 3          | GC-MS                        |
|                  | 15256       |            |                               |            |                              |
|                  | 15261       |            |                               |            |                              |
|                  | 15266       | 60         | 91                            | 31         | GC-MS/MS                     |
|                  | 15296       | 20         | 79                            | 21         | GC-MS/MS, étalonnage interne |
| Prosulfocarbe    | 15213       | 10         |                               |            |                              |
|                  | 15217       | 20 (40)    |                               |            |                              |
|                  | 15218       | 20         | 100                           | 5          | LC-MSMS                      |
|                  | 15256       | (3)        |                               |            | GC-MS/MS                     |
|                  | 15261       |            |                               |            |                              |
|                  | 15266       | 30         | 84                            | 20         | GC-MS/MS                     |
|                  | 15296       | 20         | 87                            | 21         | LC-MS/MS, étalonnage externe |
| Pyrimethanil     | 15213       | 10         |                               |            |                              |
|                  | 15217       | 20 (40)    |                               |            |                              |
|                  | 15218       | 100        | 115                           | 5          | LC-MSMS                      |
|                  | 15256       | (2)        |                               |            | GC-MS/MS                     |
|                  | 15261       |            |                               |            |                              |
|                  | 15266       | 50         | 84                            | 12         | GC-MS/MS                     |
|                  | 15296       | 10         | 119                           | 15         | GC-MS/MS, étalonnage interne |
| Spiroxamine      | 15213       | 10         |                               |            |                              |
|                  | 15217       | 55 (210)   |                               |            |                              |
|                  | 15218       | 20         | 120                           | 5          | LC-MSMS                      |
|                  | 15256       | (15)       |                               |            | GC-MS/MS                     |
|                  | 15261       |            |                               |            |                              |
|                  | 15266       | 30         | 43                            | 50         | GC-MS/MS                     |
|                  | 15296       | 50         | 53                            | 58         | LC-MS/MS, étalonnage externe |
| Tebuconazole     | 15213       | 10         |                               |            |                              |
|                  | 15217       | 550 (2130) |                               |            |                              |
|                  | 15218       | 20         | 120                           | 5          | LC-MSMS                      |
|                  | 15256       | (2)        |                               |            | GC-MS/MS                     |
|                  | 15261       |            |                               |            |                              |
|                  | 15266       | 25         | 89                            | 7          | LC-MSMS                      |
|                  | 15296       | 10         | 112                           | 16         | LC-MS/MS, étalonnage externe |
| Trifloxystrobine | 15213       | 10         |                               |            |                              |
|                  | 15217       | 20 (40)    |                               |            |                              |
|                  | 15218       | 20         | 110                           | 5          | LC-MSMS                      |
|                  | 15256       |            |                               |            |                              |
|                  | 15261       |            |                               |            |                              |
|                  | 15266       | 25         | 73                            | 13         | LC-MSMS                      |
|                  | 15296       | 20         | 85                            | 17         | LC-MS/MS, étalonnage externe |

## **ANNEXE 3**

---

### **RECENSEMENT DES ANOMALIES ANALYTIQUES**



| Substances          | Séries | Laboratoires |       |       |       |       |       |       |
|---------------------|--------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                     |        | 15213        | 15217 | 15218 | 15256 | 15261 | 15266 | 15296 |
| Acetochlore         | M1C1   |              |       |       |       | x     |       |       |
|                     | M1C3   |              |       |       |       | x     |       |       |
|                     | M2C1   |              |       |       |       | x     |       |       |
|                     | M2C3   |              |       |       |       | x     |       |       |
|                     | M3C1   |              |       |       |       | x     |       |       |
|                     | M3C3   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M1C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M1C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M2C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M2C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M3C2   |              |       |       |       |       |       | x     |
|                     | M3C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M1C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M2C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M3C5   |              |       |       |       |       |       |       |
| Chlorotalonil       | M1C1   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M1C3   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M2C1   |              |       |       |       | x     |       |       |
|                     | M2C3   |              | x     |       |       |       |       | x     |
|                     | M3C1   |              |       | x     |       | x     |       |       |
|                     | M3C3   | x            |       |       |       | x     |       |       |
|                     | M1C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M1C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M2C2   | x            |       | x     |       |       |       |       |
|                     | M2C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M3C2   | x            | x     |       |       | x     |       | x     |
|                     | M3C4   | x            |       | x     |       | x     |       |       |
|                     | M1C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M2C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M3C5   |              |       |       |       | x     |       |       |
| Chlorpyriphos-Ethyl | M1C1   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M1C3   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M2C1   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M2C3   | x            |       |       |       |       |       |       |
|                     | M3C1   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M3C3   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M1C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M1C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M2C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M2C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M3C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M3C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M1C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M2C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M3C5   |              |       |       |       |       |       |       |
| Cymoxanil           | M1C1   |              |       |       |       | x     |       |       |
|                     | M1C3   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M2C1   |              |       |       |       | x     |       |       |
|                     | M2C3   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M3C1   |              | x     |       |       | x     |       |       |
|                     | M3C3   |              | x     |       |       |       |       |       |
|                     | M1C2   |              |       |       |       | x     |       |       |
|                     | M1C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M2C2   |              |       |       |       | x     |       |       |
|                     | M2C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M3C2   |              |       |       |       | x     |       |       |
|                     | M3C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M1C5   |              |       |       |       | x     |       |       |
|                     | M2C5   |              |       |       |       | x     |       |       |
|                     | M3C5   |              |       |       |       | x     |       |       |
| Cyproconazole       | M1C1   |              | x     |       |       |       |       |       |
|                     | M1C3   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M2C1   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M2C3   |              |       |       |       | x     |       |       |
|                     | M3C1   | x            |       |       |       | x     |       |       |
|                     | M3C3   |              | x     |       |       |       |       |       |
|                     | M1C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M1C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M2C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M2C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M3C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M3C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M1C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M2C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M3C5   |              |       |       |       | x     |       |       |
| Cyprodinil          | M1C1   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M1C3   |              | x     |       |       |       |       |       |
|                     | M2C1   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M2C3   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M3C1   | x            |       |       |       | x     |       |       |
|                     | M3C3   | x            |       |       |       |       |       |       |
|                     | M1C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M1C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M2C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M2C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M3C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M3C4   |              |       |       |       | x     |       |       |
|                     | M1C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M2C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|                     | M3C5   |              |       |       |       |       |       |       |

| Substances    | Séries | Laboratoires |       |       |       |       |       |       |
|---------------|--------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|               |        | 15213        | 15217 | 15218 | 15256 | 15261 | 15266 | 15296 |
| Dichlobenil   | M1C1   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M1C3   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M2C1   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M2C3   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M3C1   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M3C3   |              | x     |       |       |       |       |       |
|               | M1C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M1C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M2C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M2C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M3C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M3C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M1C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M2C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M3C5   |              |       |       |       |       |       |       |
| Difénconazole | M1C1   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M1C3   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M2C1   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M2C3   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M3C1   | x            |       |       |       | x     |       |       |
|               | M3C3   |              | x     |       |       |       |       |       |
|               | M1C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M1C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M2C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M2C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M3C2   |              |       |       |       | x     |       |       |
|               | M3C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M1C5   |              |       |       |       | x     |       |       |
|               | M2C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M3C5   |              |       |       |       |       |       |       |
| Diméthénamide | M1C1   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M1C3   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M2C1   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M2C3   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M3C1   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M3C3   |              |       |       |       | x     |       |       |
|               | M1C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M1C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M2C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M2C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M3C2   |              |       |       |       | x     |       |       |
|               | M3C4   |              |       |       |       | x     |       |       |
|               | M1C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M2C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M3C5   |              |       |       |       |       |       |       |
| Dimétomorphe  | M1C1   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M1C3   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M2C1   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M2C3   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M3C1   |              |       |       |       | x     |       |       |
|               | M3C3   |              | x     |       |       |       |       |       |
|               | M1C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M1C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M2C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M2C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M3C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M3C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M1C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M2C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M3C5   |              |       |       |       |       |       |       |
| Diphénylamine | M1C1   |              |       | x     |       |       |       |       |
|               | M1C3   |              |       |       |       | x     |       |       |
|               | M2C1   |              |       | x     |       |       |       |       |
|               | M2C3   |              |       |       |       | x     |       |       |
|               | M3C1   |              |       | x     |       |       |       |       |
|               | M3C3   |              |       |       |       | x     |       | x     |
|               | M1C2   |              |       | x     |       |       |       |       |
|               | M1C4   |              |       |       |       | x     |       | x     |
|               | M2C2   |              |       | x     |       |       |       |       |
|               | M2C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M3C2   |              |       | x     |       |       |       | x     |
|               | M3C4   |              |       |       |       | x     |       |       |
|               | M1C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M2C5   |              |       | x     |       |       |       |       |
|               | M3C5   |              |       | x     |       |       |       |       |
| Époxiconazole | M1C1   |              | x     |       |       |       |       |       |
|               | M1C3   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M2C1   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M2C3   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M3C1   | x            |       |       |       | x     |       |       |
|               | M3C3   |              | x     |       |       |       |       |       |
|               | M1C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M1C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M2C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M2C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M3C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M3C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M1C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M2C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|               | M3C5   |              |       |       |       |       |       |       |

| Substances      | Séries | Laboratoires |       |       |       |       |       |       |
|-----------------|--------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                 |        | 15213        | 15217 | 15218 | 15256 | 15261 | 15266 | 15296 |
| Ethoprophos     | M1C1   |              |       |       |       | x     |       |       |
|                 | M1C3   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M2C1   |              |       |       |       | x     |       |       |
|                 | M2C3   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M3C1   |              |       |       |       | x     |       |       |
|                 | M3C3   |              | x     |       |       |       |       |       |
|                 | M1C2   |              |       |       |       | x     |       |       |
|                 | M1C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M2C2   |              |       |       |       | x     |       |       |
|                 | M2C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M3C2   |              |       |       |       | x     |       | x     |
|                 | M3C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M1C5   |              |       |       |       | x     |       |       |
|                 | M2C5   |              |       |       |       | x     |       |       |
|                 | M3C5   |              |       |       |       | x     |       |       |
| Fenpropidine    | M1C1   | x            | x     |       |       |       |       |       |
|                 | M1C3   |              |       |       |       | x     |       |       |
|                 | M2C1   |              | x     |       |       |       |       |       |
|                 | M2C3   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M3C1   |              | x     |       |       | x     |       |       |
|                 | M3C3   |              | x     |       |       | x     |       |       |
|                 | M1C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M1C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M2C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M2C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M3C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M3C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M1C5   |              | x     |       |       |       |       |       |
|                 | M2C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M3C5   |              |       |       |       |       |       |       |
| Fenpropimorphe  | M1C1   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M1C3   |              |       |       |       | x     |       |       |
|                 | M2C1   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M2C3   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M3C1   |              |       |       |       | x     |       |       |
|                 | M3C3   |              |       |       |       | x     |       |       |
|                 | M1C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M1C4   |              |       |       |       | x     |       |       |
|                 | M2C1   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M2C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M3C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M3C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M1C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M2C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M3C5   |              |       |       |       |       |       |       |
| Folpel          | M1C1   |              |       |       |       | x     |       |       |
|                 | M1C3   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M2C1   | x            |       |       |       | x     |       |       |
|                 | M2C3   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M3C1   | x            |       |       |       | x     |       |       |
|                 | M3C3   |              |       | x     |       |       |       |       |
|                 | M1C2   |              |       |       |       | x     |       |       |
|                 | M1C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M2C2   |              |       |       |       | x     |       |       |
|                 | M2C4   | x            |       | x     |       |       |       |       |
|                 | M3C2   |              |       |       |       | x     |       |       |
|                 | M3C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M1C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M2C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M3C5   |              |       |       |       |       |       |       |
| Kresoxim methyl | M1C1   | x            |       |       |       |       |       |       |
|                 | M1C3   |              | x     |       |       |       |       |       |
|                 | M2C1   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M2C3   | x            |       |       |       | x     |       |       |
|                 | M3C1   | x            | x     |       |       |       |       |       |
|                 | M3C3   | x            |       |       |       |       |       |       |
|                 | M1C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M1C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M2C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M2C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M3C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M3C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M1C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M2C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M3C5   |              |       |       |       |       |       |       |
| Lindane (g-HCH) | M1C1   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M1C3   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M2C1   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M2C3   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M3C1   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M3C3   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M1C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M1C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M2C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M2C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M3C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M3C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M1C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M2C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M3C5   |              |       |       |       |       |       |       |

| Substances     | Séries | Laboratoires |       |       |       |       |       |       |
|----------------|--------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                |        | 15213        | 15217 | 15218 | 15256 | 15261 | 15266 | 15296 |
| S-Metolachlore | M1C1   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M1C3   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M2C1   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M2C3   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M3C1   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M3C3   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M1C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M1C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M2C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M2C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M3C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M3C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M1C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M2C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M3C5   |              |       |       |       |       |       |       |
| Oxadiazon      | M1C1   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M1C3   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M2C1   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M2C3   | x            |       |       |       |       |       |       |
|                | M3C1   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M3C3   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M1C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M1C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M2C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M2C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M3C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M3C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M1C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M2C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M3C5   |              |       |       |       |       |       |       |
| Pendimethaline | M1C1   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M1C3   |              | x     |       |       |       |       |       |
|                | M2C1   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M2C3   |              |       |       |       | x     |       |       |
|                | M3C1   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M3C3   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M1C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M1C4   |              |       |       |       | x     |       |       |
|                | M2C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M2C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M3C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M3C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M1C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M2C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M3C5   |              |       |       |       |       |       |       |
| Procymidone    | M1C1   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M1C3   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M2C1   |              |       |       |       | x     |       |       |
|                | M2C3   |              | x     |       |       | x     |       |       |
|                | M3C1   | x            |       |       |       |       |       |       |
|                | M3C3   |              | x     |       |       |       |       |       |
|                | M1C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M1C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M2C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M2C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M3C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M3C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M1C5   |              | x     |       |       | x     |       |       |
|                | M2C5   | x            | x     |       |       | x     |       |       |
|                | M3C5   |              |       |       |       | x     |       |       |
| Prosulfocarbe  | M1C1   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M1C3   |              | x     |       |       | x     |       |       |
|                | M2C1   |              |       |       |       | x     |       |       |
|                | M2C3   |              | x     |       |       |       |       |       |
|                | M3C1   | x            |       |       |       | x     |       |       |
|                | M3C3   | x            |       |       |       | x     |       |       |
|                | M1C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M1C4   |              |       |       |       | x     |       |       |
|                | M2C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M2C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M3C2   |              |       |       |       |       |       | x     |
|                | M3C4   |              |       |       |       | x     |       |       |
|                | M1C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M2C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M3C5   |              |       |       |       |       |       |       |
| Pyrimethanil   | M1C1   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M1C3   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M2C1   |              |       | x     |       |       |       |       |
|                | M2C3   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M3C1   | x            |       |       |       | x     |       |       |
|                | M3C3   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M1C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M1C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M2C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M2C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M3C2   |              |       |       |       | x     |       |       |
|                | M3C4   |              |       |       |       | x     |       |       |
|                | M1C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M2C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|                | M3C5   |              |       |       |       | x     |       |       |

| Substances      | Séries | Laboratoires |       |       |       |       |       |       |
|-----------------|--------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                 |        | 15213        | 15217 | 15218 | 15256 | 15261 | 15266 | 15296 |
| Spiroxamine     | M1C1   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M1C3   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M2C1   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M2C3   |              | x     |       |       |       |       |       |
|                 | M3C1   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M3C3   |              | x     |       |       |       |       |       |
|                 | M1C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M1C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M2C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M2C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M3C2   |              |       |       |       | x     |       |       |
|                 | M3C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M1C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M2C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M3C5   |              |       | x     |       |       |       |       |
| Tebuconazole    | M1C1   |              |       | x     |       |       |       |       |
|                 | M1C3   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M2C1   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M2C3   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M3C1   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M3C3   |              | x     |       |       |       |       |       |
|                 | M1C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M1C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M2C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M2C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M3C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M3C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M1C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M2C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M3C5   |              |       |       |       |       |       |       |
| Trifloxystrobin | M1C1   | x            |       |       |       |       |       |       |
|                 | M1C3   |              |       |       |       | x     |       |       |
|                 | M2C1   |              | x     |       |       |       |       |       |
|                 | M2C3   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M3C1   | x            |       |       |       | x     |       |       |
|                 | M3C3   |              | x     |       |       | x     |       |       |
|                 | M1C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M1C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M2C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M2C4   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M3C2   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M3C4   |              |       |       |       | x     |       |       |
|                 | M1C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M2C5   |              |       |       |       |       |       |       |
|                 | M3C5   |              |       |       |       |       |       |       |

## ANNEXE 4

---

### TRAITEMENT STATISTIQUE

## Test de Cochran

Il permet de détecter les valeurs aberrantes en terme de dispersion (écart-type). A partir des écart-types  $S_i$  (classés par ordre croissant) des résultats de l'ensemble des laboratoires pour un même composé, la statistique C du test est calculée pour le

laboratoire présentant l'écart-type le plus élevé :

$$C = \frac{S_{\max}^2}{\sum_{i=1}^n S_i^2}$$

La valeur de C est ensuite comparée aux valeurs du test de Cochran tabulées dans la norme NF ISO 5725-2 :

- Si  $C \leq$  valeur théorique à 5%, le laboratoire est considéré à la vue de ses résultats comme correct pour le paramètre étudié.
- Si  $C >$  valeur théorique à 5% et si  $C \leq$  valeur théorique à 1%, le laboratoire est considéré comme douteux et est isolé.
- Si  $C >$  valeur théorique à 1%, le laboratoire est considéré comme aberrant et est exclu.

Ce test est réalisé de manière itérative jusqu'à ce qu'aucun aberrant ou douteux ne soit plus détecté. Ainsi, à chaque nouvelle itération, la population est réduite d'un participant. L'écart-type S de la population est ensuite construit après élimination des douteux et aberrants, et traduit la variabilité intra-laboratoire.

## Test de Grubbs

Ce test permet de détecter les valeurs aberrantes en terme de moyenne. A partir des moyennes  $X_i$  de la population, classées par ordre croissant, la statistique de Grubbs est calculée pour la plus petite et la plus grande des moyennes ( $X_{\min}$  et  $X_{\max}$ ) :

$$G = \frac{X_{i \max} - \bar{X}}{S}$$

avec  $\bar{X}$  = moyenne des  $X_i$  et S = écart-type sur la population des  $X_i$

La valeur G est ensuite comparée aux valeurs données dans les tables :

- Si  $G \leq$  valeur théorique à 5%, le laboratoire est considéré comme correct pour le paramètre étudié.
- Si  $G >$  valeur théorique à 5% et si  $C \leq$  valeur théorique à 1%, le laboratoire est considéré comme douteux et est isolé.
- Si  $G >$  valeur théorique à 1%, le laboratoire est considéré comme aberrant et est exclu.

Les valeurs dont on teste le caractère aberrant par le test de Cochran ne sont pas incluses dans ce test. On le réalise de façon itérative, alternativement à l'extrémité haute et à l'extrémité basse de la population, jusqu'à ce qu'aucun aberrant ou douteux ne soit détecté. La moyenne M de la population est construite après élimination des résultats d'analyse douteux et aberrants.

## Principe de l'analyse robuste des essais

L'analyse robuste des données est effectuée selon la norme NF ISO 5725-5 qui permet, par rapport à l'analyse de base (NF-ISO 5725-2), de calculer la valeur assignée et autres paramètres statistiques à partir de la totalité des données y compris celles qui pourraient être jugées comme suspectes par un dire d'expert ou par un test de valeur aberrante : le traitement des données appliqué minimise le poids des valeurs suspectes c'est à dire des valeurs « extrêmes », pour que ces dernières n'impactent pas de façon significative la valeur de cette valeur assignée.

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

## Détermination de la valeur assignée

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

La valeur assignée est prise égale à la moyenne robuste des résultats fournis par les participants de l'essai d'intercomparaison (cf annexe C de la norme NF ISO 13528).

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

La moyenne robuste est calculée en appliquant l'algorithme A. Les itérations sont répétées jusqu'à ce que la convergence soit assurée c'est à dire que la 3<sup>ème</sup> décimale arrondie de la moyenne robuste et de l'écart-type robuste ne change plus.

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

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

$$x^* = \text{médiane de } \bar{x}_i$$

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

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

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

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

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

La nouvelle valeur de moyenne robuste est égale à :



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

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

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

## Le Z score

Le Z score est le critère d'évaluation de la performance d'un candidat le plus souvent utilisé. Il est défini au niveau international comme la mesure standardisée du biais de laboratoire.

Il peut être exprimé pour chaque participant et chaque composé à partir de la formule

suivante :  $z_i = \frac{\bar{x}_i - x^*}{\sigma}$

où  $\sigma$  est l'estimation de l'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude,

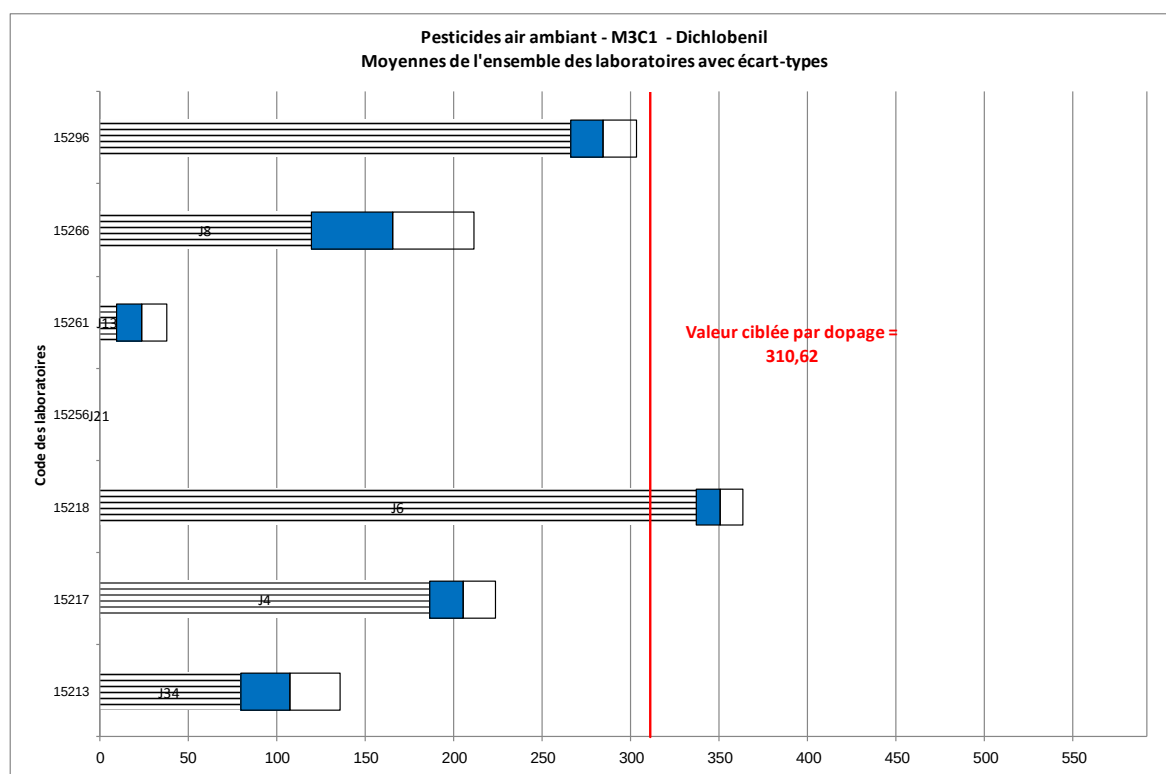
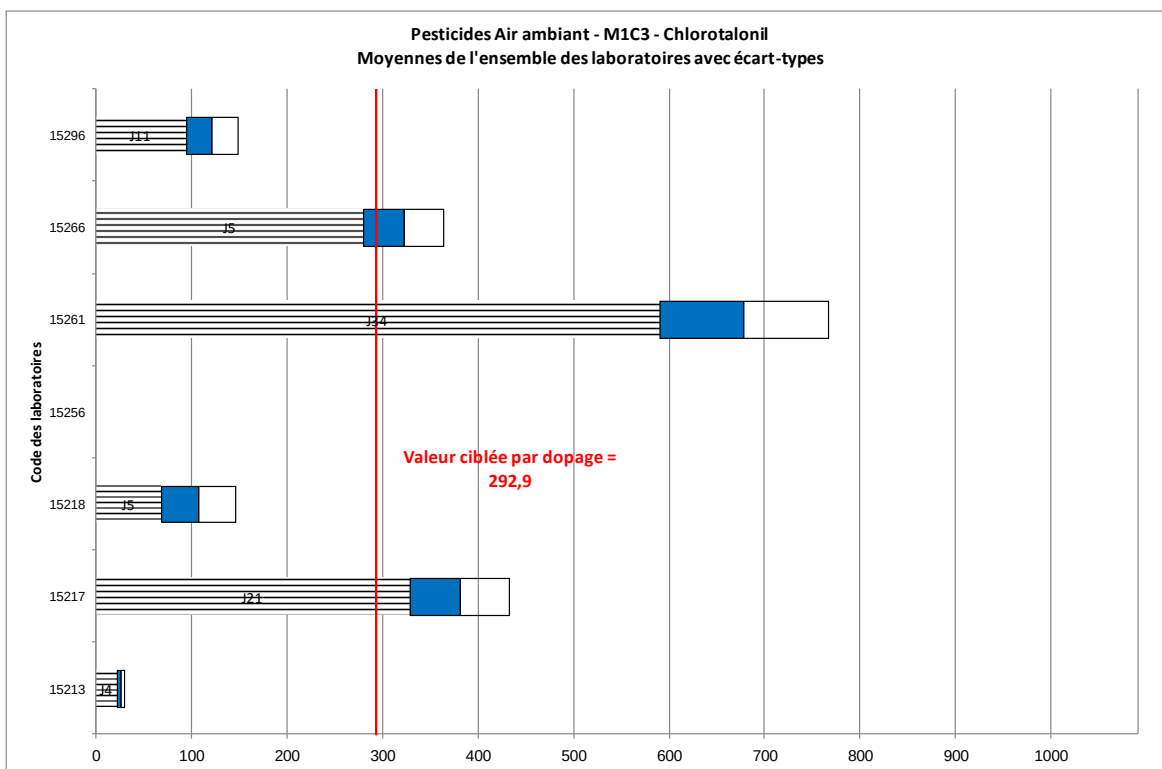
$\bar{x}_i$  est la concentration moyenne mesurée par le laboratoire i,

