

Association **G**énérale des **L**aboratoires
d'**A**nalyses de l'**E**nvironnement

RAPPORT D'ETUDE

Ecarts entre méthodes d'analyse

Métaux sur eaux propres

Décembre 2013

Association AGLAE

Parc des Pyramides
427 rue des Bourreliers
59320 Hallennes lez Haubourdin

☎ 03 20 16 91 40

contact@association-aglae.fr

www.association-aglae.fr

Rédacteurs : Ronan Charpentier,
Philippe Guarini, Damien De
Kuysche



Résumé :

AGLAE organise des essais interlaboratoires pour l'analyse de métaux sur eaux propres (eaux limpides) depuis une vingtaine d'années. Lors de ces essais nous observons de manière régulière des écarts entre les résultats des participants qui mettent en œuvre des techniques d'analyse différentes. Nous avons également pu observer que la reproductibilité des résultats variait en fonction des techniques employées. L'objectif de cette étude a été d'identifier et de quantifier ces écarts en exploitant les données obtenues lors de plusieurs essais interlaboratoires. Pour cela nous avons retraité les résultats d'une douzaine d'essais organisés entre 2005 et 2010 en séparant les résultats selon les techniques d'analyse employées. Pour chaque essai, nous disposons d'une moyenne et d'un coefficient de variation de reproductibilité (CVR) par technique d'analyse. Nous avons comparé les moyennes de chaque technique avec une analyse de variance pour déterminer si les écarts étaient significatifs et le cas échéant nous les avons quantifiés. Pour comparer la reproductibilité des techniques d'analyse nous avons calculé un modèle d'évolution des CVR en fonction du niveau de concentration pour chaque technique et nous avons ensuite comparé ces modèles à l'aide de leurs intervalles de confiance.

Des écarts ont été mis en évidence pour 17 métaux sur 19 étudiés. La tendance globale qui se dégage pour les 3 techniques d'analyses majoritaires (ICP-AES, ICP-MS et SAA-four) est que les résultats obtenus par ICP-AES ont tendance à être plus bas que ceux obtenus par ICP-MS et SAA-four. Ces écarts sont dans l'ensemble relativement réduits avec un écart moyen de 5%. Nous avons également pu observer que les résultats des laboratoires qui ont mis en œuvre une technique par ICP étaient globalement plus reproductibles.

Abstract:

AGLAE has been organising interlaboratory testing schemes in clean waters for 20 years. During these tests we regularly see deviations between participants' results obtained with different analytical methods. We also observe that results' reproducibility changes with the analytical technique employed. The aim of this study was to identify and quantify these deviations by analyzing data obtained during several interlaboratory testing schemes. We processed again the results of a dozen of tests organised between 2005 and 2010 according to the method used. For each test, we had one mean and one reproducibility variation coefficient (CVR) for each method. A variance analysis was used to compare means of each method and when these deviations were significant we quantified them. To compare the reproducibility of the analytical techniques, we calculated a model representing the CVR evolutions according to the concentration level for each technique and we compared these models using their confidence intervals.

Deviations were identified for 17 metals out of 19 studied. The global trend for the three major methods used (ICP-AES, ICP-MS and AAS-oven) is that results obtained with ICP-AES are lower than those obtained with ICP-MS and AAS-oven. Overall, these deviations are relatively small with an average difference of 5%. We also observed that results of laboratories which used ICP were overall more reproducible.



SOMMAIRE :

1. Introduction.....	4
2. Les données.....	4
3. Méthodes	4
3.1 Exploitation des résultats des essais interlaboratoires.....	4
3.2 Comparaison des justesses relatives.....	4
3.2.1 Méthodes étudiées	4
3.2.2 Calcul des justesses relatives	5
3.2.3 Exploitation statistique : ANOVA.....	6
3.3 Comparaison des Reproductibilités	7
3.3.1 Calcul des modèles de fidélité.....	7
3.3.2 Calcul des intervalles de confiances des paramètres des modèles	9
3.3.3 Comparaison des reproductibilités	9
4. Résultats et discussion	10
4.1 Résultats paramètre par paramètre	10
4.1.1 Aluminium	11
4.1.2 Arsenic.....	12
4.1.3 Bore	13
4.1.4 Baryum	14
4.1.5 Béryllium	15
4.1.6 Cadmium	16
4.1.7 Chrome.....	17
4.1.8 Cuivre	18
4.1.9 Fer.....	19
4.1.10 Manganèse.....	20
4.1.11 Molybdène	21
4.1.12 Nickel.....	22
4.1.13 Plomb	23
4.1.14 Antimoine.....	24
4.1.15 Sélénium.....	25
4.1.16 Etain.....	26
4.1.17 Strontium.....	27
4.1.18 Zinc	28
4.1.19 Mercure (méthode d'analyse).....	29
4.1.20 Mercure (méthode de minéralisation).....	30
4.2 Synthèse	31
4.2.1 Ecarts de justesse relative.....	31
4.2.2 Ecarts de fidélité.....	32
5. Conclusion	35



1. Introduction

AGLAE dispose d'un nombre important de données recueillies lors des essais interlaboratoires d'aptitude que nous organisons. Lors de ces essais, les traitements de données sont mis en œuvre toutes méthodes d'analyses confondues. Cependant, nous observons de manière récurrente des écarts entre les résultats des laboratoires qui mettent en œuvre des techniques d'analyse différentes, notamment pour les métaux sur eaux propres.

Afin d'analyser plus précisément ces écarts, nous avons étudié les résultats de nos essais interlaboratoires non plus à l'échelle d'un seul essai mais sur plusieurs essais. L'objectif final étant de déterminer s'il y a bien un biais systématique entre les résultats des laboratoires employant des méthodes différentes, et si oui en le quantifiant. Nous nous sommes également penchés sur la différence de reproductibilité des résultats des laboratoires en fonction des techniques d'analyse.

2. Les données

Cette étude a été effectuée sur les résultats obtenus lors des essais interlaboratoires « Métaux sur eaux propres » mis en œuvre et conçus par AGLAE de 2005 à 2010, ce qui représente 12 essais. Les échantillons utilisés étaient essentiellement des eaux de distribution dopées stabilisées par HNO_3 concentré (ou par $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{HNO}_3$ pour Hg).

Les méthodes étudiées sont les techniques analytiques que les participants ont déclaré avoir mis en œuvre lors de ces essais interlaboratoires. De plus, pour Hg nous disposons également d'informations sur le type de minéralisation employé que nous avons donc également étudié. Les paramètres et les méthodes d'analyse pour lesquels nous avons moins de 6 essais interlaboratoires exploitables n'ont pas été pris en compte.

Au final cette étude a été effectuée pour les métaux suivants : Al, As, B, Ba, Be, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Zn et Hg.

3. Méthodes

3.1 Exploitation des résultats des essais interlaboratoires

Les résultats des EIL ont été traités méthode par méthode avec les mêmes outils statistiques que ceux employés lors de nos essais d'aptitude. Nous n'avons pas effectué de traitement de données lorsque nous disposons de moins de 8 résultats pour une méthode d'analyse.

Les moyennes et les écarts-types ont été calculés avec des algorithmes de calcul robustes (version modifiée des algorithmes A et S de la norme ISO 13528). Sauf exception, les résultats des laboratoires qui ont débuté leurs analyses 19 jours après la réception des échantillons n'ont pas été pris en compte dans les calculs pour ne pas intégrer l'effet d'une éventuelle instabilité. Dans quelques cas de figure nous avons pris en compte les résultats d'analyse obtenus à plus de 19 jours pour avoir suffisamment de données à exploiter. Dans tous les cas, la stabilité et l'homogénéité des matériaux d'essai ont été vérifiées.

Suite à ce retraitement des essais méthode par méthode, les valeurs statistiques classiques (valeur de consensus, écarts-types de reproductibilité,...) telles que définies par la norme ISO 5725 ont été obtenues pour chaque paramètre, pour chaque essai et pour chaque méthode étudiée.

3.2 Comparaison des justesses relatives

3.2.1 Méthodes étudiées

Les tableaux 1 et 2 ci-après listent les méthodes étudiées avec les paramètres associés.

Techniques d'analyse	Paramètres
Spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction (ICP-AES)	Al, As, B, Ba, Be, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Zn
Spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS)	Al, As, Ba, Be, Cd, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Zn
Spectrométrie d'absorption atomique en four graphite avec atomisation électrothermique (SAA-four)	Al, As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn
Spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme (SAA-flamme)	Cu, Fe, Mn, Zn
Spectrométrie d'absorption moléculaire - méthode à l'azométhine H (SAM-azométhine H))	B
Spectrométrie de fluorescence atomique après réduction par le chlorure d'étain (SFA-chlorure d'étain)	Hg
Spectrométrie d'absorption atomique après réduction par le chlorure d'étain sans enrichissement (SAA-chlorure d'étain sans enrichissement)	Hg
Spectrométrie d'absorption atomique après réduction par le tétrahydroborate de sodium sans enrichissement (SAA-tétrahydroborate de sodium sans enrichissement)	Hg

Tableau 1 : liste des techniques d'analyses étudiées avec les paramètres associés

Techniques de minéralisation	Paramètre
KBr/KBrO ₃ /HCl	Hg
KMnO ₄ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ /K ₂ S ₂ O ₈	Hg
Sans minéralisation	Hg

Tableau 2 : techniques de minéralisation étudiées pour le mercure

3.2.2 Calcul des justesses relatives

Suite au retraitement des essais méthode par méthode, nous disposons pour chaque paramètre et pour chaque essai d'une moyenne par méthode. Afin de s'affranchir des problèmes de variation des niveaux de concentration d'un essai à l'autre, nous avons travaillé sur la justesse relative de chaque méthode par rapport à la moyenne des moyennes par méthode. Le but étant que les écarts entre méthodes ne soient pas masqués par les différences de concentration d'un essai à l'autre.

Par exemple, pour Al nous avons pour les deux essais de 2010 les résultats suivants :

Paramètre	Méthode	Essai	Moyenne par méthode
Al	SAA-four	10M3A.1	65,5624885
	ICP-AES	10M3A.1	62,5807788
	ICP-MS	10M3A.1	63,3127507
	SAA-four	10M3A.3	526,499753
	ICP-AES	10M3A.3	511,657568
	ICP-MS	10M3A.3	526,07283

Tableau 3 : exemple de calcul de moyenne par méthode d'analyse pour Al pour les essais de 2010

Pour chaque essai, la moyenne M a été calculée en moyennant les moyennes obtenues selon chaque méthode.

Paramètre	Méthode	Essai	Moyenne par méthode	M
Al	SAA-four	10M3A.1	65,5624885	63,8186726
	ICP-AES	10M3A.1	62,5807788	
	ICP-MS	10M3A.1	63,3127507	
	SAA-four	10M3A.3	526,499753	521,41005
	ICP-AES	10M3A.3	511,657568	
	ICP-MS	10M3A.3	526,07283	

Tableau 4 : exemple de calcul de moyenne par essai d'analyse pour Al pour les essais de 2010

Puis la justesse relative de chaque méthode a été calculée en faisant le rapport entre chaque moyenne par méthode et la moyenne M.

Paramètre	Méthode	Essai	Moyenne par méthode	M	Justesse relative m/M
Al	SAA-four	10M3A.1	65,5624885	63,8186726	1,027
	ICP-AES	10M3A.1	62,5807788		0,981
	ICP-MS	10M3A.1	63,3127507		0,992
	SAA-four	10M3A.3	526,499753	521,41005	1,010
	ICP-AES	10M3A.3	511,657568		0,981
	ICP-MS	10M3A.3	526,07283		1,009

Tableau 5 : exemple de calcul des justesses relatives de chaque technique étudiée pour Al pour les essais de 2010

Nous pouvons comparer les justesses relatives et ainsi identifier que pour l'essai 10M3A.1 les résultats des laboratoires ayant procédé par SAA-four ont obtenu des résultats en moyenne plus élevés de 4,6% que ceux ayant utilisé l'ICP-AES.

Calcul : $((1,027 - 0,981) * 100) = +4,6\%$

Note : lors des EIL nous ne disposons pas d'une « valeur vraie » absolue comme la valeur d'un matériau de référence certifiée. Nous parlons donc bien de justesse relative qui représente les écarts relatifs qu'il y a entre les méthodes et pas de justesse absolue qui représenterait l'écart de chaque méthode par rapport à une « valeur vraie ».

3.2.3 Exploitation statistique : ANOVA

Les justesses relatives calculées pour chaque paramètre, pour chaque essai, ont été traitées avec une analyse de variance (ANOVA) avec des tests des étendues multiples (test LSD de Fischer, HSD de Tukey et test de Bonferroni).

Ce traitement permet de tester la significativité des écarts entre les justesses relatives moyennes de chaque méthode (moyenne des justesses relatives obtenues pour chaque méthode lors de chaque essai).

Les calculs ont été effectués avec le logiciel statgraphics® en vérifiant au préalable l'homoscédasticité¹ des variances et la normalité des justesses relatives de chaque méthode.

Dans le cas où ces hypothèses n'ont pas pu être vérifiées les comparaisons ont été effectuées avec les tests non paramétriques de Kruskal Wallis ou Mann Whitney. Dans ce cas les intervalles de confiances n'ont pas pu être calculés.

¹ Homogénéité des variances d'une technique d'analyse à l'autre

3.3 Comparaison des Reproductibilités

Pour comparer la reproductibilité des résultats des laboratoires ayant mis en œuvre différentes techniques d'analyse, nous avons tout d'abord calculé les modèles d'évolution de la reproductibilité en fonction des niveaux de concentration pour chaque couple paramètre/méthode. Nous avons ensuite estimé les intervalles de confiance autour de chaque modèle calculé et nous avons testé la significativité des écarts de fidélité entre méthodes en fonction de niveaux de concentration.

3.3.1 Calcul des modèles de fidélité

La première étape de cette partie de l'étude a consisté à modéliser l'évolution des écart-types de reproductibilité s_R de chaque méthode en fonction des niveaux de concentration pour chaque paramètre.

3.3.1.1 Les modèles utilisés

Nous avons utilisé les modèles mathématiques et la méthode de calcul de la norme ISO 5725-2 « Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure ».

La norme expose trois types de modèles permettant de modéliser l'évolution des écart-types en fonction des niveaux de concentration. Nous avons également ajouté le modèle constant dans cette étude, ce qui donne les modèles suivants :

- ✓ le modèle constant (modèle 0), $s_R = a$
- ✓ le modèle linéaire proportionnelle (modèle I), $s_R = b \times m$
- ✓ le modèle linéaire (modèle II), $s_R = a + b \times m$
- ✓ le modèle exponentiel (modèle III), $s_R = c \times m^d$

où « a, b, c et d » sont les paramètres des modèles, « m » est la moyenne (niveau de concentration) et « s_R » est l'écart-type de reproductibilité.

La figure 1 montre les 4 modèles testés pour l'exemple de l'aluminium dosé par SAA-four.

