

Département Dynamiques de l'environnement côtier
Laboratoire PELAGOS

Anne Daniel, Roger Kérouel

Rapport interne DYNECO/PELAGOS/09.02

Août 2009



Rapport de synthèse
de l'essai interlaboratoire pour la mesure
des nutriments en milieu marin

- Essai du 24/02/09 -

SOMMAIRE

1. OBJET	1
2. REFERENCES NORMATIVES	1
3. CONFIDENTIALITE DES RESULTATS	2
4. PREPARATION DES ECHANTILLONS	2
4.1. DESCRIPTION.....	2
4.2. VERIFICATION DE L'HOMOGENEITE	3
4.3. VERIFICATION DE LA STABILITE	4
5. EXPEDITION ET RECEPTION DES ECHANTILLONS	4
6. ANALYSE	4
7. RESULTATS	5
7.1. SYNTHESE DES INFORMATIONS TECHNIQUES.....	5
7.2. DISTRIBUTION DES RESULTATS	8
7.3. STATISTIQUES DE PERFORMANCE : ESTIMATION DE LA JUSTESSE (SCORE Z)	8
7.3.1. Détermination de la valeur assignée X.....	8
7.3.2. Détermination de l'écart type $\hat{\sigma}$	9
7.4. GRAPHIQUES DE YODEN.....	12
8. CONCLUSION	14
8.1. SYNTHESE DETAILLEE DE L'ESSAI.....	14
8.2. SYNTHESE GLOBALE DE L'ESSAI	15
BIBLIOGRAPHIE	16
ANNEXE 1 : Liste des participants.....	17
ANNEXE 2 : Synthèse des informations techniques fournies par les laboratoires	18
ANNEXE 3 : Résultats bruts transmis par les laboratoires	19
ANNEXE 4 : Calcul de la moyenne et de l'écart type interlaboratoire robuste	20
ANNEXE 5 : Calcul du score z	32
ANNEXE 6 : Comparaison de la valeur assignée et de la moyenne robuste des participants	35
ANNEXE 7 : Technique de recherche d'erreurs	36

1. OBJET

Cet essai interlaboratoire (EIL) pour l'analyse des nutriments en milieu marin a été organisé par le laboratoire DYNECO/PELAGOS de l'IFREMER le 24 février 2009.

Il a été proposé en décembre 2008 aux Laboratoires Environnement Ressources (LER) de l'IFREMER, aux sous-traitants ou collaborateurs des LER, aux laboratoires du CNRS participant à SOMLIT (Service d'Observation du Milieu Littoral) et aux laboratoires de l'IRD. Les 24 laboratoires qui ont participé à cet essai sont listés en Annexe 1.

Aucune consigne n'a été donnée sur le choix de la technique analytique : chaque laboratoire a utilisé sa méthode de routine.

Avertissement : Cette campagne d'intercomparaison a pour but de déterminer la performance d'un laboratoire en le positionnant par rapport aux autres participants et d'assurer la qualité de ses résultats auprès de ses clients et de ses auditeurs. *Toutefois, les résultats obtenus lors d'un essai interlaboratoire ne constituent qu'une évaluation ponctuelle de la performance des laboratoires. Des résultats douteux ou anormaux peuvent parfois être obtenus sans pour autant remettre en cause le niveau de performance du laboratoire. Une surveillance de la performance dans le temps, par exemple un récapitulatif des résultats obtenus au cours de plusieurs essais interlaboratoires successifs, est nécessaire pour permettre aux laboratoires participants de mettre en évidence des tendances ou incohérences.*

2. REFERENCES NORMATIVES

Norme NF ISO 5725-1. Application de la statistique – Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure. Partie 1 : principes généraux et définitions.

Norme 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.

Norme 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.

Norme NF ISO 13528. Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaisons interlaboratoires.

3. CONFIDENTIALITE DES RESULTATS

Chaque laboratoire est identifié par un numéro de façon à préserver son anonymat. Ce numéro d'identification confidentiel est transmis au laboratoire avec le rapport de synthèse de l'essai interlaboratoire.

4. PREPARATION DES ECHANTILLONS

4.1. Description

L'essai interlaboratoire porte sur l'analyse des 5 nutriments (ammonium, nitrate, nitrite, phosphate, silicate) dans deux lots d'eau de mer présentant deux concentrations différentes, représentatives des eaux côtières françaises : un échantillon « printemps » (lot 1) et un échantillon « hiver » (lot 2). Le lot 1 présente donc des concentrations inférieures au lot 2. Les concentrations étaient données comme inférieures à 6 $\mu\text{mol/L}$ d'ammonium, 25 $\mu\text{mol/L}$ de nitrate+nitrite, 2 $\mu\text{mol/L}$ de nitrite, 2 $\mu\text{mol/L}$ de phosphate et 25 $\mu\text{mol/L}$ de silicate.

Les échantillons ont été préparés début février 2009 à partir de 50 L d'eau de mer appauvrie de salinité 34.7. Ils ont été filtrés sur 0,7 μm avant l'ajout d'étalons, puis pasteurisés, selon les méthodes de Aminot et Kérouel (1991, 1995, 1997), de façon à permettre une conservation à température ambiante et une analyse différée dans les 2 mois suivant leur réception. Le conditionnement des échantillons est résumé dans le Tableau 1.

<i>pour chaque lot</i>	Flacon n°1	Flacon n°2		Flacon n°3	
Sel à analyser	ammonium	nitrate	nitrite	phosphate	silicate
Volume approximatif d'échantillon (ml)	100 ml	115 ml		115 ml	
Type flacon	verre	HDPE		HDPE	

Tableau 1 : Conditionnement des échantillons

Les flacons 2 et 3 ont été fournis sous sachet plastique scellé afin d'en préserver l'intégrité jusqu'au jour de l'utilisation. Le flacon 1 était fourni sous sachet aluminium scellé de façon à éviter toute contamination atmosphérique. Chaque laboratoire a reçu, au minimum, 6 flacons (3 flacons par lot d'eau de mer). Les laboratoires effectuant de façon « manuelle » l'analyse du nitrate, du nitrite, du phosphate ou encore du silicate, ont reçu deux flacons n°2 et/ou n°3 de façon à avoir un volume d'échantillon suffisant pour pouvoir effectuer leurs analyses.

4.2. Vérification de l'homogénéité

La vérification de l'homogénéité des échantillons de chaque nutriment a été effectuée les 16, 17, 18 et 19 février 2009 sur 10 échantillons de chaque lot prélevés au hasard.

Les écarts types $\hat{\sigma}$ (Tableau 2) utilisés pour l'évaluation de l'aptitude à cet essai interlaboratoire sont fixés par perception : ils correspondent à un niveau de performance que nous souhaitons être atteint par les participants.

	Gamme de concentration	Ecart type $\hat{\sigma}$
Ammonium	$\leq 2 \mu\text{mol/L}$	0,15 $\mu\text{mol/L}$
	$> 2 \mu\text{mol/L}$	5 %
Nitrate	$\leq 5 \mu\text{mol/L}$	0,2 $\mu\text{mol/L}$
	$5 \mu\text{mol/L} < x \leq 10 \mu\text{mol/L}$	0,3 $\mu\text{mol/L}$
	$> 10 \mu\text{mol/L}$	3 %
Nitrite	$\leq 1 \mu\text{mol/L}$	0,05 $\mu\text{mol/L}$
	$> 1 \mu\text{mol/L}$	5 %
Phosphate	$\leq 0,5 \mu\text{mol/L}$	0,025 $\mu\text{mol/L}$
	$0,5 \mu\text{mol/L} < x \leq 1 \mu\text{mol/L}$	0,05 $\mu\text{mol/L}$
	$> 1 \mu\text{mol/L}$	5 %
Silicate	$\leq 5 \mu\text{mol/L}$	0,2 $\mu\text{mol/L}$
	$5 \mu\text{mol/L} < x \leq 10 \mu\text{mol/L}$	0,3 $\mu\text{mol/L}$
	$> 10 \mu\text{mol/L}$	3 %

Tableau 2 : Ecart types $\hat{\sigma}$ utilisés pour l'évaluation de l'aptitude

Conformément à la norme NF ISO 13528, il convient que l'écart type inter-échantillons s_s mesuré au cours du test d'homogénéité ne soit pas supérieur à $0,3\hat{\sigma}$. Cette exigence est respectée pour l'ensemble des échantillons (Tableau 3) : les deux lots sont donc considérés homogènes.

	Lot 1			Lot 2		
	$\hat{\sigma}$	$0,3 \hat{\sigma}$	s_s	$\hat{\sigma}$	$0,3 \hat{\sigma}$	s_s
Ammonium ($\mu\text{mol/L}$)	0,150	0,045	0,016	0,224	0,075	0,013
Nitrate ($\mu\text{mol/L}$)	0,200	0,060	0,011	0,554	0,185	0,014
Nitrite ($\mu\text{mol/L}$)	0,050	0,015	0,002	0,061	0,020	0,002
Phosphate ($\mu\text{mol/L}$)	0,025	0,008	0,004	0,061	0,020	0,005
Silicate ($\mu\text{mol/L}$)	0,200	0,060	0,012	0,731	0,244	0,039

Tableau 3 : Comparaison des écarts types $\hat{\sigma}$ utilisés pour l'évaluation de l'aptitude et des écarts types inter-échantillons s_s mesurés lors du test d'homogénéité.

4.3. Vérification de la stabilité

	Lot 1					Lot 2				
	$\hat{\sigma}$	$0,3 \hat{\sigma}$	y	x	y-x	$\hat{\sigma}$	$0,3 \hat{\sigma}$	y	x	y-x
Ammonium ($\mu\text{mol/L}$)	0,150	0,045	0,719	0,677	0,043	0,224	0,075	4,536	4,477	0,059
Nitrate ($\mu\text{mol/L}$)	0,200	0,060	3,086	3,126	0,039	0,554	0,185	18,396	18,451	0,056
Nitrite ($\mu\text{mol/L}$)	0,050	0,015	0,373	0,373	0,001	0,061	0,020	1,216	1,217	0,001
Phosphate ($\mu\text{mol/L}$)	0,025	0,008	0,289	0,285	0,004	0,061	0,020	1,235	1,226	0,009
Silicate ($\mu\text{mol/L}$)	0,200	0,060	1,178	1,151	0,027	0,731	0,244	24,285	24,362	0,077

Tableau 4 : Ecart types $\hat{\sigma}$, valeurs moyennes des contrôles d'homogénéité (x), valeurs moyennes des contrôles de stabilité (y) et différences $|x - y|$.

La stabilité des échantillons a été évaluée sur 10 échantillons de chaque lot prélevés au hasard les 4 et 12 juin 2009, c'est à dire à la fin de la période de 2 mois accordée aux laboratoires pour effectuer leurs analyses.

D'après la norme NF ISO 13528, le contrôle de stabilité est valide si la différence entre la moyenne des échantillons du contrôle d'homogénéité (x) et la moyenne des échantillons du contrôle de stabilité (y) est inférieure à $0,3 \hat{\sigma}$. Toutes les différences $|x - y|$ entre les moyennes des contrôles d'homogénéité et de stabilité sont inférieures à $0,3 \hat{\sigma}$ (Tableau 4) : le contrôle de stabilité est donc conforme pour l'ensemble des échantillons.

5. EXPEDITION ET RECEPTION DES ECHANTILLONS

Les échantillons ont été expédiés dans l'après-midi du lundi 23 février 2009 par UPS et ont été réceptionnés entre le mardi 24 février et le jeudi 26 février (en raison de problèmes de transport, les échantillons vers la Martinique n'ont été expédiés que fin mars). Les laboratoires avaient comme consigne de conserver les flacons debout, emballés dans leur sachet, à température ambiante, et dans un endroit propre, jusqu'au jour de leur analyse.

6. ANALYSE

Les analyses étaient à effectuer dans un délai de 2 mois après la réception des échantillons, soit avant le 24 avril 2009. Chaque laboratoire avait pour consigne d'utiliser sa méthode d'analyse de routine pour l'eau de mer.

Le flacon 1 permet l'analyse directe de l'ammonium sans aucun transvasement, soit par prélèvement direct de l'aiguille du préleveur automatique dans le cas d'une analyse en flux segmenté, soit par ajout direct des réactifs dans l'échantillon dans le cas d'une analyse manuelle.

Les deux paramètres des flacons n°2 et 3 devaient être analysés de préférence le même jour, au pire dans un délai de 24 heures. Si les deux analyses ne pouvaient pas être effectuées simultanément, le nitrite devait être analysé prioritairement avant le nitrate, et le phosphate avant le silicate. Après le prélèvement pour la première analyse, le flacon devait être rebouché immédiatement et conservé dans un réfrigérateur « propre » au maximum 24 heures.

Le blanc de turbidité a été considéré comme négligeable car les échantillons ont été préparés à partir d'une eau de mer filtrée à 0.7 µm.

7. RESULTATS

7.1. Synthèse des informations techniques

La compilation des informations techniques fournies par les laboratoires est présentée en Annexe 2.

L'analyse de l'ammonium a été effectuée majoritairement par des méthodes manuelles basées sur la technique spectrophotométrique décrite par Koroleff (1976). Sept laboratoires, ayant effectué les analyses de façon automatique, ont utilisé la technique fluorimétrique développée par Aminot et Kérouel (2007).

Les analyses de nitrate et de nitrite ont été effectuées par des méthodes spectrophotométriques automatisées basées sur la technique développée par Bendschneider et Robinson (1952), de façon « manuelle » (Aminot et Chaussepied, 1983) ou de façon automatique (Tréguer et Le Corre 1975, Aminot et Kérouel 2007, NF EN ISO 13395, méthodes constructeurs Technicon et Alliance).

Les analyses du phosphate sont effectuées selon le protocole de Murphy et Riley (1962) de façon manuelle (Aminot et Chaussepied 1983, Aminot et Kérouel 2004, NF EN 6878) ou automatique (Tréguer et Le Corre 1975, Aminot et Kérouel 2007, NF EN 15681-2, méthodes constructeurs Technicon et Systea).

Les protocoles pour l'analyse du silicate sont des adaptations de la méthode spectrophotométrique proposée par Mullin et Riley (1955) de façon manuelle (Aminot et Chaussepied 1983, Aminot et Kérouel 2004) ou automatique (Tréguer et Le Corre 1975, Aminot et Kérouel 2007, NF EN ISO 16264, méthodes constructeurs Technicon et Systea). Un seul laboratoire utilise une méthode de spectrométrie d'absorption moléculaire (NF T 90-007).

