

**INTERLAB\* - CHAINE D'ANALYSES DE COMPARAISON DE RESULTATS  
DOSAGE DU 2,4,6-TCA RELARGABLE PAR SPME-GC**

**Jean-Michel RIBOULET, Luiz A. R. ALVES**  
**CEVAQOE – Laboratório, Investigação e Desenvolvimento, Lda.**  
**Rua dos Eucaliptos n° 9 ♦ 4535-311 Paços de Brandão ♦ Portugal**  
**Tel.: (351) 22 745 56 91 / 94 80 ♦ Fax: (351) 22 746 00 14**  
**E-mail: cevaqoe@netvisao.pt ♦ interlab@netvisao.pt**

*\* INTERLAB est une marque du Laboratoire CEVAQOE au Portugal.*

## **Résumé**

*Dans le but de valider le dosage du 2,4,6-trichloroanisole (2,4,6-TCA) relargable par SPME-GC dans des échantillons de macérats de bouchons de liège, le service INTERLAB de CEVAQOE a mis en place une chaîne de comparaison de résultats interlaboratoires pour la détermination de ce paramètre. La participation à cette chaîne permet à chaque laboratoire participant d'effectuer un contrôle qualité externe et d'augmenter ainsi la fiabilité de ses résultats.*

*Cette étude décrit la mise en place et présente les résultats des essais de comparaison du dosage du 2,4,6-TCA par SPME-GC développés par le service INTERLAB du Laboratoire CEVAQOE au Portugal. À la fin de la première série d'essais dont les résultats sont ici présentés, le nombre de laboratoires adhérents était de 17. Aujourd'hui ce nombre est de 22 laboratoires répartis dans 7 pays (Portugal, Espagne, France, Italie, Allemagne, Chili et Afrique du Sud).*

*Les résultats obtenus montrent que, dans la majorité des cas, la décision concernant les lots de bouchons aurait été la même.*

**Mots clefs :** *Essais interlaboratoires ; Interlab ; 2,4,6-TCA (2,4,6-trichloroanisole) ; SPME (micro extraction en phase solide) ; bouchons en liège.*

## **Abstract**

*In order to validate dosage of 2,4,6-trichloroanisole (2,4,6-TCA) releasable through SPME-GC in samples of cork stopper macerate, the CEVAQOE INTERLAB department has set up a system of chain analysis to compare results from different laboratories. Each laboratory participating in the chain benefits from external quality control and can therefore improve the reliability of its results.*

*This study describes the set-up and gives the results of dosage comparison trials for 2,4,6-TCA through SPME-GC developed by the INTERLAB department of the CEVAQOE Laboratory in Portugal. At the end of the first series of trials, the results of which are presented below, the number of laboratories participating was 17. Today the number has increased to 22 in 7 countries (Portugal, Spain, France, Italy, Germany, Chile and South Africa).*

*The results obtained show that, in most cases, the decision concerning the batches of corks would have been the same.*

**Key words:** *Interlaboratory trials ; Interlab ; 2,4,6-TCA (2,4,6-trichloroanisole) ; SPME (solid phase microextraction) ; cork stoppers.*

## **Introduction**

Le bouchon de liège accompagne l'évolution harmonieuse du vin et est indiscutablement lié à la conservation du vin et à la préservation de sa qualité (Riboulet et Alegoet, 1986). Cependant, les «goûts moisi» sont en passe de devenir une des principales «non qualités» rencontrés dans les vins. Les composés responsables de ces altérations sont des molécules de la famille des chloroanisoles et en particulier le 2,4,6-trichloroanisole (2,4,6-TCA), qui est un des plus odorants (Riboulet, 1996), (Riboulet et Urreizti, 2000), (Riboulet, Alves et Urreizti, 2002)(a).

L'analyse du 2,4,6-TCA relargable du bouchon vers le vin constitue pour les bouchonniers un outil de contrôle rapide et fiable des lots avant expédition ou des bouchons importés. De même, pour les viticulteurs et pour les caves, l'analyse des bouchons avant embouteillage permet d'anticiper en amont le risque de goût de moisi lié aux bouchons (Riboulet, Alves et Urreizti, 2002)(b).

Ainsi, l'analyse du 2,4,6-TCA relargable est aujourd'hui indispensable dans le contrôle qualité des bouchons de liège.

Les techniques de micro extraction en phase solide (SPME) et chromatographie en phase gazeuse (GC) sont les techniques préconisées pour la détermination de ce paramètre et sont d'ailleurs à la base de l'élaboration de la méthode en cours de normalisation (Riboulet, Alves et Urreizti, 2003). Ces méthodes (ISO/DIS 20752, UNE 56930 et AFNOR/B57A N 075) sont en rapport avec la fonctionnalité des bouchons et permet d'évaluer d'une façon rapide et fiable si un pourcentage inacceptable d'individus d'un lot de bouchons de liège peut présenter un risque de production d'un désordre de type moisi dans les vins.

Des laboratoires de la filière vin et d'autres des industries du liège effectuent le dosage du 2,4,6-TCA en routine (Riboulet et Alves, 2003). Le dosage de ce composé s'avère d'une extrême importance, car en général, la valeur obtenue conditionne l'acceptation ou le rejet du lot de bouchons contrôlé. Ainsi, l'exactitude des résultats obtenus revêt une grande importance et une validation des résultats des laboratoires est recommandée (Riboulet, 2001).

Malgré les contrôles qualité internes effectués par les laboratoires (étalons de contrôle, blancs, ...) il est nécessaire soit de conduire une validation plus complète des résultats, soit de procéder à une validation externe des résultats. Un des moyens de compléter cette validation est la participation à des essais de comparaison de résultats avec d'autres laboratoires (Riboulet et Alves, 2003).