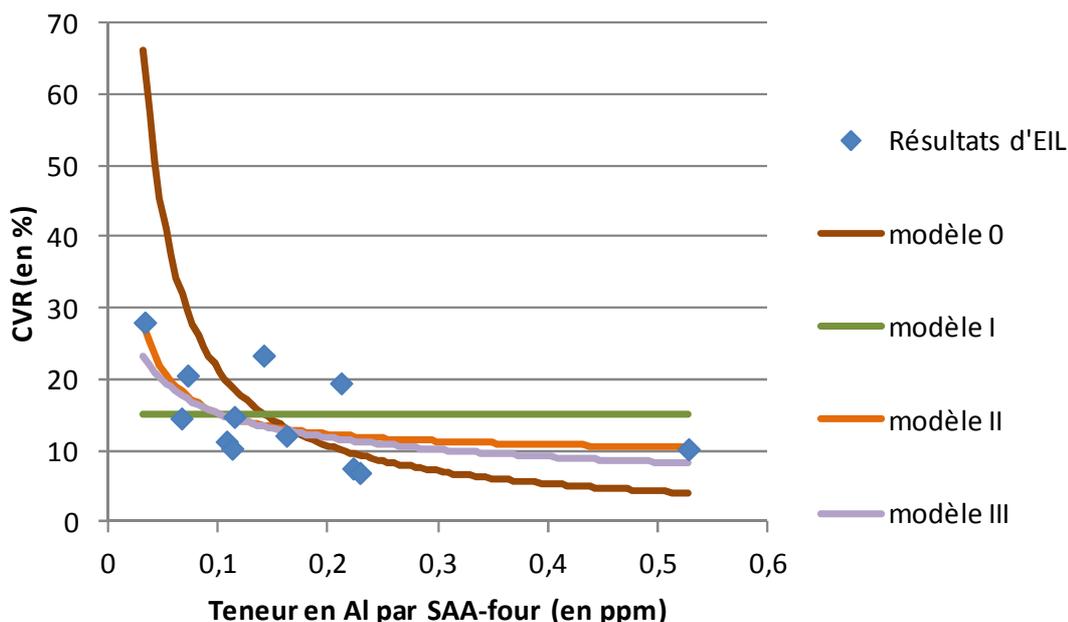


Figure 1 : modèles testés pour l'exemple de Al analysé par SAA-four



3.3.1.2 Choix du meilleur modèle

Afin de déterminer lequel des quatre modèles exposés précédemment ajuste au mieux les données, nous avons calculé le PRESS (Predictive sum of squares) de chaque modèle. Ce critère permet de déterminer quel modèle permet d'avoir l'erreur de prédiction la plus faible.

Succinctement, ce critère est basé sur la technique du Jackknife. Il s'agit d'éliminer une donnée (m_i, s_{Ri}) de la série et de construire le modèle avec les $n-1$ données restantes. Le modèle calculé est ensuite utilisé pour estimer \hat{s}_{Ri} . L'erreur sur cette estimation est calculée en faisant l'écart entre la valeur estimée \hat{s}_{Ri} et la donnée expérimentale s_{Ri} ($r_i = s_{Ri} - \hat{s}_{Ri}$). Ce calcul est effectué pour chaque donnée de la série, puis le PRESS est calculé en sommant les écarts au carré ($PRESS = \sum_{i=1}^n r_i^2$). Le meilleur modèle est celui pour lequel le PRESS est le plus petit. Ce critère permet de choisir le meilleur modèle pour un jeu de données unique mais pour avoir une meilleure précision, nous avons utilisé une méthode de ré-échantillonnage : le bootstrap.

Le but du ré-échantillonnage est de chercher à améliorer les prédictions obtenues à l'aide des différents modèles précédents. Cette méthode consiste à effectuer un grand nombre de tirages avec remise dans l'effectif du jeu de données de taille n .

Pour cette étude nous avons procédé à 10 000 tirages avec remise pour obtenir 10 000 échantillons de notre jeu de données (chaque échantillon comportant un nombre n de données).

Pour chacun de ces 10 000 jeux de données nous avons estimé les paramètres des 4 modèles avec le PRESS associé à chaque modèle. Nous avons ensuite comptabilisé le nombre de fois où chaque modèle a obtenu le meilleur PRESS parmi les 10 000 jeux de données.

Au final, le meilleur modèle est celui qui a obtenu le plus grand nombre de fois le meilleur PRESS lors des 10 000 ré-échantillonnages.

Exemple de choix du meilleur modèle pour AI en SAA-four :

Pourcentage de fois où le modèle a eu le meilleur PRESS			
Modèle 0 : $s_R = a$	Modèle I : $s_R = b \times m$	Modèle II : $s_R = a + b \times m$	Modèle III : $s_R = c \times m^d$
0%	4%	57%	38%

Tableau 6 : exemple du choix du meilleur modèle pour AI en SAA-four

Pour cet exemple, c'est le **modèle II** qui a eu le meilleur PRESS dans 57% des 10 000 cas étudiés lors du bootstrap.

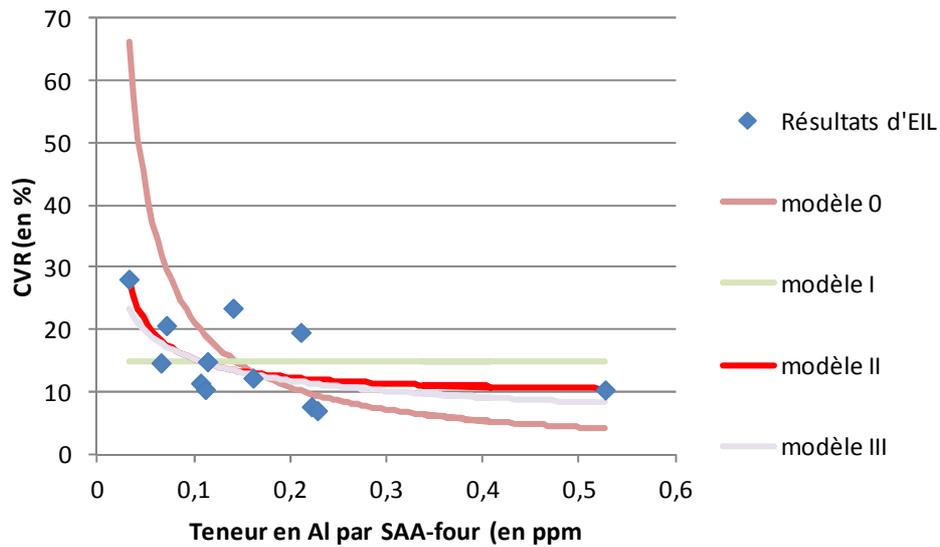


Figure 2 : sélection du modèle II comme meilleur modèle pour l'exemple de Al analysé par SAA-four

3.3.2 Calcul des intervalles de confiances des paramètres des modèles

La technique de ré-échantillonnage du bootstrap nous a également permis de calculer les intervalles de confiance sur les paramètres des modèles. Lors du bootstrap, nous avons estimé 10 000 fois les paramètres du modèle. L'étendue des valeurs comprenant 95% de ces 10 000 estimations constitue une forme fiable d'intervalle de confiance à 95% des paramètres du modèle.

Exemple de Al par SAA-four:

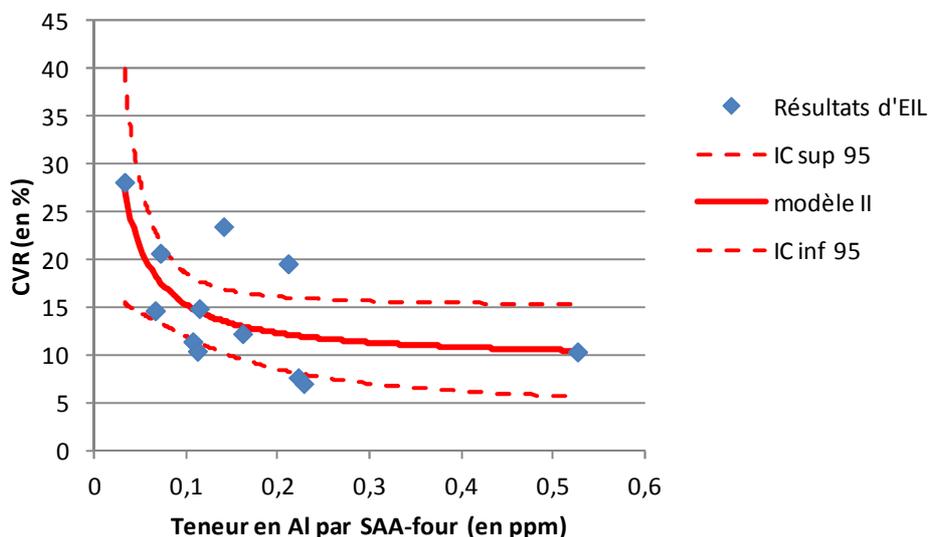
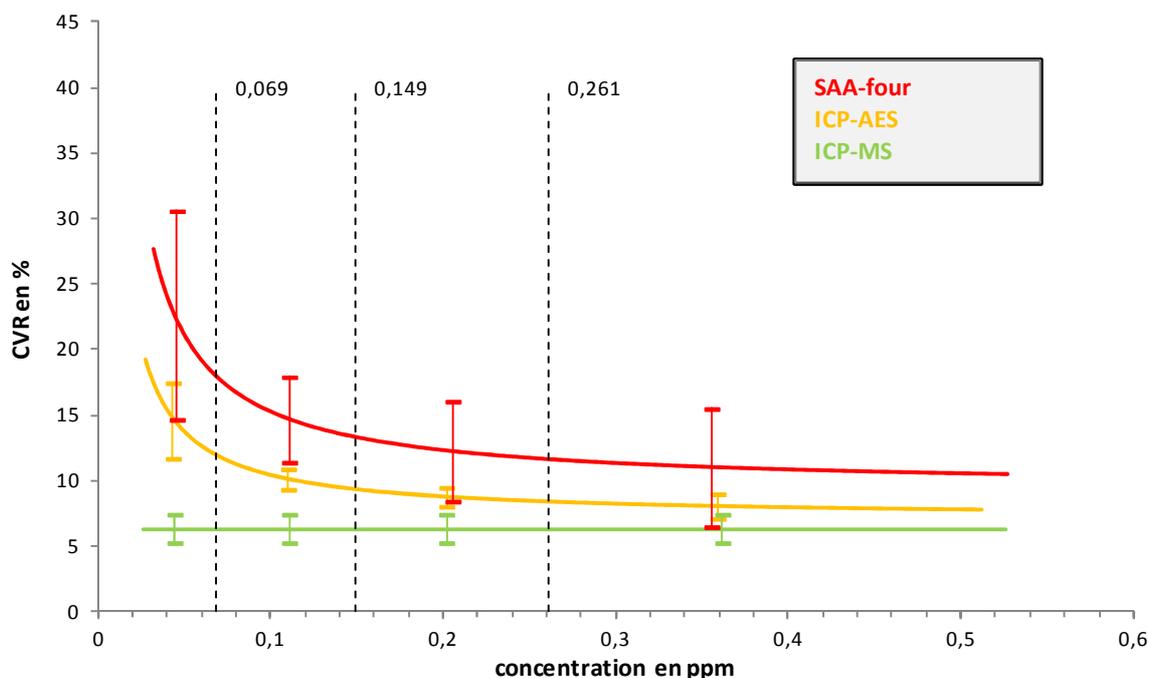


Figure 3 : Exemple de calcul d'intervalle de confiance du modèle pour Al en SAA-four

3.3.3 Comparaison des reproductibilités

Au final, la reproductibilité des résultats obtenus selon les différentes méthodes sont comparées à l'aide des intervalles de confiance de chaque modèle. Lorsqu'il y a chevauchement des intervalles l'écart n'est pas significatif au risque d'erreur de 5%. A contrario, lorsqu'il n'y a pas chevauchement l'écart est significatif.

Dans l'exemple de l'aluminium exposé dans la figure 4 ci-après, nous pouvons voir que les résultats des laboratoires ayant utilisé l'ICP-MS sont plus reproductibles que les résultats des laboratoires ayant employé l'ICP-AES et la SAA-Four en dessous de 0,261ppm. Au dessus de cette valeur de 0,261ppm l'écart n'est plus significatif car les intervalles de confiance se chevauchent. Le graphique montre également que les résultats d'ICP-AES sont plus reproductibles que ceux de SAA-Four entre 0,069 ppm et 0,149ppm. En revanche, cet écart apparaît non significatif au dessous de 0,069 ppm et au dessus de 0,149 ppm.



Graphique de comparaison des reproductibilités pour Al

Figure 4 : comparaison, par intervalle de confiance, de la reproductibilité des techniques d'analyse de Al en fonction du niveau de concentration

4. Résultats et discussion

4.1 Résultats paramètre par paramètre

Dans les pages suivantes vous trouverez les résultats de cette étude paramètre par paramètre.

Les résultats de la comparaison des justesses relatives sont présentés dans un tableau avec pour chaque méthode :

- ✓ La significativité des écarts avec les autres méthodes au risque d'erreur de 5% ;
- ✓ l'effectif du nombre d'essai pris en compte dans l'étude ;
- ✓ la justesse relative de chaque méthode et son intervalle de confiance à 95%.

Les résultats sur l'étude des reproductibilités sont présentés sous forme graphique avec le modèle d'évolution de la reproductibilité en fonction du niveau de concentration pour chaque méthode avec l'intervalle de confiance à 95%.

4.1.1 Aluminium

4.1.1.1 Comparaison des justesses relatives Al

Méthode	Significativité des écarts			Effectif	Limite inférieure	Justesse relative	Limite supérieure
	ICP-AES	ICP-MS	SAA-FOUR				
ICP-AES	-	non	OUI	11	0,966	0,973	0,980
ICP-MS	non	-	non	10	0,985	0,992	1,000
SAA-four	OUI	non	-	10	1,024	1,032	1,039

Tableau 7 : comparaison des justesses relatives pour Al

4.1.1.2 Comparaison des reproductibilités Al

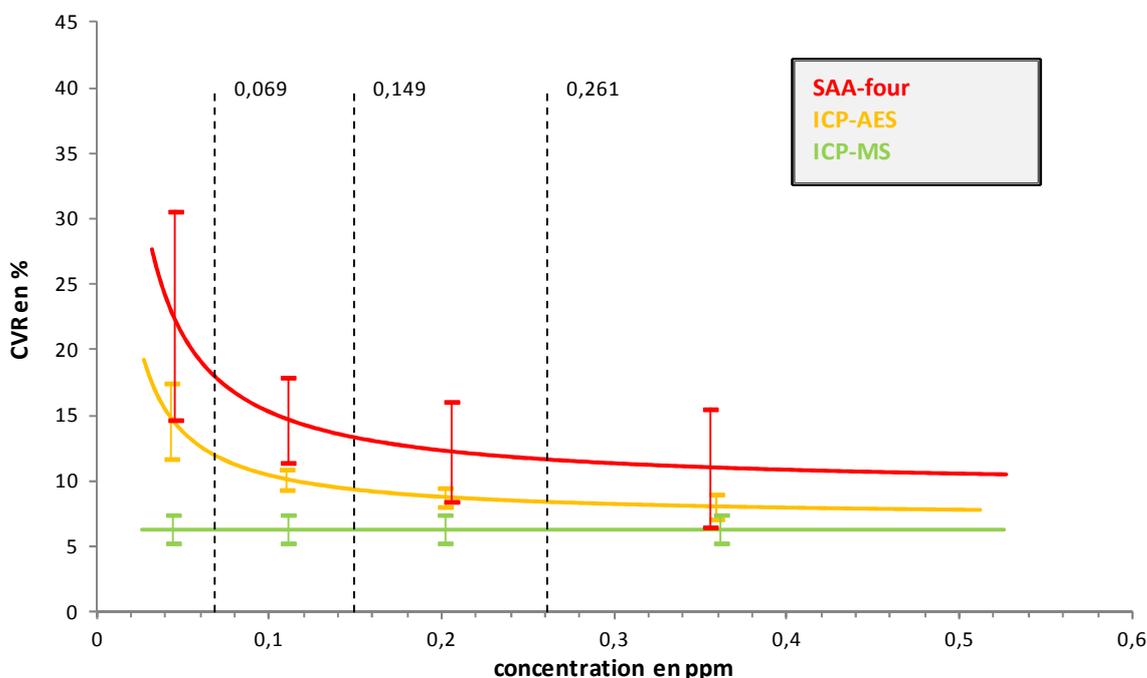


Figure 5 : comparaison des reproductibilités pour Al

4.1.1.3 Conclusion pour Al

Pour Al, les résultats obtenus par ICP-AES sont en moyenne plus bas que ceux obtenus par SAA-Four. On voit également que les techniques par ICP ont tendance à donner des résultats plus reproductibles que la SAA-four et que la reproductibilité de l'ICP-AES et de la SAA-four se dégradent pour les niveaux de concentration les plus bas.

4.1.2 Arsenic

4.1.2.1 Comparaison des justesses relatives pour As

Méthode	Significativité des écarts			Effectif	Limite inférieure	Justesse relative	Limite supérieure
	ICP-AES	ICP-MS	SAA-FOUR				
ICP-AES	-	non	non	12	-	0,997	-
ICP-MS	non	-	non	12	-	1,003	-
SAA-four	non	non	-	10	-	1,002	-

Tableau 8 : comparaison des justesses relatives pour As

Note : écarts entre méthodes testés avec un test non paramétrique, pas de calcul des intervalles de confiance. La technique des hydrures n'a pas été testée en raison d'un nombre insuffisant de données.

