

Essai d'intercomparaison de l'analyse de la chlordécone et de ses métabolites dans les sols

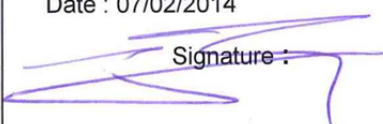
Rapport final

BRGM/RP-63113-FR

Janvier 2014

Étude réalisée dans le cadre des opérations
de Service public du BRGM 2013

L. Amalric
avec la collaboration de
S. Bristeau

<p>Vérificateur :</p> <p>Nom : GHESTEM J.-P.</p> <p>Date : 07/02/2014</p> <p>Signature :</p> 

<p>Approbateur :</p> <p>Nom : GABORIAU H</p> <p>Directeur de LAB</p> <p>Date : 05/03/2014</p> <p>Signature :</p> 

**Le système de management de la qualité et de l'environnement
est certifié par AFNOR selon les normes ISO 9001 et ISO 14001.**



Mots-clés : Chlordécone, Chlordécone-5b-hydro, Chlordécol, Sol, Laboratoires, Analyses, Intercomparaison, Essai interlaboratoires.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Amalric L., avec la collaboration de **Bristeau S.** (2014) - Essai d'intercomparaison de l'analyse de la chlordécone et de ses métabolites dans les sols. Rapport final. BRGM/RP-63113-FR, 87 p., 30 ill., 5 ann.

© BRGM, 2014, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

La présence de la chlordécone dans l'environnement, suite à son utilisation comme pesticide, est une problématique majeure pour la Martinique et la Guadeloupe, traitée au niveau national par le Plan National d'Action Chlordécone.

Les conclusions du Groupe d'Orientation et de Suivi Scientifique ont mentionné le besoin de poursuivre les échanges entre les laboratoires compétents dans l'analyse de la chlordécone, et de mener à bien des essais inter-laboratoires en positionnant clairement les laboratoires antillais sur ces essais inter-calibration. Pour le domaine des sols, le Service de la Prévention des Nuisances et de la Qualité de l'Environnement de Direction Générale de la Prévention des Risques a souhaité l'appui du BRGM pour la mise en place d'un premier essai.

Une étude d'inter-comparabilité de résultats des différents laboratoires au sein d'un exercice de dosage de la chlordécone et ses métabolites, chlordécone-5b-hydro et chlordécol, dans les sols a donc été réalisée en avril 2013.

Cette campagne d'inter-comparaison sur la chlordécone et ses métabolites constitue un premier essai pour la matrice sol.

Cet essai a réuni onze participants, dont neuf laboratoires nationaux, un laboratoire espagnol et un laboratoire chinois. Les laboratoires devaient transmettre leurs résultats accompagnés de leur incertitude de mesure et les détails des méthodes analytiques mises en œuvre.

Les échantillons de sols étaient des sols naturels prélevés dans les DOM, n'ayant fait l'objet d'aucun dopage. Ils ont subi une préparation physique afin de disposer de lots homogènes, avec ou sans séchage préalable à 40 °C. Ils contenaient tous la chlordécone et ses deux métabolites.

La chlordécone et son métabolite principal, la chlordécone-5b-hydro, sont dosés par la majorité des participants, malgré des teneurs assez basses. En revanche, le nombre de participants capables de doser la chlordécol est très faible (trois laboratoires nationaux) et en tout cas trop faible pour permettre un calcul statistique rigoureux.

Le degré de maturité des neuf laboratoires nationaux pour l'analyse de la chlordécone et ses métabolites dans les sols est différent.

Pour la chlordécone, trois laboratoires ont mis en œuvre leur méthode accréditée, trois ont validé leur méthode mais ne sont pas accrédités, et trois ont réalisé le développement de la méthode sans qu'elle soit validée à la date de l'essai.

La chlordécone-5b-hydro a été dosée sous accréditation par un laboratoire, avec une méthode validée par deux laboratoires, avec une méthode développée mais non validée par quatre laboratoires et enfin par une méthode en cours de développement par un laboratoire.

Pour la chlordécol, les informations n'ont pas été fournies en détail, mais les trois laboratoires ne sont pas accrédités pour ce paramètre.

En ce qui concerne les méthodes mises en œuvre par les onze laboratoires, on constate qu'en l'absence de norme dédiée à la chlordécone, les laboratoires ont développé leurs méthodes internes pour la chlordécone et son métabolite principal la chlordécone-5b-hydro, en s'appuyant

sur leur expérience, les documents existants et les normes dédiées à l'analyse des solides avec des équipements analytiques classiques.

Les méthodes consistent en général en une extraction par solvant à chaud (ASE) ou à température ambiante (agitation) suivie d'une analyse par chromatographie liquide ou gazeuse systématiquement couplée à une détection par spectrométrie de masse. Un seul laboratoire met en œuvre une méthode plus originale par adsorption de la chlordécone sur une fibre après mise en solution de sol dans l'eau. Il n'a pas été possible d'identifier un effet méthode dans cet essai.

La préparation physique des échantillons de sols préalable à l'analyse varie également d'un laboratoire à l'autre. Dans les laboratoires nationaux, les deux échantillons « bruts » de granulométrie inférieure à 2 mm et de teneur en eau d'environ 57 et 30 % respectivement, ont été traités tels quels (trois laboratoires), après séchage et broyage (trois laboratoires), après broyage uniquement (deux laboratoires) ou après séchage uniquement (un laboratoire). Cette diversité pourrait avoir une conséquence en routine sur l'intercomparabilité des résultats si l'échantillon de sol brut n'est pas au préalable correctement homogénéisé avant de réaliser le prélèvement dédié à l'analyse, ou bien si la variabilité de la teneur en eau dans les échantillons n'a pas été bien prise en compte lors de la mise au point et de la validation de la méthode. Cependant, il n'a pas été possible d'identifier un éventuel effet de la préparation physique des sols dans cet essai.

La majeure partie des laboratoires emploie un étalon interne dès l'extraction ce qui permet de contrôler l'ensemble du protocole analytique sur chaque échantillon et donc d'appréhender la diversité des échantillons. Cependant, deux laboratoires n'utilisent aucun étalon interne, ni pour l'extraction, ni pour l'injection.

Les limites de quantification annoncées par les laboratoires nationaux pour la chlordécone sont variées, et se situent en général autour de 10 µg/kg de matière sèche ; elles ont permis de doser tous les échantillons fournis. En revanche les limites de quantification de la chlordécone-5b-hydro sont parfois trop élevées par rapport aux teneurs rencontrées dans les sols. Comme il n'existe pas de guide normatif pour la détermination des limites de quantification dans les sols, les méthodes mises en œuvre dans les laboratoires semblent variées et les limites de quantification sont difficilement comparables.

En ce qui concerne les résultats de l'essai, ils sont à interpréter avec précaution compte tenu du faible nombre de participants. On constate une dispersion forte des résultats (CV_R), de 40 à 60 % pour la chlordécone et de 45 à 104 % pour la chlordécone-5b-hydro.

De ce fait, un grand nombre de laboratoires obtient des scores considérés comme acceptables (z-score <2) indiquant aux laboratoires que leurs résultats ne sont pas statistiquement différents de l'ensemble des résultats des autres participants. Cependant, cette exploitation statistique normalisée masque, dans certains cas, une gamme étendue de concentration et des résultats éloignés de la valeur de référence de l'essai, qui pourront apparaître comme non satisfaisants du point de vue de l'utilisateur final.

- Pour l'analyse de la chlordécone, on distingue trois groupes de laboratoires.
- Un groupe de quatre laboratoires dont trois nationaux, tout à fait comparables rendent des résultats fidèles et proches des valeurs assignées pour tous les types d'échantillons et les niveaux de concentration. Un autre laboratoire national peut être ajouté à ce groupe s'il identifie son biais sur l'un des six échantillons.
- Un groupe de cinq laboratoires dont quatre nationaux présentent quelques écarts par rapport aux valeurs assignées (z-score ou zéta-score non conforme) ou des fidélités élevées.
- Enfin, un seul laboratoire (7) s'écarte fortement pour tous les échantillons.

La majorité des laboratoires qui se situent dans le premier groupe emploie des étalons internes à la fois dès l'extraction et pendant l'analyse, dont l'isotope marqué de la chlordécone (chlordécone C13) et trois des quatre laboratoires nationaux actuellement accrédités pour la chlordécone se situent dans ce groupe. Cela confirme l'utilité de l'emploi de contrôles internes adaptés, conforte la valeur ajoutée de l'accréditation des laboratoires et donc l'importance pour les pouvoirs publics d'exiger cette disposition pour les prestations qu'ils demandent.

En ce qui concerne l'impact de la nature des sols particuliers des Antilles, des échantillons de nature et de mode de préparation différents avaient été fournis dans cet essai afin d'étudier l'effet de la préparation physique par les laboratoires conjugué à l'effet de la nature du sol sur l'analyse. Cependant, il est difficile de se prononcer sur un effet de la granulométrie, du type de sol ou du niveau de concentration sur les performances des laboratoires compte tenu des dispersions constatées sur les résultats. Des études complémentaires seraient nécessaires pour mieux appréhender ces effets.

Sommaire

1. Objectif	11
2. Présentation des matériaux de l'essai	13
2.1. LES COMPOSÉS À ANALYSER.....	13
2.2. LES SOLS	14
2.2.1.Sélection des échantillons de sol	14
2.2.2.Prélèvement des sols	15
2.2.3.Caractérisation des lots de sol	15
3. Outils statistiques	17
3.1. VALEUR ASSIGNÉE	17
3.2. ÉCART-TYPE POUR L'ÉVALUATION DE L'APTITUDE	17
3.3. LE CV _R	18
3.4. LIMITE DE REPRODUCTIBILITÉ	18
3.5. LE Z-SCORE	18
3.6. ÉCART-TYPE INTRA ET INTER ÉCHANTILLON DU LABORATOIRE	18
3.7. LE ZËTA-SCORE	19
4. Organisation de l'essai d'intercomparaison	21
4.1. RECHERCHE DES LABORATOIRES.....	21
4.2. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS	21
4.2.1.Homogénéisation.....	21
4.2.2.Séchage	22
4.2.3.Broyage	22
4.2.4.Division et conditionnement.....	22
4.2.5.Contrôles de la granulométrie après mise en flacons	22
4.3. CONSTITUTION DE L'ESSAI	23
4.4. CONTRÔLES DE LOTS PENDANT L'ESSAI	23
4.4.1.Vérification de l'homogénéité des échantillons de l'essai.....	23
5. Les méthodes mises en oeuvre par les laboratoires	27
5.1. PRÉPARATION PHYSIQUE DES ÉCHANTILLONS DE SOL	29
5.2. LES TECHNIQUES MISES EN ŒUVRE.....	29
5.3. L'EMPLOI D'ÉTALON INTERNE.....	30

5.4. LES LIMITES DE QUANTIFICATION	31
6. Résultats de l'essai.....	33
6.1. TRAITEMENT STATISTIQUE DES RÉSULTATS POUR L'ÉVALUATION DE L'APTITUDE	33
6.1.1. Performances générales	34
6.1.2. Effet de la préparation physique	35
6.1.3. Performance de chaque laboratoire	37
6.1.4. Performance de chaque laboratoire par rapport à un niveau de performance fixé.....	51
7. Conclusions	53
8. Bibliographie	55

Liste des illustrations

Illustration 1 : Structures de la chlordécone, chlordécone-5b-hydro et chlordécol.	13
Illustration 2 : Concentrations en chlordécone, chlordécone-5b-hydro et chlordécol dans les parcelles de sol envisagées pour l'essai d'intercomparasion, exprimées en mg/kg de sol sec (105 °C).	14
Illustration 3 : Intervalles granulométriques et teneur en eau de chaque sol.....	15
Illustration 4 : Tableau indiquant la composition des colis et figurant sur le formulaire de consignes transmis aux laboratoires participants (Annexe 4).....	23
Illustration 5 : Résultats des contrôles d'homogénéité (écart-type inter échantillon et moyenne à J_0) et de stabilité (moyenne à J_{+10}) des lots préparés au BRGM et écart-type de l'essai interlaboratoire ($\sigma = s^*$).	24
Illustration 6 : État d'avancement technique des méthodes d'analyse mises en oeuvre pour l'essai par les laboratoires nationaux participants	27
Illustration 7 : Principe des méthodes de préparation des échantillons de sol et techniques d'analyses employées par les laboratoires nationaux et étrangers ayant participé à l'essai.	28
Illustration 8 : Emploi des étalons internes par les laboratoires nationaux ayant participé à l'essai pour l'analyse de la chlordécone et ses métabolites.	31
Illustration 9 : Méthodes de détermination de la limite de quantification dans les sols indiquées par les neuf laboratoires nationaux.....	32
Illustration 10 : Laboratoires retirés des traitements statistiques pour le calcul de la valeur assignée et de l'écart-type (test de Cochran et test de Grubbs).....	34
Illustration 11 : Concentrations observées par les participants (X, valeur assignée, en mg/kg de matière sèche), limite de reproductibilité (R en mg/kg de matière sèche) coefficient de variation intraéchantillon (CV_r , en %), coefficient de variation de la reproductibilité	

(CV _R , en %) et nombre de laboratoire (n) pris en compte pour le calcul statistique, pour les 6 échantillons de sols de l'essai d'intercomparaison.....	34
Illustration 12 : Valeurs assignées avec leurs incertitudes (k = 2) pour la chlordécone dans les sols Andosol et Nitisol fournis brut et tamisés à < 2 mm (sols A et D, codés 1) ou séchés et broyés à < 80 µm (sols B et E, codés 2).	36
Illustration 13 : Performances des laboratoires pour le sol A (Andosol Brut, ≤ 2 mm) en chlordécone (valeur assignée 10,61 mg/kg).	40
Illustration 14 : Performances des laboratoires pour le sol B (Andosol Sec, ≤ 80 µm) en chlordécone (valeur assignée 12,12 mg/kg).....	40
Illustration 15 : Performances des laboratoires pour le sol C (Andosol Sec, ≤ 80 µm) en chlordécone (valeur assignée 1,14 mg/kg).....	41
Illustration 16 : Performances des laboratoires pour le sol D (Nitisol Brut, ≤ 2 mm) en chlordécone (valeur assignée 0,94 mg/kg).	41
Illustration 17 : Performances des laboratoires pour le sol E (Nitisol Sec, ≤ 80 µm) en chlordécone (valeur assignée 0,62 mg/kg).	42
Illustration 18 : Performances des laboratoires pour le sol F (Nitisol Sec, ≤ 80 µm) en chlordécone (valeur assignée 0,16 mg/kg).	42
Illustration 19 : Performances des laboratoires pour le sol A (Andosol Brut, ≤ 2 mm) en chlordécone-5b-hydro (valeur assignée 0,14 mg/kg).	43
Illustration 20 : Performances des laboratoires pour le sol B (Andosol Sec, ≤ 80 µm) en chlordécone-5b-hydro (valeur assignée 0,12 mg/kg).	43
Illustration 21 : Performances des laboratoires pour le sol C (Andosol Sec, ≤ 80 µm) en chlordécone-5b-hydro (valeur assignée 0,022 mg/kg).	44
Illustration 22 : Performances des laboratoires pour le sol D (Nitisol Brut, ≤ 2 mm) en chlordécone-5b-hydro (valeur assignée 0,030 mg/kg).	44
Illustration 23 : Performances des laboratoires pour le sol E (Nitisol Sec, ≤ 80 µm) en chlordécone-5b-hydro (valeur assignée 0,020 mg/kg).	45
Illustration 24 : Performances des laboratoires pour le sol F (Nitisol Sec, ≤ 80 µm) en chlordécone-5b-hydro.....	45
Illustration 25 : z-scores des laboratoires pour la chlordécone (CV _R des participants).	46
Illustration 26 : z-scores des laboratoires pour la chlordécone (CV _R fixé à 30 %).	46
Illustration 27 : z-scores des laboratoires pour la chlordécone-5b-hydro (CV _R % des participants).	47
Illustration 28 : z-scores des laboratoires pour la chlordécone-5b-hydro (CV _R fixé à 30 %).	47
Illustration 29 : Détermination des biais par laboratoire en chlordécone et chlordécone-5b-hydro.....	50
Illustration 30 : Résultats des laboratoires 3, 6 et 10 pour les sols A à F en chlordécol (pas de résultat pour les autres laboratoires)	51

Liste des annexes

Annexe 1 : Résultats des analyses granulométriques des quatre lots de sol retenus pour l'essai d'intercomparaison.....	57
Annexe 2 : Résultats des contrôles granulométriques des sols préparés Andosol 0-20 et Nitisol 0-20	63
Annexe 3 : Plaquette d'information de l'essai d'intercomparaison chlordécone dans les sols	67
Annexe 4 : Formulaire de consignes transmis aux laboratoires participant à l'essai d'intercomparaison (version française).....	69
Annexe 5 : Résultats des laboratoires et récapitulatif de l'essai transmis au laboratoires en juillet 2013	73

1. Objectif

La chlordécone est un pesticide organochloré, polluant organique persistant (POP), utilisé durant de nombreuses années dans les départements français des Antilles pour lutter contre le charançon du bananier. Au-delà de la date d'interdiction de son utilisation au début des années 1990, cette molécule contamine durablement une partie des sols et des eaux des deux départements de la Martinique et de la Guadeloupe. Cette contamination constitue, par son ampleur et sa persistance dans le temps, une préoccupation sanitaire, environnementale, agricole, économique et sociale d'importance. Cette problématique est prise en compte dans le cadre du « Plan National d'Action Chlordécone » (PNAC).

L'analyse de cette substance est délicate du fait de certaines de ses propriétés physico-chimiques comme sa faible solubilité dans l'eau et son hygroscopie. En l'absence de méthode normalisée pour l'analyse de la chlordécone dans les eaux et dans les sols, les laboratoires d'analyse environnementale ont développé des méthodes internes. Ces dernières mettent en œuvre non seulement des techniques d'extraction et d'analyses différentes, mais également, pour les sols, des méthodes de préparation physique variées (séchage ou non, granulométrie).

Ce constat est repris dans les conclusions du Groupe d'Orientation et de Suivi Scientifique du plan chlordécone, qui mentionne le besoin de poursuivre les échanges entre les laboratoires compétents dans l'analyse de la chlordécone, et de mener à bien des essais inter-laboratoires en positionnant clairement les laboratoires antillais sur ces essais inter-calibration. Dans le domaine de l'eau, ces essais s'appuient sur le réseau AQUAREF qui a organisé en 2012 un essai inter-laboratoires pour la chlordécone et son métabolite la chlordécone-5b-hydro-dans les eaux douces [1].

La question restant posée pour la matrice sol, le Service de la Prévention des Nuisances et de la Qualité de l'Environnement de Direction Générale de la Prévention des Risques a souhaité l'appui du BRGM. Une étude d'inter-comparabilité des résultats des différents laboratoires au sein d'un exercice de dosage de la chlordécone et ses métabolites dans les sols a donc fait l'objet de la convention n° 2200633266.

Pour que cet essai d'intercomparaison soit en phase avec les analyses confiées aux laboratoires, les sols sont sélectionnés parmi les sols représentatifs des Antilles afin de prendre en compte la nature du sol (Andosol et Nitisol) et le niveau de concentration. Les échantillons seront fournis sous deux formes, bruts et préparés (séchage et broyage), afin d'appréhender l'impact de la préparation physique des échantillons qui est une étape clé préalable à l'analyse. Au total, six échantillons seront proposés dans l'essai, pour doser la chlordécone et deux de ses métabolites, la chlordécone-5b-hydro et le chlordécol.

2. Présentation des matériaux de l'essai

2.1. LES COMPOSES A ANALYSER

La chlordécone est le nom commun de l'insecticide organochloré de la famille des bishomocubanes 1, 1a, 3, 3a, 4, 5, 5, 5a, 5b, 6-decachlorooctahydro-1, 3, 4-méthéno-2H-cyclobuta[cd]pentalèn-2-one, commercialisé sous le nom de *kepone*. La chlordécone est uniquement constitué de carbone, oxygène et chlore avec 10 atomes de chlores à 10 positions différentes (Illustration 1).

Le produit de dégradation majoritaire de la chlordécone est la chlordécone-5b-hydro (ou hydrochlordécone) qui correspond à la perte d'un atome de chlore remplacé par un atome d'hydrogène en position 5b (Illustration 1).

Le chlordécol est un autre produit de dégradation possible de la chlordécone, qui correspond à la réduction de la fonction cétone en fonction alcool (Illustration 1). Comme il est commercialisé par les fournisseurs d'étalons, il est possible de réaliser son analyse dans les laboratoires.

Les autres produits de dégradation potentiels de la chlordécone (isomères de la chlordécone-5b-hydro ou pertes multiples des atomes de chlore) ne sont pas commercialisés en étalons. Leur recherche dans l'environnement est donc très difficile et ils ne peuvent pas être ajoutés à cet exercice d'intercomparaison.

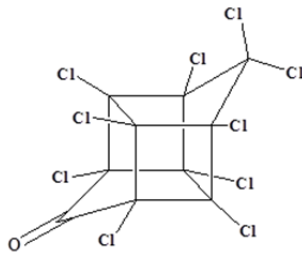
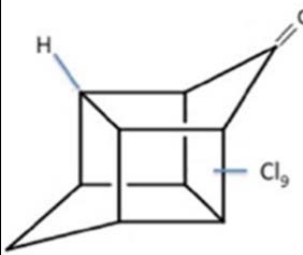
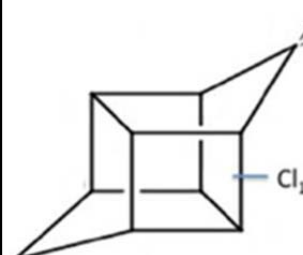
Molécule	Chlordécone	Chlordécone-5b-hydro	Chlordécol
Code Sandre	1866	6577	/
Code CAS	143-50-0	53308-47-7	1034-41-9
Formule chimique	$C_{10}Cl_{10}O$	$C_{10}HCl_9O$	$C_{10}H_2Cl_{10}O$
Masse moléculaire $g.mol^{-1}$	490,6	456,5	493
Structure chimique			

Illustration 1 : Structures de la chlordécone, chlordécone-5b-hydro et chlordécol.

2.2. LES SOLS

2.2.1. Sélection des échantillons de sol

L'objectif est de disposer pour l'essai d'échantillons de sol naturels et contenant la chlordécone à différents niveaux de concentration, élevé et faible. Les sols sont donc sélectionnés parmi les sols représentatifs des Antilles, afin de prendre en compte la nature du sol et le niveau de concentration.

Pour disposer de sols contaminés en chlordécone et son métabolite, des parcelles agricoles dans les DOM ont été sélectionnées pour leur typologie pédologique : andosol et nitisol. La typologie ferralsol, troisième type principal, n'a pas été retenue, car elle est moins représentée en superficie et en général moins contaminée.

En ce qui concerne les niveaux de concentration en chlordécone, les parcelles étudiées dans les travaux du BRGM [2] sont prioritaires dans la sélection car elles sont connues pour leur haut niveau de contamination, confirmé par dix analyses indépendantes faites au BRGM.

Pour le niveau « moyen » de contamination, plusieurs hypothèses ont été envisagées. La première consiste à rechercher, à partir des bases de données existantes, des parcelles ayant ce niveau de contamination, qu'il faudra vérifier avant emploi. La confidentialité sur la localisation exacte des parcelles renseignées dans les bases de données posera problème à ce niveau. La seconde hypothèse consiste à prélever sur les mêmes parcelles, mais à un horizon plus profond, afin de rencontrer des contaminations plus faibles. Enfin la troisième hypothèse consiste à prélever des parcelles dont le niveau de contamination est connu pour être nul (ces parcelles sont en général plus accessibles), et de mélanger ces échantillons avec ceux des parcelles échantillonnées avec un niveau de contamination élevé. Cette dernière solution est *a priori* plus simple, mais n'a pas été retenue après dépouillement détaillé des données existantes et des analyses des échantillons prélevés sur les parcelles identifiées, afin de disposer d'échantillons les plus naturels possible.

Deux parcelles, une Andosol et une Nitisol, ont été échantillonnées (1 à 4 kg), en novembre 2012. Sur la parcelle Andosol, des prélèvements sur trois horizons, 0-20, 20-40 et 40-60 cm ont été réalisés. Sur la parcelle Nitisol, deux horizons, 0-20 et 20-40 cm, ont été échantillonnés, la dureté de ce sol empêchant un prélèvement à plus basse profondeur.

Au regard des résultats des analyses de la chlordécone et de la chlordécone-5b-hydro dans ces cinq échantillons (illustration 2), trois lots ont été retenus pour l'essai car ils présentaient des teneurs suffisamment importantes en chlordécone, et dans certains cas en chlordécone-5b-hydro : Andosol 0-20 cm, Andosol 20-40 cm et Nitisol 0-20 cm. L'échantillon Nitisol 20-40 cm est écarté, car sa concentration en chlordécone n'est pas suffisamment distincte de celui prélevé à 0-20 cm.

Une autre parcelle Nitisol a dû être identifiée et échantillonnée pour analyse (Nitisol 2). La teneur en chlordécone étant suffisamment basse, la parcelle a été retenue pour l'essai (illustration 2).

Échantillon	Andosol	Andosol	Andosol	Nitisol	Nitisol	Nitisol-2
	0-20 cm	20-40 cm	40-60 cm	0-20 cm	20-40 cm	
Chlordécone	7,9	1,2	0,67	0,95	0,89	0,13
5b-Hydrochlordécone	0,17	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Chlordécol	0,46	0,04	0,03	0,05	0,07	0,04

Illustration 2 : Concentrations en chlordécone, chlordécone-5b-hydro et chlordécol dans les parcelles de sol envisagées pour l'essai d'intercomparaison, exprimées en mg/kg de sol sec (105 °C).

