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

- Essai du 27/02/07 -

SOMMAIRE

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1. OBJET | 2 |
| 2. REFERENCES NORMATIVES | 2 |
| 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 | 3 |
| 5. EXPEDITION ET RECEPTION DES ECHANTILLONS | 4 |
| 6. ANALYSE | 4 |
| 7. RESULTATS | 4 |
| 7.1. SYNTHESE DES INFORMATIONS TECHNIQUES..... | 4 |
| 7.2. DISTRIBUTION DES RESULTATS | 6 |
| 7.3. RECHERCHE DES VALEURS ISOLEES ET DES VALEURS ABERRANTES | 6 |
| 7.4. MOYENNE ET ECART TYPE INTERLABORATOIRES ROBUSTES..... | 6 |
| 7.5. STATISTIQUES DE PERFORMANCE : ESTIMATION DE LA JUSTESSE (SCORE Z) | 7 |
| 7.6. GRAPHIQUES DE YOUDEN..... | 11 |
| 8. SYNTHESE ET CONCLUSION | 13 |
| 9. BIBLIOGRAPHIE | 14 |
| | |
| Annexe 1 : Liste des participants | 15 |
| Annexe 2 : Synthèse des informations techniques fournies par les laboratoires | 16 |
| Annexe 3 : Résultats bruts transmis par les laboratoires | 17 |
| Annexe 4 : Test de Grubbs appliqué aux moyennes intralaboratoires | 18 |
| Annexe 5 : Calcul de la moyenne et de l'écart type interlaboratoire robuste | 30 |
| Annexe 6 : Calcul du score z | 42 |
| Annexe 7 : Technique de recherche d'erreurs | 45 |

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 27 février 2007.

Il a été proposé en décembre 2006 aux Laboratoires Environnement Ressources (LER) de l'IFREMER, aux sous-traitants ou collaborateurs des LER, aux laboratoires effectuant des analyses dans le cadre du RNO-hydrologie, aux laboratoires du CNRS participant à SOMLIT (Service d'Observation du Milieu Littoral) et aux laboratoires de l'IRD. Les 26 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 : *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 des échantillons étaient inférieures à 5 µmol/L d'ammonium, 25 µmol/L de nitrate, 2 µmol/L de nitrite, 2.5 µmol/L de phosphate et 20 µmol/L de silicate.

Les échantillons ont été préparés début février 2007 à partir de 50 L d'eau de mer appauvrie de salinité 35,4. 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.

Les échantillons étaient présentés sous la forme suivante :

| <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) | 235 ml | 115 ml | | 115 ml | |
| Type flacon | verre | HDPE | | HDPE | |

Les flacons ont été fournis sous sachet plastique scellé afin d'en préserver l'intégrité jusqu'au jour de l'utilisation.

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

| | Ecart types théoriques | Lot 1 | | | Lot 2 | | |
|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------|----------------|--------------------|-------|----------------|--------------------|-------|
| | | $\hat{\sigma}$ | $0,3 \hat{\sigma}$ | s_s | $\hat{\sigma}$ | $0,3 \hat{\sigma}$ | s_s |
| Ammonium ($\mu\text{mol/L}$) | < 2 +/- 0,1 $\mu\text{mol/L}$ > 2 $\mu\text{mol/L}$ +/- 5 % | 0,100 | 0,030 | 0,010 | 0,104 | 0,031 | 0,006 |
| Nitrate ($\mu\text{mol/L}$) | < 5 +/- 0,2 $\mu\text{mol/L}$ > 5 $\mu\text{mol/L}$ +/- 5 % | 0,200 | 0,060 | 0,006 | 0,738 | 0,221 | 0,027 |
| Nitrite ($\mu\text{mol/L}$) | < 1 +/- 0,05 $\mu\text{mol/L}$ > 1 $\mu\text{mol/L}$ +/- 5 % | 0,050 | 0,015 | 0,002 | 0,050 | 0,015 | 0,002 |
| Phosphate ($\mu\text{mol/L}$) | < 1 +/- 0,05 $\mu\text{mol/L}$ > 1 $\mu\text{mol/L}$ +/- 5 % | 0,050 | 0,015 | 0,002 | 0,077 | 0,023 | 0,001 |
| Silicate ($\mu\text{mol/L}$) | < 5 +/- 0,2 $\mu\text{mol/L}$ > 5 $\mu\text{mol/L}$ +/- 5 % | 0,200 | 0,060 | 0,005 | 0,630 | 0,190 | 0,038 |

Tableau 1 : Ecart types théoriques $\hat{\sigma}$ pour l'évaluation des aptitudes et écart-types inter-échantillons mesurés s_s .

La vérification de l'homogénéité des échantillons de chaque nutriment a été effectuée entre le 19 et le 21 février 2007 sur 5 échantillons de chaque lot prélevés au hasard.

Les écart types $\hat{\sigma}$ pour l'évaluation de l'aptitude des deux lots d'échantillons sont résumés dans le Tableau 1. Conformément à la norme NF ISO 13528, il convient que l'écart type mesuré inter-échantillons s_s ne soit pas supérieur à $0,3 \hat{\sigma}$. Cette exigence est respectée pour l'ensemble des échantillons : les deux lots sont donc considérés homogènes.

4.3. Vérification de la stabilité

| | Lot 1 | | | | | Lot 2 | | | | |
|---------------------------------|----------------|--------------------|-------|-------|-----------|----------------|--------------------|--------|--------|-----------|
| | $\hat{\sigma}$ | $0,3 \hat{\sigma}$ | x | y | $ x - y $ | $\hat{\sigma}$ | $0,3 \hat{\sigma}$ | x | y | $ x - y $ |
| Ammonium ($\mu\text{mol/L}$) | 0,100 | 0,030 | 0,520 | 0,523 | 0,003 | 0,104 | 0,031 | 2,083 | 2,078 | 0,005 |
| Nitrate ($\mu\text{mol/L}$) | 0,200 | 0,060 | 2,189 | 2,180 | 0,009 | 0,738 | 0,221 | 14,756 | 14,688 | 0,068 |
| Nitrite ($\mu\text{mol/L}$) | 0,050 | 0,015 | 0,271 | 0,272 | 0,001 | 0,050 | 0,015 | 0,955 | 0,953 | 0,002 |
| Phosphate ($\mu\text{mol/L}$) | 0,050 | 0,015 | 0,517 | 0,512 | 0,005 | 0,077 | 0,023 | 1,538 | 1,536 | 0,002 |
| Silicate ($\mu\text{mol/L}$) | 0,200 | 0,060 | 2,600 | 2,583 | 0,017 | 0,630 | 0,190 | 12,636 | 12,526 | 0,110 |

Tableau 2 : Ecart types théoriques $\hat{\sigma}$ pour l'évaluation des aptitudes, moyennes des contrôles d'homogénéité (x), moyennes des contrôles de stabilité (y) et différences $|x - y|$.

La stabilité des échantillons a été évaluée sur 8 échantillons de chaque lot prélevés au hasard entre le 3 et le 10 mai 2007, 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 2) : 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 26 février 2007 par Colissimo recommandé. Les laboratoires de métropole ont reçu leurs échantillons entre le mardi 27 février et le jeudi 1 mars. Les deux laboratoires d'outre mer ont reçu leurs échantillons avec retard les 9 et 12 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 02 mai 2007. Chaque laboratoire avait pour consigne d'utiliser sa méthode d'analyse de routine pour l'eau de mer.