4.1.2.2 Comparaison des reproductibilités pour As

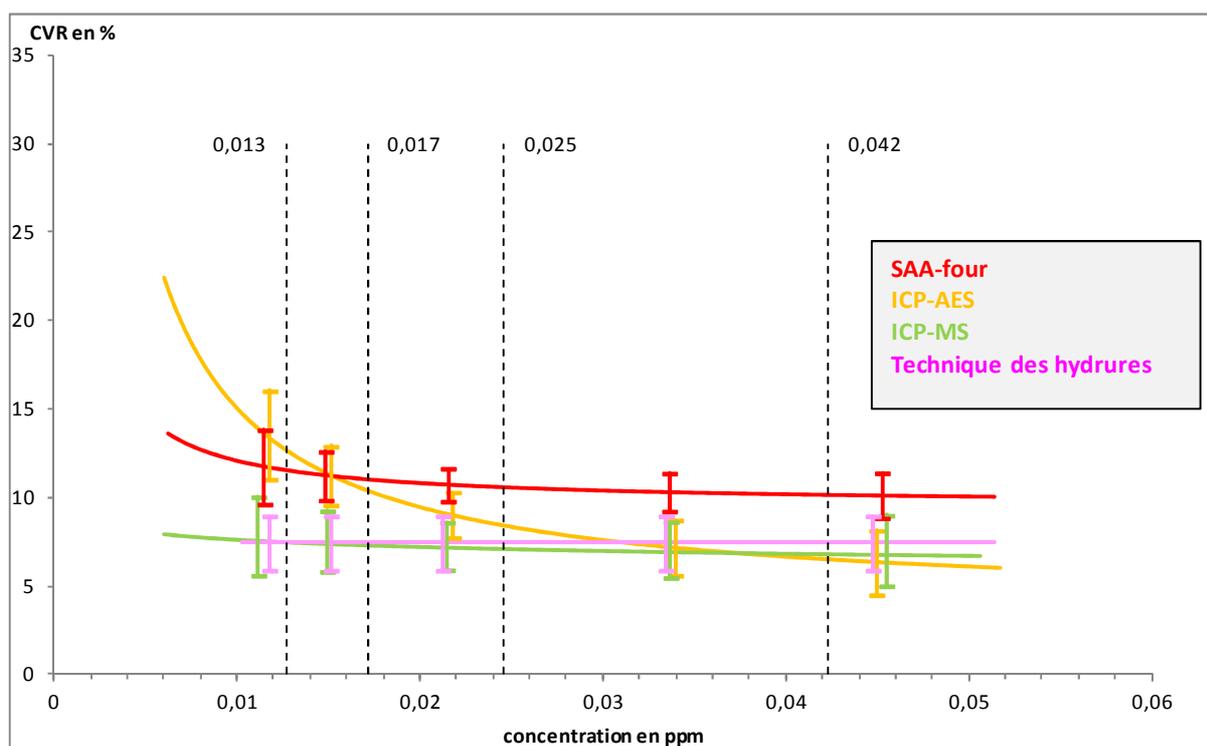


Figure 6 : comparaison des reproductibilités pour As

4.1.2.3 Conclusion pour As

Pour As, il n'y a pas d'écart significatif au niveau des justesses relatives des techniques. En revanche, l'ICP-MS et la technique des hydrures ont tendance à être plus reproductibles que la SAA-four. La reproductibilité de l'ICP-AES est comparable à celle de l'ICP-MS et de la technique des hydrures pour les niveaux de concentrations supérieurs à 0,025 ppm mais plus le niveau de concentration baisse, plus la reproductibilité se dégrade pour en arriver à être comparable à celle de la SAA-four.

4.1.3 Bore

4.1.3.1 Comparaison des justesses relatives pour B

Méthode	Significativité des écarts		Effectif	Limite inférieure	Justesse relative	Limite supérieure
	ICP-AES	SAM				
ICP-AES	-	OUI	11	0,958	0,965	0,972
SAM	OUI	-	11	1,028	1,035	1,042

Tableau 9 : comparaison des justesses relatives pour B

Note : l'ICP-MS n'a pas été testée en raison d'un nombre insuffisant de données.

4.1.3.2 Comparaison des reproductibilités pour B

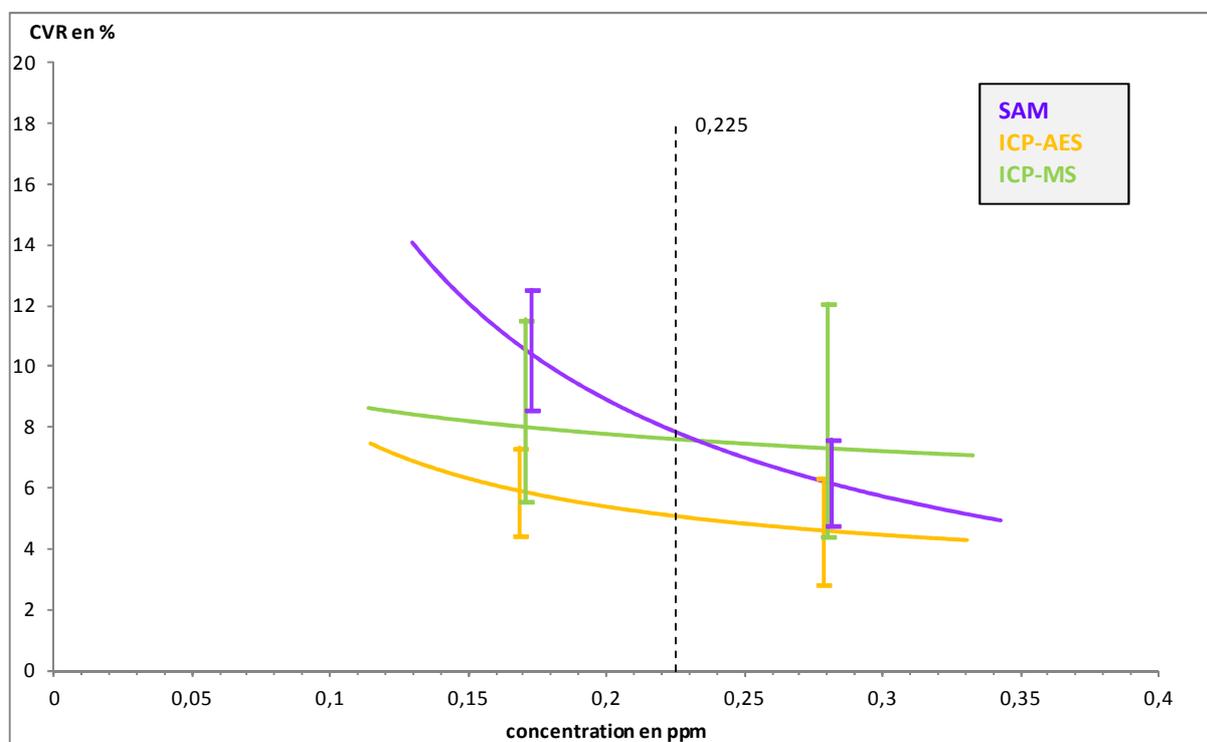


Figure 7 : comparaison des reproductibilités pour B

4.1.3.3 Conclusion pour B

Pour B, les résultats obtenus par SAM (méthode à l'azométhine H) sont significativement plus élevés que ceux obtenus par ICP-AES. Cet écart peut ponctuellement être très important et nous a déjà contraint à ne plus pouvoir considérer les résultats des deux méthodes comme comparables lors de nos essais. Concernant la reproductibilité, il y a un écart significatif entre l'ICP-AES et la SAM en dessous de 0,225 ppm. A noter que l'écart n'est pas significatif avec l'ICP-MS mais c'est peut être dû à un manque de résultats pour cette méthode et au manque de puissance des calculs statistiques qui en découle.

4.1.4 Baryum

4.1.4.1 Comparaison des justesses relatives pour Ba

Méthode	Significativité des écarts		Effectif	Limite inférieure	Justesse relative	Limite supérieure
	ICP-AES	ICP-MS				
ICP-AES	-	OUI	11	0,975	0,979	0,983
ICP-MS	OUI	-	11	1,017	1,021	1,025

Tableau 10 : comparaison des justesses relatives pour Ba

Note : la SAA-four n'a pas été testée en raison d'un nombre insuffisant de données.

4.1.4.2 Comparaison des reproductibilités pour Ba

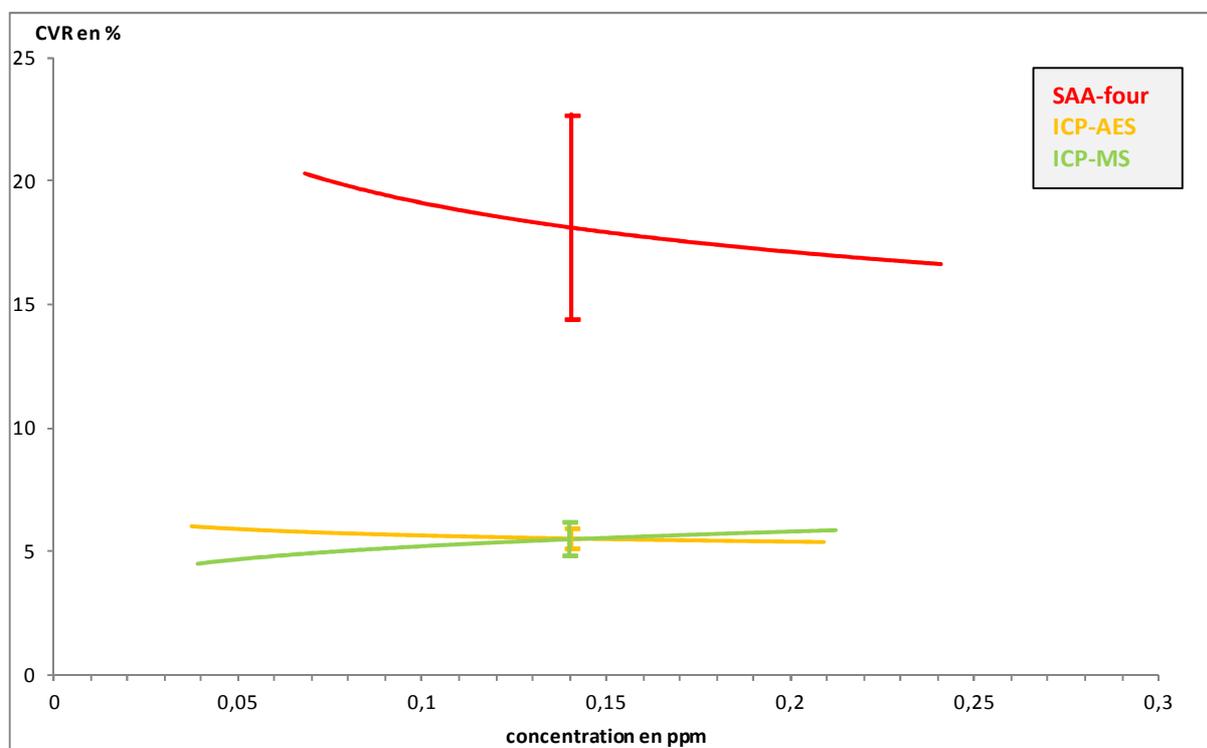


Figure 8 : comparaison des reproductibilités pour Ba

4.1.4.3 Conclusion pour Ba

Pour Ba, les résultats obtenus par ICP-MS sont significativement plus élevés que ceux obtenus par ICP-AES. Cependant, le principal écart pour ce paramètre se situe au niveau de la reproductibilité. En effet, la reproductibilité des analyses par SAA-four se situe entre 15% et 20% alors que celles des analyses par ICP-MS et ICP-AES se situent à 5%.

4.1.5 Béryllium

4.1.5.1 Comparaison des justesses relatives pour Be

Méthode	Significativité des écarts		Effectif	Limite inférieure	Justesse relative	Limite supérieure
	ICP-MS	ICP-AES				
ICP-MS	-	OUI	6	0,962	0,977	0,992
ICP-AES	OUI	-	6	1,008	1,023	1,038

Tableau 11 : comparaison des justesses relatives pour Be

4.1.5.2 Comparaison des reproductibilités pour Be

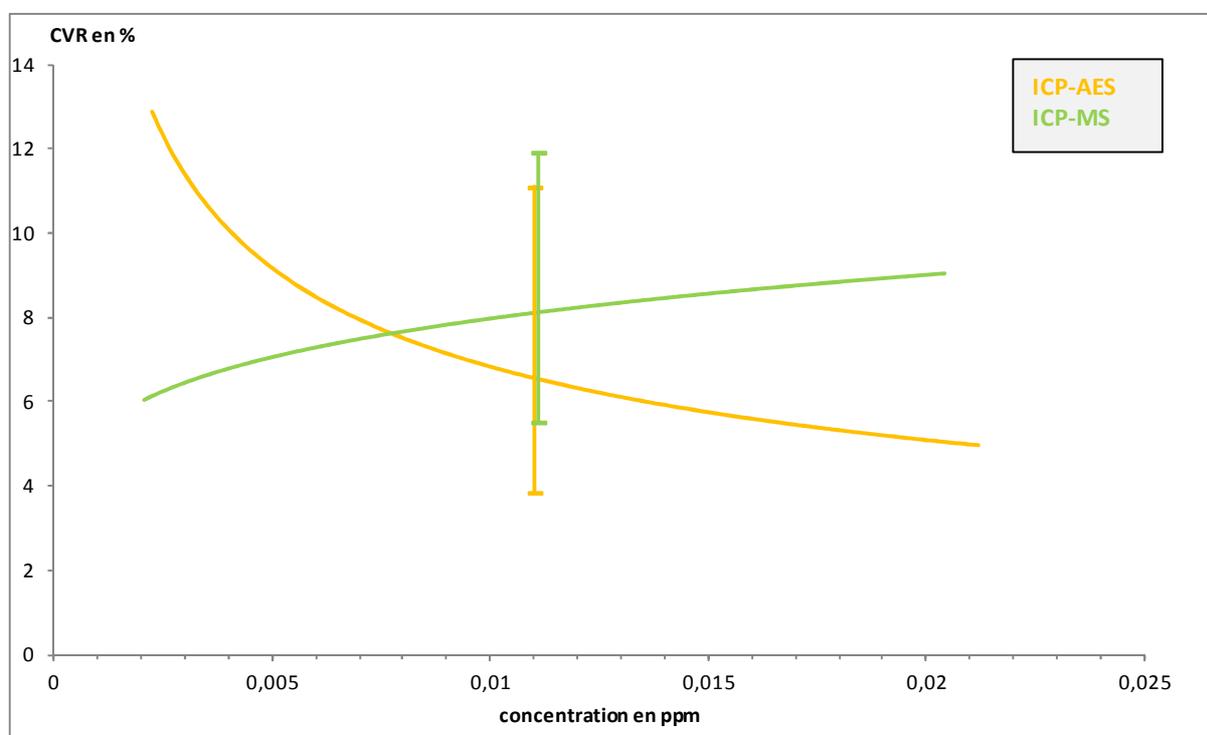


Figure 9 : comparaison des reproductibilités pour Be

4.1.5.3 Conclusion pour Be

Pour Be, les résultats obtenus par ICP-MS sont significativement plus élevés que ceux obtenus par ICP-AES. Aucun écart n'apparaît entre la reproductibilité des analyses mises en œuvre selon ces deux méthodes.