2.2.2. Prélèvement des sols

Au cours du mois de décembre 2012, des quantités de l'ordre de 150 kg pour les niveaux hauts et de 15 kg pour les niveaux bas ont été prélevées dans les trois parcelles retenues. Les quatre lots ont été conditionnés en sacs d'environ 5 kg et regroupés dans des cantines, pour le transport jusqu'en métropole.

2.2.3. Caractérisation des lots de sol

À réception et après leur homogénéisation (§ 4.2.1), les quatre lots de sols ont été caractérisés par des analyses granulométriques et détermination de la teneur en eau.

Les résultats sont présentés dans l'illustration 3.

Les analyses granulométriques complètes sont présentées en Annexe 1.

Intervalle granulométrique		Andosol 0-20 %	Andosol 20-40 %	Nitisol 0- 20 %	Nitisol-2 %
> 2 mm		5,28	0,00	13,83	0,44
de 200 µm à 2 mm	Sable grossier	17,16	0,34	12,04	16,53
de 50 à 200 µm	Sable fin	8,59	29,42	7,78	10,53
de 20 à 50 µm	Limons grossiers	2,00	11,87	4,51	0,87
de 2 à 20 µm	Limons fins	16,07	48,32	29,27	9,50
< 2 µm	Argiles	50,90	10,04	32,58	62,14
Teneur en eau (%)		58,6	12,0	32,1	5,7

Illustration 3 : Intervalles granulométriques et teneur en eau de chaque sol.

3. Outils statistiques

Les participants ont transmis leurs résultats, concentrations dans les sols et incertitudes de mesure, ainsi que des précisions sur leur méthode d'analyse au moyen d'un questionnaire. Pour chaque échantillon, quatre mesures devaient être effectuées : analyse en double sur les deux flacons fournis.

Les résultats ont été codés pour assurer l'anonymat des laboratoires participants et sont traités au chapitre 6.

Le traitement des résultats s'appuie sur les normes NF EN ISO/CEI 17043 [3], NF ISO 13528 [4] et NF ISO 5725-5 [5]. Les calculs et termes utilisés sont détaillés ci-après.

3.1. VALEUR ASSIGNÉE

La valeur assignée X ou valeur de consensus est la valeur attribuée au paramètre de l'essai interlaboratoires. Elle correspond à la moyenne robuste des résultats fournis par l'ensemble des participants de l'essai, calculée à l'aide de l'Algorithme A de la norme NF ISO 13528 [4]. La valeur assignée a une incertitude type (u_x) qui est estimée par (§ 5.6.2 [4]) :

$$u_x = \frac{1,25 \times s^*}{\sqrt{p}} \quad (1)$$

avec : p : le nombre de laboratoire participant ;

s^* : l'écart-type robuste des résultats calculé à l'aide de l'algorithme A de la norme NF ISO 13528 [4].

Le résultat d'un participant correspond à la moyenne des quatre mesures qu'il a effectuées sur l'échantillon.

3.2. ÉCART-TYPE POUR L'ÉVALUATION DE L'APTITUDE

L'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude ($\hat{\sigma}$) est la mesure de la dispersion utilisée dans l'évaluation des résultats d'un essai d'aptitude, fondée sur les informations disponibles.

Cet écart-type peut être déterminé par cinq méthodes décrites dans la norme NF ISO 13528 [4]. Pour les besoins de cet essai, nous utiliserons deux méthodes :

- la méthode à partir des données obtenues dans l'essai (§ 6.6. de la norme NF ISO 13528 [4]) : il s'agit alors de l'écart-type robuste (s^*) des résultats fournis par l'ensemble des participants, calculé à l'aide de l'algorithme A de la norme NF ISO 13528 [4] ;
- la méthode par perception (§ 6.3. de la norme NF ISO 13528 [4]) qui permet de fixer l'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude à une valeur correspondant au niveau de performance que les laboratoires devraient être capables d'atteindre. Dans notre cas cette valeur est fixée à 30 %, sur la base des valeurs observées généralement dans les essais interlaboratoires nationaux réalisés dans les sols.

3.3. LE CV_R

Les données de fidélité relatives à l'essai se traduisent notamment par le calcul du coefficient de reproductibilité interlaboratoires (CV_R), obtenu à partir de de l'écart-type ($\hat{\sigma}$) de l'essai et de la moyenne des valeurs des participants (valeur assignée X), exprimé en pourcentage par rapport à la moyenne.

$$CV_R = \frac{100 \times \hat{\sigma}}{X}$$

3.4. LIMITE DE REPRODUCTIBILITÉ

La limite de reproductibilité, R , est calculée à partir de l'écart-type de reproductibilité interlaboratoires.

$$R = 2,8 \times \hat{\sigma}$$

Elle représente l'écart maximum entre deux résultats obtenus par deux laboratoires, avec un niveau de confiance de 95 %.

3.5. LE Z-SCORE

Les performances individuelles des laboratoires sont évaluées au moyen du z-score, qui est la mesure normalisée du biais du laboratoire.

Le z-score est calculé par la différence entre la valeur du laboratoire (X_i) et la valeur assignée (X), rapportée à l'écart-type de l'essai ($\hat{\sigma}$). La valeur X_i correspond à la moyenne des quatre mesures réalisées sur les deux flacons du même échantillon.

$$z - score = \frac{X_i - X}{\hat{\sigma}}$$

Un z-score négatif correspond à une sous-estimation du résultat et une valeur positive à une surestimation.

Les résultats qui s'écartent de $\pm 3 \hat{\sigma}$ de la valeur assignée X conduisent à une valeur de $|z\text{-score}| \geq 3$. Cette valeur doit être considérée comme un « signal d'action » par le laboratoire qui doit mener des investigations pour identifier l'origine de cet écart.

Les résultats qui s'écartent de $\pm 2 \hat{\sigma}$ de la valeur assignée X conduisent à une valeur de $|z\text{-score}|$ comprise entre 2 et 3 ($2 \leq |z\text{-score}| \leq 3$). Cette valeur doit être considérée comme un « signal d'avertissement » par le laboratoire.

Les résultats conduisant à un $|z\text{-score}| < 2$, sont considérés comme satisfaisants, car non différents de l'ensemble des résultats des autres participants.

3.6. ÉCART-TYPE INTRA ET INTER ÉCHANTILLON DU LABORATOIRE

Pour chaque matériau, le laboratoire reçoit deux flacons et il est demandé de réaliser deux analyses par flacon. Pour chaque laboratoire, il est donc possible de calculer la variabilité intra-échantillon et inter-échantillon.

La variabilité intra-échantillon correspond à la variation observée sur les résultats obtenus sur un même flacon (répétabilité) par le laboratoire.

La variabilité inter-échantillon correspond à la variation observée sur les résultats obtenus sur les deux flacons de la même matrice par le laboratoire.

À partir de l'ensemble des résultats, pour chaque laboratoire un écart-type de répétabilité ($S_{\text{intra-échantillon}}$ en %) et de variabilité inter-échantillon ($S_{\text{inter-échantillon}}$ en %) sont calculés.

3.7. LE ZÊTA-SCORE

Les laboratoires avaient comme consigne de fournir leurs résultats accompagnés de leurs incertitudes. Cela permet le calcul du zêta-score qui caractérise la qualité du bilan d'incertitude du laboratoire et la capacité avec ce bilan à recouvrir la valeur « vraie ».

Le zêta-score est calculé à partir de la valeur du laboratoire (X_i), la valeur assignée (X), l'incertitude type de la valeur assignée (u_x) et l'incertitude type du résultat estimé par le laboratoire lui-même (u_{lab}) :

$$z\acute{e}ta_score = \frac{X_i - X}{\sqrt{u_x^2 + u_{\text{lab}}^2}}$$

Cet indicateur s'interprète également par rapport à des valeurs critiques de 2 et 3. L'incertitude du laboratoire ne permet pas d'expliquer l'écart entre son résultat et la valeur de consensus au risque de 5 % si $2 \leq |z\acute{e}ta_score| < 3$, et au risque de 1 % si $|z\acute{e}ta_score| \geq 3$.

Avoir un « bon » zêta-score et un « mauvais » z-score indique que le laboratoire a bien identifié et intégré dans ses calculs toutes les sources d'incertitude de son processus analytique, mais cela n'enlève pas le fait que le résultat d'analyse est statistiquement différent des résultats rendus par les autres laboratoires. Dans ce cas, le travail d'identification des sources d'erreur réalisé lors du calcul de l'incertitude de mesure doit permettre au laboratoire d'identifier sur quelle partie de l'analyse les actions correctives doivent être menées.

À l'inverse, un mauvais zêta-score et un bon z-score indiquent que le laboratoire a rendu un résultat statistiquement conforme aux résultats des autres participants mais que son incertitude ne permet pas de rendre compte de la valeur assignée de l'essai (en général, il s'agit d'une sous-estimation de l'incertitude de mesure du laboratoire).

4. Organisation de l'essai d'intercomparaison

4.1. RECHERCHE DES LABORATOIRES

Il est préférable de disposer d'un grand nombre de laboratoires pour réaliser un essai inter-laboratoires, afin que les tests statistiques puissent être robustes. La recherche du plus grand nombre de laboratoires participants a été faite bien en amont de l'essai grâce aux réseaux suivants, au moyen d'un dépliant d'information présenté en Annexe 3 :

- commissions de normalisation ;
- associations de laboratoires (ASLAE, ALCESE, COPREC) ;
- contact direct avec les laboratoires et organismes nationaux impliqués dans l'analyse de la chlordécone.

Pour élargir le nombre de participants une recherche de laboratoires étrangers a également été engagée par le biais du réseau européen d'organismes d'intercomparaison (*European network of proficiency testing PT-WFD*) et par contact direct de certains organismes.

Ces recherches ont permis de réunir douze laboratoires, neuf laboratoires nationaux dont trois localisés en Guadeloupe et Martinique, un laboratoire espagnol et un laboratoire chinois (Hong Kong) qui ont fait acte de candidature et ont rempli le formulaire d'inscription.

4.2. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

Les échantillons d'un essai-interlaboratoires doivent être homogènes et stables pendant la durée de l'essai.

Les quatre lots de sol sélectionnés ont été préparés pour être mis en flacon. Les différentes étapes de la préparation sont détaillées dans les paragraphes suivants.

4.2.1. Homogénéisation

Les lots ont été reçus conditionnés en sacs de 5 kg environ. Il a été nécessaire de mélanger les différents sacs de chaque lot, compte tenu des masses nécessaires pour l'essai. Cette opération d'homogénéisation a été effectuée par la méthode de pelletage alterné conformément à celle définie pour la réalisation d'un sous-échantillonnage dans la norme NF EN 16179 - Annexe A1 [6] : chaque sac a été vidé en répartissant son contenu dans autant de plateaux en inox qu'il y avait de sacs initialement.

Les sols ont été démottés et débarrassés manuellement des éléments présents dont la granularité dépassait 2 mm, le tamisage à l'état brut des échantillons n'étant pas possible du fait de la teneur en eau qui rend les sols collants.

Les deux lots les plus concentrés en chlordécone, Andosol 0-20 et Nitisol 0-20, ont été divisés en 2, en vue d'être fournis secs et broyés d'une part et brut d'autre part. Puis pour la fraction devant être conditionnée sous forme brute et non séchée, les plateaux ont été reconditionnés en deux sacs de 5 kg environ en appliquant la même méthode du pelletage alterné à partir de l'ensemble des plateaux, avant leur mise en flacon (§ 4.2.4.).

4.2.2. Séchage

Pour les lots devant être séchés et amenés à une granulométrie définie (le restant des échantillons Andosol 0-20 et Nitisol 0-20 et les sols Andosol 20-40 et Nitisol-2), les plateaux ont été mis en étuve durant 72 h à la température nominale de 38 ± 2 °C. Chaque lot a été mis en étuve séparément pour éviter toute contamination.

Cette opération a été réalisée en respectant les consignes du chapitre 10.2.3.3 de la norme NF EN 16179 [6].

L'humidité résiduelle est de 5 à 8 % pour les sols Nitisol 0-20 et -2 et pour Andosol 20-40, mais de 13 à 22 % pour le sol Andosol 0-20.

4.2.3. Broyage

Pour les quatre lots séchés (environ 6,5 kg sec), la granulométrie a été ramenée à une dimension inférieure à 80 µm par broyage en plusieurs opérations :

- démottage : réduction de la granulométrie à une taille inférieure à 3 mm par concassage à l'aide d'un concasseur à mâchoire ;
- pré-broyage : réduction de la granulométrie en-dessous d'un millimètre à l'aide d'un broyeur à marteaux équipé d'une grille calibrée à 1 mm ;
- broyage final à une granulométrie inférieure à 80 µm à l'aide d'un broyeur à marteau équipé d'une grille calibrée à 100 µm.

L'ensemble des appareillages mis en œuvre est conforme aux descriptifs et spécifications définis dans la norme NF ISO 11464 [7].

4.2.4. Division et conditionnement

Les échantillons bruts (Andosol 0-20 et Nitisol 0-20, inférieurs à 2 mm) ont été conditionnés dans des flacons de 500 ml en verre ambré sodocalcique de type III. La répartition dans les soixante flacons a été réalisée manuellement et en une seule fois, en mettant en œuvre la méthode du pelletage alterné, jusqu'à obtention des 300 g d'échantillon par flacon.

Les quatre échantillons séchés et broyés inférieurs à 80 µm, ont été conditionnés dans des flacons de 125 ml en verre ambré sodocalcique de type III, à raison de 100 g d'échantillon et soixante flacons à préparer. Pour ces opérations, un diviseur mécanique rotatif a été utilisé.

L'ensemble des appareillages et des méthodes mis en œuvre est conforme aux descriptifs et spécifications définis dans la norme NF ISO 11464 [7].

Pour chaque échantillon, les flacons ont été étiquetés et mélangés de façon aléatoire, avant d'être stockés préalablement à la mise en colis.

4.2.5. Contrôles de la granulométrie après mise en flacons

Des contrôles de granulométrie ont été réalisés sur les lots de flacons de sols envoyés « bruts » (Andosol 0-20 et Nitisol 0-20). Plusieurs contrôles granulométriques ont été réalisés :

- répartition granulométrique par tamisage en voie sèche (résultat du broyage) ;

- répartition granulométrique en voie humide (granulométrie effective des échantillons) ;
- répartition granulométrique de la fraction inférieure à 80 µm (analyse micro-granulométrique).

Pour la réalisation des analyses granulométriques et micro-granulométriques, les méthodes mises en œuvre sont celle définies dans les normes NF P 94-056 [8] et NF P 94-057 [9].

Les analyses micro-granulométriques ont été réalisées à l'aide de l'appareil SEDIGRAPH III dont le fonctionnement est basé sur la sédimentation.

Les résultats des analyses complètes sont présentés en Annexe 2. La granulométrie est conforme à celle attendue pour les deux lots.

4.3. CONSTITUTION DE L'ESSAI

Les échantillons de sol ont été codés (A à F) et les participants ont reçu deux flacons par échantillon (illustration 4).

Échantillons	Nombre de flacons	Description	Quantité
A (Andosol 0-20 cm)	2	Brut, ≤ 2 mm	300 g
B (Andosol 0-20 cm)	2	Sec, ≤ 80 µm	100 g
C (Andosol 20-40 cm)	2	Sec, ≤ 80 µm	100 g
D (Nitisol 0-20 cm)	2	Brut, ≤ 2 mm	300 g
E (Nitisol 0-20 cm)	2	Sec, ≤ 80 µm	100 g
F (Nitisol 2)	2	Sec, ≤ 80 µm	100 g

Illustration 4 : Tableau indiquant la composition des colis et figurant sur le formulaire de consignes transmis aux laboratoires participants (Annexe 4).

Les flacons ont été répartis dans les colis de façon aléatoire, à l'issue d'un mélange préalable de tous les flacons de chaque lot.

L'envoi des matériaux d'essais a eu lieu le lundi 22 avril 2013. Tous les participants ont réceptionné les échantillons dans les délais, le lendemain ou le surlendemain, et dans de bonnes conditions.

4.4. CONTRÔLES DE LOTS PENDANT L'ESSAI

Ces contrôles de lots ont été réalisés au BRGM.

4.4.1. Vérification de l'homogénéité des échantillons de l'essai

La vérification de l'homogénéité a été effectuée pour chaque échantillon de l'essai, à partir du 22 avril, sur dix flacons choisis au hasard lors de la préparation des colis. Pour chaque flacon,

deux prises d'essai sont réalisées pour l'analyse des trois composés, chlordécone, chlordécone-5b-hydro et chlordécol.

L'écart-type inter-échantillon est calculé ; conformément à l'annexe B de la norme NF ISO 13528 [4], il convient que sa valeur ne soit pas supérieure à 0,3 fois l'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude ($\hat{\sigma} = s^*$, § 3.2). Ce critère de 0,3 se justifie par le fait que lorsqu'il est respecté, l'écart-type inter échantillon ne contribue pas à plus de 10 % de l'écart-type pour l'essai d'aptitude [4].

Les écart-type calculés sont présentés dans l'illustration 5. Les lots préparés sont considérés comme homogènes puisque les écart-types inter-échantillons sont tous inférieurs à 0,3 s^* .

		SOL A	SOL B	SOL C	SOL D	SOL E	SOL F
Chlordécone	Écart-type pour l'évaluation d'aptitude ($\hat{\sigma} = s^*$)	6,18	5,24	0,48	0,29	0,33	0,07
	0,3s*	1,85	1,57	0,145	0,086	0,098	0,022
	Écart-type inter-échantillon du test d'homogénéité	0,797	0,723	0,100	0,033	0,056	0,020
	Moyenne du contrôle homogénéité à J_0 (x)	10,89	10,18	1,335	0,875	0,801	0,213
	Moyenne du contrôle stabilité à J_{+10} (y)	10,02	9,785	1,620	0,820	0,925	0,282
	lx-yl	0,87	0,40	0,285	0,054	0,124	0,068
Chlordécone-5b-hydro	Écart-type pour l'évaluation d'aptitude ($\hat{\sigma} = s^*$)	0,064	0,093	0,022	0,025	0,017	-
	0,3s*	0,019	0,028	0,007	0,008	0,005	-
	Écart-type inter-échantillon du test d'homogénéité	0,015	0,018	0,003	0	0,003	-
	Moyenne du contrôle homogénéité à J_0 (x)	0,123	0,102	0,012	0,012	0,017	-
	Moyenne du contrôle stabilité à J_{+10} (y)	0,116	0,116	0,016	0,018	0,023	-
	lx-yl	0,008	0,014	0,004	0,006	0,006	-
Chlordécol	Écart-type pour l'évaluation d'aptitude ($\hat{\sigma} = s^*$)	0,295	0,278	0,028	0,026	0,023	0,014
	0,3s*	0,089	0,084	0,008	0,008	0,007	0,004
	Écart-type inter-échantillon du test d'homogénéité	0,084	0,050	0,005	0	0,006	0,002
	Moyenne du contrôle homogénéité à J_0 (x)	0,713	0,696	0,070	0,064	0,058	0,036
	Moyenne du contrôle stabilité à J_{+10} (y)	0,633	0,661	0,072	0,051	0,048	0,027
	lx-yl	0,080	0,035	0,002	0,013	0,009	0,008

Illustration 5 : Résultats des contrôles d'homogénéité (écart-type inter échantillon et moyenne à J_0) et de stabilité (moyenne à J_{+10}) des lots préparés au BRGM et écart-type de l'essai interlaboratoire ($\hat{\sigma} = s^*$).

La stabilité des échantillons a été évaluée à dix jours pour les six lots. Des flacons d'échantillons ont été prélevés au hasard à la date de préparation des échantillons et conservés comme mentionné dans les consignes fournies aux laboratoires. Pour chaque flacon, deux prises d'essai sont réalisées pour analyse des trois composés, chlordécone, chlordécone-5b-hydro et chlordécol.

La moyenne des résultats obtenus lors de l'analyse à J_0 (soit les résultats du contrôle d'homogénéité) d'une part, et à J_{+10} d'autre part sont calculées. Conformément à l'annexe B de la norme NF ISO 13528 [4], les échantillons sont considérés comme suffisamment stables si la différence entre la moyenne des échantillons du contrôle d'homogénéité (x, J_0) et la moyenne

des échantillons du contrôle de stabilité (y, J_{+10}) est inférieure ou égale à 0,3 fois l'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude ($\hat{\sigma} = s^*$, § 3.2.).

Les moyennes calculées sont présentées dans l'illustration 5. La plupart des lots préparés sont considérés comme stables puisque la différence de concentration entre J_0 et J_{+10} est inférieure à $0,3 s^*$ (illustration 5).

Cette différence n'est pas respectée pour la chlordécone dans les lots C, E, F, la chlordécone-5b-hydro du lot E et la chlordécol des lots D, E, F. Les valeurs sont examinées pour décider de la suite à donner. Les teneurs retrouvées à J_{+10} sont toujours supérieures à J_0 ; il n'y a donc pas de dégradation ou perte des composés d'intérêts. Les teneurs moyennes retrouvées aux deux dates ne sont significativement pas différentes compte tenu de l'incertitude de mesure du laboratoire BRGM (40 % pour une teneur inférieure à 1 mg/kg et 30 % pour une teneur supérieure – incertitude élargie $k = 2$). Ces lots sont donc considérés comme suffisamment stables pour la durée de l'essai.

5. Les méthodes mises en oeuvre par les laboratoires

Lors de l'essai, il a été demandé aux laboratoires de fournir leur principe analytique et les performances de leurs méthodes.

Pour disposer des informations sur les pratiques nationales, les données concernant les laboratoires français sont analysées dans ce paragraphe. Les méthodes des deux laboratoires étrangers sont commentées lorsque cela est nécessaire.

L'illustration 6 dresse l'état de l'avancement technique et « qualité » des méthodes d'analyses mises en oeuvre dans cet essai, état indiqué par les laboratoires dans le questionnaire.

Les laboratoires mettent en oeuvre une seule méthode pour la recherche simultanée des trois composés.

Parmi les neuf laboratoires nationaux, quatre sont accrédités pour l'analyse de la chlordécone dans les sols (et deux d'entre eux pour la chlordécone-5b-hydro). Cependant, pour cet essai, l'un de ces laboratoires n'a pas appliqué sa méthode accréditée pour la chlordécone et la chlordécone-5b-hydro (illustration 6). Trois laboratoires ont validé leur méthode pour la chlordécone. Enfin, trois laboratoires n'ont pas encore validé leur méthode développée.

Pour la chlordécone-5b-hydro (illustration 6), deux des huit laboratoires participant sont accrédités, mais un seul l'a analysée avec sa méthode accréditée. Deux laboratoires ont validé leur méthode. Quatre laboratoires ont développé leur méthode mais sans l'avoir encore validée entièrement. Enfin, un laboratoire est en cours de développement.

Pour la chlordécol, les informations n'ont pas été fournies, mais seuls trois laboratoires l'ont dosé ; ils ne sont pas accrédités pour ce paramètre.

Pour les deux laboratoires étrangers, l'un est accrédité et l'autre a validé sa méthode pour la chlordécone. Aucun de ces deux laboratoires n'a dosé la chlordécone-5b-hydro ou le chlordécol.

	Chlordécone	Chlordécone-5b-hydro
Méthode en développement	0	1
Méthode développée mais non validée	3	4
Méthode validée mais non accréditée	3	2
Méthode accréditée	3	1

Illustration 6 : État d'avancement technique des méthodes d'analyse mises en oeuvre pour l'essai par les laboratoires nationaux participants.

Les méthodes de préparation, d'extraction et d'analyse de tous les laboratoires ayant participé à l'essai sont présentées dans l'illustration 7.

Prise d'essai (g)	Préparation de l'échantillon	Technique d'extraction	Solvants	Technique d'analyse	Standard interne (SI)	LQ CHLD (µg/kg de MS)	LQ 5bCHLD (µg/kg de MS)
0,01 à 2	Sec et brut : broyage mécanique	microextraction sur phase solide (SPME)	eau	GC/MSMS trappe d'ion	SI extraction + analyse	0,08	/
10	Aucun traitement, que le sol soit brut ou sec	extraction par fluide pressurisé (PFE)	acétone/hexane 50/50	GC/MS simple quadripôle	/	10	10
25	Broyage	agitation	acétone	GC/MSMS trappe d'ion	/	10	/
10	Aucun traitement, que le sol soit brut ou sec	extraction par fluide pressurisé (PFE)	acétone/dichlorométhane 50/50	UPLC/MSMS triple quadripôle	SI extraction et SI analyse	10	10
10	Sec : aucun Brut : séchage et broyage < 1 mm	extraction par fluide pressurisé (PFE)	acétone/dichlorométhane 50/50	HPLC/MSMS simple quadripôle	SI extraction + analyse	10	10
10	Sec : aucun Brut : lyophilisation ou séchage 105°C	extraction par fluide pressurisé (PFE)	méthanol/dichlorométhane 85/15	UPLC/MSMS triple quadripôle	SI extraction + analyse	20	86
5	Sec : aucun Brut : séchage 40°C et broyage	extraction par fluide pressurisé (PFE)	acétone/hexane 50/50	GC/MSMS triple quadripôle	SI extraction et SI analyse	30	50
10	Aucun traitement, que le sol soit brut ou sec	agitation	acétone/hexane 50/50	GC/MSMS triple quadripôle	SI injection	250	250
10	Séchage par agent chimique	agitation	dichlorométhane	GC/MS simple quadripôle	SI extraction + analyse	variable selon la réponse du SI	/
0,2 à 1	Lyophilisation et séchage	extraction par fluide pressurisé (PFE)	méthanol	HPLC/MSMS triple quadripôle	SI extraction + analyse	0,3	/
1	Aucun traitement, que le sol soit brut ou sec	ultrasons	acétone/hexane 50/50	GC/MSMS triple quadripôle	SI	10	/

Laboratoires français

Laboratoires étrangers

Illustration 7 : Principe des méthodes de préparation des échantillons de sol et techniques d'analyses employées par les laboratoires nationaux et étrangers ayant participé à l'essai.