C'est pourquoi le service INTERLAB du Laboratoire CEVAQOE a lancé la comparaison de résultats entre des laboratoires intéressés par le dosage du 2,4,6-TCA par SPME-GC.

L'ensemble du secteur lié directement ou indirectement au vin et aux bouchons de liège, a largement manifesté son intérêt à cette initiative nécessaire.

### **Essais interlaboratoires**

Un essai de comparaison interlaboratoires consiste à mettre en place des comparaisons de résultats entre plusieurs laboratoires. Ces essais contribuent à l'évaluation du fonctionnement des laboratoires, mais sont aussi une excellente forme de contrôle qualité pour établir la validation des essais réalisés.

La fiabilité des résultats de chaque laboratoire dépend de la méthode utilisée, du rythme des analyses, du nombre et de la fréquence des contrôles analytiques réalisés, ainsi que du plan d'analyses interlaboratoires pratiqué.

Pour une validation des résultats des laboratoires, la réalisation d'analyses en comparaison avec d'autres laboratoires est recommandée.

### **Objectifs de la participation à un tel programme de comparaison**

L'utilisation de matériaux de référence (MR) ou de matériaux de référence certifiés (MRC), est un outil à la disposition des laboratoires pour démontrer la fiabilité de leurs mesures.

L'évaluation de l'exactitude des méthodes de dosage du 2,4,6-TCA est difficile du fait de l'inexistence de matériels de référence certifiés (MRC) pour cette molécule. Dans ce cas, il n'est pas possible de valider les conditions de fonctionnement du laboratoire en confrontant les valeurs obtenues avec des valeurs conventionnellement vraies.

Pour pallier à l'inexistence de matériaux de référence, INTERLAB, a mis en place des essais de comparaison interlaboratoires pour quantifier le 2,4,6-TCA dans des échantillons de macérats de bouchons de liège en solution hydroalcoolique.

Ainsi, la réalisation de cet essai interlaboratoires avec des échantillons identiques permet d'obtenir une concordance entre les valeurs obtenues par différents laboratoires et des valeurs de consensus, et ce avec la plus grande exactitude possible, de manière à améliorer la qualité des résultats émis par les laboratoires participants.

L'objectif principal de ces analyses collaboratives est de permettre à tous les laboratoires participants qui effectuent le dosage du 2,4,6-TCA relargable par SPME-GC de réaliser un contrôle qualité externe de leurs résultats.

### **Méthode d'analyse**

La méthode utilisée pour la réalisation des analyses consiste à doser le 2,4,6-TCA dans des macérats de bouchons de liège en employant la technique SPME (micro extraction en phase solide) couplée à la chromatographie en phase gazeuse (GC). La détection de ce composé est effectuée par les détecteurs de masse (MS) ou de capture d'électrons (ECD).

### **Laboratoires participants**

L'information sur la chaîne d'analyse a été diffusée au niveau mondial aux Laboratoires publics, privés ou d'entreprises qui effectuent ce type d'analyse. Le premier envoi a été fait en Septembre 2003.

Peuvent participer à ces essais, toutes les entités qui le désirent dans la mesure où elles disposent du matériel et des compétences techniques pour effectuer cette analyse en routine.

Aujourd'hui, la chaîne d'analyses INTERLAB pour le dosage du 2,4,6-TCA compte 22 laboratoires de 7 pays (Portugal, Espagne, France, Italie, Allemagne, Chili et Afrique du Sud).

## **Déroulement des essais**

### ***Description du programme***

Cet essai comprend une distribution périodique de deux échantillons cinq fois par an, avec un intervalle d'échantillonnage de deux mois.

### ***Échantillons***

Pour ces analyses interlaboratoires, les solutions homogènes de macérat sont distribuées dans des vials en verre de 50 mL sans espace de tête obturés avec une capsule non susceptible de fixer le composé dosé. Les macérats sont accompagnés de la solution de macération d'origine.

Le laboratoire organisateur assure la distribution simultanée des échantillons aux différents laboratoires participants dans un conditionnement approprié.

Aujourd'hui, il est préparé un échantillon habituel (macérat de bouchons) ainsi qu'un échantillon étalon préparé au laboratoire avec une concentration connue en 2,4,6-TCA.

### ***Essais***

Pour la réalisation des essais, chaque laboratoire suit sa procédure habituelle de dosage et notamment ce qui concerne le nombre de répétitions, les opérateurs et l'équipement utilisé.

### ***Traitement statistique***

Après réception de tous les résultats, un traitement statistique est effectué avec les calculs suivants :

- Nombre de valeurs reçus ;
- Nombre de valeurs considérées pour effectuer les calculs ;
- Indication des valeurs minimum, maximum, moyenne et écart-type des résultats des participants ;
- Calcul du Z-Score pour déterminer quels sont les laboratoires qui ont obtenus des résultats satisfaisants, ceux avec des résultats insatisfaisants et les laboratoires qui ont produit une erreur grave.

(ISO/IEC Guide 43-1, 1997), (ISO/IEC Guide 43-2, 1997), (ISO 5725-2, 1994), (ISO 5725-5, 1998), (ISO 8466-1, 1990), (Guia Relacre 7, 1996), (Guia Relacre 3, 1996), (Miller, Miller, 2000).

### ***Élimination des valeurs aberrantes***

La compilation et le traitement des données de tous les laboratoires permettent d'éliminer les valeurs aberrantes. Il est utilisé en général pour cette analyse le test de Grubbs, en calculant la statistique de Grubbs.