Il faut noter que les méthodes AFNOR et les méthodes constructeur ne sont pas spécifiques aux analyses en eau de mer.

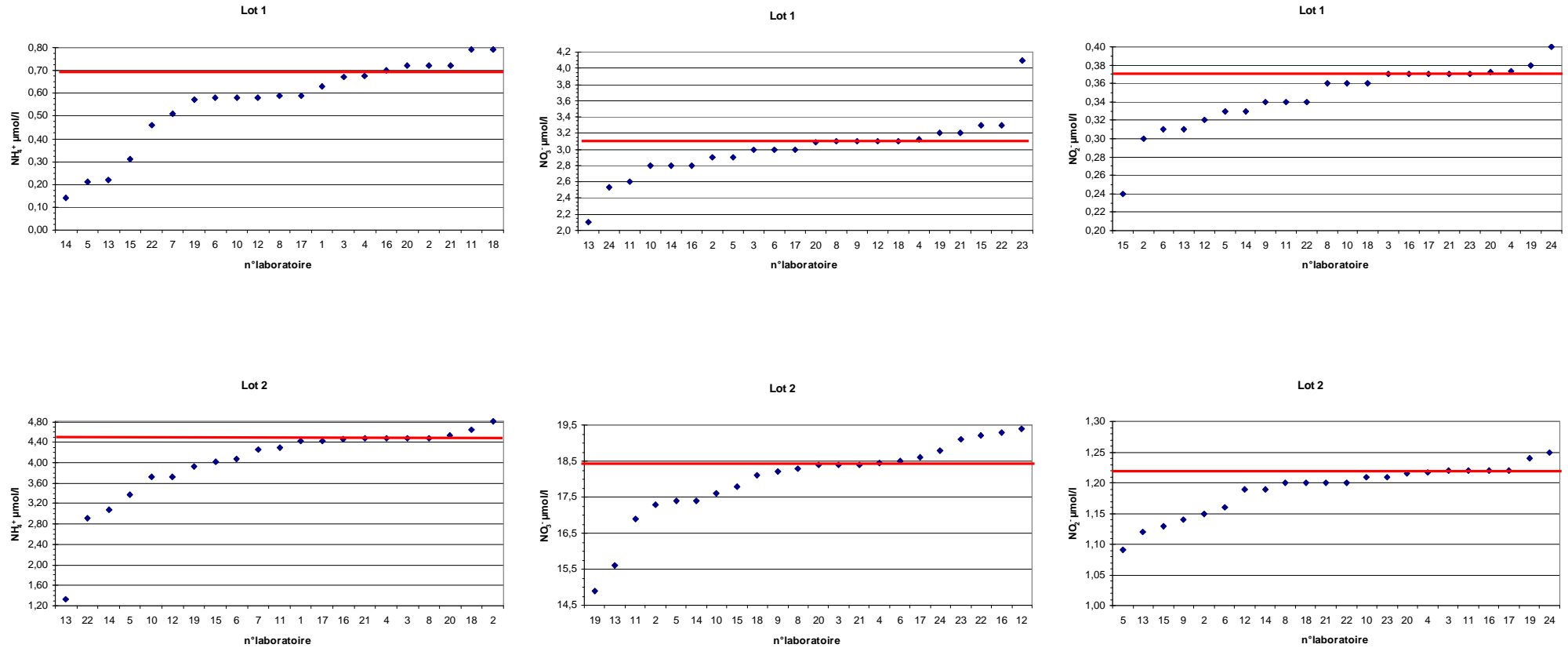


Figure 1 (a) : Concentration déterminée par chaque laboratoire pour chaque nutriment et pour chaque lot d'échantillon. Les traits rouges représentent les valeurs assignées calculées au paragraphe 7.3.1.

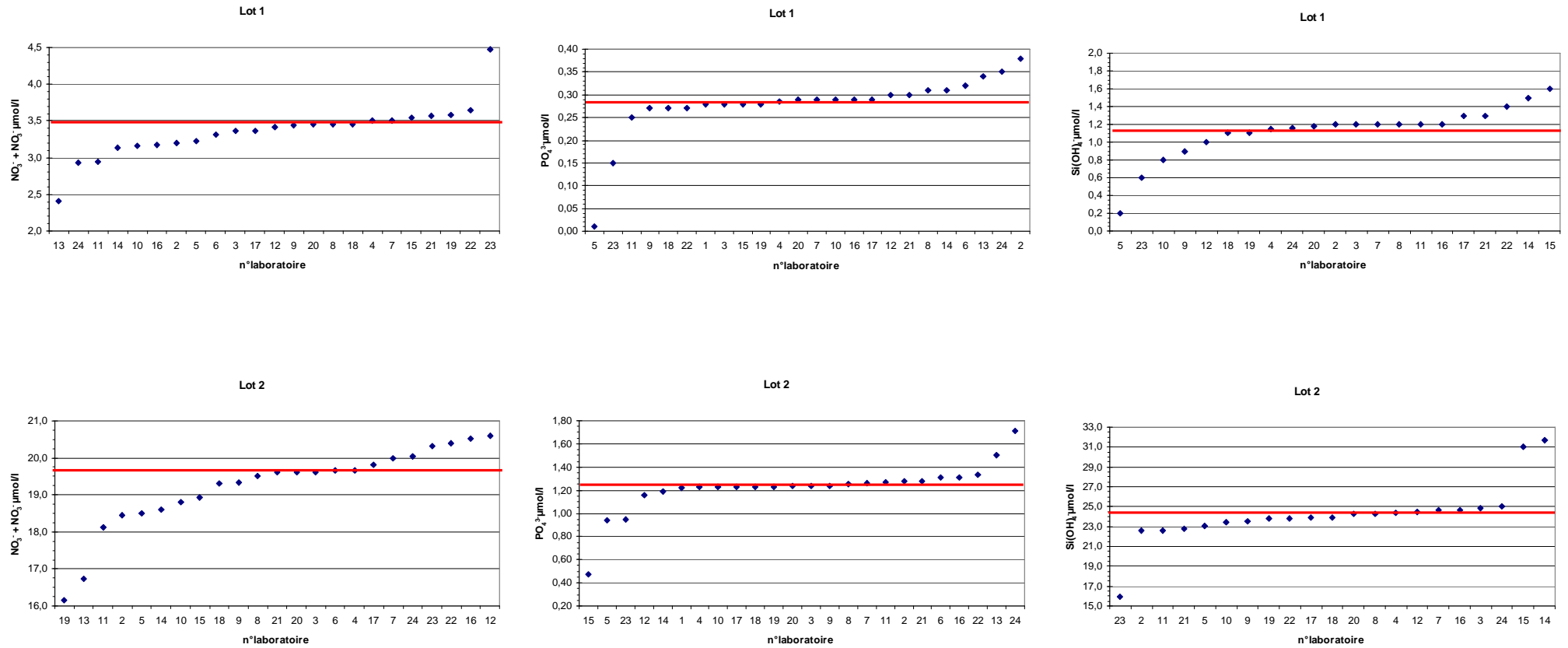


Figure 1 (b) : Concentration déterminée par chaque laboratoire pour chaque nutriment et pour chaque lot d'échantillon. Les traits rouges représentent les valeurs assignées calculées au paragraphe 7.3.1.

7.2. Distribution des résultats

Les résultats d'analyses fournis par les laboratoires sont regroupés dans l'Annexe 3 et représentés sur la Figure 1. Les laboratoires avaient pour consigne de transmettre les résultats au centième de $\mu\text{mol/L}$ pour l'ammonium, le nitrite et le phosphate et au dixième de $\mu\text{mol/L}$ pour le nitrate et le silicate.

Comme la plupart des laboratoires obtiennent la concentration du nitrate en soustrayant la concentration de nitrite de la somme nitrate + nitrite, les résultats de cette somme nitrate + nitrite ont également fait part d'une recherche de performance de justesse.

7.3. Statistiques de performance : estimation de la justesse (score z)

La performance individuelle des laboratoires est évaluée sur la justesse de leurs résultats au moyen du score z. Le score z est défini dans la norme NF ISO 13528 comme la différence entre la valeur mesurée x_i et la valeur assignée X, rapportée à l'écart type pour l'évaluation de l'aptitude $\hat{\sigma}$.

$$z = (x_i - X) / \hat{\sigma}$$

La performance pour la justesse est considérée satisfaisante quand la valeur absolue du score z est inférieure ou égale à 2, discutable lorsque la valeur est comprise entre 2 et 3, et insatisfaisante quand elle est égale ou supérieure à 3.

Les scores z sont présentés sur la Figure 2. Les détails du calcul de ces scores z sont rassemblés dans l'Annexe 5.

7.3.1. Détermination de la valeur assignée X

Selon la norme NF ISO 13528, la valeur assignée X peut être déterminée de cinq façons. Pour les essais que nous avons organisé en 2006 et 2007, nous nous étions basé sur la moyenne robuste des résultats rapportés par l'ensemble des participants. Cette approche est efficace lorsque l'ensemble des participants utilisent la même méthode de mesure. Comme les participants à cet essai utilisent des méthodes d'analyse différentes, et comme il nous est possible d'étalonner nos échantillons avec des matériaux de référence (expérience de validation des étalons RMNS (Reference Material for Nutrients in Seawater de Michio Aoyama¹), la valeur assignée de cet essai a été déduite d'un étalonnage par rapport à des concentrations de matériaux de référence. Elle est calculée comme étant la moyenne robuste de 20 répliqués déterminée à l'aide de l'algorithme A de la norme NF ISO 13528 (les 20 valeurs ayant été soumises aux tests simple et double de Grubbs). Les détails des calculs sont présentés en Annexe 4 et résumés dans le Tableau 5.

¹ Michio Aoyama, Meteorological Research Institute, Japan

L'incertitude type u_x de la moyenne robuste [$u_x = 1,23 \times s^* / (p)^{1/2}$] est définie comme négligeable si inférieure à 0,3 fois l'écart type robuste s^* : elle est négligeable pour tous les paramètres de cet EIL (Tableau 5).

		Moyenne robuste x^* = valeur assignée X	Ecart type interlaboratoire robuste s^*	0, 3 s^*	Incertitude type u_x
Lot n°1	Ammonium	0.6978	0.0296	0.0089	0.0081
	Nitrate	3.107	0.025	0.0076	0.0069
	Nitrite	0.3731	0.0015	0.0005	0.0004
	Nitrate+Nitrite	3.479	0.025	0.0076	0.0070
	Phosphate	0.2879	0.0036	0.0011	0.0010
	Silicate	1.164	0.023	0.0069	0.0059
Lot n°2	Ammonium	4.5068	0.0395	0.0119	0.0109
	Nitrate	18.423	0.047	0.0142	0.0130
	Nitrite	1.2159	0.0015	0.0005	0.0004
	Nitrate+Nitrite	19.645	0.034	0.0101	0.0092
	Phosphate	1.2304	0.0083	0.0025	0.0023
	Silicate	24.323	0.067	0.0202	0.0182

Tableau 5 : Valeurs des moyennes robustes x^* (=valeurs assignées X), des écarts types robustes s^* et des incertitudes types u_x ($p = 10$)

Conformément à la norme NF ISO 13528, une comparaison entre la valeur assignée X déterminée par rapport à une valeur de référence et la moyenne robuste x^* déduite des résultats des participants est présentée en Annexe 6. La différence $x^* - X$ est inférieure à deux fois son incertitude pour l'ensemble des échantillons.

7.3.2. Détermination de l'écart type $\hat{\sigma}$

La norme NF ISO 13528 propose 5 méthodes pour déterminer l'écart type $\hat{\sigma}$ pour l'évaluation de l'aptitude. Comme l'écart type robuste obtenu à partir des valeurs des participants présente l'inconvénient d'avoir une valeur qui varie considérablement d'un essai à l'autre, il est difficile d'utiliser les valeurs du score z d'un laboratoire pour rechercher les tendances persistant sur plusieurs essais successifs. Nous avons décidé de surmonter cet inconvénient en utilisant désormais un écart type choisi par perception, c'est à dire répondant à un niveau de performance que nous souhaitons être atteint par les participants. Les valeurs de ces écarts types sont dépendantes de la concentration : elles sont rassemblées dans le Tableau 2.