4.1.6 Cadmium

4.1.6.1 Comparaison des justesses relatives pour Cd

Méthode	Significativité des écarts			Effectif	Limite inférieure	Justesse relative	Limite supérieure
	ICP-MS	ICP-AES	SAA-four				
ICP-MS	-	non	OUI	12	0,980	0,991	1,002
ICP-AES	non	-	non	12	0,983	0,994	1,005
SAA-four	OUI	non	-	12	1,004	1,015	1,026

Tableau 12 : comparaison des justesses relatives pour Cd

4.1.6.2 Comparaison des reproductibilités pour Cd

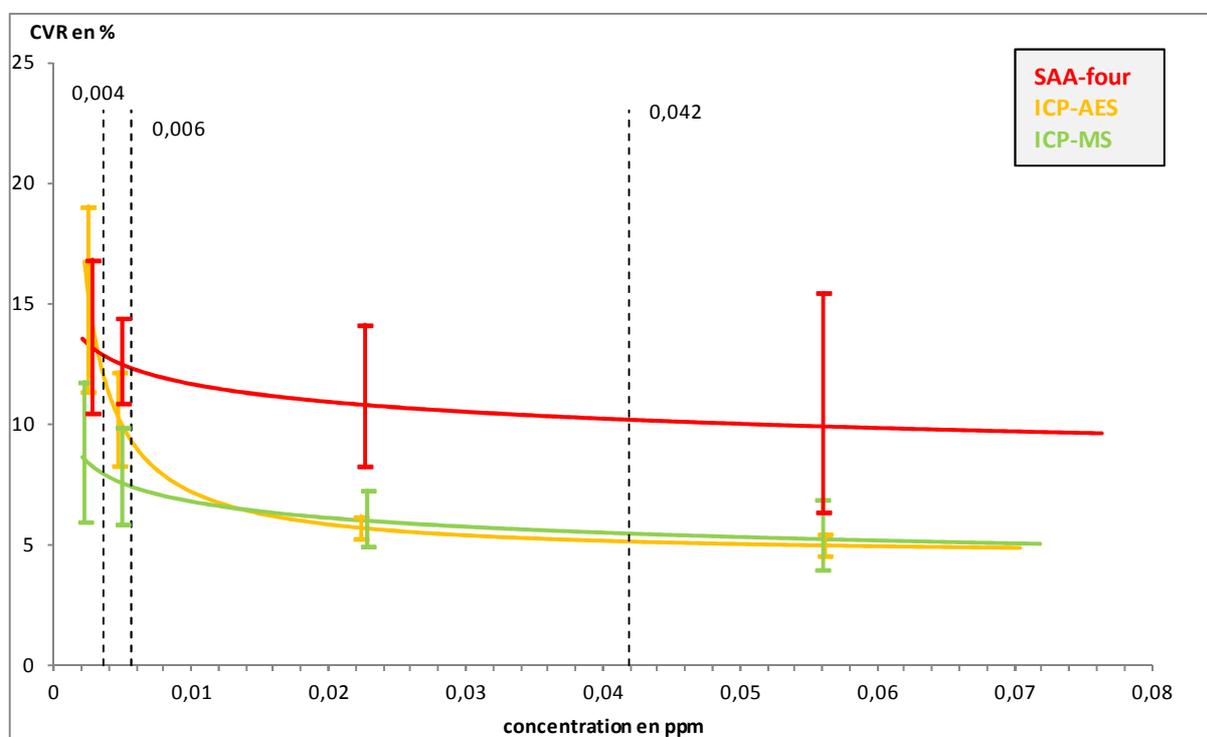


Figure 10 : comparaison des reproductibilités pour Cd

4.1.6.3 Conclusion pour Cd

Pour Cd, les résultats obtenus par ICP-MS sont significativement plus bas que ceux obtenus par SAA-four. Au niveau de la reproductibilité, on voit que les deux techniques par ICP sont plus reproductibles que la SAA-four pour les niveaux de concentration les plus élevés. Cependant, pour les concentrations les plus basses il y a une dégradation de la reproductibilité de l'ICP-AES qui devient comparable à celle de la SAA-four.

4.1.7 Chrome

4.1.7.1 Comparaison des justesses relatives pour Cr

Méthode	Significativité des écarts			Effectif	Limite inférieure	Justesse relative	Limite supérieure
	ICP-AES	ICP-MS	SAA-four				
ICP-AES	-	OUI	OUI	12	0,968	0,975	0,982
ICP-MS	OUI	-	OUI	12	0,987	0,994	1,001
SAA-four	OUI	OUI	-	12	1,024	1,031	1,038

Tableau 13 : comparaison des justesses relatives pour Cr

4.1.7.2 Comparaison des reproductibilités pour Cr

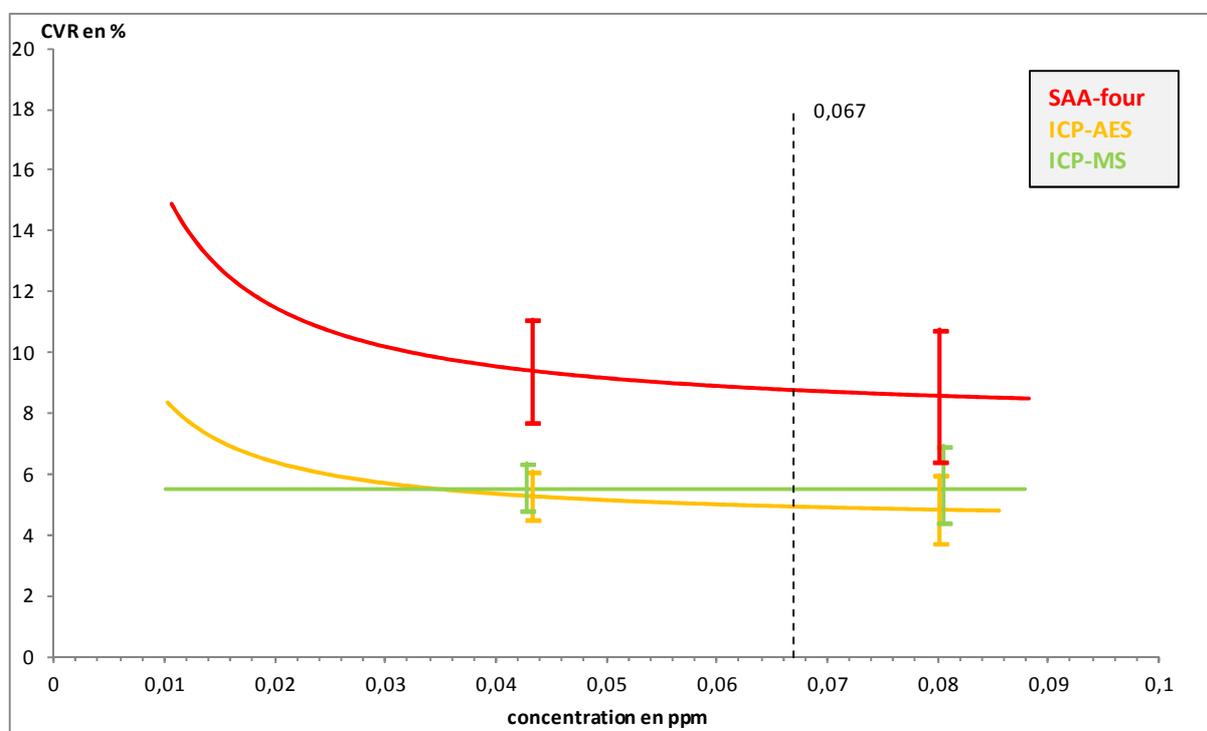


Figure 11 : comparaison des reproductibilités pour Cr

4.1.7.3 Conclusion pour Cr

Pour Cr, il y a un écart de justesse significatif entre chaque technique d'analyse. Les résultats obtenus par ICP-AES sont plus bas que ceux de l'ICP-MS, qui sont eux-mêmes plus bas que ceux de la SAA-four. Concernant la reproductibilité des résultats on retrouve une tendance à avoir des résultats plus reproductibles en ICP-MS et en ICP-AES qu'en SAA-four. On note également que la reproductibilité de l'ICP-AES se détériore légèrement à bas niveau de concentration contrairement à l'ICP-MS.

4.1.8 Cuivre

4.1.8.1 Comparaison des justesses relatives pour Cu

Méthode	Significativité des écarts				Effectif	Limite inférieure	Justesse relative	Limite supérieure
	ICP-MS	SAA-four	ICP-AES	SAA-flamme				
ICP-MS	-	non	non	OUI	12	0,976	0,983	0,991
SAA-four	non	-	non	OUI	12	0,983	0,991	0,998
ICP-AES	non	non	-	OUI	12	0,989	0,997	1,005
SAA-flamme	OUI	OUI	OUI	-	12	1,021	1,029	1,037

Tableau 14 : comparaison des justesses relatives pour Cu

4.1.8.2 Comparaison des reproductibilités pour Cu

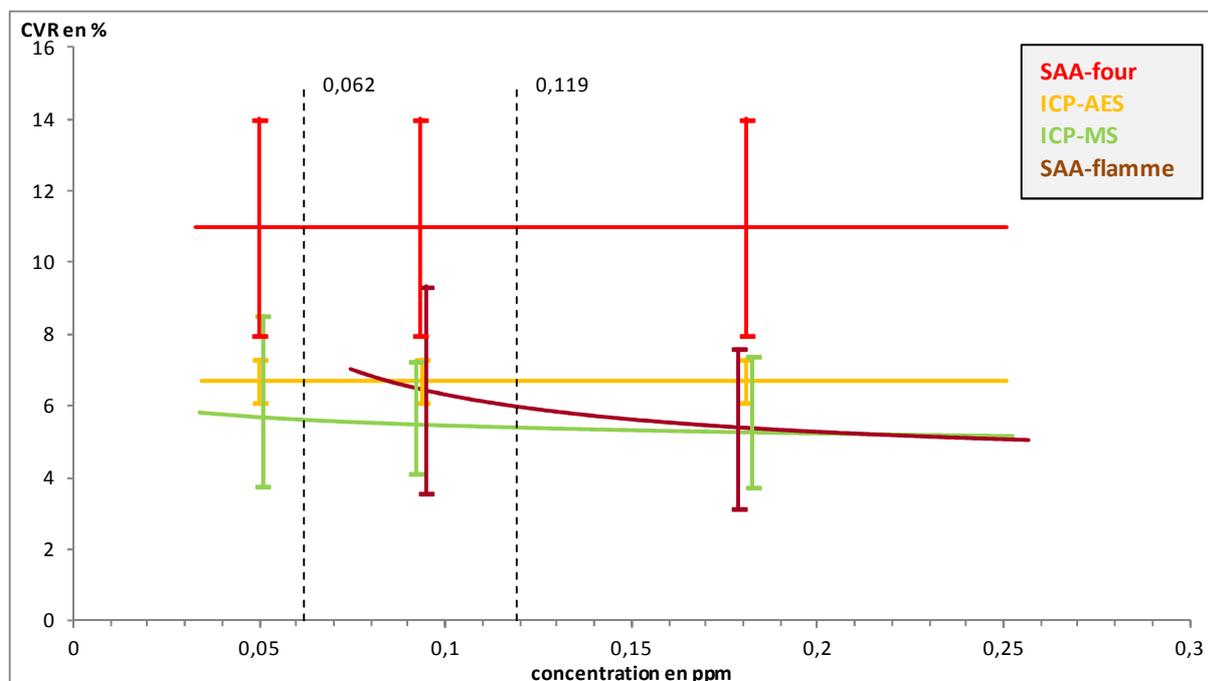


Figure 12 : comparaison des reproductibilités pour Cu

Note : Pas de modèle en dessous de 0,062 ppm pour la SAA-flamme car la donnée a été jugée comme singulière lors du calcul du modèle de reproductibilité

4.1.8.3 Conclusion pour Cu

Pour Cu, les résultats obtenus par SAA-flamme sont plus élevés que ceux obtenus par les autres techniques d'analyse. Au niveau de la reproductibilité, on voit que celle de la SAA-four est moins bonne, avec un CVR moyen à 11% alors que les autres techniques ont des CVR compris globalement entre 5% et 7%.

4.1.9 Fer

4.1.9.1 Comparaison des justesses relatives pour Fe

Méthode	Significativité des écarts		Effectif	Limite inférieure	Justesse relative	Limite supérieure
	ICP-AES	SAA-flamme				
ICP-AES	-	OUI	11	0,983	0,987	0,992
SAA-flamme	OUI	-	11	1,008	1,013	1,017

Tableau 15 : comparaison des justesses relatives pour Fe

Note : l'ICP-MS n'a pas été testée en raison d'un nombre insuffisant de données.

4.1.9.2 Comparaison des reproductibilités pour Fe

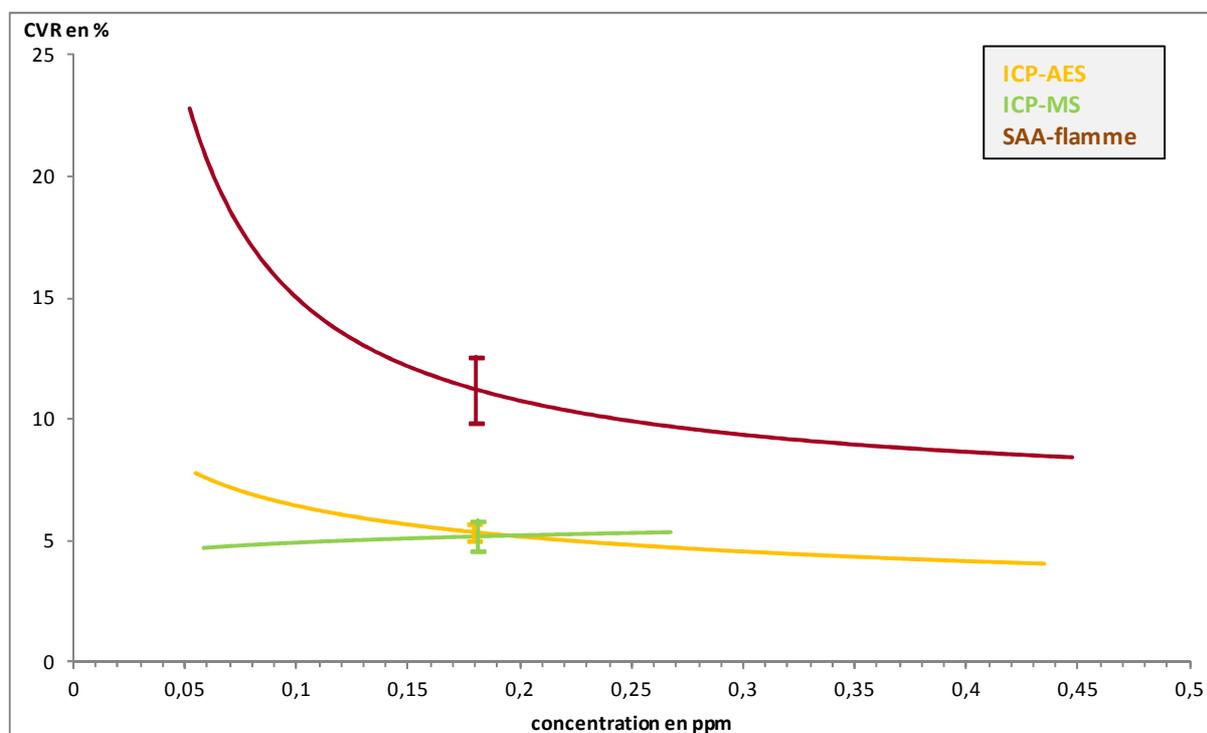


Figure 13 : comparaison des reproductibilités pour Fe

4.1.9.3 Conclusion pour Fe

Pour Fe, les résultats obtenus par SAA-flamme sont plus élevés que ceux obtenus par ICP-AES. La reproductibilité en SAA-flamme est moins bonne qu'en ICP-AES et ICP-MS.

4.1.10 Manganèse

4.1.10.1 Comparaison des justesses relatives pour Mn

Méthode	Significativité des écarts				Effectif	Limite inférieure	Justesse relative	Limite supérieure
	SAA-flamme	ICP-AES	ICP-MS	SAA-four				
SAA-flamme	-	non	OUI	OUI	12	-	0,979	-
ICP-AES	non	-	OUI	OUI	11	-	0,988	-
ICP-MS	OUI	OUI	-	non	12	-	1,017	-
SAA-four	OUI	OUI	non	-	12	-	1,021	-

Tableau 16 : comparaison des justesses relatives pour Mn

Note : écarts entre méthodes testés avec un test non paramétrique, pas de calcul des intervalles de confiance.