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 $0.7\ \mu\text{m}$.

7. RESULTATS

7.1. Synthèse des informations techniques

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

Aucun cas d'humidité significative (indice d'une fuite) dans les sachets n'a été signalé lors de la réception des échantillons.

L'analyse de l'ammonium a été effectuée majoritairement par des méthodes manuelles basées sur la technique spectrophotométrique décrite par Koroleff (1976). Quatre 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, méthode Bran + Luebbe).

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 15681-1, NF EN 15681-2, méthode Alliance, méthode Bran + Luebbe).

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) ou automatique (Tréguer et Le Corre 1975, Aminot et Kérouel 2007, NF EN ISO 16264, méthode Alliance, méthode Bran + Luebbe). 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.

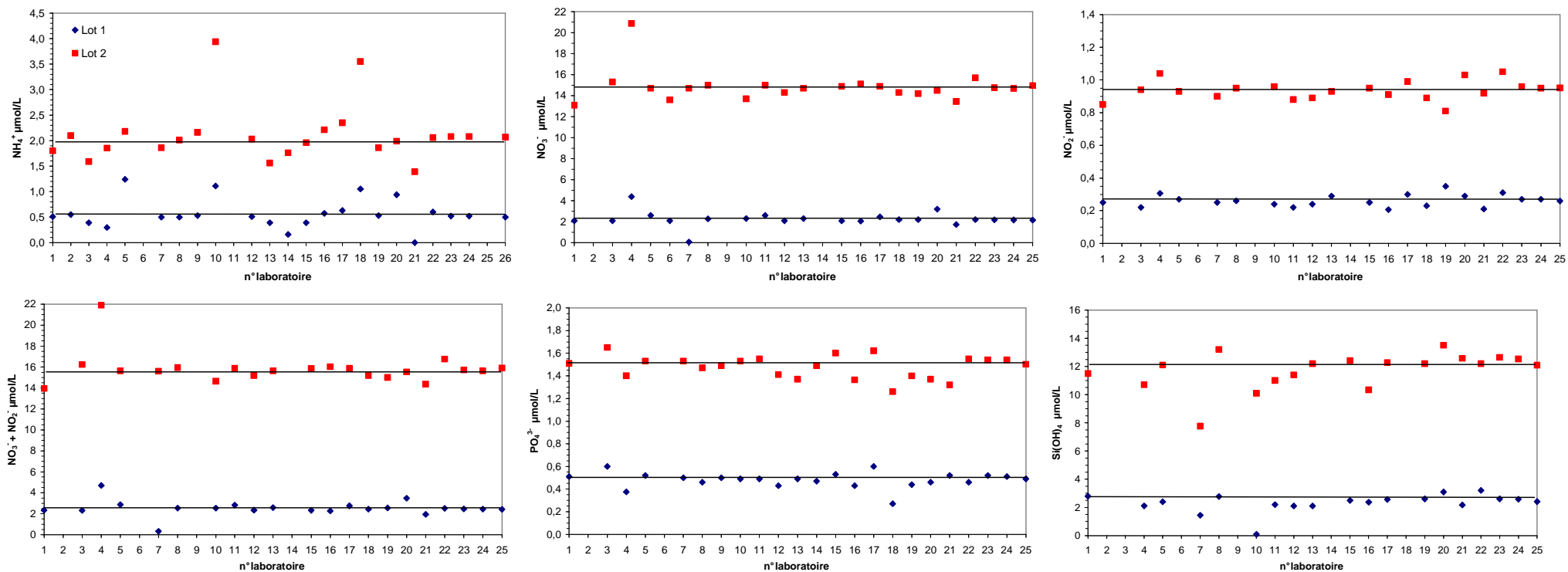


Figure 3 : Concentration déterminée par chaque laboratoire pour chaque nutriment et pour chaque lot d'échantillon. Les traits horizontaux représentent les valeurs des moyennes robustes calculées au paragraphe 7.4.

7.2. Distribution des résultats

Les résultats d'analyses fournis par les laboratoires sont regroupés dans l'Annexe 3 et représentés sur la Figure 3. 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. Recherche des valeurs isolées et des valeurs aberrantes

L'application des tests simple et double de Grubbs (NF ISO 5725-2) aux résultats des laboratoires (Annexe 4) met en évidence des valeurs aberrantes ou isolées qui sont résumées dans le Tableau 3. Ces valeurs ne sont pas prises en compte pour le calcul de la moyenne robuste et de l'écart type robuste.

| | Lot n°1 | Lot n°2 |
|------------------------|----------|---------|
| Ammonium | / | 10, 18 |
| Nitrate | 4, 7, 20 | 4 |
| Nitrite | / | / |
| Nitrate+Nitrite | 4, 7, 20 | 4 |
| Phosphate | 18 | / |
| Silicate | 10 | 7 |

Tableau 3 : Numéros des laboratoires ayant des valeurs aberrantes ou isolées détectées par les tests simple et double de Grubbs.

7.4. Moyenne et écart type interlaboratoires robustes

| | | Nbre résultats pris en compte (p) | Moyenne robuste x^* | Ecart type interlaboratoire robuste s^* | $0, 3 s^*$ | Incertitude type u_x |
|----------------|------------------------|-----------------------------------|-----------------------|-------------------------------------------|------------|------------------------|
| Lot n°1 | Ammonium | 23 | 0,5306 | 0,1930 | 0,0579 | 0,0495 |
| | Nitrate | 19 | 2,198 | 0,141 | 0,0423 | 0,0398 |
| | Nitrite | 21 | 0,2586 | 0,384 | 0,0115 | 0,0103 |
| | Nitrate+Nitrite | 18 | 2,476 | 0,192 | 0,0576 | 0,0556 |
| | Phosphate | 22 | 0,4887 | 0,0432 | 0,0130 | 0,0113 |
| | Silicate | 18 | 2,455 | 0,358 | 0,1074 | 0,1038 |
| Lot n°2 | Ammonium | 21 | 1,9648 | 0,2213 | 0,0664 | 0,0594 |
| | Nitrate | 21 | 14,575 | 0,643 | 0,1929 | 0,1726 |
| | Nitrite | 21 | 0,9368 | 0,0581 | 0,0174 | 0,0156 |
| | Nitrate+Nitrite | 20 | 15,579 | 0,625 | 0,1875 | 0,1719 |
| | Phosphate | 23 | 1,4804 | 0,1054 | 0,0316 | 0,0270 |
| | Silicate | 18 | 11,972 | 0,990 | 0,2970 | 0,2870 |

Tableau 4 : Valeurs des moyennes robustes x^* , des écarts-types interlaboratoires robustes s^* , des incertitudes types u_x pour l'ensemble des nutriments.

Les valeurs robustes de la moyenne et de l'écart type interlaboratoire sont obtenues à l'aide de l'algorithme A de la norme NF ISO 13528 en utilisant seulement les données non-aberrantes ou non-

isolées déterminées au paragraphe 7.3. Les détails des calculs des valeurs robustes des moyennes \bar{x}^* et des écart-types interlaboratoires robustes s^* sont présentés en Annexe 5 et résumés dans le Tableau 4.