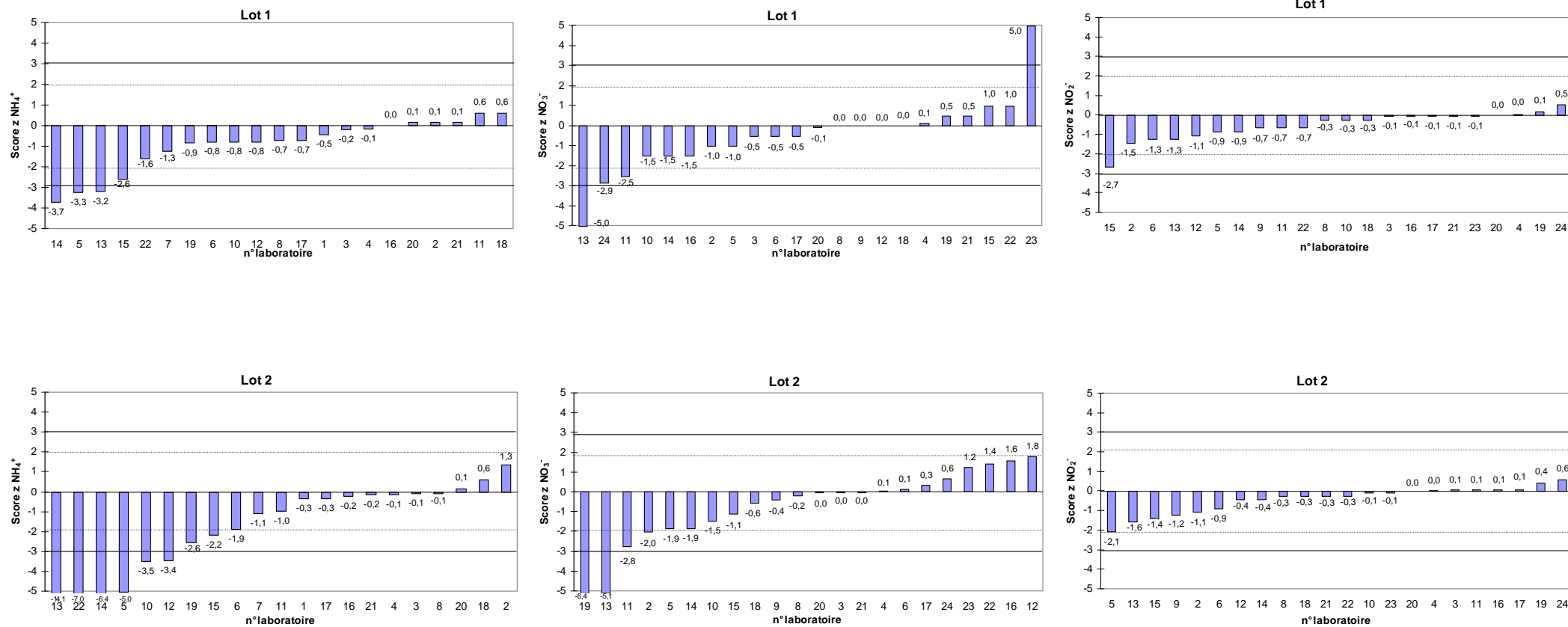


Figure 2 (a) : Performance des laboratoires pour la justesse des résultats (score z) d'ammonium, de nitrate et de nitrite pour les deux lots d'échantillons.
 $|z| \leq 2$: satisfaisant, $2 < |z| < 3$: discutable, $|z| \geq 3$: insatisfaisant

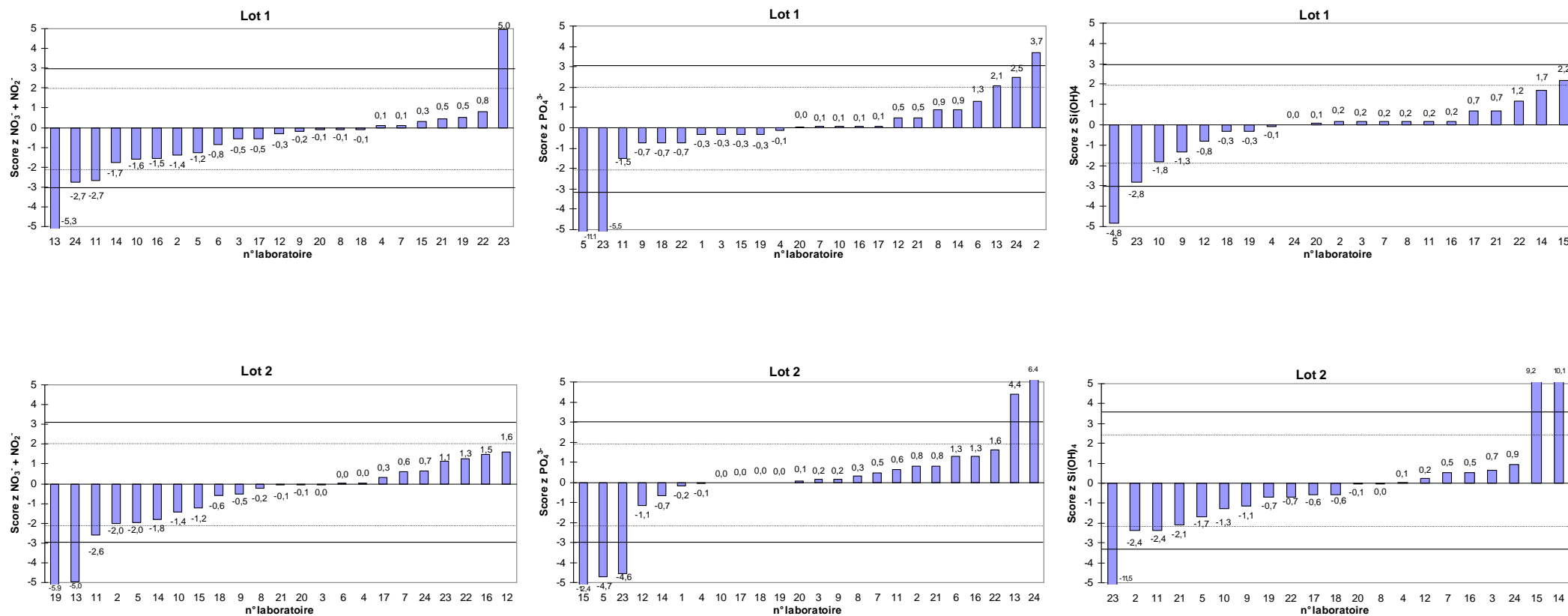


Figure 2 (b) : Performance des laboratoires pour la justesse des résultats (score z) de nitrate+nitrite, de phosphate et de silicate pour les deux lots d'échantillons.
 $|z| \leq 2$: satisfaisant, $2 < |z| < 3$: discutable, $|z| \geq 3$: insatisfaisant

7.4. Graphiques de Youden

Lorsque des échantillons de deux matériaux semblables ont été testés à deux niveaux différents au cours du même essai interlaboratoire, le graphique de Youden offre une bonne illustration des résultats (Figure 3).

Ce graphique est construit en plaçant en abscisse les valeurs de la concentration basse (lot 1) et en ordonnée les valeurs de la concentration haute (lot 2). L'interprétation du graphique est effectuée à l'aide des droites représentant les valeurs assignées des deux lots d'échantillons et à l'aide d'une zone d'acceptabilité représentant deux fois les écarts types $\hat{\sigma}$ définis pour l'évaluation de l'aptitude (voir Tableau 2 et chapitre 7.3.2.).

L'ensemble des laboratoires compris dans la zone d'acceptabilité présente des résultats satisfaisants. Les laboratoires situés en dehors de cette zone d'acceptabilité mais sur la diagonale de concentration ont un problème d'exactitude : les résultats sont systématiquement trop haut ou trop bas. Il s'agit alors vraisemblablement d'un problème d'étalonnage. Une position en dehors de la zone d'acceptabilité et éloignée de la diagonale de concentration peut signifier un manque de linéarité de la méthode et/ou une reproductibilité à contrôler.

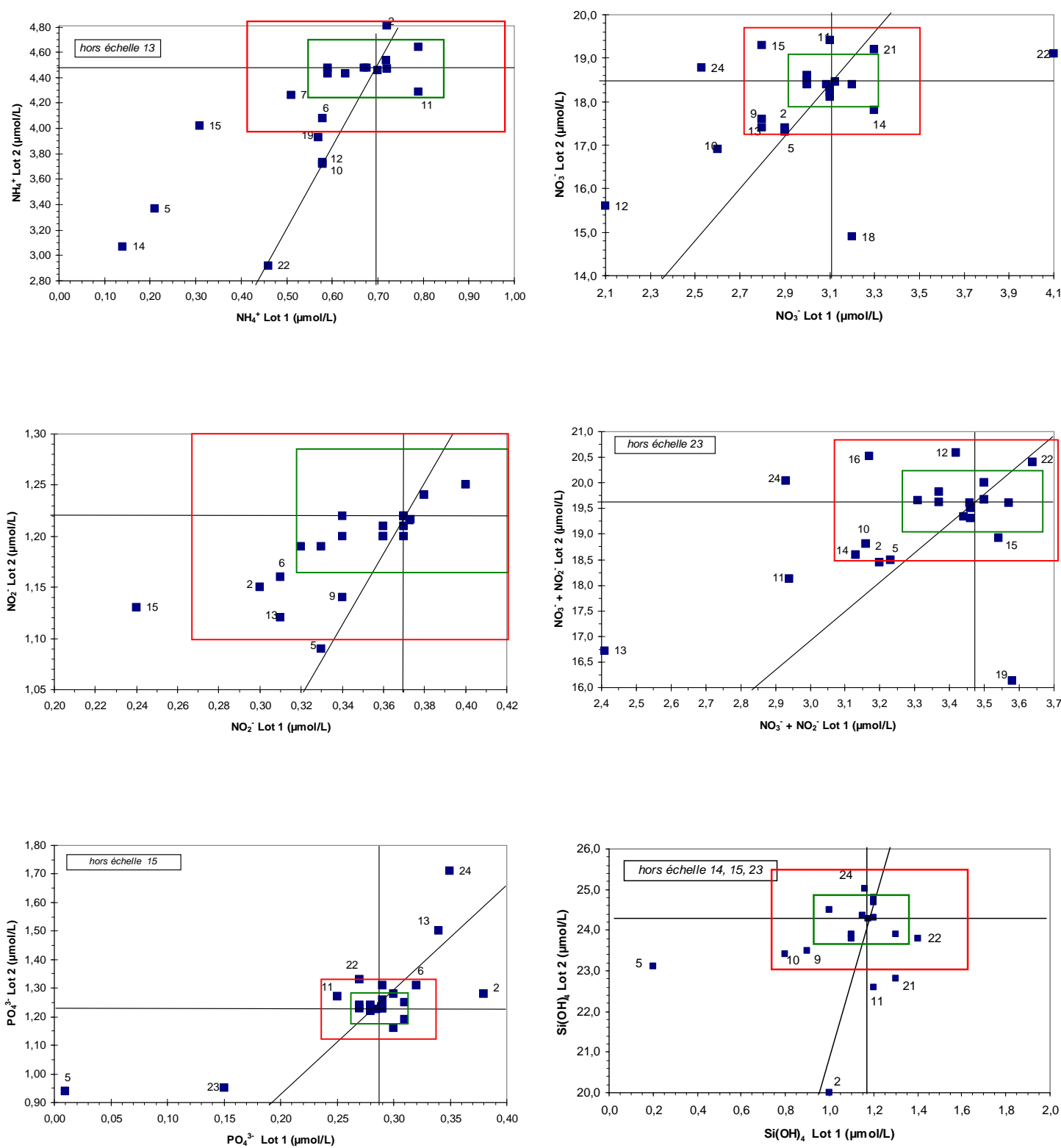


Figure 3 : Graphiques de Youden. Les rectangles verts définissent les zones cibles égales à l'écart type $\hat{\sigma}$. Les rectangles rouges sont définis comme égaux à deux fois cet écart type et définissent les zones d'acceptabilité. Pour améliorer la lisibilité, seuls les numéros des laboratoires situés en dehors de la première zone cible sont indiqués.

8. CONCLUSION

8.1. Synthèse détaillée de l'essai

Les laboratoires ayant obtenu des performances de justesse discutables et/ou insatisfaisantes sont listés dans le Tableau 6. La majorité des résultats discutables/insatisfaisants sont obtenus avec des méthodes analytiques non spécifiques à l'eau de mer.

	Résultats discutables		Résultats insatisfaisants	
	Lot n°1	Lot n°2	Lot n°1	Lot n°2
Ammonium	15	15, 19	5, 13, 14	5, 10, 12, 13, 14, 22
Nitrate	11, 24	11	13, 23	13, 19
Nitrite	15	5	/	/
Nitrate + Nitrite	11, 24	11	13, 23	13, 19
Phosphate	13, 24	/	2, 5, 23	5, 13, 15, 23, 24
Silicate	15, 23	2, 11, 21	5	14, 15, 23

Tableau 6 : Laboratoires présentant des performances de justesse discutables et insatisfaisantes pour chaque lot d'échantillon.

% de laboratoires ayant des performances de justesse satisfaisantes	Lot n°1	Lot n°2	Lot n°1 et Lot n°2
Ammonium <i>n</i> =	81 21	62 21	62 21
Nitrate <i>n</i> =	82 22	86 22	77 22
Nitrite <i>n</i> =	95 22	95 22	91 22
Nitrate + Nitrite <i>n</i> =	83 23	87 23	78 23
Phosphate <i>n</i> =	79 24	79 24	75 24
Silicate <i>n</i> =	86 21	71 21	67 21

Tableau 7 : Pourcentage de laboratoires présentant des performances de justesse satisfaisantes.

Comme lors des trois précédents EIL, c'est l'analyse du nitrite (Tableau 7) qui présente le pourcentage le plus élevé de laboratoires ayant des performances de justesse satisfaisantes (91 % pour les 2 lots). A l'inverse, c'est l'ammonium qui a le taux le moins élevé (62 %). Il est à noter que les performances les plus basses sont obtenues avec le lot 2 pour les échantillons d'ammonium et de silicate. Le pourcentage de laboratoires ayant des performances satisfaisantes est globalement en hausse par rapport à l'essai de 2008.

N.B. Une technique de recherche d'erreurs est proposée en Annexe 7 de façon à aider les laboratoires à améliorer leurs performances.

8.2. Synthèse globale de l'essai

Le score z cumulé (Figure 4), représentant la moyenne de l'ensemble des scores z obtenus par chaque laboratoire à cet essai, met en évidence une performance de justesse globale insatisfaisante pour les laboratoires 5, 13, 15, 23 et une performance de justesse globale discutable pour les laboratoires 14 et 24 (les laboratoires 13, 23 et 24 n'ont mesuré que 4 nutriments sur 5).