4.1.10.2 Comparaison des reproductibilités pour Mn

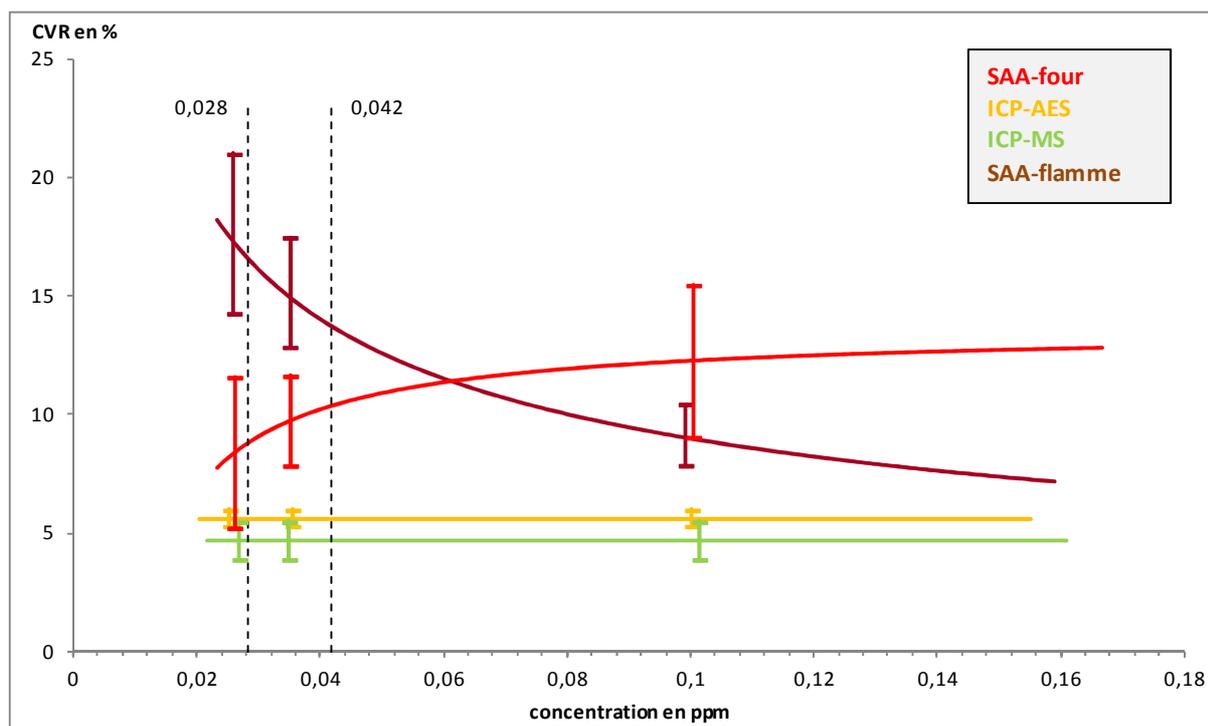


Figure 14 : comparaison des reproductibilités pour Mn

4.1.10.3 Conclusion pour Mn

Pour Mn, les résultats obtenus par SAA-flamme et ICP-AES sont plus bas que ceux obtenus par ICP-MS et SAA-four. Globalement il y a une meilleure reproductibilité des résultats en ICP qu'en SAA.

4.1.11 Molybdène

4.1.11.1 Comparaison des justesses relatives pour Mo

Méthode	Significativité des écarts		Effectif	Limite inférieure	Justesse relative	Limite supérieure
	ICP-AES	ICP-MS				
ICP-AES	-	non	6	0,981	0,992	1,004
ICP-MS	non	-	6	0,996	1,008	1,019

Tableau 17 : comparaison des justesses relatives pour Mo

Note : le résultat de l'essai 08M3A.3 va à l'encontre de la tendance, ce qui annule l'écart.

4.1.11.2 Comparaison des reproductibilités pour Mo

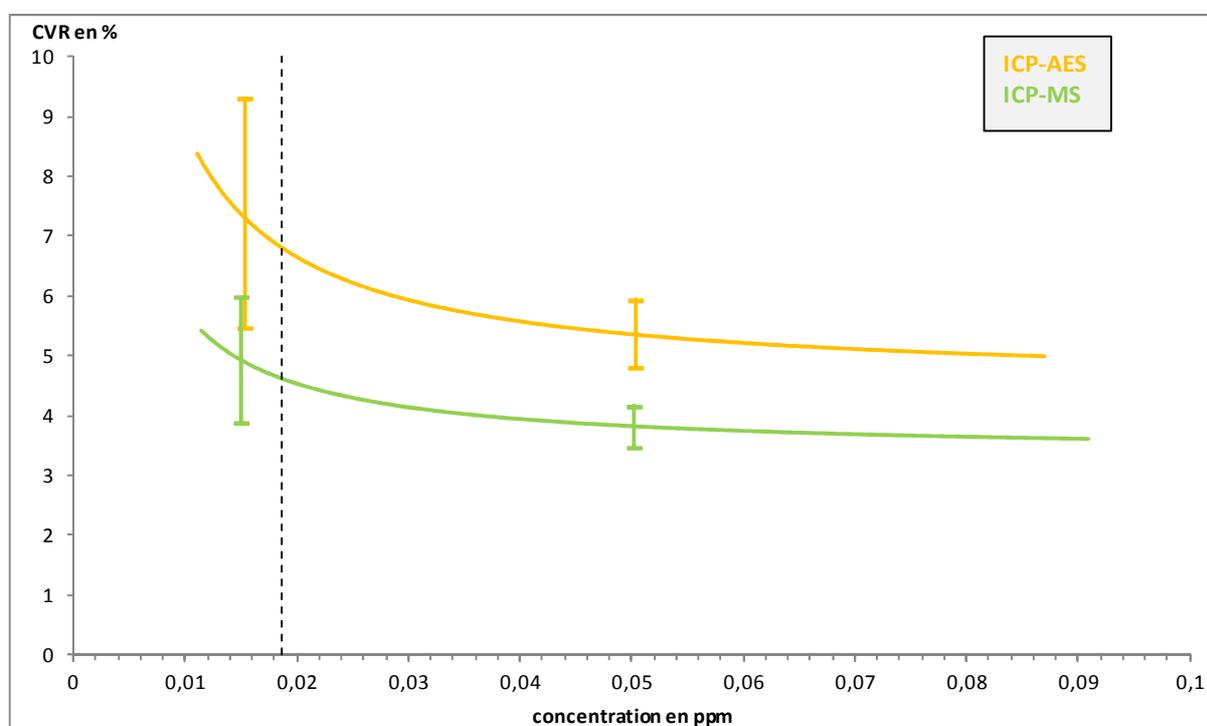


Figure 15 : comparaison des reproductibilités pour Mo

4.1.11.3 Conclusion pour Mo

Pour Mo, il n'y a pas d'écart de justesse entre les résultats de l'ICP-AES et ceux de l'ICP-MS. En revanche, la reproductibilité des résultats en ICP-MS a tendance à être meilleure qu'en ICP-AES.

4.1.12 Nickel

4.1.12.1 Comparaison des justesses relatives pour Ni

Méthode	Significativité des écarts			Effectif	Limite inférieure	Justesse relative	Limite supérieure
	ICP-AES	SAA-four	ICP-MS				
ICP-AES	-	OUI	OUI	12	0,973	0,981	0,988
SAA-four	OUI	-	OUI	11	0,990	0,998	1,006
ICP-MS	OUI	OUI	-	12	1,010	1,017	1,025

Tableau 18 : comparaison des justesses relatives pour Ni

4.1.12.2 Comparaison des reproductibilités pour Ni

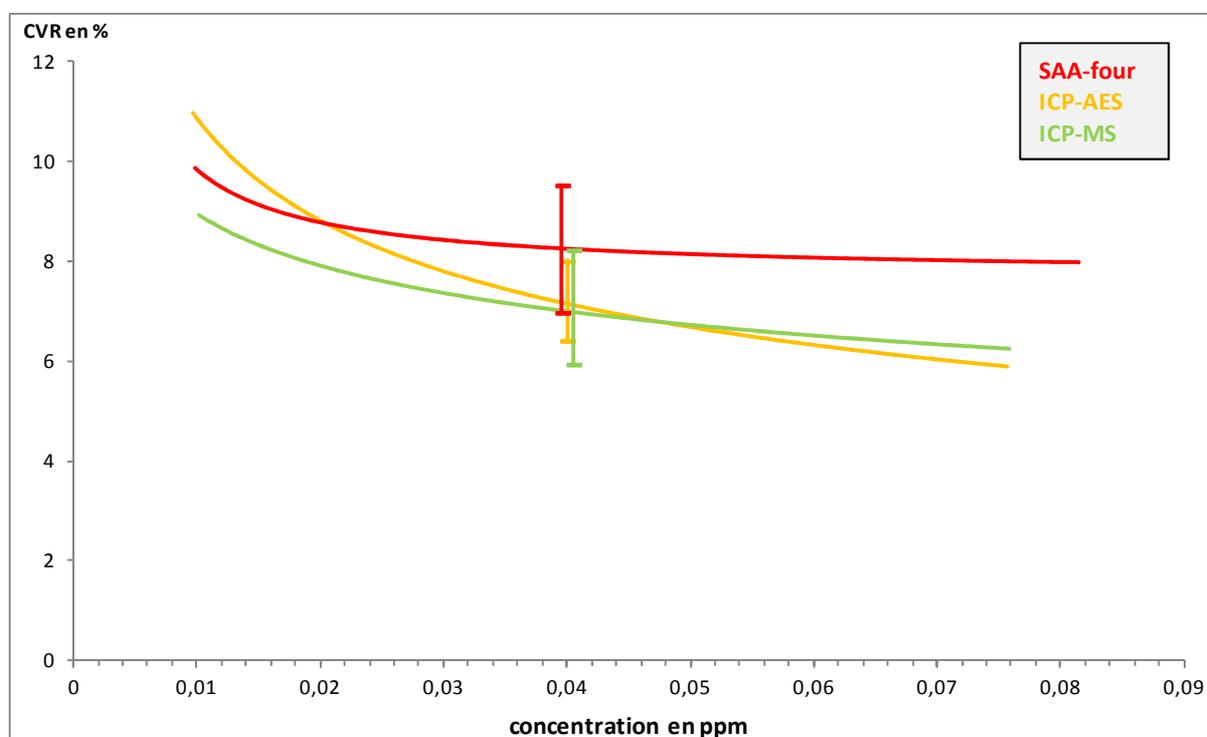


Figure 16 : comparaison des reproductibilités pour Ni

4.1.12.3 Conclusion pour Ni

Pour Ni, il y a un écart de justesse significatif entre chaque technique d'analyse. Les résultats obtenus par ICP-AES sont plus bas que ceux de la SAA-four qui sont eux-mêmes plus bas que ceux de l'ICP-MS. Pour la reproductibilité, on retrouve encore une fois une tendance à avoir une meilleure reproductibilité en ICP-AES et ICP-MS qu'en SAA-four, même si l'écart n'apparaît pas statistiquement significatif.

4.1.13 Plomb

4.1.13.1 Comparaison des justesses relatives pour Pb

Méthode	Significativité des écarts			Effectif	Limite inférieure	Justesse relative	Limite supérieure
	ICP-AES	SAA-four	ICP-MS				
ICP-AES	-	non	OUI	11	0,973	0,982	0,991
SAA-four	non	-	OUI	12	0,988	0,996	1,005
ICP-MS	OUI	OUI	-	12	1,008	1,017	1,026

Tableau 19 : comparaison des justesses relatives pour Pb

4.1.13.2 Comparaison des reproductibilités pour Pb

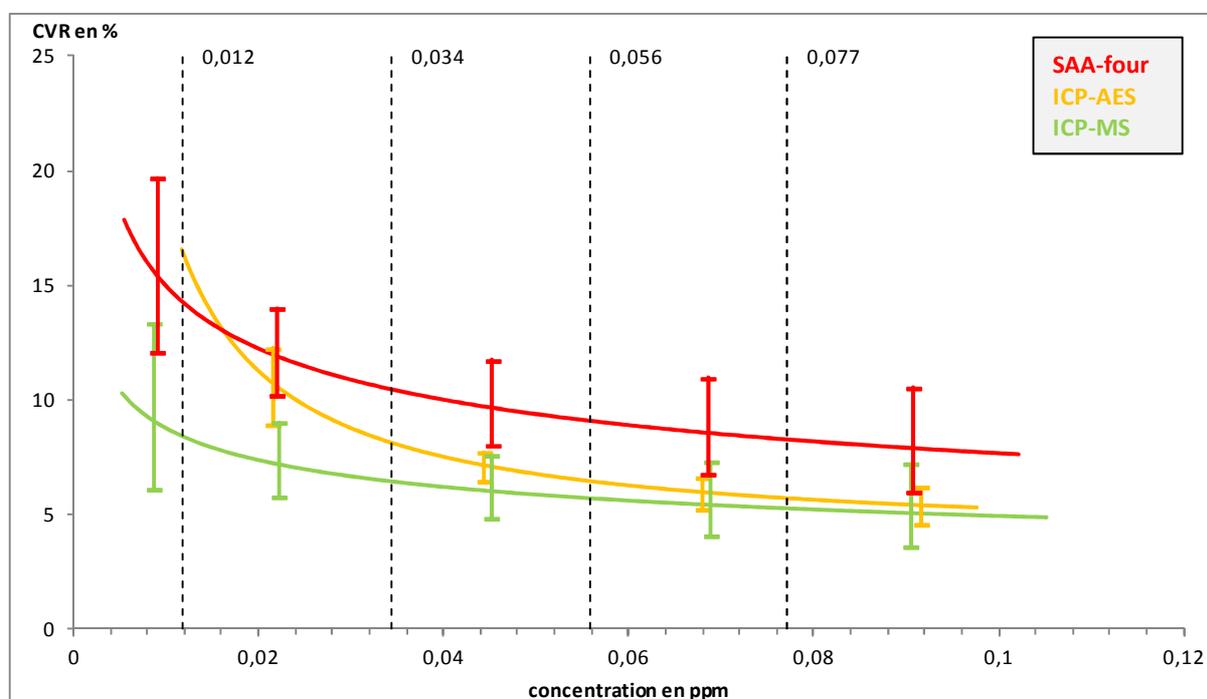


Figure 17 : comparaison des reproductibilités pour Pb

Note : pas de modèle en dessous de 0,012 ppm pour l'ICP-AES car trop de résultats de type "<LQ"

4.1.13.3 Conclusion pour Pb

Pour Pb, les résultats obtenus par ICP-MS sont en moyenne plus élevés que ceux obtenus par ICP-AES et SAA-four. Pour la reproductibilité, on remarque pour ce paramètre une tendance également à avoir une meilleure reproductibilité en ICP-MS qu'en SAA-four. L'ICP-AES a tendance à avoir une reproductibilité comparable à l'ICP-MS pour les teneurs les plus élevées alors que pour les teneurs les plus basses sa reproductibilité est comparable à celle de la SAA-four.