Soit une ensemble de données  $x_i$  pour  $i = 1, 2, \dots, p$ , rangées en ordre croissant. Pour déterminer si la plus grande observation (observation  $p$ ) ou la plus petite observation (observation 1) sont des valeurs aberrantes les statistiques de Grubbs,  $G_p$  ou  $G_1$ , sont calculées.

Pour tester si les deux plus grandes ou les deux plus petites observations peuvent être des valeurs aberrantes, les statistiques du test de Grubbs,  $G$ , sont également calculées.

Les valeurs statistiques obtenues sont ensuite comparées avec la valeur critique de ce test pour décider de l'élimination ou pas des valeurs en cause.

#### *Calcul de la valeur moyenne des résultats et de l'écart-type*

A partir des données résultantes, la valeur moyenne et l'écart type des résultats sont calculés.

#### *Calcul du Z-Score*

Pour déterminer quels sont les laboratoires avec des résultats satisfaisants, les laboratoires avec des résultats insatisfaisants et les laboratoires avec une erreur grave, la valeur indicative de la performance de chaque laboratoire (Z-score) est calculée de la façon suivante :

$$Z = \frac{|X_{Lab} - X_V|}{U}$$

où :

$X_{Lab}$  - Valeur obtenue par le Laboratoire participant ;

$X_V$  - Valeur de Référence. Dans ce cas la moyenne des laboratoires après élimination des valeurs aberrants ;

$U$  - Unité d'écart admissible (voir ci-dessous).

Valeur de  $U$  :

La valeur de l'unité d'écart admissible peut être donnée par :

L'écart type : L'écart type de la moyenne des valeurs des laboratoires participants après élimination des valeurs aberrantes.

Un Critère empirique : Ce critère doit être établi en accord avec les exigences de la méthode, et doit être un compromis entre la permissivité excessive et une rigueur injustifiée.

Critère de classification pour l'évaluation de la performance :

$|Z| \leq 2$  Satisfaisant ;

$2 < |Z| \leq 3$  Peu satisfaisant, mais encore acceptable ;

$|Z| > 3$  Insatisfaisant ;

$|Z| > 5$  Erreur grave.

Si le résultat du laboratoire est donné comme  $< "x"$ , la valeur de Z est :

Si  $X_V$  est effectivement inférieur à la valeur  $x$ , il sera attribué  $Z = 2$  ;

Si  $X_V$  est supérieur, il sera utilisé  $x$  comme  $X_{Lab}$  pour le calcul de Z.

### ***Règles de confidentialité***

Le laboratoire organisateur s'engage à conserver et à respecter toute confidentialité des résultats.

Un code confidentiel et anonyme est attribué à chaque laboratoire.

### ***Rapports***

A la fin de chaque essai, un rapport individuel est rédigé pour chaque laboratoire participant, rapport contenant la globalité des informations pour les deux échantillons et les valeurs de tous les laboratoires participants.

De plus, à la fin de chaque série d'essais (1 an), il est émis un rapport individuel sous la forme d'un certificat final pour chaque laboratoire participant qui contient la globalité des informations pour les échantillons de l'année.

Un certificat annuel est transmis à chaque laboratoire participant pour ses archives et les documents de son système qualité.

### **Tests de stabilité des échantillons**

#### ***Préparation de la solution de macération***

La solution de macération est préparée dans l'eau distillée à 12 % d'éthanol (v/v) et contenant 2,5 g/L d'acide tartrique. Son pH est ajusté à 3,5 à l'aide d'une solution de soude concentrée.

#### ***Préparation des échantillons***

Des bouchons contaminés sont placés dans la solution de macération. Les échantillons individuels de macérat sont ensuite préparés dans des flacons capsulés de 50 mL.

#### ***Essais de stabilité des échantillons pendant la préparation***

Nous avons préparé une série d'échantillons pour un essai INTERLAB. Nous les avons étiquetés A et B d'une façon aléatoire. Il s'agissait du même échantillon pour les solutions A et B qui a été distribué aux participants. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 1.

Comme la plupart des laboratoires ont trouvé des valeurs similaires pour les deux échantillons, et sachant que l'étiquetage des échantillons a été effectué d'une manière aléatoire, nous pouvons conclure que les échantillons sont homogènes.

#### ***Essais de répétabilité***

Les essais de répétabilité ont été effectués au sein du Laboratoire CEVAQOE sur des échantillons préparés de façon identique à ceux distribués dans les essais interlaboratoires. Nous avons analysé des échantillons issus des flacons de 50 mL qui

ont été prélevés en premier et en dernier dans la série des échantillons. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 2.

Comme nous avons pris en compte les premiers et les derniers prélèvements nous pouvons dire que les échantillons sont homogènes.

### ***Essais de stabilité de l'échantillon dans les flacons de 50 mL***

Des échantillons ont été conservés dans des flacons de 50 mL. Le tableau I montre les résultats obtenus sur ces échantillons.

D'après les résultats obtenus et dans le temps considéré, les échantillons sont stables dans les flacons de 50 mL.

### **Résultats**

Dans la première série, cinq essais de comparaison interlaboratoires ont été menés sur deux échantillons (A et B) par exercice.

Les résultats obtenus pour chaque échantillon (A et B) ainsi que le résumé des données statistiques sont présentés dans les tableaux II, III et figure 3 (échantillon A) et dans les tableaux IV, V et figure 4 (échantillon B). Des codes anonymes (L1 à L17) ont été affectés aux laboratoires participants.

### **Interprétation des Résultats**

L'interprétation des résultats des analyses du 2,4,6-TCA dans des bouchons de liège par SPME-GC doit être effectuée en tenant compte du risque de production d'un désordre du type moisi dans les lots de bouchons analysés.