5.1. PRÉPARATION PHYSIQUE DES ÉCHANTILLONS DE SOL

Selon les laboratoires, les échantillons « bruts » (A et D tamisés à 2 mm) et de teneur en eau d'environ 57 et 30 % respectivement, ont été traités tels quels (trois sur neuf) ou après broyage (deux sur neuf) ou après séchage (deux sur neuf), ou après séchage et broyage (deux sur neuf). La granulométrie est rarement indiquée.

Ces pratiques sont indépendantes des techniques d'extraction ; on constate que pour une même technique d'extraction, extraction par fluide pressurisé ou agitation, des laboratoires travaillent sur le brut ou sur le sec.

Pour les deux laboratoires étrangers, même constat ; l'un travaille sur échantillon lyophilisé, l'autre sans traitement préalable.

La préparation physique des échantillons de sols pour l'analyse de la chlordécone et de ses métabolites est donc très diversifiée. De façon générale, l'absence de préparation physique d'un échantillon solide peut avoir des conséquences sur l'inter-comparabilité des résultats :

- si l'échantillon de sol brut n'est pas au préalable correctement homogénéisé avant de réaliser le prélèvement dédié à l'analyse ;
- ou bien si la variabilité de la teneur en eau dans les échantillons n'a pas été bien prise en compte lors de la mise au point et de la validation de la méthode.

5.2. LES TECHNIQUES MISES EN ŒUVRE

La technique d'extraction la plus utilisée par les laboratoires nationaux (cinq sur neuf, illustration 7) est une extraction automatisée par fluide pressurisé (système ASE® ou Buchi®) qui consiste à extraire le sol avec un mélange de solvants, à chaud et sous pression. Le mélange de solvant est constitué classiquement d'un mélange de solvants de polarité différente, le plus souvent en quantité égale. Cette technique est classiquement utilisée pour les pesticides organochlorés dans les laboratoires d'analyse. La quantité de sol, qui peut être fonction de la taille des cellules d'extraction utilisées, est de 5 ou 10 g, ce qui est une prise d'essai habituelle dans les laboratoires.

Trois laboratoires nationaux emploient la technique d'agitation, qui consiste à agiter le sol avec un solvant ou mélange de solvants, à température ambiante. Le solvant employé est soit très polaire (acétone) ou beaucoup moins polaire (dichlorométhane) ou il s'agit d'un mélange polaire /apolaire (acétone/hexane). En général pour l'extraction des échantillons de sol à froid par agitation, les normes d'analyses pour les composés organiques chlorés préconisent l'emploi successif d'un solvant polaire et apolaire (acétone et éther de pétrole dans le cas de la norme NF ISO 10382 [10]). Cette méthode d'agitation à froid est largement décrite dans les normes d'analyses des sols. Elle est parfois peu employée par les laboratoires en raison de son manque d'automatisation ; il faut à l'issue de l'agitation réaliser une séparation du sol et du liquide tandis que la méthode par fluide pressurisé permet d'automatiser cette étape.

Pour les deux laboratoires étrangers, l'un emploie la technique d'extraction par ultrason, l'autre par fluide pressurisé.

Toutes ces techniques sont décrites dans des normes d'analyses, pour d'autres composés organiques.

Le dernier laboratoire national a développé une méthode d'extraction plus originale, en réalisant l'extraction du sol très finement broyé par une fibre solide (technique SPME) après mise en solution dans l'eau.

Pour l'analyse, la technique de chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse est la plus répandue (six laboratoires sur neuf). Les détecteurs de masse sont de configuration différente, simple ou triple quadripôle, permettant d'atteindre des sensibilités différentes. Les trois autres laboratoires ont préféré la technique de chromatographie liquide, en version classique (HPLC) ou rapide (UPLC) mais couplée également à la spectrométrie de masse. Le même constat est fait pour les deux laboratoires étrangers. Ces deux techniques analytiques sont adaptées à l'analyse de la chlordécone et des métabolites.

Trois laboratoires nationaux réalisent une étape de purification préalablement à l'analyse. Les méthodes de purification sont en général répandues pour les analyses dans les sols, en raison des interférents co-extraits. Ces laboratoires pratiquent l'extraction sous fluide pressurisé ou l'agitation et l'analyse par chromatographie gazeuse ou chromatographie liquide. Il n'y a donc pas de lien entre la technique d'extraction ou d'analyse et le besoin de purifier.

On constate donc qu'en l'absence de norme dédiée à la chlordécone, les laboratoires ont développé leurs méthodes pour la chlordécone et son métabolite principal, en s'appuyant sur leur expérience, les documents existants concernant la chlordécone (fiche Aquaref pour l'analyse dans l'eau [11]) et les normes dédiées à l'analyse des solides, avec des équipements classiques.

5.3. L'EMPLOI D'ÉTALON INTERNE

L'utilisation d'étalons internes et leur introduction dans l'échantillon dès le début du protocole sont fortement recommandées en analyse. Cela constitue le moyen le plus rapide de diagnostiquer et éventuellement corriger des effets matrice potentiels lors de l'extraction et de l'analyse sur chaque échantillon. Pour tenir compte du comportement spécifique d'un composé et des effets de matrice, il est recommandé d'employer un isotope marqué du composé, car il présente les mêmes caractéristiques que le composé à doser, et de l'ajouter dès le début du protocole (lors de l'extraction). En absence de l'isotope marqué, il faut choisir judicieusement un autre composé susceptible de mimer parfaitement le comportement du composé d'intérêt.

C'est d'autant plus vrai pour la chlordécone qui est une molécule particulière (hygroscopique) et pour les sols des territoires des Antilles qui, du fait de leur teneur en argiles et allophanes, présentent des comportements particuliers de rétention (très fortes rémanence et sorption sur les solides). L'emploi d'un étalon interne permet de contrôler chaque échantillon et donc d'identifier un éventuel comportement atypique qui n'aurait pas été constaté ou pris en compte lors de la mise en place de la méthode d'analyse et de sa validation.

Une autre pratique tout aussi recommandée est la méthode des ajouts dosés qui consiste à ajouter dans chaque échantillon une quantité croissante de la molécule à doser (ici la chlordécone) en plus de l'analyse de l'échantillon tel quel. Cette méthode est plus lourde car elle demande à réaliser trois à quatre extractions et analyses pour chaque échantillon.

Pour l'étape d'analyse et donc la quantification on emploie également un étalon. Ce peut être la molécule ajoutée lors de l'extraction lorsqu'il s'agit de l'isotope marqué du composé, ou bien un composé ajouté juste au moment de l'injection. L'emploi d'un étalon d'injection permet de compenser les effets éventuels lors de l'analyse et de s'affranchir des variations liées à l'injection (température, volume injecté) et aux dérives de l'appareil.

Deux des neuf laboratoires nationaux n'emploient aucun étalon interne (illustration 8), ni lors de l'extraction, ni pour l'étalonnage ; cette pratique n'est pas recommandée. Ces laboratoires ne sont pas en phase de développement, leur méthode est soit validée, soit accréditée. Un laboratoire pratique la méthode des ajouts dosés. Six laboratoires ajoutent un étalon interne dès l'extraction, la chlordécone marqué au carbone 13 pour trois d'entre eux, ou d'autres molécules telles que le triphénylphosphate, le métoxychlore ou le transnonachlore. Enfin, un seul laboratoire n'ajoute un étalon interne qu'au moment de l'analyse ; il s'agit du phénanthrène d-10.

Pratique des laboratoires	Nombre de laboratoires (sur un total de neuf)
Pas d'étalon interne	2
Méthode des ajouts dosés (pour la chlordécone) avec chlordécone C13	1
Étalon interne dès l'extraction : chlordécone C13	3
Étalon interne dès l'extraction : autre que chlordécone C13, mais avec un étalon interne supplémentaire pour l'analyse qui est la chlordécone C13	2
Étalon interne à l'analyse uniquement : autre que chlordécone C13	1

Illustration 8 : Emploi des étalons internes par les laboratoires nationaux ayant participé à l'essai pour l'analyse de la chlordécone et ses métabolites.

La majeure partie des laboratoires (six sur neuf) par l'emploi d'un étalon interne dès l'extraction ou par la méthode des ajouts dosés, a le souci de contrôler l'intégralité du protocole analytique. On ne peut qu'encourager cette pratique. L'emploi de l'isotope marqué est préférable car il mime parfaitement la molécule d'intérêt (la chlordécone) ; quatre laboratoires seulement l'emploient dès l'extraction, en raison probablement du coût de ce type de composés. Cette pratique n'est pas fonction de la méthode d'extraction, elle est nécessaire quel que soit le protocole mis en œuvre, car elle permet de contrôler chaque échantillon analysé.

5.4. LES LIMITES DE QUANTIFICATION

Les limites de quantification mentionnées par les huit laboratoires nationaux (illustration 7) pour la chlordécone sont de 10 µg/kg de matière sèche pour quatre d'entre eux. Un laboratoire dispose d'une limite beaucoup plus basse à 0,08 µg/kg, malgré une prise d'essai très faible (0,01 à 2 g), grâce à sa technique d'extraction sur fibre SPME. Les trois autres laboratoires annoncent des limites de 20, 30 et 250 µg/kg.

Les deux laboratoires étrangers ont une limite de quantification de 10 et 0,3 µg/kg.

Pour la chlordécone-5b-hydro, les limites annoncées sont 10, 50, 86 et 250 µg/kg. Pour la chlordécol, les limites sont 10, 30 et 53 µg/kg.

Les limites de quantification annoncées par les laboratoires sont suffisantes pour déterminer la chlordécone dans les échantillons transmis, sauf pour l'échantillon F pour le laboratoire annonçant 250 µg/kg. Pour la 5b-hydro-chlordécone, les échantillons C à F ont des teneurs basses pour les limites de quantification de 20 et *a fortiori* de 250 µg/kg.

Il n'existe pas de référence (norme ou guide) décrivant la façon de déterminer une limite de quantification dans une matrice solide, contrairement au domaine de l'eau qui dispose de la norme NF T90-210 [11]. On ne sait donc pas comment les laboratoires réalisent cette détermination et il est alors très difficile d'une part, de comparer cette donnée entre laboratoires, et d'autre part d'être sûr qu'elle corresponde bien à la performance de la méthode complète.

Par conséquent, le questionnaire demandait de préciser certains points sur la méthode de détermination de la limite de quantification mise en œuvre, mais les réponses apportées par les laboratoires au questionnaire ne permettent pas de connaître leurs pratiques. On constate simplement que les pratiques revendiquées sont diverses (Illustration 9). De plus, pour une même référence (NF T-90-210) il est fort probable que la pratique entre les laboratoires soit différente : ont-ils déterminé cette limite par dopage d'un échantillon solide ou d'un extrait de sol ? Si c'est un solide, de quelle nature est-il (sable, sol, sol argileux...) ?

Mode de calcul de la limite de quantification	Nombre de laboratoires
Extrapolation à partir d'une solution étalon de niveau bas	1
NF T-90-210 (2009) méthode par vérification d'une LQ présumée	4
Dilutions successives de sol de contamination connue	1
Autre	2
Non renseigné	1

Illustration 9 : Méthodes de détermination de la limite de quantification dans les sols indiquées par les neuf laboratoires nationaux.

Ces observations amènent à recommander de futurs travaux destinés à préparer au moins au niveau national un document guide décrivant la pratique à mettre en œuvre pour la vérification d'une limite de quantification dans les matrices solides. Ce document aurait l'avantage d'harmoniser les pratiques sur ce point et permettrait en conséquence de comparer les limites de quantification des laboratoires sur des bases solides, ce qui n'est pas le cas à l'heure actuelle.

6. Résultats de l'essai

Sur les douze laboratoires inscrits, onze ont transmis leurs résultats. Un laboratoire national, désireux de profiter de l'essai pour développer et valider sa méthode, n'a pas abouti dans sa démarche et n'a pas transmis de résultats.

La chlordécone a été dosée par les onze participants (neuf français, un espagnol, un chinois). La chlordécone-5b-hydro a été dosée par huit participants (huit français). En revanche, le nombre de participants ayant dosé la chlordécol est de trois (français) ; ce nombre est trop faible pour permettre un calcul statistique rigoureux.

On constate que l'analyse de la chlordécone et de son métabolite principal, chlordécone-5b-hydro, est réalisée par la majorité des laboratoires participants, malgré la faible concentration dans certains échantillons notamment pour la chlordécone-5b-hydro. La chlordécol n'est majoritairement pas dosée ; les laboratoires n'ont pas développé cette analyse très probablement en raison de l'absence de demande.

Dans la suite du rapport, nous précisons que les scores de performance z-score et zêta-score sont à prendre avec précaution étant donné le faible nombre de laboratoires participants (onze) notamment pour la chlordécone-5b-hydro (8). Les résultats du traitement de la chlordécol sont fournis à titre informatif, le nombre de laboratoires étant très insuffisant pour un traitement statistique rigoureux.

Un premier traitement statistique a été réalisé immédiatement à l'issue de l'essai et transmis aux participants (annexe 5). Pour ce traitement, le maximum de laboratoires a été conservé et seul le laboratoire 7 a été éliminé en raison des valeurs aberrantes observées pour la chlordécone pour l'ensemble des échantillons (valeurs très supérieures aux autres ; annexe 5). Ces valeurs importantes de reproductibilité, calculées pour l'essai dans cette première phase d'exploitation de l'essai sans élimination de résultats, ont comme conséquence l'attribution à la quasi-totalité des laboratoires de scores considérés comme « acceptables », alors que les résultats des laboratoires peuvent être très différents. Par conséquent, nous avons fortement recommandé aux laboratoires lors de la diffusion de ce traitement préliminaire (annexe 5) de ne pas considérer uniquement les valeurs des z-score, mais de porter une attention particulière à l'examen des coefficients de variation (CV_R) et des écarts éventuels des résultats par rapport à la valeur assignée, en raison de la faible reproductibilité observée dans de nombreux cas ($CV_R > 40 \%$).

6.1. TRAITEMENT STATISTIQUE DES RÉSULTATS POUR L'ÉVALUATION DE L'APTITUDE

Pour affiner le traitement statistique des résultats et tenter de mieux cerner les valeurs assignées, les tests pour la détection de valeurs aberrantes (données qui doivent être exclues pour le calcul de la valeur assignée et de l'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude, NF ISO 5725-2 [12]) ont été appliqués. Le test de Cochran permet de détecter les valeurs aberrantes en termes de dispersion et il va s'appliquer sur les écarts types des deux répétitions par échantillon. Le test de Grubbs permet de détecter les valeurs aberrantes en termes de dispersion de moyennes. À l'issue de ces tests, deux laboratoires sont retirés pour certains traitements (illustration 10). Le laboratoire 11, ayant fourni un seul résultat par échantillon au lieu des deux répétitions demandées, n'est pas pris en compte dans les calculs statistiques (illustration 10). Les résultats inférieurs à la limite de quantification ne sont pas intégrés au calcul statistique.

	Chlordécone	Chlordécone-5b-hydro
Sol A	7, 11	7
Sol B	7, 11, 3	3
Sol C	7, 11	-
Sol D	7, 11	-
Sol E	7, 11	-
Sol F	7, 11	-

Illustration 10 : Laboratoires retirés des traitements statistiques pour le calcul de la valeur assignée et de l'écart-type (test de Cochran et test de Grubbs).

6.1.1. Performances générales

Les coefficients de variation de la reproductibilité (CV_R) sont compris entre 30 et 58 % pour la chlordécone, 45 et 104 % pour la chlordécone-5b-hydro et 10 et 50 % pour la chlordécol (illustration 11). La répétabilité intra-échantillon (CV_r) est comprise entre 8 et 24 % pour la chlordécone, 12 et 24 % pour la chlordécone-5b-hydro et 2 à 12 % pour la chlordécol (illustration 11).

	Echantillon Type de sol Préparation	A	B	C	D	E	F
		Andosol Brut, ≤ 2mm	Andosol Sec, ≤ 80µm	Andosol Sec, ≤ 80µm	Nitisol Brut, ≤ 2mm	Nitisol Sec, ≤ 80µm	Nitisol Sec, ≤ 80µm
Chlordécone	X (mg/kg)	10,61	12,12	1,14	0,94	0,62	0,16
	R (mg/kg)	17,23	14,59	1,34	0,79	0,90	0,21
	CV_R (%)	58%	43%	42%	30%	52%	46%
	CV_r (%)	11%	10%	17%	8%	24%	22%
	s_R/s_r	5,3	4,3	2,5	3,8	2,2	2,1
	n	9	8	9	9	9	9
Chlordécone-5b-hydro	X (mg/kg)	0,142	0,123	0,022	0,030	0,020	< LQ
	R (mg/kg)	0,179	0,262	0,064	0,071	0,049	/
	CV_R (%)	45%	76%	104%	84%	87%	/
	CV_r (%)	12%	12%	18%	14%	22%	24%
	s_R/s_r	3,8	6,3	5,8	6,0	4,0	/
	n	6	6	4	4	5	1
Chlordécol	X (mg/kg)	0,64	0,63	0,066	0,058	0,053	0,031
	R (mg/kg)	0,90	0,41	0,018	0,019	0,058	0,056
	CV_R (%)	50%	23%	10%	12%	39%	65%
	CV_r (%)	11%	3%	10%	12%	2%	7%
	s_R/s_r	4,5	7,7	1,0	1,0	19,5	9,3
	n	3	3	3	3	3	3

Illustration 11 : Concentrations observées par les participants (X, valeur assignée, en mg/kg de matière sèche), limite de reproductibilité (R en mg/kg de matière sèche) coefficient de variation intraéchantillon (CV_r , en %), coefficient de variation de la reproductibilité (CV_R , en %) et nombre de laboratoire (n) pris en compte pour le calcul statistique, pour les 6 échantillons de sols de l'essai d'intercomparaison.

Les coefficients de variation de reproductibilité observés dans des essais d'intercomparaison réguliers pour les composés organiques (hydrocarbures aromatiques polycycliques) dans les solides se situent dans le meilleur des cas entre 20 et 40 %. Pour certains composés dont des composés chlorés, ces coefficients de variation de reproductibilité sont plus élevés et peuvent atteindre 50 à 70 %. De même lorsque les concentrations dans les échantillons solides sont basses et proches de la limite de quantification des laboratoires, le coefficient de variation de

reproductibilité s'accroît et peut passer à 45-60 %. Ces essais d'intercomparaison réguliers sont réalisés avec un nombre de vingt à trente participants, et sur des échantillons transmis séchés et à une granulométrie précise.

Par rapport à ces informations, cet essai montre des coefficients de variation de reproductibilité habituels pour la profession pour l'analyse de la chlordécone mais qui se situent tout de même dans la fourchette haute pour trois échantillons (A, E et F). Les coefficients de variation de reproductibilité les plus forts ne semblent pas directement corrélés au niveau de concentration bas des sols.

Pour la chlordécone-5b-hydro la variabilité observée est beaucoup plus forte que celle observée classiquement. Cela est probablement dû au faible niveau de concentration des sols (0,020 à 0,15 mg/kg) et au fait que plusieurs laboratoires ont profité de cet essai pour développer la méthode, et ne la maîtrisent donc peut-être pas suffisamment.

Pour la chlordécol les coefficients de variation de reproductibilité sont faibles en général, mais seuls trois laboratoires ont réalisé cette analyse. Le sol le moins concentré montre la variabilité la plus forte, ce qui n'est pas surprenant.

Du point de vue de l'utilisateur final des données d'analyse, les limites de reproductibilité constatées (écart maximum entre deux résultats, R , illustration 11) peuvent sembler inacceptables pour assurer une maîtrise de la qualité des données car elles dépassent la plupart du temps les 100 %. Par exemple, pour un même échantillon à une teneur de 10,6 mg/kg (cas du sol A), l'écart maximum entre deux laboratoires, avec un niveau de confiance de 95 %, est de 17,2 mg/kg.

Le calcul du ratio s_R/s_r permet d'obtenir une information supplémentaire concernant la maîtrise de la profession. Lorsque ce ratio est supérieur à 4, on considère que l'analyse peut être améliorée par un effort d'intercalibration entre les laboratoires. On constate que pour la chlordécone seuls deux échantillons présentent une valeur supérieure à 4 (A et B) ; il s'agit du sol Andosol le plus concentré. Il est possible que ce type de sol particulier rende l'analyse de la chlordécone plus difficile à maîtriser (§ 6.1.2.).

Pour la chlordécone-5b-hydro, les ratios (s_R/s_r), majoritairement supérieurs à quatre, montrent qu'une marge de progrès est possible pour diminuer la variabilité entre les laboratoires.

Comme nous le verrons dans le § 6.1.3., les valeurs importantes de reproductibilité (illustration 11) et le faible nombre de participants ont comme conséquence l'attribution à la quasi-totalité des laboratoires de z-scores considérés comme « acceptables », alors que les résultats de certains laboratoires semblent éloignés de la valeur de consensus.

6.1.2. Effet de la préparation physique

Pour tenter d'étudier l'impact des pratiques de préparation physique des échantillons sur la dispersion des résultats et sur leur justesse, les sols Andosol et Nitisol ont été fournis aux laboratoires sous leur forme brute mais après homogénéisation et tamisage à 2 mm (sols A et D) et sous leur forme préparée après séchage et broyage à $< 80 \mu\text{m}$ à partir du lot brut et tamisé à 2 mm (sols B et E). L'hypothèse à vérifier est qu'un sol fourni déjà séché et préparé à faible granulométrie présente un coefficient de variation de reproductibilité (CV_R) plus faible en raison de l'absence de préparation par les laboratoires ; un sol fourni brut sera traité différemment par les laboratoires du fait de leur pratique (séchage ou pas, broyage ou pas, granulométrie différente...) entraînant potentiellement un CV_R plus large.

Si on se concentre sur l'analyse de la chlordécone (molécule dosée par tous les laboratoires), on constate que :

- pour l'andosol, les valeurs assignées sont tout à fait comparables (illustration 12). Les coefficients de variation de reproductibilité (CV_R sont du même ordre de grandeur (58 et 43 %, illustration 11) mais le sol séché montre une valeur plus faible ;
- pour le nitisol, les valeurs assignées sont comparables (illustration 12) mais les CV_R sont différents avec une valeur beaucoup plus faible pour le sol brut (30 et 52 %, illustration 11).

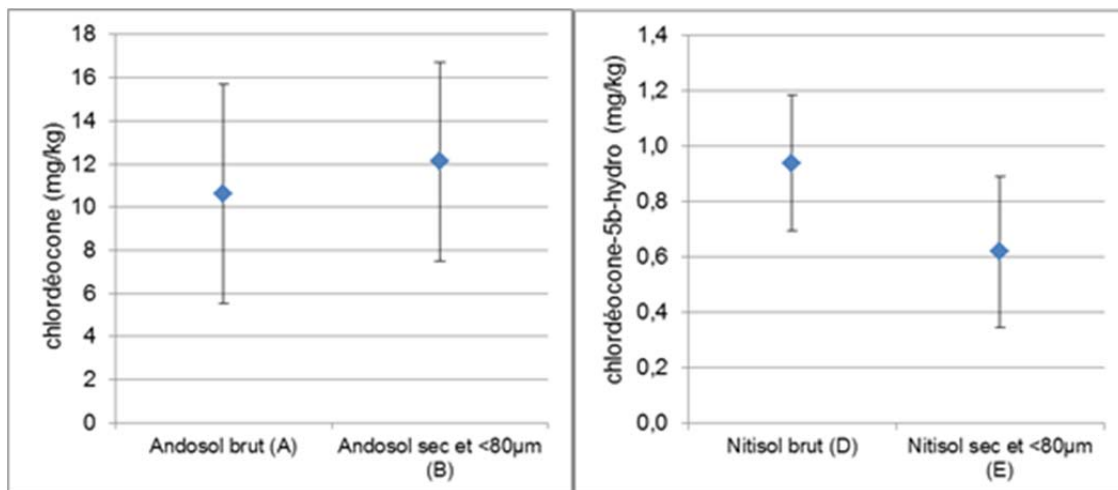


Illustration 12 : Valeurs assignées avec leurs incertitudes ($k = 2$) pour la chlordécone dans les sols Andosol et Nitisol fournis brut et tamisés à < 2 mm (sols A et D, codés 1) ou séchés et broyés à < 80 µm (sols B et E, codés 2).

L'andosol est un sol volcanique qui se caractérise notamment par des teneurs élevées en argile dont les allophanes, spécifiques des andosols possèdent des caractéristiques très particulières, en matière organique (jusqu'à 13-15 %) et en eau (57 % environ). Il est difficile à sécher complètement. Une étude réalisée lors de la validation de la méthode au BRGM a montré que le séchage (40 °C) n'a pas d'influence sur la récupération de la chlordécone en prenant en compte l'incertitude de mesure ($k = 2$) de 30 % [13,14], quel que soit le type de sol (Andosol, Nitisol, ferralsol), par rapport à l'analyse sur le brut. Cela est également constaté dans cet essai puisque les échantillons A et B présentent les mêmes concentrations. On peut cependant se demander si la variabilité des préparations mises en œuvre par les laboratoires (voir § 5.1.) n'induit une plus grande variabilité sur l'échantillon brut. Ce point n'est pas confirmé par les résultats observés sur le Nitisol (CV_R plus faible pour le sol brut), mais ce sont deux types de sol différents.