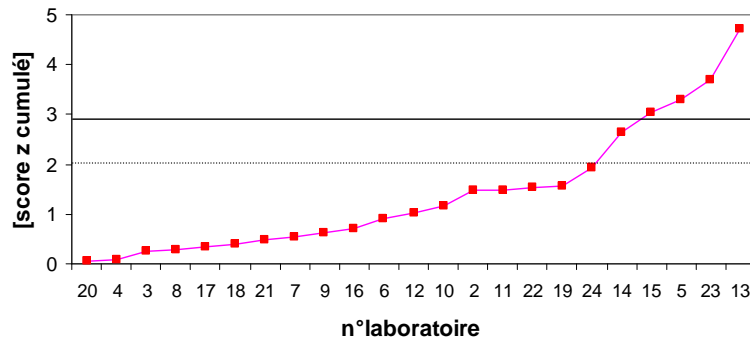


Figure 4 : Score z cumulé ($[|z_{\text{NH}_4} + z_{\text{NO}_3} + z_{\text{NO}_2} + z_{\text{NO}_3 + \text{NO}_2} + z_{\text{PO}_4} + z_{\text{Si(OH)}_4}|/n]$), le calcul étant relatif au nombre n de paramètres analysés), $|z| \leq 2$: satisfaisant, $2 < |z| < 3$: discutable, $|z| \geq 3$: insatisfaisant

BIBLIOGRAPHIE

- Aminot A., Chaussepied M. (1983). Manuel des analyses chimiques en milieu marin. CNEXO.
- Aminot A., Kérouel R. (1991). Autoclaved seawater as a reference material for the determination of nitrate and phosphate in seawater. *Analytical chimica acta*, 248, 277-283.
- Aminot A., Kérouel R. (1995). Reference material for nutrients in seawater : stability of nitrate, nitrite, ammonia and phosphate in autoclaved samples. *Marine chemistry*, 49, 221-242.
- Aminot A., Kérouel R. (1997). Assessment of heat treatment for nutrient preservation in seawater samples. *Analytical Chimica Acta* , 351, 299-309.
- Aminot A., Kérouel R. (2004). Hydrologie des écosystèmes marins. Paramètres et analyses. Ed. Ifremer. 336 p.
- Aminot A., Kérouel R. (2007). Dosage automatique des nutriments dans les eaux marines. Ed Ifremer, 188 p.
- Bendschneider K , Robinson R (1952). A new spectrophotometric method for the determination of nitrite in sea water. *J. Mar. Res.*, 11, 87-96.
- Grasshoff K. (1976). Methods of sea water analysis. Ed : Grasshoff F., Verlag Chemie, Weinheim, RFA
- Koroleff F (1976). Determination of ammonia in natural waters as indophenol blue. ICES, C.M 1969/C : 9 hydr Comm.
- Koroleff F (1976). Determination of ammonia p. 166-133, in Methods of sea water analysis. K. Grasshoff (ed). Verlag Chemie, Weinheim, RFA
- Mullin J., Riley J (1955). The spectrophotometric determination of silicate-silicon in natural waters with special reference to sea water. *Anal. Chim. Acta*, 12, 162-170.
- Murphy J, Riley J.P. (1962). A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters, *Anal. Chim. Acta*, 27, 31-36
- Strickland J. Parsons T (1972). A practical handbook of sea water analysis. *Bull. Fish. Res. Bd. Can*, 167, 311p.
- Tréguer P, Le Corre P (1975). Manuel d'analyse des sels nutritifs dans l'eau de mer. LOC-UBO, Brest. 110 p.
- Wood E, Armstrong F, Richards F (1967). Determination of nitrate in sea water by cadmium copper reduction to nitrite *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, 47, 23-31

ANNEXE 1 : LISTE DES PARTICIPANTS

Laboratoire	Ville
IFREMER LER/BL	Boulogne
Laboratoire de Rouen	Rouen
Université de Caen - ERPCB	Caen
IFREMER LERN	Port en Bessin
LDA 50	Saint Lô
SMEL	Blainville sur Mer
Station Biologique de Roscoff	Roscoff
IFREMER TSI/ME	Plouzané
IFREMER DYNECO "chimie"	Plouzané
IFREMER DYNECO "phytoplancton"	Plouzané
IRD - US 025	Plouzané
IUEM UMS 3113	Plouzané
IDAC	Nantes
IFREMER MPL	Nantes
Station marine d'Arcachon - UMR EPOC 5805	Arcachon
IFREMER LER/AR	Arcachon
Observatoire océanologique de Banyuls – Service d'observation et des moyens à la mer	Banyuls sur Mer
IFREMER LER/LR	Sète
IFREMER BOME/LALR	Palavas les Flots
Centre d'Océanologie de Marseille - Service d'Observation	Marseille
Laboratoire de microbiologie géochimie et écologie marines - UMR 6117	Marseille
ARVAM	Ste Clotilde La Réunion
Laboratoire Départemental d'Analyses Martinique	Fort de France

ANNEXE 2 : SYNTHÈSE DES INFORMATIONS TECHNIQUES FOURNIES PAR LES LABORATOIRES

n° labo	date réception colis	état colis	Ammonium				date ouverture	Nitrate+Nitrite			Nitrite			date ouverture	Phosphate			Silicate				
			date ouverture	date analyse	détection	type analyse		référence analytique	date analyse	type analyse	référence analytique	date analyse	type analyse		référence analytique	date analyse	type analyse	référence analytique	date analyse	type analyse	référence analytique	
1	26/02/09	Bon	16/03/09	17/03/09	Spectrophotométrie	Manuelle	Aminot Kérouel 2004						14/04/09	14/04/09	Manuelle	Aminot Kérouel 2004						
2	24/02/09	Bon	26/03/09	26/03/09	Spectrophotométrie	Manuelle	Koroleff (1969)						26/03/09	26/03/09	Flux segmenté	Tréguer Le Corre 1975						
3	24/02/09	Bon	31/03/09	31/03/09	Fluorimétrie	Flux segmenté	Aminot Kérouel 2007						31/03/09	31/03/09	Flux segmenté	Aminot Kérouel 2007						
4		Bon			Fluorimétrie	Flux segmenté	Aminot Kérouel 2007								Flux segmenté	Aminot Kérouel 2007						
5	24/02/09	Bon	16/04/09	16/04/09	Spectrophotométrie	Manuelle	NF T90-015-2 (01/2000)						30/03/09	30/03/09	Manuelle	NF EN ISO 6878 (T90-023)						
6	25/03/09	Bon	28/05/09	28/05/09	Spectrophotométrie	Flux segmenté	AFNOR NF T 90-015						28/05/09	28/05/09	Flux segmenté	Tréguer Le Corre 1975						
7	24/02/09	Bon	03/03/09	03/03/09	Fluorimétrie	Flux segmenté	Aminot Kérouel 2007						24/03/09	24/03/09	Flux segmenté	Aminot Kérouel 2007						
8	24/02/09	Bon	26/02/09	26/02/09	Fluorimétrie	Flux segmenté	Aminot Kérouel 2007						30/03/09	30/03/09	Flux segmenté	Aminot Kérouel 2007						
9		Bon													Flux segmenté	Wood 1967						
10	23/02/09	Bon	02/04/09	03/04/09	Spectrophotométrie	Manuelle	Aminot Kérouel 2004						24/03/09	25/03/09	Flux segmenté	Tréguer Le Corre 1975						
11	24/02/09	Bon	26/03/09	26/03/09	Fluorimétrie	Manuelle	Holmes et al, 1999						26/03/09	26/03/09	Flux segmenté	Aminot et Kérouel, 2007						
12	24/02/09	Bon	20/03/09	20/03/09	Spectrophotométrie	Manuelle	NF T 90-015-2 mod						26/02/09	24/02/09	Flux segmenté	NF EN ISO 13395						
13		Bon	22/04/09	22/04/09	Spectrophotométrie	Autre	Aminot Chaussepied 1983						22/04/09	22/04/09	Autre	Aminot Chaussepied 1983						
14	26/02/09	Bon	26/02/09	27/02/09	Spectrophotométrie	Manuelle	Aminot Kérouel 2004						26/02/09	27/02/09	Flux segmenté	NF EN ISO 13395						
15	24/02/09	Bon	25/02/09	25/02/09	Spectrophotométrie	Manuelle	Koroleff						27/02/09	16/04/09	Flux segmenté	Wood 1967						
16	24/02/09	Bon	24/03/09	24/03/09	Fluorimétrie	Flux segmenté	Aminot Kérouel 2007						16/04/09	16/04/09	Flux segmenté	Bendshneider Robinson 1952						
17	24/02/09	Bon	01/04/09	01/04/09	Fluorimétrie	Flux segmenté	Aminot Kérouel 2007						16/04/09	16/04/09	Flux segmenté	Murphy Riley 1962						
18	24/02/09	Bon	04/03/09	04/03/09	Fluorimétrie	Manuelle	Holmes 1999						26/03/09	26/03/09	Flux segmenté	Aminot Kérouel 2007						
19	24/02/09	Bon	08/04/09	08/04/09	Spectrophotométrie	Manuelle	NF T90-015						26/03/09	08/04/09	Flux segmenté	Aminot Kérouel 2007						
20		Bon			Fluorimétrie	Flux segmenté	Aminot Kérouel 2007						08/04/09	08/04/09	Flux segmenté	Aminot Kérouel 2007						
21	20/02/09	Bon	26/02/09	26/02/09	Spectrophotométrie	Manuelle	Koroleff 1976						25/02/09	25/02/09	Flux segmenté	Tréguer et Lecorre 1975						
22	24/02/09	Bon	24/03/09	24/03/09	Spectrophotométrie	Manuelle	Aminot Kérouel 2004						25/02/09	25/02/09	Flux segmenté	Tréguer Le Corre 1975						
23	24/02/09	Bon											25/03/09	25/03/09	Flux segmenté	Aminot Kérouel 2007						
24		Bon											19/03/09	19/03/09	Flux segmenté	Technicon III						
															Autre	Méthode constructeur						
															Autre	Méthode constructeur						
															Autre	Méthode constructeur						
															Autre	Méthode constructeur						
															Autre	Méthode constructeur						

ANNEXE 3 : RESULTATS BRUTS TRANSMIS PAR LES LABORATOIRES

n° laboratoire	Lot 1						Lot 2					
	ammonium	nitrate	nitrite	nitrate + nitrite	phosphate	silicate	ammonium	nitrate	nitrite	nitrate + nitrite	phosphate	silicate
1	0,63				0,28		4,43				1,22	
2	0,72	2,9	0,30	3,20	0,38	1,2	4,81	17,3	1,15	18,45	1,28	22,6
3	0,67	3,0	0,37	3,37	0,28	1,2	4,48	18,4	1,22	19,62	1,24	24,8
4	0,68	3,1	0,37	3,50	0,29	1,2	4,48	18,5	1,22	19,67	1,23	24,4
5	0,21	2,9	0,33	3,23	0,01	0,2	3,37	17,4	1,09	18,49	0,94	23,1
6	0,58	3,0	0,31	3,31	0,32		4,08	18,5	1,16	19,66	1,31	
7	0,51			3,50	0,29	1,2	4,26			20,00	1,26	24,7
8	0,59	3,1	0,36	3,46	0,31	1,2	4,48	18,3	1,20	19,50	1,25	24,3
9		3,1	0,34	3,44	0,27	0,9		18,2	1,14	19,34	1,24	23,5
10	0,58	2,8	0,36	3,16	0,29	0,8	3,72	17,6	1,21	18,81	1,23	23,4
11	0,79	2,6	0,34	2,94	0,25	1,2	4,29	16,9	1,22	18,12	1,27	22,6
12	0,58	3,1	0,32	3,42	0,30	1,0	3,73	19,4	1,19	20,59	1,16	24,5
13	0,22	2,1	0,31	2,41	0,34		1,32	15,6	1,12	16,72	1,50	
14	0,14	2,8	0,33	3,13	0,31	1,5	3,07	17,4	1,19	18,59	1,19	31,7
15	0,31	3,3	0,24	3,54	0,28	1,6	4,02	17,8	1,13	18,93	0,47	31,0
16	0,70	2,8	0,37	3,17	0,29	1,2	4,46	19,3	1,22	20,52	1,31	24,7
17	0,59	3,0	0,37	3,37	0,29	1,3	4,43	18,6	1,22	19,82	1,23	23,9
18	0,79	3,1	0,36	3,46	0,27	1,1	4,64	18,1	1,20	19,30	1,23	23,9
19	0,57	3,2	0,38	3,58	0,28	1,1	3,93	14,9	1,24	16,14	1,23	23,8
20	0,72	3,1	0,37	3,46	0,29	1,2	4,54	18,4	1,22	19,61	1,23	24,3
21	0,72	3,2	0,37	3,57	0,30	1,3	4,47	18,4	1,20	19,60	1,28	22,8
22	0,46	3,3	0,34	3,64	0,27	1,4	2,92	19,2	1,20	20,40	1,33	23,8
23		4,1	0,37	4,47	0,15	0,6		19,1	1,21	20,31	0,95	15,9
24		2,5	0,40	2,93	0,35	1,2		18,8	1,25	20,03	1,71	25,0

ANNEXE 4 : CALCUL DE LA MOYENNE ET DE L'ECART TYPE INTERLABORATOIRE ROBUSTE

A. Ammonium Lot 1

n°laboratoire	moyenne x_i	$ x_i - x^* $
to 6	0,66	0,0490
to 3	0,66	0,0450
to 4	0,66	0,0450
to 10	0,67	0,0330
to 2	0,68	0,0290
to 7	0,68	0,0290
to 1	0,68	0,0200
to 5	0,69	0,0120
to 9	0,70	0,0080
to 8	0,70	0,0040
t1 3	0,71	0,0040
t1 4	0,71	0,0040
t1 6	0,71	0,0040
t1 10	0,71	0,0040
t1 9	0,71	0,0090
t1 5	0,72	0,0130
t1 1	0,72	0,0180
t1 8	0,72	0,0180
t1 2	0,74	0,0380
t1 7	0,75	0,0420
n	20	
moyenne (it 0) x^* = médiane médiane de $ x_i - x^* $	0,7040	0,0180
s^* = médiane des $x_i - x^*$ * 1.483		0,0267

Iteration	0	1	2	3	4
$\Delta = 1.5 \times s^*$		0,0400	0,0447	0,0445	0,0444
$x^* - \Delta$		0,6640	0,6532	0,6534	0,6534
$x^* + \Delta$		0,7440	0,7426	0,7423	0,7422
n°laboratoire					
to 6	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66
to 3	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66
to 4	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66
to 10	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67
to 2	0,68	0,68	0,68	0,68	0,68
to 7	0,68	0,68	0,68	0,68	0,68
to 1	0,68	0,68	0,68	0,68	0,68
to 5	0,69	0,69	0,69	0,69	0,69
to 9	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70
to 8	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70
t1 3	0,71	0,71	0,71	0,71	0,71
t1 4	0,71	0,71	0,71	0,71	0,71
t1 6	0,71	0,71	0,71	0,71	0,71
t1 10	0,71	0,71	0,71	0,71	0,71
t1 9	0,71	0,71	0,71	0,71	0,71
t1 5	0,72	0,72	0,72	0,72	0,72
t1 1	0,72	0,72	0,72	0,72	0,72
t1 8	0,72	0,72	0,72	0,72	0,72
t1 2	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74
t1 7	0,75	0,74	0,74	0,74	0,74
Moyenne x barre	0,6980	0,6979	0,6978	0,6978	0,6978
Ecart type s	0,0265	0,0263	0,0261	0,0261	0,0261
Moyenne robuste x^*	0,7040	0,6979	0,6978	0,6978	0,6978
Ecart type robuste s^*	0,0267	0,0298	0,0296	0,0296	0,0296