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 retenu pour l'évaluation de l'aptitude (pour cet EIL, s^*) : elle est négligeable pour tous les paramètres de cet EIL.

7.5. 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 de cet EIL (Figure 5) ont été calculés à l'aide de la moyenne robuste \bar{x}^* et de l'écart type interlaboratoire robuste s^* . Les détails du calcul de ces scores z sont rassemblés dans l'Annexe 6.

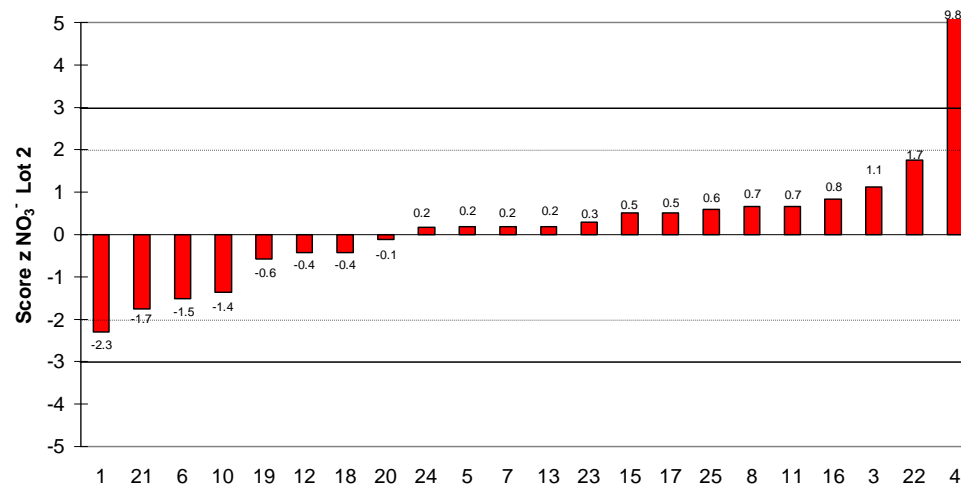
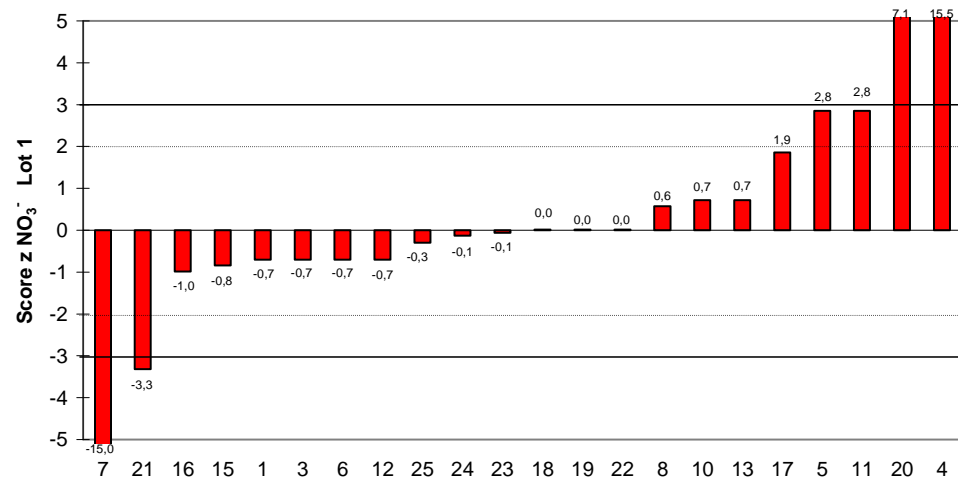
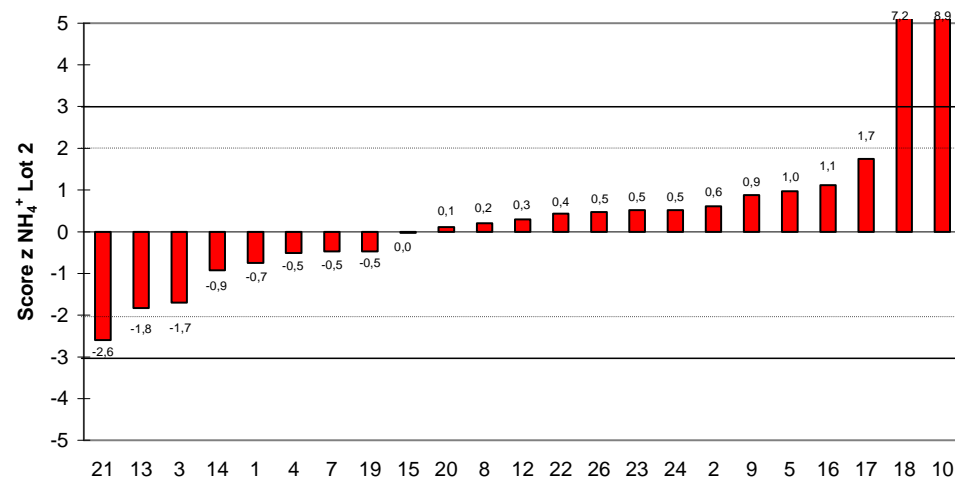
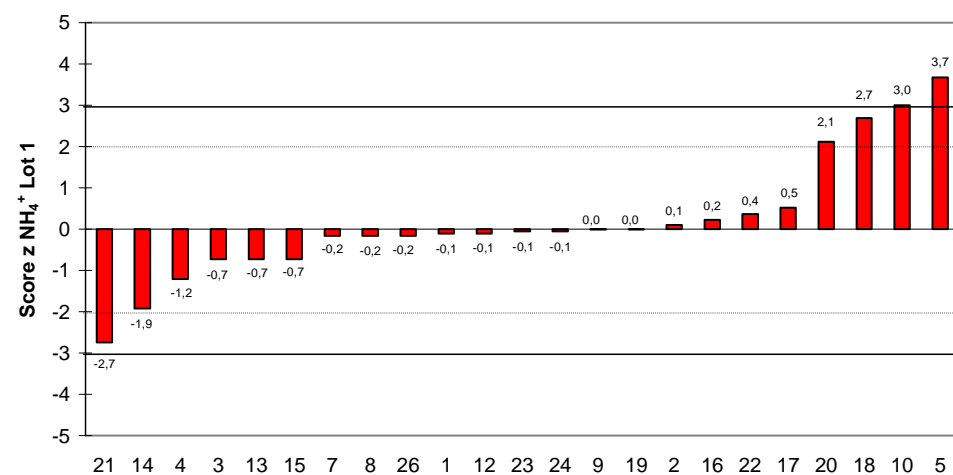


Figure 5a : Performance des laboratoires pour la justesse des résultats (score z) d'ammonium et de nitrate pour les deux lots d'échantillons.
 $|z| \leq 2$: satisfaisant, $2 < |z| < 3$: discutable, $|z| \geq 3$: insatisfaisant