Il est donc difficile de tirer un enseignement de ces tests et d'expliquer les CV_R observés en fonction de la nature du sol, de sa concentration ou de sa préparation. On ne peut pas conclure qu'un séchage et un broyage plus fin à 80 µm permettent une meilleure extraction de la chlordécone et une meilleure comparabilité des résultats.

En conclusion de ces observations, il est difficile de se prononcer sur un effet de la granulométrie, du type de sol ou du niveau de concentration sur les performances des laboratoires compte tenu des reproductibilités constatées. Des études complémentaires seraient nécessaires si on veut mieux appréhender ces effets.

6.1.3. Performance de chaque laboratoire

Les résultats transmis par chaque participant (concentrations et incertitudes) sont présentés avec le calcul des z-scores et des zêta-scores le cas échéant, en fonction du code attribué à chacun, pour chaque sol, dans les illustrations 13 à 18 pour la chlordécone et 19 à 24 pour la chlordécone-5b-hydro.

Des codes couleurs sont ajoutés pour informer d'un problème d'exactitude du résultat selon la justesse (z-score/zêta-score) et/ou à la fidélité (écart-type inter et intra échantillon). Le seuil de 25 % est déterminé par rapport aux valeurs assignées observées dans l'essai (CV_r, illustration 11) ; il correspond au maximum observé :

- écart-type de répétabilité intra ou inter-échantillon > 25 % ;
- $2 \leq |z\text{-score}|$ et/ou $|z\text{êta-score}| \leq 3$;
- $|z\text{-score}|$ et/ou $|z\text{êta-score}| \geq 3$.

Les z-scores obtenus pour les laboratoires sont regroupés pour une meilleure visibilité, dans les illustrations 25 et 26 pour la chlordécone et 27 et 28 pour la chlordécone-5b-hydro.

Les biais de chaque laboratoire, écart relatif par rapport à la valeur assignée, pour la chlordécone et la chlordécone-5b-hydro sont présentés dans l'illustration 29.

Les résultats des trois participants pour la chlordécol sont présentés dans l'illustration 30.

Les valeurs importantes de reproductibilité CV_R (illustration 11) ont comme conséquence l'attribution à la quasi-totalité des laboratoires de z-scores considérés comme « acceptables » (illustrations 25 et 27).

L'examen des z-scores, des zêta-score et des biais pour chaque laboratoire conduit pour la **chlordécone** aux observations suivantes :

- les résultats des laboratoires 4, 6, 8 et 10 associés à leur incertitude (23 à 40 %) sont proches des valeurs assignées, pour tous les sols. Leurs z-scores et zêta-scores sont tous inférieurs à 2. Ces laboratoires présentent systématiquement une bonne fidélité intra et inter échantillons ;
- les laboratoires 1, 2 et 5 ont également fourni leurs incertitudes, 25, 40 et 34 %, respectivement. Les résultats de ces trois laboratoires sont proches de la valeur assignée pour la majeure partie des échantillons (quatre à six échantillons), mais s'en écartent dans certains cas.

Le laboratoire 1 s'écarte de l'ensemble des participants pour l'échantillon A avec un zêta-score de -3,8 et pour l'échantillon D avec un z-score et zêta-score > 3. Il présente une bonne fidélité des résultats à l'exception du sol E avec une variation intra-échantillon importante de 56 %.

Le laboratoire 2 s'écarte de l'ensemble des participants pour les échantillons C et E avec des zêta-scores de -3,4 et -3,3 respectivement. De façon générale il sous-estime l'ensemble des échantillons. Ce laboratoire présente une variation inter-échantillon importante pour 2 des 6 échantillons : le sol C avec 84 % et le sol F avec 44 %.

Le laboratoire 5 s'écarte de l'ensemble des participants pour l'échantillon C avec un zêta-score de -3,8. De façon générale il sous-estime l'ensemble des échantillons ;

- le laboratoire 9 n'a pas fourni d'incertitude. Les zéta-scores ne peuvent donc pas être calculés. Ses résultats sont proches de la valeur assignée pour tous les échantillons à l'exception du sol A. Pour cet échantillon, le laboratoire indique 2,37 mg/kg pour $10,61 \pm 5,09$ mg/kg ; même s'il annonçait une incertitude de mesure de 50 %, la valeur reste faible. Il présente une bonne fidélité intra échantillon mais la fidélité inter échantillon n'est pas calculable car ce laboratoire n'a pas réalisé les analyses du deuxième flacon. Compte tenu de ce seul biais un peu élevé et du fait que échantillons A et B proviennent du même sol, il sera peut être facile pour ce laboratoire d'en identifier l'origine ;
- le laboratoire 11 n'a pas fourni d'incertitude. Les zéta-scores ne peuvent donc pas être calculés. Il présente un z-score de 3,6 pour l'échantillon C et de 2,1 pour l'échantillon D. Pour les autres échantillons, ses résultats sont relativement proches de la valeur assignée, mais il a une tendance à surestimer les valeurs. Ce laboratoire a été retiré du traitement statistique uniquement parce qu'il n'avait fourni qu'une seule mesure par flacon. Il a signalé au cours de l'essai une difficulté technique sur son équipement analytique l'empêchant de réaliser les deux réplicats. Il présente une variation inter-échantillon très importante de 65 % pour le sol A (8,75 et 23,65 mg/kg) ; son z-score est correct en raison de la moyenne calculée ;
- le laboratoire 3 n'a pas fourni d'incertitude. Les zéta-scores ne peuvent donc pas être calculés. Les z-scores du laboratoire sont inférieurs à deux. Ses résultats sont relativement proches de la valeur assignée à l'exception de l'échantillon C. Pour cet échantillon on constate un écart de mesure entre les deux flacons et entre les deux répétitions du flacon 2 conduisant à des écart-types intra et inter échantillons très élevés de 80 et 79 %. D'une façon générale ce laboratoire présente des variations intra-échantillon (pour quatre des six sols) et inter-échantillon (pour deux des six sols) importantes (> 60 %) ;
- le laboratoire 7 présente des résultats très élevés par rapport aux autres laboratoires, et des z-scores très supérieurs à 3 (40 à 70) pour tous les échantillons. Ce laboratoire n'a pas transmis son incertitude de mesure, mais quelle qu'elle soit, ses résultats s'écartent fortement de ceux des participants, pour tous les échantillons.

En résumé, pour la détermination de la chlordécone, on peut distinguer parmi les participants trois groupes suivant les performances à l'essai :

- **un premier groupe de laboratoires (4, 6, 8 et 10) dont trois nationaux, tout à fait comparables avec des résultats proches des valeurs assignées et une bonne fidélité des résultats pour tous les types d'échantillons et les niveaux de concentration. Trois de ces laboratoires sont accrédités pour ce composé. Le laboratoire 9 peut être associé à ce groupe ; il est souhaitable cependant qu'il identifie les raisons de son résultat faible pour le sol A ;**
- **un second groupe de cinq laboratoires (1, 2, 3, 5 et 11) dont 4 nationaux qui présentent quelques z-scores ou zéta-scores non satisfaisants ou des fidélités élevées. Deux de ces laboratoires sont accrédités ;**
- **et un laboratoire (7) qui s'écarte fortement pour tous les échantillons.**

L'examen des méthodes appliquées par les laboratoires par rapport à leur performance dans cet essai ne permet pas de mettre en avant une pratique ou une autre quant à sa fiabilité, que ce soit pour la préparation des échantillons, l'extraction ou l'analyse. En effet, les cinq laboratoires du premier groupe emploient à eux seuls l'ensemble des techniques : préparation ou pas de l'échantillon, méthode de séchage différente, broyage à des granulométries différentes, méthode et solvants d'extraction différents, technique analytique différente. En revanche, ils emploient quasiment tous un étalon interne dès l'extraction, chlordécone C13 ou

autre, et complété par la chlordécone C13 en étalon d'injection quand elle n'est pas ajoutée à l'extraction. Seul, un laboratoire n'emploie qu'un étalon d'injection sans rapport avec la chlordécone ; ce laboratoire est celui présentant un résultat très éloigné pour un l'échantillon A andosol brut. L'emploi d'un traceur d'extraction lui aurait peut-être permis d'identifier cette sous-estimation.

Dans le second groupe, trois laboratoires seulement emploient un standard interne mais qui n'est pas la molécule de chlordécone marquée au C13.

Pour la **chlordécone-5b-hydro**, les observations sont à prendre avec précaution compte tenu du faible nombre de réponses. Elles peuvent cependant apporter certaines indications aux laboratoires sur leurs performances par rapport à la profession.

- Le laboratoire 1 a quantifié la chlordécone-5b-hydro dans tous les échantillons. Il a transmis son incertitude. Ses z-scores sont corrects, mais le calcul des zéta-scores montre une surestimation du sol B.
- Les laboratoires 6 et 10 ont transmis leur incertitude. Ils présentent tous les deux des résultats proches des valeurs assignées. Le laboratoire 10 n'est pas en mesure de quantifier les concentrations plus basses telles que 0,02 mg/kg ; sa limite de quantification étant de 0,05 mg/kg.
- Le laboratoire 8 a quantifié tous les échantillons (limite de quantification à 0,01 mg/kg). Ses résultats associés à son incertitude de 30% font partie des valeurs hautes, et le test statistique le déclasse pour les échantillons A et B avec des z-scores de 5,3 et 3,8, respectivement. L'échantillon E présente également une surestimation avec un zéta-score de 3,1. Ce laboratoire a une tendance générale à surestimer ce paramètre.
- Le laboratoire 5 a quantifié tous les échantillons. Les zéta-score ne peuvent pas être calculés car il n'a pas transmis de valeur d'incertitude. Il présente un écart intra et inter échantillon un peu élevé pour le sol C, mais les valeurs mesurées sont très basses.
- Le laboratoire 9 a la limite de quantification la plus élevée à 0,25 mg/kg ; il a donc rendu tous ses résultats inférieurs à cette limite. Il ne présente aucun faux positif.
- Le laboratoire 3 est capable de quantifier les échantillons les plus concentrés (A et B) et ses résultats sont proches de la valeur assignée.
- Le laboratoire 7 n'est pas en mesure de quantifier les concentrations les plus basses (0,03 à 0,02 mg/kg), sa limite de quantification étant plus élevée. Pour les niveaux les plus forts (A et B), ce laboratoire donne des résultats proches de la valeur assignée, mais faibles. Pour l'échantillon A, il présente une variabilité intra flacon (illustration 19) qui n'est pas observée pour l'échantillon B alors qu'il s'agit du même sol.

En résumé, pour la détermination de la chlordécone-5b-hydro, on constate que l'ensemble des laboratoires nationaux (huit sur les neuf participants) propose cette détermination. Les limites de quantification des laboratoires pour ce paramètre sont identiques à celle de la chlordécone, mais en raison de la concentration plus faible de ce produit de transformation, elles ne suffisent pas toujours à doser les échantillons fournis.

Code labo	Flacon 1		Flacon 2		Moyenne (mg/kg)	Fidélité observée		Zscore	Zéta-score	Zscore (CV _R 30%)	Zéta-score (CV _R 30%)
	Réplique 1 (mg/kg)	Réplique 2 (mg/kg)	Réplique 1 (mg/kg)	Réplique 2 (mg/kg)		S _{intra-échantillon} (en %)	S _{inter-échantillon} (en %)				
	Incertitude du laboratoire	Zscore	Zéta-score	Zscore (CV _R 30%)		Zéta-score (CV _R 30%)					
1	0,89	0,99	0,72	0,96	0,89	15%	0%	-1,6	-3,8	-3,1	-7,3
2	13,51	9,72	8,66	7,64	9,88	20%	20%	-0,1	-0,2	-0,2	-0,3
3	19,06	16,03	17,13	18,14	17,59	9%	0%	1,1		2,2	
4	12,46	11,44	10,51	14,43	12,21	17%	0%	0,3	0,5	0,5	0,8
5	6,28	6,01	6,21	6,85	6,34	5%	2%	-0,7	-1,5	-1,3	-2,5
6	13,52	12,84	15,89	14,67	14,23	5%	10%	0,6	1,1	1,1	1,4
7	285,00	315,00	437,00	418,00	363,75	5%	25%	57,1		110,9	
8	15,18	16,32	16,43	16,42	16,09	4%	2%	0,9	1,6	1,7	2,0
9	1,93	2,81			2,37	26%		-1,3		-2,6	
10	10,51	10,59	10,81	13,32	11,30	11%	5%	0,1	0,2	0,2	0,3
11	8,75		23,65		16,20		65%	0,9		1,8	

Illustration 13 : Performances des laboratoires pour le sol A (Andosol Brut, ≤ 2 mm) en chlordécone (valeur assignée 10,61 mg/kg).

Code labo	Flacon 1		Flacon 2		Moyenne (mg/kg)	Fidélité observée		Zscore	Zéta-score	Zscore (CV _R 30%)	Zéta-score (CV _R 30%)
	Réplique 1 (mg/kg)	Réplique 2 (mg/kg)	Réplique 1 (mg/kg)	Réplique 2 (mg/kg)		S _{intra-échantillon} (en %)	S _{inter-échantillon} (en %)				
	Incertitude du laboratoire	Zscore	Zéta-score	Zscore (CV _R 30%)		Zéta-score (CV _R 30%)					
1	12,32	15,40	20,31	20,56	17,15	9%	26%	1,0	1,6	1,4	1,9
2	4,09	6,42	6,00	7,35	5,97	23%	5%	-1,2	-2,4	-1,7	-3,1
3	12,27	2,97	13,38	7,89	9,13	60%	0%	-0,6		-0,8	
4	10,73	10,79	10,74	13,03	11,32	10%	0%	-0,2	-0,3	-0,2	-0,4
5	8,33	6,78	6,77	7,60	7,37	12%	0%	-0,9	-1,8	-1,3	-2,3
6	17,73	18,89	18,11	18,20	18,23	3%	0%	1,2	1,7	1,7	1,9
7	293,00	322,00	304,00	296,00	303,75	5%	0%	55,7		80,2	
8	12,89	14,96	14,31	14,98	14,28	8%	0%	0,4	0,7	0,6	0,8
9	15,42	14,51			14,97	4%		0,5		0,8	
10	8,23	9,53	10,19	9,88	9,46	7%	7%	-0,5	-1,0	-0,7	-1,2
11	16,41		13,64		15,03		13%	0,6		0,8	

Illustration 14 : Performances des laboratoires pour le sol B (Andosol Sec, ≤ 80 µm) en chlordécone (valeur assignée 12,12 mg/kg).

Code labo	Fiacon 1		Fiacon 2		Moyenne (mg/kg)	Fidélité observée		Incertitude du laboratoire	Zscore	Zéta-score	Zscore (CV _R 30%)	Zéta-score (CV _R 30%)
	Réplique 1 (mg/kg)	Réplique 2 (mg/kg)	Réplique 1 (mg/kg)	Réplique 2 (mg/kg)		S _{intra} -échantillon (en %)	S _{inter} -échantillon (en %)					
1	1,97	1,52	2,09	1,66	1,81	17%	0%	25%	1,4	2,2	1,9	2,5
2	0,17	0,14	0,76	0,53	0,40	29%	84%	40%	-1,5	-3,4	-2,2	-4,5
3	0,12	0,12	0,95	0,34	0,38	80%	79%		-1,6		-2,2	
4	1,28	1,32	1,23	1,40	1,31	7%	0%	23%	0,3	0,7	0,5	0,8
5	0,44	0,39	0,27	0,25	0,34	8%	32%	34%	-1,7	-3,8	-2,3	-5,2
6	1,59	1,49	1,16	1,27	1,38	5%	16%	30%	0,5	0,8	0,7	0,9
7	39,70	39,30	35,10	35,10	37,30	1%	8%		74,7		105,5	
8	1,44	1,41	1,56	1,63	1,51	3%	8%	30%	0,8	1,2	1,1	1,4
9	1,03	1,03			1,03	0%	0%		-0,2		-0,3	
10	1,42	1,26	1,34	1,48	1,37	8%	0%	30%	0,5	0,8	0,7	0,9
11	3,18		2,63		2,91		13%		3,6		5,1	

Illustration 15 : Performances des laboratoires pour le sol C (Andosol Sec, ≤ 80 µm) en chlordécone (valeur assignée 1,14 mg/kg).

Code labo	Fiacon 1		Fiacon 2		Moyenne (mg/kg)	Fidélité observée		Incertitude du laboratoire	Zscore	Zéta-score	Zscore (CV _R 30%)	Zéta-score (CV _R 30%)
	Réplique 1 (mg/kg)	Réplique 2 (mg/kg)	Réplique 1 (mg/kg)	Réplique 2 (mg/kg)		S _{intra} -échantillon (en %)	S _{inter} -échantillon (en %)					
1	2,04	2,01	1,92	2,13	2,02	5%	0%	25%	3,8	3,9	3,8	3,9
2	0,87	0,88	0,81	0,97	0,88	9%	0%	40%	-0,2	-0,3	-0,2	-0,3
3	1,46	1,26	1,50	1,27	1,37	11%	0%		1,5		1,5	
4	0,77	0,70	0,70	0,80	0,74	8%	0%	23%	-0,7	-1,4	-0,7	-1,4
5	0,67	0,50	0,65	0,52	0,59	18%	0%	34%	-1,2	-2,3	-1,3	-2,3
6	0,63	0,75	0,77	0,75	0,73	8%	3%	30%	-0,8	-1,3	-0,8	-1,3
7	18,10	25,60	18,90	22,70	21,33	20%	0%		71,5		72,3	
8	1,14	1,14	1,18	1,11	1,14	3%	0%	30%	0,7	1,0	0,7	1,0
9	0,80	0,81			0,81	1%			-0,5		-0,5	
10	0,99	0,94	0,86	0,93	0,93	5%	4%	40%	0,0	0,0	0,0	0,0
11	1,65		1,45		1,55		9%		2,1		2,2	

Illustration 16 : Performances des laboratoires pour le sol D (Nitisol Brut, ≤ 2 mm) en chlordécone (valeur assignée 0,94 mg/kg).

Code labo	Flacon 1		Flacon 2		Moyenne (mg/kg)	Fidélité observée		Incertitude du laboratoire	Zscore	Zéta-score	Zscore (CV _R 30%)	Zéta-score (CV _R 30%)
	Réplique 1 (mg/kg)	Réplique 2 (mg/kg)	Réplique 1 (mg/kg)	Réplique 2 (mg/kg)		S _{intra} -échantillon (en %)	S _{inter} -échantillon (en %)					
1	0,51	0,78	0,79	1,85	0,98	56%	28%	25%	1,1	2,0	1,9	2,5
2	0,15	0,15	0,14	0,22	0,17	24%	0%	40%	-1,4	-3,3	-2,5	-5,4
3	0,30	1,47	1,05	0,35	0,79	86%	0%		0,5		0,9	
4	0,77	0,79	0,73	0,76	0,76	2%	3%	23%	0,4	0,9	0,7	1,2
5	0,36	0,34	0,30	0,31	0,33	3%	9%	34%	-0,9	-2,0	-1,6	-3,1
6	0,64	0,38	0,59	0,63	0,56	23%	0%	30%	-0,2	-0,4	-0,3	-0,6
7	18,20	18,10	17,10	15,50	17,23	5%	7%		50,9		88,8	
8	0,88	0,87	0,91	0,86	0,88	3%	0%	30%	0,8	1,4	1,4	1,7
9	0,52	0,61			0,57	11%			-0,2		-0,3	
10	0,77	0,66	0,88	0,99	0,82	10%	18%	40%	0,6	0,9	1,1	1,1
11	1,08		1,12		1,10		3%		1,5		2,6	

Illustration 17 : Performances des laboratoires pour le sol E (Nitisol Sec, ≤ 80 µm) en chlordécone (valeur assignée 0,62 mg/kg).

Code labo	Flacon 1		Flacon 2		Moyenne (mg/kg)	Fidélité observée		Incertitude du laboratoire	Zscore	Zéta-score	Zscore (CV _R 30%)	Zéta-score (CV _R 30%)
	Réplique 1 (mg/kg)	Réplique 2 (mg/kg)	Réplique 1 (mg/kg)	Réplique 2 (mg/kg)		S _{intra} -échantillon (en %)	S _{inter} -échantillon (en %)					
1	0,20	0,13	0,12	0,17	0,16	28%	0%	25%	0,0	0,0	0,0	0,0
2	0,05	0,12	0,07	0,08	0,08	44%	0%	40%	-1,0	-2,2	-1,6	-3,0
3	0,02	0,003	0,08	0,20	0,08	80%	106%		-1,1		-1,7	
4	0,19	0,18	0,18	0,19	0,19	4%	0%	23%	0,4	0,8	0,6	1,0
5	0,07	0,09	0,08	0,07	0,08	14%	0%	34%	-1,1	-2,4	-1,7	-3,4
6	0,16	0,14	0,17	0,17	0,16	6%	8%	30%	0,1	0,1	0,1	0,2
7	3,16	3,77	3,39	3,76	3,52	10%	0%		46,7		72,4	
8	0,24	0,23	0,23	0,23	0,23	2%	0%	30%	1,1	1,7	1,7	2,0
9	0,20	0,22			0,21	7%			0,8		1,2	
10	0,22	0,21	0,20	0,25	0,22	11%	0%	40%	0,9	1,3	1,4	1,4
11	0,30		0,29		0,30		2%		1,9		3,0	-

Illustration 18 : Performances des laboratoires pour le sol F (Nitisol Sec, ≤ 80 µm) en chlordécone (valeur assignée 0,16 mg/kg).

Code labo	Flacon 1		Flacon 2		Moyenne (mg/kg)	Fidélité observée		Incertitude du laboratoire	Zscore	Zéta-score	Zscore (CV _R 30%)	Zéta-score (CV _R 30%)
	Réplique 1 (mg/kg)	Réplique 2 (mg/kg)	Réplique 1 (mg/kg)	Réplique 2 (mg/kg)		S _{intra} -échantillon (en %)	S _{inter} -échantillon (en %)					
1	0,20	0,25	0,15	0,27	0,22	30%	0%	25%	1,2	1,8	1,8	2,2
2												
3	0,11	0,11	0,10	0,11	0,11	5%	0%		-0,5		-0,8	
4												
5	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	7%	0%		-1,5		-2,2	
6	0,14	0,16	0,15	0,12	0,14	13%	0%	30%	0,0	0,0	0,0	0,0
7	0,03	<0,022	0,03	<0,051	0,03				-1,7		-2,6	
8	0,52	0,45	0,47	0,50	0,48	7%	0%	30%	5,3	4,3	8,0	4,5
9	< 0,25	< 0,25										
10	0,13	0,11	0,14	0,14	0,13	10%	11%	40%	-0,2	-0,3	-0,3	-0,4
11												

Illustration 19 : Performances des laboratoires pour le sol A (Andosol Brut, ≤ 2 mm) en chlordécone-5b-hydro (valeur assignée 0,14 mg/kg).

Code labo	Flacon 1		Flacon 2		Moyenne (mg/kg)	Fidélité observée		Incertitude du laboratoire	Zscore	Zéta-score	Zscore (CV _R 30%)	Zéta-score (CV _R 30%)
	Réplique 1 (mg/kg)	Réplique 2 (mg/kg)	Réplique 1 (mg/kg)	Réplique 2 (mg/kg)		S _{intra} -échantillon (en %)	S _{inter} -échantillon (en %)					
1	0,32	0,31	0,30	0,42	0,34	17%	0%	25%	2,3	3,4	5,8	4,6
2												
3	0,13	0,05	0,08	0,07	0,08	49%	0%		-0,4		-1,1	
4												
5	0,06	0,05	0,05	0,06	0,06	12%	0%		-0,7		-1,8	
6	0,10	0,13	0,10	0,10	0,11	14%	0%	30%	-0,2	-0,3	-0,4	-0,6
7	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	14%	18%		-1,0		-2,6	
8	0,48	0,47	0,47	0,50	0,48	3%	0%	30%	3,8	4,1	9,7	4,8
9	< 0,25	< 0,25										
10	0,08	0,10	0,08	0,09	0,09	13%	0%	40%	-0,4	-0,7	-0,9	-1,3
11												

Illustration 20 : Performances des laboratoires pour le sol B (Andosol Sec, ≤ 80 µm) en chlordécone-5b-hydro (valeur assignée 0,12 mg/kg).

Code labo	Flacon 1		Flacon 2		Moyenne (mg/kg)	Fidélité observée		Incertitude du laboratoire	Zscore	Zéta-score	Zscore (CV _R 30%)	Zéta-score (CV _R 30%)
	Réplique 1 (mg/kg)	Réplique 2 (mg/kg)	Réplique 1 (mg/kg)	Réplique 2 (mg/kg)		S _{intra} -échantillon (en %)	S _{inter} -échantillon (en %)					
1	0,025	0,017	<0,01	<0,01	0,021			25%	0,0	0,0	-0,1	-0,1
2												
3	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01							
4												
5	0,0017	0,0011	0,0005	0,0006	0,001	31%	59%		-0,9		-3,2	
6	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02			30%	-0,3	-0,5	-1,0	-1,4
7	<0,033	<0,029	<0,026	<0,028	<							
8	0,051	0,050	0,045	0,050	0,049	5%	2%	30%	1,2	1,7	4,2	3,3
9	<0,25	<0,25			<0,25							
10	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05			40%				
11												

Illustration 21 : Performances des laboratoires pour le **sol C** (Andosol Sec, ≤ 80 µm) en chlordécone-5b-hydro (valeur assignée 0,022 mg/kg).