La notion de seuil de TCA extractible obtenu sur un échantillon, à partir duquel on peut considérer qu'un lot présente un danger, ne peut s'envisager que selon le type de vin. Dans cette étude, pour des questions pratiques, nous avons considéré arbitrairement que 5 ng/L de TCA est la valeur à partir de laquelle il y a possibilité de génération de désordre. La valeur à considérer en pratique dépend de nombreux facteurs et doit être proposée soit par l'interprofession soit par des éléments contractuels entre les intervenants.

Sur l'ensemble des résultats, considérons 7 échantillons (A-1/03, A-2/03, B-2/03, A-1/04, B-1/04, A-3/04, B-3/04) pour lesquels la valeur en TCA se situe en dessus ou en dessous de la limite de création d'un désordre.

L'échantillon B-1/03 n'a pas été considéré car le traitement des résultats n'a pas été réalisé.

Sur ces échantillons, et après élimination des valeurs aberrantes, il est possible de conclure, en termes de risque de production de désordre, que :

#### Échantillons A-1/03, A-1/04, B-1/04

Le pourcentage de laboratoires qui ont donné des résultats qui permettent de conclure qu'il existe un risque de production de désordre est de 100%, à l'exception de l'essai B-1/04 avec un pourcentage de 85%.

#### Échantillons A-2/03, B-2/03, A-3/04, B-3/04



Le pourcentage de laboratoires qui ont donné des résultats qui permettent de conclure qu'il n'existe pas de risque de production de désordre est de 100%, à l'exception de l'essai B-3/04 avec un pourcentage de 92%.

Pour les échantillons A-2/04 et B-2/04 la valeur des échantillons est très proche de la valeur limite susceptible de créer un désordre, ce qui ne permet pas de conclure sur le pourcentage de laboratoires qui donnent des valeurs en dessous ou en dessus de cette valeur limite.

Néanmoins, quand un laboratoire obtient un résultat d'un mesurage il est toujours associé à une incertitude de mesure, qui caractérise la dispersion des valeurs qui pourraient raisonnablement être attribuées au mesurande (grandeur soumise au mesurage). L'incertitude de mesure comprend, en général, plusieurs composants. Il est entendu que le résultat du mesurage est la meilleure estimation de la valeur du mesurande, et que toutes les composantes de l'incertitude, y compris celles qui proviennent d'effets systématiques, telles que les composantes associées aux corrections et aux étalons de référence, contribuent à la dispersion.

Ainsi, pour une interprétation plus complète des résultats il serait nécessaire de connaître la valeur de l'incertitude du résultat de chaque Laboratoire.

Si nous considérons l'intervalle qui comprend le résultat avec l'incertitude de mesure (valeur obtenue  $\pm$  incertitude), l'interprétation des résultats pour les échantillons B-1/04 (principalement pour le laboratoire n° 7) et B-3/04 (pour le laboratoire n° 2) pourrait être différent. Néanmoins il faut être prudent et ne pas faire l'interprétation puis décider comme s'il s'agissait d'une valeur qui n'est pas affecté d'une incertitude.

### **Discussion et Conclusion**

Travailler dans des conditions isolées sans comparer ses résultats avec ceux d'autres laboratoires peut entraîner des déviations ponctuelles ou récurrentes.

La participation à un programme comme INTERLAB permet aux laboratoires de connaître l'écart de leurs résultats à des valeurs « assignées » avec une totale confidentialité tout en améliorant leur qualité de travail.

Les responsables des entreprises et des laboratoires de l'interprofession liège-vin ont bien compris l'intérêt des essais de comparaison menés par INTERLAB sur la qualité des résultats de l'analyse du 2,4,6-TCA.

Vu le nombre de participants et les demandes d'informations sur ces essais nous pouvons conclure que cette chaîne d'analyse est un succès.

Dans un premier temps, la participation à ces essais de comparaison interlaboratoires a permis aux laboratoires participants d'évaluer leur écart par rapport à d'autres.

Certains d'entre eux avaient des écarts importants et ils ont ainsi pu identifier les changements à effectuer sur leur méthode de dosage pour aboutir à la production de résultats avec la qualité nécessaire pour faire partie du groupe de laboratoires plus performants.

La fiabilité des résultats de l'analyse du TCA est très importante, car elle permet de conclure sur le risque qu'un lot de bouchons peut présenter.

D'après l'analyse des résultats qui figurent dans le chapitre précédent, et supposant qu'il s'agissait d'échantillons représentatifs de lots de bouchons de liège neufs, les résultats fournis par les laboratoires participants entraînaient une même conclusion en ce qui concerne le risque de production des désordres, à l'exception de quelques uns d'entre eux.

Ainsi, nous pouvons conclure que le niveau de risque de production de désordre proposé par la plupart des laboratoires pour les lots de bouchons analysés auraient été identiques.

Cette chaîne d'analyses créée par le Laboratoire CEVAQOE permet de crédibiliser et le travail des laboratoires adhérents et la méthode d'analyse. Ensemble, ils accroissent ainsi la validité et la qualité des résultats et facilitent la prise de décision par les fabricants et les utilisateurs des bouchons de liège.

### **Remerciements**

Le Laboratoire CEVAQOE remercie tous les laboratoires qui participent aux essais de comparaison INTERLAB pour le dosage du 2,4,6-TCA et qui contribuent à crédibiliser les actions de contrôle de l'interprofession liège-vin. Il assure à tous les responsables et intervenants de ces deux secteurs qu'ils peuvent compter sur lui pour la poursuite et l'amélioration de ce travail.