4.1.14 Antimoine

4.1.14.1 Comparaison des justesses relatives pour Sb

Méthode	Significativité des écarts			Effectif	Limite inférieure	Justesse relative	Limite supérieure
	ICP-AES	ICP-MS	SAA-four				
ICP-AES	-	non	OUI	12	0,976	0,988	0,999
ICP-MS	non	-	OUI	12	0,980	0,991	1,003
SAA-four	OUI	OUI	-	12	1,009	1,021	1,032

Tableau 20 : comparaison des justesses relatives pour Sb

4.1.14.2 Comparaison des reproductibilités pour Sb

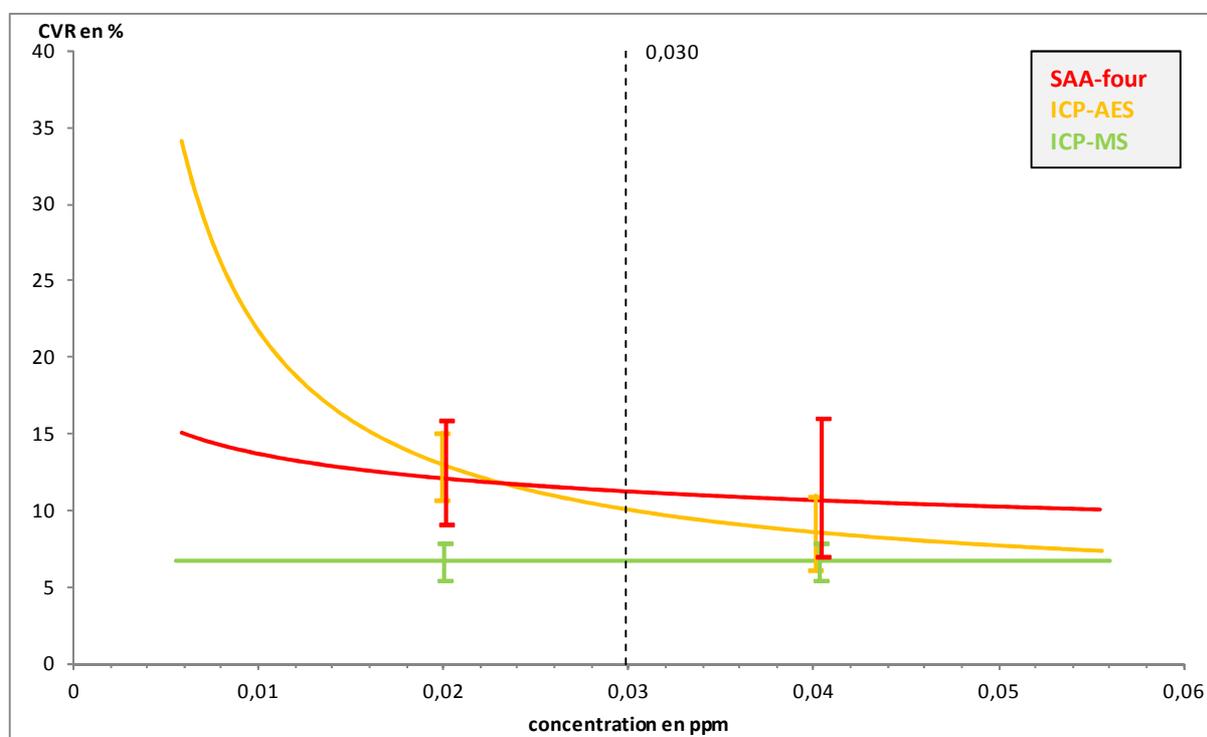


Figure 18 : comparaison des reproductibilités pour Sb

4.1.14.3 Conclusion pour Sb

Pour Sb, les résultats obtenus par SAA-four sont en moyenne plus élevés que ceux obtenus par ICP-AES et ICP-MS. Pour la reproductibilité, l'ICP-MS a tendance à avoir une meilleure reproductibilité que la SAA-four. Pour l'ICP-AES, on retrouve la même tendance à avoir une reproductibilité comparable à l'ICP-MS pour les teneurs élevées alors qu'elle est comparable à la SAA-four pour les niveaux de concentration faibles.

4.1.15 Sélénium

4.1.15.1 Comparaison des justesses relatives pour Se

Méthode	Significativité des écarts			Effectif	Limite inférieure	Justesse relative	Limite supérieure
	SAA-four	ICP-AES	ICP-MS				
SAA-four	-	OUI	OUI	12	0,909	0,922	0,935
ICP-AES	OUI	-	OUI	12	1,012	1,025	1,038
ICP-MS	OUI	OUI	-	12	1,039	1,052	1,065

Tableau 21 : comparaison des justesses relatives pour Se

4.1.15.2 Comparaison des reproductibilités pour Se

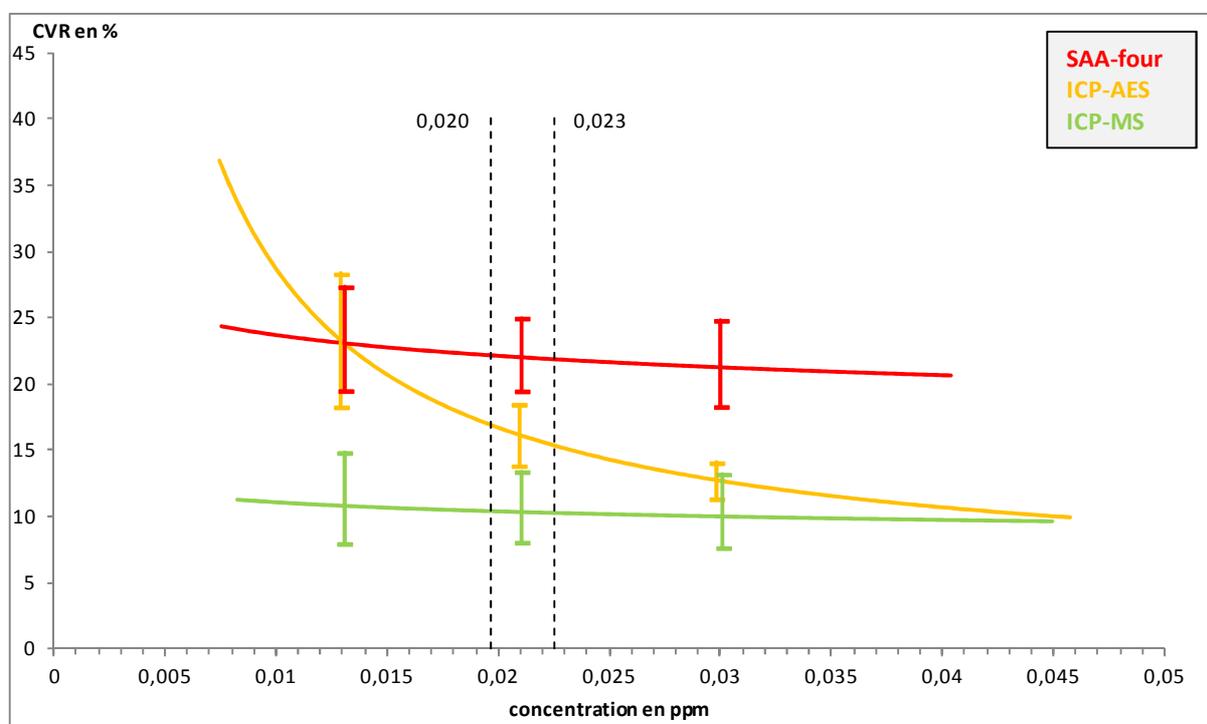


Figure 19 : comparaison des reproductibilités pour Se

4.1.15.3 Conclusion pour Se

Pour Se, il y a un écart de justesse significatif entre chaque technique d'analyse. Les résultats obtenus par SAA-four sont plus bas que ceux obtenus par ICP-AES, qui sont eux-mêmes plus bas que les résultats obtenus en ICP-MS. La reproductibilité des résultats est meilleure en ICP-MS qu'en SAA-four. Celle de l'ICP-AES est comparable à l'ICP-MS pour les teneurs les plus élevées et comparable à la SAA-four pour les teneurs les plus faibles.

4.1.16 Etain

4.1.16.1 Comparaison des justesses relatives pour Sn

Méthode	Significativité des écarts			Effectif	Limite inférieure	Justesse relative	Limite supérieure
	SAA-four	ICP-MS	ICP-AES				
SAA-four	-	OUI	OUI	10	0,900	0,930	0,960
ICP-MS	OUI	-	non	11	1,010	1,039	1,067
ICP-AES	OUI	non	-	11	1,023	1,051	1,080

Tableau 22 : comparaison des justesses relatives pour Sn

4.1.16.2 Comparaison des reproductibilités pour Sn

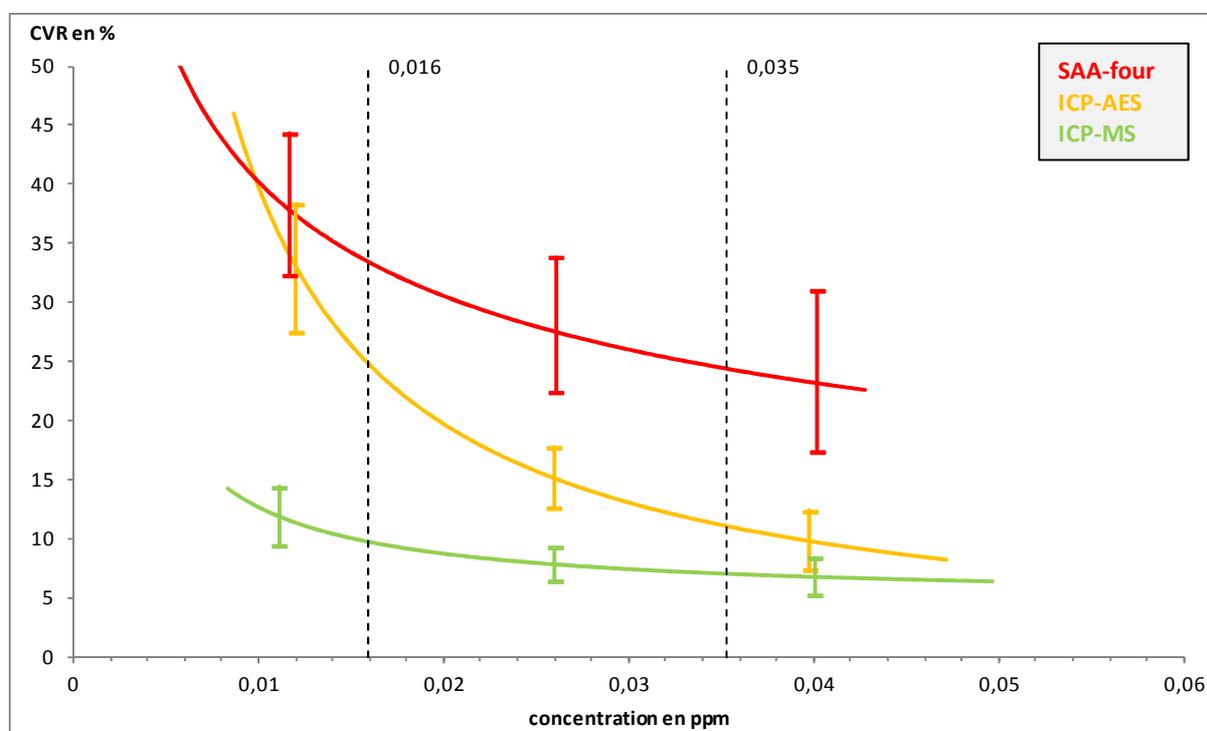


Figure 20 : comparaison des reproductibilités pour Sn

4.1.16.3 Conclusion pour Sn

Pour Sn, les résultats obtenus par ICP-MS et ICP-AES sont plus élevés que ceux obtenus par SAA-four. La reproductibilité des résultats est meilleure en ICP-MS qu'en SAA-four. Celle de l'ICP-AES est comparable à l'ICP-MS pour les teneurs les plus élevées et est comparable à la SAA-four pour les teneurs les plus faibles.

4.1.17 Strontium

4.1.17.1 Comparaison des justesses relatives pour Sr

Méthode	Significativité des écarts		Effectif	Limite inférieure	Justesse relative	Limite supérieure
	ICP-AES	ICP-MS				
ICP-AES	-	OUI	6	0,983	0,985	0,987
ICP-MS	OUI	-	6	1,013	1,015	1,017

Tableau 23 : comparaison des justesses relatives pour Sr

4.1.17.2 Comparaison des reproductibilités pour Sr

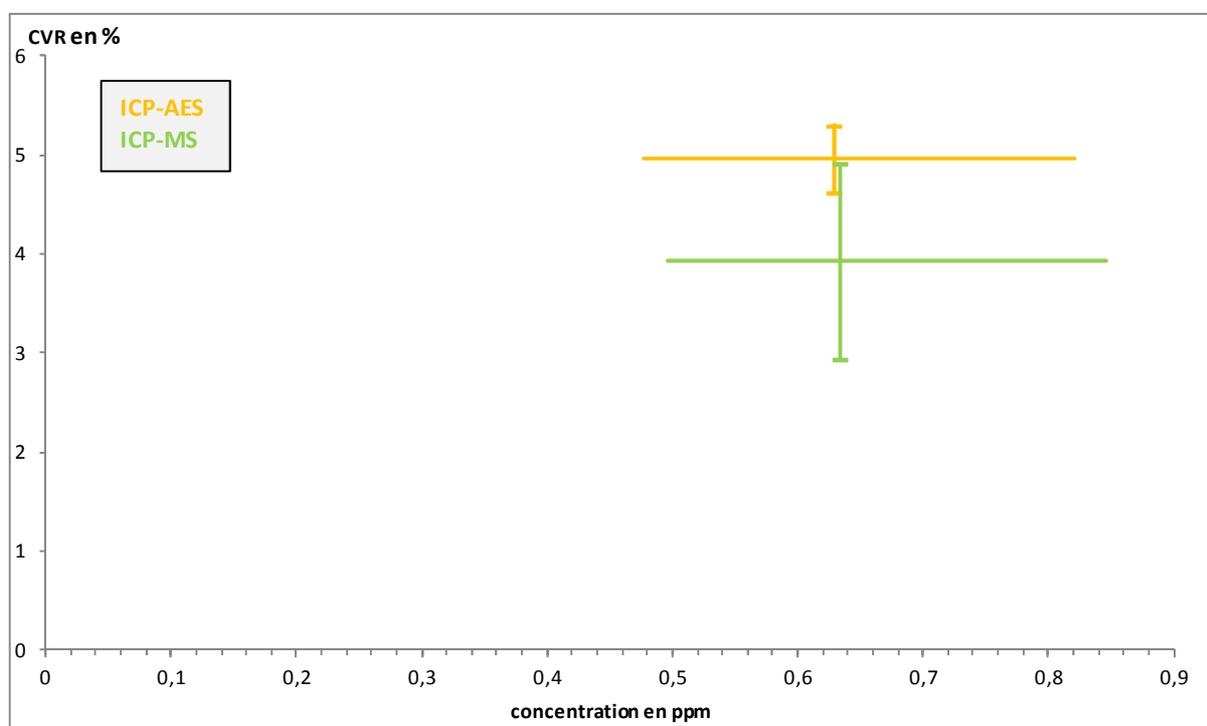


Figure 21 : comparaison des reproductibilités pour Sr

4.1.17.3 Conclusion pour Sr

Pour Sr, les résultats obtenus par ICP-MS sont plus élevés que ceux obtenus par ICP-AES. L'écart entre la reproductibilité des résultats obtenus selon ces deux techniques d'analyse n'est pas statistiquement significatif.