Code labo	Flacon 1		Flacon 2		Moyenne (mg/kg)	Fidélité observée		Incertitude du laboratoire	Zscore	Zéta-score	Zscore (CV _R 30%)	Zéta-score (CV _R 30%)
	Réplique 1 (mg/kg)	Réplique 2 (mg/kg)	Réplique 1 (mg/kg)	Réplique 2 (mg/kg)		S _{intra} -échantillon (en %)	S _{inter} -échantillon (en %)					
1	0,032	0,029	0,044	0,028	0,033	24%	0%	25%	0,1	0,2	0,4	0,5
2												
3	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01							
4												
5	0,0050	0,0042	0,0053	0,0031	0,004	27%	0%		-1,0		-2,8	
6	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0%	0%	30%	-0,4	-0,6	-1,1	-1,6
7	<0,065	<0,045	<0,098	<0,019								
8	0,066	0,062	0,061	0,061	0,06	3%	3%	30%	1,3	1,8	3,6	3,0
9	<0,25	<0,25										
10	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05			40%				
11												

Illustration 22 : Performances des laboratoires pour le **sol D** (Nitisol Brut, ≤ 2 mm) en chlordécone-5b-hydro (valeur assignée 0,030 mg/kg).

Code labo	Flacon 1		Flacon 2		Moyenne (mg/kg)	Fidélité observée		Incertitude du laboratoire	Zscore	Zéta-score	Zscore (CV _R 30%)	Zéta-score (CV _R 30%)
	Réplique 1 (mg/kg)	Réplique 2 (mg/kg)	Réplique 1 (mg/kg)	Réplique 2 (mg/kg)		S _{intra} -échantillon (en %)	S _{inter} -échantillon (en %)					
1	0,027	0,032	0,030	0,027	0,029	10%	0%	25%	0,6	0,9	1,6	2,1
2												
3	0,01	0,02	0,01	0,009	0,01	41%	13%		-0,4		-1,3	
4												
5	0,0024	0,0019	0,0017	0,0019	0,002	14%	8%		-1,0		-3,0	
6	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	40%	0%	30%	-0,4	-0,7	-1,2	-1,9
7	<0,041	<0,077	<0,090	<0,054	<							
8	0,057	0,058	0,059	0,064	0,06	4%	4%	30%	2,3	3,1	6,8	4,2
9	<0,25	<0,25			<0,25							
10	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05			40%				
11												

Illustration 23 : Performances des laboratoires pour le **sol E** (Nitisol Sec, ≤ 80 µm) en chlordécone-5b-hydro (valeur assignée 0,020 mg/kg).

Code labo	Flacon 1		Flacon 2		Moyenne (mg/kg)	Fidélité observée		Incertitude du laboratoire	Zscore	Zéta-score	Zscore (CV _R 30%)	Zéta-score (CV _R 30%)
	Réplique 1 (mg/kg)	Réplique 2 (mg/kg)	Réplique 1 (mg/kg)	Réplique 2 (mg/kg)		S _{intra} -échantillon (en %)	S _{inter} -échantillon (en %)					
1	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01			25%				
2												
3	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01							
4												
5	0,0002	0,0003	0,0003	0,0002	0,0003	24%	0%					
6	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01			30%				
7	<0,014	<0,006	<0,004	<0,004	<0,007							
8	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01			30%				
9	<0,25	<0,25			<0,25							
10	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05			40%				
11												

Illustration 24 : Performances des laboratoires pour le **sol F** (Nitisol Sec, ≤ 80 µm) en chlordécone-5b-hydro.

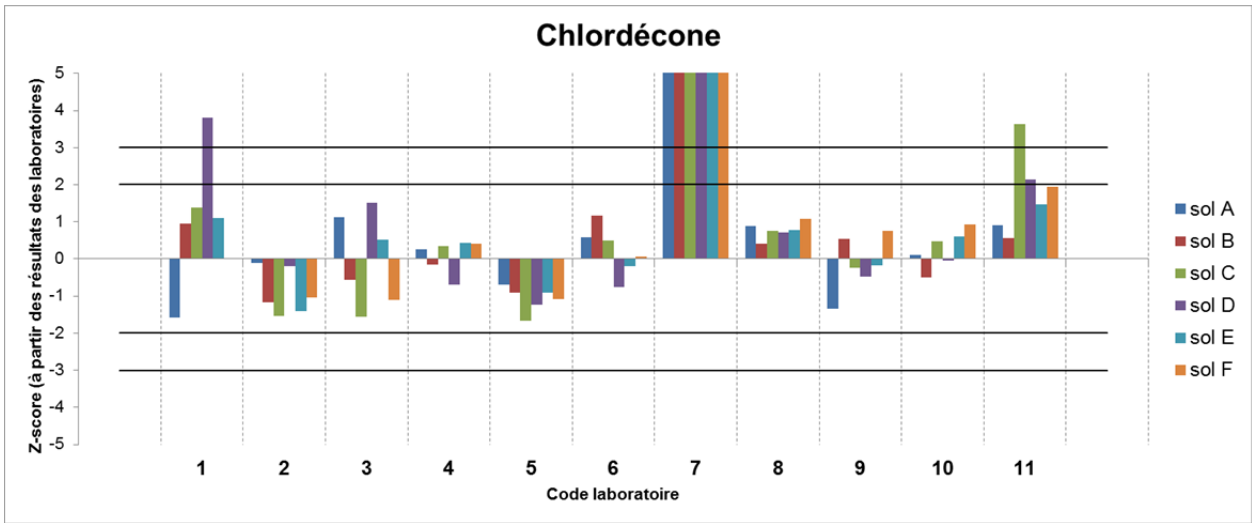


Illustration 25 : z-scores des laboratoires pour la chlordécone (CV_R des participants).

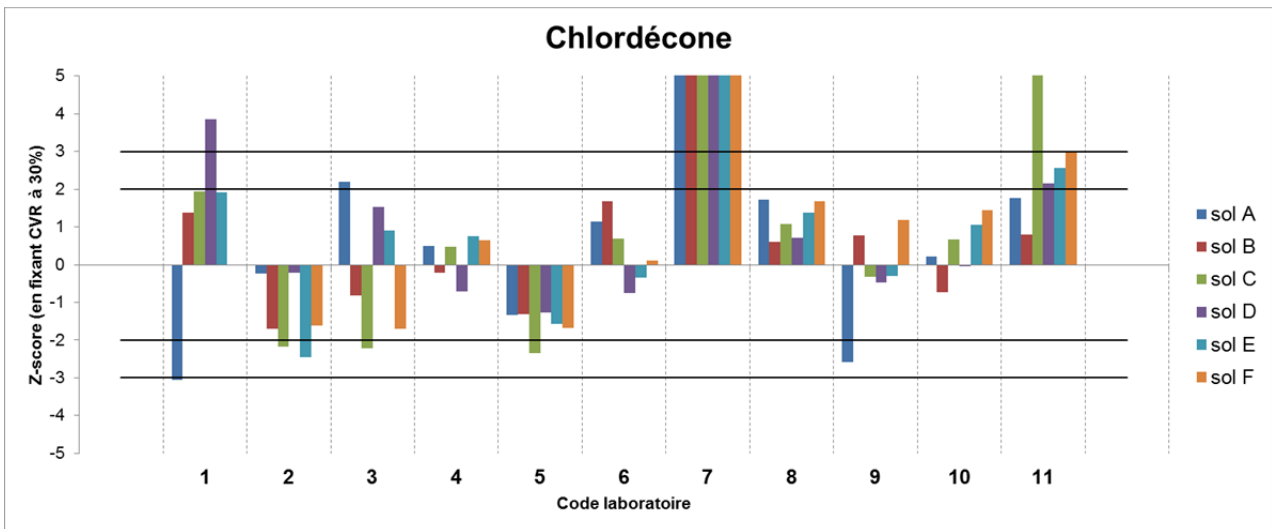


Illustration 26 : z-scores des laboratoires pour la chlordécone (CV_R fixé à 30 %).

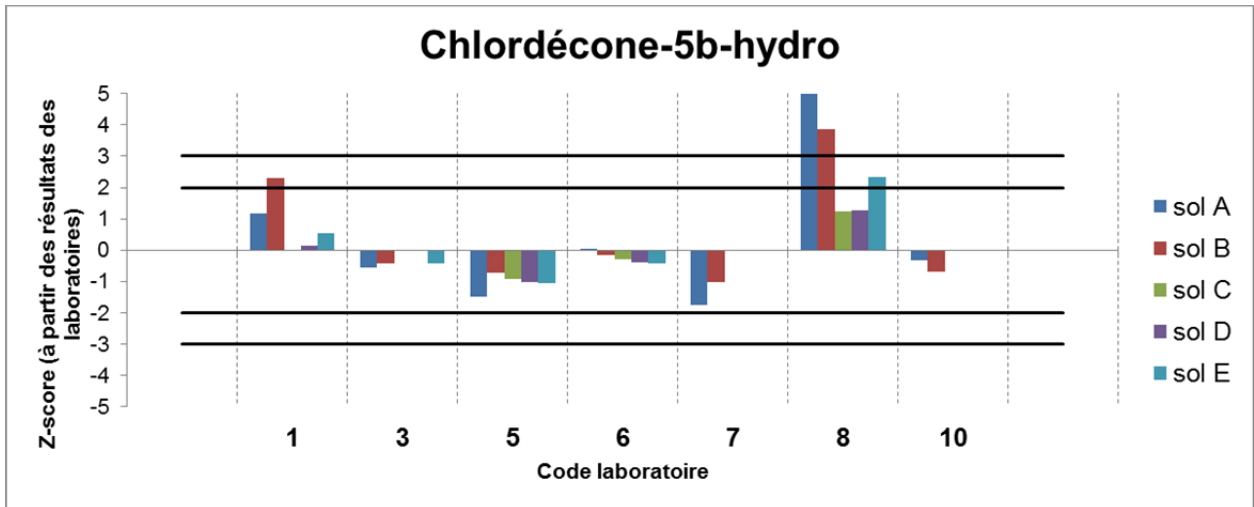


Illustration 27 : z-scores des laboratoires pour la chlordécone-5b-hydro (CV_R % des participants).

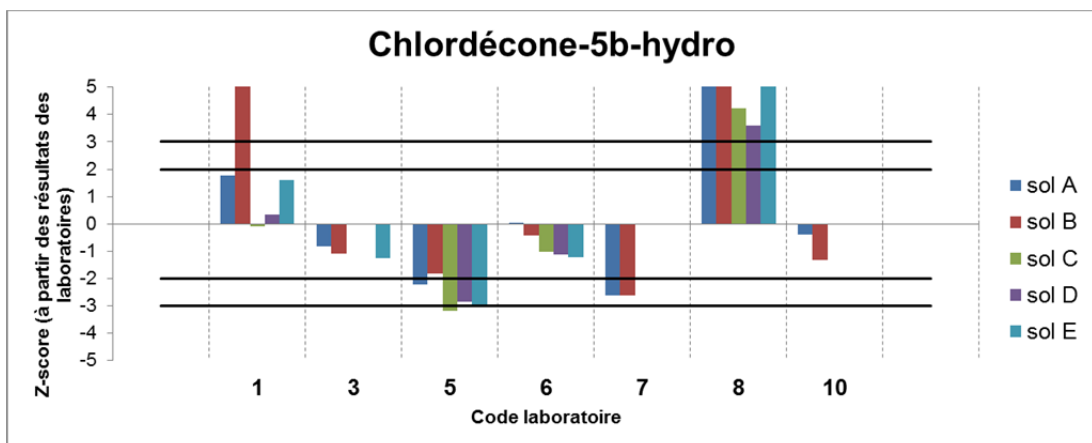
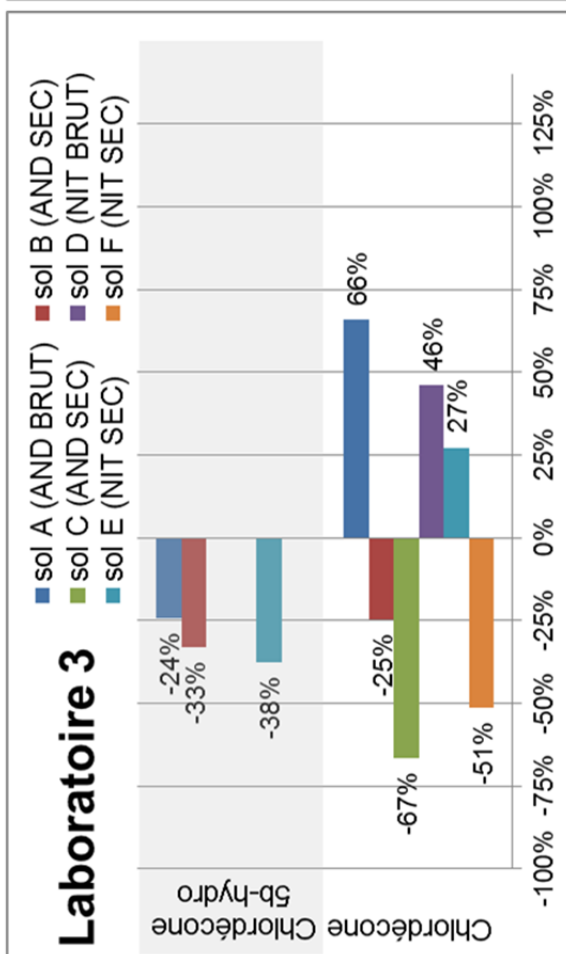
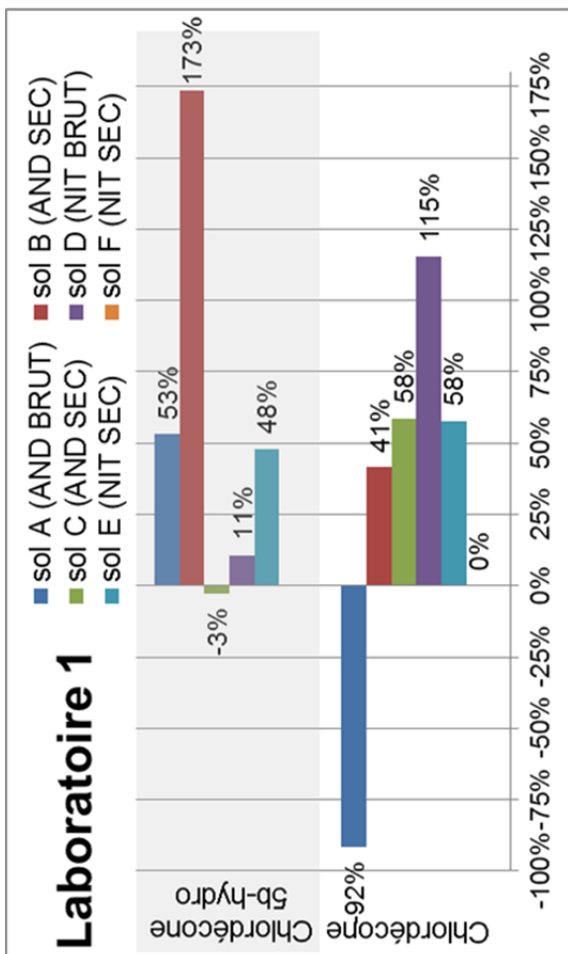
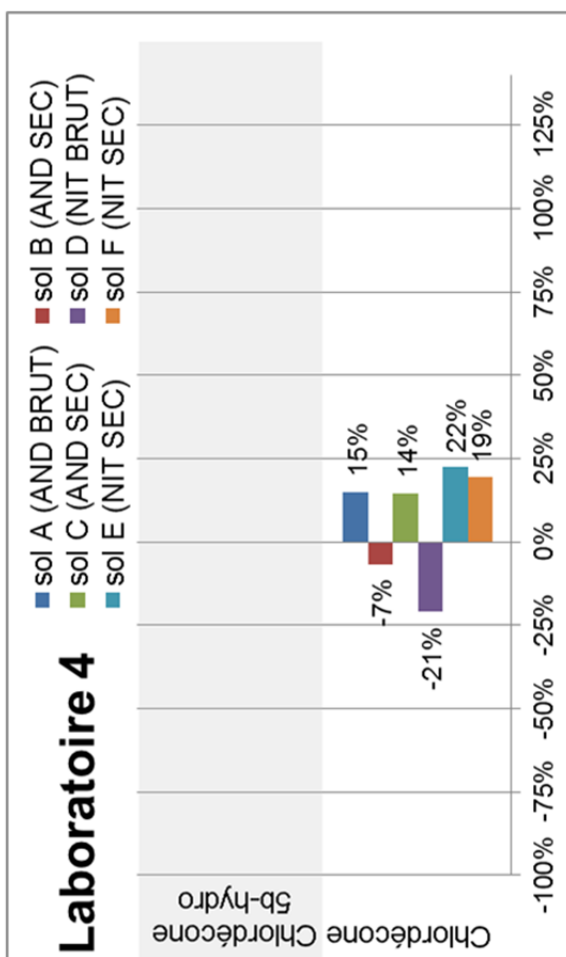
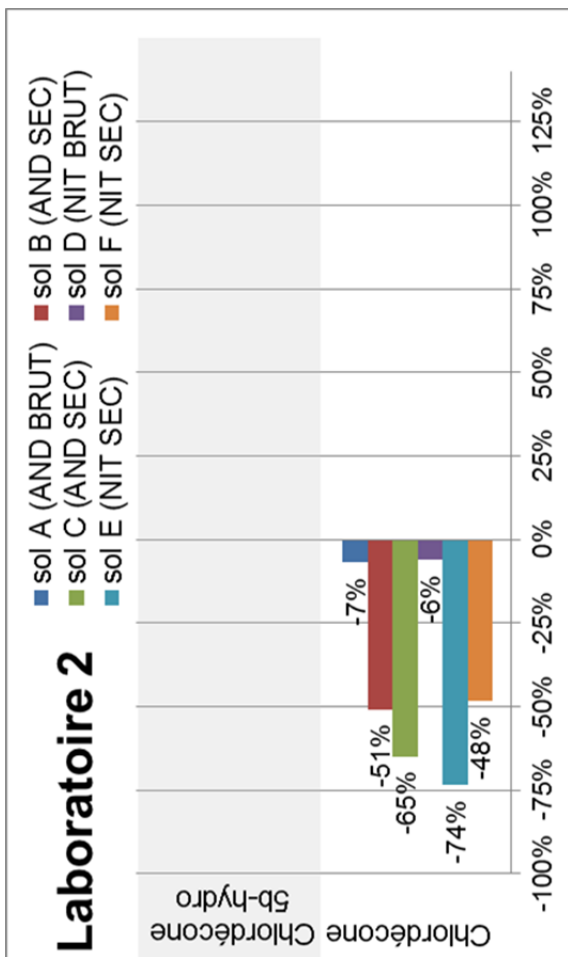
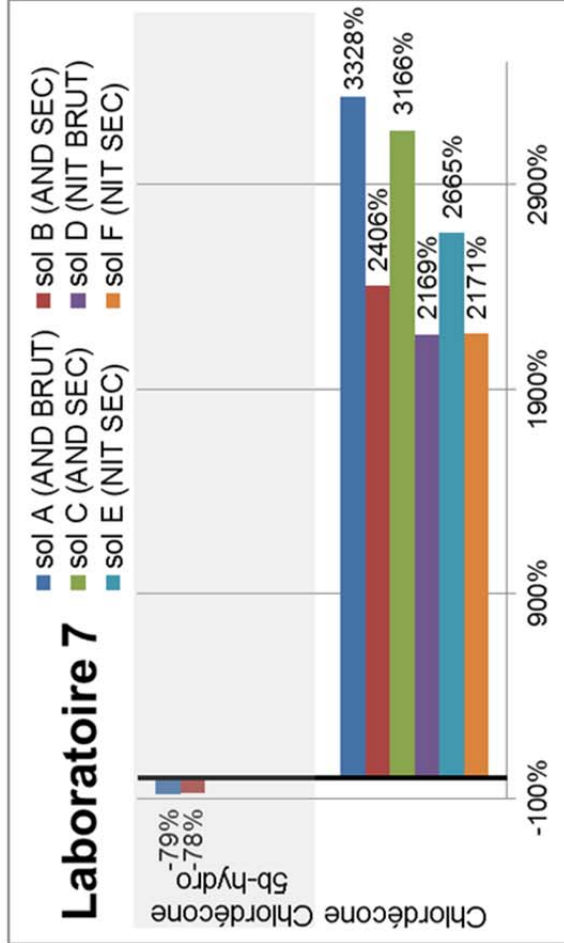
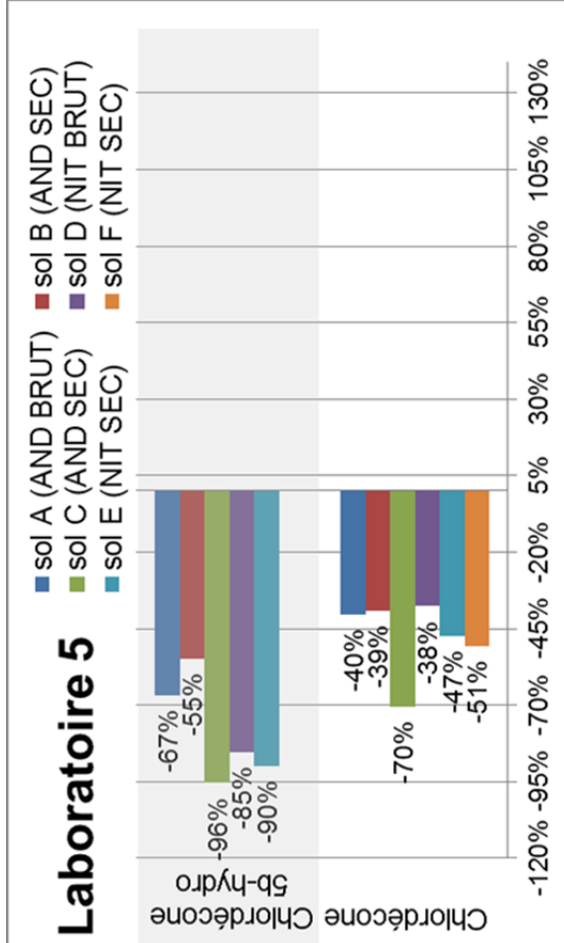
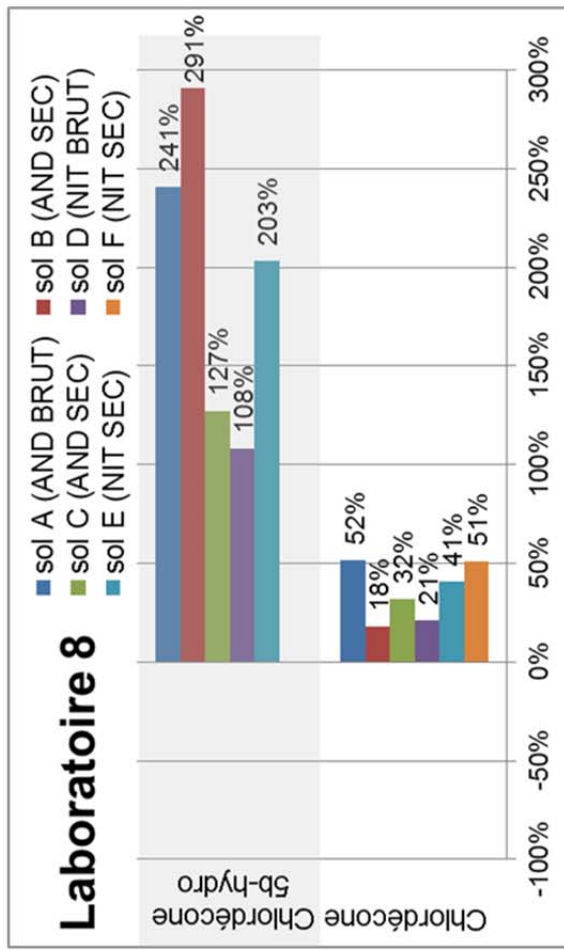
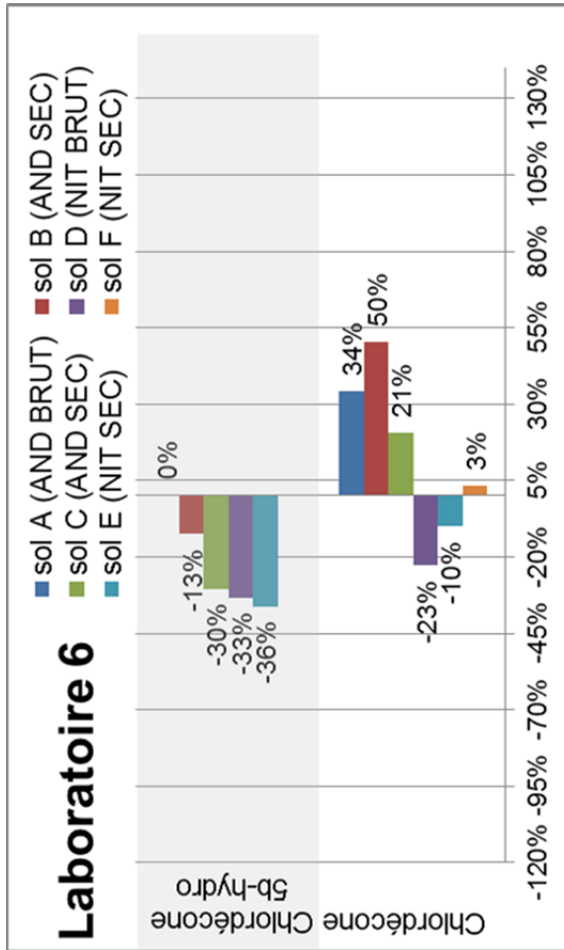


Illustration 28 : z-scores des laboratoires pour la chlordécone-5b-hydro (CV_R fixé à 30 %).