### **Références Bibliographiques**

RIBOULET, J.-M.; ALEGOET, C. (1986): *Aspects Pratiques du Bouchage des Vins*, Collection Avenir Oenologie.

RIBOULET, J.-M. (1996): "Note sur l'origine et le mode de contamination des vins par les chlorophenols et les chloroanisoles", *Congresso OIV*.

RIBOULET, J.-M.; URREIZTI, N. (2000): "Les défauts imputés aux bouchons de liège", *Congresso Mundial do Sobreiro e da Cortiça*, Lisboa.

RIBOULET, J.-M.; ALVES, L. A. R.; URREIZTI, N. (2002)(a): "Microextracción en Fase Sólida", *Europacork*, Ano I, Número 3, pp. 38-39.

RIBOULET, J.-M.; ALVES, L. A. R.; URREIZTI, N. (2002)(b): "Quantificação dos cloroanisóis por micro extracção em fase sólida (SPME) e cromatografia gasosa (GC) com detecção por espectrometria de massa (MS) em macerados de lotes de rolhas de cortiça ou em vinho", *Ciência e Técnica Vitivinícola*, Volume 17, Número 2, pp. 61-71.

RIBOULET, J.-M.; ALVES, L.; URREIZTI, N. (2003): "Cuantificación, no hay que perder la cabeza", *Europacork*, Ano II, Número 7, pp. 46-48.

Projet de Norme ISO/DIS 20752 - Dosage du 2,4,6-trichloroanisole (TCA) relargable.

Projet de Norme AFNOR/B57A N 075 - Détermination du 2,4,6-trichloroanisole (2,4,6-TCA) relargable par les bouchons de liège.

Norma UNE 56930 - Determinación del 2,4,6-tricloroanisole (TCA) transferible.

RIBOULET, J.-M.; ALVES, L. A. R. (2003): “Dosificación del 2,4,6-TCA en tapones de corcho”, *Europacork*, Año II, Número 10, pp. 44-45.

RIBOULET, J.-M. (2001): “L’analyse et la raison”, *L’amateur de Bordeaux*, Hors-série, pp. 39-41.

ISO/IEC GUIDE 43-1 (1997): “Proficiency testing by interlaboratory comparisons – Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes”, *ISO/IEC*.

ISO/IEC GUIDE 43-2 (1997): “Proficiency testing by interlaboratory comparisons – Part 2: Selection and use of proficiency testing schemes by laboratory accreditation bodies”, *ISO/IEC*.

ISO 5725-2 (1994): “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”, *ISO*.

ISO 5725-5 (1998): “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”, *ISO*.

ISO 8466-1 (1990): “Water quality – Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics, Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function”, *ISO*.

GUIA RELACRE 7 (1996): “Ensaaios Interlaboratoriais em Química”, *Relacre*.

GUIA RELACRE 3 (1996): “Validação de Resultados em Laboratórios Químicos”, *Relacre*.

MILLER, J. N.; MILLER, J. C. (2000): *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, Fourth Edition, Pearson Education Limited, Prentice Hall.

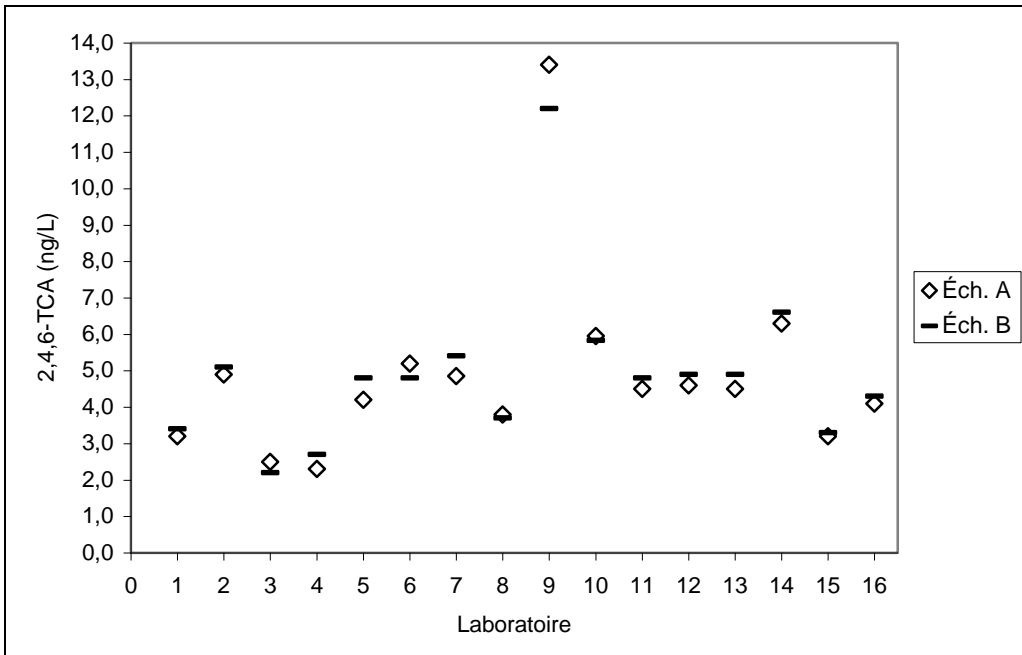


Figure 1 – Résultats obtenus dans l'essai de stabilité des échantillons pendant la préparation.