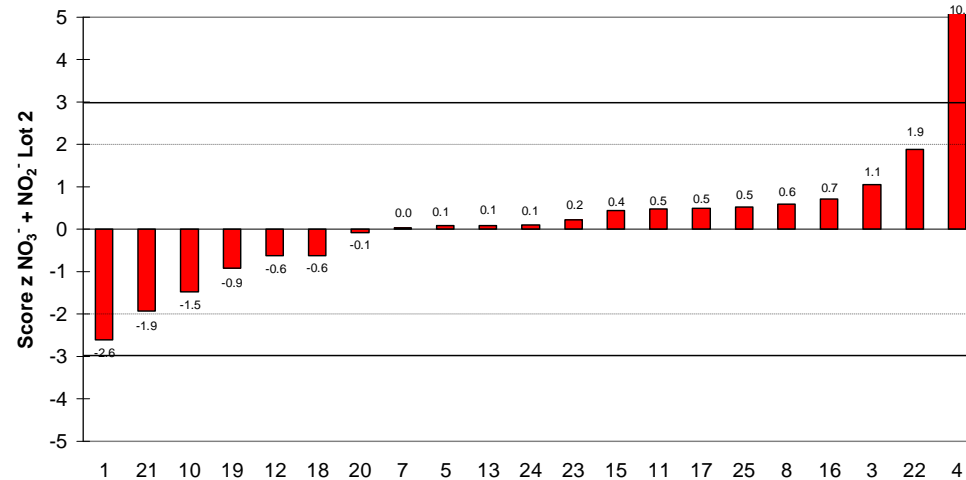
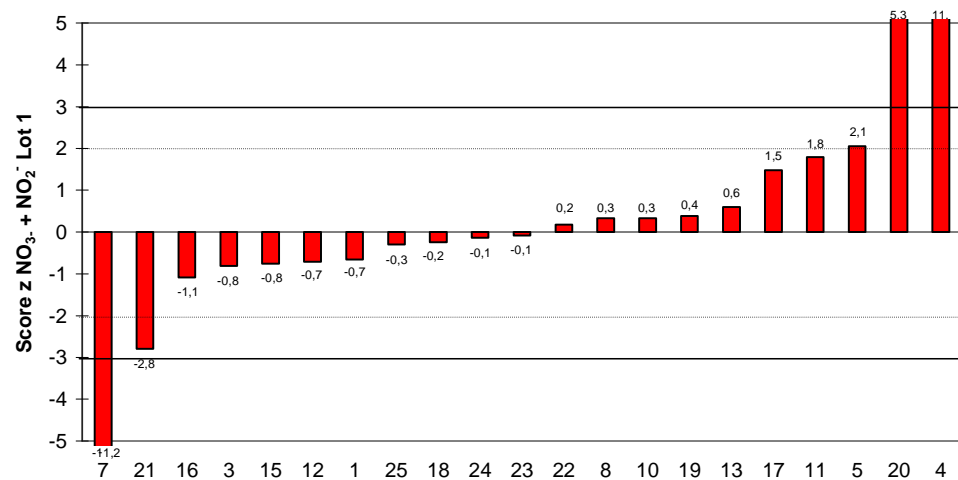
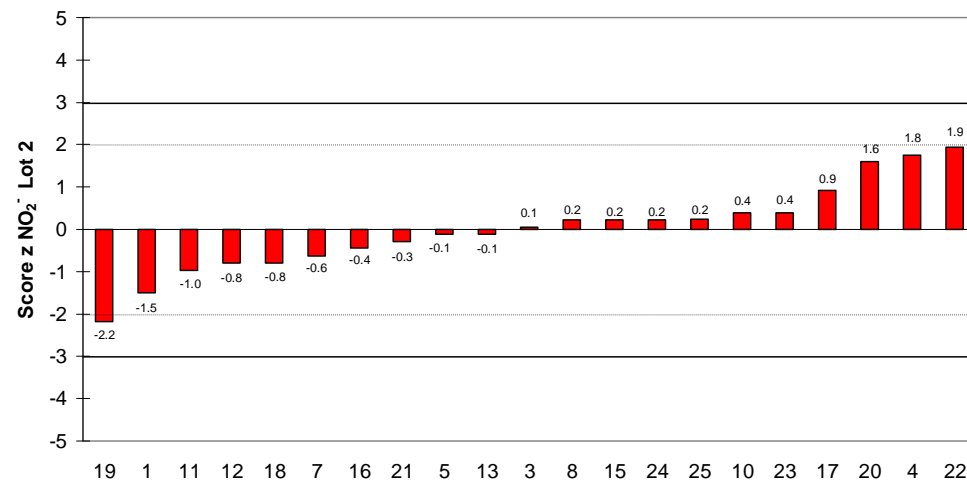
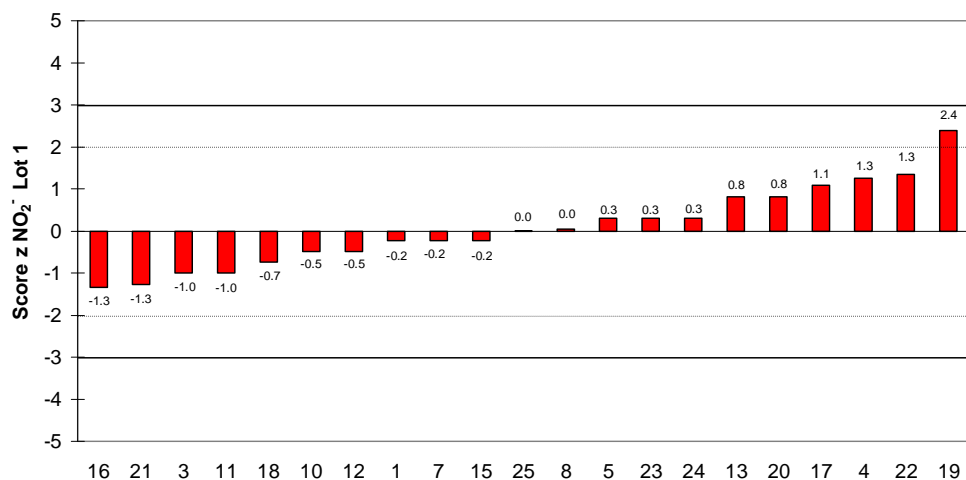


Figure 5b : Performance des laboratoires pour la justesse des résultats (score z) de nitrite et de nitrate+nitrite pour les deux lots d'échantillons.
 $|z| \leq 2$: satisfaisant, $2 < |z| < 3$: discutable, $|z| \geq 3$: insatisfaisant