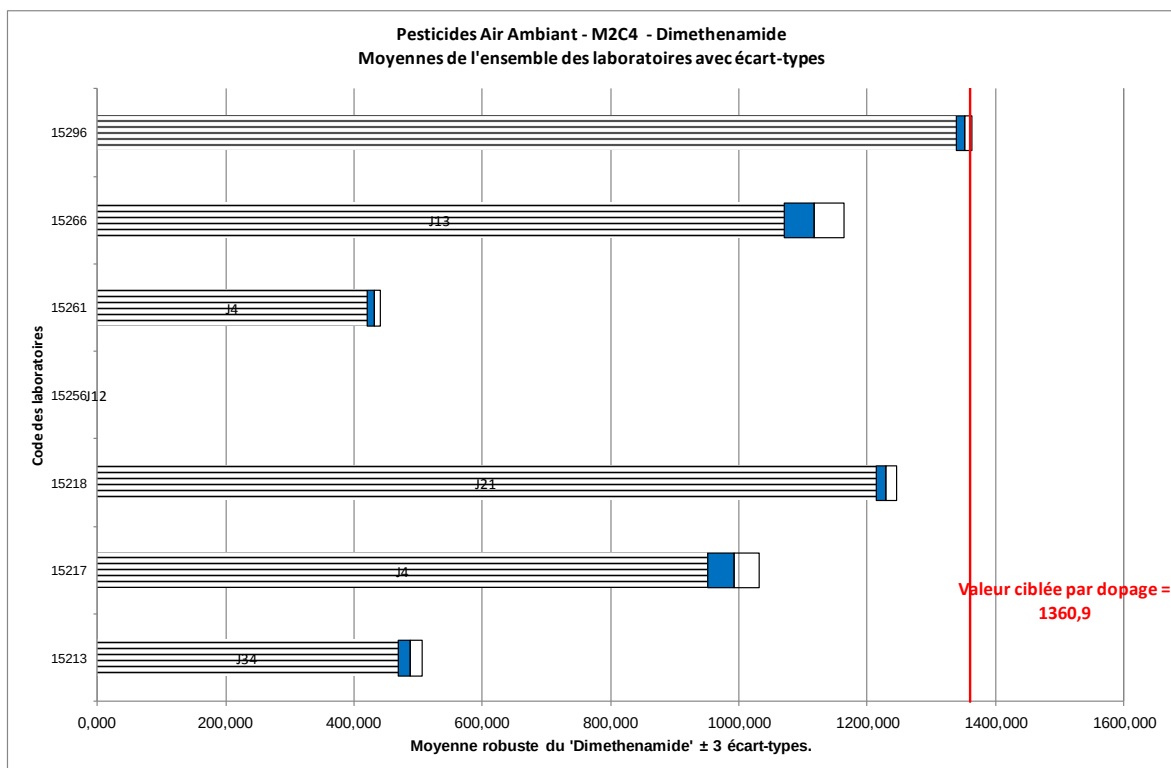
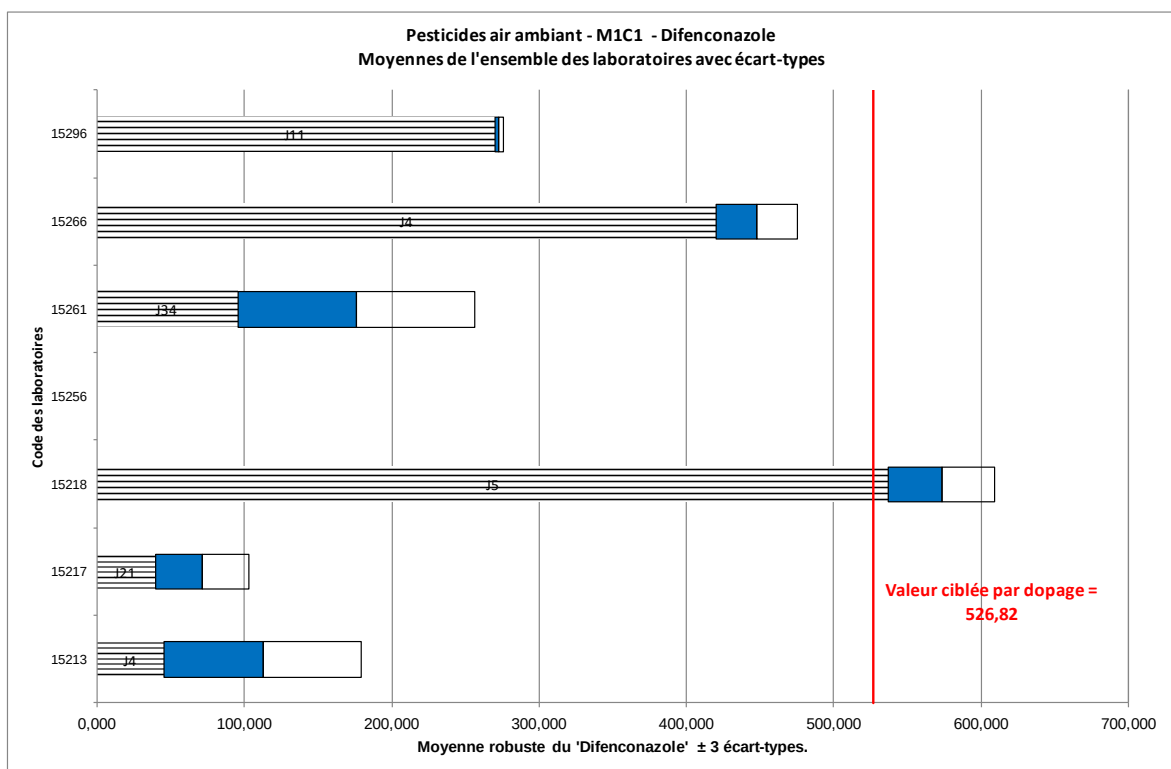
$x^*$  correspond à la valeur assignée considérée.

## **ANNEXE 5**

---

### **EXEMPLES DE RÉSULTATS DISPERSÉS**





## ANNEXE 6

---

### Z SCORES ET DONNÉES STATISTIQUES

## Approche Robuste : Pesticides air ambiant - M1C1

| Substances ou Paramètres<br>(unité en ng ) | Valeur ciblée<br>par dopage | Moyenne<br>robuste $x^*$ | Ecart-type<br>robuste $s^*$ | Ecart-type pour<br>l'évaluation de<br>l'aptitude $\hat{\sigma}$ | Incertitude<br>type $u_{x^*}$<br>de la valeur<br>assignée | Nombre de<br>laboratoires<br>ayant mesures<br>exclues | Ecart-type<br>interlaboratoire<br>$S_L$ | Ecart-type<br>de<br>reproductibilité<br>$S_R$ | Ecart type de<br>répétabilité<br>$S_r$ | $IC_R$ relatif (%) | $IC_r$ relatif (%) | $S_s$ |
|--------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------|--------------------|-------|
| Acetochlor                                 | 128,4                       | 93,511                   | 26,531                      | 29,786                                                          | 13,539                                                    | 1                                                     | 26,273                                  | 27,200                                        | 7,037                                  | 74,77%             | 19,35%             |       |
| Chlorotalonil                              | 292,9                       | 180,304                  | 138,431                     | 155,415                                                         | 70,643                                                    | 1                                                     | 136,775                                 | 143,285                                       | 42,696                                 | 204,28%            | 60,87%             |       |
| Chlorpyrifos_Ethyl                         | 448,6                       | 450,054                  | 229,801                     | 257,993                                                         | 117,270                                                   | 1                                                     | 229,044                                 | 232,057                                       | 37,270                                 | 132,54%            | 21,29%             |       |
| Cymoxanil                                  | 146,85                      | 217,244                  | 229,229                     | 270,318                                                         | 143,268                                                   | 3                                                     | 229,076                                 | 229,686                                       | 16,731                                 | 336,47%            | 24,51%             |       |
| Cyproconazole                              | 145,66                      | 128,038                  | 32,665                      | 37,423                                                          | 18,260                                                    | 2                                                     | 29,677                                  | 40,322                                        | 27,297                                 | 87,44%             | 59,19%             |       |
| Cyprodinil                                 | 134,86                      | 92,867                   | 58,933                      | 66,163                                                          | 30,074                                                    | 1                                                     | 58,455                                  | 60,342                                        | 14,972                                 | 167,03%            | 41,44%             |       |
| Dichlobenil                                | 310,62                      | 210,075                  | 82,273                      | 92,367                                                          | 41,985                                                    | 1                                                     | 80,551                                  | 87,236                                        | 33,489                                 | 106,75%            | 40,98%             |       |
| Difencconazole                             | 526,82                      | 275,064                  | 224,995                     | 252,598                                                         | 114,817                                                   | 1                                                     | 223,424                                 | 229,645                                       | 53,092                                 | 214,61%            | 49,62%             |       |
| Dimethenamide                              | 453,63                      | 451,370                  | 272,850                     | 306,324                                                         | 139,238                                                   | 1                                                     | 271,339                                 | 277,335                                       | 57,354                                 | 157,94%            | 32,66%             |       |
| Dimetomorphe                               | 589,44                      | 328,693                  | 241,337                     | 270,945                                                         | 123,157                                                   | 1                                                     | 239,550                                 | 246,619                                       | 58,624                                 | 192,87%            | 45,85%             |       |
| Diphenylamine                              | 284,71                      | 159,213                  | 44,390                      | 54,743                                                          | 32,036                                                    | 4                                                     | 43,046                                  | 48,198                                        | 21,682                                 | 130,25%            | 58,60%             |       |
| Epoxiconazole                              | 135,13                      | 105,220                  | 51,423                      | 58,912                                                          | 28,746                                                    | 2                                                     | 50,252                                  | 54,785                                        | 21,820                                 | 144,56%            | 57,58%             |       |
| Ethoprophos                                | 273,19                      | 231,045                  | 122,145                     | 139,935                                                         | 68,281                                                    | 2                                                     | 121,133                                 | 125,132                                       | 31,380                                 | 150,37%            | 37,71%             |       |
| Fenpropidine                               | 128,2                       | 82,814                   | 44,051                      | 51,947                                                          | 27,532                                                    | 3                                                     | 43,341                                  | 45,729                                        | 14,582                                 | 175,73%            | 56,04%             |       |
| Fenpropimorphe                             | 220,95                      | 197,410                  | 143,213                     | 160,783                                                         | 73,083                                                    | 1                                                     | 141,381                                 | 148,574                                       | 45,670                                 | 193,47%            | 59,47%             |       |
| Folpel                                     | 252,24                      | 193,150                  | 137,507                     | 169,576                                                         | 99,237                                                    | 4                                                     | 134,508                                 | 146,134                                       | 57,120                                 | 325,53%            | 127,24%            |       |
| Kresoxim_methyl                            | 97,2                        | 75,323                   | 59,231                      | 67,857                                                          | 33,111                                                    | 2                                                     | 58,788                                  | 60,538                                        | 14,451                                 | 223,15%            | 53,27%             |       |
| Lindane_g_HCH                              | 451,59                      | 357,848                  | 141,276                     | 158,608                                                         | 72,095                                                    | 1                                                     | 140,103                                 | 144,085                                       | 33,643                                 | 103,50%            | 24,17%             |       |
| Oxadiazon                                  | 151,1                       | 142,258                  | 37,467                      | 42,063                                                          | 19,120                                                    | 1                                                     | 35,291                                  | 42,286                                        | 23,295                                 | 76,41%             | 42,09%             |       |
| Pendimethaline                             | 281,58                      | 257,414                  | 138,175                     | 155,127                                                         | 70,512                                                    | 1                                                     | 134,170                                 | 147,449                                       | 61,151                                 | 147,25%            | 61,07%             |       |
| Procymidone                                | 133,36                      | 139,867                  | 110,600                     | 124,169                                                         | 56,440                                                    | 1                                                     | 109,664                                 | 112,842                                       | 26,592                                 | 207,39%            | 48,87%             |       |
| Prosulfocarbe                              | 328,6                       | 211,390                  | 186,646                     | 209,544                                                         | 95,247                                                    | 1                                                     | 186,036                                 | 188,461                                       | 30,134                                 | 229,18%            | 36,64%             |       |
| Pyrimethanil                               | 292,2                       | 167,284                  | 134,075                     | 150,524                                                         | 68,420                                                    | 1                                                     | 133,670                                 | 135,285                                       | 20,840                                 | 207,89%            | 32,02%             |       |
| S_Metolachlore                             | 434,53                      | 402,927                  | 230,788                     | 259,101                                                         | 117,773                                                   | 1                                                     | 229,301                                 | 235,191                                       | 52,308                                 | 150,05%            | 33,37%             |       |
| Spiroxamine                                | 265,95                      | 211,362                  | 179,834                     | 201,897                                                         | 91,771                                                    | 1                                                     | 178,409                                 | 184,043                                       | 45,188                                 | 223,83%            | 54,96%             |       |
| Tebuconazole                               | 621,62                      | 751,365                  | 462,308                     | 519,025                                                         | 235,920                                                   | 1                                                     | 453,246                                 | 488,486                                       | 182,174                                | 167,12%            | 62,33%             |       |
| Trifloxystrobine                           | 137,31                      | 82,139                   | 69,601                      | 78,139                                                          | 35,518                                                    | 1                                                     | 69,300                                  | 70,388                                        | 12,332                                 | 220,28%            | 38,59%             |       |

$x^*$  : moyenne robuste

$s^*$  : écart-type robuste pour l'évaluation de l'aptitude

$\hat{\sigma}$  : écart-type pour l'évaluation de l'aptitude recalculé suite à hétérogénéité du matériau d'essai et/ou faible population ( $p < 16$ )