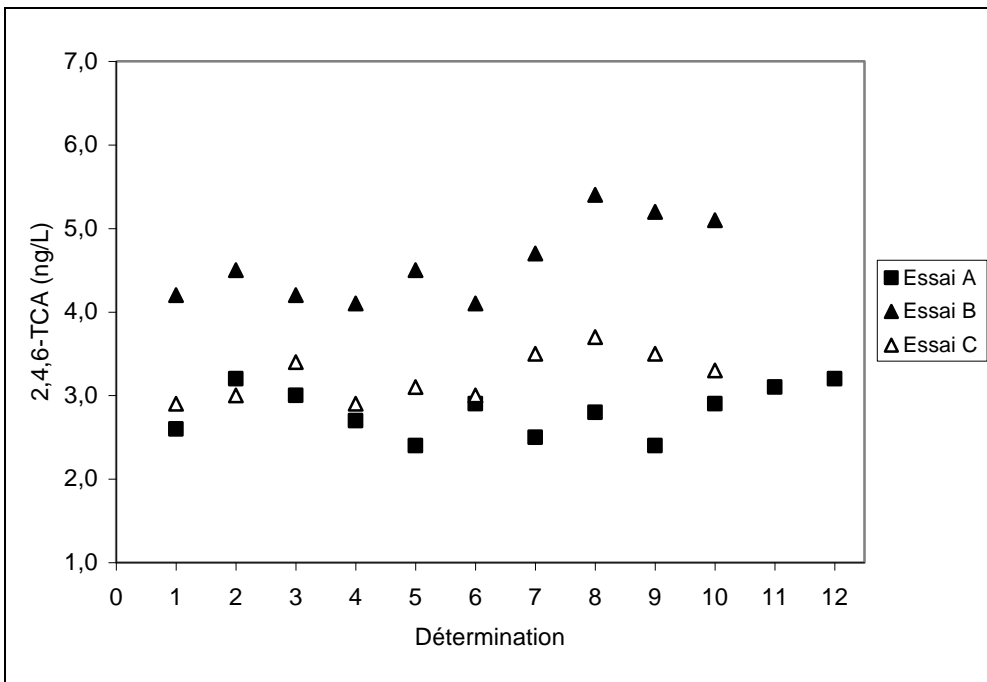


Figure 2 – Résultats obtenus pour les 3 essais de répétabilité. (Essai A - moyenne : 2,8 ; écart-type : 0,29. Essai B - moyenne : 4,6 ; écart-type : 0,48. Essai C - moyenne : 3,2 ; écart-type : 0,29).

Temps (jours)	2,4,6-TCA (ng/L)			
	Éch. X	Éch. Y	Éch. Z	
	Valeur	Valeur	Valeurs	Moyenne
0	1,4	2,7	4,8 – 4,2 – 4,0	4,33
5	1,2	2,2	--	--
7	1,1	2,9	--	--
28	--	--	4,2 – 4,5 – 4,2	4,30

*Tableau I – Résultats obtenus dans l'essai de stabilité dans le temps des échantillons dans les flacons de 50 mL.*

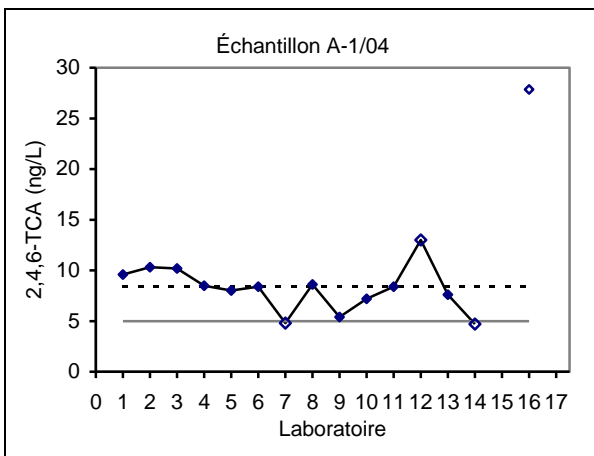
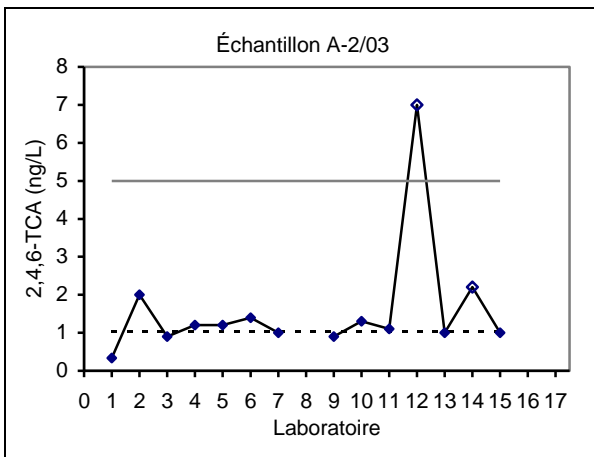
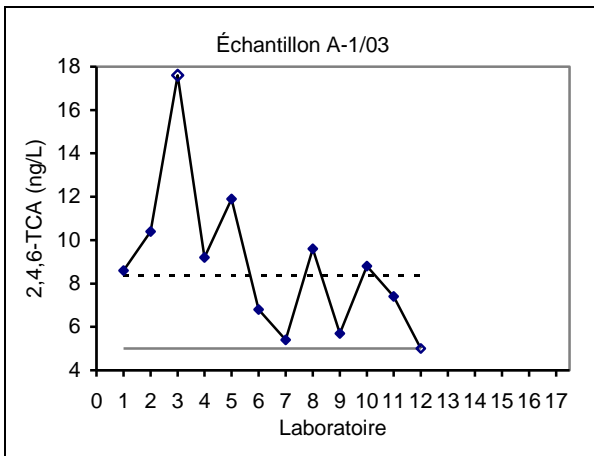
Laboratoire	2,4,6-TCA (ng/L)				
	Essai A				
	1/03	2/03	1/04	2/04	3/04
L1	8,6	0,34	9,60	5,653	3,960
L2	10,4	< 2	10,3	5,6	4,1
L3	17,6	0,9	10,2	3,9	3,4
L4	9,2	1,2	8,5	5,3	2,7
L5	11,9	1,2	8	4,1	1,9
L6	6,8	1,4	8,4	6,4	2,5
L7	5,4	1,0	4,8	4,3	2,3
L8	9,6	--	8,6	5,9	2,3
L9	5,7	0,9	5,4	2,7	2,1
L10	8,8	1,3	7,2	4,6	2,3
L11	7,4	1,1	8,4	3,6	3,6
L12	< 5	7	13	6	0,5
L13	--	< 1	7,6	4,8	3,0
L14	--	2,2	4,7	3,4	1,9
L15	--	1,0	--	3,2	1,1
L16	--	--	27,85	--	--
L17	--	--	--	< 1	--