ANNEXE 4 : CALCUL DE LA MOYENNE ET DE L'ECART TYPE INTERLABORATOIRE ROBUSTE

B. Ammonium Lot 2

n°laboratoire	moyenne x_i	$ x_i - x^* $
to 10	4,46	0,0385
to 8	4,46	0,0385
to 4	4,47	0,0318
to 5	4,47	0,0318
to 7	4,47	0,0318
to 9	4,47	0,0318
to 1	4,48	0,0183
to 2	4,48	0,0183
to 3	4,50	0,0048
to 6	4,50	0,0048
t1 5	4,51	0,0048
t1 8	4,51	0,0098
t1 6	4,52	0,0148
t1 3	4,52	0,0198
t1 9	4,53	0,0288
t1 1	4,55	0,0438
t1 2	4,55	0,0488
t1 7	4,55	0,0488
t1 4	4,56	0,0588
t1 10	4,57	0,0638
n	20	
moyenne (it 0) x^* = mediane médiante de $ x_i - x^* $	4,5022	0,0318
s^* = médiane des $x_i - x^*$ * 1.483		0,0471

Iteration	0	1	2	3
$\Delta = 1.5 \times s^*$		0,0707	0,0593	0,0593
$x^* - \Delta$		4,4315	4,4475	4,4475
$x^* + \Delta$		4,5728	4,5661	4,5661
n°laboratoire				
to 10	4,46	4,46	4,46	4,46
to 8	4,46	4,46	4,46	4,46
to 4	4,47	4,47	4,47	4,47
to 5	4,47	4,47	4,47	4,47
to 7	4,47	4,47	4,47	4,47
to 9	4,47	4,47	4,47	4,47
to 1	4,48	4,48	4,48	4,48
to 2	4,48	4,48	4,48	4,48
to 3	4,50	4,50	4,50	4,50
to 6	4,50	4,50	4,50	4,50
t1 5	4,51	4,51	4,51	4,51
t1 8	4,51	4,51	4,51	4,51
t1 6	4,52	4,52	4,52	4,52
t1 3	4,52	4,52	4,52	4,52
t1 9	4,53	4,53	4,53	4,53
t1 1	4,55	4,55	4,55	4,55
t1 2	4,55	4,55	4,55	4,55
t1 7	4,55	4,55	4,55	4,55
t1 4	4,56	4,56	4,56	4,56
t1 10	4,57	4,57	4,57	4,57
Moyenne x barre	4,5068	4,5068	4,5068	4,5068
Ecart type s	0,0349	0,0349	0,0349	0,0349
Moyenne robuste x^*	4,5022	4,5068	4,5068	4,5068
Ecart type robuste s^*	0,0471	0,0395	0,0395	0,0395

ANNEXE 4 : CALCUL DE LA MOYENNE ET DE L'ECART TYPE INTERLABORATOIRE ROBUSTE

C. Nitrate Lot 1

n° laboratoire	moyenne x_i	$ x_i - x^* $
t1 1	3,08	0,0275
t1 2	3,08	0,0265
t1 4	3,08	0,0245
t1 8	3,09	0,0185
t1 3	3,09	0,0165
t1 6	3,09	0,0165
t1 9	3,09	0,0165
t1 10	3,09	0,0155
t1 7	3,10	0,0075
t1 5	3,10	0,0045
to 5	3,11	0,0045
to 2	3,12	0,0125
to 3	3,12	0,0135
to 4	3,12	0,0135
to 6	3,12	0,0205
to 1	3,13	0,0215
to 7	3,14	0,0325
to 8	3,14	0,0325
to 9	3,14	0,0345
to 10	3,14	0,0355
n	20	
moyenne (it 0) x^* = mediane médiante de $ x_i - x^* $	3,1035	0,0175
s^* = médiane des $ x_i - x^* * 1.483$		0,0260

Iteration	0	1	2	3	4	5
$\Delta = 1.5 \times s^*$		0,0389	0,0379	0,0379	0,0379	0,0379
$x^* - \Delta$		3,0646	3,0680	3,0680	3,0696	3,0696
$x^* + \Delta$		3,1424	3,1437	3,1437	3,1453	3,1453
n° laboratoire						
t1 1	3,08	3,08	3,08	3,08	3,08	3,08
t1 2	3,08	3,08	3,08	3,08	3,08	3,08
t1 4	3,08	3,08	3,08	3,08	3,08	3,08
t1 8	3,09	3,09	3,09	3,09	3,09	3,09
t1 3	3,09	3,09	3,09	3,09	3,09	3,09
t1 6	3,09	3,09	3,09	3,09	3,09	3,09
t1 9	3,09	3,09	3,09	3,09	3,09	3,09
t1 10	3,09	3,09	3,09	3,09	3,09	3,09
t1 7	3,10	3,10	3,10	3,10	3,10	3,10
t1 5	3,10	3,10	3,10	3,10	3,10	3,10
to 5	3,11	3,11	3,11	3,11	3,11	3,11
to 2	3,12	3,12	3,12	3,12	3,12	3,12
to 3	3,12	3,12	3,12	3,12	3,12	3,12
to 4	3,12	3,12	3,12	3,12	3,12	3,12
to 6	3,12	3,12	3,12	3,12	3,12	3,12
to 1	3,13	3,13	3,13	3,13	3,13	3,13
to 7	3,14	3,14	3,14	3,14	3,14	3,14
to 8	3,14	3,14	3,14	3,14	3,14	3,14
to 9	3,14	3,14	3,14	3,14	3,14	3,14
to 10	3,14	3,14	3,14	3,14	3,14	3,14
Moyenne x barre	3,1059	3,1059	3,1059	3,1059	3,1059	3,1059
Ecart type s	0,0223	0,0223	0,0223	0,0223	0,0223	0,0223
Moyenne robuste x^*	3,104	3,106	3,106	3,107	3,107	3,107
Ecart type robuste s^*	0,026	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025

ANNEXE 4 : CALCUL DE LA MOYENNE ET DE L'ECART TYPE INTERLABORATOIRE ROBUSTE

D. Nitrate Lot 2

n°laboratoire	moyenne x_i	$ x_i - x^* $
t1 5	18,33	0,1115
t1 1	18,34	0,0935
t1 4	18,36	0,0735
t1 2	18,37	0,0705
t1 6	18,41	0,0225
t1 7	18,42	0,0135
t1 10	18,42	0,0135
t1 3	18,43	0,0115
to 3	18,43	0,0035
t1 8	18,44	0,0005
t1 9	18,44	0,0005
to 1	18,44	0,0065
to 4	18,44	0,0065
to 8	18,44	0,0075
to 10	18,44	0,0075
to 9	18,45	0,0165
to 2	18,45	0,0175
to 5	18,46	0,0195
to 6	18,46	0,0225
to 7	18,48	0,0465
n	20	
moyenne (it 0) x^* = mediane médiane de $ x_i - x^* $	18,4365	0,0150
s^* = médiane des $ x_i - x^* * 1.483$		0,0222

Iteration	0	1	2	3	4
$\Delta = 1.5 \times s^*$		0,0334	0,0708	0,0708	0,0708
$x^* - \Delta$		18,4031	18,3525	18,3525	18,3525
$x^* + \Delta$		18,4699	18,4942	18,4942	18,4942
n°laboratoire					
t1 5	18,33	18,33	18,33	18,33	18,33
t1 1	18,34	18,34	18,34	18,34	18,34
t1 4	18,36	18,36	18,36	18,36	18,36
t1 2	18,37	18,37	18,37	18,37	18,37
t1 6	18,41	18,41	18,41	18,41	18,41
t1 7	18,42	18,42	18,42	18,42	18,42
t1 10	18,42	18,42	18,42	18,42	18,42
t1 3	18,43	18,43	18,43	18,43	18,43
to 3	18,43	18,43	18,43	18,43	18,43
t1 8	18,44	18,44	18,44	18,44	18,44
t1 9	18,44	18,44	18,44	18,44	18,44
to 1	18,44	18,44	18,44	18,44	18,44
to 4	18,44	18,44	18,44	18,44	18,44
to 8	18,44	18,44	18,44	18,44	18,44
to 10	18,44	18,44	18,44	18,44	18,44
to 9	18,45	18,45	18,45	18,45	18,45
to 2	18,45	18,45	18,45	18,45	18,45
to 5	18,46	18,46	18,46	18,46	18,46
to 6	18,46	18,46	18,46	18,46	18,46
to 7	18,48	18,48	18,48	18,48	18,48
Moyenne x barre	18,423	18,423	18,423	18,423	18,423
Ecart type s	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042
Moyenne robuste x^*	18,437	18,423	18,423	18,423	18,423
Ecart type robuste s^*	0,022	0,047	0,047	0,047	0,047

ANNEXE 4 : CALCUL DE LA MOYENNE ET DE L'ECART TYPE INTERLABORATOIRE ROBUSTE

E. Nitrite Lot 1

n° laboratoire	moyenne x_i	$ x_i - x^* $
to 10	0,371	0,0020
t1 4	0,371	0,0020
t1 5	0,371	0,0020
to 5	0,372	0,0010
to 9	0,372	0,0010
t1 10	0,372	0,0010
to 3	0,373	0,0000
to 4	0,373	0,0000
t1 2	0,373	0,0000
t1 3	0,373	0,0000
t1 6	0,373	0,0000
t1 9	0,373	0,0000
to 2	0,374	0,0010
to 7	0,374	0,0010
to 8	0,374	0,0010
t1 1	0,374	0,0010
t1 7	0,374	0,0010
to 1	0,375	0,0020
t1 8	0,375	0,0020
to 6	0,376	0,0030
n	20	
moyenne (it 0) x^* = mediane médiante de $ x_i - x^* $	0,3730	0,0010
s^* = médiane des $x_i - x^*$ * 1.483		0,0015

Iteration	0	1	2	3
$\Delta = 1.5 \times s^*$		0,0022	0,0022	0,0022
$x^* - \Delta$		0,3708	0,3709	0,3709
$x^* + \Delta$		0,3752	0,3753	0,3754
n° laboratoire				
to 10	0,371	0,371	0,371	0,371
t1 4	0,371	0,371	0,371	0,371
t1 5	0,371	0,371	0,371	0,371
to 5	0,372	0,372	0,372	0,372
to 9	0,372	0,372	0,372	0,372
t1 10	0,372	0,372	0,372	0,372
to 3	0,373	0,373	0,373	0,373
to 4	0,373	0,373	0,373	0,373
t1 2	0,373	0,373	0,373	0,373
t1 3	0,373	0,373	0,373	0,373
t1 6	0,373	0,373	0,373	0,373
t1 9	0,373	0,373	0,373	0,373
to 2	0,374	0,374	0,374	0,374
to 7	0,374	0,374	0,374	0,374
to 8	0,374	0,374	0,374	0,374
t1 1	0,374	0,374	0,374	0,374
t1 7	0,374	0,374	0,374	0,374
to 1	0,375	0,375	0,375	0,375
t1 8	0,375	0,375	0,375	0,375
to 6	0,376	0,375	0,375	0,375
Moyenne x barre	0,3732	0,3731	0,3731	0,3731
Ecart type s	0,0014	0,0013	0,0013	0,0013
Moyenne robuste x^*	0,3730	0,3731	0,3731	0,3731
Ecart type robuste s^*	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015

ANNEXE 4 : CALCUL DE LA MOYENNE ET DE L'ECART TYPE INTERLABORATOIRE ROBUSTE

F. Nitrite Lot 2

n°laboratoire	moyenne x_i	$ x_i - x^* $
t1 9	1,213	0,0030
to 5	1,214	0,0020
t1 2	1,214	0,0020
t1 8	1,214	0,0020
t1 3	1,215	0,0010
t1 5	1,215	0,0010
to 2	1,216	0,0000
to 8	1,216	0,0000
to 10	1,216	0,0000
t1 6	1,216	0,0000
to 1	1,217	0,0010
to 3	1,217	0,0010
to 4	1,217	0,0010
to 7	1,217	0,0010
to 9	1,217	0,0010
t1 1	1,217	0,0010
t1 4	1,217	0,0010
t1 7	1,217	0,0010
t1 10	1,217	0,0010
n	19	
moyenne (it 0) x^* = mediane médiante de $ x_i - x^* $	1,2160	0,0010
s^* = médiane des $x - x^*$ * 1.483		0,0015

Iteration	0	1	2	3
$\Delta = 1.5 \times s^*$		0,0022	0,0023	0,0023
$x^* - \Delta$		1,2138	1,2136	1,2136
$x^* + \Delta$		1,2182	1,2182	1,2182
n°laboratoire				
t1 9	1,213	1,213	1,213	1,213
to 5	1,214	1,214	1,214	1,214
t1 2	1,214	1,214	1,214	1,214
t1 8	1,214	1,214	1,214	1,214
t1 3	1,215	1,215	1,215	1,215
t1 5	1,215	1,215	1,215	1,215
to 2	1,216	1,216	1,216	1,216
to 8	1,216	1,216	1,216	1,216
to 10	1,216	1,216	1,216	1,216
t1 6	1,216	1,216	1,216	1,216
to 1	1,217	1,217	1,217	1,217
to 3	1,217	1,217	1,217	1,217
to 4	1,217	1,217	1,217	1,217
to 7	1,217	1,217	1,217	1,217
to 9	1,217	1,217	1,217	1,217
t1 1	1,217	1,217	1,217	1,217
t1 4	1,217	1,217	1,217	1,217
t1 7	1,217	1,217	1,217	1,217
t1 10	1,217	1,217	1,217	1,217
Moyenne x barre	1,2159	1,2159	1,2159	1,2159
Ecart type s	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013
Moyenne robuste x^*	1,2160	1,2159	1,2159	1,2159
Ecart type robuste s^*	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015

ANNEXE 4 : CALCUL DE LA MOYENNE ET DE L'ECART TYPE INTERLABORATOIRE ROBUSTE

G. Nitrate + Nitrite Lot 1

n°laboratoire	moyenne x_i	$ x_i - x^* $
t1 1	3,45	0,0250
t1 10	3,46	0,0150
t1 2	3,45	0,0250
t1 3	3,46	0,0150
t1 4	3,45	0,0250
t1 5	3,47	0,0050
t1 6	3,46	0,0150
t1 7	3,47	0,0050
t1 8	3,46	0,0150
t1 9	3,46	0,0150
to 1	3,50	0,0250
to 10	3,51	0,0350
to 2	3,49	0,0150
to 3	3,49	0,0150
to 4	3,49	0,0150
to 5	3,48	0,0050
to 6	3,50	0,0250
to 7	3,51	0,0350
to 8	3,51	0,0350
to 9	3,51	0,0350
n	20	
moyenne (it 0) x^* = mediane	3,4750	
mediane de $ x_i - x^* $		0,0150
s^* = médiane des $x_i - x^*$ * 1.483		0,0222