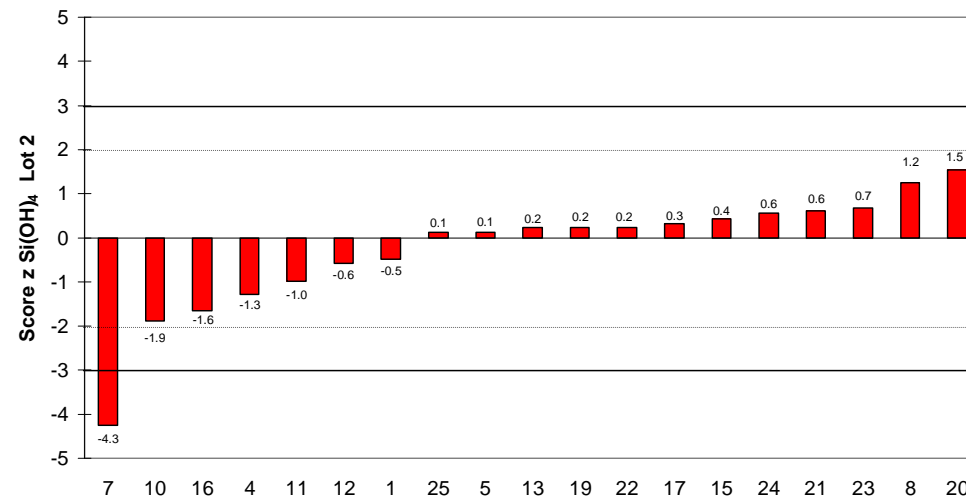
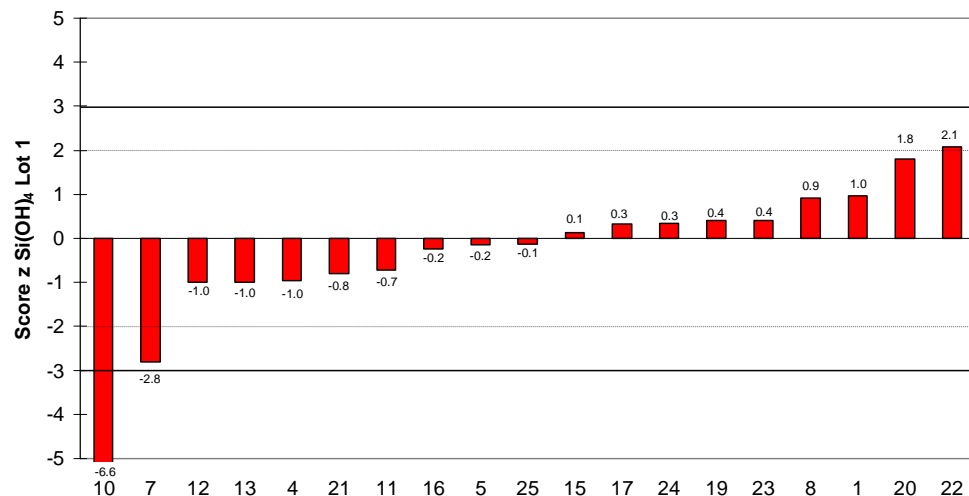
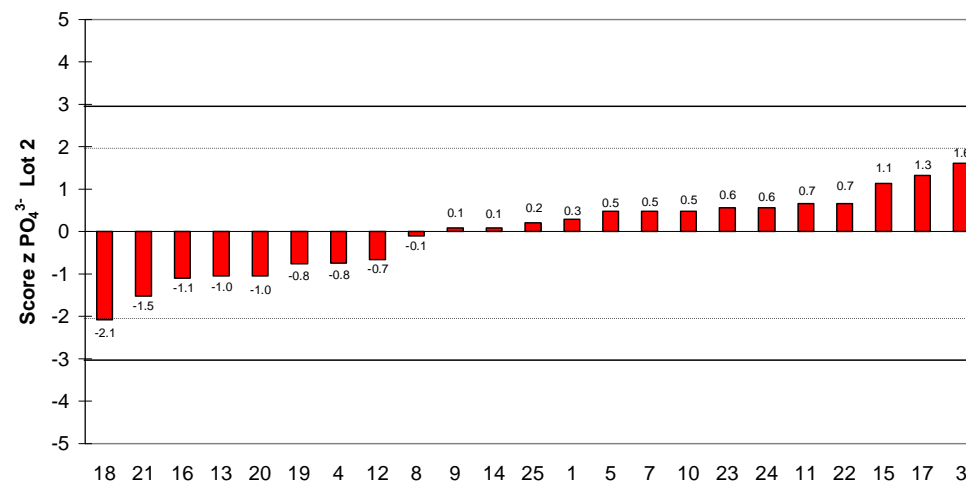
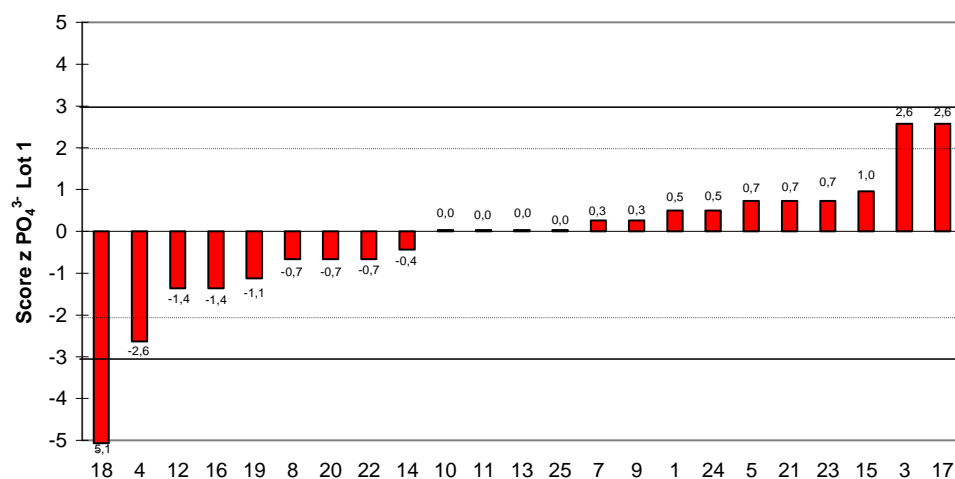


Figure 5c : Performance des laboratoires pour la justesse des résultats (score z) de phosphate et de silicate pour les deux lots d'échantillons.
 $|z| \leq 2$: satisfaisant, $2 < |z| < 3$: discutable, $|z| \geq 3$: insatisfaisant

7.6. 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 6).

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 moyennes robustes des deux lots d'échantillons et à l'aide d'une zone d'acceptabilité représentant les écart-types σ « valeur prescrite » définis pour l'évaluation de l'aptitude.

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.