$u_{x^*}$  : incertitude type  $u_x$

$S_R$  : écart de reproductibilité

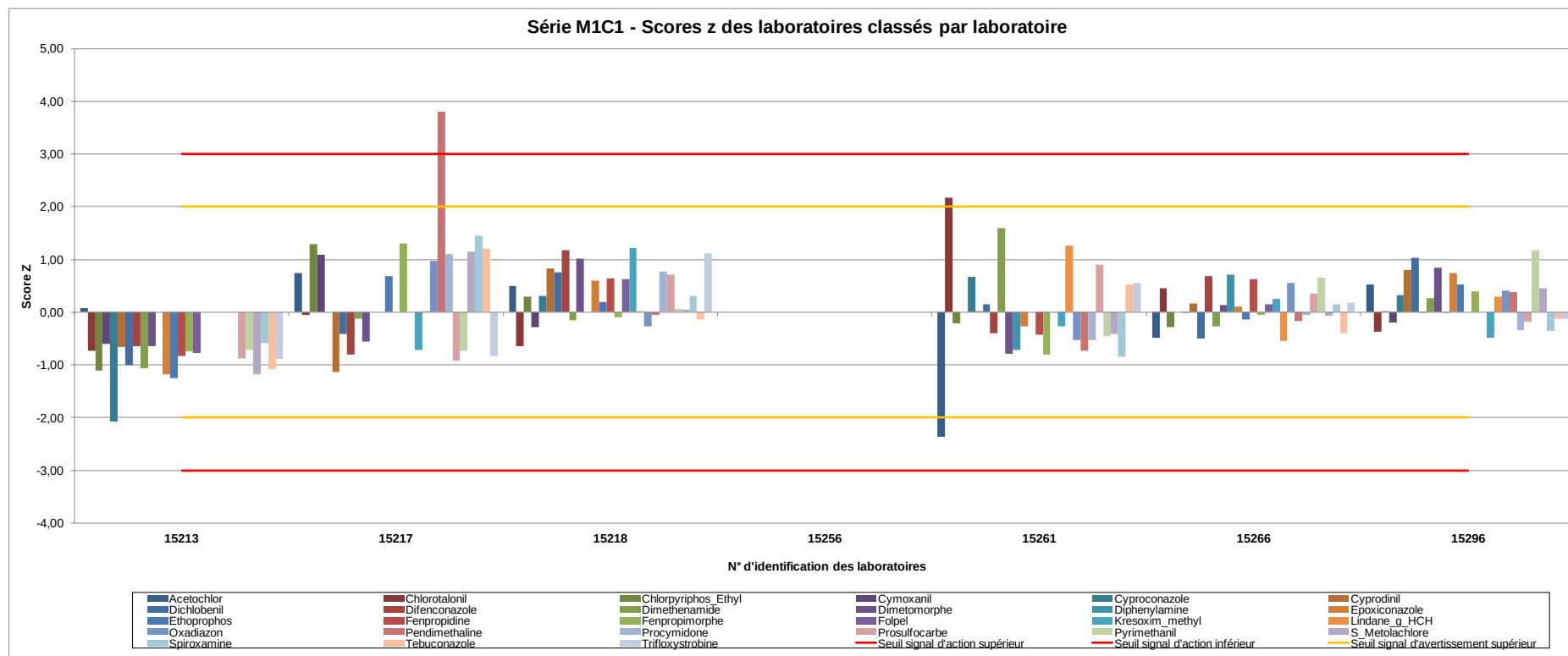
$S_L$  : écart interlaboratoire

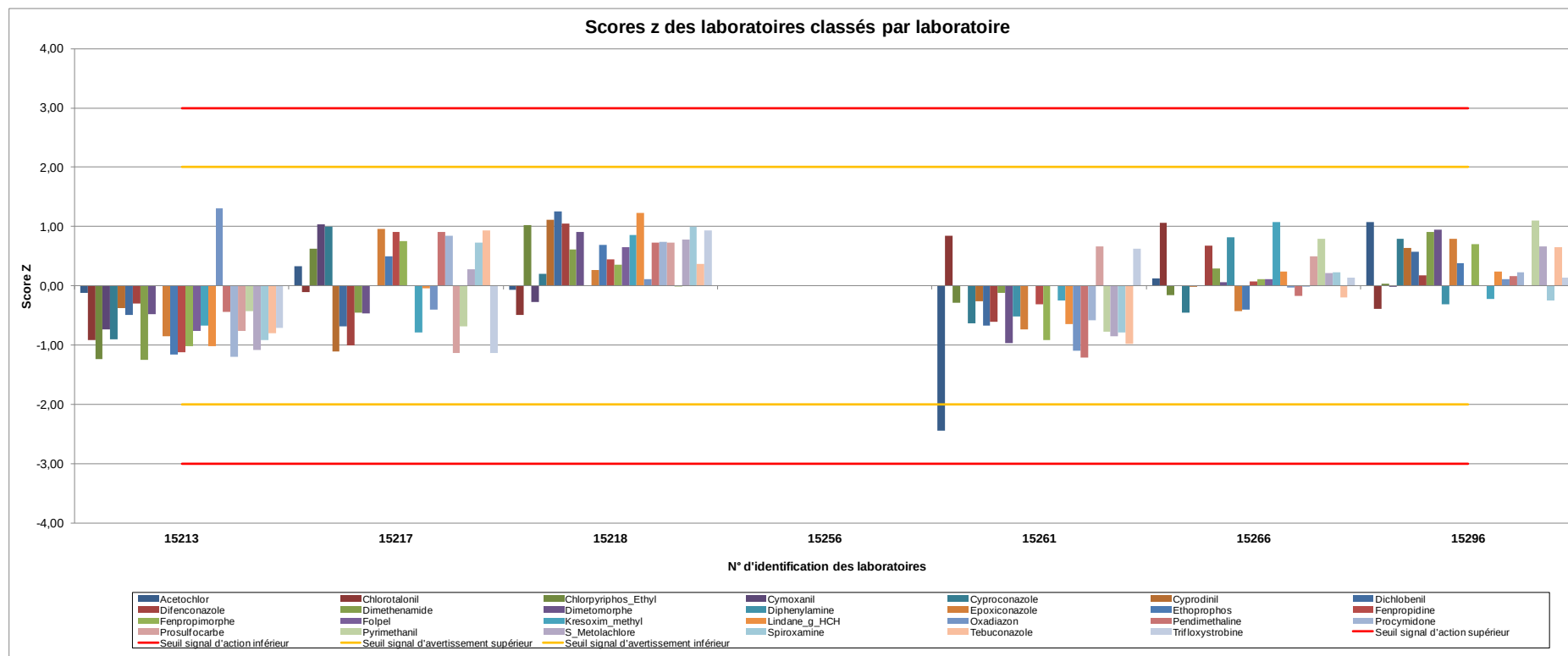
$S_r$  : écart de répétabilité

$IC_R$  : intervalle de confiance de reproductibilité

$IC_r$  : intervalle de confiance de répétabilité

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







## Approche Robuste : Pesticides air ambiant - M1C2

| Substances ou Paramètres<br>(unité en ng ) | Valeur ciblée<br>par dopage | Moyenne<br>robuste $x^*$ | Ecart-type<br>robuste $s^*$ | Ecart-type pour<br>l'évaluation de<br>l'aptitude $\hat{\sigma}$ | Incertitude<br>type $u_{x^*}$<br>de la valeur<br>assignée | Nombre de<br>laboratoires<br>ayant mesures<br>exclues | Ecart-type<br>interlaboratoire<br>$S_L$ | Ecart-type<br>de<br>reproductibilité<br>$S_R$ | Ecart type de<br>répétabilité<br>$S_r$ | $IC_R$ relatif (%) | $IC_r$ relatif (%) | $S_s$ |
|--------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------|--------------------|-------|
| Acetochlor                                 | 1027                        | 573,685                  | 158,134                     | 177,535                                                         | 80,698                                                    | 1                                                     | 157,703                                 | 159,266                                       | 22,260                                 | 71,36%             | 9,97%              |       |
| Chlorotalonil                              | 586                         | 357,594                  | 310,721                     | 348,841                                                         | 158,564                                                   | 1                                                     | 309,643                                 | 313,546                                       | 49,314                                 | 225,39%            | 35,45%             |       |
| Chlorpyrifos_Ethyl                         | 1346                        | 1084,597                 | 477,299                     | 535,855                                                         | 243,571                                                   | 1                                                     | 476,906                                 | 478,333                                       | 36,924                                 | 113,37%            | 8,75%              |       |
| Cymoxanil                                  | 1468,5                      | 1684,738                 | 936,435                     | 1104,289                                                        | 585,272                                                   | 3                                                     | 932,535                                 | 948,040                                       | 170,760                                | 179,08%            | 32,26%             |       |
| Cyproconazole                              | 1456,6                      | 978,447                  | 382,569                     | 429,504                                                         | 195,229                                                   | 1                                                     | 377,814                                 | 394,831                                       | 114,665                                | 103,73%            | 30,12%             |       |
| Cyprodinil                                 | 1078,9                      | 632,691                  | 457,859                     | 514,031                                                         | 233,650                                                   | 1                                                     | 456,336                                 | 461,850                                       | 71,153                                 | 187,65%            | 28,91%             |       |
| Dichlobenil                                | 621,2                       | 454,969                  | 112,569                     | 126,379                                                         | 57,445                                                    | 1                                                     | 111,995                                 | 114,067                                       | 21,641                                 | 64,45%             | 12,23%             |       |
| Difencconazole                             | 987,8                       | 416,319                  | 294,945                     | 331,130                                                         | 150,514                                                   | 1                                                     | 294,727                                 | 295,519                                       | 21,630                                 | 182,47%            | 13,36%             |       |
| Dimethenamide                              | 1360,9                      | 971,355                  | 349,847                     | 392,767                                                         | 178,531                                                   | 1                                                     | 348,497                                 | 353,382                                       | 58,553                                 | 93,52%             | 15,50%             |       |
| Dimetomorphe                               | 1105,2                      | 562,299                  | 408,194                     | 458,273                                                         | 208,306                                                   | 1                                                     | 406,524                                 | 412,566                                       | 70,349                                 | 188,61%            | 32,16%             |       |
| Diphenylamine                              | 569,4                       | 331,985                  | 102,483                     | 126,385                                                         | 73,961                                                    | 4                                                     | 73,272                                  | 147,640                                       | 128,175                                | 191,35%            | 166,12%            |       |
| Epoxiconazole                              | 1351,3                      | 991,157                  | 470,401                     | 528,111                                                         | 240,050                                                   | 1                                                     | 469,271                                 | 473,365                                       | 62,121                                 | 122,77%            | 16,11%             |       |
| Ethoprophos                                | 546,4                       | 409,000                  | 163,140                     | 186,901                                                         | 91,198                                                    | 2                                                     | 162,326                                 | 165,559                                       | 32,559                                 | 112,39%            | 22,10%             |       |
| Fenpropidine                               | 1282,3                      | 769,742                  | 572,395                     | 655,760                                                         | 319,978                                                   | 2                                                     | 571,823                                 | 573,854                                       | 48,243                                 | 206,99%            | 17,40%             |       |
| Fenpropimorphe                             | 662,8                       | 425,252                  | 284,906                     | 319,860                                                         | 145,391                                                   | 1                                                     | 283,483                                 | 288,625                                       | 54,239                                 | 174,47%            | 32,79%             |       |
| Folpel                                     | 504,5                       | 459,892                  | 358,803                     | 442,483                                                         | 258,944                                                   | 4                                                     | 357,241                                 | 363,447                                       | 66,877                                 | 340,03%            | 62,57%             |       |
| Kresoxim_methyl                            | 777,6                       | 356,083                  | 307,827                     | 345,593                                                         | 157,088                                                   | 1                                                     | 307,628                                 | 308,354                                       | 21,151                                 | 222,60%            | 15,27%             |       |
| Lindane_g_HCH                              | 1354,8                      | 854,700                  | 536,438                     | 602,250                                                         | 273,750                                                   | 1                                                     | 535,769                                 | 538,199                                       | 51,087                                 | 161,87%            | 15,36%             |       |
| Oxadiazon                                  | 1208,8                      | 1036,182                 | 399,678                     | 448,712                                                         | 203,960                                                   | 1                                                     | 396,270                                 | 408,527                                       | 99,321                                 | 101,35%            | 24,64%             |       |
| Pendimethaline                             | 563,1                       | 464,616                  | 250,977                     | 281,768                                                         | 128,076                                                   | 1                                                     | 250,013                                 | 253,502                                       | 41,913                                 | 140,25%            | 23,19%             |       |
| Procymidone                                | 1333,6                      | 849,022                  | 383,588                     | 430,647                                                         | 195,749                                                   | 1                                                     | 383,102                                 | 384,866                                       | 36,810                                 | 116,53%            | 11,14%             |       |
| Prosulfocarbe                              | 657,2                       | 316,905                  | 226,704                     | 254,517                                                         | 115,690                                                   | 1                                                     | 226,110                                 | 228,264                                       | 31,280                                 | 185,16%            | 25,37%             |       |
| Pyrimethanil                               | 584,4                       | 302,973                  | 211,598                     | 237,557                                                         | 107,981                                                   | 1                                                     | 211,238                                 | 212,545                                       | 23,535                                 | 180,33%            | 19,97%             |       |
| S_Metolachlore                             | 1303,6                      | 953,493                  | 439,974                     | 493,952                                                         | 224,523                                                   | 1                                                     | 437,675                                 | 445,980                                       | 85,669                                 | 120,23%            | 23,10%             |       |
| Spiroxamine                                | 531,9                       | 318,999                  | 272,805                     | 306,273                                                         | 139,215                                                   | 1                                                     | 272,694                                 | 273,095                                       | 14,786                                 | 220,07%            | 11,91%             |       |
| Tebuconazole                               | 1165,5                      | 875,156                  | 447,851                     | 502,795                                                         | 228,543                                                   | 1                                                     | 446,132                                 | 452,351                                       | 74,751                                 | 132,87%            | 21,96%             |       |
| Trifloxystrobine                           | 1373,1                      | 591,304                  | 444,658                     | 499,210                                                         | 226,913                                                   | 1                                                     | 443,140                                 | 448,634                                       | 69,991                                 | 195,03%            | 30,43%             |       |

$x^*$  : moyenne robuste

$s^*$  : écart-type robuste pour l'évaluation de l'aptitude

$\hat{\sigma}$  : écart-type pour l'évaluation de l'aptitude recalculé suite à hétérogénéité du matériau d'essai et/ou faible population ( $p < 16$ )

$u_{x^*}$  : incertitude type  $u_x$

$S_R$  : écart de reproductibilité

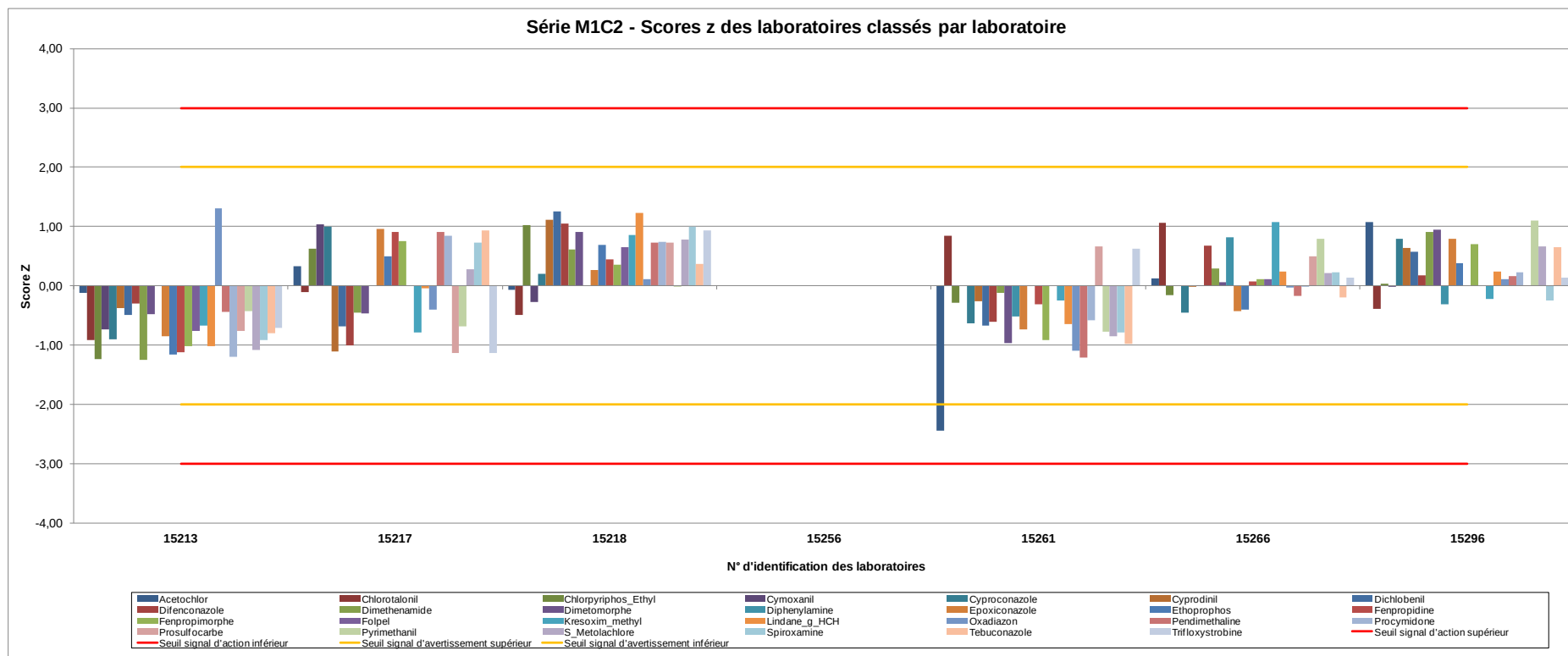
$S_L$  : écart interlaboratoire

$S_r$  : écart de répétabilité

$IC_R$  : intervalle de confiance de reproductibilité

$IC_r$  : intervalle de confiance de répétabilité

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



## Approche Robuste : Pesticides Air ambiant - M1C3

| Substances ou Paramètres<br>(unité en ng ) | Valeur ciblée<br>par dopage | Moyenne<br>robuste $x^*$ | Ecart-type<br>robuste $s^*$ | Ecart-type pour<br>l'évaluation de<br>l'aptitude $\hat{\sigma}$ | Incertitude<br>type $u_{x^*}$<br>de la valeur<br>assignée | Nombre de<br>laboratoires<br>ayant mesures<br>exclues | Ecart-type<br>interlaboratoire<br>$S_L$ | Ecart-type<br>de<br>reproductibilité<br>$S_R$ | Ecart type de<br>répétabilité<br>$S_r$ | $IC_R$ relatif (%) | $IC_r$ relatif (%) | $S_s$ |
|--------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------|--------------------|-------|
| Acetochlor                                 | 128,4                       | 103,900                  | 54,661                      | 61,367                                                          | 27,894                                                    | 1                                                     | 54,337                                  | 55,393                                        | 10,762                                 | 137,05%            | 26,63%             |       |
| Chlorotalonil                              | 292,9                       | 272,080                  | 273,090                     | 306,594                                                         | 139,361                                                   | 1                                                     | 271,631                                 | 276,900                                       | 53,760                                 | 261,61%            | 50,79%             |       |
| Chlorpyrifos_Ethyl                         | 448,6                       | 415,137                  | 196,636                     | 220,760                                                         | 100,345                                                   | 1                                                     | 189,252                                 | 214,890                                       | 101,790                                | 133,06%            | 63,03%             |       |
| Cyprodinil                                 | 134,8                       | 85,919                   | 50,942                      | 57,192                                                          | 25,996                                                    | 1                                                     | 50,771                                  | 51,391                                        | 7,960                                  | 153,76%            | 23,81%             |       |
| Dimethenamide                              | 453,6                       | 487,228                  | 258,812                     | 290,564                                                         | 132,074                                                   | 1                                                     | 257,547                                 | 262,570                                       | 51,112                                 | 138,53%            | 26,97%             |       |
| Fenpropimorphe                             | 220,9                       | 215,293                  | 89,771                      | 100,784                                                         | 45,811                                                    | 1                                                     | 85,237                                  | 100,752                                       | 53,718                                 | 120,30%            | 64,14%             |       |
| Kresoxim_methyl                            | 97,2                        | 75,591                   | 64,817                      | 72,769                                                          | 33,077                                                    | 1                                                     | 64,336                                  | 65,901                                        | 14,277                                 | 224,11%            | 48,55%             |       |
| Lindane_g_HCH                              | 451,6                       | 321,878                  | 130,437                     | 146,439                                                         | 66,563                                                    | 1                                                     | 128,961                                 | 134,248                                       | 37,303                                 | 107,21%            | 29,79%             |       |
| Oxadiazon                                  | 151,1                       | 159,919                  | 27,823                      | 31,236                                                          | 14,198                                                    | 1                                                     | 15,387                                  | 46,805                                        | 44,203                                 | 75,24%             | 71,05%             |       |
| Pendimethaline                             | 281,6                       | 207,889                  | 85,676                      | 98,155                                                          | 47,894                                                    | 2                                                     | 85,026                                  | 87,315                                        | 19,859                                 | 116,61%            | 26,52%             |       |
| Prosulfocarbe                              | 328,6                       | 260,463                  | 181,977                     | 208,481                                                         | 101,728                                                   | 2                                                     | 181,676                                 | 182,746                                       | 19,747                                 | 194,80%            | 21,05%             |       |
| Pyrimethanil                               | 292,2                       | 179,460                  | 131,083                     | 147,165                                                         | 66,893                                                    | 1                                                     | 130,219                                 | 133,643                                       | 30,058                                 | 191,43%            | 43,05%             |       |
| S_Metolachlore                             | 434,5                       | 429,105                  | 200,461                     | 225,054                                                         | 102,297                                                   | 1                                                     | 198,139                                 | 207,269                                       | 60,839                                 | 124,17%            | 36,45%             |       |

$x^*$  : moyenne robuste

$s^*$  : écart-type robuste pour l'évaluation de l'aptitude

$\hat{\sigma}$  : écart-type pour l'évaluation de l'aptitude recalculé suite à hétérogénéité du matériau d'essai et/ou faible population ( $p < 16$ )

$u_{x^*}$  : incertitude type  $u_x$

$S_R$  : écart de reproductibilité

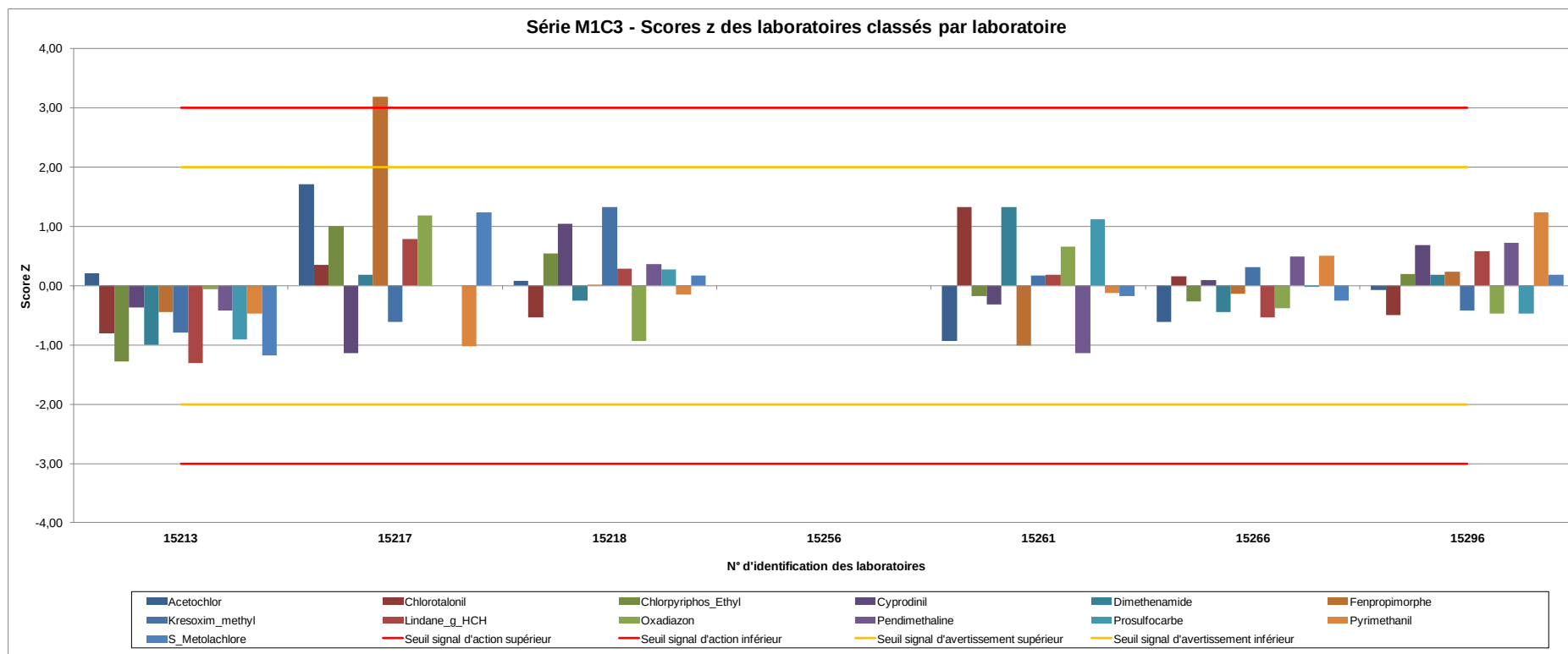
$S_L$  : écart interlaboratoire

$S_r$  : écart de répétabilité

$IC_R$  : intervalle de confiance de reproductibilité

$IC_r$  : intervalle de confiance de répétabilité

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



## Approche Robuste : Pesticides Air Ambiant - M1C4

| Substances ou Paramètres<br>(unité en ng ) | Valeur ciblée<br>par dopage | Moyenne<br>robuste $x^*$ | Ecart-type<br>robuste $s^*$ | Ecart-type pour<br>l'évaluation de<br>l'aptitude $\hat{\sigma}$ | Incertitude<br>type $u_{x^*}$<br>de la valeur<br>assignée | Nombre de<br>laboratoires<br>ayant mesures<br>exclues | Ecart-type<br>interlaboratoire<br>$S_L$ | Ecart-type<br>de<br>reproductibilité<br>$S_R$ | Ecart type de<br>répétabilité<br>$S_r$ | $IC_R$ relatif (%) | $IC_r$ relatif (%) | $S_s$ |
|--------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------|--------------------|-------|
| Acetochlor                                 | 1027,2                      | 506,525                  | 183,954                     | 206,522                                                         | 93,874                                                    | 1                                                     | 183,558                                 | 184,993                                       | 22,994                                 | 93,88%             | 11,67%             |       |
| Chlorotalonil                              | 585,9                       | 314,852                  | 322,620                     | 362,200                                                         | 164,636                                                   | 1                                                     | 322,135                                 | 323,895                                       | 33,726                                 | 264,44%            | 27,54%             |       |
| Chlorpyrifos_Ethyl                         | 1345,9                      | 1087,445                 | 678,783                     | 762,058                                                         | 346,390                                                   | 1                                                     | 678,430                                 | 679,712                                       | 41,723                                 | 160,68%            | 9,86%              |       |
| Cyprodinil                                 | 1078,9                      | 516,567                  | 468,275                     | 525,724                                                         | 238,965                                                   | 1                                                     | 467,859                                 | 469,369                                       | 37,617                                 | 233,57%            | 18,72%             |       |
| Dimethenamide                              | 1360,9                      | 881,033                  | 412,477                     | 463,081                                                         | 210,491                                                   | 1                                                     | 411,737                                 | 414,424                                       | 47,118                                 | 120,92%            | 13,75%             |       |
| Fenpropimorphe                             | 662,8                       | 482,047                  | 491,357                     | 551,638                                                         | 250,745                                                   | 1                                                     | 491,126                                 | 491,966                                       | 28,738                                 | 262,35%            | 15,33%             |       |
| Kresoxim_methyl                            | 777,6                       | 298,206                  | 250,688                     | 281,443                                                         | 127,929                                                   | 1                                                     | 250,441                                 | 251,337                                       | 21,209                                 | 216,66%            | 18,28%             |       |
| Lindane_g_HCH                              | 1354,8                      | 879,079                  | 607,963                     | 682,549                                                         | 310,250                                                   | 1                                                     | 607,661                                 | 608,758                                       | 36,528                                 | 178,01%            | 10,68%             |       |
| Oxadiazon                                  | 1208,8                      | 850,291                  | 225,581                     | 253,256                                                         | 115,116                                                   | 1                                                     | 218,699                                 | 242,791                                       | 105,443                                | 73,40%             | 31,88%             |       |
| Pendimethaline                             | 563,1                       | 461,488                  | 320,611                     | 359,945                                                         | 163,611                                                   | 1                                                     | 320,144                                 | 321,841                                       | 33,007                                 | 179,27%            | 18,39%             |       |
| Prosulfocarbe                              | 657,2                       | 245,833                  | 269,161                     | 302,182                                                         | 137,355                                                   | 1                                                     | 268,942                                 | 269,735                                       | 20,672                                 | 282,05%            | 21,62%             |       |
| Pyrimethanil                               | 584,4                       | 295,302                  | 273,273                     | 306,799                                                         | 139,454                                                   | 1                                                     | 273,080                                 | 273,780                                       | 19,566                                 | 238,32%            | 17,03%             |       |
| S_Metolachlore                             | 1303,6                      | 912,598                  | 615,336                     | 690,827                                                         | 314,012                                                   | 1                                                     | 615,198                                 | 615,700                                       | 24,855                                 | 173,43%            | 7,00%              |       |

$x^*$  : moyenne robuste

$s^*$  : écart-type robuste pour l'évaluation de l'aptitude

$\hat{\sigma}$  : écart-type pour l'évaluation de l'aptitude recalculé suite à hétérogénéité du matériau d'essai et/ou faible population ( $p < 16$ )