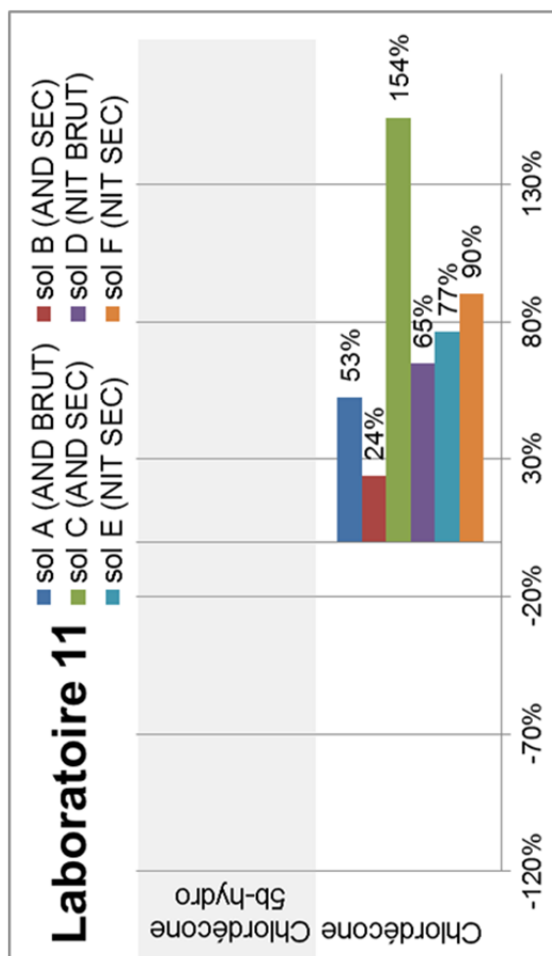
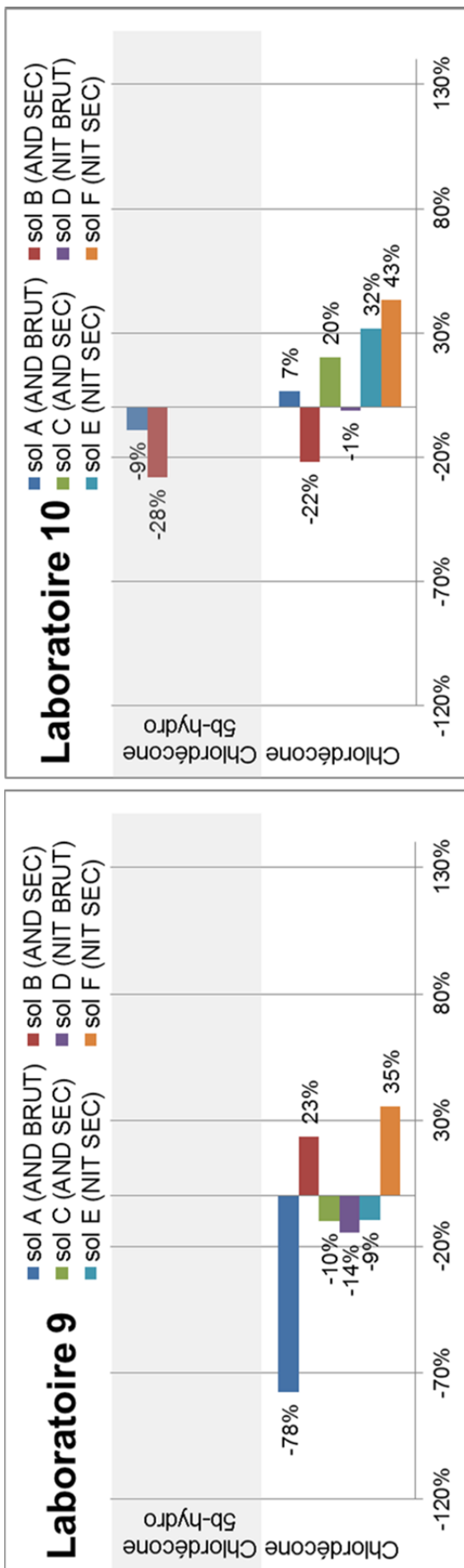


Illustration 29 : Détermination des biais par laboratoire en chlordécone et chlordécone-5b-hydro.

Sol	Code labo	Flacon 1		Flacon 2		Moyenne (mg/kg)	Fidélité observée		Incertitude du laboratoire (k=2)
		Réplique 1 (mg/kg)	Réplique 2 (mg/kg)	Réplique 1 (mg/kg)	Réplique 2 (mg/kg)		S _{intra-échantillon} (en %)	S _{inter-échantillon} (en %)	
A	3	0,85	0,68	0,68	0,80	0,75	14%	0%	/
	6	0,28	0,29	0,29	0,21	0,27	15%	0%	30%
	10	0,73	0,78	1,03	0,95	0,87	5%	19%	/
B	3	0,69	0,66	0,61	0,68	0,66	6%	0%	/
	6	0,22	0,23	0,21	0,21	0,22	2%	5%	30%
	10	0,78	0,78	0,71	0,74	0,75	2%	4%	/
C	3	0,07	0,06	0,07	0,07	0,07	7%	0%	/
	6	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	22%	0%	30%
	10	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	3%	3%	/
D	3	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0%	0%	/
	6	0,03	0,04	0,04	0,03	0,04	20%	0%	30%
	10	0,06	0,08	0,06	0,07	0,06	15%	0%	/
E	3	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0%	0%	/
	6	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0%	0%	30%
	10	0,05	0,05	0,06	0,07	0,06	6%	18%	/
F	3	0,05	0,04	0,05	0,06	0,05	14%	10%	/
	6	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0%	0%	30%
	10	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	8%	2%	/

Illustration 30 : Résultats des laboratoires 3, 6 et 10 pour les sols A à F en chlordécol (pas de résultat pour les autres laboratoires).

6.1.4. Performance de chaque laboratoire par rapport à un niveau de performance fixé

L'exploitation des résultats a également été faite par la méthode par perception de la norme NF ISO 13528 (§ 6.3. de la norme [4]) qui permet de fixer l'écart-type à une valeur correspondant au niveau de performance que les laboratoires devraient être capables d'atteindre. Cette reproductibilité est fixée arbitrairement à 30 % sur la base des valeurs observées généralement dans les essais inter-laboratoires nationaux dans les sols, et avec un objectif de définir une valeur permettant une interprétation fiable des données.

Cela signifie dans notre cas que les laboratoires ayant des z-scores inférieurs à 2 avec ce nouveau traitement, rendent des résultats présentant un écart inférieur à 60 % par rapport à la valeur de consensus de l'essai.

Un plus grand nombre de résultats vont apparaître avec un signal d'alerte, lors du calcul du z-score (illustrations 13 à 24, 26 et 28). Cela est plus marqué pour les sols A et C qui présentaient les variations les plus fortes.

Pour la chlordécone (illustration 26), le laboratoire 1 s'écarte des autres participants pour le sol A avec un résultat à 0,89 mg/kg pour une valeur assignée à 10,6 mg/kg Le laboratoire 11 s'écarte des autres participants pour le sol F avec un résultat à 0,30 mg/kg pour une valeur assignée à 0,155 mg/kg. Les laboratoires 2, 3, 5, 9 ont une à deux valeurs qui passent en signal d'alerte (z-score ≥ 2). Pour les laboratoires 4, 6, 8 et 10, il n'y a pas de changement.

Pour la chlordécone-5b-hydro (illustration 28), le laboratoire 8 voit tous ses résultats avec un z-score supérieur à 3 (surestimation pour tous les sols). Le laboratoire 1 s'écarte des autres participants pour le sol B (z-score > 3). Le laboratoire 5 a quatre résultats qui présentent des signaux d'alerte (sous-estimation des résultats, z-score entre -2 et -3). Le laboratoire 7 passe en signal d'alerte pour deux échantillons (z-score \geq 2). Pour les laboratoires 3, 6 et 10, le niveau de performance reste inchangé.

Cette méthode par perception (ou prescription si la valeur était issue d'une exigence réglementaire) semble plus adaptée pour l'utilisateur final. Elle permet de comparer les performances par rapport à une déclaration « d'aptitude à l'emploi » de la méthode d'analyse.

7. Conclusions

Cette campagne d'inter-comparaison sur la chlordécone et ses métabolites est un premier essai pour la matrice sol sur ces substances. Cet essai est davantage un essai « exploratoire » qu'un réel essai d'aptitude. Il s'agit de fournir des informations aux laboratoires sur la fiabilité de leurs résultats afin de leur permettre d'améliorer leurs protocoles le cas échéant, et aussi de fournir à l'ensemble des utilisateurs des données et aux donneurs d'ordre, des informations quant à la dispersion des résultats analytiques.

Cet essai a montré un taux de participation important compte tenu de la spécificité de l'analyse de la chlordécone ; neuf laboratoires français sont en mesure de réaliser cette détermination dans les sols et quasiment tous (8/9) proposent également l'analyse de son métabolite principal la chlordécone-5b-hydro. Trois laboratoires sont déjà accrédités par le Cofrac pour ces paramètres dans les sols et certains disposent de deux méthodes différentes. Ce nombre de laboratoires accrédités peut paraître faible, mais il probablement dû à l'absence de demandes réglementaires pour cette matrice et au caractère très localisé de la problématique. Un faible nombre de laboratoires est en mesure d'analyser la chlordécol, autre métabolite de la chlordécone, mais ce composé n'est pas demandé dans les suivis environnementaux. Si la nécessité de rechercher ce composé devait se préciser, un plus grand nombre de laboratoires pourrait le proposer car il se dose avec la même méthode que la chlordécone.

Les performances en termes de limite de quantification sont variées entre les laboratoires. Les limites de quantification pour la chlordécone sont suffisamment basses pour doser les échantillons proposés dans l'essai. En revanche, pour la chlordécone-5b-hydro, les limites de quantification sont trop élevées pour doser tous les échantillons, pour de nombreux laboratoires. Devant l'absence de guide décrivant la méthode à employer pour estimer une limite de quantification dans les sols, il est difficile de comparer cette donnée entre laboratoires, car leurs pratiques pour déterminer la valeur de la limite de quantification divergent.

Le nombre de participants à cet essai interlaboratoires est faible pour une exploitation totalement fiable des données, notamment en ce qui concerne la robustesse des statistiques de l'essai. On peut cependant dégager certains éléments.

La dispersion des résultats en chlordécone se situe à des niveaux classiquement observés dans le cadre d'autres essais interlaboratoires pour les paramètres organiques dans les sols, pour la moitié des échantillons seulement. Pour les autres échantillons, cette dispersion est plus élevée. Pour la chlordécone-5b-hydro, la dispersion observée est plus forte que pour la chlordécone. Il n'a pas été possible d'identifier un lien direct entre la concentration des échantillons, leur nature ou leur préparation et la reproductibilité observée. Il semble cependant que le type de sol Andosol présente une variation des résultats plus forte que le Nitisol, malgré un niveau de concentration plus grand. Le degré d'avancement des laboratoires participants pour l'analyse de la chlordécone et ses métabolites dans les sols est différent (méthode accréditée, en cours de validation ou juste développée), et cela peut contribuer à la variabilité observée.

Si l'on veut mieux appréhender les effets de la granulométrie, du séchage, du type de sol ou du niveau de concentration, des études complémentaires seraient nécessaires.

Les performances des laboratoires pour l'analyse de la chlordécone ne sont pas toutes identiques. On peut identifier un groupe de cinq laboratoires (quatre nationaux) tout à fait comparables et présentant des résultats fidèles pour tous les échantillons de l'essai, un groupe

de cinq laboratoires (quatre nationaux) dont certains résultats sont douteux car ils s'écartent des valeurs de consensus ou présentent une fidélité trop large, et un laboratoire isolé avec des résultats fortement surestimés considérés comme aberrants. Les laboratoires s'écartant des valeurs assignées (z-score non conforme) doivent s'interroger sur leur(s) résultat(s) pour tenter d'identifier la source de leur écart.

À l'examen des méthodes des laboratoires et sur la base des indications qu'ils ont bien voulu communiquer dans le questionnaire envoyé, il n'est pas possible d'incriminer une méthode d'extraction, une technique analytique ou un protocole de préparation de l'échantillon. Cependant on constate que la majorité des laboratoires qui se situent dans le groupe présentant des valeurs cohérentes et fidèles pour la chlordécone, emploient des étalons internes à la fois dès l'extraction et pendant l'analyse dont l'isotope marqué de la chlordécone (chlordécone C13). Cela conforte la nécessité de vérifier dans un laboratoire le comportement de la substance dosée dans chaque échantillon au moyen de traceurs, afin d'être capable d'identifier un comportement atypique dû à un problème technique ponctuel ou à un phénomène non pris en compte lors de la mise en place et la validation de la méthode.

De plus, on constate que trois des quatre laboratoires accrédités se situent dans le premier groupe. Cela semble conforter la valeur ajoutée de l'accréditation des laboratoires et l'importance pour les pouvoirs publics d'exiger cette reconnaissance pour les prestations qu'ils demandent.

Pour améliorer les performances de l'analyse de la chlordécone et de ses métabolites au niveau national, il n'apparaît pas nécessaire de restreindre les pratiques en limitant la variabilité des méthodes, mais de renforcer trois points.

Au niveau du laboratoire d'une part, nous insistons sur le besoin de contrôles qualité internes pour chaque échantillon et la prise en compte de tous les paramètres de la matrice et des composés lors de la mise en place et de la validation d'une méthode analytique.

D'autre part, l'exploitation du questionnaire relatif à l'essai nous conduit à insister sur le besoin de disposer rapidement d'une norme décrivant une méthode harmonisée pour estimer une limite de quantification dans les sols. Ce travail est déjà initié dans le domaine des sites et sols pollués (MEEDDE/DGPR) dans le groupe de travail GT Laboratoire SSP animé par le BRGM.

Enfin, il est nécessaire de proposer des essais d'inter-comparaison pérennes pour ces paramètres afin que les laboratoires puissent évaluer régulièrement leurs performances et les améliorer, et que les pouvoirs publics puissent disposer d'informations concernant la fiabilité des résultats fournis par la profession sur ces paramètres et ces matrices.

8. Bibliographie

- [1] **Bristeau S.**, avec la collaboration de **Ghestem J.-P.** (2012) – Résultats de l'essai interlaboratoires chlordécone et 5b-hydrochlordécone dans les eaux de surface continentales et les eaux souterraines. Rapport final. BRGM/RP-61916-FR, 72 p., 43 ill.
- [2] **Dictor M.C., Mercier A., Lereau L., Amalric L., Bristeau S., Mouvet C.**, avec la collaboration de **Auger P., Béchu E., Breeze D., Touzelet S., Tris H. et Henry B.** (2011) - Décontamination de sols pollués par la chlordécone. Validation de procédés de dépollution physico-chimique et biologique, étude des produits de dégradation et amélioration de la sensibilité analytique pour la chlordécone dans les sols. Rapport final. BRGM/RP-59481-FR, 201 p., 70 fig., 42 tabl., 6 ann.
- [3] **NF EN ISO/CEI 17043** - Évaluation de la conformité - Exigences générales concernant les essais d'aptitude (avril 2010).
- [4] **NF ISO 13528** - Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaisons inter laboratoires (décembre 2005).
- [5] **NF ISO 5725-5** - Application de la statistique – Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure. Partie 5 : méthodes alternatives pour la détermination de la fidélité d'une méthode de mesure normalisée (octobre 1998).
- [6] **NF EN 16179** - Boues, bio-déchets traités et sols – Lignes directrices pour le prétraitement des échantillons (octobre 2012).
- [7] **NF ISO 11464** - Qualité du sol – Prétraitement des échantillons pour analyses physico-chimiques (décembre 2006).
- [8] **NF P 94-056** - Sols : reconnaissance et essais – Analyse granulométrique – Méthode par tamisage à sec après lavage (mars 1996).
- [9] **NF ISO 10382** - Qualité do sol – Dosage des pesticides organochlorés et des biphényles polychlorés. Méthode par chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture d'électrons (mars 2003).
- [10] **NF P 94-057** - Sols : reconnaissance et essais – Analyse granulométrique des sols – Méthode par sédimentation (mai 1992).
- [11] **Fiche Aquaref MA21** - Métabolite du chlordécone : chlordécone-5b-hydro : analyse dans les eaux (2010). www.aquaref.fr/domaine/chimie/metabolite-du-chlordecone-chlordecone-5b-hydro-analyse-dans-les-eaux.
- [12] **NF T 90-210** - Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire (mai 2009).
- [13] **NF ISO 5725-2** - Application de la statistique – Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure. Partie 2 : méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée (décembre 1994).

- [14] **Bristeau S.**, avec la collaboration de **L. Amalric et C. Mouvet** (2011) - Validation de la méthode d'analyse de la chlordécone pour l'application au suivi des procédés de dépollution des sols Antillais. Rapport final. BRGM/RP-60469-FR, 64 p., 25 fig., 27 tabl.
- [15] **Bristeau S., Amalric L., Mouvet C.** (2013) - Validation of chlordecone analysis for native and remediated French West Indies soils with high organic matter content. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* – Volume 406, Issue 4 (2014), p. 1073-1080.

Annexe 1

Résultats des analyses granulométriques des quatre lots de sol retenus pour l'essai d'intercomparaison

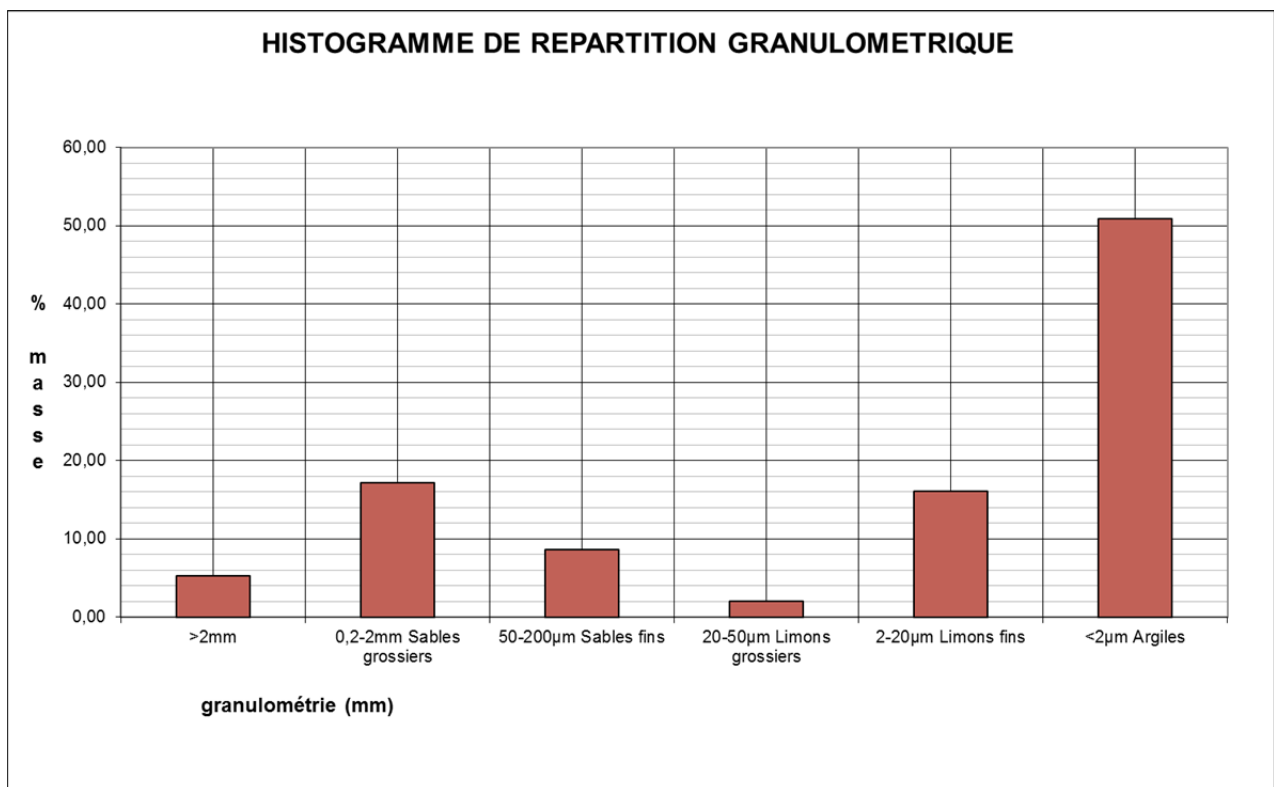
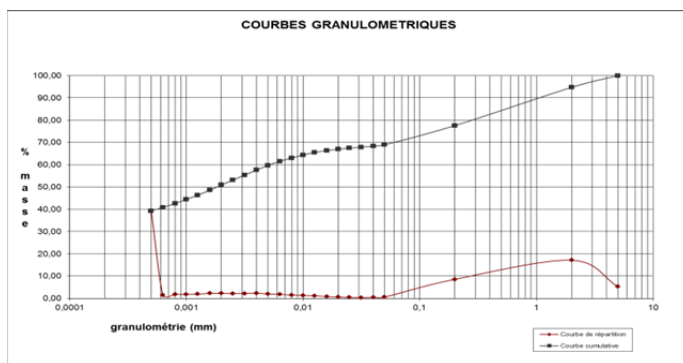
Pour la réalisation des analyses granulométriques, une prise de l'échantillon brut est effectuée. Ce prélèvement est mis en suspension, puis lavé sur un tamis de 50 μm . La fraction supérieure à 50 μm est séchée et traitée par tamisage en voie sèche.

La fraction inférieure à 50 μm est analysée à l'aide de l'appareil SEDIGRAPH III, par sédimentation.

Échantillon : Andosol 0-20

Intervalle granulométrique		% dans l'intervalle
> 2 mm		5,28
de 200 µm à 2 mm	Sable grossier	17,16
de 50 à 200 µm	Sable fin	8,59
de 20 à 50 µm	Limons grossiers	2,00
de 2 à 20 µm	Limons fins	16,07
< 2 µm	Argiles	50,90

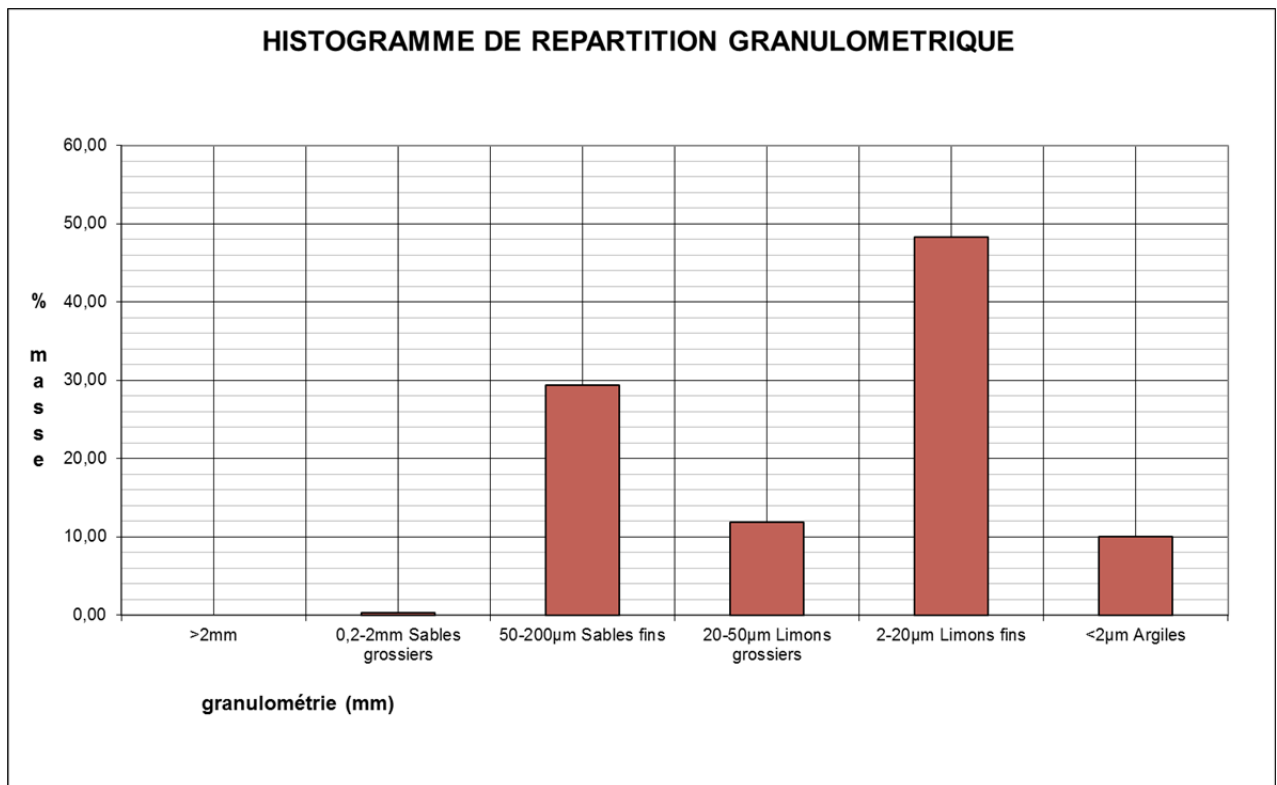
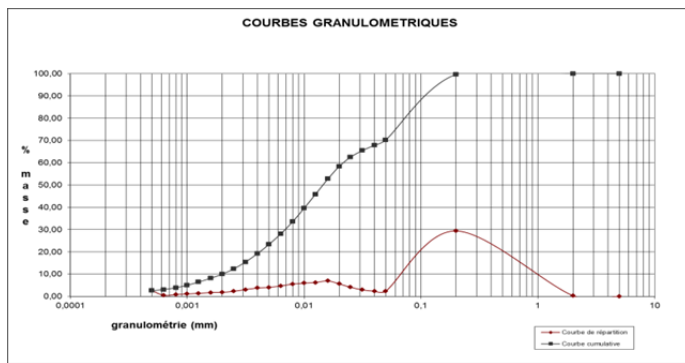
Granulométrie passant à (mm)	% cumulés
5,000	100,00
2,000	94,72
0,200	77,56
0,050	68,97
0,020	66,97
0,002	50,90