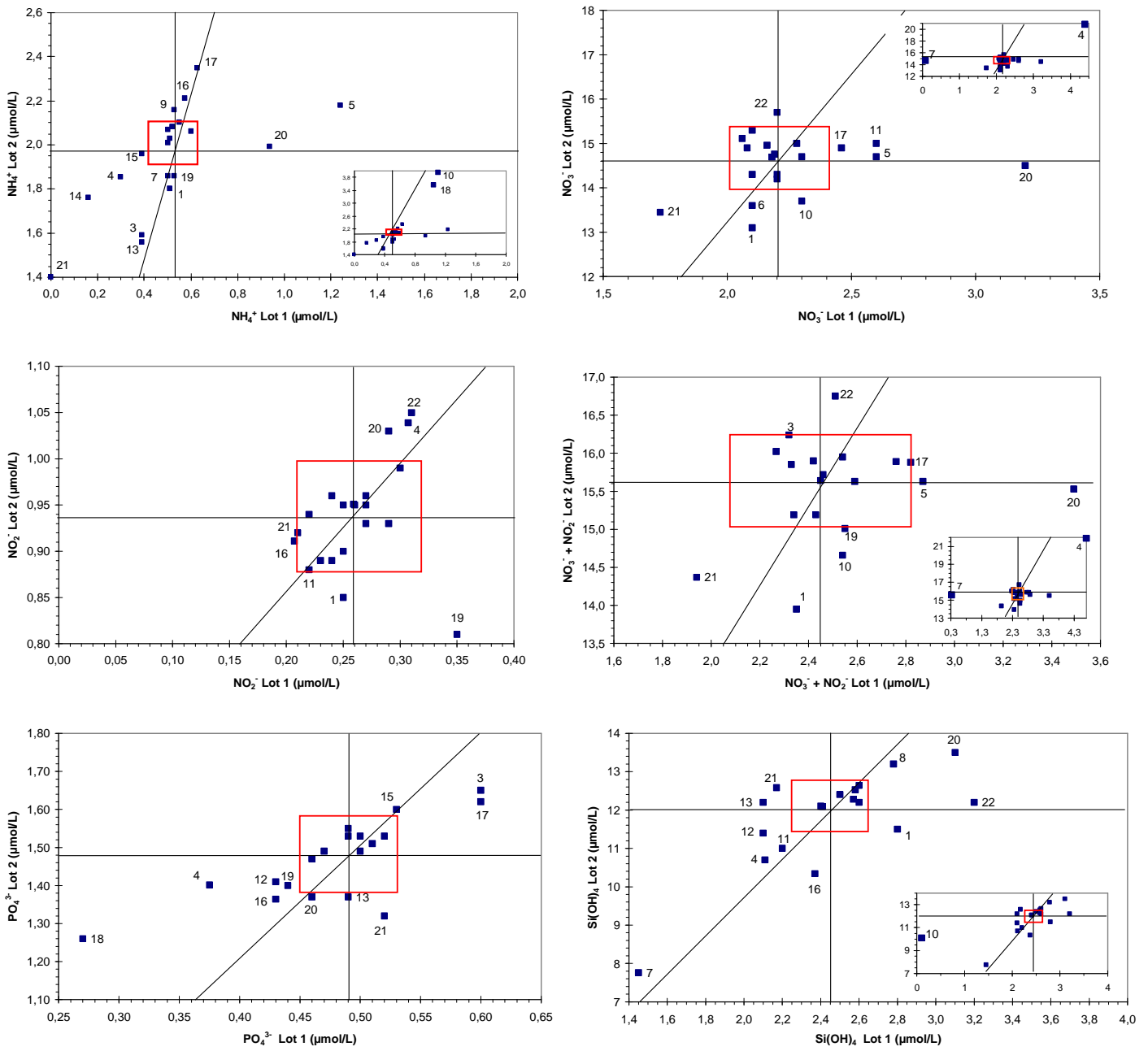


Figure 6 : Graphiques de Youden. Les carrés rouges définissent les zones d'acceptabilité définies par les écart-types indiqués dans le Tableau 1. Pour améliorer la lisibilité, seuls les numéros des laboratoires situés en dehors des zones d'acceptabilité sont indiqués.

8. SYNTHÈSE ET CONCLUSION

Les laboratoires ayant obtenu des performances de justesse discutables et/ou insatisfaisantes sont listés dans le Tableau 6.

| | Résultats discutables | | Résultats insatisfaisants | |
|-------------------|-----------------------|---------|---------------------------|---------|
| | Lot n°1 | Lot n°2 | Lot n°1 | Lot n°2 |
| Ammonium | 18, 20, 21 | 21 | 5, 10 | 10, 18 |
| Nitrate | 5, 11 | 1 | 4, 7, 20, 21 | 4 |
| Nitrite | 19 | 19 | / | / |
| Nitrate + Nitrite | 5, 21 | 1 | 4, 7, 20 | 4 |
| Phosphate | 3, 4, 17 | 18 | 18 | / |
| Silicate | 7, 22 | / | 10 | 7 |

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

C'est l'analyse du nitrite (Tableau 7) qui présente le pourcentage le plus élevé de laboratoires ayant des performances de justesse satisfaisantes (95 % pour les 2 lots), et à l'inverse c'est le nitrate qui a le taux le moins élevé. Le pourcentage de laboratoires ayant des performances de justesse satisfaisantes est plus important pour le lot 2 que pour le lot 1.

| % de laboratoires ayant des performances de justesse satisfaisantes | Lot n°1 | Lot n°2 | Lot n°1 et Lot n°2 |
|---------------------------------------------------------------------|------------------|------------------|--------------------|
| Ammonium | 78 % (n = 23) | 87 % (n = 23) | 78 % (n = 23) |
| Nitrate | 73 % (n = 22) | 91 % (n = 22) | 68 % (n = 22) |
| Nitrite | 95 % (n = 21) | 95 % (n = 21) | 95 % (n = 21) |
| Nitrate + Nitrite | 76 % (n = 21) | 90 % (n = 21) | 71 % (n = 21) |
| Phosphate | 83 % (n = 23) | 95 % (n = 23) | 83 % (n = 23) |
| Silicate | 84 % (n = 19) | 95 % (n = 19) | 84 % (n = 19) |

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

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

9. 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, 311 p.
- 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 | Adresse | Code postal | Ville |
|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-------------|----------------------|
| Station marine de Wimereux | 28 avenue Foch | 62930 | Wimereux |
| IFREMER LER/BL | 150 quai Gambetta | 62200 | Boulogne |
| Laboratoire de Rouen ETSA | 19 rue Manchon Frères | 76000 | Rouen |
| Université de Caen - ERPCB | Bld Maréchal Juin – Campus 2 – Sciences 2 | 14032 | Caen |
| IFREMER LERN | Avenue du Général de Gaulle | 14520 | Port en Bessin |
| LDA 50 | Route de Bayeux | 50000 | Saint Lô |
| SMEL | Zone conchylicole Parcelle 45 | 50560 | Blainville sur Mer |
| IFREMER TSI/ME | BP 70 | 29280 | Plouzané Cedex |
| IFREMER DYNECO/ »chimie » | BP 70 | 29280 | Plouzané Cedex |
| IFREMER DYNECO/ »phytoplancton » | BP 70 | 29280 | Plouzané Cedex |
| IRD - US 025 | BP 70 | 29280 | Plouzané Cedex |
| Laboratoire d'analyses Brest Océan - IDHESA | 120 rue Alexis du Rochon | 29280 | Plouzané |
| IUEM | Technopole Brest Iroise - Place Nicolas Copernic | 29280 | Plouzané |
| IFREMER LER/MPL/TN | 12 rue des Résistants | 56470 | La Trinité sur Mer |
| IDAC | Route de Gachet - BP 80603 | 44306 | Nantes Cedex |
| Station marine d'Arcachon - UMR EPOC 5805 | 2 rue Jolyet | 33120 | Arcachon |
| IFREMER LER/AR | Quai du commandant Silhouette | 33120 | Arcachon |
| Observatoire océanologique de Banyuls – Service d'observation et des moyens à la mer | Avenue de Fontaulé - BP 44 | 66651 | Banyuls sur Mer |
| IFREMER LER/LR | Avenue Jean Monnet - BP 171 | 34203 | Sète Cedex |
| CIRAD Amis – Laboratoire d'analyses physico-chimique US 49 | 2477 Avenue Agropolis TA 40/01 | 34398 | Montpellier Cedex 5 |
| IFREMER BOME/LALR | Chemin de Maguelone | 34250 | Palavas les Flots |
| Laboratoire d'océanographie et de biogéochimie – Centre d'océanologie de Marseille | Campus de Luminy | 13288 | Marseille Cedex 09 |
| LOV UMR 7093 - Observatoire Océanologique de Villefranche | La Darse - BP 28 | 06230 | Villefranche sur Mer |
| ARVAM | Technopole de La Réunion | 97490 | Ste Clotilde |
| Laboratoire Départemental d'Analyses Martinique | 35 boulevard Pasteur | 97261 | Fort de France cedex |