$u_{x^*}$  : incertitude type  $u_x$

$S_R$  : écart de reproductibilité

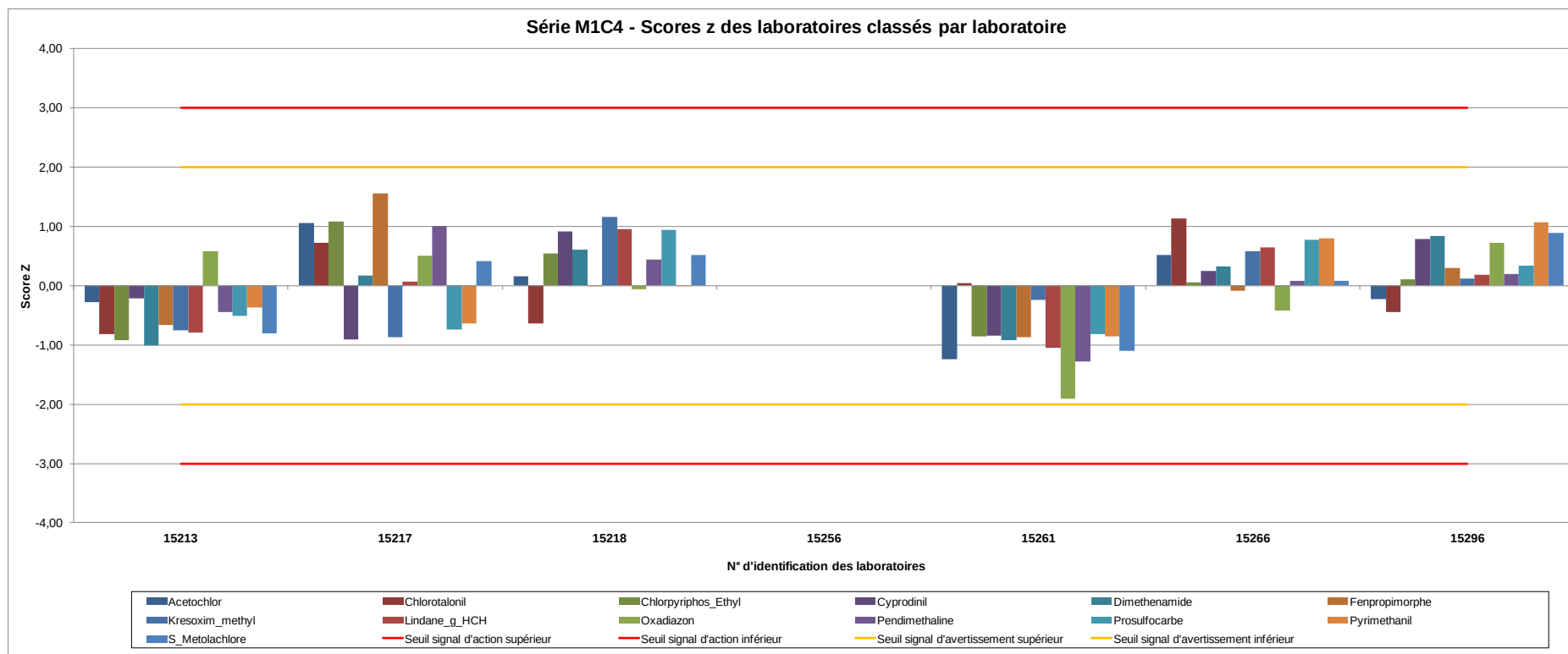
$S_L$  : écart interlaboratoire

$S_r$  : écart de répétabilité

$IC_R$  : intervalle de confiance de reproductibilité

$IC_r$  : intervalle de confiance de répétabilité

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



## Approche Robuste : Pesticides air ambiant - M1C5

| Substances ou Paramètres<br>(unité en ng ) | Valeur ciblée<br>par dopage | Moyenne<br>robuste $x^*$ | Ecart-type<br>robuste $s^*$ | Ecart-type pour<br>l'évaluation de<br>l'aptitude $\hat{\sigma}_A$ | Incertitude<br>type $u_{x^*}$<br>de la valeur<br>assignée | Nombre de<br>laboratoires<br>ayant mesures<br>exclues | Ecart-type<br>interlaboratoire<br>$S_L$ | Ecart-type<br>de<br>reproductibilité<br>$S_R$ | Ecart type de<br>répétabilité<br>$S_r$ | $IC_R$ relatif (%) | $IC_r$ relatif (%) | $S_s$ |
|--------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------|--------------------|-------|
| Acetochlor                                 | 1027,2                      | 575,006                  | 216,556                     | 243,123                                                           | 110,511                                                   | 1                                                     | 215,090                                 | 220,374                                       | 47,971                                 | 98,52%             | 21,45%             |       |
| Chlorotalonil                              | 585,8                       | 491,159                  | 432,858                     | 485,962                                                           | 220,892                                                   | 1                                                     | 432,252                                 | 434,449                                       | 43,632                                 | 227,38%            | 22,84%             |       |
| Chlorpyrifos Ethyl                         | 1345,9                      | 1275,916                 | 748,953                     | 840,837                                                           | 382,198                                                   | 1                                                     | 748,200                                 | 750,935                                       | 64,039                                 | 151,29%            | 12,90%             |       |
| Cymoxanil                                  | 1468,5                      | 2140,694                 | 2232,258                    | 2632,385                                                          | 1395,161                                                  | 3                                                     | 2231,685                                | 2233,977                                      | 101,168                                | 332,11%            | 15,04%             |       |
| Cyproconazole                              | 1456,6                      | 994,493                  | 540,518                     | 606,830                                                           | 275,832                                                   | 1                                                     | 539,129                                 | 544,164                                       | 73,857                                 | 140,66%            | 19,09%             |       |
| Cyprodinil                                 | 1078,9                      | 581,162                  | 426,994                     | 479,379                                                           | 217,900                                                   | 1                                                     | 425,725                                 | 430,323                                       | 62,736                                 | 190,34%            | 27,75%             |       |
| Dichlobenil                                | 621,2                       | 492,623                  | 134,216                     | 150,682                                                           | 68,492                                                    | 1                                                     | 133,690                                 | 135,595                                       | 22,650                                 | 70,76%             | 11,82%             |       |
| Difenconazole                              | 987,8                       | 391,185                  | 324,114                     | 371,320                                                           | 181,185                                                   | 2                                                     | 323,923                                 | 324,687                                       | 22,256                                 | 230,45%            | 15,80%             |       |
| Dimethenamide                              | 1360,9                      | 983,628                  | 153,775                     | 172,640                                                           | 78,473                                                    | 1                                                     | 152,383                                 | 157,385                                       | 39,364                                 | 41,13%             | 10,29%             |       |
| Dimetomorphe                               | 1105,2                      | 496,098                  | 443,600                     | 498,022                                                           | 226,374                                                   | 1                                                     | 443,192                                 | 444,674                                       | 36,268                                 | 230,41%            | 18,79%             |       |
| Diphenylamine                              | 569,4                       | 439,700                  | 298,048                     | 367,560                                                           | 215,098                                                   | 4                                                     | 294,763                                 | 305,151                                       | 78,943                                 | 298,60%            | 77,25%             |       |
| Epoxiconazole                              | 1351,3                      | 1000,990                 | 624,049                     | 700,609                                                           | 318,459                                                   | 1                                                     | 622,530                                 | 628,037                                       | 82,984                                 | 161,28%            | 21,31%             |       |
| Ethoprophos                                | 546,4                       | 375,390                  | 260,378                     | 298,301                                                           | 145,556                                                   | 2                                                     | 260,266                                 | 260,715                                       | 15,293                                 | 192,83%            | 11,31%             |       |
| Fenpropidine                               | 1282,3                      | 654,426                  | 434,975                     | 512,944                                                           | 271,860                                                   | 3                                                     | 433,166                                 | 439,339                                       | 73,389                                 | 213,65%            | 35,69%             |       |
| Fenpropimorphe                             | 662,8                       | 537,825                  | 370,085                     | 415,488                                                           | 188,858                                                   | 1                                                     | 369,421                                 | 371,829                                       | 42,249                                 | 177,72%            | 20,19%             |       |
| Folpel                                     | 1000000                     | 207283,554               | 393330,444                  | 463833,998                                                        | 245831,527                                                | 3                                                     | 393323,749                              | 393346,703                                    | 4249,462                               | 603,91%            | 6,52%              |       |
| Kresoxim_methyl                            | 777,6                       | 343,066                  | 301,258                     | 338,217                                                           | 153,735                                                   | 1                                                     | 300,478                                 | 303,303                                       | 41,298                                 | 227,26%            | 30,94%             |       |
| Lindane_g HCH                              | 1354,8                      | 980,445                  | 476,346                     | 534,785                                                           | 243,084                                                   | 1                                                     | 475,287                                 | 479,125                                       | 60,526                                 | 125,62%            | 15,87%             |       |
| Oxadiazon                                  | 1208,8                      | 861,498                  | 129,725                     | 145,640                                                           | 66,200                                                    | 1                                                     | 127,168                                 | 136,238                                       | 48,880                                 | 40,65%             | 14,59%             |       |
| Pendimethaline                             | 563,1                       | 482,490                  | 301,172                     | 338,121                                                           | 153,691                                                   | 1                                                     | 300,308                                 | 303,438                                       | 43,467                                 | 161,66%            | 23,16%             |       |
| Procymidone                                | 1333,7                      | 756,256                  | 456,681                     | 538,540                                                           | 285,426                                                   | 3                                                     | 455,724                                 | 459,540                                       | 59,095                                 | 193,38%            | 24,87%             |       |
| Prosulfocarbe                              | 657,2                       | 376,048                  | 388,826                     | 436,529                                                           | 198,422                                                   | 1                                                     | 388,636                                 | 389,327                                       | 23,179                                 | 266,14%            | 15,84%             |       |
| Pyrimethanil                               | 584,4                       | 360,428                  | 285,029                     | 319,997                                                           | 145,453                                                   | 1                                                     | 284,907                                 | 285,349                                       | 15,880                                 | 203,51%            | 11,33%             |       |
| S_Metolachlore                             | 1303,6                      | 1040,821                 | 422,673                     | 474,528                                                           | 215,694                                                   | 1                                                     | 421,636                                 | 425,395                                       | 56,425                                 | 105,06%            | 13,94%             |       |
| Spiroxamine                                | 531,9                       | 353,263                  | 356,320                     | 400,035                                                           | 181,834                                                   | 1                                                     | 356,084                                 | 356,942                                       | 24,735                                 | 259,74%            | 18,00%             |       |
| Tebuconazole                               | 1165,5                      | 872,330                  | 617,880                     | 693,684                                                           | 315,311                                                   | 1                                                     | 616,696                                 | 620,991                                       | 72,906                                 | 182,99%            | 21,48%             |       |
| Trifloxystrobine                           | 1373,1                      | 534,695                  | 484,342                     | 543,763                                                           | 247,165                                                   | 1                                                     | 483,869                                 | 485,588                                       | 40,827                                 | 233,45%            | 19,63%             |       |

$x^*$  : moyenne robuste

$s^*$  : écart-type robuste pour l'évaluation de l'aptitude

$\hat{\sigma}_A$  : écart-type pour l'évaluation de l'aptitude recalculé suite à hétérogénéité du matériau d'essai et/ou faible population ( $p < 16$ )

$u_{x^*}$  : incertitude type  $u_x$

$S_R$  : écart de reproductibilité

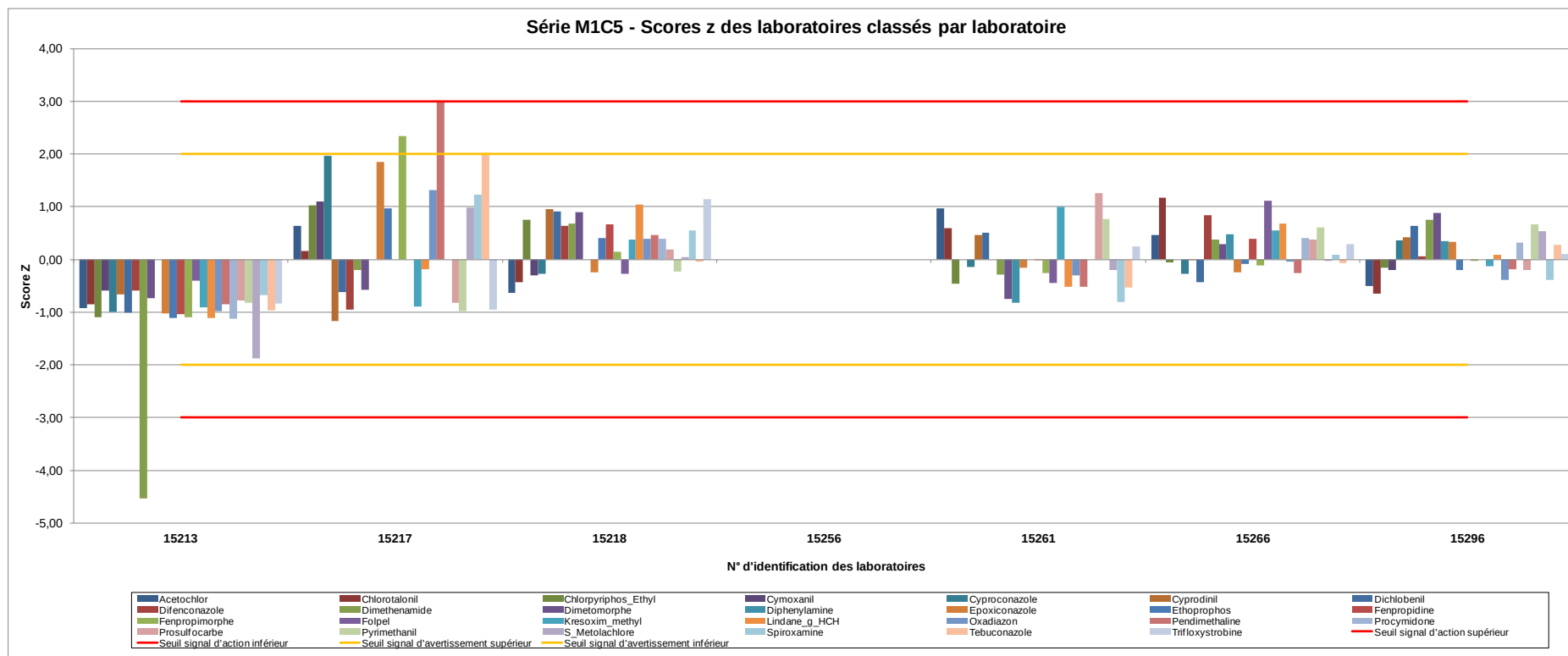
$S_L$  : écart interlaboratoire

$S_r$  : écart de répétabilité

$IC_R$  : intervalle de confiance de reproductibilité

$IC_r$  : intervalle de confiance de répétabilité

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





## Approche Robuste : Pesticides air ambiant - M2C1

| Substances ou Paramètres<br>(unité en ng ) | Valeur ciblée<br>par dopage | Moyenne<br>robuste $x^*$ | Ecart-type<br>robuste $s^*$ | Ecart-type pour<br>l'évaluation de<br>l'aptitude $\hat{\sigma}_A$ | Incertitude<br>type $u_{x^*}$<br>de la valeur<br>assignée | Nombre de<br>laboratoires<br>ayant mesures<br>exclues | Ecart-type<br>interlaboratoire<br>$S_L$ | Ecart-type<br>de<br>reproductibilité<br>$S_R$ | Ecart type de<br>répétabilité<br>$S_T$ | $IC_R$ relatif (%) | $IC_T$ relatif (%) | $S_s$ |
|--------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------|--------------------|-------|
| Acetochlor                                 | 128,4                       | 96,487                   | 30,911                      | 34,704                                                            | 15,774                                                    | 1                                                     | 30,374                                  | 32,103                                        | 10,395                                 | 85,53%             | 27,69%             |       |
| Chlorotalonil                              | 292,9                       | 152,605                  | 143,479                     | 161,082                                                           | 73,219                                                    | 1                                                     | 141,589                                 | 147,699                                       | 42,044                                 | 248,79%            | 70,82%             |       |
| Chlorpyrifos Ethyl                         | 448,6                       | 388,524                  | 306,784                     | 344,421                                                           | 156,555                                                   | 1                                                     | 305,746                                 | 309,504                                       | 48,084                                 | 204,78%            | 31,81%             |       |
| Cymoxanil                                  | 146,85                      | 151,856                  | 75,765                      | 89,346                                                            | 47,353                                                    | 3                                                     | 72,483                                  | 84,855                                        | 44,119                                 | 177,83%            | 92,46%             |       |
| Cyproconazole                              | 145,66                      | 111,657                  | 84,237                      | 94,572                                                            | 42,987                                                    | 1                                                     | 83,821                                  | 85,476                                        | 16,741                                 | 196,78%            | 38,54%             |       |
| Cyprodinil                                 | 134,86                      | 99,112                   | 97,756                      | 109,749                                                           | 49,886                                                    | 1                                                     | 97,483                                  | 98,572                                        | 14,610                                 | 255,66%            | 37,89%             |       |
| Dichlobenil                                | 310,6                       | 177,045                  | 107,508                     | 120,697                                                           | 54,862                                                    | 1                                                     | 105,492                                 | 112,650                                       | 39,516                                 | 163,56%            | 57,37%             |       |
| Difencconazole                             | 526,82                      | 233,384                  | 205,238                     | 230,417                                                           | 104,735                                                   | 1                                                     | 204,343                                 | 207,902                                       | 38,305                                 | 228,99%            | 42,19%             |       |
| Dimethenamide                              | 453,63                      | 335,673                  | 171,536                     | 192,581                                                           | 87,537                                                    | 1                                                     | 169,293                                 | 178,098                                       | 55,306                                 | 136,39%            | 42,35%             |       |
| Dimetomorphe                               | 589,44                      | 291,233                  | 201,614                     | 226,349                                                           | 102,886                                                   | 1                                                     | 200,324                                 | 205,437                                       | 45,549                                 | 181,33%            | 40,20%             |       |
| Diphenylamine                              | 284,7                       | 126,047                  | 118,862                     | 146,583                                                           | 85,781                                                    | 4                                                     | 118,588                                 | 119,680                                       | 16,134                                 | 408,53%            | 55,07%             |       |
| Epoxiconazole                              | 135,13                      | 105,466                  | 80,405                      | 90,269                                                            | 41,031                                                    | 1                                                     | 80,016                                  | 81,561                                        | 15,800                                 | 198,79%            | 38,51%             |       |
| Ethoprophos                                | 273,19                      | 228,755                  | 102,817                     | 117,792                                                           | 57,476                                                    | 2                                                     | 100,638                                 | 109,093                                       | 42,110                                 | 132,41%            | 51,11%             |       |
| Fenpropidine                               | 128,2                       | 63,054                   | 68,914                      | 81,266                                                            | 43,071                                                    | 3                                                     | 68,785                                  | 69,298                                        | 8,422                                  | 349,76%            | 42,51%             |       |
| Fenpropimorphe                             | 220,95                      | 224,732                  | 188,371                     | 211,481                                                           | 96,128                                                    | 1                                                     | 187,851                                 | 189,920                                       | 27,957                                 | 217,24%            | 31,98%             |       |
| Folpel                                     | 252,24                      | 350,658                  | 300,603                     | 370,709                                                           | 216,941                                                   | 4                                                     | 297,848                                 | 305,138                                       | 66,298                                 | 374,41%            | 81,35%             |       |
| Kresoxim_methyl                            | 97,2                        | 66,070                   | 79,384                      | 89,124                                                            | 40,511                                                    | 1                                                     | 79,198                                  | 79,942                                        | 10,881                                 | 311,03%            | 42,34%             |       |
| Lindane_g HCH                              | 451,59                      | 317,552                  | 164,462                     | 184,639                                                           | 83,927                                                    | 1                                                     | 162,333                                 | 169,946                                       | 50,293                                 | 137,57%            | 40,71%             |       |
| Oxadiazon                                  | 151,1                       | 141,283                  | 21,689                      | 24,350                                                            | 11,068                                                    | 1                                                     | 19,570                                  | 26,476                                        | 17,832                                 | 48,17%             | 32,44%             |       |
| Pendimethaline                             | 281,58                      | 255,516                  | 172,823                     | 194,026                                                           | 88,194                                                    | 1                                                     | 171,719                                 | 175,702                                       | 37,199                                 | 176,76%            | 37,42%             |       |
| Procymidone                                | 133,36                      | 127,259                  | 113,717                     | 127,668                                                           | 58,031                                                    | 1                                                     | 113,237                                 | 114,802                                       | 18,890                                 | 231,90%            | 38,16%             |       |
| Prosulfocarbe                              | 328,6                       | 153,487                  | 122,159                     | 137,146                                                           | 62,339                                                    | 1                                                     | 121,494                                 | 123,893                                       | 24,261                                 | 207,50%            | 40,63%             |       |
| Pyrimethanil                               | 292,2                       | 176,305                  | 144,044                     | 161,716                                                           | 73,507                                                    | 1                                                     | 143,529                                 | 145,393                                       | 23,203                                 | 211,99%            | 33,83%             |       |
| S_Metolachlore                             | 434,5                       | 355,833                  | 226,347                     | 254,116                                                           | 115,507                                                   | 1                                                     | 225,692                                 | 228,302                                       | 34,426                                 | 164,93%            | 24,87%             |       |
| Spiroxamine                                | 265,95                      | 186,431                  | 176,532                     | 198,189                                                           | 90,086                                                    | 1                                                     | 175,730                                 | 178,915                                       | 33,607                                 | 246,69%            | 46,34%             |       |
| Tebuconazole                               | 621,62                      | 486,019                  | 298,099                     | 334,671                                                           | 152,123                                                   | 1                                                     | 296,268                                 | 303,526                                       | 65,980                                 | 160,54%            | 34,90%             |       |
| Trifloxystrobine                           | 137,31                      | 59,807                   | 42,280                      | 48,437                                                            | 23,635                                                    | 2                                                     | 41,502                                  | 44,531                                        | 16,144                                 | 206,73%            | 74,95%             |       |

$x^*$  : moyenne robuste

$s^*$  : écart-type robuste pour l'évaluation de l'aptitude

$\sigma$  : écart-type pour l'évaluation de l'aptitude recalculé suite à hétérogénéité du matériau d'essai et/ou faible population ( $p < 16$ )