Iteration	0	1	2	3	4
$\Delta = 1.5 \times s^*$		0,033	0,038	0,038	0,038
$x^* - \Delta$		3,442	3,441	3,441	3,441
$x^* + \Delta$		3,508	3,516	3,517	3,517
n°laboratoire					
t1 1	3,45	3,45	3,45	3,45	3,45
t1 10	3,46	3,46	3,46	3,46	3,46
t1 2	3,45	3,45	3,45	3,45	3,45
t1 3	3,46	3,46	3,46	3,46	3,46
t1 4	3,45	3,45	3,45	3,45	3,45
t1 5	3,47	3,47	3,47	3,47	3,47
t1 6	3,46	3,46	3,46	3,46	3,46
t1 7	3,47	3,47	3,47	3,47	3,47
t1 8	3,46	3,46	3,46	3,46	3,46
t1 9	3,46	3,46	3,46	3,46	3,46
to 1	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50
to 10	3,51	3,51	3,51	3,51	3,51
to 2	3,49	3,49	3,49	3,49	3,49
to 3	3,49	3,49	3,49	3,49	3,49
to 4	3,49	3,49	3,49	3,49	3,49
to 5	3,48	3,48	3,48	3,48	3,48
to 6	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50
to 7	3,51	3,51	3,51	3,51	3,51
to 8	3,51	3,51	3,51	3,51	3,51
to 9	3,51	3,51	3,51	3,51	3,51
Moyenne x barre	3,479	3,479	3,479	3,479	3,479
Ecart type s	0,022	0,022	0,022	0,022	0,022
Moyenne robuste x^*	3,475	3,479	3,479	3,479	3,479
Ecart type robuste s^*	0,022	0,025	0,025	0,025	0,025

ANNEXE 4 : CALCUL DE LA MOYENNE ET DE L'ECART TYPE INTERLABORATOIRE ROBUSTE

H. Nitrate + Nitrite Lot 2

n°laboratoire	moyenne x	x _i -x*
t1 5	19,54	0,1100
t1 1	19,56	0,0900
t1 2	19,58	0,0700
t1 4	19,58	0,0700
t1 6	19,63	0,0200
t1 10	19,64	0,0100
t1 3	19,64	0,0100
t1 7	19,64	0,0100
t1 8	19,65	0,0000
t1 9	19,65	0,0000
to 3	19,65	0,0000
to 1	19,66	0,0100
to 10	19,66	0,0100
to 4	19,66	0,0100
to 8	19,66	0,0100
to 2	19,67	0,0200
to 5	19,67	0,0200
to 9	19,67	0,0200
to 6	19,68	0,0300
to 7	19,70	0,0500
n	20	
moyenne (it 0) x* = mediane mediane de x _i -x*	19,6500	0,0100
s* = médiane des x-x* * 1.483		0,0148

Iteration	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
$\Delta = 1.5 \times s^*$		0,022	0,028	0,033	0,036	0,039	0,041	0,043	0,044	0,046	0,047	0,048	0,048	0,049	0,050	0,050	0,051
$x^* - \Delta$		19,628	19,622	19,617	19,613	19,609	19,607	19,604	19,602	19,601	19,600	19,598	19,597	19,597	19,596	19,595	19,595
$x^* + \Delta$		19,672	19,679	19,683	19,685	19,687	19,689	19,690	19,691	19,692	19,693	19,694	19,694	19,695	19,695	19,696	19,696
n°laboratoire																	
t1 5	19,54	19,63	19,62	19,62	19,61	19,61	19,61	19,60	19,60	19,60	19,60	19,60	19,60	19,60	19,60	19,60	19,59
t1 1	19,56	19,63	19,62	19,62	19,61	19,61	19,61	19,60	19,60	19,60	19,60	19,60	19,60	19,60	19,60	19,60	19,60
t1 2	19,58	19,63	19,62	19,62	19,61	19,61	19,61	19,60	19,60	19,60	19,60	19,60	19,60	19,60	19,60	19,60	19,59
t1 4	19,58	19,63	19,62	19,62	19,61	19,61	19,61	19,60	19,60	19,60	19,60	19,60	19,60	19,60	19,60	19,60	19,59
t1 6	19,63	19,63	19,63	19,63	19,63	19,63	19,63	19,63	19,63	19,63	19,63	19,63	19,63	19,63	19,63	19,63	19,63
t1 10	19,64	19,64	19,64	19,64	19,64	19,64	19,64	19,64	19,64	19,64	19,64	19,64	19,64	19,64	19,64	19,64	19,64
t1 3	19,64	19,64	19,64	19,64	19,64	19,64	19,64	19,64	19,64	19,64	19,64	19,64	19,64	19,64	19,64	19,64	19,64
t1 7	19,64	19,64	19,64	19,64	19,64	19,64	19,64	19,64	19,64	19,64	19,64	19,64	19,64	19,64	19,64	19,64	19,64
t1 8	19,65	19,65	19,65	19,65	19,65	19,65	19,65	19,65	19,65	19,65	19,65	19,65	19,65	19,65	19,65	19,65	19,65
t1 9	19,65	19,65	19,65	19,65	19,65	19,65	19,65	19,65	19,65	19,65	19,65	19,65	19,65	19,65	19,65	19,65	19,65
to 3	19,65	19,65	19,65	19,65	19,65	19,65	19,65	19,65	19,65	19,65	19,65	19,65	19,65	19,65	19,65	19,65	19,65
to 1	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66
to 10	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66
to 4	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66
to 8	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66
to 2	19,67	19,67	19,67	19,67	19,67	19,67	19,67	19,67	19,67	19,67	19,67	19,67	19,67	19,67	19,67	19,67	19,67
to 5	19,67	19,67	19,67	19,67	19,67	19,67	19,67	19,67	19,67	19,67	19,67	19,67	19,67	19,67	19,67	19,67	19,67
to 9	19,67	19,67	19,67	19,67	19,67	19,67	19,67	19,67	19,67	19,67	19,67	19,67	19,67	19,67	19,67	19,67	19,67
to 6	19,68	19,67	19,68	19,68	19,68	19,68	19,68	19,68	19,68	19,68	19,68	19,68	19,68	19,68	19,68	19,68	19,68
to 7	19,70	19,67	19,68	19,68	19,69	19,69	19,69	19,69	19,69	19,69	19,69	19,69	19,69	19,69	19,70	19,70	19,70
Moyenne x barre	19,640	19,650	19,650	19,649	19,648	19,648	19,647	19,647	19,647	19,646	19,646	19,646	19,646	19,646	19,645	19,645	19,645
Ecart type s	0,042	0,017	0,019	0,021	0,023	0,024	0,025	0,026	0,027	0,027	0,028	0,029	0,029	0,029	0,030	0,030	0,030
Moyenne robuste x*	19,650	19,650	19,650	19,649	19,648	19,648	19,647	19,647	19,647	19,646	19,646	19,646	19,646	19,646	19,645	19,645	19,645
Ecart type robuste s*	0,015	0,019	0,022	0,024	0,026	0,027	0,029	0,030	0,030	0,031	0,032	0,032	0,033	0,033	0,034	0,034	0,034

ANNEXE 4 : CALCUL DE LA MOYENNE ET DE L'ECART TYPE INTERLABORATOIRE ROBUSTE

I. Phosphate Lot 1

n°laboratoire	moyenne x_i	$ x_i - x^* $
t1 10	0,28	0,0068
t1 4	0,28	0,0038
to 3	0,29	0,0030
to 10	0,29	0,0030
to 2	0,29	0,0020
to 4	0,29	0,0020
to 6	0,29	0,0020
to 7	0,29	0,0020
t1 9	0,29	0,0008
to 1	0,29	0,0000
to 8	0,29	0,0000
to 9	0,29	0,0010
t1 2	0,29	0,0012
t1 6	0,29	0,0012
t1 8	0,29	0,0022
t1 1	0,29	0,0032
t1 3	0,29	0,0042
t1 5	0,29	0,0042
t1 7	0,29	0,0062
n	19	
moyenne (it 0) x^* = mediane médiante de $ x_i - x^* $	0,2880	0,0020
s^* = médiane des $ x - x^* * 1.483$		0,0030

Iteration	0	1	2	3	4	5	6
$\Delta = 1.5 \times s^*$		0,0044	0,0052	0,0053	0,0053	0,0053	0,0053
$x^* - \Delta$		0,2836	0,2826	0,2826	0,2825	0,2825	0,2825
$x^* + \Delta$		0,2924	0,2930	0,2932	0,2932	0,2932	0,2932
n°laboratoire							
t1 10	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28
t1 4	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28
to 3	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29
to 10	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29
to 2	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29
to 4	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29
to 6	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29
to 7	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29
t1 9	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29
to 1	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29
to 8	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29
to 9	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29
t1 2	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29
t1 6	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29
t1 8	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29
t1 1	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29
t1 3	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29
t1 5	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29
t1 7	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29
Moyenne x barre	0,2879	0,2878	0,2879	0,2879	0,2879	0,2879	0,2879
Ecart type s	0,0032	0,0031	0,0031	0,0031	0,0031	0,0031	0,0031
Moyenne robuste x^*	0,2880	0,2878	0,2879	0,2879	0,2879	0,2879	0,2879
Ecart type robuste s^*	0,0030	0,0035	0,0035	0,0035	0,0036	0,0036	0,0036

ANNEXE 4 : CALCUL DE LA MOYENNE ET DE L'ECART TYPE INTERLABORATOIRE ROBUSTE

J. Phosphate Lot 2

n°laboratoire	moyenne x_i	$ x_i - x^* $
to 5	1,219	0,0115
to 10	1,220	0,0105
t1 6	1,221	0,0095
to 3	1,222	0,0085
to 4	1,223	0,0075
to 8	1,223	0,0075
to 6	1,227	0,0035
to 9	1,227	0,0035
to 2	1,229	0,0015
t1 10	1,230	0,0005
t1 3	1,231	0,0005
to 7	1,234	0,0035
t1 5	1,234	0,0035
to 1	1,235	0,0045
t1 4	1,237	0,0065
t1 7	1,237	0,0065
t1 1	1,238	0,0075
t1 8	1,239	0,0085
t1 9	1,239	0,0085
t1 2	1,242	0,0115
n	20	
moyenne (it 0) x^* = mediane	1,2305	
mediane de $ x_i - x^* $		0,0070
s^* = médiane des $x_i - x^*$ * 1.483		0,0104

Iteration	0	1	2	3
$\Delta = 1.5 \times s^*$		0,016	0,012	0,012
$x^* - \Delta$		1,215	1,218	1,218
$x^* + \Delta$		1,246	1,243	1,243
n°laboratoire				
to 5	1,219	1,219	1,219	1,219
to 10	1,220	1,220	1,220	1,220
t1 6	1,221	1,221	1,221	1,221
to 3	1,222	1,222	1,222	1,222
to 4	1,223	1,223	1,223	1,223
to 8	1,223	1,223	1,223	1,223
to 6	1,227	1,227	1,227	1,227
to 9	1,227	1,227	1,227	1,227
to 2	1,229	1,229	1,229	1,229
t1 10	1,230	1,230	1,230	1,230
t1 3	1,231	1,231	1,231	1,231
to 7	1,234	1,234	1,234	1,234
t1 5	1,234	1,234	1,234	1,234
to 1	1,235	1,235	1,235	1,235
t1 4	1,237	1,237	1,237	1,237
t1 7	1,237	1,237	1,237	1,237
t1 1	1,238	1,238	1,238	1,238
t1 8	1,239	1,239	1,239	1,239
t1 9	1,239	1,239	1,239	1,239
t1 2	1,242	1,242	1,242	1,242
Moyenne x barre	1,2304	1,2304	1,2304	1,2304
Ecart type s	0,0073	0,0073	0,0073	0,0073
Moyenne robuste x^*	1,2305	1,2304	1,2304	1,2304
Ecart type robuste s^*	0,0104	0,0083	0,0083	0,0083

ANNEXE 4 : CALCUL DE LA MOYENNE ET DE L'ECART TYPE INTERLABORATOIRE ROBUSTE

K. Silicate Lot 1

n°laboratoire	moyenne x_i	$ x_i - x^* $
to 9	1,13	0,030
to 2	1,14	0,020
to 10	1,14	0,020
to 3	1,15	0,010
to 7	1,15	0,010
to 8	1,15	0,010
t1 3	1,15	0,010
to 1	1,16	0,000
to 4	1,16	0,000
to 6	1,16	0,000
t1 9	1,16	0,000
t1 10	1,16	0,000
to 5	1,17	0,010
t1 7	1,17	0,010
t1 8	1,17	0,010
t1 2	1,18	0,020
t1 6	1,19	0,030
t1 1	1,20	0,040
t1 4	1,20	0,040
t1 5	1,20	0,040
n	20	
moyenne (it 0) x^* = mediane médiante de $ x_i - x^* $	1,1600	0,0100
s^* = médiane des $ x_i - x^* * 1.483$		0,0148

Iteration	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\Delta = 1.5 \times s^*$		0,022	0,026	0,028	0,031	0,032	0,033	0,034	0,034	0,034
$x^* - \Delta$		1,138	1,136	1,134	1,133	1,132	1,131	1,131	1,130	1,130
$x^* + \Delta$		1,182	1,187	1,191	1,194	1,196	1,197	1,198	1,198	1,198
n°laboratoire										
to 9	1,13	1,14	1,14	1,13	1,13	1,13	1,13	1,13	1,13	1,13
to 2	1,14	1,14	1,14	1,14	1,14	1,14	1,14	1,14	1,14	1,14
to 10	1,14	1,14	1,14	1,14	1,14	1,14	1,14	1,14	1,14	1,14
to 3	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15
to 7	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15
to 8	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15
t1 3	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15
to 1	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16
to 4	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16
to 6	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16
t1 9	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16
t1 10	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16
to 5	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17
t1 7	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17
t1 8	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17
t1 2	1,18	1,18	1,18	1,18	1,18	1,18	1,18	1,18	1,18	1,18
t1 6	1,19	1,19	1,19	1,19	1,19	1,19	1,19	1,19	1,19	1,19
t1 1	1,20	1,18	1,19	1,19	1,19	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20
t1 4	1,20	1,18	1,19	1,19	1,19	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20
t1 5	1,20	1,18	1,19	1,19	1,19	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20
Moyenne x barre	1,165	1,162	1,163	1,163	1,164	1,164	1,164	1,164	1,164	1,164
Ecart type s	0,021	0,015	0,017	0,018	0,019	0,019	0,020	0,020	0,020	0,020
Moyenne robuste x^*	1,160	1,162	1,163	1,163	1,164	1,164	1,164	1,164	1,164	1,164
Ecart type robuste s^*	0,015	0,017	0,019	0,020	0,021	0,022	0,022	0,023	0,023	0,023