ANNEXE 2 : SYNTHÈSE DES INFORMATIONS TECHNIQUES FOURNIES PAR LES LABORATOIRES

| N° labo | Date /état réception colis | Ammonium | | | Nitrate | | | Nitrite | | | Phosphate | | | Silicate | | | Observations |
|---------|----------------------------|----------------|-------------|-------------------------|----------------|-------------|-------------------------------------|----------------|-------------|------------------------------------|----------------|-------------|-------------------------------------|----------------|-------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| | | Date ouverture | Date mesure | Réf. | Date ouverture | Date mesure | Réf. | Date ouverture | Date mesure | Réf. | Date ouverture | Date mesure | Réf. | Date ouverture | Date mesure | Réf. | |
| 1 | 28/02 RAS | 06/03 | 8/03 | Koroleff (69) | 7/03 | 7/03 | Bendschneider Robinson (52) | 7/03 | 7/03 | Bendschneider Robinson (52) | | | Murphy Riley (62) | | | Grasshoff (69) | Problème spectro pour mesures NH4 |
| 2 | 28/02 RAS | 15/03 | 16/03 | Koroleff (69) | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | 01/03 RAS | | 21/03 | Méthode Alliance | | 21/03 | Tréguer Le Corre (75) | | 21/03 | Méthode Alliance | | 21/03 | Méthode Alliance | | | | |
| 4 | 27/02 RAS | 16/03 | 16/03 | Kérouel Aminot (97) | 21/03 | 22/03 | Bendschneider Robinson (52) | 21/03 | 21/03 | Bendschneider Robinson (52) | 26/03 | 26/03 | Murphy Riley (62) | 26/03 | 26/03 | Murphy Riley (62) | |
| 5 | 27/02 RAS | 20/03 | 20/03 | NF T 90-015 | 19/03 | 19/03 | Aminot Chaussepied (83) | 19/03 | 19/03 | Aminot Chaussepied (83) | 20/03 | 20/03 | Aminot Chaussepied (83) | 20/03 | 20/03 | Aminot Chaussepied (83) | Valeurs PO4 ET Si(OH)4 inférieures aux limites quantification |
| 6 | 27/02 RAS | | | | 13/03 | 19/03 | NF EN ISO 13395 | | | | | | | | | | |
| 7 | 01/03 RAS | 17/04 | 17/04 | NF T 90-015 | 28/03 | 28/03 | NF EN ISO 13395 | 28/03 | 29/03 | NF EN ISO 13395 | 23/03 | 02/04 | ISO 15681-2 (2003) | 23/03 | 23/03 | ISO 16264 (2002) | |
| 8 | 01/03 RAS | 05/03 | 06/03 | Aminot Chaussepied (83) | 12/04 | 12/04 | Tréguer Le Corre (75) | 12/04 | 12/04 | Tréguer Le Corre (75) | 11/04 | 11/04 | Tréguer Le Corre (75) | 11/04 | 11/04 | Tréguer Le Corre (75) | |
| 9 | 09/03 RAS | 12/04 | 13/04 | Aminot Chaussepied (83) | | | | | | | 12/04 | 13/04 | Aminot Kérouel (04) | | | | |
| 10 | 27/02 RAS | 22/03 | 22/03 | NF T 90-015-2 | 02/04 | 02/04 | NF EN ISO 13395 | 02/04 | 02/04 | NF EN ISO 13395 | 20/03 | 20/03 | NF EN 6878 | 20/03 | 20/03 | NF EN ISO 16264 | |
| 11 | 28/02 1 sachet ouvert | | | | 5/04 | 5/04 | Méthode BRAN LUEBBE G-172-96 rev 10 | 05/04 | 05/04 | Méthode BRAN LUEBBE G-173-96 rev 8 | 13/03 | 13/03 | Méthode BRAN LUEBBE G-175-96 rev 12 | 13/03 | 13/03 | Méthode BRAN LUEBBE G-177-96 rev 08 | |
| 12 | 28/02 RAS | 01/03 | 01/03 | Koroleff | 05/03 | 05/03 | Tréguer Le Corre (75) | 05/03 | 05/03 | Tréguer Le Corre (75) | 05/03 | 05/03 | Tréguer Le Corre (75) | 05/03 | 05/03 | Tréguer Le Corre (75) | |
| 13 | 27/02 RAS | 05/04 | 06/04 | NF T 90-015-2 | 05/04 | 05/04 | NF EN ISO 13395 | 05/04 | 05/04 | NF EN ISO 13395 | 05/04 | 05/04 | ISO 15681-1 | 05/04 | 05/04 | ISO 16264 | |
| 14 | 28/02 RAS | 22/03 | 23/03 | Aminot (83) | | | | | | | 16/03 | 16/03 | Murphy Riley selon Afnor | | | | |
| 15 | 27/02 RAS | 23/04 | 23/04 | Aminot Kérouel (07) | 23/04 | 23/04 | Aminot Kérouel (07) | 23/04 | 23/04 | Aminot Kérouel (07) | 23/04 | 23/04 | Aminot Kérouel (07) | 23/04 | 23/04 | Aminot Kérouel (07) | |
| 16 | 28/02 RAS | 18/04 | 18/04 | Koroleff | 17/04 | 17/04 | chaîne technicon | 17/04 | 17/04 | chaîne technicon | 17/04 | 17/04 | chaîne technicon | 17/04 | 17/04 | chaîne technicon | |
| 17 | 28/02 RAS | 01/03 | 03/03 | Aminot Kérouel (04) | 22/03 | 22/03 | Tréguer Le Corre (75) | 22/03 | 22/03 | Tréguer Le Corre (75) | 20/03 | 20/03 | Tréguer Le Corre (75) | 20/03 | 20/03 | Méthode Alliance | |
| 18 | 12/03 RAS | 04/04 | 05/04 | Koroleff | 3/04 | 03/04 | Aminot Chaussepied (83) | 3/04 | 03/04 | Aminot Chaussepied (83) | 04/04 | 04/04 | Aminot Chaussepied (83) | | | | |
| 19 | 27/02 RAS | 18/04 | 18/04 | Aminot Kérouel (04) | 28/02 | 28/02 | Tréguer Le Corre (75) | 28/02 | 28/02 | Tréguer Le Corre (75) | 14/03 | 14/03 | Aminot Kérouel (04) | 09/03 | 09/03 | Tréguer Le Corre (75) | |
| 20 | 28/02 RAS | 17/04 | | Aminot Kérouel (04) | 017/04 | | NF EN ISO 13395 | 17/04 | | NF EN ISO 13395 | 17/04 | | NF EN 6878 | 17/04 | | NF T 90-007 | |
| 21 | 27/02 RAS | 12/04 | 12/04 | Koroleff | 04/04 | 04/04 | Wood | 04/04 | 04/04 | Bendschneider Robinson (52) | 04/04 | 04/04 | Murphy Riley (62) | 04/04 | 04/04 | Tréguer Le Corre (75) | |
| 22 | RAS | 15/03 | 16/03 | Aminot Kérouel (04) | 06/04 | 20/04 | Adaptation méthode bran luebbe | 06/04 | 20/04 | Adaptation méthode bran luebbe | 06/04 | 20/04 | Adaptation méthode bran luebbe | 06/04 | 05/04 | Adaptation méthode bran luebbe | Analyses de NO3/NO2 et PO4 refaites 15 jours après l'ouverture du flacon |
| 23 | 27/02 RAS | 27/02 | 27/02 | Aminot Kérouel (07) | 27/02 | 27/02 | Aminot Kérouel (07) | 27/02 | 27/02 | Aminot Kérouel (07) | 27/02 | 27/02 | Aminot Kérouel (07) | 27/02 | 27/02 | Aminot Kérouel (07) | |
| 24 | 27/02 RAS | 03/05 | 03/05 | Aminot Kérouel (07) | 09/05 | 09/05 | Aminot Kérouel (07) | 09/05 | 09/05 | Aminot Kérouel (07) | 10/05 | 10/05 | Aminot Kérouel (07) | 10/05 | 10/05 | Aminot Kérouel (07) | |
| 25 | 27/02 RAS | | | | 28/05 | 28/05 | Tréguer Le Corre (75) | 28/05 | 28/05 | Tréguer Le Corre (75) | 28/05 | 28/05 | Tréguer Le Corre (75) | 28/05 | 28/05 | Tréguer Le Corre (75) | |
| 26 | 01/03 RAS | 05/03 | 06/03 | Aminot Kérouel (07) | | | | | | | | | | | | | |