$u_{x^*}$  : incertitude type  $u_x$

$S_R$  : écart de reproductibilité

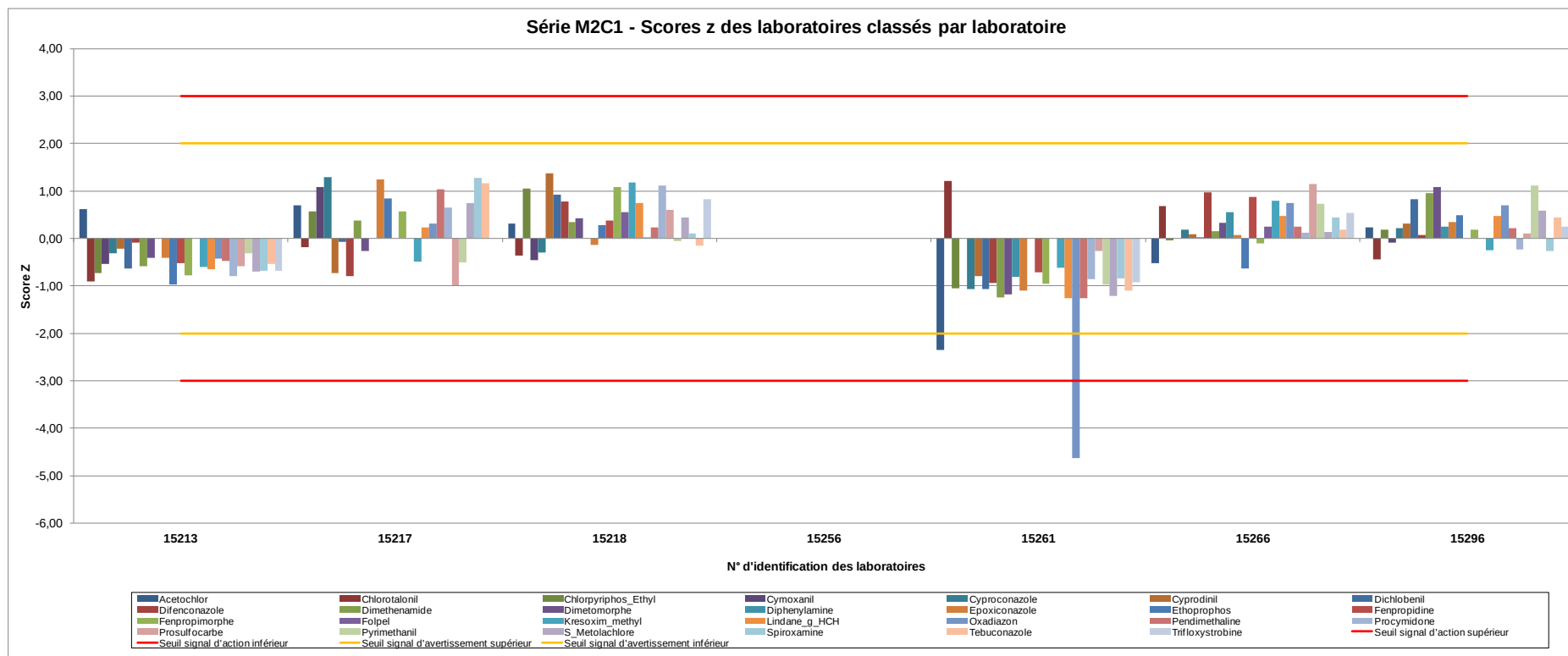
$S_L$  : écart interlaboratoire

$S_T$  : écart de répétabilité

$IC_R$  : intervalle de confiance de reproductibilité

$IC_T$  : intervalle de confiance de répétabilité

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



## Approche Robuste : Pesticides Air Ambiant - M2C2

| Substances ou Paramètres<br>(unité en ng ) | Valeur ciblée<br>par dopage | Moyenne<br>robuste $x^*$ | Ecart-type<br>robuste $s^*$ | Ecart-type pour<br>l'évaluation de<br>l'aptitude $\hat{\sigma}_A$ | Incertitude<br>type $u_{x^*}$<br>de la valeur<br>assignée | Nombre de<br>laboratoires<br>ayant mesures<br>exclues | Ecart-type<br>interlaboratoire<br>$S_L$ | Ecart-type<br>de<br>reproductibilité<br>$S_R$ | Ecart type de<br>répétabilité<br>$S_r$ | $IC_R$ relatif (%) | $IC_r$ relatif (%) | $S_s$ |
|--------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------|--------------------|-------|
| Acetochlor                                 | 1027,2                      | 555,433                  | 282,695                     | 317,377                                                           | 144,262                                                   | 1                                                     | 282,540                                 | 283,105                                       | 17,879                                 | 131,02%            | 8,27%              |       |
| Chlorotalonil                              | 585,9                       | 436,873                  | 298,099                     | 351,532                                                           | 186,312                                                   | 3                                                     | 294,077                                 | 307,646                                       | 90,358                                 | 224,11%            | 65,82%             |       |
| Chlorpyrifos Ethyl                         | 1345,9                      | 1084,451                 | 579,835                     | 650,971                                                           | 295,896                                                   | 1                                                     | 579,305                                 | 581,229                                       | 47,248                                 | 137,77%            | 11,20%             |       |
| Cymoxanil                                  | 1468,5                      | 1399,513                 | 582,402                     | 686,797                                                           | 364,002                                                   | 3                                                     | 581,232                                 | 585,900                                       | 73,811                                 | 133,23%            | 16,78%             |       |
| Cyproconazole                              | 1456,6                      | 1162,097                 | 345,627                     | 388,030                                                           | 176,377                                                   | 1                                                     | 343,658                                 | 350,766                                       | 70,255                                 | 77,59%             | 15,54%             |       |
| Cyprodinil                                 | 1078,9                      | 689,274                  | 406,794                     | 456,701                                                           | 207,591                                                   | 1                                                     | 405,975                                 | 408,944                                       | 49,188                                 | 152,51%            | 18,34%             |       |
| Dichlobenil                                | 621,2                       | 348,924                  | 203,510                     | 228,477                                                           | 103,853                                                   | 1                                                     | 203,405                                 | 203,787                                       | 12,464                                 | 150,13%            | 9,18%              |       |
| Difenconazole                              | 987,8                       | 505,486                  | 380,678                     | 427,381                                                           | 194,264                                                   | 1                                                     | 380,565                                 | 380,976                                       | 17,681                                 | 193,74%            | 8,99%              |       |
| Dimethenamide                              | 1360,9                      | 1048,502                 | 288,341                     | 323,716                                                           | 147,144                                                   | 1                                                     | 286,933                                 | 292,022                                       | 54,282                                 | 71,59%             | 13,31%             |       |
| Dimetomorphe                               | 1105,2                      | 659,900                  | 462,860                     | 519,645                                                           | 236,202                                                   | 1                                                     | 461,810                                 | 465,616                                       | 59,418                                 | 181,38%            | 23,15%             |       |
| Diphenylamine                              | 569,4                       | 344,305                  | 140,762                     | 173,590                                                           | 101,586                                                   | 4                                                     | 138,633                                 | 145,336                                       | 43,628                                 | 181,62%            | 54,52%             |       |
| Epoxiconazole                              | 1351,3                      | 1097,123                 | 401,668                     | 450,945                                                           | 204,975                                                   | 1                                                     | 400,666                                 | 404,297                                       | 54,062                                 | 94,73%             | 12,67%             |       |
| Ethoprophos                                | 546,4                       | 428,660                  | 131,631                     | 150,802                                                           | 73,584                                                    | 2                                                     | 131,195                                 | 132,931                                       | 21,415                                 | 86,10%             | 13,87%             |       |
| Fenpropidine                               | 1282,4                      | 703,019                  | 548,357                     | 628,222                                                           | 306,541                                                   | 2                                                     | 547,094                                 | 551,570                                       | 70,120                                 | 217,83%            | 27,69%             |       |
| Fenpropimorphe                             | 662,8                       | 612,991                  | 374,230                     | 420,142                                                           | 190,973                                                   | 1                                                     | 373,838                                 | 375,261                                       | 32,647                                 | 157,37%            | 13,69%             |       |
| Folpel                                     | 504,5                       | 323,067                  | 361,697                     | 446,053                                                           | 261,033                                                   | 4                                                     | 356,896                                 | 375,733                                       | 117,477                                | 500,41%            | 156,46%            |       |
| Kresoxim_methyl                            | 777,6                       | 377,742                  | 219,217                     | 246,111                                                           | 111,869                                                   | 1                                                     | 218,582                                 | 220,882                                       | 31,794                                 | 150,31%            | 21,64%             |       |
| Lindane_g HCH                              | 1354,8                      | 976,768                  | 409,794                     | 460,068                                                           | 209,122                                                   | 1                                                     | 409,162                                 | 411,454                                       | 43,371                                 | 108,28%            | 11,41%             |       |
| Oxadiazon                                  | 1208,8                      | 928,693                  | 229,335                     | 257,470                                                           | 117,032                                                   | 1                                                     | 228,433                                 | 231,696                                       | 38,750                                 | 64,13%             | 10,73%             |       |
| Pendimethaline                             | 563,2                       | 480,827                  | 279,014                     | 313,244                                                           | 142,384                                                   | 1                                                     | 278,790                                 | 279,604                                       | 21,324                                 | 149,48%            | 11,40%             |       |
| Procymidone                                | 1333,6                      | 905,378                  | 510,124                     | 572,707                                                           | 260,321                                                   | 1                                                     | 509,544                                 | 511,650                                       | 46,384                                 | 145,27%            | 13,17%             |       |
| Prosulfocarbe                              | 657,2                       | 454,934                  | 373,225                     | 419,013                                                           | 190,461                                                   | 1                                                     | 372,726                                 | 374,538                                       | 36,802                                 | 211,63%            | 20,79%             |       |
| Pyrimethanil                               | 584,4                       | 375,703                  | 227,519                     | 255,432                                                           | 116,105                                                   | 1                                                     | 227,447                                 | 227,707                                       | 10,868                                 | 155,80%            | 7,44%              |       |
| S_Metolachlore                             | 1303,6                      | 1091,558                 | 334,390                     | 375,414                                                           | 170,643                                                   | 1                                                     | 333,890                                 | 335,707                                       | 34,881                                 | 79,06%             | 8,21%              |       |
| Spiroxamine                                | 531,9                       | 315,032                  | 257,270                     | 288,833                                                           | 131,288                                                   | 1                                                     | 257,025                                 | 257,917                                       | 21,440                                 | 210,45%            | 17,49%             |       |
| Tebuconazole                               | 1165,5                      | 979,912                  | 432,411                     | 485,461                                                           | 220,664                                                   | 1                                                     | 430,926                                 | 436,303                                       | 68,284                                 | 114,45%            | 17,91%             |       |
| Trifloxystrobine                           | 1373,1                      | 730,601                  | 545,062                     | 611,932                                                           | 278,151                                                   | 1                                                     | 544,487                                 | 546,577                                       | 47,759                                 | 192,31%            | 16,80%             |       |

$x^*$  : moyenne robuste

$s^*$  : écart-type robuste pour l'évaluation de l'aptitude

$\hat{\sigma}_A$  : écart-type pour l'évaluation de l'aptitude recalculé suite à hétérogénéité du matériau d'essai et/ou faible population ( $p < 16$ )

$u_{x^*}$  : incertitude type  $u_x$

$S_R$  : écart de reproductibilité

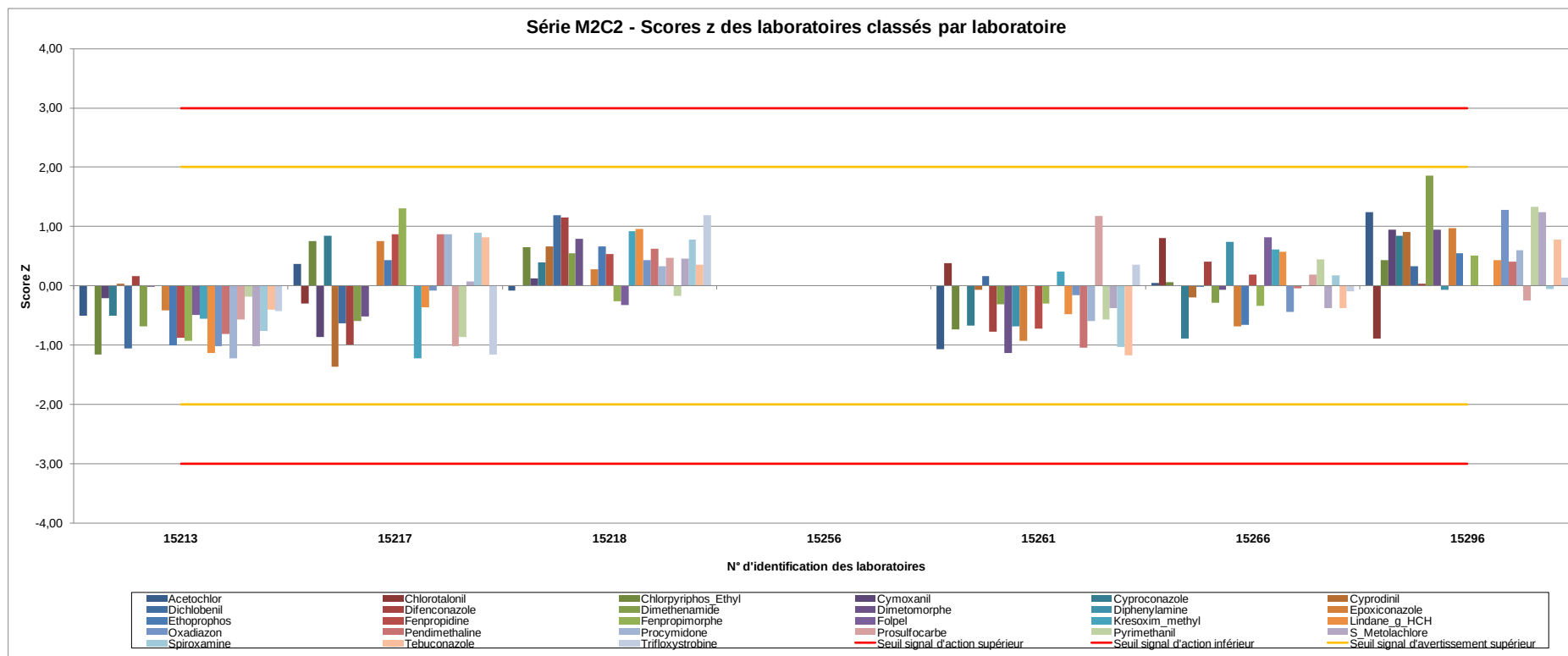
$S_L$  : écart interlaboratoire

$S_r$  : écart de répétabilité

$IC_R$  : intervalle de confiance de reproductibilité

$IC_r$  : intervalle de confiance de répétabilité

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



## Approche Robuste : Pesticides air ambiant - M2C3

| Substances ou Paramètres<br>(unité en ng ) | Valeur ciblée<br>par dopage | Moyenne<br>robuste $x^*$ | Ecart-type<br>robuste $s^*$ | Ecart-type pour<br>l'évaluation de<br>l'aptitude $\hat{\sigma}^{\wedge}$ | Incertitude<br>type $u_{x^*}$<br>de la valeur<br>assignée | Nombre de<br>laboratoires<br>ayant mesures<br>exclues | Ecart-type<br>interlaboratoire<br>$S_L$ | Ecart-type<br>de<br>reproductibilité<br>$S_R$ | Ecart type de<br>répétabilité<br>$S_I$ | $IC_R$ relatif (%) | $IC_I$ relatif (%) | $S_s$ |
|--------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------|--------------------|-------|
| Acetochlor                                 | 128,4                       | 91,739                   | 66,260                      | 74,389                                                                   | 33,813                                                    | 1                                                     | 65,589                                  | 67,767                                        | 17,042                                 | 189,89%            | 47,75%             |       |
| Chlorotalonil                              | 292,9                       | 140,750                  | 145,273                     | 163,096                                                                  | 74,134                                                    | 1                                                     | 142,952                                 | 150,066                                       | 45,656                                 | 274,07%            | 83,38%             |       |
| Chlorpyrifos Ethyl                         | 448,6                       | 360,773                  | 252,456                     | 283,428                                                                  | 128,831                                                   | 1                                                     | 251,372                                 | 255,067                                       | 43,257                                 | 181,74%            | 30,82%             |       |
| Cyprodinil                                 | 134,8                       | 85,352                   | 46,735                      | 52,469                                                                   | 23,850                                                    | 1                                                     | 46,142                                  | 48,472                                        | 14,846                                 | 145,98%            | 44,71%             |       |
| Dimethenamide                              | 453,6                       | 345,037                  | 136,139                     | 152,841                                                                  | 69,473                                                    | 1                                                     | 127,319                                 | 159,703                                       | 96,411                                 | 118,98%            | 71,83%             |       |
| Fenpropimorphe                             | 220,9                       | 180,170                  | 84,414                      | 94,771                                                                   | 43,078                                                    | 1                                                     | 80,734                                  | 94,601                                        | 49,310                                 | 134,97%            | 70,35%             |       |
| Kresoxim_methyl                            | 97,2                        | 50,456                   | 58,800                      | 66,014                                                                   | 30,006                                                    | 1                                                     | 58,573                                  | 59,315                                        | 9,347                                  | 302,19%            | 47,62%             |       |
| Lindane_g_HCH                              | 451,6                       | 312,014                  | 95,397                      | 107,100                                                                  | 48,682                                                    | 1                                                     | 85,366                                  | 117,817                                       | 81,200                                 | 97,07%             | 66,90%             |       |
| Oxadiazon                                  | 151,1                       | 112,597                  | 45,011                      | 50,534                                                                   | 22,970                                                    | 1                                                     | 43,264                                  | 48,995                                        | 22,994                                 | 111,86%            | 52,50%             |       |
| Pendimethaline                             | 281,6                       | 241,471                  | 152,608                     | 171,331                                                                  | 77,878                                                    | 1                                                     | 151,072                                 | 156,054                                       | 39,117                                 | 166,13%            | 41,64%             |       |
| Prosulfocarbe                              | 328,6                       | 179,177                  | 129,515                     | 148,378                                                                  | 72,401                                                    | 2                                                     | 128,055                                 | 133,801                                       | 38,789                                 | 207,33%            | 60,11%             |       |
| Pyrimethanil                               | 292,2                       | 169,369                  | 137,877                     | 154,792                                                                  | 70,360                                                    | 1                                                     | 136,459                                 | 142,046                                       | 39,446                                 | 215,59%            | 59,87%             |       |
| S_Metolachlore                             | 434,5                       | 343,671                  | 230,384                     | 258,649                                                                  | 117,568                                                   | 1                                                     | 228,970                                 | 234,577                                       | 50,985                                 | 175,46%            | 38,14%             |       |

$x^*$  : moyenne robuste

$s^*$  : écart-type robuste pour l'évaluation de l'aptitude

$\hat{\sigma}^{\wedge}$  : écart-type pour l'évaluation de l'aptitude recalculé suite à hétérogénéité du matériau d'essai et/ou faible population ( $p < 16$ )

$u_{x^*}$  : incertitude type  $u_x$

$S_R$  : écart de reproductibilité

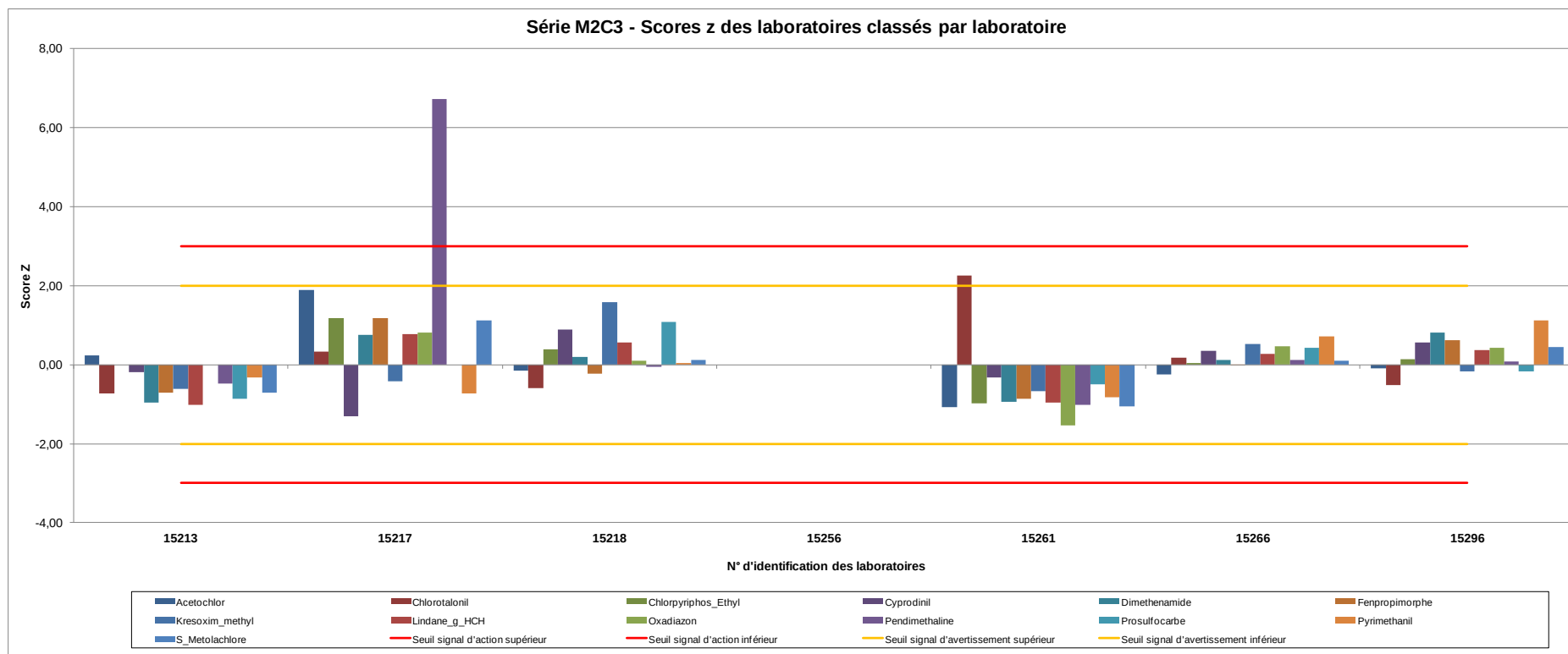
$S_L$  : écart interlaboratoire

$S_I$  : écart de répétabilité

$IC_R$  : intervalle de confiance de reproductibilité

$IC_I$  : intervalle de confiance de répétabilité

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



## Approche Robuste : Pesticides Air Ambiant - M2C4

| Substances ou Paramètres<br>(unité en ng ) | Valeur ciblée<br>par dopage | Moyenne<br>robuste $x^*$ | Ecart-type<br>robuste $s^*$ | Ecart-type pour<br>l'évaluation de<br>l'aptitude $\hat{\sigma}^{\wedge}$ | Incertitude<br>type $u_{x^*}$<br>de la valeur<br>assignée | Nombre de<br>laboratoires<br>ayant mesures<br>exclues | Ecart-type<br>interlaboratoire<br>$S_L$ | Ecart-type<br>de<br>reproductibilité<br>$S_R$ | Ecart type de<br>répétabilité<br>$S_I$ | $IC_R$ relatif (%) | $IC_I$ relatif (%) | $S_s$ |
|--------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------|--------------------|-------|
| Acetochlor                                 | 1027,2                      | 598,749                  | 205,289                     | 230,474                                                                  | 104,761                                                   | 1                                                     | 203,803                                 | 209,156                                       | 47,018                                 | 89,80%             | 20,19%             |       |
| Chlorotalonil                              | 585,9                       | 293,931                  | 323,260                     | 362,918                                                                  | 164,963                                                   | 1                                                     | 322,716                                 | 324,689                                       | 35,744                                 | 283,96%            | 31,26%             |       |
| Chlorpyrifos_Ethyl                         | 1345,9                      | 1106,998                 | 678,477                     | 761,715                                                                  | 346,234                                                   | 1                                                     | 676,832                                 | 682,797                                       | 90,055                                 | 158,55%            | 20,91%             |       |
| Cyprodinil                                 | 1078,9                      | 596,588                  | 451,998                     | 507,450                                                                  | 230,659                                                   | 1                                                     | 451,345                                 | 453,715                                       | 46,307                                 | 195,50%            | 19,95%             |       |
| Dimethenamide                              | 1360,9                      | 933,957                  | 439,329                     | 493,227                                                                  | 224,194                                                   | 1                                                     | 439,036                                 | 440,101                                       | 30,601                                 | 121,13%            | 8,42%              |       |
| Fenpropimorphe                             | 662,8                       | 558,484                  | 341,268                     | 383,135                                                                  | 174,152                                                   | 1                                                     | 341,052                                 | 341,837                                       | 23,155                                 | 157,34%            | 10,66%             |       |
| Kresoxim_methyl                            | 777,6                       | 318,757                  | 267,342                     | 300,141                                                                  | 136,428                                                   | 1                                                     | 267,068                                 | 268,064                                       | 23,092                                 | 216,18%            | 18,62%             |       |
| Lindane_g_HCH                              | 1354,8                      | 909,763                  | 537,485                     | 603,425                                                                  | 274,284                                                   | 1                                                     | 537,091                                 | 538,522                                       | 39,237                                 | 152,16%            | 11,09%             |       |
| Oxadiazon                                  | 1208,8                      | 1084,355                 | 458,377                     | 514,612                                                                  | 233,914                                                   | 1                                                     | 457,545                                 | 460,562                                       | 52,629                                 | 109,18%            | 12,48%             |       |
| Pendimethaline                             | 563,1                       | 522,190                  | 375,372                     | 421,424                                                                  | 191,556                                                   | 1                                                     | 374,361                                 | 378,025                                       | 52,510                                 | 186,09%            | 25,85%             |       |
| Prosulfocarbe                              | 657,2                       | 266,473                  | 236,580                     | 265,605                                                                  | 120,729                                                   | 1                                                     | 236,076                                 | 237,906                                       | 29,449                                 | 229,50%            | 28,41%             |       |
| Pyrimethanil                               | 584,4                       | 347,119                  | 212,552                     | 238,629                                                                  | 108,468                                                   | 1                                                     | 212,012                                 | 213,971                                       | 28,891                                 | 158,46%            | 21,40%             |       |
| S_Metolachlore                             | 1303,6                      | 958,617                  | 492,833                     | 553,295                                                                  | 251,498                                                   | 1                                                     | 492,365                                 | 494,066                                       | 40,972                                 | 132,49%            | 10,99%             |       |

$x^*$  : moyenne robuste

$s^*$  : écart-type robuste pour l'évaluation de l'aptitude

$\hat{\sigma}^{\wedge}$  : écart-type pour l'évaluation de l'aptitude recalculé suite à hétérogénéité du matériau d'essai et/ou faible population ( $p < 16$ )