Échantillon : Andosol 20-40

Intervalle granulométrique		% dans l'intervalle
> 2 mm		0,00
de 200 µm à 2 mm	Sable grossier	0,34
de 50 à 200 µm	Sable fin	29,42
de 20 à 50 µm	Limons grossiers	11,87
de 2 à 20 µm	Limons fins	48,32
< 2 µm	Argiles	10,04

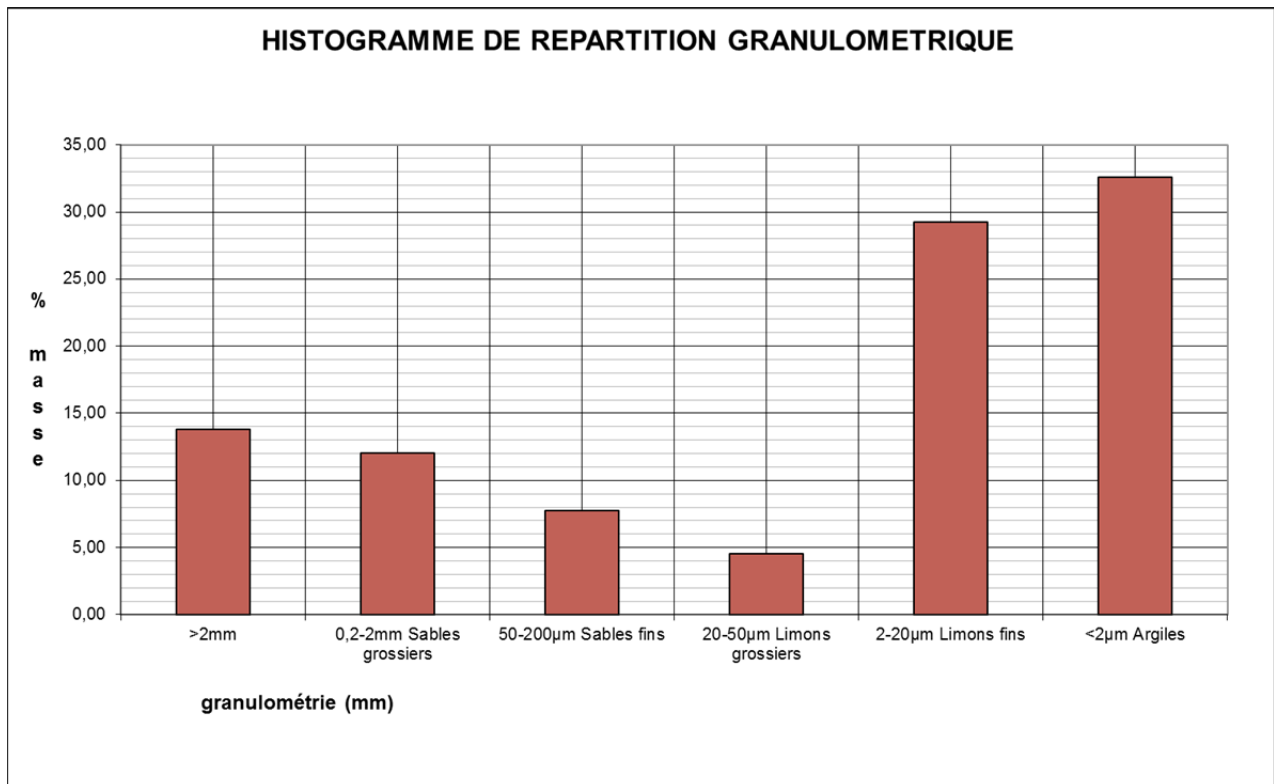
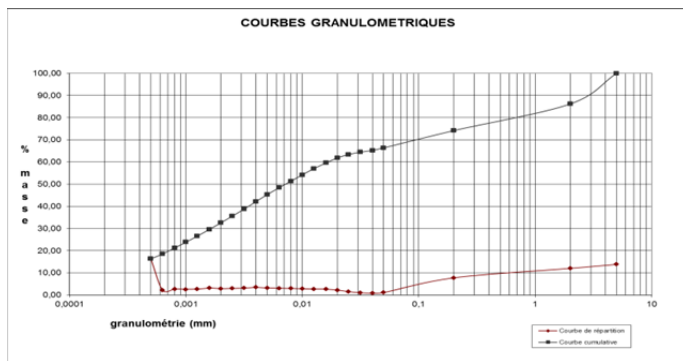
Granulométrie passant à (mm)	% cumulés
5,000	100,00
2,000	100,00
0,200	99,66
0,050	70,23
0,020	58,36
0,002	10,04



Échantillon : Nitisol 0-20

Intervalle granulométrique		% dans l'intervalle
> 2 mm		13,83
de 200 µm à 2 mm	Sable grossier	12,04
de 50 à 200 µm	Sable fin	7,78
de 20 à 50 µm	Limons grossiers	4,51
de 2 à 20 µm	Limons fins	29,27
< 2 µm	Argiles	32,58

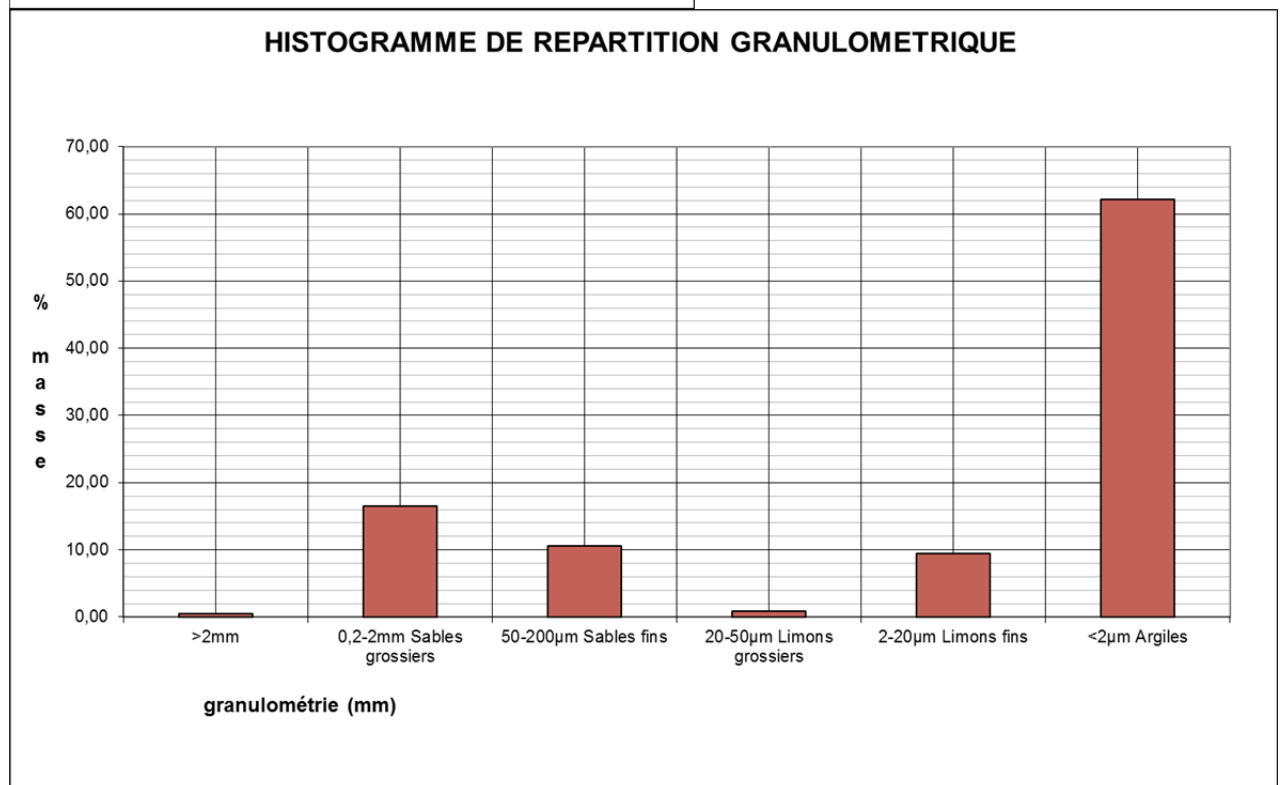
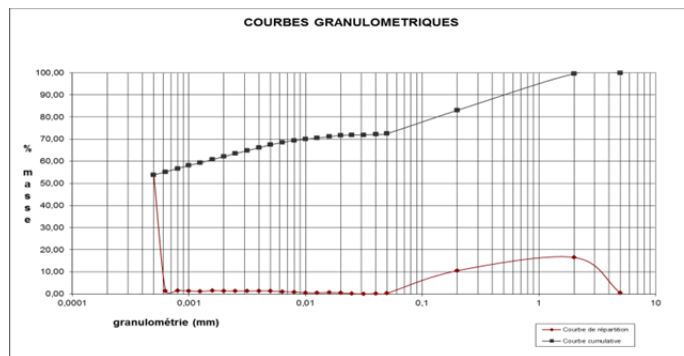
Granulométrie passant à (mm)	% cumulés
5,000	100,00
2,000	86,17
0,200	74,14
0,050	66,36
0,020	61,85
0,002	32,58



Échantillon : Nitisol 2

Intervalle granulométrique		% dans l'intervalle
> 2 mm		0,44
de 200 µm à 2 mm	Sable grossier	16,53
de 50 à 200 µm	Sable fin	10,53
de 20 à 50 µm	Limons grossiers	0,87
de 2 à 20 µm	Limons fins	9,50
< 2 µm	Argiles	62,14

Granulométrie passant à (mm)	% cumulés
5,000	100,00
2,000	99,56
0,200	83,04
0,050	72,51
0,020	71,64
0,002	62,14



Annexe 2

Résultats des contrôles granulométriques des sols préparés Andosol 0-20 et Nitisol 0-20

Echantillon : Andosol 0-20

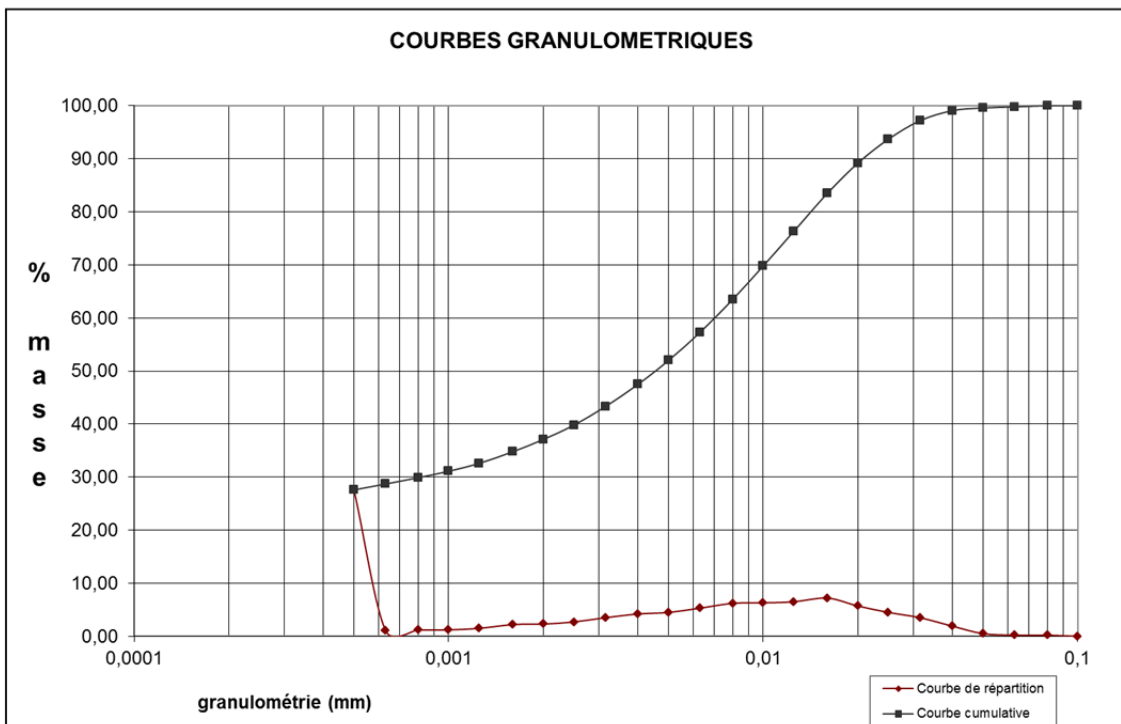
Tamisage en voie sèche	Intervalles granulométriques	Répartition granulométrique
	De 125 à 160 µm	20,80 %
	De 100 à 125 µm	10,53 %
	De 80 à 100 µm	12,71 %
< 80 µm	55,96 %	

Tamisage en voie humide	Intervalles granulométriques	Répartition granulométrique
	> 80 µm	27,80 %
	< 80 µm	72,20 %

Répartition granulométrique de la fraction < 80 µm (préparation en voie humide)

Intervalle granulométrique	% dans l'intervalle	Granulométrie Passant (µm)	% cumulés
de 63 à 80 µm	0,20	0,08000	100,00
de 50 à 63 µm	0,20	0,06300	99,80
de 40 à 50 µm	0,50	0,05000	99,60
de 31,5 à 40 µm	1,90	0,04000	99,10
de 25 à 31,5 µm	3,50	0,03150	97,20
de 20 à 25 µm	4,50	0,02500	93,70
de 16 à 20 µm	5,70	0,02000	89,20
de 12,5 à 16 µm	7,20	0,01600	83,50
de 10 à 12,5 µm	6,50	0,01250	76,30
de 8 à 10 µm	6,30	0,01000	69,80
de 6,3 à 8 µm	6,20	0,00800	63,50
de 5 à 6,3 µm	5,30	0,00630	57,30

Intervalle granulométrique	% dans l'intervalle	Granulométrie Passant (µm)	% cumulés
de 4 à 5 µm	4,50	0,00500	52,00
de 3,15 à 4 µm	4,20	0,00400	47,50
de 2,5 à 3,15 µm	3,50	0,00315	43,30
de 2 à 2,5 µm	2,70	0,00250	39,80
de 1,6 à 2 µm	2,30	0,00200	37,10
de 1,25 à 1,6 µm	2,20	0,00160	34,80
de 1 à 1,25 µm	1,50	0,00125	32,60
de 0,8 à 1 µm	1,20	0,00100	31,10
de 0,63 à 0,8 µm	1,20	0,00080	29,90
de 0,5 à 0,63 µm	1,10	0,00063	28,70
< 0,5 µm	27,60	0,00050	27,60



Echantillon : Nitisol 0-20

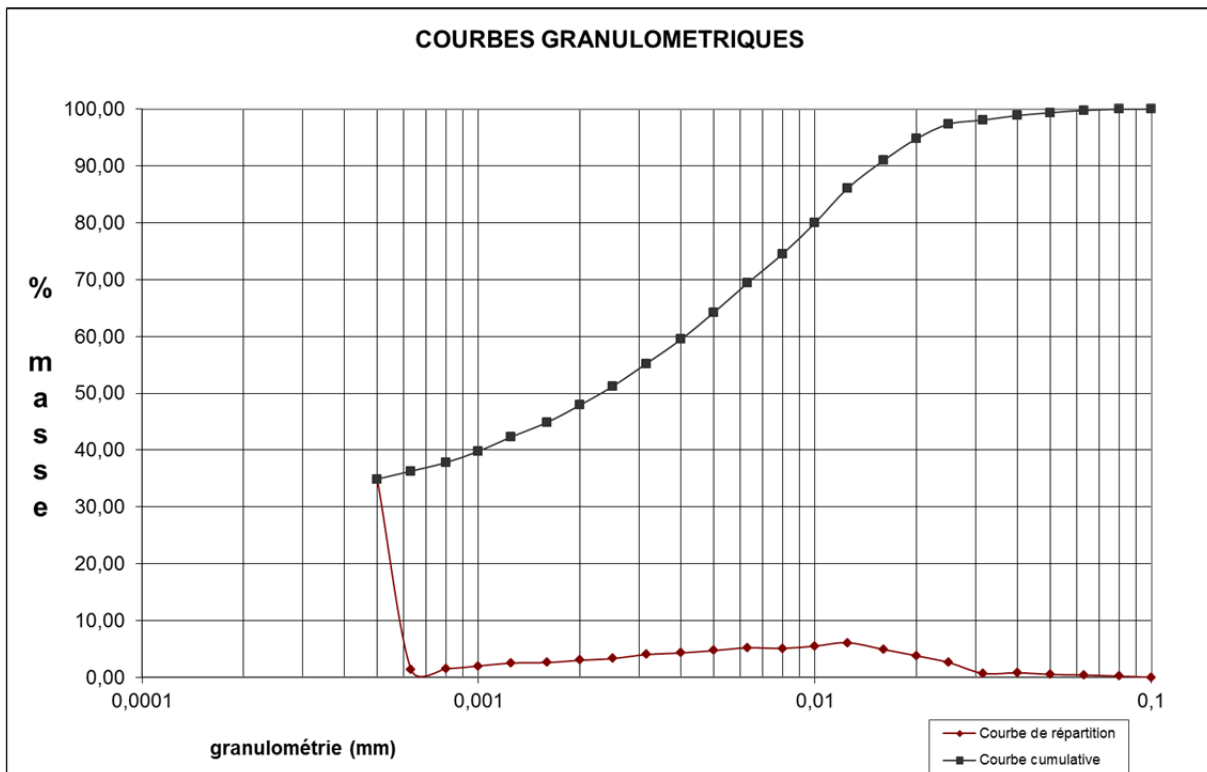
Tamisage en voie sèche	Intervalles granulométriques	Répartition granulométrique
	> 80 µm	18,09 %
< 80 µm	81,91 %	

Tamisage en voie humide	Intervalles granulométriques	Répartition granulométrique
	> 80 µm	7,76 %
< 80 µm	92,24 %	

Répartition granulométrique de la fraction < 80 µm (préparation en voie humide)

Intervalle granulométrique	% dans l'intervalle	Granulométrie Passant (µm)	% cumulés
de 63 à 80 µm	0,20	0,08000	100,00
de 50 à 63 µm	0,40	0,06300	99,80
de 40 à 50 µm	0,50	0,05000	99,40
de 31,5 à 40 µm	0,80	0,04000	98,90
de 25 à 31,5 µm	0,70	0,03150	98,10
de 20 à 25 µm	2,60	0,02500	97,40
de 16 à 20 µm	3,80	0,02000	94,80
de 12,5 à 16 µm	4,90	0,01600	91,00
de 10 à 12,5 µm	6,10	0,01250	86,10
de 8 à 10 µm	5,50	0,01000	80,00
de 6,3 à 8 µm	5,10	0,00800	74,50
de 5 à 6,3 µm	5,20	0,00630	69,40

Intervalle granulométrique	% dans l'intervalle	Granulométrie Passant (µm)	% cumulés
de 4 à 5 µm	4,70	0,00500	64,20
de 3,15 à 4 µm	4,30	0,00400	59,50
de 2,5 à 3,15 µm	4,00	0,00315	55,20
de 2 à 2,5 µm	3,30	0,00250	51,20
de 1,6 à 2 µm	3,00	0,00200	47,90
de 1,25 à 1,6 µm	2,60	0,00160	44,90
de 1 à 1,25 µm	2,50	0,00125	42,30
de 0,8 à 1 µm	2,00	0,00100	39,80
de 0,63 à 0,8 µm	1,50	0,00080	37,80
de 0,5 à 0,63 µm	1,40	0,00063	36,30
< 0,5 µm	34,90	0,00050	34,90



Annexe 3

Plaque d'information de l'essai d'intercomparaison chlordécone dans les sols



ESSAI INTERLABORATOIRE ET CARACTERISATION D'UN MATERIAU DE REFERENCE

Chlordécone et chlordécone-5b-hydro dans les SOLS



Objectif

La chlordécone, suite à son utilisation comme pesticide, représente une problématique majeure en Martinique et en Guadeloupe, prise en compte dans le cadre du «Plan National d'Action Chlordécone». Dans l'environnement, son métabolite principal est la chlordécone-5b-hydro. L'analyse de la chlordécone est délicate du fait de ses propriétés physico-chimiques et il n'existe aucune norme d'analyse, ni matériau de référence ou essai interlaboratoires permettant de connaître la qualité des résultats d'analyse. Pour remédier à cela, un essai d'intercomparaison pour l'analyse de la chlordécone et de son principal métabolite dans les sols d'une part, et la caractérisation d'un matériau de référence d'autre part, sont proposés.

Essai interlaboratoire

Eléments à analyser : Chlordécone, Chlordécone-5b-hydro (n°CAS 53308-47-7 ; code SANDRE 6577) et Chlordécol (facultatif, n°CAS 1034-41-9)

Matériaux d'essai : 2 sols bruts (300g ; ≤ 2 mm) et 4 sols séchés (100g ; ≤ 80 μ m)

Les participants recevront : 2 flacons par échantillon et réaliseront 2 mesures par flacon

Flacons supplémentaires disponibles pour appliquer plusieurs méthodes

Calendrier prévisionnel :

12 avril 2013 : Clôture des inscriptions

22 avril 2013 : Distribution des matériaux d'essai pour l'EIL

22 mai 2013 : Limite de remise des résultats

Août 2013 : Distribution du rapport de l'EIL

Essai gratuit pour les laboratoires participants - Traitement des résultats de façon anonyme

Caractérisation d'un matériau de référence

Le matériau à caractériser est un sol, pour l'analyse de la Chlordécone et de la Chlordécone-5b-hydro si possible.

Les participants recevront 6 flacons du matériau (100g, sol séché ≤ 80 μ m) et devront utiliser leur(s) méthode(s) validée(s) sous assurance qualité. La procédure analytique devra être décrite ainsi que les contrôles internes et les calibrations.

Calendrier prévisionnel :

16 mai 2013 : Clôture des inscriptions

03 juin 2013 : Distribution du matériau

20 août 2013 : Limite de remise des résultats

Essai rétribué pour les laboratoires participants (1000 €HT)

Inscription et contact : l.amalric@brgm.fr



Annexe 4

Formulaire de consignes transmis aux laboratoires participant à l'essai d'intercomparaison (version française)

Formulaire de consignes



**Formulaire de consignes
pour l'essai interlaboratoires**

Chlordécone et Chlordécone-5b-hydro dans les sols

Envoi des échantillons	Lundi 22 avril 2013
Délai pour le prétraitement des échantillons bruts (A et D)	Lundi 29 avril 2013
Délai pour les extractions (A à F)	Vendredi 03 mai 2013
Date limite d'envoi des résultats au BRGM	Mercredi 30 mai 2013
Contacts	Lamalric@brgm.fr s.bristeau@brgm.fr

1. Matériaux d'essai

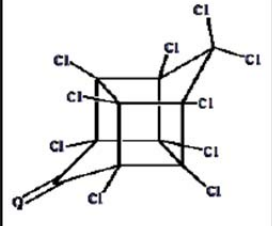
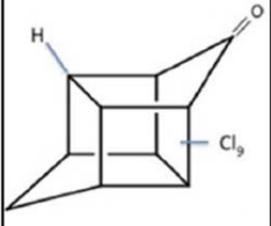
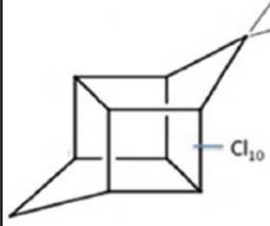
Echantillons	Nombre de flacons	Description	Quantité
A	2	Brut, ≤ 2 mm	300 g
B	2	Sec, ≤ 80 µm	100 g
C	2	Sec, ≤ 80 µm	100 g
D	2	Brut, ≤ 2 mm	300 g
E	2	Sec, ≤ 80 µm	100 g
F	2	Sec, ≤ 80 µm	100 g

Les échantillons sont conditionnés dans des flacons en verre.

Formulaire de consignes

2. Liste des molécules

La molécule à analyser obligatoirement est la chlordécone. L'analyse de la chlordécone-5b-hydro est fortement recommandée. L'analyse du chlordécol est optionnelle.

Molécule	Chlordécone	Chlordécone-5b-hydro	Chlordécol
CAS	143-50-0	53308-47-7	1034-41-9
Formule chimique	$C_{10}Cl_{10}O$	$C_{10}HCl_9O$	$C_{10}H_2Cl_{10}O$
Structure chimique			

3. Réception et conservation des échantillons

Il est demandé au laboratoire d'envoyer l'accusé de réception en retournant par mail la dernière page de ce document, dès réception des échantillons.

Les échantillons brut sont à conserver dès réception à 4°C jusqu'à leur traitement.

4. Résultats

Aucune méthode d'analyse ou de prétraitement des échantillons n'est imposée, un des objectifs étant d'évaluer la robustesse des différentes méthodes d'extraction et d'analyse.

Chaque flacon doit être analysé en double de façon indépendante (2 réplicats indépendants par flacon => 6 échantillons x 2 flacons x 2 analyses = 24 résultats). Ces analyses doivent être considérées comme des essais indépendants : toutes les opérations doivent être répétées, depuis le sous-échantillonnage jusqu'à l'expression du résultat.

Les échantillons devront être homogénéisés avant analyse.

La teneur en eau résiduelle devra être déterminée pour exprimer les résultats en mg/kg de matière séchée à 105°C.