ANNEXE 4 : CALCUL DE LA MOYENNE ET DE L'ECART TYPE INTERLABORATOIRE ROBUSTE

L. Silicate Lot 2

n°laboratoire	moyenne x_i	$ x_i - x^* $
t1 4	24,20	0,140
t1 2	24,24	0,100
t1 5	24,24	0,100
t1 9	24,26	0,080
to 5	24,28	0,060
t1 3	24,28	0,060
t1 1	24,30	0,040
t1 10	24,31	0,030
to 4	24,32	0,020
t1 6	24,34	0,000
t1 7	24,34	0,000
t1 8	24,34	0,000
to 10	24,35	0,010
to 3	24,36	0,020
to 9	24,36	0,020
to 2	24,37	0,030
to 8	24,37	0,030
to 1	24,40	0,060
to 7	24,40	0,060
to 6	24,41	0,070
n	20	
moyenne (it 0) x^* = mediane médiante de $ x_i - x^* $	24,340	0,035
s^* = médiane des $ x_i - x^* * 1.483$		0,052

Iteration	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$\Delta = 1.5 \times s^*$		0,078	0,085	0,091	0,096	0,098	0,099	0,100	0,101
$x^* - \Delta$		24,262	24,244	24,235	24,229	24,226	24,224	24,223	24,222
$x^* + \Delta$		24,418	24,413	24,418	24,420	24,422	24,423	24,423	24,424
n°laboratoire									
t1 4	24,20	24,26	24,24	24,23	24,23	24,23	24,22	24,22	24,22
t1 2	24,24	24,26	24,24	24,23	24,23	24,23	24,22	24,22	24,22
t1 5	24,24	24,26	24,24	24,23	24,23	24,23	24,22	24,22	24,22
t1 9	24,26	24,26	24,26	24,26	24,26	24,26	24,26	24,26	24,26
to 5	24,28	24,28	24,28	24,28	24,28	24,28	24,28	24,28	24,28
t1 3	24,28	24,28	24,28	24,28	24,28	24,28	24,28	24,28	24,28
t1 1	24,30	24,30	24,30	24,30	24,30	24,30	24,30	24,30	24,30
t1 10	24,31	24,31	24,31	24,31	24,31	24,31	24,31	24,31	24,31
to 4	24,32	24,32	24,32	24,32	24,32	24,32	24,32	24,32	24,32
t1 6	24,34	24,34	24,34	24,34	24,34	24,34	24,34	24,34	24,34
t1 7	24,34	24,34	24,34	24,34	24,34	24,34	24,34	24,34	24,34
t1 8	24,34	24,34	24,34	24,34	24,34	24,34	24,34	24,34	24,34
to 10	24,35	24,35	24,35	24,35	24,35	24,35	24,35	24,35	24,35
to 3	24,36	24,36	24,36	24,36	24,36	24,36	24,36	24,36	24,36
to 9	24,36	24,36	24,36	24,36	24,36	24,36	24,36	24,36	24,36
to 2	24,37	24,37	24,37	24,37	24,37	24,37	24,37	24,37	24,37
to 8	24,37	24,37	24,37	24,37	24,37	24,37	24,37	24,37	24,37
to 1	24,40	24,40	24,40	24,40	24,40	24,40	24,40	24,40	24,40
to 7	24,40	24,40	24,40	24,40	24,40	24,40	24,40	24,40	24,40
to 6	24,41	24,41	24,41	24,41	24,41	24,41	24,41	24,41	24,41
Moyenne x barre	24,324	24,329	24,326	24,325	24,324	24,323	24,323	24,323	24,323
Ecart type s	0,059	0,050	0,054	0,056	0,058	0,058	0,059	0,059	0,059
Moyenne robuste x^*	24,340	24,329	24,326	24,325	24,324	24,323	24,323	24,323	24,323
Ecart type robuste s^*	0,052	0,056	0,061	0,064	0,065	0,066	0,067	0,067	0,067

ANNEXE 5 : CALCUL DU SCORE Z

A. Ammonium

n°laboratoire	Lot 1					Lot 2				
	x_i	moyenne robuste \bar{X}	biais ($x_i - \bar{X}$)	écart type σ	score z	x_i	moyenne robuste \bar{X}	biais ($x_i - \bar{X}$)	écart type σ	score z
1	0,63	0,70	0,07	0,15	-0,45	4,43	4,51	0,08	0,23	-0,34
2	0,72	0,70	0,02	0,15	0,15	4,81	4,51	0,30	0,23	1,35
3	0,67	0,70	0,03	0,15	-0,19	4,48	4,51	0,03	0,23	-0,12
4	0,68	0,70	0,02	0,15	-0,14	4,48	4,51	0,03	0,23	-0,13
5	0,21	0,70	0,49	0,15	-3,25	3,37	4,51	1,14	0,23	-5,04
6	0,58	0,70	0,12	0,15	-0,79	4,08	4,51	0,43	0,23	-1,89
7	0,51	0,70	0,19	0,15	-1,25	4,26	4,51	0,25	0,23	-1,10
8	0,59	0,70	0,11	0,15	-0,72	4,48	4,51	0,03	0,23	-0,12
9										
10	0,58	0,70	0,12	0,15	-0,79	3,72	4,51	0,79	0,23	-3,49
11	0,79	0,70	0,09	0,15	0,61	4,29	4,51	0,22	0,23	-0,96
12	0,58	0,70	0,12	0,15	-0,79	3,73	4,51	0,78	0,23	-3,45
13	0,22	0,70	0,48	0,15	-3,19	1,32	4,51	3,19	0,23	-14,14
14	0,14	0,70	0,56	0,15	-3,72	3,07	4,51	1,44	0,23	-6,38
15	0,31	0,70	0,39	0,15	-2,59	4,02	4,51	0,49	0,23	-2,16
16	0,70	0,70	0,00	0,15	0,01	4,46	4,51	0,05	0,23	-0,21
17	0,59	0,70	0,11	0,15	-0,72	4,43	4,51	0,08	0,23	-0,34
18	0,79	0,70	0,09	0,15	0,61	4,64	4,51	0,13	0,23	0,59
19	0,57	0,70	0,13	0,15	-0,85	3,93	4,51	0,58	0,23	-2,56
20	0,72	0,70	0,02	0,15	0,14	4,54	4,51	0,03	0,23	0,13
21	0,72	0,70	0,02	0,15	0,15	4,47	4,51	0,04	0,23	-0,16
22	0,46	0,70	0,24	0,15	-1,59	2,92	4,51	1,59	0,23	-7,04
23										
24										

B. Nitrate

n°laboratoire	Lot 1					Lot 2				
	x_i	moyenne robuste \bar{X}	biais ($x_i - \bar{X}$)	écart type σ	score z	x_i	moyenne robuste \bar{X}	biais ($x_i - \bar{X}$)	écart type σ	score z
1										
2	2,9	3,1	0,2	0,2	-1,0	17,3	18,4	1,1	0,6	-2,0
3	3,0	3,1	0,1	0,2	-0,5	18,4	18,4	0,0	0,6	0,0
4	3,1	3,1	0,0	0,2	0,1	18,5	18,4	0,0	0,6	0,1
5	2,9	3,1	0,2	0,2	-1,0	17,4	18,4	1,0	0,6	-1,9
6	3,0	3,1	0,1	0,2	-0,5	18,5	18,4	0,1	0,6	0,1
7										
8	3,1	3,1	0,0	0,2	0,0	18,3	18,4	0,1	0,6	-0,2
9	3,1	3,1	0,0	0,2	0,0	18,2	18,4	0,2	0,6	-0,4
10	2,8	3,1	0,3	0,2	-1,5	17,6	18,4	0,8	0,6	-1,5
11	2,6	3,1	0,5	0,2	-2,5	16,9	18,4	1,5	0,6	-2,8
12	3,1	3,1	0,0	0,2	0,0	19,4	18,4	1,0	0,6	1,8
13	2,1	3,1	1,0	0,2	-5,0	15,6	18,4	2,8	0,6	-5,1
14	2,8	3,1	0,3	0,2	-1,5	17,4	18,4	1,0	0,6	-1,9
15	3,3	3,1	0,2	0,2	1,0	17,8	18,4	0,6	0,6	-1,1
16	2,8	3,1	0,3	0,2	-1,5	19,3	18,4	0,9	0,6	1,6
17	3,0	3,1	0,1	0,2	-0,5	18,6	18,4	0,2	0,6	0,3
18	3,1	3,1	0,0	0,2	0,0	18,1	18,4	0,3	0,6	-0,6
19	3,2	3,1	0,1	0,2	0,5	14,9	18,4	3,5	0,6	-6,4
20	3,1	3,1	0,0	0,2	-0,1	18,4	18,4	0,0	0,6	0,0
21	3,2	3,1	0,1	0,2	0,5	18,4	18,4	0,0	0,6	0,0
22	3,3	3,1	0,2	0,2	1,0	19,2	18,4	0,8	0,6	1,4
23	4,1	3,1	1,0	0,2	5,0	19,1	18,4	0,7	0,6	1,2
24	2,5	3,1	0,6	0,2	-2,9	18,8	18,4	0,4	0,6	0,6

ANNEXE 5 : CALCUL DU SCORE Z

C. Nitrite

n°laboratoire	Lot 1					Lot 2				
	x_i	moyenne robuste X^*	biais ($x_i - X^*$)	écart type σ	score z	x_i	moyenne robuste X^*	biais ($x_i - X^*$)	écart type σ	score z
1										
2	0,30	0,37	0,07	0,05	-1,46	1,15	1,22	0,07	0,06	-1,08
3	0,37	0,37	0,00	0,05	-0,06	1,22	1,22	0,00	0,06	0,07
4	0,37	0,37	0,00	0,05	0,01	1,22	1,22	0,00	0,06	0,01
5	0,33	0,37	0,04	0,05	-0,86	1,09	1,22	0,13	0,06	-2,07
6	0,31	0,37	0,06	0,05	-1,26	1,16	1,22	0,06	0,06	-0,92
7										
8	0,36	0,37	0,01	0,05	-0,26	1,20	1,22	0,02	0,06	-0,26
9	0,34	0,37	0,03	0,05	-0,66	1,14	1,22	0,08	0,06	-1,25
10	0,36	0,37	0,01	0,05	-0,26	1,21	1,22	0,01	0,06	-0,10
11	0,34	0,37	0,03	0,05	-0,66	1,22	1,22	0,00	0,06	0,07
12	0,32	0,37	0,05	0,05	-1,06	1,19	1,22	0,03	0,06	-0,43
13	0,31	0,37	0,06	0,05	-1,26	1,12	1,22	0,10	0,06	-1,58
14	0,33	0,37	0,04	0,05	-0,86	1,19	1,22	0,03	0,06	-0,43
15	0,24	0,37	0,13	0,05	-2,66	1,13	1,22	0,09	0,06	-1,41
16	0,37	0,37	0,00	0,05	-0,06	1,22	1,22	0,00	0,06	0,07
17	0,37	0,37	0,00	0,05	-0,06	1,22	1,22	0,00	0,06	0,07
18	0,36	0,37	0,01	0,05	-0,26	1,20	1,22	0,02	0,06	-0,26
19	0,38	0,37	0,01	0,05	0,14	1,24	1,22	0,02	0,06	0,40
20	0,37	0,37	0,00	0,05	0,00	1,22	1,22	0,00	0,06	-0,01
21	0,37	0,37	0,00	0,05	-0,06	1,20	1,22	0,02	0,06	-0,26
22	0,34	0,37	0,03	0,05	-0,66	1,20	1,22	0,02	0,06	-0,26
23	0,37	0,37	0,00	0,05	-0,06	1,21	1,22	0,01	0,06	-0,10
24	0,40	0,37	0,03	0,05	0,54	1,25	1,22	0,03	0,06	0,56

D. Nitrate + Nitrite

n°laboratoire	Lot 1					Lot 2				
	x_i	moyenne robuste X^*	biais ($x_i - X^*$)	écart type σ	score z	x_i	moyenne robuste X^*	biais ($x_i - X^*$)	écart type σ	score z
1										
2	3,2	3,5	0,3	0,2	-1,4	18,5	19,6	1,2	0,6	-2,0
3	3,4	3,5	0,1	0,2	-0,5	19,6	19,6	0,0	0,6	0,0
4	3,5	3,5	0,0	0,2	0,1	19,7	19,6	0,0	0,6	0,0
5	3,2	3,5	0,2	0,2	-1,2	18,5	19,6	1,2	0,6	-2,0
6	3,3	3,5	0,2	0,2	-0,8	19,7	19,6	0,0	0,6	0,0
7	3,5	3,5	0,0	0,2	0,1	20,0	19,6	0,4	0,6	0,6
8	3,5	3,5	0,0	0,2	-0,1	19,5	19,6	0,1	0,6	-0,2
9	3,4	3,5	0,0	0,2	-0,2	19,3	19,6	0,3	0,6	-0,5
10	3,2	3,5	0,3	0,2	-1,6	18,8	19,6	0,8	0,6	-1,4
11	2,9	3,5	0,5	0,2	-2,7	18,1	19,6	1,5	0,6	-2,6
12	3,4	3,5	0,1	0,2	-0,3	20,6	19,6	0,9	0,6	1,6
13	2,4	3,5	1,1	0,2	-5,3	16,7	19,6	2,9	0,6	-5,0
14	3,1	3,5	0,3	0,2	-1,7	18,6	19,6	1,1	0,6	-1,8
15	3,5	3,5	0,1	0,2	0,3	18,9	19,6	0,7	0,6	-1,2
16	3,2	3,5	0,3	0,2	-1,5	20,5	19,6	0,9	0,6	1,5
17	3,4	3,5	0,1	0,2	-0,5	19,8	19,6	0,2	0,6	0,3
18	3,5	3,5	0,0	0,2	-0,1	19,3	19,6	0,3	0,6	-0,6
19	3,6	3,5	0,1	0,2	0,5	16,1	19,6	3,5	0,6	-5,9
20	3,5	3,5	0,0	0,2	-0,1	19,6	19,6	0,0	0,6	-0,1
21	3,6	3,5	0,1	0,2	0,5	19,6	19,6	0,0	0,6	-0,1
22	3,6	3,5	0,2	0,2	0,8	20,4	19,6	0,8	0,6	1,3
23	4,5	3,5	1,0	0,2	5,0	20,3	19,6	0,7	0,6	1,1
24	2,9	3,5	0,5	0,2	-2,7	20,0	19,6	0,4	0,6	0,7