$u_{x^*}$  : incertitude type  $u_x$

$S_R$  : écart de reproductibilité

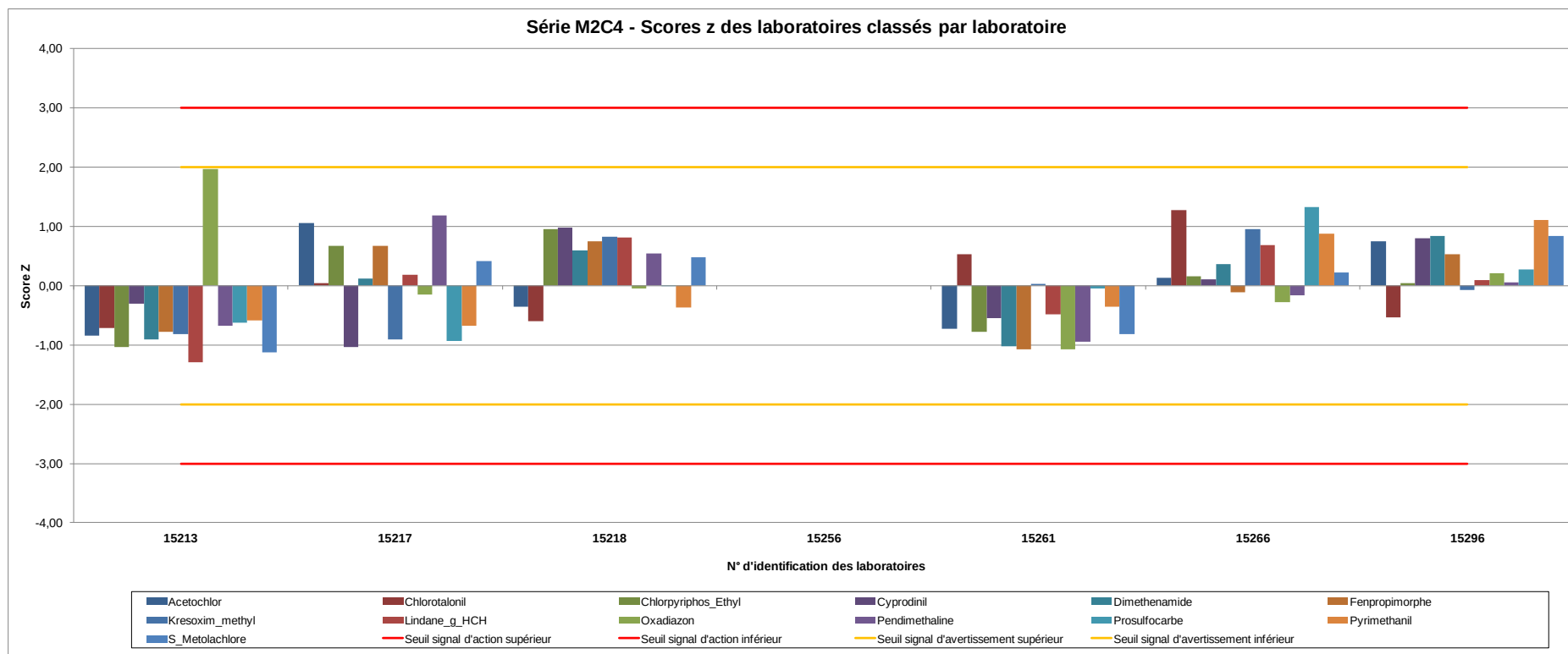
$S_L$  : écart interlaboratoire

$S_I$  : écart de répétabilité

$IC_R$  : intervalle de confiance de reproductibilité

$IC_I$  : intervalle de confiance de répétabilité

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





## Approche Robuste : Pesticides Air Ambiant - M2C5

| Substances ou Paramètres<br>(unité en ng ) | Valeur ciblée<br>par dopage | Moyenne<br>robuste $x^*$ | Ecart-type<br>robuste $s^*$ | Ecart-type pour<br>l'évaluation de<br>l'aptitude $\hat{\sigma}_A$ | Incertitude<br>type $u_{x^*}$<br>de la valeur<br>assignée | Nombre de<br>laboratoires<br>ayant mesures<br>exclues | Ecart-type<br>interlaboratoire<br>$S_L$ | Ecart-type<br>de<br>reproductibilité<br>$S_R$ | Ecart type de<br>répétabilité<br>$S_r$ | $IC_R$ relatif (%) | $IC_r$ relatif (%) | $S_s$ |
|--------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------|--------------------|-------|
| Acetochlor                                 | 1027,2                      | 745,809                  | 232,494                     | 261,017                                                           | 118,644                                                   | 1                                                     | 231,631                                 | 234,755                                       | 38,175                                 | 80,91%             | 13,16%             |       |
| Chlorotalonil                              | 585,9                       | 519,820                  | 592,918                     | 665,659                                                           | 302,572                                                   | 1                                                     | 592,823                                 | 593,169                                       | 20,244                                 | 293,33%            | 10,01%             |       |
| Chlorpyrifos Ethyl                         | 1345,9                      | 1367,357                 | 753,929                     | 846,423                                                           | 384,738                                                   | 1                                                     | 752,577                                 | 757,482                                       | 86,061                                 | 142,40%            | 16,18%             |       |
| Cymoxanil                                  | 1468,5                      | 1610,415                 | 1565,266                    | 1793,237                                                          | 875,010                                                   | 2                                                     | 1564,590                                | 1566,991                                      | 86,715                                 | 270,16%            | 14,95%             |       |
| Cyproconazole                              | 1456,6                      | 1394,028                 | 788,428                     | 885,155                                                           | 402,343                                                   | 1                                                     | 783,996                                 | 799,997                                       | 159,204                                | 147,52%            | 29,36%             |       |
| Cyprodinil                                 | 1078,9                      | 741,732                  | 485,374                     | 544,921                                                           | 247,691                                                   | 1                                                     | 485,014                                 | 486,322                                       | 35,646                                 | 168,54%            | 12,35%             |       |
| Dichlobenil                                | 621,2                       | 552,194                  | 243,413                     | 273,276                                                           | 124,216                                                   | 1                                                     | 242,193                                 | 246,602                                       | 46,425                                 | 114,80%            | 21,61%             |       |
| Difenconazole                              | 987,8                       | 481,657                  | 367,374                     | 412,444                                                           | 187,475                                                   | 1                                                     | 367,232                                 | 367,748                                       | 19,483                                 | 196,27%            | 10,40%             |       |
| Dimethenamide                              | 1360,9                      | 1077,184                 | 367,751                     | 412,868                                                           | 187,667                                                   | 1                                                     | 367,449                                 | 368,545                                       | 28,399                                 | 87,95%             | 6,78%              |       |
| Dimetomorphe                               | 1105,2                      | 708,287                  | 514,909                     | 578,079                                                           | 262,763                                                   | 1                                                     | 514,537                                 | 515,886                                       | 37,282                                 | 187,23%            | 13,53%             |       |
| Diphenylamine                              | 569,4                       | 665,796                  | 354,508                     | 418,053                                                           | 221,568                                                   | 3                                                     | 353,398                                 | 357,191                                       | 51,918                                 | 170,73%            | 24,82%             |       |
| Epoxiconazole                              | 1351,3                      | 1074,784                 | 471,024                     | 528,811                                                           | 240,369                                                   | 1                                                     | 470,531                                 | 472,322                                       | 41,092                                 | 112,97%            | 9,83%              |       |
| Ethoprophos                                | 546,4                       | 345,071                  | 282,615                     | 317,288                                                           | 144,222                                                   | 1                                                     | 282,420                                 | 283,130                                       | 20,027                                 | 210,92%            | 14,92%             |       |
| Fenpropidine                               | 1282,4                      | 759,710                  | 299,737                     | 343,392                                                           | 167,558                                                   | 2                                                     | 298,557                                 | 302,732                                       | 50,103                                 | 110,64%            | 18,31%             |       |
| Fenpropimorphe                             | 662,8                       | 516,198                  | 264,685                     | 297,157                                                           | 135,071                                                   | 1                                                     | 264,292                                 | 265,718                                       | 27,488                                 | 132,32%            | 13,69%             |       |
| Folpel                                     | 1000000                     | 204037,206               | 281467,966                  | 331920,435                                                        | 175917,479                                                | 3                                                     | 281448,844                              | 281514,402                                    | 6075,093                               | 439,09%            | 9,48%              |       |
| Kresoxim_methyl                            | 777,6                       | 412,916                  | 406,023                     | 455,835                                                           | 207,198                                                   | 1                                                     | 405,931                                 | 406,267                                       | 16,533                                 | 252,92%            | 10,29%             |       |
| Lindane_g HCH                              | 1354,8                      | 992,560                  | 581,134                     | 652,429                                                           | 296,559                                                   | 1                                                     | 581,079                                 | 581,279                                       | 15,225                                 | 150,54%            | 3,94%              |       |
| Oxadiazon                                  | 1208,8                      | 1052,312                 | 158,675                     | 178,142                                                           | 80,974                                                    | 1                                                     | 156,809                                 | 163,494                                       | 46,275                                 | 39,94%             | 11,30%             |       |
| Pendimethaline                             | 563,1                       | 596,056                  | 196,898                     | 221,054                                                           | 100,479                                                   | 1                                                     | 195,950                                 | 199,376                                       | 36,799                                 | 85,98%             | 15,87%             |       |
| Procymidone                                | 1333,6                      | 606,608                  | 727,468                     | 816,716                                                           | 371,234                                                   | 1                                                     | 727,438                                 | 727,547                                       | 12,588                                 | 308,31%            | 5,33%              |       |
| Prosulfocarbe                              | 657,2                       | 354,598                  | 307,251                     | 344,945                                                           | 156,793                                                   | 1                                                     | 307,169                                 | 307,468                                       | 13,549                                 | 222,89%            | 9,82%              |       |
| Pyrimethanil                               | 584,4                       | 451,557                  | 338,991                     | 380,580                                                           | 172,991                                                   | 1                                                     | 338,895                                 | 339,244                                       | 15,380                                 | 193,12%            | 8,76%              |       |
| S_Metolachlore                             | 1303,6                      | 1000,558                 | 537,339                     | 603,261                                                           | 274,210                                                   | 1                                                     | 536,995                                 | 538,246                                       | 36,684                                 | 138,28%            | 9,42%              |       |
| Spiroxamine                                | 531,9                       | 314,137                  | 257,369                     | 288,943                                                           | 131,338                                                   | 1                                                     | 257,222                                 | 257,753                                       | 16,538                                 | 210,92%            | 13,53%             |       |
| Tebuconazole                               | 1165,4                      | 1014,878                 | 436,735                     | 490,315                                                           | 222,871                                                   | 1                                                     | 436,031                                 | 438,588                                       | 47,293                                 | 111,09%            | 11,98%             |       |
| Trifloxystrobine                           | 1373,1                      | 882,711                  | 993,920                     | 1115,857                                                          | 507,208                                                   | 1                                                     | 991,922                                 | 999,168                                       | 120,110                                | 290,97%            | 34,98%             |       |

$x^*$  : moyenne robuste

$s^*$  : écart-type robuste pour l'évaluation de l'aptitude

$\sigma_A$  : écart-type pour l'évaluation de l'aptitude recalculé suite à hétérogénéité du matériau d'essai et/ou faible population ( $p < 16$ )

$u_{x^*}$  : incertitude type  $u_x$

$S_R$  : écart de reproductibilité

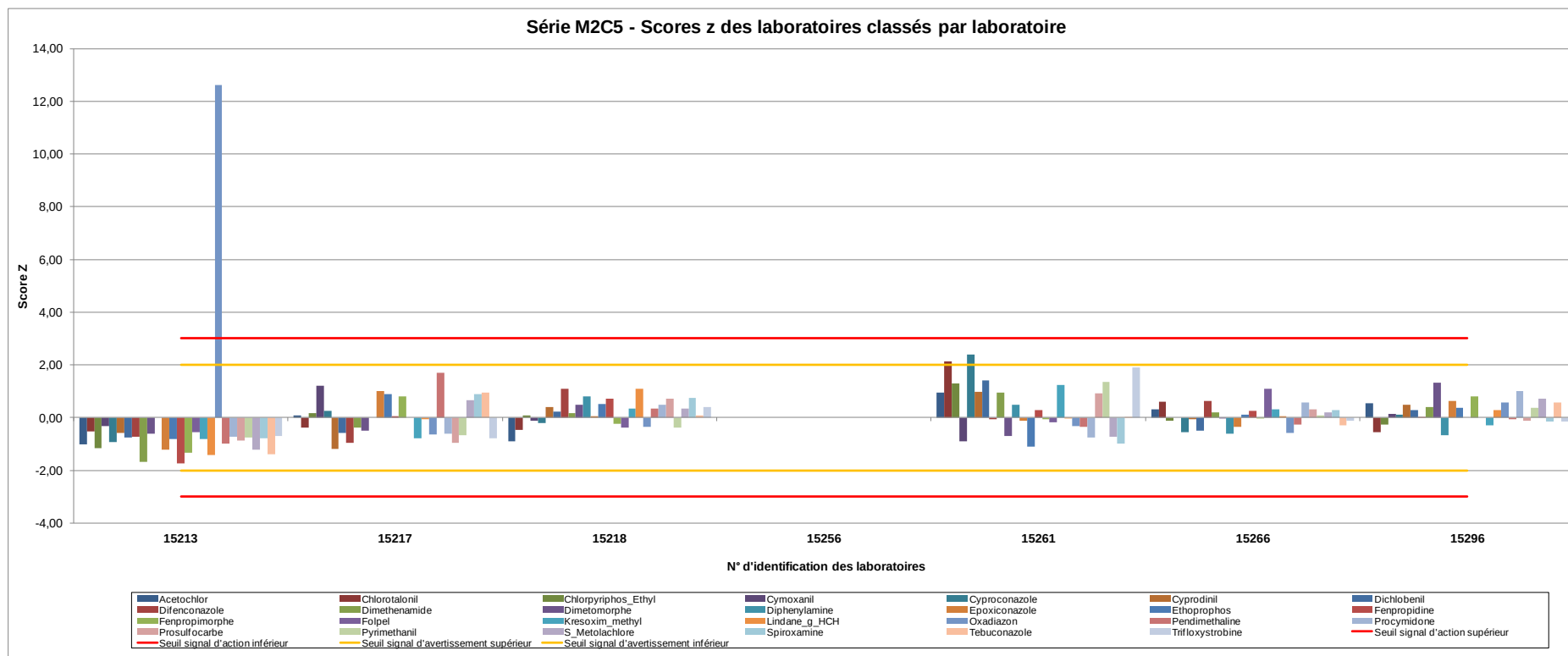
$S_L$  : écart interlaboratoire

$S_r$  : écart de répétabilité

$IC_R$  : intervalle de confiance de reproductibilité

$IC_r$  : intervalle de confiance de répétabilité

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



## Approche Robuste : Pesticides air ambiant - M3C1

| Substances ou Paramètres<br>(unité en ng ) | Valeur ciblée<br>par dopage | Moyenne<br>robuste $x^*$ | Ecart-type<br>robuste $s^*$ | Ecart-type pour<br>l'évaluation de<br>l'aptitude $\hat{\sigma}$ | Incertitude<br>type $u_{x^*}$<br>de la valeur<br>assignée | Nombre de<br>laboratoires<br>ayant mesures<br>exclues | Ecart-type<br>interlaboratoire<br>$S_L$ | Ecart-type<br>de<br>reproductibilité<br>$S_R$ | Ecart type de<br>répétabilité<br>$S_T$ | $IC_R$ relatif (%) | $IC_T$ relatif (%) | $S_s$ |
|--------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------|--------------------|-------|
| Acetochlor                                 | 128,4                       | 109,140                  | 39,410                      | 45,149                                                          | 22,031                                                    | 2                                                     | 35,709                                  | 47,577                                        | 31,440                                 | 121,03%            | 79,98%             |       |
| Chlorotalonil                              | 292,93                      | 102,505                  | 112,984                     | 129,440                                                         | 63,160                                                    | 2                                                     | 112,472                                 | 113,934                                       | 18,198                                 | 308,60%            | 49,29%             |       |
| Chlorpyrifos Ethyl                         | 448,65                      | 369,695                  | 177,429                     | 196,235                                                         | 83,827                                                    | 0                                                     | 172,722                                 | 189,522                                       | 78,011                                 | 125,44%            | 51,63%             |       |
| Cymoxanil                                  | 146,85                      | 115,808                  | 56,371                      | 69,518                                                          | 40,682                                                    | 4                                                     | 56,147                                  | 57,037                                        | 10,033                                 | 211,91%            | 37,28%             |       |
| Cyproconazole                              | 145,66                      | 124,115                  | 91,801                      | 105,171                                                         | 51,318                                                    | 2                                                     | 91,235                                  | 93,230                                        | 19,180                                 | 208,55%            | 42,91%             |       |
| Cyprodinil                                 | 134,86                      | 101,965                  | 79,165                      | 88,877                                                          | 40,399                                                    | 1                                                     | 78,922                                  | 79,802                                        | 11,816                                 | 201,18%            | 29,79%             |       |
| Dichlobenil                                | 310,62                      | 188,892                  | 134,156                     | 150,614                                                         | 68,461                                                    | 1                                                     | 133,344                                 | 136,274                                       | 28,107                                 | 185,45%            | 38,25%             |       |
| Difencconazole                             | 526,82                      | 283,409                  | 272,271                     | 301,130                                                         | 128,636                                                   | 0                                                     | 271,970                                 | 272,990                                       | 23,575                                 | 235,70%            | 20,35%             |       |
| Dimethenamide                              | 453,63                      | 277,288                  | 191,387                     | 214,867                                                         | 97,667                                                    | 1                                                     | 190,573                                 | 193,808                                       | 35,266                                 | 179,67%            | 32,69%             |       |
| Dimetomorphe                               | 589,44                      | 357,100                  | 204,016                     | 233,729                                                         | 114,048                                                   | 2                                                     | 202,916                                 | 207,280                                       | 42,310                                 | 161,16%            | 32,90%             |       |
| Diphenylamine                              | 284,71                      | 197,104                  | 109,112                     | 134,559                                                         | 78,745                                                    | 4                                                     | 91,292                                  | 150,395                                       | 119,518                                | 328,30%            | 260,90%            |       |
| Epoxiconazole                              | 135,13                      | 149,613                  | 81,744                      | 96,397                                                          | 51,090                                                    | 3                                                     | 81,409                                  | 82,742                                        | 14,792                                 | 176,00%            | 31,46%             |       |
| Ethoprophos                                | 273,19                      | 193,030                  | 105,447                     | 120,805                                                         | 58,947                                                    | 2                                                     | 105,051                                 | 106,629                                       | 18,275                                 | 153,37%            | 26,29%             |       |
| Fenpropidine                               | 128,23                      | 82,525                   | 34,510                      | 42,559                                                          | 24,906                                                    | 4                                                     | 34,234                                  | 35,328                                        | 8,724                                  | 184,19%            | 45,48%             |       |
| Fenpropimorphe                             | 220,95                      | 278,054                  | 166,421                     | 186,838                                                         | 84,927                                                    | 1                                                     | 164,618                                 | 171,718                                       | 48,869                                 | 158,75%            | 45,18%             |       |
| Folpel                                     | 252,24                      | 206,931                  | 108,281                     | 127,690                                                         | 67,676                                                    | 3                                                     | 106,426                                 | 111,088                                       | 31,844                                 | 170,84%            | 48,97%             |       |
| Kresoxim_methyl                            | 97,2                        | 78,892                   | 48,684                      | 55,775                                                          | 27,215                                                    | 2                                                     | 47,334                                  | 52,526                                        | 22,771                                 | 184,86%            | 80,14%             |       |
| Lindane_g HCH                              | 451,59                      | 296,852                  | 182,847                     | 202,227                                                         | 86,387                                                    | 0                                                     | 180,918                                 | 187,942                                       | 50,900                                 | 154,92%            | 41,96%             |       |
| Oxadiazon                                  | 151,1                       | 139,501                  | 38,890                      | 43,012                                                          | 18,374                                                    | 0                                                     | 30,889                                  | 54,914                                        | 45,402                                 | 96,32%             | 79,64%             |       |
| Pendimethaline                             | 281,6                       | 409,590                  | 312,913                     | 346,079                                                         | 147,838                                                   | 0                                                     | 307,407                                 | 327,278                                       | 112,300                                | 195,52%            | 67,09%             |       |
| Procymidone                                | 133,36                      | 127,783                  | 130,369                     | 146,362                                                         | 66,528                                                    | 1                                                     | 128,824                                 | 134,045                                       | 37,044                                 | 269,65%            | 74,52%             |       |
| Prosulfocarbe                              | 328,6                       | 243,260                  | 171,169                     | 192,169                                                         | 87,350                                                    | 1                                                     | 169,861                                 | 174,572                                       | 40,283                                 | 184,47%            | 42,57%             |       |
| Pyrimethanil                               | 292,2                       | 184,517                  | 137,975                     | 154,902                                                         | 70,410                                                    | 1                                                     | 137,371                                 | 139,555                                       | 24,592                                 | 194,42%            | 34,26%             |       |
| S_Metolachlore                             | 434,53                      | 360,964                  | 286,992                     | 317,410                                                         | 135,591                                                   | 0                                                     | 286,160                                 | 289,474                                       | 43,678                                 | 196,23%            | 29,61%             |       |
| Spiroxamine                                | 265,95                      | 211,104                  | 64,124                      | 71,991                                                          | 32,723                                                    | 1                                                     | 62,818                                  | 67,893                                        | 25,755                                 | 82,67%             | 31,36%             |       |
| Tebuconazole                               | 621,62                      | 497,944                  | 356,991                     | 394,829                                                         | 168,663                                                   | 0                                                     | 355,503                                 | 361,419                                       | 65,127                                 | 177,60%            | 32,00%             |       |
| Trifloxystrobine                           | 137,3                       | 118,797                  | 105,090                     | 120,396                                                         | 58,747                                                    | 2                                                     | 104,779                                 | 106,018                                       | 16,159                                 | 247,78%            | 37,77%             |       |

$x^*$  : moyenne robuste

$s^*$  : écart-type robuste pour l'évaluation de l'aptitude

$\hat{\sigma}$  : écart-type pour l'évaluation de l'aptitude recalculé suite à hétérogénéité du matériau d'essai et/ou faible population ( $p < 16$ )