**Tableau II – Résultats obtenus pour l'échantillon A.**

Variables	Essai A				
	1/03	2/03	1/04	2/04	3/04
N° laboratoires participants	15	16	17	17	17
N° résultats	12 – 80%	14 – 88%	15 – 88%	16 – 94 %	15 – 88 %
N° résultats aberrants	2	2	4	1	2
N° laboratoires retenus	10	10 *	11	15	13
Moyenne	8,38	1,03	8,38	4,63	2,77
Écart-type	2,065	0,295	1,399	1,145	0,765
CV	25%	29%	17%	25%	28%
N° résultats satisfaisants	9 – 75%	12 – 86%	13 - 87%	15 – 94 %	13 – 87 %
N° résultats insatisfaisants	3 – 25%	2 – 14%	2 - 13%	1 – 6 %	2 – 13 %
N° laboratoires avec une erreur grave	1	1	1	0	0
Valeur minimum	< 5	0,34	4,7	< 1	0,5
Valeur maximum	17,6	7	27,85	6,4	4,1

\* - deux valeurs données comme « < limite de détection » n'ont pas été utilisées pour les calculs.

**Tableau III – Résumé des données statistiques pour l'échantillon A.**



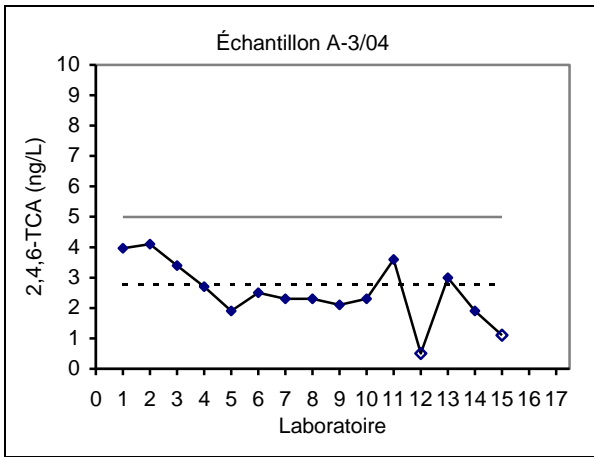
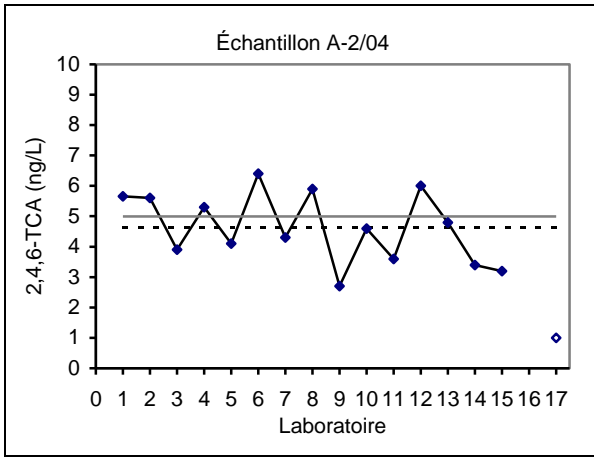


Figure 3 – Représentation graphique des résultats obtenus pour l'échantillon A.