4.1.18 Zinc

4.1.18.1 Comparaison des justesses relatives pour Zn

Méthode	Significativité des écarts			Effectif	Limite inférieure	Justesse relative	Limite supérieure
	ICP-MS	ICP-AES	SAA-flamme				
ICP-MS	-	OUI	OUI	9	0,971	0,981	0,990
ICP-AES	OUI	-	non	9	0,997	1,007	1,016
SAA-flamme	OUI	non	-	9	1,003	1,012	1,022

Tableau 24 : comparaison des justesses relatives pour Zn

4.1.18.2 Comparaison des reproductibilités pour Zn

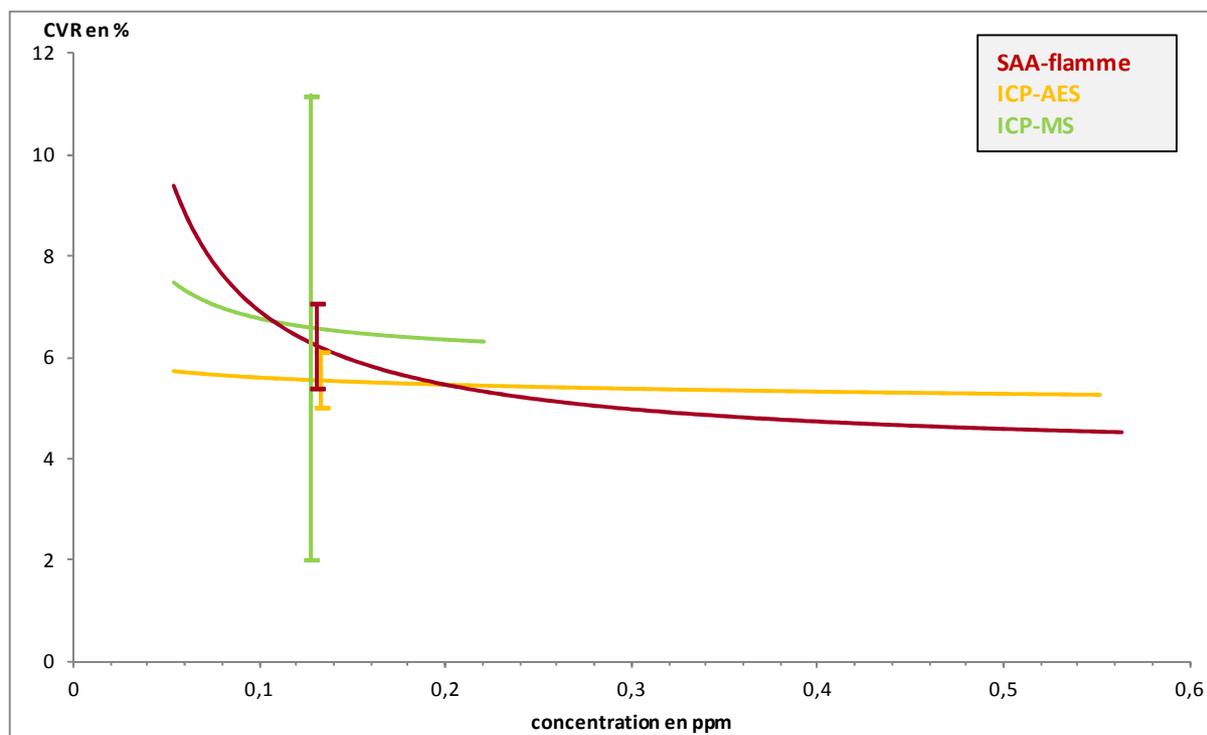


Figure 22 : comparaison des reproductibilités pour Zn

Note : pas de modèle en dessus de 0,2 ppm pour l'ICP-MS en raison d'un manque de données sur certains essais

4.1.18.3 Conclusion pour Zn

Pour Zn, les résultats obtenus par ICP-MS et ICP-AES sont plus élevés que ceux obtenus par SAA-four. Aucun écart n'a pu être mis en évidence pour la reproductibilité.

4.1.19 Mercure (méthode d'analyse)

4.1.19.1 Comparaison des justesses relatives pour Hg (méthode d'analyse)

Méthode	Significativité des écarts			Effectif	Limite inférieure	Justesse relative	Limite supérieure
	SFA-chlorure d'étain	SAA-tétrahydroborate de sodium sans enrichissement	SAA-chlorure d'étain sans enrichissement				
SFA-chlorure d'étain	-	non	OUI	11	0,955	0,974	0,993
SAA-tétrahydroborate de sodium sans enrichissement	non	-	non	10	0,973	0,993	1,013
SAA-chlorure d'étain sans enrichissement	OUI	non	-	11	1,010	1,029	1,048

Tableau 25 : comparaison des justesses relatives pour Hg (techniques d'analyse)

4.1.19.2 Comparaison des reproductibilités pour Hg (méthode d'analyse)

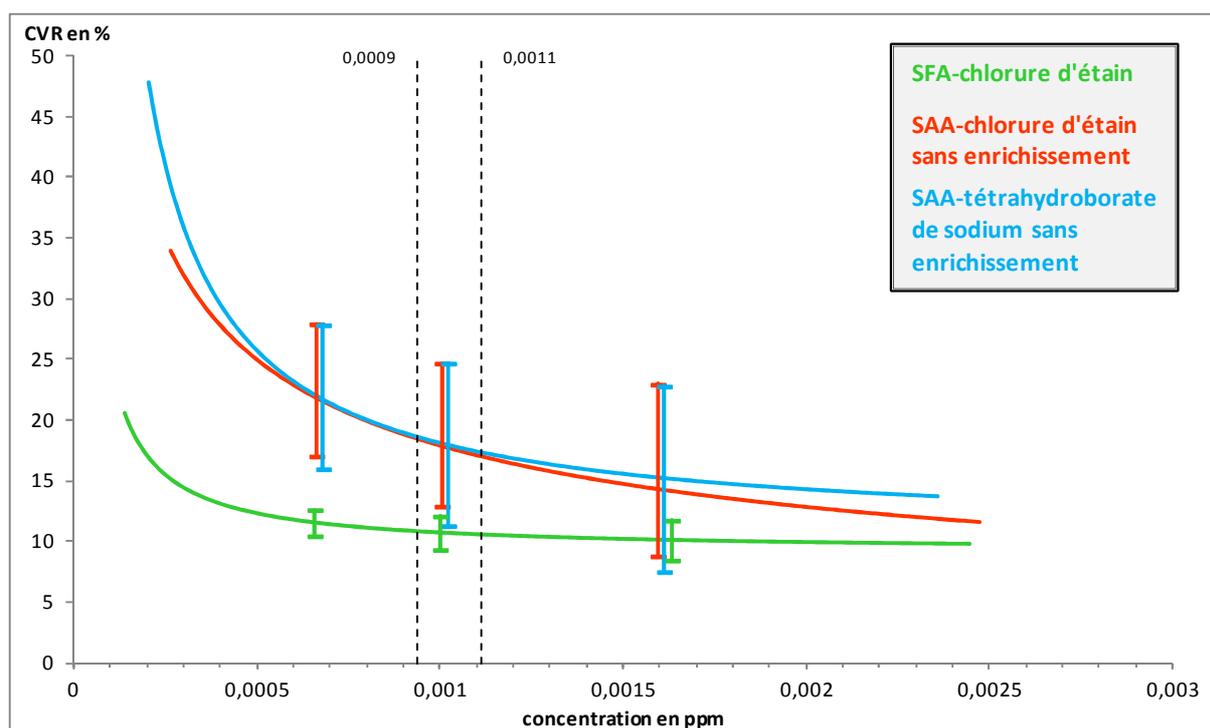


Figure 23 : comparaison des reproductibilités (techniques d'analyse)

4.1.19.3 Conclusion pour Hg (méthode d'analyse)

Pour les techniques d'analyse de Hg, les résultats obtenus SFA-chlorure d'étain sont en moyenne plus bas que ceux obtenus par SAA-chlorure d'étain sans enrichissement. La reproductibilité des résultats en SFA-chlorure d'étain a tendance à être meilleure notamment pour les bas niveaux de concentration.

4.1.20 Mercure (méthode de minéralisation)

4.1.20.1 Comparaison des justesses relatives pour Hg (minéralisation)

Méthode	Significativité des écarts		Effectif	Limite inférieure	Justesse relative	Limite supérieure
	KBr/KBrO ₃ /HCl	KMnO ₄ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ /K ₂ S ₂ O ₈				
KBr/KBrO ₃ /HCl	-	OUI	12	-	0,974	-
KMnO ₄ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ /K ₂ S ₂ O ₈	OUI	-	12	-	1,029	-

Tableau 26 : comparaison des justesses relatives pour Hg (méthodes de minéralisation)

Note : écarts entre méthodes testés avec un test non paramétrique, pas de calcul des intervalles de confiance. Les résultats sans minéralisation n'ont pas été testés en raison d'un nombre insuffisant de données

4.1.20.2 Comparaison des reproductibilités pour Hg (minéralisation)

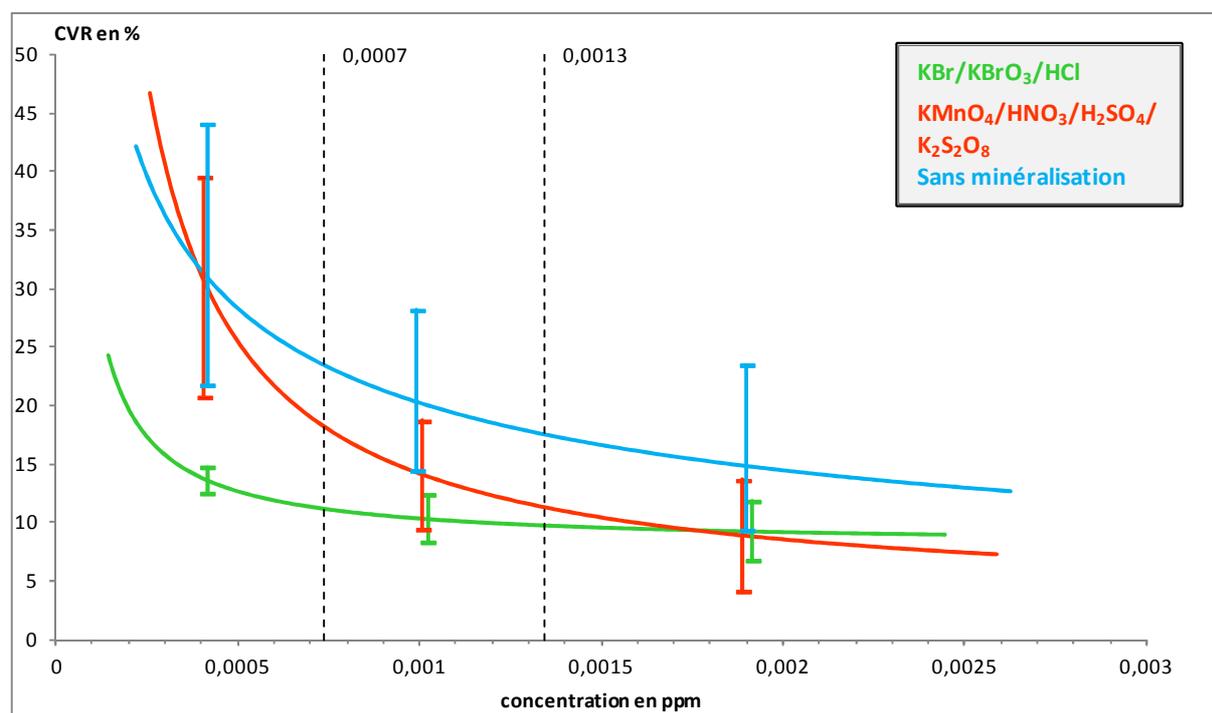


Figure 24 : comparaison des reproductibilités (méthodes de minéralisation)

4.1.20.3 Conclusion pour Hg (minéralisation)

Pour les techniques de minéralisation de Hg, les résultats obtenus avec KBr/KBrO₃/HCl sont en moyenne plus bas que ceux obtenus avec KMnO₄/HNO₃/H₂SO₄/K₂S₂O₈. La méthode la plus reproductible est la minéralisation par KBr/KBrO₃/HCl, notamment pour les faibles niveaux de concentration.

4.2 Synthèse

4.2.1 Ecart de justesse relative

Sur les 19 métaux étudiés, nous avons observé au moins un écart entre méthodes pour 17 d'entre eux. **Les seuls paramètres pour lesquels les écarts sont apparus comme non significatifs sont As (méthodes étudiées : ICP-AES, ICP-MS et SAA-Four) et Mo (méthodes étudiées : ICP-MS et ICP-AES).** Encore que pour Mo l'écart entre l'ICP-AES et l'ICP-MS apparaît non significatif uniquement à cause du résultat d'un essai pour lequel les résultats de l'ICP-MS n'avaient pas tendance à être plus élevés que ceux de l'ICP-AES.

La tendance globale qui se dégage pour les 3 techniques d'analyse majoritaires, à savoir l'ICP-AES, l'ICP-MS et la SAA-four, est que **les résultats obtenus par ICP-AES ont tendance à être plus bas que ceux obtenus par ICP-MS et par SAA-four.** En se focalisant sur les paramètres pour lesquels ces trois méthodes ont été étudiées nous avons pu faire une analyse plus précise.

La figure 25 ci-dessous représente les justesses relatives de chaque paramètre pour chacune de ces méthodes :

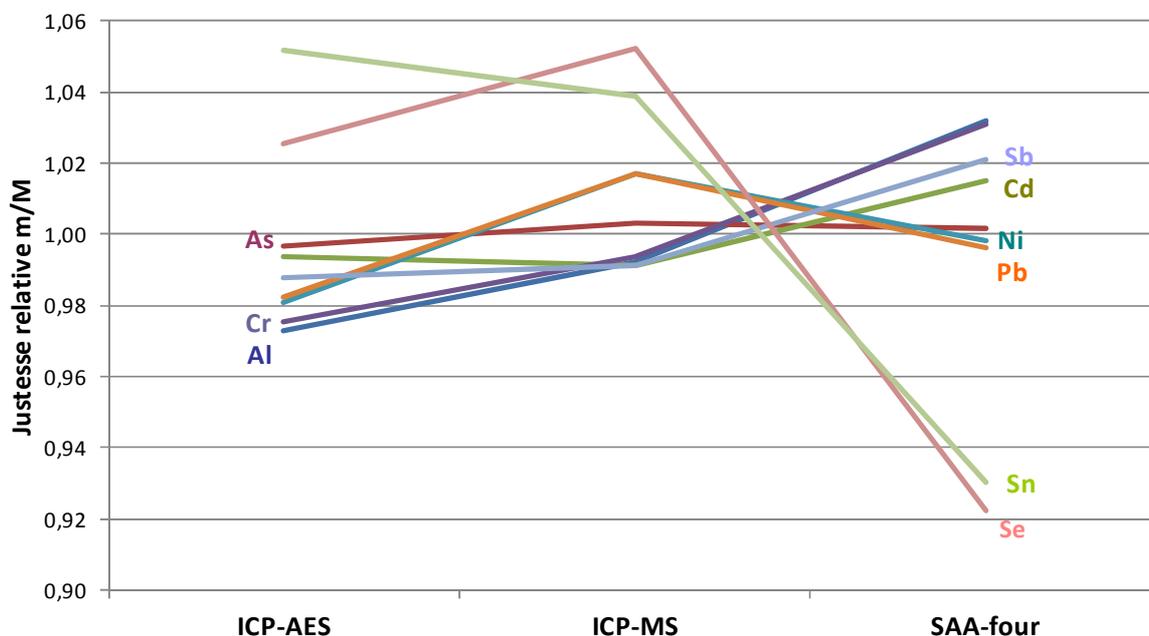


Figure 25 : justesses relatives des métaux analysés par ICP-AES, ICP-MS et SAA-four

Deux paramètres sortent particulièrement du lot, **Sn et Se** pour lesquels les résultats des laboratoires ayant analysé par SAA-four ont obtenu des résultats 12% plus bas que ceux ayant effectué leur analyse par ICP AES ou ICP-MS. **As** est le seul paramètre où les résultats ne sont pas significativement différents d'une technique à l'autre. **Ni et Pb** se distinguent par le fait que les résultats en ICP-MS sont plus élevés que ceux obtenus par ICP-AES et SAA-four. Pour **Sb et Cd** les résultats obtenus par ICP-AES et ICP-MS sont équivalents et sont plus bas que ceux obtenus par SAA-four. Enfin, pour **Al et Cr** les résultats obtenus par ICP-AES sont plus bas que ceux obtenus par ICP-MS, qui eux-mêmes sont plus bas que ceux de SAA-four.

Pour les paramètres pour lesquels nous avons uniquement étudié les écarts entre l'ICP-MS et l'ICP-AES, les résultats obtenus par ICP-MS ont tendance à être plus élevés pour Ba, Sr et Mo (tendance non significative pour Mo). A l'inverse pour Be, ce sont les résultats des laboratoires ayant employé l'ICP-AES qui sont plus élevés.

La figure 26 ci-dessous reprend les résultats obtenus pour ces 4 paramètres.