$u_{x^*}$  : incertitude type  $u_x$

$S_R$  : écart de reproductibilité

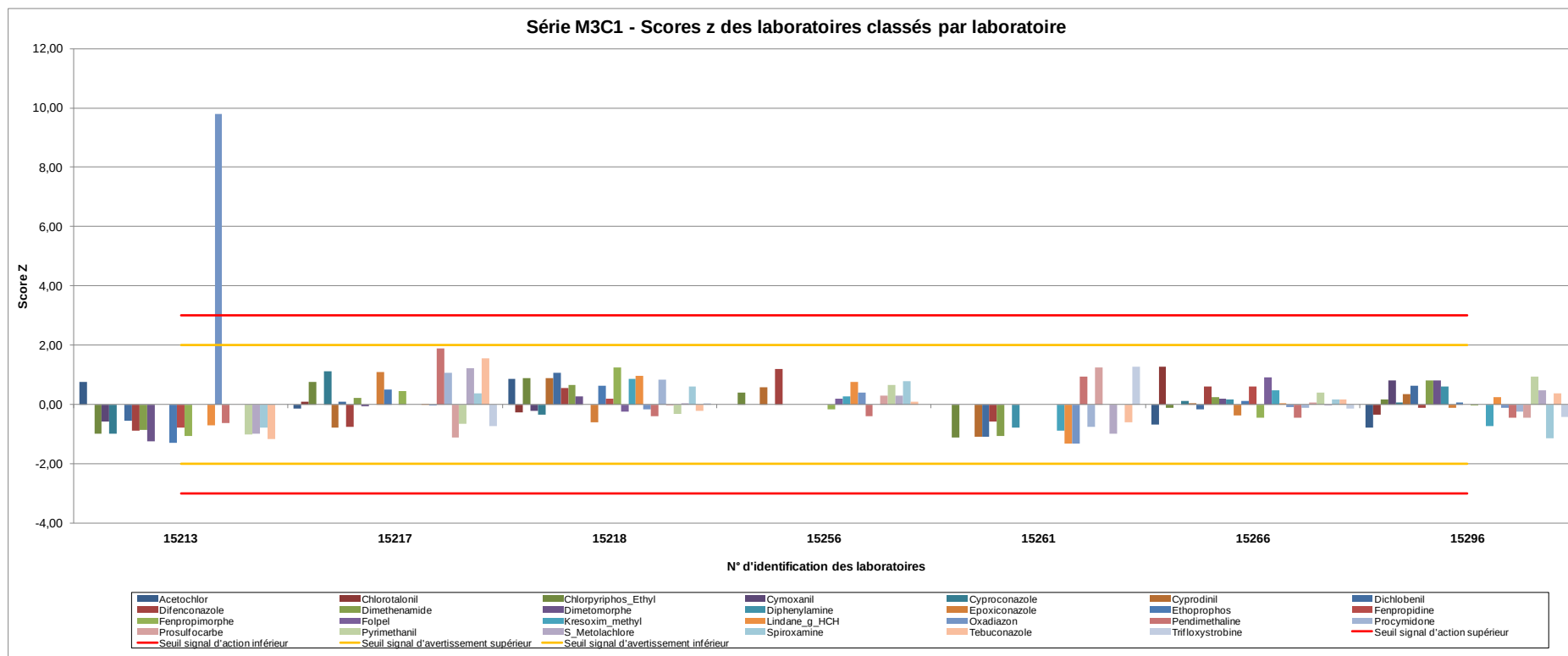
$S_L$  : écart interlaboratoire

$S_T$  : écart de répétabilité

$IC_R$  : intervalle de confiance de reproductibilité

$IC_T$  : intervalle de confiance de répétabilité

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



## Approche Robuste : Pesticides air ambiant - M3C2

| Substances ou Paramètres<br>(unité en ng ) | Valeur ciblée<br>par dopage | Moyenne<br>robuste $x^*$ | Ecart-type<br>robuste $s^*$ | Ecart-type pour<br>l'évaluation de<br>l'aptitude $\hat{\sigma}_A$ | Incertitude<br>type $u_{x^*}$<br>de la valeur<br>assignée | Nombre de<br>laboratoires<br>ayant mesures<br>exclues | Ecart-type<br>interlaboratoire<br>$S_L$ | Ecart-type<br>de<br>reproductibilité<br>$S_R$ | Ecart type de<br>répétabilité<br>$S_r$ | $IC_R$ relatif (%) | $IC_r$ relatif (%) | $S_s$ |
|--------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------|--------------------|-------|
| Acetochlor                                 | 1027,2                      | 286,808                  | 265,218                     | 297,756                                                           | 135,344                                                   | 1                                                     | 264,786                                 | 266,281                                       | 28,177                                 | 238,66%            | 25,25%             |       |
| Chlorotalonil                              | 585,87                      | 458,500                  | 691,203                     | 922,503                                                           | 610,943                                                   | 5                                                     | 690,804                                 | 692,398                                       | 46,956                                 | 1918,81%           | 130,13%            |       |
| Chlorpyrifos Ethyl                         | 1345,95                     | 745,201                  | 672,063                     | 743,296                                                           | 317,520                                                   | 0                                                     | 671,877                                 | 672,565                                       | 30,398                                 | 220,84%            | 9,98%              |       |
| Cymoxanil                                  | 1468,53                     | 465,056                  | 563,950                     | 665,037                                                           | 352,469                                                   | 3                                                     | 563,755                                 | 564,537                                       | 29,722                                 | 386,32%            | 20,34%             |       |
| Cyproconazole                              | 1456,65                     | 531,986                  | 417,917                     | 469,188                                                           | 213,267                                                   | 1                                                     | 417,642                                 | 418,642                                       | 28,921                                 | 202,29%            | 13,97%             |       |
| Cyprodinil                                 | 1078,9                      | 412,028                  | 512,858                     | 567,216                                                           | 242,303                                                   | 0                                                     | 512,665                                 | 513,378                                       | 27,046                                 | 304,88%            | 16,06%             |       |
| Dichlobenil                                | 621,2                       | 234,495                  | 300,873                     | 337,785                                                           | 153,539                                                   | 1                                                     | 300,735                                 | 301,238                                       | 17,410                                 | 330,22%            | 19,09%             |       |
| Difenconazole                              | 987,8                       | 450,296                  | 494,726                     | 555,420                                                           | 252,464                                                   | 1                                                     | 494,075                                 | 496,673                                       | 50,742                                 | 283,53%            | 28,97%             |       |
| Dimethenamide                              | 1360,9                      | 507,757                  | 574,894                     | 645,423                                                           | 293,374                                                   | 1                                                     | 574,712                                 | 575,373                                       | 27,565                                 | 291,29%            | 13,96%             |       |
| Dimetomorphe                               | 1105,2                      | 354,962                  | 399,400                     | 448,399                                                           | 203,818                                                   | 1                                                     | 399,117                                 | 400,145                                       | 28,668                                 | 289,78%            | 20,76%             |       |
| Diphenylamine                              | 569,4                       | 362,955                  | 358,904                     | 479,006                                                           | 317,229                                                   | 5                                                     | 347,646                                 | 376,921                                       | 145,643                                | 1319,51%           | 509,86%            |       |
| Epoxiconazole                              | 1351,3                      | 523,985                  | 482,368                     | 541,547                                                           | 246,158                                                   | 1                                                     | 481,773                                 | 483,935                                       | 45,695                                 | 237,41%            | 22,42%             |       |
| Ethoprophos                                | 546,4                       | 280,575                  | 227,887                     | 268,735                                                           | 142,429                                                   | 3                                                     | 227,642                                 | 228,621                                       | 21,143                                 | 259,32%            | 23,98%             |       |
| Fenpropidine                               | 1282,36                     | 546,655                  | 347,146                     | 397,706                                                           | 194,060                                                   | 2                                                     | 346,855                                 | 347,889                                       | 26,799                                 | 176,69%            | 13,61%             |       |
| Fenpropimorphe                             | 662,85                      | 323,559                  | 287,735                     | 318,232                                                           | 135,942                                                   | 0                                                     | 287,463                                 | 288,465                                       | 24,019                                 | 218,15%            | 18,16%             |       |
| Folpel                                     | 504,5                       | 459,933                  | 245,471                     | 302,720                                                           | 177,153                                                   | 4                                                     | 242,048                                 | 255,466                                       | 81,706                                 | 238,99%            | 76,44%             |       |
| Kresoxim_methyl                            | 777,6                       | 313,915                  | 346,711                     | 383,459                                                           | 163,806                                                   | 0                                                     | 346,476                                 | 347,343                                       | 24,522                                 | 270,75%            | 19,11%             |       |
| Lindane_g HCH                              | 1354,8                      | 655,514                  | 738,814                     | 817,121                                                           | 349,057                                                   | 0                                                     | 738,559                                 | 739,502                                       | 37,332                                 | 276,04%            | 13,94%             |       |
| Oxadiazon                                  | 1208,8                      | 794,580                  | 688,426                     | 761,392                                                           | 325,251                                                   | 0                                                     | 688,292                                 | 688,787                                       | 26,101                                 | 212,11%            | 8,04%              |       |
| Pendimethaline                             | 563,1                       | 477,321                  | 176,603                     | 195,322                                                           | 83,437                                                    | 0                                                     | 175,800                                 | 178,748                                       | 32,330                                 | 91,63%             | 16,57%             |       |
| Procymidone                                | 1333,66                     | 533,242                  | 495,212                     | 555,966                                                           | 252,712                                                   | 1                                                     | 494,816                                 | 496,254                                       | 37,747                                 | 239,23%            | 18,20%             |       |
| Prosulfocarbe                              | 657,2                       | 329,827                  | 349,701                     | 392,603                                                           | 178,456                                                   | 1                                                     | 349,510                                 | 350,204                                       | 22,043                                 | 272,94%            | 17,18%             |       |
| Pyrimethanil                               | 584,4                       | 277,913                  | 273,410                     | 306,953                                                           | 139,524                                                   | 1                                                     | 273,348                                 | 273,597                                       | 11,680                                 | 253,07%            | 10,80%             |       |
| S_Metolachlore                             | 1303,6                      | 647,326                  | 594,926                     | 657,982                                                           | 281,076                                                   | 0                                                     | 594,818                                 | 595,215                                       | 21,710                                 | 224,99%            | 8,21%              |       |
| Spiroxamine                                | 531,9                       | 345,345                  | 192,178                     | 220,168                                                           | 107,431                                                   | 2                                                     | 191,859                                 | 193,135                                       | 22,169                                 | 155,27%            | 17,82%             |       |
| Tebuconazole                               | 1165,5                      | 607,221                  | 442,812                     | 489,746                                                           | 209,209                                                   | 0                                                     | 442,325                                 | 444,121                                       | 39,904                                 | 178,97%            | 16,08%             |       |
| Trifloxystrobine                           | 1373,1                      | 449,600                  | 594,656                     | 667,610                                                           | 303,459                                                   | 1                                                     | 594,043                                 | 596,267                                       | 51,448                                 | 340,91%            | 29,42%             |       |

$x^*$  : moyenne robuste

$s^*$  : écart-type robuste pour l'évaluation de l'aptitude

$\sigma_A$  : écart-type pour l'évaluation de l'aptitude recalculé suite à hétérogénéité du matériau d'essai et/ou faible population ( $p < 16$ )

$u_{x^*}$  : incertitude type  $u_x$

$S_R$  : écart de reproductibilité

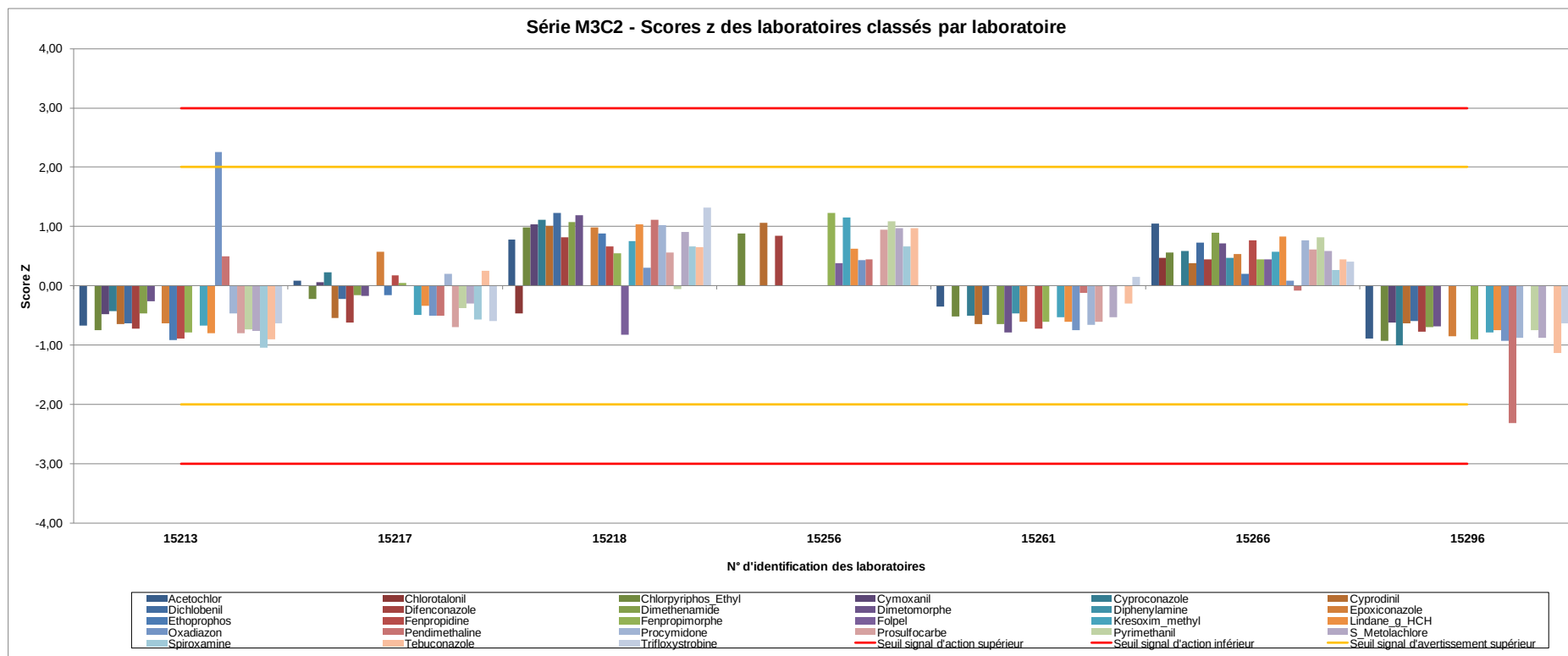
$S_L$  : écart interlaboratoire

$S_r$  : écart de répétabilité

$IC_R$  : intervalle de confiance de reproductibilité

$IC_r$  : intervalle de confiance de répétabilité

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





## Approche Robuste : Pesticides air ambiant - M3C3

| Substances ou Paramètres<br>(unité en ng ) | Valeur ciblée<br>par dopage | Moyenne<br>robuste $x^*$ | Ecart-type<br>robuste $s^*$ | Ecart-type pour<br>l'évaluation de<br>l'aptitude $\hat{\sigma}^{\wedge}$ | Incertitude<br>type $u_{x^*}$<br>de la valeur<br>assignée | Nombre de<br>laboratoires<br>ayant mesures<br>exclues | Ecart-type<br>interlaboratoire<br>$S_L$ | Ecart-type<br>de<br>reproductibilité<br>$S_R$ | Ecart type de<br>répétabilité<br>$S_I$ | $IC_R$ relatif (%) | $IC_I$ relatif (%) | $S_s$ |
|--------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------|--------------------|-------|
| Acetochlor                                 | 128,4                       | 89,811                   | 29,710                      | 33,355                                                                   | 15,161                                                    | 1                                                     | 28,000                                  | 33,282                                        | 17,990                                 | 95,26%             | 51,49%             |       |
| Chlorotalonil                              | 292,9                       | 135,788                  | 114,794                     | 135,371                                                                  | 71,746                                                    | 3                                                     | 114,102                                 | 116,459                                       | 23,312                                 | 272,94%            | 54,64%             |       |
| Chlorpyrifos_Ethyl                         | 448,6                       | 430,507                  | 238,204                     | 263,452                                                                  | 112,541                                                   | 0                                                     | 236,360                                 | 242,553                                       | 54,460                                 | 137,86%            | 30,95%             |       |
| Cyprodinil                                 | 134,8                       | 104,092                  | 68,061                      | 76,411                                                                   | 34,732                                                    | 1                                                     | 67,811                                  | 68,715                                        | 11,113                                 | 169,69%            | 27,44%             |       |
| Dimethenamide                              | 453,6                       | 324,415                  | 239,799                     | 269,218                                                                  | 122,372                                                   | 1                                                     | 239,407                                 | 240,691                                       | 24,834                                 | 190,72%            | 19,68%             |       |
| Fenpropimorphe                             | 220,95                      | 232,070                  | 161,185                     | 178,269                                                                  | 76,153                                                    | 0                                                     | 160,482                                 | 162,850                                       | 27,667                                 | 171,71%            | 29,17%             |       |
| Kresoxim_methyl                            | 97,2                        | 93,097                   | 39,040                      | 43,830                                                                   | 19,923                                                    | 1                                                     | 37,561                                  | 42,694                                        | 20,296                                 | 117,89%            | 56,04%             |       |
| Lindane_g_HCH                              | 451,6                       | 319,940                  | 235,866                     | 260,865                                                                  | 111,436                                                   | 0                                                     | 235,633                                 | 236,420                                       | 19,281                                 | 180,82%            | 14,75%             |       |
| Oxadiazon                                  | 151,1                       | 265,205                  | 211,389                     | 233,794                                                                  | 99,872                                                    | 0                                                     | 209,195                                 | 216,540                                       | 55,919                                 | 199,79%            | 51,59%             |       |
| Pendimethaline                             | 281,6                       | 259,196                  | 58,091                      | 64,249                                                                   | 27,446                                                    | 0                                                     | 53,734                                  | 67,369                                        | 40,635                                 | 63,60%             | 38,36%             |       |
| Prosulfocarbe                              | 328,6                       | 233,557                  | 140,133                     | 157,325                                                                  | 71,512                                                    | 1                                                     | 139,742                                 | 141,021                                       | 18,950                                 | 155,21%            | 20,86%             |       |
| Pyrimethanil                               | 292,2                       | 191,867                  | 124,000                     | 139,212                                                                  | 63,278                                                    | 1                                                     | 123,785                                 | 124,563                                       | 13,900                                 | 166,89%            | 18,62%             |       |
| S_Metolachlore                             | 434,5                       | 375,395                  | 245,164                     | 271,149                                                                  | 115,829                                                   | 0                                                     | 243,873                                 | 248,607                                       | 48,281                                 | 162,05%            | 31,47%             |       |

$x^*$  : moyenne robuste

$s^*$  : écart-type robuste pour l'évaluation de l'aptitude

$\hat{\sigma}^{\wedge}$  : écart-type pour l'évaluation de l'aptitude recalculé suite à hétérogénéité du matériau d'essai et/ou faible population ( $p < 16$ )

$u_{x^*}$  : incertitude type  $u_x$

$S_R$  : écart de reproductibilité

$S_L$  : écart interlaboratoire

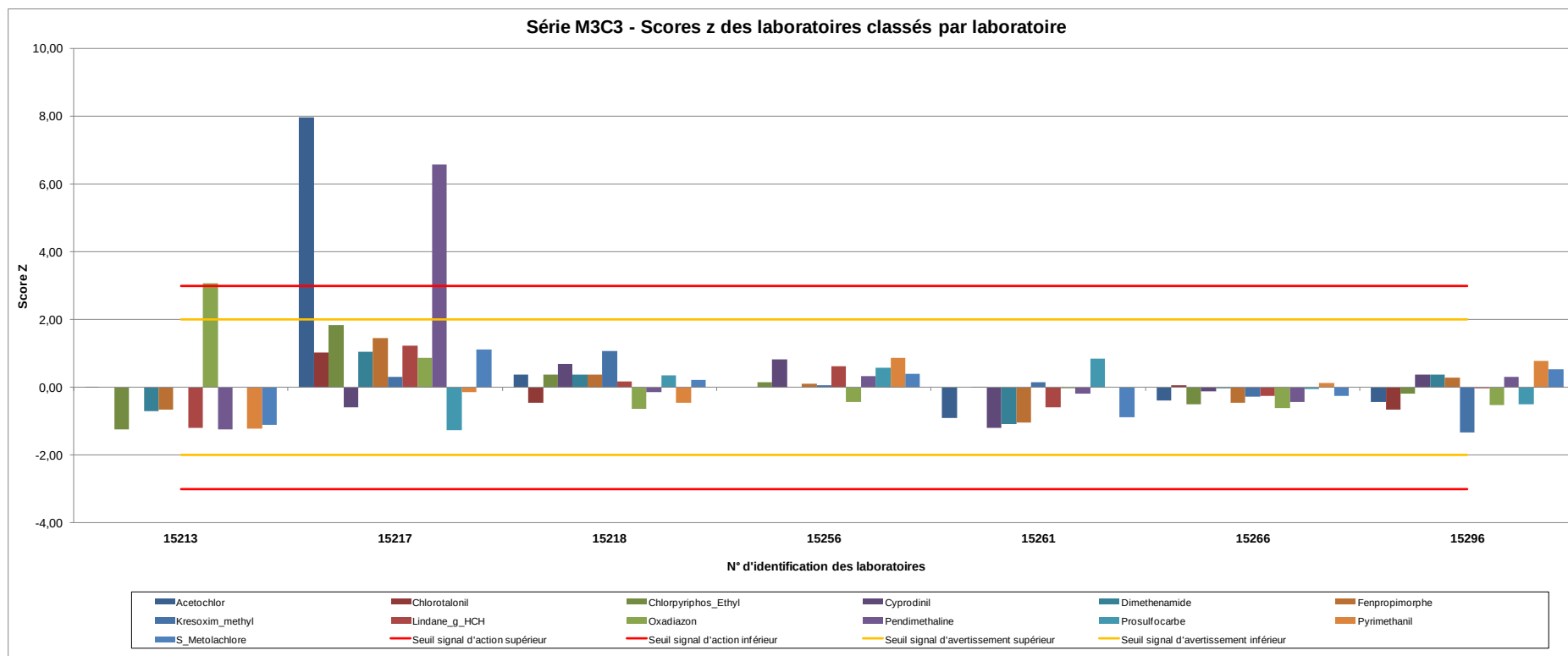
$S_I$  : écart de répétabilité

$IC_R$  : intervalle de confiance de reproductibilité

$IC_I$  : intervalle de confiance de répétabilité

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





## Approche Robuste : Pesticides Air Ambiant - M3C4

| Substances ou Paramètres<br>(unité en ng ) | Valeur ciblée<br>par dopage | Moyenne<br>robuste $x^*$ | Ecart-type<br>robuste $s^*$ | Ecart-type pour<br>l'évaluation de<br>l'aptitude $\hat{\sigma}^{\wedge}$ | Incertitude<br>type $u_{x^*}$<br>de la valeur<br>assignée | Nombre de<br>laboratoires<br>ayant mesures<br>exclues | Ecart-type<br>interlaboratoire<br>$S_L$ | Ecart-type<br>de<br>reproductibilité<br>$S_R$ | Ecart type de<br>répétabilité<br>$S_I$ | $IC_R$ relatif (%) | $IC_I$ relatif (%) | $S_s$ |
|--------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------|--------------------|-------|
| Acetochlor                                 | 1027,2                      | 489,208                  | 257,007                     | 288,538                                                                  | 131,153                                                   | 1                                                     | 256,739                                 | 257,714                                       | 22,404                                 | 135,42%            | 11,77%             |       |
| Chlorotalonil                              | 585,9                       | 136,483                  | 199,460                     | 223,930                                                                  | 101,787                                                   | 1                                                     | 199,402                                 | 199,612                                       | 9,155                                  | 375,96%            | 17,24%             |       |
| Chlorpyrifos Ethyl                         | 1345,9                      | 942,357                  | 626,856                     | 693,296                                                                  | 296,161                                                   | 0                                                     | 626,512                                 | 627,781                                       | 39,898                                 | 163,01%            | 10,36%             |       |
| Cyprodinil                                 | 1078,9                      | 515,107                  | 535,320                     | 592,059                                                                  | 252,915                                                   | 0                                                     | 535,196                                 | 535,653                                       | 22,105                                 | 254,45%            | 10,50%             |       |
| Dimethenamide                              | 1360,9                      | 786,763                  | 569,296                     | 639,138                                                                  | 290,517                                                   | 1                                                     | 568,692                                 | 570,884                                       | 49,978                                 | 186,52%            | 16,33%             |       |
| Fenpropimorphe                             | 662,8                       | 456,908                  | 317,712                     | 351,386                                                                  | 150,105                                                   | 0                                                     | 317,257                                 | 318,931                                       | 32,632                                 | 170,80%            | 17,48%             |       |
| Kresoxim_methyl                            | 777,6                       | 317,575                  | 313,709                     | 346,959                                                                  | 148,214                                                   | 0                                                     | 313,367                                 | 314,628                                       | 28,141                                 | 242,42%            | 21,68%             |       |
| Lindane_g_HCH                              | 1354,8                      | 717,058                  | 570,023                     | 630,439                                                                  | 269,310                                                   | 0                                                     | 569,599                                 | 571,160                                       | 42,193                                 | 194,90%            | 14,40%             |       |
| Oxadiazon                                  | 1208,8                      | 966,985                  | 625,781                     | 692,108                                                                  | 295,654                                                   | 0                                                     | 625,470                                 | 626,619                                       | 37,930                                 | 158,56%            | 9,60%              |       |
| Pendimethaline                             | 563,2                       | 482,416                  | 318,797                     | 352,586                                                                  | 150,617                                                   | 0                                                     | 318,577                                 | 319,389                                       | 22,764                                 | 162,00%            | 11,55%             |       |
| Prosulfocarbe                              | 657,2                       | 284,632                  | 321,701                     | 355,799                                                                  | 151,990                                                   | 0                                                     | 321,615                                 | 321,934                                       | 14,336                                 | 276,76%            | 12,32%             |       |
| Pyrimethanil                               | 584,4                       | 288,179                  | 254,321                     | 281,276                                                                  | 120,155                                                   | 0                                                     | 254,054                                 | 255,038                                       | 22,388                                 | 216,55%            | 19,01%             |       |
| S_Metolachlore                             | 1303,6                      | 856,820                  | 604,746                     | 668,843                                                                  | 285,715                                                   | 0                                                     | 604,406                                 | 605,660                                       | 38,962                                 | 172,96%            | 11,13%             |       |

$x^*$  : moyenne robuste

$s^*$  : écart-type robuste pour l'évaluation de l'aptitude

$\hat{\sigma}^{\wedge}$  : écart-type pour l'évaluation de l'aptitude recalculé suite à hétérogénéité du matériau d'essai et/ou faible population ( $p < 16$ )