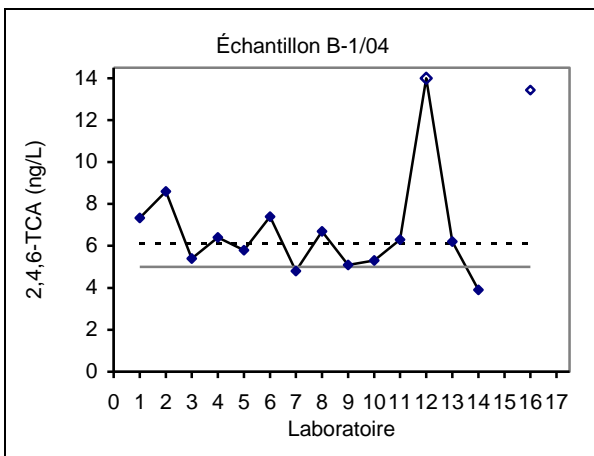
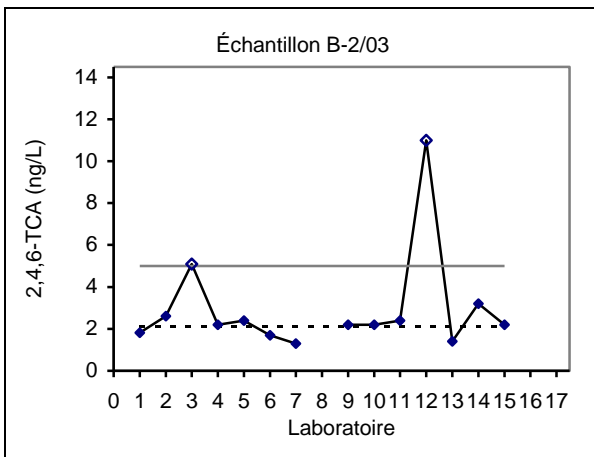
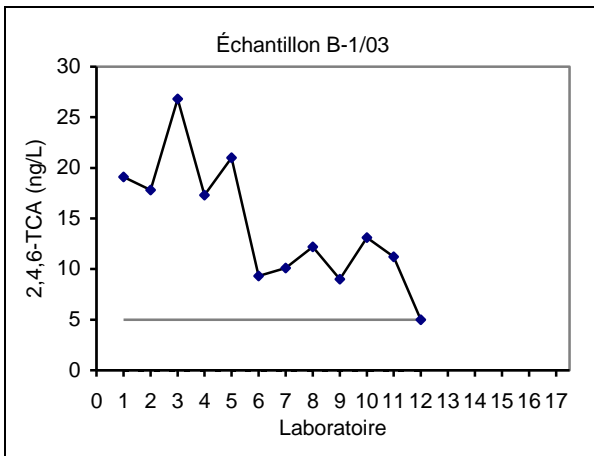
Laboratoire	2,4,6-TCA (ng/L)				
	Essai B				
	1/03	2/03	1/04	2/04	3/04
L1	19,1	1,81	7,34	5,921	3,912
L2	17,8	2,6	8,6	5,4	5,2
L3	26,8	5,1	5,4	3,4	4,4
L4	17,3	2,2	6,4	4,7	4,0
L5	21,0	2,4	5,8	2,6	2,4
L6	9,3	1,7	7,4	5,7	2,8
L7	10,1	1,3	4,8	4,0	3,0
L8	12,2	--	6,7	5,2	2,7
L9	9,0	2,2	5,1	2,8	2,3
L10	13,1	2,2	5,3	4,5	3,7
L11	11,2	2,4	6,3	3,1	4,6
L12	< 5	11	14	7	--
L13	--	1,4	6,2	4,0	4,0
L14	--	3,2	3,9	3,4	2,8
L15	--	2,2	--	2,1	1,3
L16	--	--	13,43	--	--
L17	--	--	--	< 1	--

**Tableau IV – Résultats obtenus pour l'échantillon B.**

Variables	Essai B				
	1/03	2/03	1/04	2/04	3/04
N° laboratoires participants	15	16	17	17	17
N° résultats	12 – 80%	14 – 88%	15 – 88%	16 – 94 %	14 – 82 %
N° résultats aberrants	a)	2	2	1	1
N° laboratoires retenus	a)	12	13	15	13
Moyenne	a)	2,13	6,10	4,25	3,52
Écart-type	a)	0,526	1,249	1,396	0,919
CV	a)	25%	20%	33%	26%
N° résultats satisfaisants	a)	12 – 86%	13 - 87%	13 – 81 %	13 – 93 %
N° résultats insatisfaisants	a)	2 – 14%	2 - 13%	3 – 19 %	1 – 7 %
N° laboratoires avec une erreur grave	a)	2	2	0	0
Valeur minimum	< 5	1,3	3,9	< 1	1,3
Valeur maximum	26,8	11	14	7	5,2

a) – pour cet essai la divergence entre les laboratoires est importante et nous n'avons pas effectué de calculs. Les valeurs obtenues ne sont pas conclusives et un calcul statistique pourrait présenter des résultats faux et induire des conclusions erronées.

**Tableau V – Résumé des données statistiques pour l'échantillon B.**



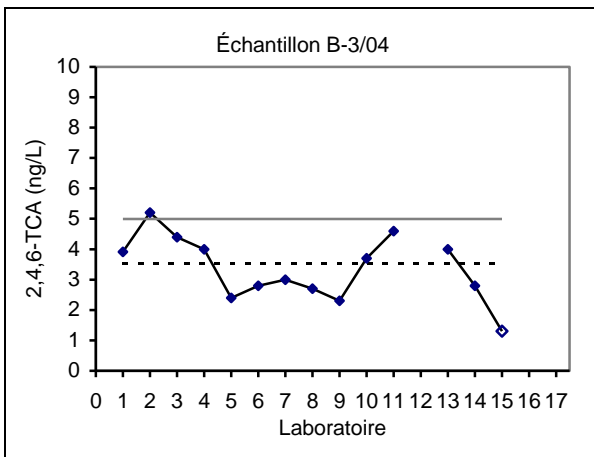
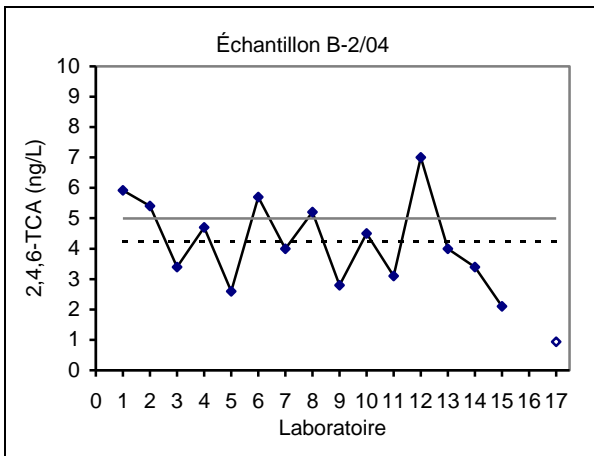


Figure 4 – Représentation graphique des résultats obtenus pour l'échantillon B.