ANNEXE 5 : CALCUL DU SCORE Z

E. Phosphate

n°laboratoire	Lot 1					Lot 2				
	x_i	moyenne robuste X^*	biais ($x_i - X^*$)	écart type σ	score z	x_i	moyenne robuste X^*	biais ($x_i - X^*$)	écart type σ	score z
1	0,28	0,29	0,01	0,025	-0,32	1,22	1,23	0,01	0,06	-0,17
2	0,38	0,29	0,09	0,025	3,68	1,28	1,23	0,05	0,06	0,81
3	0,28	0,29	0,01	0,025	-0,32	1,24	1,23	0,01	0,06	0,16
4	0,29	0,29	0,00	0,025	-0,11	1,23	1,23	0,00	0,06	-0,07
5	0,01	0,29	0,28	0,025	-11,12	0,94	1,23	0,29	0,06	-4,72
6	0,32	0,29	0,03	0,025	1,28	1,31	1,23	0,08	0,06	1,29
7	0,29	0,29	0,00	0,025	0,08	1,26	1,23	0,03	0,06	0,48
8	0,31	0,29	0,02	0,025	0,88	1,25	1,23	0,02	0,06	0,32
9	0,27	0,29	0,02	0,025	-0,72	1,24	1,23	0,01	0,06	0,16
10	0,29	0,29	0,00	0,025	0,08	1,23	1,23	0,00	0,06	-0,01
11	0,25	0,29	0,04	0,025	-1,52	1,27	1,23	0,04	0,06	0,64
12	0,30	0,29	0,01	0,025	0,48	1,16	1,23	0,07	0,06	-1,14
13	0,34	0,29	0,05	0,025	2,08	1,50	1,23	0,27	0,06	4,38
14	0,31	0,29	0,02	0,025	0,88	1,19	1,23	0,04	0,06	-0,66
15	0,28	0,29	0,01	0,025	-0,32	0,47	1,23	0,76	0,06	-12,36
16	0,29	0,29	0,00	0,025	0,08	1,31	1,23	0,08	0,06	1,29
17	0,29	0,29	0,00	0,025	0,08	1,23	1,23	0,00	0,06	-0,01
18	0,27	0,29	0,02	0,025	-0,72	1,23	1,23	0,00	0,06	-0,01
19	0,28	0,29	0,01	0,025	-0,32	1,23	1,23	0,00	0,06	-0,01
20	0,29	0,29	0,00	0,025	0,05	1,23	1,23	0,00	0,06	0,07
21	0,30	0,29	0,01	0,025	0,48	1,28	1,23	0,05	0,06	0,81
22	0,27	0,29	0,02	0,025	-0,72	1,33	1,23	0,10	0,06	1,62
23	0,15	0,29	0,14	0,025	-5,52	0,95	1,23	0,28	0,06	-4,56
24	0,35	0,29	0,06	0,025	2,48	1,71	1,23	0,48	0,06	7,80

F. Silicate

n°laboratoire	Lot 1					Lot 2				
	x_i	moyenne robuste X^*	biais ($x_i - X^*$)	écart type σ	score z	x_i	moyenne robuste X^*	biais ($x_i - X^*$)	écart type σ	score z
1										
2	1,2	1,2	0,0	0,2	0,2	22,6	24,3	1,7	0,7	-2,4
3	1,2	1,2	0,0	0,2	0,2	24,8	24,3	0,5	0,7	0,7
4	1,2	1,2	0,0	0,2	-0,1	24,4	24,3	0,0	0,7	0,1
5	0,2	1,2	1,0	0,2	-4,8	23,1	24,3	1,2	0,7	-1,7
6										
7	1,2	1,2	0,0	0,2	0,2	24,7	24,3	0,4	0,7	0,5
8	1,2	1,2	0,0	0,2	0,2	24,3	24,3	0,0	0,7	0,0
9	0,9	1,2	0,3	0,2	-1,3	23,5	24,3	0,8	0,7	-1,1
10	0,8	1,2	0,4	0,2	-1,8	23,4	24,3	0,9	0,7	-1,3
11	1,2	1,2	0,0	0,2	0,2	22,6	24,3	1,7	0,7	-2,4
12	1,0	1,2	0,2	0,2	-0,8	24,5	24,3	0,2	0,7	0,2
13										
14	1,5	1,2	0,3	0,2	1,7	31,7	24,3	7,4	0,7	10,1
15	1,6	1,2	0,4	0,2	2,2	31,0	24,3	6,7	0,7	9,2
16	1,2	1,2	0,0	0,2	0,2	24,7	24,3	0,4	0,7	0,5
17	1,3	1,2	0,1	0,2	0,7	23,9	24,3	0,4	0,7	-0,6
18	1,1	1,2	0,1	0,2	-0,3	23,9	24,3	0,4	0,7	-0,6
19	1,1	1,2	0,1	0,2	-0,3	23,8	24,3	0,5	0,7	-0,7
20	1,2	1,2	0,0	0,2	0,1	24,3	24,3	0,0	0,7	-0,1
21	1,3	1,2	0,1	0,2	0,7	22,8	24,3	1,5	0,7	-2,1
22	1,4	1,2	0,2	0,2	1,2	23,8	24,3	0,5	0,7	-0,7
23	0,6	1,2	0,6	0,2	-2,8	15,9	24,3	8,4	0,7	-11,5
24	1,2	1,2	0,0	0,2	0,0	25,0	24,3	0,7	0,7	0,9

ANNEXE 6 : COMPARAISON DE LA VALEUR ASSIGNEE ET DE LA MOYENNE ROBUSTE DES PARTICIPANTS

Conformément à la norme ISO 13528, une comparaison entre la valeur assignée X déterminée par rapport à une valeur de référence et la moyenne robuste x^* déduite des résultats des participants est présentée dans le tableau ci-dessous. La différence $x^* - X$ est inférieure à deux fois son incertitude pour l'ensemble des échantillons.

		p (nbre labos participants)	Moyenne assignée X	Moyenne robuste x^* participants	Ecart type assigné σ	Ecart type robuste s^* participants	Incertitude type u_x participants	Incertitude type de la différence ($x^* - X$)	Incertitude type de la différence multipliée par 2	Différence ($x^* - X$)
Lot n°1	Ammonium $\mu\text{mol/L}$	21	0,6978	0,5770	0,150	0,178	0,0477	0,07	0,13	0,12
	Nitrate	22	3,107	3,0103	0,200	0,209	0,0575	0,08	0,16	0,10
	Nitrite	22	0,3731	0,3514	0,050	0,029	0,0078	0,01	0,02	0,02
	Nitrate+Nitrite	23	3,479	3,3632	0,200	0,202	0,0543	0,08	0,15	0,12
	Phosphate	24	0,2879	0,2909	0,025	0,020	0,0055	0,01	0,01	0,00
	Silicate	21	1,164	1,1743	0,200	0,188	0,0517	0,07	0,14	0,01
Lot n°2	Ammonium	21	4,5068	4,1827	0,224	0,475	0,1306	0,18	0,36	0,32
	Nitrate	22	18,423	18,2876	0,923	0,774	0,2129	0,29	0,59	0,14
	Nitrite	22	1,2159	1,1930	0,061	0,041	0,0411	0,04	0,08	0,02
	Nitrate+Nitrite	23	19,645	19,5030	0,224	0,787	0,2111	0,29	0,58	0,14
	Phosphate	24	1,2304	1,2443	0,061	0,036	0,0104	0,01	0,03	0,01
	Silicate	21	24,323	23,8921	1,218	0,864	0,2504	0,34	0,68	0,43

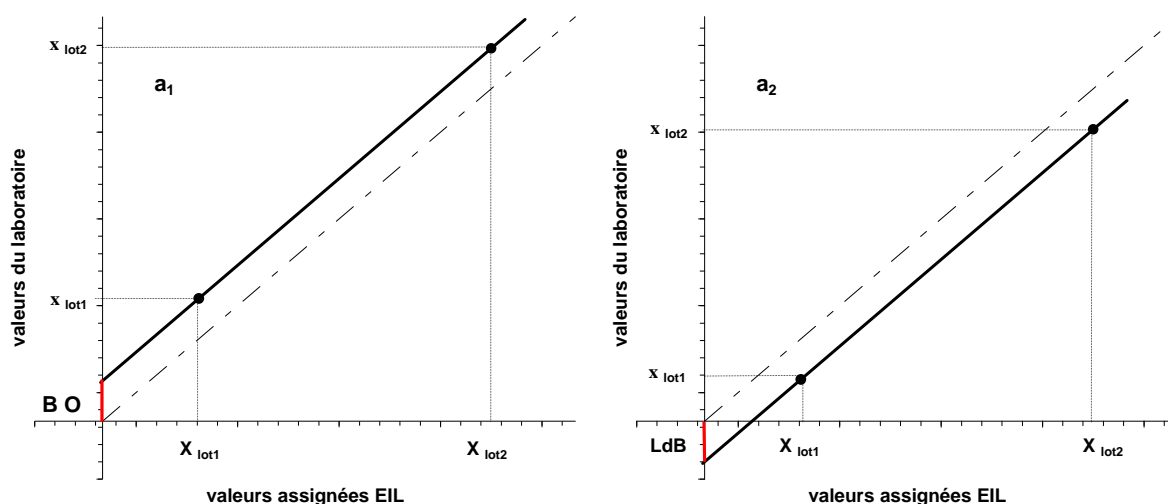
- Les moyennes robustes et écart-types robustes déduites des valeurs des participants sont calculées à l'aide de l'algorithme A de la norme NF ISO 13528. Les détails de ces calculs ne sont pas présentés dans ce rapport mais peuvent être communiqués sur simple demande.

- incertitude type u_x de la moyenne des participants $u_x = 1,23 \times s^* / (p)^{1/2}$

- incertitude type de la différence ($x^* - X$) = $\sqrt{\frac{(1,23s^*)^2}{p} + u_x^2}$

ANNEXE 7 : TECHNIQUE DE RECHERCHE D'ERREURS

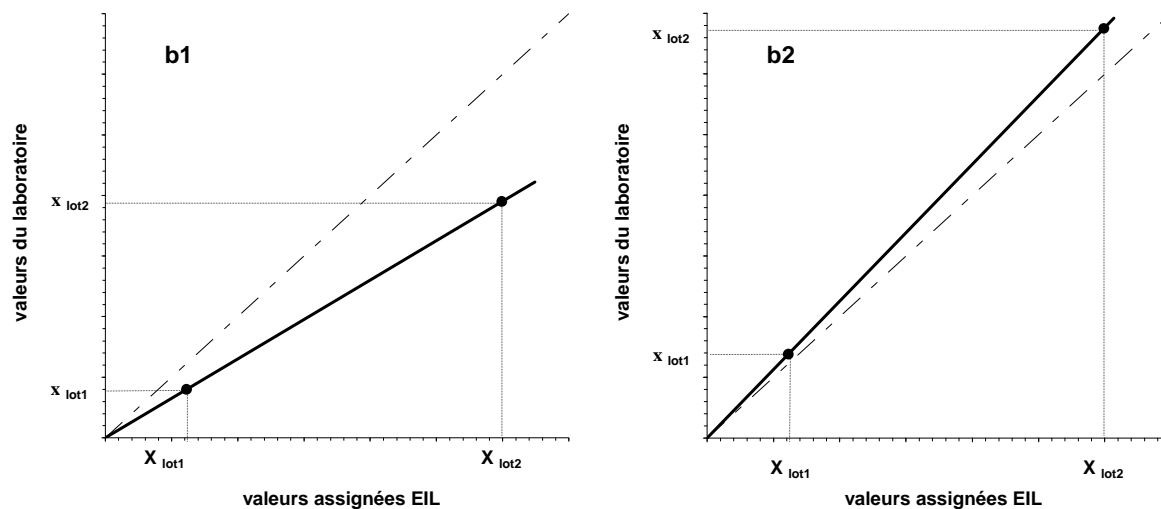
Une simple représentation des valeurs assignées de l'EIL et des valeurs obtenues par le laboratoire par rapport à une droite théorique 1 :1 permet de mettre en évidence certaines erreurs analytiques. En effet, après avoir mis en forme les données (valeurs assignées des deux lots en abscisse et valeurs obtenues par le laboratoire en ordonnée), l'allure de la droite « données » par rapport à la droite théorique 1 :1 permet de mettre en évidence trois types d'erreurs : (a) écart à l'origine, (b) erreur de pente d'étalonnage, (c) cumul de l'écart à l'origine et de l'erreur de pente d'étalonnage.



(a_1) Un écart à l'origine positif peut être observé si le blanc optique n'a pas été déduit de l'échantillon.

(a_2) Si l'écart à l'origine est négatif, l'erreur peut être due à une pollution de l'eau ultrapure servant à effectuer la ligne de base en flux segmenté ou alors à l'oubli du retrait du blanc d'étalonnage.

Les écarts à l'origine peuvent également être observés lorsque la droite d'étalonnage a été effectuée à l'aide d'étalons de concentration très élevée par rapport à celle des échantillons (effet de dilution).



(b₁) et (b₂) L'erreur de pente peut apparaître :

- lorsque la concentration de la solution mère est fautive (si la concentration « réelle » est supérieure à la concentration théorique, la pente est trop basse ; au contraire, si la concentration « réelle » est inférieure à la concentration théorique, la pente est trop haute) ,
- lorsque les étalons ou les réactifs sont dégradés (date limite d'utilisation dépassée, dégradation à la lumière ou la chaleur),
- lorsque la dérive de sensibilité n'est pas prise en compte,
- lorsque le détecteur est saturé lors du passage des étalons ayant les concentrations les plus élevées.

(c) L'observation simultanée d'un écart à l'origine et d'une erreur de pente peut être provoquée par l'ensemble des phénomènes cités en (a) et (b).