$u_{x^*}$  : incertitude type  $u_x$

$S_R$  : écart de reproductibilité

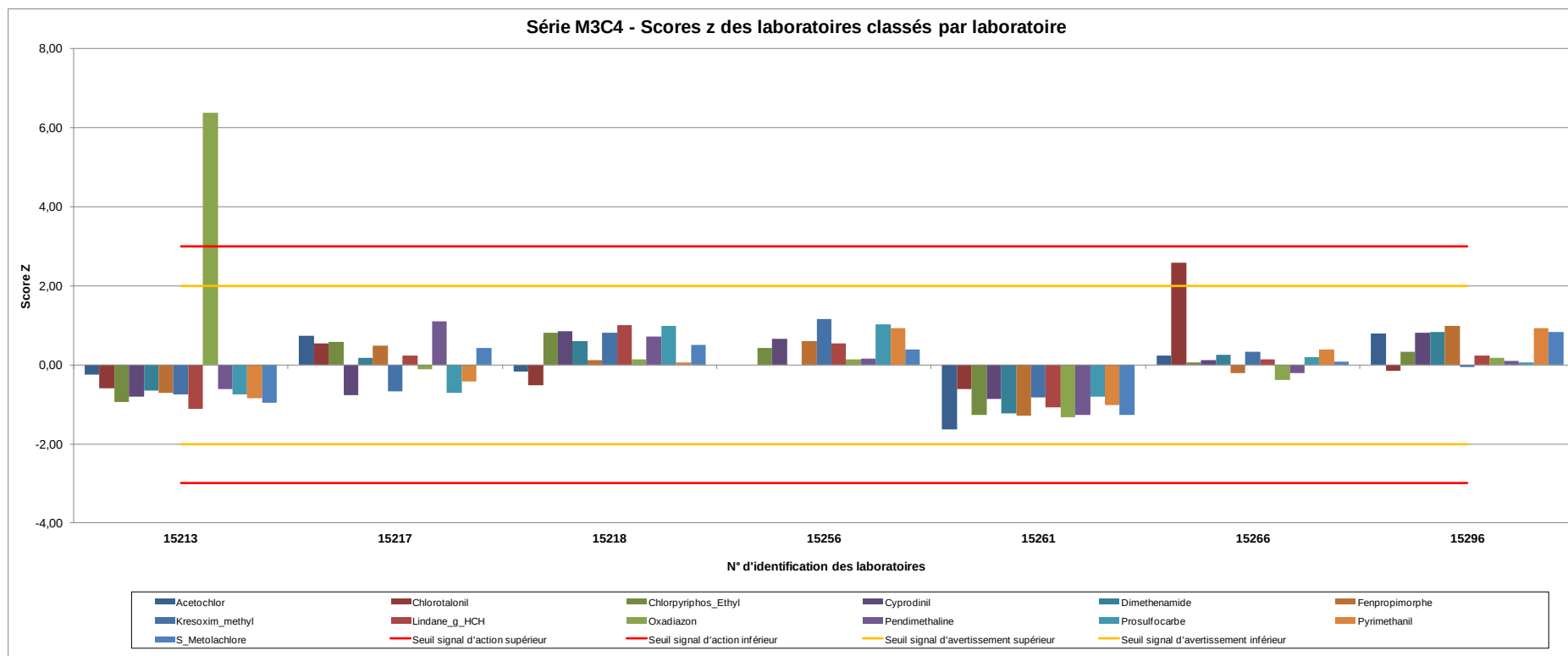
$S_L$  : écart interlaboratoire

$S_I$  : écart de répétabilité

$IC_R$  : intervalle de confiance de reproductibilité

$IC_I$  : intervalle de confiance de répétabilité

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



## Approche Robuste : Pesticides Air Ambiant - M3C5

| Substances ou Paramètres<br>(unité en ng ) | Valeur ciblée<br>par dopage | Moyenne<br>robuste $x^*$ | Ecart-type<br>robuste $s^*$ | Ecart-type pour<br>l'évaluation de<br>l'aptitude $\hat{\sigma}$ | Incertitude<br>type $u_{x^*}$<br>de la valeur<br>assignée | Nombre de<br>laboratoires<br>ayant mesures<br>exclues | Ecart-type<br>interlaboratoire<br>$S_L$ | Ecart-type<br>de<br>reproductibilité<br>$S_R$ | Ecart type de<br>répétabilité<br>$S_r$ | $IC_R$ relatif (%) | $IC_r$ relatif (%) | $S_s$ |
|--------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------|--------------------|-------|
| Acetochlor                                 | 1027,2                      | 534,185                  | 301,050                     | 337,984                                                         | 153,629                                                   | 1                                                     | 300,363                                 | 302,855                                       | 38,765                                 | 145,74%            | 18,65%             |       |
| Chlorotalonil                              | 585,9                       | 216,683                  | 259,812                     | 291,686                                                         | 132,585                                                   | 1                                                     | 259,728                                 | 260,033                                       | 12,605                                 | 308,49%            | 14,95%             |       |
| Chlorpyrifos Ethyl                         | 1345,9                      | 900,346                  | 618,046                     | 683,553                                                         | 291,999                                                   | 0                                                     | 617,449                                 | 619,651                                       | 52,191                                 | 168,41%            | 14,18%             |       |
| Cymoxanil                                  | 1468,5                      | 1721,795                 | 1666,284                    | 1908,968                                                        | 931,481                                                   | 2                                                     | 1665,201                                | 1669,047                                      | 113,247                                | 269,14%            | 18,26%             |       |
| Cyproconazole                              | 1456,6                      | 779,567                  | 641,571                     | 720,281                                                         | 327,400                                                   | 1                                                     | 640,910                                 | 643,311                                       | 55,528                                 | 212,13%            | 18,31%             |       |
| Cyprodinil                                 | 1078,9                      | 500,324                  | 540,986                     | 598,326                                                         | 255,592                                                   | 0                                                     | 540,707                                 | 541,738                                       | 33,415                                 | 264,95%            | 16,34%             |       |
| Dichlobenil                                | 621,25                      | 408,484                  | 317,923                     | 356,927                                                         | 162,239                                                   | 1                                                     | 317,523                                 | 318,976                                       | 30,412                                 | 200,73%            | 19,14%             |       |
| Difenconazole                              | 987,8                       | 312,050                  | 334,599                     | 370,064                                                         | 158,083                                                   | 0                                                     | 333,304                                 | 338,063                                       | 56,527                                 | 265,09%            | 44,33%             |       |
| Dimethenamide                              | 1360,9                      | 828,870                  | 588,176                     | 660,335                                                         | 300,152                                                   | 1                                                     | 587,696                                 | 589,438                                       | 45,283                                 | 182,80%            | 14,04%             |       |
| Dimetomorphe                               | 1105,2                      | 494,063                  | 516,961                     | 580,383                                                         | 263,811                                                   | 1                                                     | 516,622                                 | 517,854                                       | 35,708                                 | 269,44%            | 18,58%             |       |
| Diphenylamine                              | 569,4                       | 481,964                  | 443,860                     | 523,421                                                         | 277,412                                                   | 3                                                     | 442,225                                 | 447,807                                       | 70,485                                 | 295,69%            | 46,54%             |       |
| Epoxiconazole                              | 1351,3                      | 741,044                  | 644,705                     | 723,799                                                         | 329,000                                                   | 1                                                     | 642,628                                 | 650,149                                       | 98,600                                 | 225,53%            | 34,20%             |       |
| Ethoprophos                                | 546,4                       | 329,096                  | 255,415                     | 286,750                                                         | 130,341                                                   | 1                                                     | 254,872                                 | 256,840                                       | 31,728                                 | 200,62%            | 24,78%             |       |
| Fenpropidine                               | 1282,4                      | 710,548                  | 603,085                     | 690,921                                                         | 337,135                                                   | 2                                                     | 602,609                                 | 604,300                                       | 45,178                                 | 236,13%            | 17,65%             |       |
| Fenpropimorphe                             | 662,8                       | 433,870                  | 338,035                     | 373,863                                                         | 159,706                                                   | 0                                                     | 337,612                                 | 339,172                                       | 32,495                                 | 191,28%            | 18,33%             |       |
| Folpel                                     | 1000000                     | 210194,531               | 324034,336                  | 382116,727                                                      | 202521,460                                                | 3                                                     | 324004,033                              | 324107,918                                    | 8205,446                               | 490,71%            | 12,42%             |       |
| Kresoxim_methyl                            | 777,6                       | 263,828                  | 241,293                     | 266,867                                                         | 114,000                                                   | 0                                                     | 240,900                                 | 242,347                                       | 26,448                                 | 224,77%            | 24,53%             |       |
| Lindane_g HCH                              | 1354,8                      | 802,016                  | 633,030                     | 700,125                                                         | 299,079                                                   | 0                                                     | 631,728                                 | 636,523                                       | 77,987                                 | 194,20%            | 23,79%             |       |
| Oxadiazon                                  | 1208,8                      | 881,969                  | 551,533                     | 609,990                                                         | 260,575                                                   | 0                                                     | 550,939                                 | 553,129                                       | 49,179                                 | 153,46%            | 13,64%             |       |
| Pendimethaline                             | 563,2                       | 460,292                  | 321,701                     | 355,798                                                         | 151,989                                                   | 0                                                     | 320,558                                 | 324,757                                       | 52,051                                 | 172,64%            | 27,67%             |       |
| Procymidone                                | 1333,7                      | 834,813                  | 615,341                     | 690,833                                                         | 314,015                                                   | 1                                                     | 614,893                                 | 616,520                                       | 44,761                                 | 189,84%            | 13,78%             |       |
| Prosulfocarbe                              | 657,2                       | 199,501                  | 171,527                     | 189,707                                                         | 81,039                                                    | 0                                                     | 170,964                                 | 173,034                                       | 26,687                                 | 212,23%            | 32,73%             |       |
| Pyrimethanil                               | 584,4                       | 230,364                  | 216,300                     | 239,226                                                         | 102,192                                                   | 0                                                     | 215,990                                 | 217,134                                       | 22,255                                 | 230,64%            | 23,64%             |       |
| S_Metolachlore                             | 1303,6                      | 859,236                  | 590,123                     | 652,671                                                         | 278,807                                                   | 0                                                     | 589,863                                 | 590,824                                       | 33,689                                 | 168,25%            | 9,59%              |       |
| Spiroxamine                                | 531,9                       | 230,964                  | 224,102                     | 247,854                                                         | 105,878                                                   | 0                                                     | 223,828                                 | 224,837                                       | 21,271                                 | 238,20%            | 22,54%             |       |
| Tebuconazole                               | 1165,5                      | 738,604                  | 525,274                     | 580,948                                                         | 248,169                                                   | 0                                                     | 523,809                                 | 529,197                                       | 75,325                                 | 175,32%            | 24,95%             |       |
| Trifloxystrobine                           | 1373,1                      | 320,326                  | 344,071                     | 386,283                                                         | 175,583                                                   | 1                                                     | 343,846                                 | 344,664                                       | 23,733                                 | 276,59%            | 19,05%             |       |

$x^*$  : moyenne robuste

$s^*$  : écart-type robuste pour l'évaluation de l'aptitude

$\hat{\sigma}$  : écart-type pour l'évaluation de l'aptitude recalculé suite à hétérogénéité du matériau d'essai et/ou faible population ( $p < 16$ )

$u_{x^*}$  : incertitude type  $u_x$

$S_R$  : écart de reproductibilité

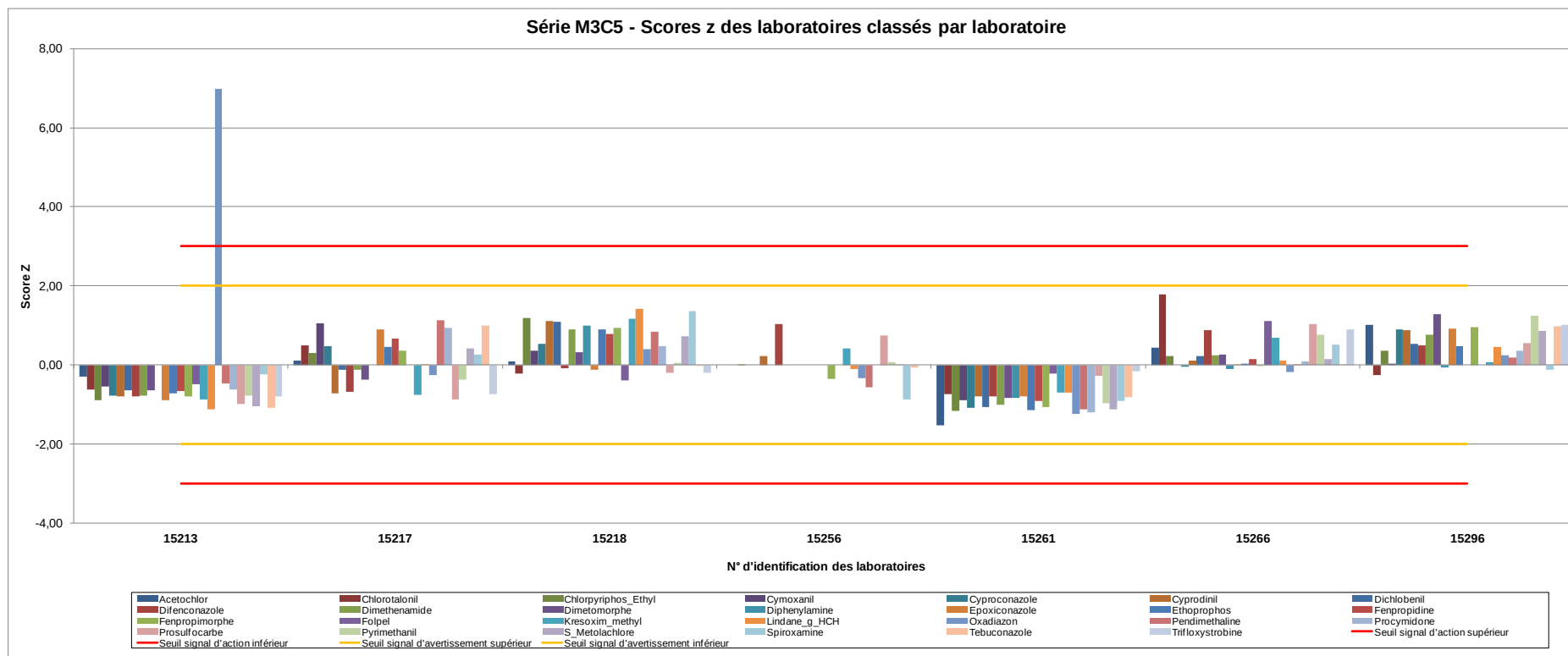
$S_L$  : écart interlaboratoire

$S_r$  : écart de répétabilité

$IC_R$  : intervalle de confiance de reproductibilité

$IC_r$  : intervalle de confiance de répétabilité

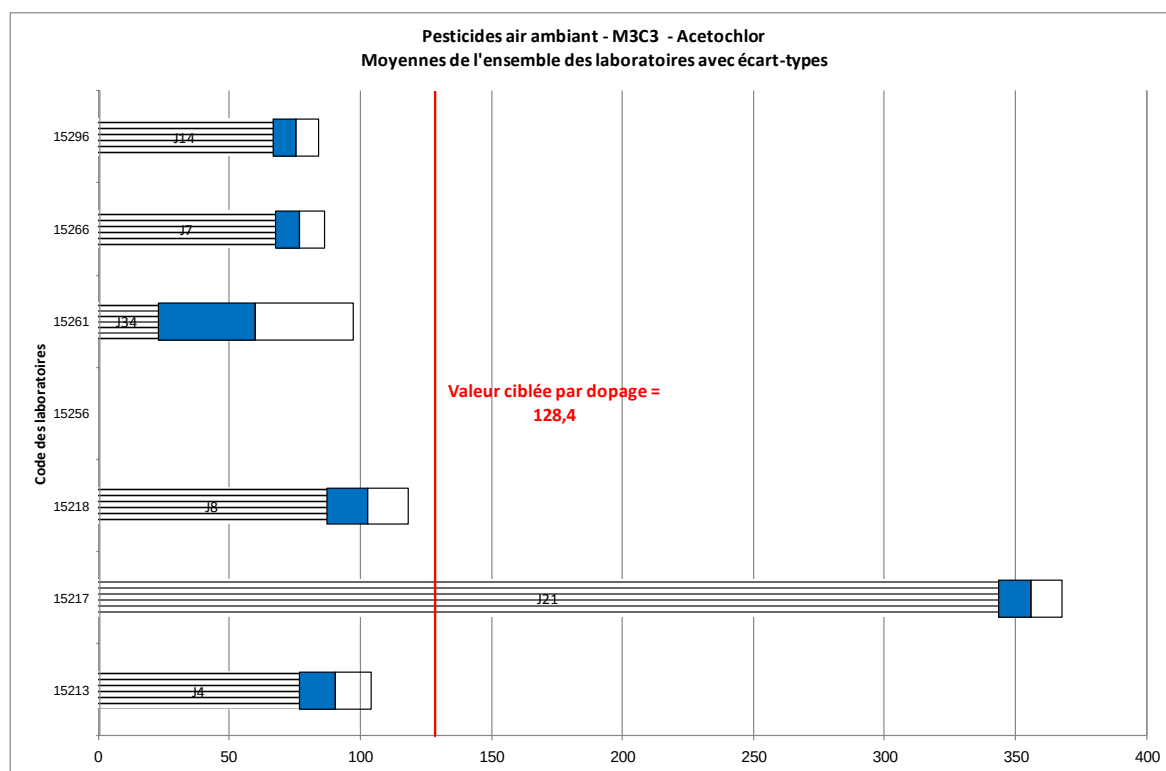
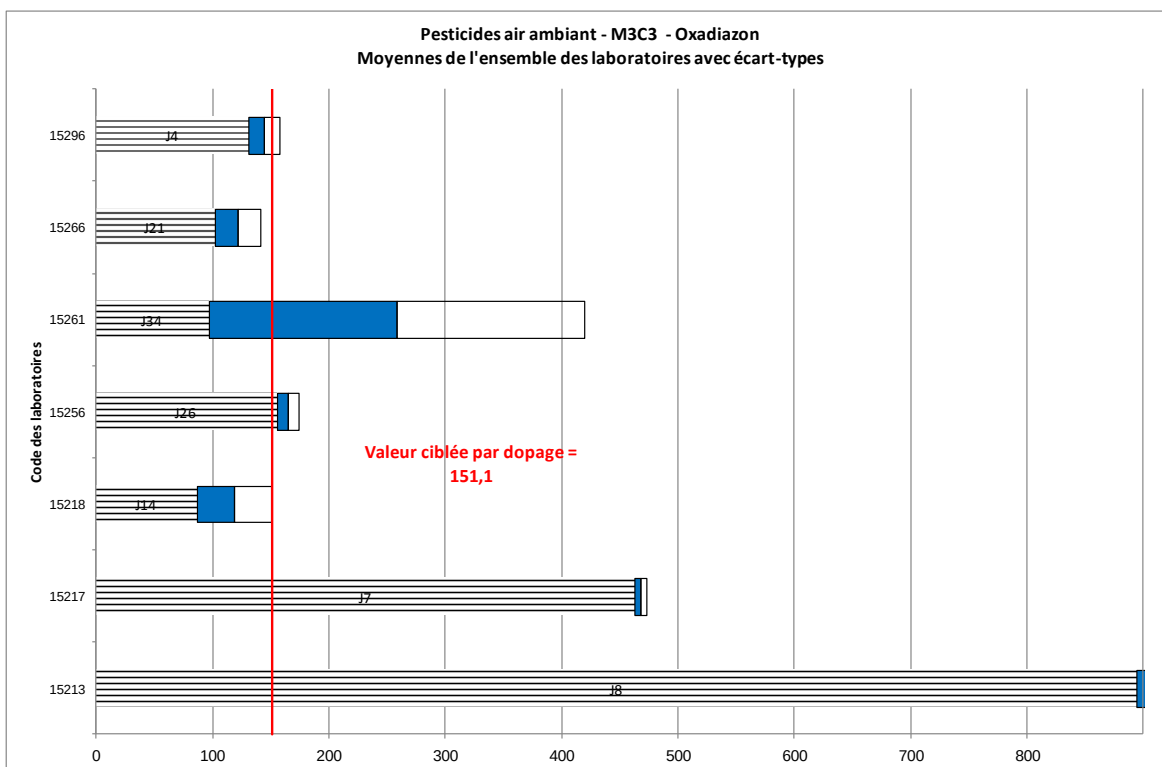
$S_s$  : écart-type inter échantillon des matériaux d'essais distribués

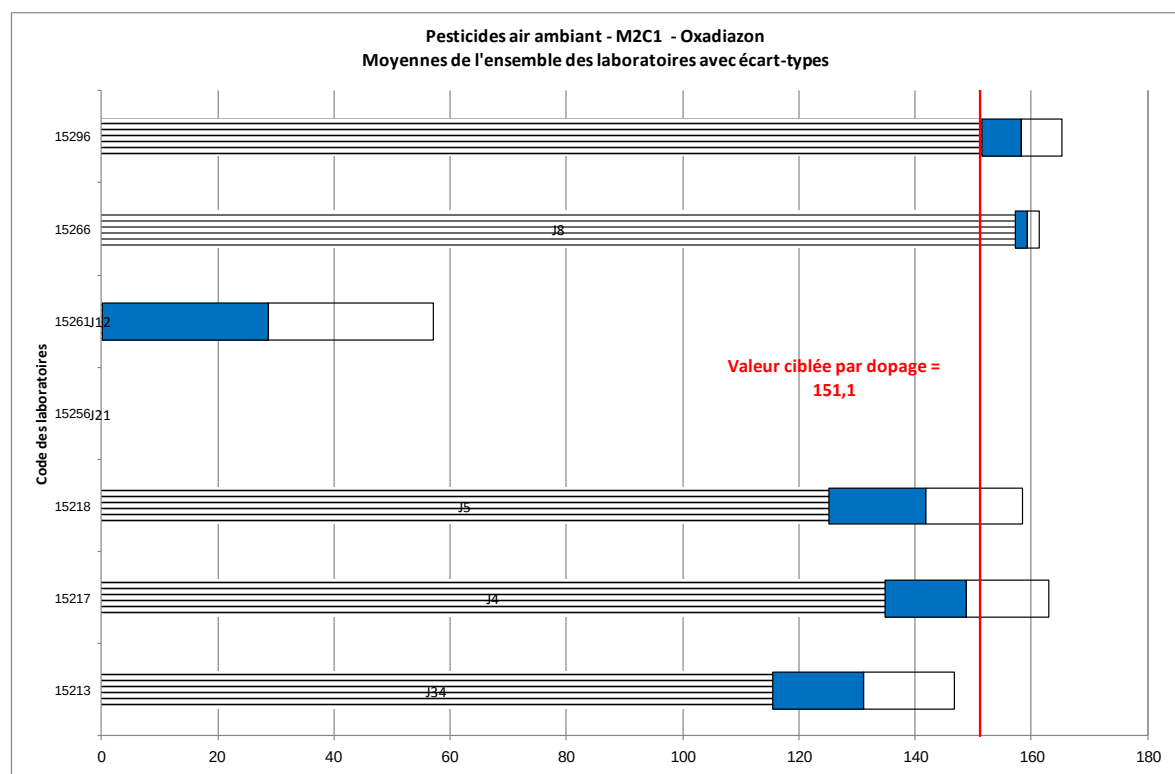
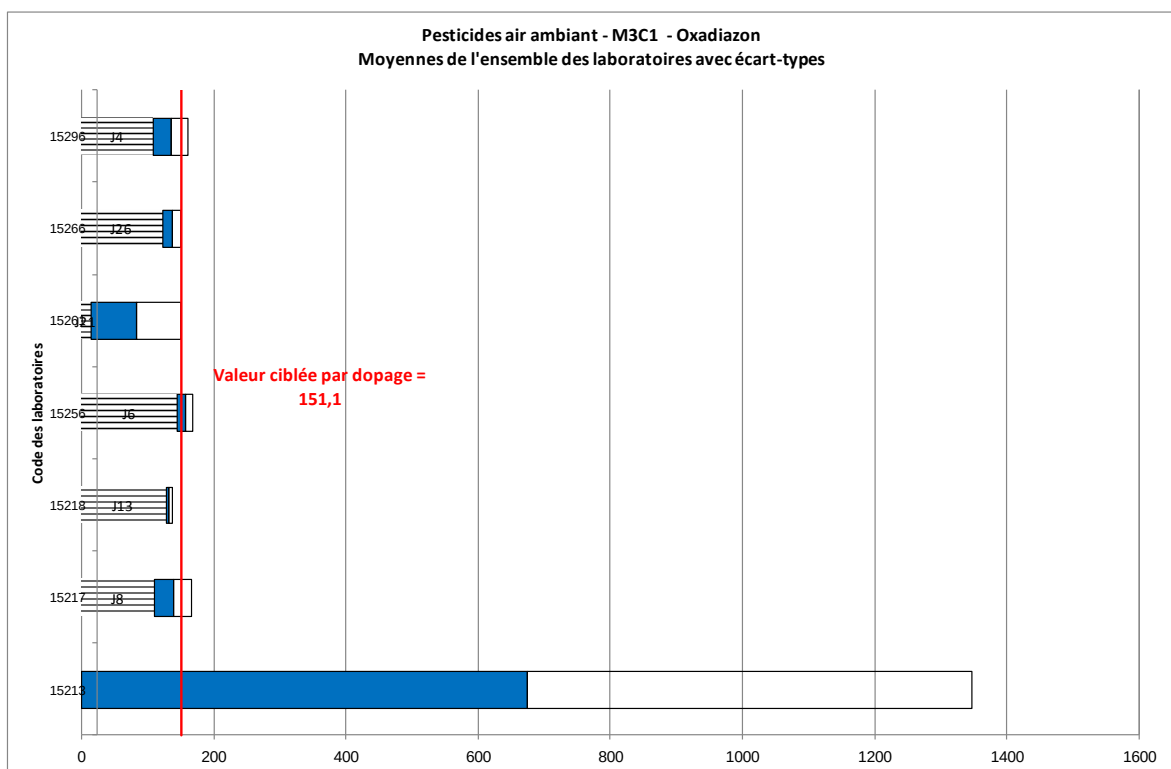


## ANNEXE 7

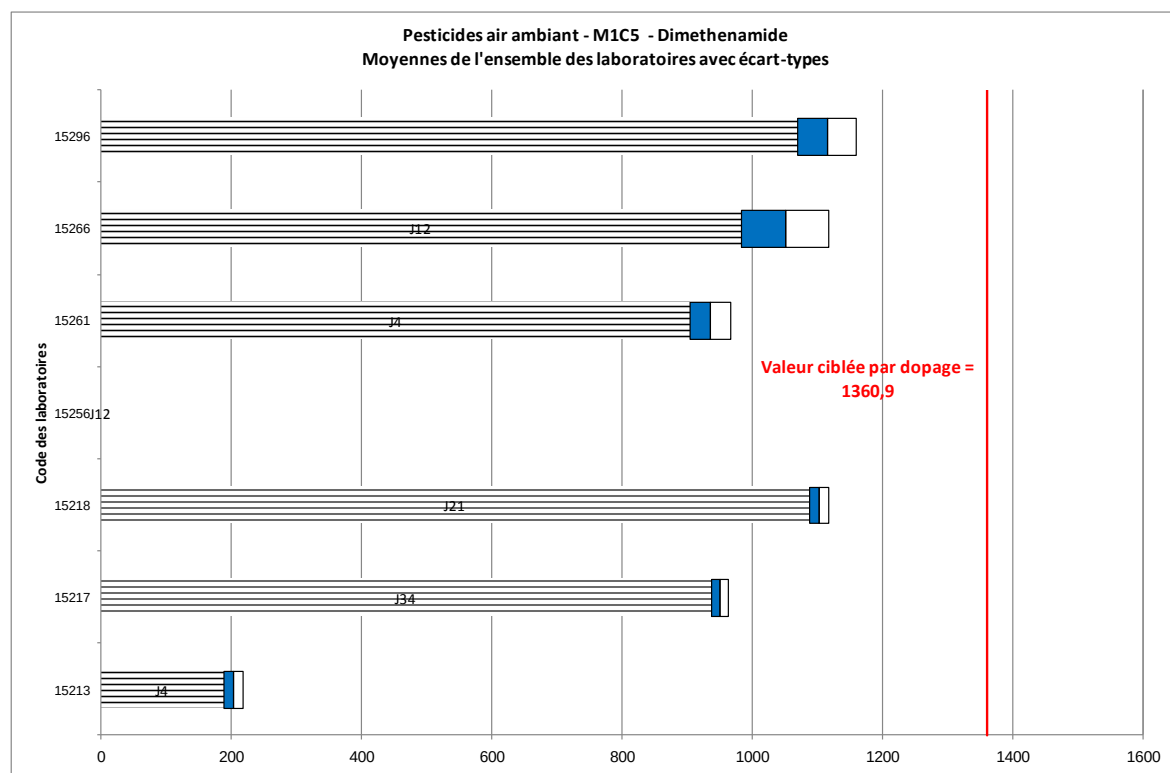
---

### EXEMPLE DE RÉSULTATS COHÉRENTS









## **ANNEXE 8**

---

### **BIAIS RELATIFS**