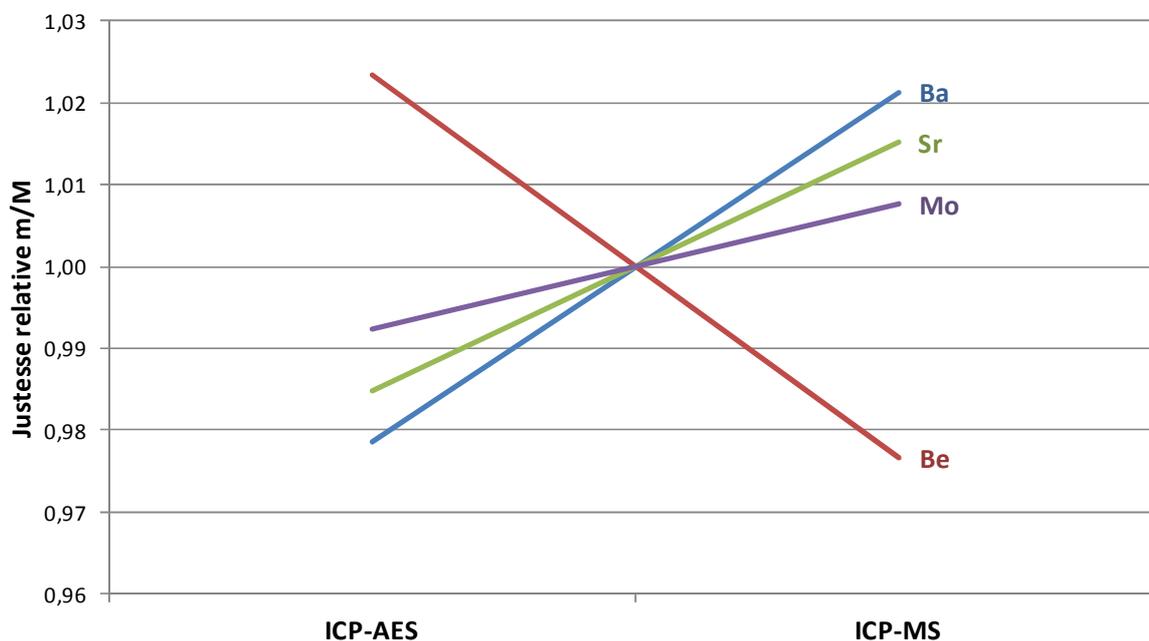


Figure 26 : justesse relative des métaux analysés par ICP-AES et ICP-MS

4.2.2 Ecart de fidélité

Concernant les trois méthodes majoritaires, l'ICP-MS, l'ICP-AES et la SAA-four, la tendance générale est que **les résultats les plus reproductibles sont ceux obtenus par des laboratoires ayant mis en œuvre leur analyse par ICP-MS**. La figure 27 représente les modèles de Reproductibilité calculés pour chaque paramètre (hormis Hg) pour chaque méthode d'analyse.

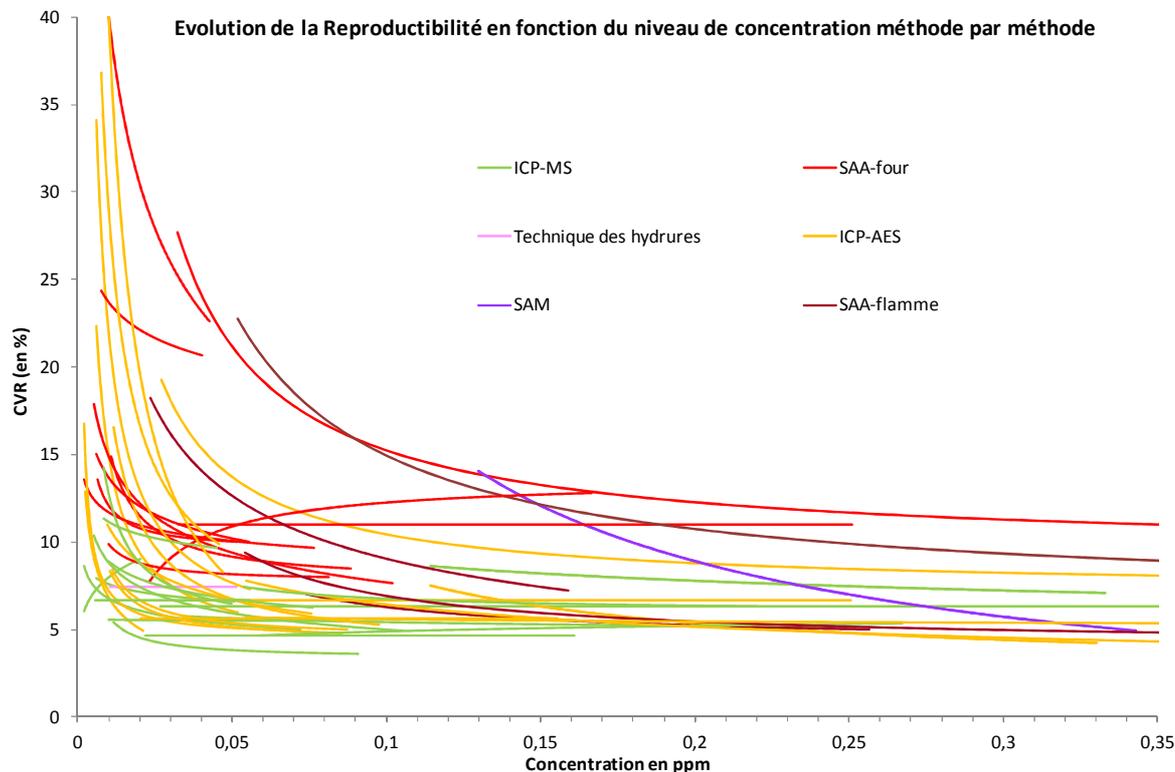


Figure 27 : modèles d'évolution de la reproductibilité en fonction du niveau de concentration pour chaque technique d'analyse étudiée

Comme on peut le voir sur la figure 28, les courbes vertes correspondant à l'ICP-MS, sont essentiellement situées à des niveaux de reproductibilité bas (CVR entre 5% et 10%), ceci même pour les niveaux de concentration les plus faibles.

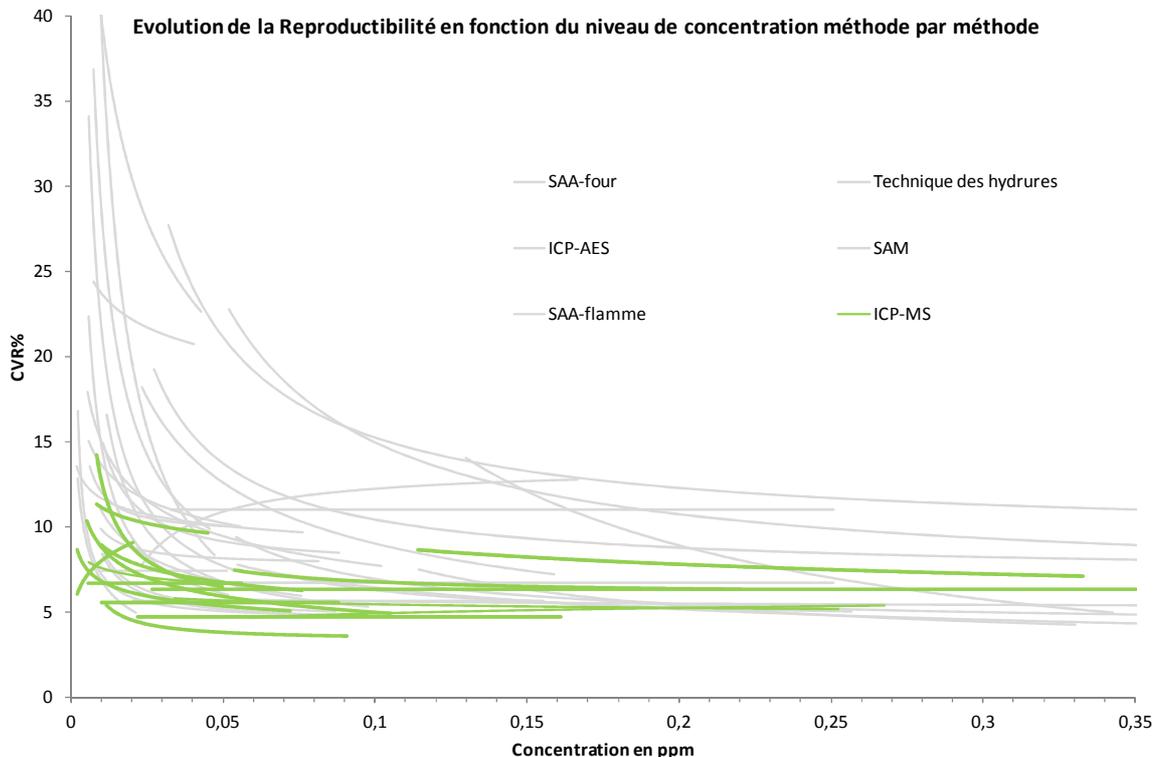


Figure 28 : modèles d'évolution de la reproductibilité pour l'ICP-MS

Les courbes de reproductibilité de la SAA-four, au contraire, sont situées plutôt vers les CVR les plus élevés.

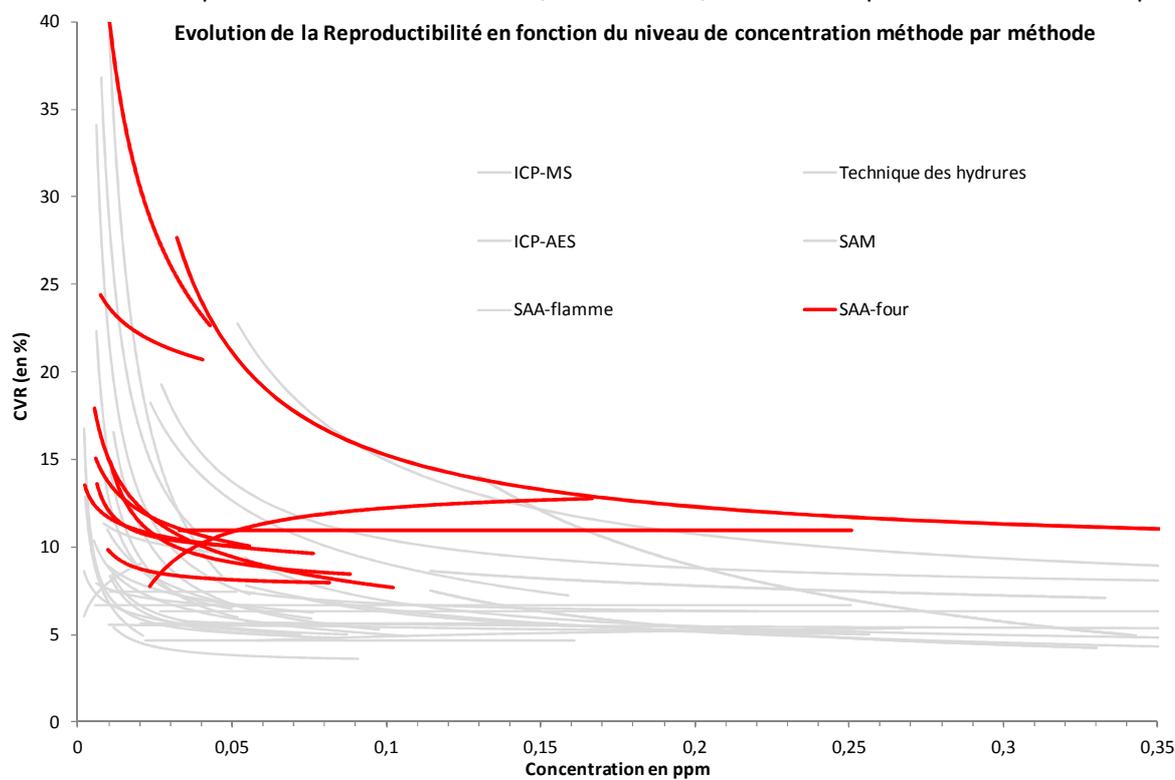


Figure 29 : modèles d'évolution de la reproductibilité pour la SAA-four

Enfin, les résultats des laboratoires ayant employé l'ICP-AES ont tendance à être aussi reproductibles que ceux de l'ICP-MS pour les niveaux de concentration supérieurs. Mais pour les niveaux de concentration inférieurs la reproductibilité devient équivalente à celle de la SAA-four hormis quelques cas particuliers (voir figure 30).

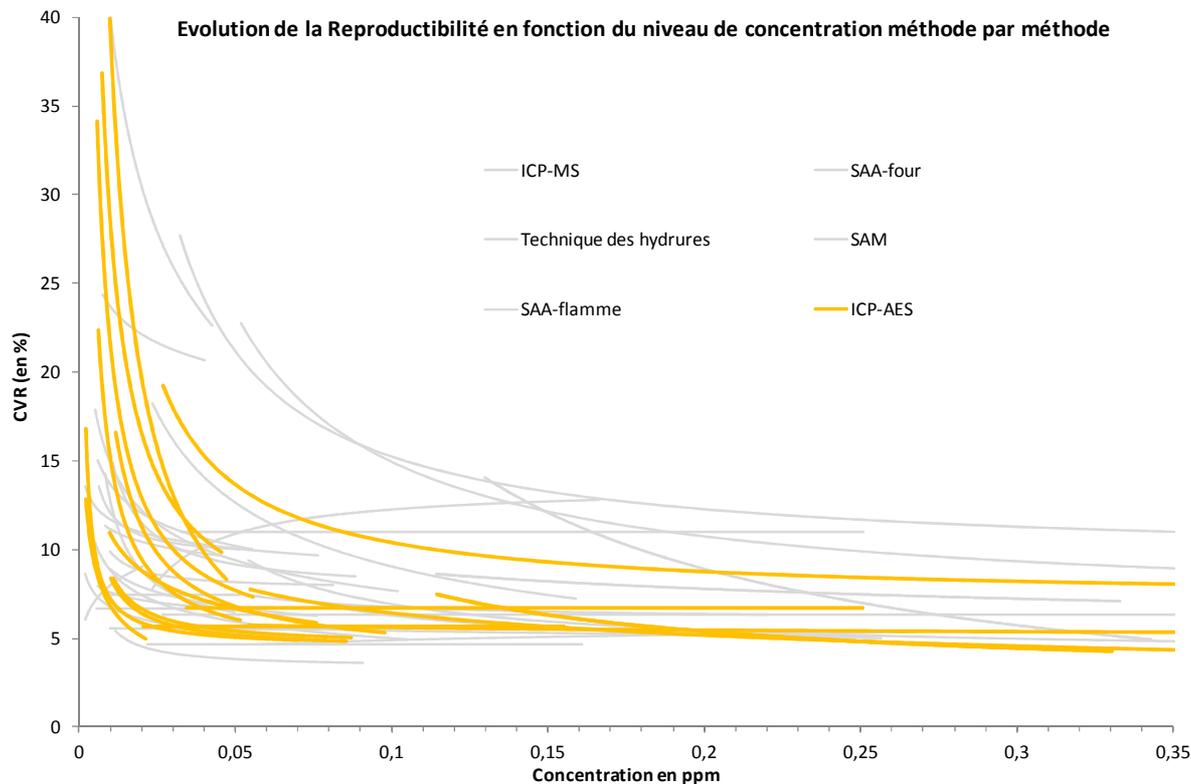


Figure 30 : modèles d'évolution de la reproductibilité pour l'ICP-AES

5. Conclusion

Cette étude a permis d'identifier et de quantifier les écarts entre les différentes méthodes d'analyse mises en œuvre pour les métaux sur eaux propres. Il en ressort que ces écarts sont nombreux tant au niveau de teneurs retrouvées que de la fidélité des résultats. **Au niveau des teneurs retrouvées**, les différences entre méthodes sont en moyenne de 5% ce qui reste relativement réduit. En revanche, les écarts sont plus importants au **niveau de la reproductibilité** des analyses, notamment pour les niveaux de concentration les plus bas. Les résultats obtenus par les laboratoires mettant en œuvre les techniques par ICP ont tendance à être plus reproductibles.

A noter également que nous avons pu constater que la fidélité des analyses (toutes méthodes confondues) s'est significativement améliorée au cours du temps pour la plupart des métaux, notamment entre les années 2003 et 2007. Ceci est indubitablement en lien avec l'évolution des équipements et des pratiques analytiques des laboratoires. Par exemple, pour le sélénium nous avons pu observer que le pourcentage de laboratoires mettant en œuvre une analyse par ICP est passé de 21% à 81% entre 2001 et 2012 au détriment de la spectrométrie d'absorption atomique qui est passé de 62% à 18%. L'ICP étant une méthode plus reproductible que la SAA, il y a eu logiquement une amélioration globale de la reproductibilité interlaboratoires avec cette évolution des pratiques analytiques.

Ces travaux seront complétés par la même information sur les eaux résiduaires et par l'examen de ces informations au regard des valeurs réglementaires.