Les laboratoires devront remplir le formulaire de résultats et renseigner les modalités de traitement des échantillons (onglet résultats et onglet méthode) et le retourner par mail.

Formulaire de consignes



**Accusé de réception
pour l'essai interlaboratoires**

Chlordécone et Chlordécone-5b-hydro dans les sols

Coordonnées de votre laboratoire :

Raison Sociale :

Adresse :

Code postal : Ville : Pays :

Contact : Mme / Melle / M

Observations :

Date et heure de réception :

Température à réception :

Etat de réception : bon état mauvais état

Commentaire :

le / / 2013

Cachet du laboratoire

Nom du signataire :
Fonction dans le laboratoire :
Signature :

Document à retourner scanné à l.amalric@brgm.fr

Annexe 5

Résultats des laboratoires et récapitulatif de l'essai transmis au laboratoires en juillet 2013

Récapitulatif des résultats de l'EIL Chlordécone - version provisoire



Récapitulatif des résultats de l'essai interlaboratoires version provisoire

Chlordécone et Chlordécone-5b-hydro dans les sols

1. Introduction

L'essai interlaboratoires pour le dosage dans les sols de la chlordécone de ses métabolites, chlordécone-5b-hydro et chlordécol, a réuni douze participants, dont 11 seulement ont transmis leurs résultats au final.

Les résultats issus du traitement statistique, concentrations et écart-type (valeurs de consensus), valeurs des z-scores et des zêta-scores, sont présentés dans ce document synthétique provisoire. Ces données seront reprises dans le rapport d'essai, plus détaillé, qui paraîtra en septembre 2013.

2. Les matériaux d'essai

Les échantillons de sols étaient des matériaux naturels, n'ayant fait l'objet d'aucun dopage. Ils ont subi une préparation physique afin de disposer de lots homogènes, avec ou sans séchage préalable à 40°C selon le besoin. Les échantillons étaient conditionnés dans des flacons en verre.

Pour chaque échantillon, les participants ont reçu deux flacons provenant du même lot. Les analyses devaient être réalisées en double sur chaque flacon.

L'envoi des matériaux d'essais a eu lieu le lundi 22 avril 2013. Tous les participants ont réceptionné les échantillons le lendemain ou le surlendemain et dans de bonnes conditions.

Récapitulatif des résultats de l'EIL Chlordécone - version provisoire

Echantillon	Description	Matrice	Traitement	Quantité
A	Brut, ≤ 2 mm	Sol de type andosol	Démottage et tamisage à 2 mm, homogénéisation manuelle	150 g
B	Sec, ≤ 80 µm	Sol de type andosol	Séchage < 40°C, broyage, tamisage à 80 µm, homogénéisation par agitation mécanique	100 g
C	Sec, ≤ 80 µm	Sol de type andosol	Séchage < 40°C, broyage, tamisage à 80 µm, homogénéisation par agitation mécanique	100 g
D	Brut, ≤ 2 mm	Sol de type nitisol	Démottage et tamisage à 2 mm, homogénéisation manuelle	150 g
E	Sec, ≤ 80 µm	Sol de type nitisol	Séchage < 40°C, broyage, tamisage à 80 µm, homogénéisation par agitation mécanique	100 g
F	Sec, ≤ 80 µm	Sol de type nitisol	Séchage < 40°C, broyage, tamisage à 80 µm, homogénéisation par agitation mécanique	100 g

3. Les résultats de l'essai

Pour chaque sol, un tableau synthétique reporte les valeurs de consensus calculés à partir des résultats des participants, le nombre de participants ayant transmis des résultats supérieurs à leur limite de quantification et le nombre de résultats traités. Les résultats transmis par les participants (concentration et incertitudes, teneur en eau) sont présentés par composé, avec le calcul des z-scores et des zêta-scores le cas échéant, en fonction du code attribué à chacun.

La chlordécone a été dosée par les 11 participants ayant transmis leurs résultats. La chlordécone-5b-hydro a été dosée par 8 participants. En revanche le nombre de participants ayant dosé la chlordécol, 3, est trop faible pour permettre un calcul statistique rigoureux ; les valeurs sont donc données à titre indicatif.

Attention : nous vous recommandons de ne pas considérer uniquement les valeurs des z-score de votre laboratoire, mais de porter une attention particulière à l'examen des coefficients de variation (CV_R) et des écarts éventuels de vos résultats par rapport à la valeur consensuelle associée à son écart-type ($X \pm \sigma$), en raison de la faible reproductibilité observée dans de nombreux cas ($CV_R > 40\%$).

Récapitulatif des résultats de l'EIL Chlordécone - version provisoire

Lexique des tableaux :

X : concentration observée par les participants (valeur consensuelle), en mg/kg de matière sèche

$\hat{\sigma}$: reproductibilité observée par les participants (écart-type), en mg/kg de matière sèche.

CV_R : coefficient de variation de la reproductibilité, en %.

Labos : nombre de laboratoires ayant fourni des résultats

> LQ : nombre de laboratoires ayant fourni des résultats supérieurs à sa limite de quantification

Nb : nombre de résultats pris en compte pour le traitement statistique

r1, r2 : réplicats 1 et 2 du flacon

U : incertitude (k=2) transmise par le laboratoire, en %.

H₂O (%) : teneur en eau (%) après séchage à 105°C de l'échantillon tel que reçu.

zêta-score : calculé pour chaque couple paramètre-incertitude, il permet d'évaluer l'estimation de l'incertitude réalisée par le laboratoire. Si $|z\acute{e}ta| \geq 2$, l'incertitude du laboratoire ne permet pas d'expliquer l'écart entre son résultat et la valeur de consensus (au risque de 5% si $2 \leq |z\acute{e}ta| < 3$, au risque de 1% si $|z\acute{e}ta| \geq 3$).

Récapitulatif des résultats de l'EIL Chlordécone - version provisoire

Sol A

Paramètre	X (mg/kg)	$\hat{\sigma}$ (mg/kg)	CV _R (%)	Labos	> LQ	Nb
Chlordécone *	10,83	6,27	58	11	11	36
Chlordécone-5b-hydro	0,14	0,085	61	8	7	26
Chlordécol **	0,64	0,32	50	3	3	12

* non prise-en compte du laboratoire n°7 (valeurs aberrantes)

** à titre informatif, le nombre de laboratoire étant insuffisant pour la réalisation du traitement statistique

Résultats des participants pour la chlordécone :

code	Flacon 1		Flacon 2		U (%)	zêta-score				z-score	
	r1	r2	r1	r2		r1	r2	global			
1	0,89	0,99	0,72	0,96	25	-4,01	-3,97	-4,08	-3,98	-4,01	-1,59
2	13,51	9,72	8,66	7,64	40	0,84	-0,35	-0,69	-1,01	-0,30	-0,15
3	19,06	16,03	17,13	18,14	-	-	-	-	-	-	1,08
4	12,46	11,44	10,51	14,43	23	0,57	0,21	-0,11	1,26	0,48	0,22
5	6,28	6,01	6,21	6,85	34	-1,69	-1,79	-1,71	-1,47	-1,66	-0,72
6	13,52	12,84	15,89	14,67	30	0,82	0,61	1,55	1,17	1,04	0,54
7	285,00	315,00	437,00	418,00	-	-	-	-	-	-	56,33
8	15,18	16,32	16,43	16,42	30	1,26	1,59	1,62	1,62	1,52	0,84
9	1,93	2,81	-	-	-	-	-	-	-	-	-1,35
10	10,51	10,59	10,81	13,32	30	-0,11	-0,08	-0,01	0,83	0,16	0,08
11	8,75	-	23,65	-	-	-	-	-	-	-	0,86

Résultats des participants pour la chlordécone-5b-hydro :

code	Flacon 1		Flacon 2		U (%)	zêta-score				z-score	
	r1	r2	r1	r2		r1	r2	global			
1	0,20	0,25	0,15	0,27	25	1,35	2,22	0,19	2,73	1,62	0,93
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	0,11	0,11	0,10	0,11	-	-	-	-	-	-	-0,37
4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	0,05	0,05	0,05	0,05	-	-	-	-	-	-	-1,08
6	0,14	0,16	0,15	0,12	30	0,03	0,47	0,25	-0,41	0,08	0,04
7	0,03	<0,022	0,03	< 0,051	-	-	-	-	-	-	-1,28
8	0,52	0,45	0,47	0,50	30	4,60	3,80	3,95	4,30	4,16	4,07
9	< 0,25	< 0,25	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	0,13	0,11	0,14	0,14	-	-	-	-	-	-	-0,11
11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Récapitulatif des résultats de l'EIL Chlordécone - version provisoire

Résultats des participants pour la chlordécol et la teneur en eau :

code	Flacon 1		Flacon 2		U (%)	H ₂ O (%)
	r1	r2	r1	r2		
1	-	-	-	-	-	46,1
2	-	-	-	-	-	60,5
3	0,85	0,68	0,68	0,80	-	57,2
4	-	-	-	-	-	57,7
5	-	-	-	-	-	59,0
6	0,28	0,29	0,29	0,21	30	57,8
7	-	-	-	-	-	58,7
8	-	-	-	-	-	15,1
9	-	-	-	-	-	57,7
10	0,73	0,78	1,03	0,95	-	58,5
11	-	-	-	-	-	-

Récapitulatif des résultats de l'EIL Chlordécone - version provisoire

Sol B

Paramètre	X (mg/kg)	$\hat{\sigma}$ (mg/kg)	CV _R (%)	Labos	> LQ	Nb
Chlordécone *	11,99	5,03	42	11	10	36
Chlordécone-5b-hydro	0,11	0,071	66	8	7	28
Chlordécol **	0,63	0,143	23	3	3	12

* non prise-en compte du laboratoire n°7 (valeurs aberrantes)

** à titre informatif, le nombre de laboratoire étant insuffisant pour la réalisation du traitement statistique

Résultats des participants pour la chlordécone :

code	Flacon 1		Flacon 2		U (%)	Zêta-score					Z-score
	r1	r2	r1	r2		r1	r2	r1	r2	global	
1	12,32	15,40	20,31	20,56	25	0,11	1,17	2,85	2,93	1,76	1,03
2	4,09	6,42	6,00	7,35	40%	-3,41	-2,40	-2,58	-2,00	-2,60	-1,20
3	12,27	2,97	13,38	7,89	-	-	-	-	-	-	-0,57
4	10,73	10,79	10,74	13,03	23	-0,53	-0,51	-0,53	0,44	-0,28	-0,13
5	8,33	6,78	6,77	7,60	34	-1,56	-2,22	-2,22	-1,87	-1,97	-0,92
6	17,73	18,89	18,11	18,20	30	1,70	2,04	1,81	1,84	1,85	1,24
7	293,00	322,00	304,00	296,00	-	-	-	-	-	-	58,03
8	12,89	14,96	14,31	14,98	30	0,31	1,01	0,79	1,02	0,78	0,46
9	15,42	14,51	-	-	-	-	-	-	-	-	0,59
10	8,23	9,53	10,19	9,88	30	-1,54	-1,01	-0,74	-0,86	-1,04	-0,50
11	16,41	-	13,64	-	-	-	-	-	-	-	0,60

Résultats des participants pour la chlordécone-5b-hydro :

code	Flacon 1		Flacon 2		U (%)	Zêta-score					Z-score
	r1	r2	r1	r2		r1	r2	r1	r2	global	
1	0,32	0,31	0,30	0,42	25	3,93	3,71	3,65	5,80	4,27	3,25
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	0,13	0,05	0,08	0,07	-	-	-	-	-	-	-0,35
4					-	-	-	-	-	-	-
5	0,06	0,05	0,05	0,06	-	-	-	-	-	-	-0,73
6	0,10	0,13	0,10	0,10	30	-0,19	0,62	-0,19	-0,19	0,02	0,01
7	0,03	0,02	0,03	0,03	-	-	-	-	-	-	-1,13
8	0,48	0,47	0,47	0,50	30	4,68	4,60	4,60	4,93	4,71	5,29
9	< 0,25	< 0,25	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	0,08	0,10	0,08	0,09	-	-	-	-	-	-	-0,26
11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Récapitulatif des résultats de l'EIL Chlordécone - version provisoire

Résultats des participants pour la chlordécol :

code	Flacon 1		Flacon 2		U (%)	H ₂ O (%)
	r1	r2	r1	r2		
1	-	-	-	-	-	18,0
2	-	-	-	-	-	18,5
3	0,69	0,66	0,61	0,68	-	-
4	-	-	-	-	-	21,6
5	-	-	-	-	-	22,0
6	0,22	0,23	0,21	0,21	30%	18,8
7	-	-	-	-	-	21,9
8	-	-	-	-	-	23,4
9	-	-	-	-	-	20,4
10	0,78	0,78	0,71	0,74	-	21,6
11	-	-	-	-	-	-

Récapitulatif des résultats de l'EIL Chlordécone - version provisoire

Sol C

Paramètre	X (mg/kg)	$\hat{\sigma}$ (mg/kg)	CV _R (%)	Labos	> LQ	Nb
Chlordécone *	1,19	0,54	46	11	11	36
Chlordécone-5b-hydro	0,022	0,022	104	8	4	14
Chlordécol **	0,066	0,007	10	3	3	12

* non prise-en compte du laboratoire n°7 (valeurs aberrantes)

** à titre informatif, le nombre de laboratoire étant insuffisant pour la réalisation du traitement statistique

Résultats des participants pour la chlordécone :

code	Flacon 1		Flacon 2		U (%)	zêta-score				global	z-score
	r1	r2	r1	r2		r1	r2	r1	r2		
1	1,97	1,52	2,09	1,66	25	2,51	1,05	2,89	1,51	1,99	1,15
2	0,17	0,14	0,76	0,53	40	-4,45	-4,58	-1,87	-2,88	-3,45	-1,45
3	0,12	0,12	0,95	0,34	-	-	-	-	-	-	-1,49
4	1,28	1,32	1,23	1,40	23	0,35	0,50	0,16	0,81	0,46	0,22
5	0,44	0,39	0,27	0,25	34	-3,37	-3,60	-4,14	-4,23	-3,84	-1,57
6	1,59	1,49	1,16	1,27	30	1,35	1,01	-0,10	0,27	0,64	0,35
7	39,70	39,30	35,10	35,10	-	-	-	-	-	-	66,63
8	1,44	1,41	1,56	1,63	30	0,80	0,70	1,19	1,43	1,03	0,59
9	1,03	1,03			-	-	-	-	-	-	-0,29
10	1,42	1,26	1,34	1,48	30	0,79	0,24	0,50	0,97	0,62	0,34
11	3,18	-	2,63	-	-	-	-	-	-	-	3,17

Résultats des participants pour la chlordécone-5b-hydro :

code	Flacon 1		Flacon 2		U (%)	zêta-score				global	z-score
	r1	r2	r1	r2		r1	r2	r1	r2		
1	0,03	0,02	<0,01	<0,01	25	0,24	-0,32	-	-	-0,04	-0,03
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	0,0017	0,0011	0,0005	0,0006	-	-	-	-	-	-	-0,92
6	0,02	0,01	0,02	0,01	30	-0,11	-0,82	-0,11	-0,82	-0,46	-0,29
7	<0,033	<0,029	<0,026	<0,028	-	-	-	-	-	-	-
8	0,05	0,05	0,05	0,05	30	1,87	1,80	1,49	1,80	1,74	1,23
9	< 0,25	< 0,25	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	-	-	-	-	-	-
11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Récapitulatif des résultats de l'EIL Chlordécone - version provisoire

Résultats des participants pour la chlordécol et la teneur en eau :

code	Flacon 1		Flacon 2		U (%)	H ₂ O (%)
	r1	r2	r1	r2		
1	-	-	-	-	-	6,1
2	-	-	-	-	-	6,2
3	0,07	0,06	0,07	0,07	-	-
4	-	-	-	-	-	6,2
5	-	-	-	-	-	9,0
6	0,02	0,03	0,02	0,02	30	9,2
7	-	-	-	-	-	9,8
8	-	-	-	-	-	7,4
9	-	-	-	-	-	7,6
10	0,07	0,07	0,07	0,07	-	8,0
11	-	-	-	-	-	-

Récapitulatif des résultats de l'EIL Chlordécone - version provisoire

Sol D

Paramètre	X (mg/kg)	$\hat{\sigma}$ (mg/kg)	CV _R (%)	Labos	> LQ	Nb
Chlordécone *	0,98	0,33	33	11	11	36
Chlordécone-5b-hydro	0,030	0,025	84	8	4	16
Chlordécol **	0,058	0,007	12	3	3	12

* non prise-en compte du laboratoire n°7 (valeurs aberrantes)

** à titre informatif, le nombre de laboratoire étant insuffisant pour la réalisation du traitement statistique

Résultats des participants pour la chlordécone :

code	Flacon 1		Flacon 2		U (%)	zêta-score				z-score	
	r1	r2	r1	r2		r1	r2	r1	r2		global
1	2,04	2,01	1,92	2,13	25	3,73	y	3,31	4,03	3,68	3,20
2	0,87	0,88	0,81	0,97	40	-0,50	-0,46	-0,78	-0,05	-0,45	-0,30
3	1,46	1,26	1,50	1,27	-	-	-	-	-	-	1,20
4	0,77	0,70	0,70	0,80	23	-1,36	-1,81	-1,81	-1,16	-1,54	-0,73
5	0,67	0,50	0,65	0,52	34	-1,31	-2,02	-1,39	-1,94	-1,67	-1,21
6	0,63	0,75	0,77	0,75	30	-2,07	-1,36	-1,24	-1,36	-1,51	-0,78
7	18,10	25,60	18,90	22,70	-	-	-	-	-	-	62,32
8	1,14	1,14	1,18	1,11	30	0,73	0,74	0,91	0,61	0,75	0,49
9	0,80	0,81	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,54
10	0,99	0,94	0,86	0,93	40	0,02	-0,16	-0,55	-0,21	-0,22	-0,16
11	1,65	-	1,45	-	-	-	-	-	-	-	1,75

Résultats des participants pour la chlordécone-5b-hydro :

code	Flacon 1		Flacon 2		U (%)	zêta-score				z-score	
	r1	r2	r1	r2		r1	r2	r1	r2		global
1	0,03	0,03	0,04	0,03	20	0,12	-0,06	0,86	-0,13	0,20	0,13
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	0,0050	0,0042	0,0053	0,0031	-	-	-	-	-	-	-1,01
6	0,02	0,02	0,02	0,02	30	-0,62	-0,62	-0,62	-0,62	-0,62	-0,40
7	<0,065	<0,045	<0,098	<0,019	-	-	-	-	-	-	-
8	0,07	0,06	0,06	0,06	30	1,96	1,74	1,68	1,68	1,77	1,28
9	< 0,25	< 0,25	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	-	-	-	-	-	-
11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Récapitulatif des résultats de l'EIL Chlordécone - version provisoire

Résultats des participants pour la chlordécol et la teneur en eau :

code	Flacon 1		Flacon 2		U (%)	H ₂ O (%)
	r1	r2	r1	r2		
1	-	-	-	-	-	23,5
2	-	-	-	-	-	33,2
3	0,06	0,06	0,06	0,06	-	32,2
4	-	-	-	-	-	32,5
5	-	-	-	-	-	33,0
6	0,03	0,04	0,04	0,03	30	32,0
7	-	-	-	-	-	32,3
8	-	-	-	-	-	10,8
9	-	-	-	-	-	31,5
10	0,06	0,08	0,06	0,07	-	32,8
11	-	-	-	-	-	-

Récapitulatif des résultats de l'EIL Chlordécone - version provisoire

Sol E

Paramètre	X (mg/kg)	$\hat{\sigma}$ (mg/kg)	CV _R (%)	Labos	> LQ	Nb
Chlordécone *	0,66	0,33	49	11	11	36
Chlordécone-5b-hydro	0,020	0,017	87	8	5	20
Chlordécol **	0,053	0,021	39	3	3	12

* non prise-en compte du laboratoire n°7 (valeurs aberrantes)

** à titre informatif, le nombre de laboratoire étant insuffisant pour la réalisation du traitement statistique

Résultats des participants pour la chlordécone :

code	Flacon 1		Flacon 2		U (%)	zêta-score					z-score
	r1	r2	r1	r2		r1	r2	r1	r2	global	
1	0,51	0,78	0,79	1,85	25	-0,85	0,67	0,73	6,66	1,80	0,98
2	0,15	0,15	0,14	0,22	40	-3,84	-3,84	-3,91	-3,31	-3,73	-1,52
3	0,30	1,47	1,05	0,35	-	-	-	-	-	-	0,40
4	0,77	0,79	0,73	0,76	23	0,70	0,83	0,45	0,64	0,65	0,31
5	0,36	0,34	0,30	0,31	34	-2,14	-2,28	-2,57	-2,50	-2,37	-1,02
6	0,64	0,38	0,59	0,63	30	-0,13	-1,82	-0,46	-0,20	-0,65	-0,31
7	18,20	18,10	17,10	15,50	-	-	-	-	-	-	50,80
8	0,88	0,87	0,91	0,86	30	1,17	1,16	1,33	1,08	1,18	0,67
9	0,52	0,61	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,29
10	0,77	0,66	0,88	0,99	40	0,52	-0,03	1,03	1,56	0,77	0,49
11	1,08	-	1,12	-	-	-	-	-	-	-	1,35

Résultats des participants pour la chlordécone-5b-hydro :

code	Flacon 1		Flacon 2		U (%)	zêta-score					z-score
	r1	r2	r1	r2		r1	r2	r1	r2	global	
1	0,027	0,032	0,030	0,027	20	0,74	1,25	1,05	0,74	0,95	0,55
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	0,01	0,02	0,01	0,01	-	-	-	-	-	-	-0,43
4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	0,0024	0,0019	0,0017	0,0019	-	-	-	-	-	-	-1,04
6	0,02	0,01	0,01	0,01	30	0,04	-0,99	-0,99	-0,99	-0,74	-0,42
7	<0,041	<0,077	<0,090	<0,054	-	-	-	-	-	-	-
8	0,057	0,058	0,059	0,064	30	2,87	2,95	3,02	3,41	3,06	2,35
9	< 0,25	< 0,25	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	-	-	-	-	-	-
11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Récapitulatif des résultats de l'EIL Chlordécone - version provisoire

Résultats des participants pour la chlordécol et la teneur en eau :

code	Flacon 1		Flacon 2		U (%)	H ₂ O (%)
	r1	r2	r1	r2		
1	-	-	-	-	-	3,0
2	-	-	-	-	-	4,2
3	0,07	0,07	0,07	0,07	-	-
4	-	-	-	-	-	3,7
5	-	-	-	-	-	5,0
6	0,03	0,03	0,03	0,03	30	3,7
7	-	-	-	-	-	4,1
8	-	-	-	-	-	5,4
9	-	-	-	-	-	4,5
10	0,05	0,05	0,06	0,07	-	4,6
11	-	-	-	-	-	-

Récapitulatif des résultats de l'EIL Chlordécone - version provisoire

Sol F

Paramètre	X (mg/kg)	$\hat{\sigma}$ (mg/kg)	CV _R (%)	Labos	> LQ	Nb
Chlordécone	0,161 *	0,078 *	48	11	11	36
Chlordécone-5b-hydro**	-	-	-	8	1	4
Chlordécol **	0,031	0,020	65	3	3	12

* non prise-en compte du laboratoire n°7 (valeurs aberrantes)

** à titre informatif, le nombre de laboratoire étant insuffisant pour la réalisation du traitement statistique

Résultats des participants pour la chlordécone :

code	Flacon 1		Flacon 2		U (%)	zêta-score					z-score
	r1	r2	r1	r2		r1	r2	r1	r2	global	
1	0,20	0,13	0,12	0,17	25	1,06	-0,86	-1,14	0,23	-0,18	-0,08
2	0,05	0,12	0,07	0,08	40	-3,21	-1,19	-2,63	-2,34	-2,34	-1,04
3	0,02	0,00	0,08	0,20	-	-	-	-	-	-	-1,10
4	0,19	0,18	0,18	0,19	23	0,76	0,49	0,49	0,76	0,63	0,30
5	0,07	0,09	0,08	0,07	34	-2,70	-2,13	-2,49	-2,82	-2,54	-1,09
6	0,16	0,14	0,17	0,17	30	-0,04	-0,55	0,22	0,22	-0,04	-0,02
7	3,16	3,77	3,39	3,76	-	-	-	-	-	-	43,01
8	0,24	0,23	0,23	0,23	30	1,68	1,47	1,47	1,55	1,54	0,92
9	0,20	0,22	-	-	-	-	-	-	-	-	0,62
10	0,22	0,21	0,20	0,25	40	1,16	0,90	0,77	1,66	1,12	0,78
11	0,30	-	0,29	-	-	-	-	-	-	-	1,71

Résultats des participants pour la chlordécone-5b-hydro, la chlordécol et la teneur en eau :

code	chlordécone-5b-hydro				U (%)	chlordécol				H ₂ O (%)	
	Flacon 1		Flacon 2			Flacon 1		Flacon 2			U (%)
	r1	r2	r1	r2		r1	r2	r1	r2		
1	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	45	-	-	-	-	-	5,0
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,1
3	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	0,05	0,04	0,05	0,06	-	-
4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,7
5	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	-	-	-	-	7,0
6	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	30	0,01	0,01	0,01	0,01	30	5,3
7	<0,014	<0,006	<0,004	<0,004	-	-	-	-	-	-	5,5
8	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	40	-	-	-	-	-	6,5
9	< 0,25	< 0,25	-	-	-	-	-	-	-	-	5,8
10	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	0,03	0,03	0,03	0,04	-	6,5
11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,0

14/14



Centre scientifique et technique
Direction des Laboratoires
3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34
www.brgm.fr