ANNEXE 3 : RESULTATS BRUTS TRANSMIS PAR LES LABORATOIRES

| n° laboratoire | Lot 1 | | | | | | Lot 2 | | | | | |
|----------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------|---------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------|---------------------|
| | NH ₄ ⁺ | NO ₃ ⁻ | NO ₂ ⁻ | NO ₃ ⁻ +NO ₂ ⁻ | PO ₄ ³⁻ | Si(OH) ₄ | NH ₄ ⁺ | NO ₃ ⁻ | NO ₂ ⁻ | NO ₃ ⁻ +NO ₂ ⁻ | PO ₄ ³⁻ | Si(OH) ₄ |
| 1 | 0.51 | 2.1 | 0.25 | 2.4 | 0.51 | 2.8 | 1.80 | 13.1 | 0.85 | 14.0 | 1.51 | 11.5 |
| 2 | 0.55 | | | | | | 2.10 | | | | | |
| 3 | 0.39 | 2.1 | 0.22 | 2.3 | 0.60 | | 1.59 | 15.3 | 0.94 | 16.2 | 1.65 | |
| 4 | 0.30 | 4.4 | 0.31 | 4.7 | 0.38 | 2.1 | 1.85 | 20.9 | 1.04 | 21.9 | 1.40 | 10.7 |
| 5 | 1.24 | 2.6 | 0.27 | 2.9 | 0.52 | 2.4 | 2.18 | 14.7 | 0.93 | 15.6 | 1.53 | 12.1 |
| 6 | | 2.1 | | | | | | 13.6 | | | | |
| 7 | 0.50 | 0.1 | 0.25 | 0.3 | 0.50 | 1.5 | 1.86 | 14.7 | 0.90 | 15.6 | 1.53 | 7.8 |
| 8 | 0.50 | 2.3 | 0.26 | 2.5 | 0.46 | 2.8 | 2.01 | 15.0 | 0.95 | 16.0 | 1.47 | 13.2 |
| 9 | 0.53 | | | | 0.50 | | 2.16 | | | | 1.49 | |
| 10 | 1.11 | 2.3 | 0.24 | 2.5 | 0.49 | 0.1 | 3.94 | 13.7 | 0.96 | 14.7 | 1.53 | 10.1 |
| 11 | | 2.6 | 0.22 | 2.8 | 0.49 | 2.2 | | 15.0 | 0.88 | 15.9 | 1.55 | 11.0 |
| 12 | 0.51 | 2.1 | 0.24 | 2.3 | 0.43 | 2.1 | 2.03 | 14.3 | 0.89 | 15.2 | 1.41 | 11.4 |
| 13 | 0.39 | 2.3 | 0.29 | 2.6 | 0.49 | 2.1 | 1.56 | 14.7 | 0.93 | 15.6 | 1.37 | 12.2 |
| 14 | 0.16 | | | | 0.47 | | 1.76 | | | | 1.49 | |
| 15 | 0.39 | 2.1 | 0.25 | 2.3 | 0.53 | 2.5 | 1.96 | 14.9 | 0.95 | 15.9 | 1.60 | 12.4 |
| 16 | 0.57 | 2.1 | 0.21 | 2.3 | 0.43 | 2.4 | 2.21 | 15.1 | 0.91 | 16.0 | 1.36 | 10.3 |
| 17 | 0.63 | 2.5 | 0.30 | 2.8 | 0.60 | 2.6 | 2.35 | 14.9 | 0.99 | 15.9 | 1.62 | 12.3 |
| 18 | 1.05 | 2.2 | 0.23 | 2.4 | 0.27 | | 3.55 | 14.3 | 0.89 | 15.2 | 1.26 | |
| 19 | 0.53 | 2.2 | 0.35 | 2.6 | 0.44 | 2.6 | 1.86 | 14.2 | 0.81 | 15.0 | 1.40 | 12.2 |
| 20 | 0.94 | 3.2 | 0.29 | 3.5 | 0.46 | 3.1 | 1.99 | 14.5 | 1.03 | 15.5 | 1.37 | 13.5 |
| 21 | 0.00 | 1.7 | 0.21 | 1.9 | 0.52 | 2.2 | 1.39 | 13.5 | 0.92 | 14.4 | 1.32 | 12.6 |
| 22 | 0.60 | 2.2 | 0.31 | 2.5 | 0.46 | 3.2 | 2.06 | 15.7 | 1.05 | 16.8 | 1.55 | 12.2 |
| 23 | 0.52 | 2.2 | 0.27 | 2.5 | 0.52 | 2.6 | 2.08 | 14.8 | 0.96 | 15.7 | 1.54 | 12.6 |
| 24 | 0.52 | 2.2 | 0.27 | 2.5 | 0.51 | 2.6 | 2.08 | 14.7 | 0.95 | 15.6 | 1.54 | 12.5 |
| 25 | | 2.2 | 0.26 | 2.4 | 0.49 | 2.4 | | 15.0 | 0.95 | 15.9 | 1.50 | 12.1 |
| 26 | 0.50 | | | | | | 2.07 | | | | | |
| n | 23 | 22 | 21 | 21 | 23 | 19 | 23 | 22 | 21 | 21 | 23 | 19 |

ANNEXE 4 : TEST DE GRUBBS APPLIQUE AUX MOYENNES INTRALABORATOIRES

A. Ammonium Lot 1

| n° labo | test n°1 |
|--------------------------------|--------------------------------|
| | moyenne intralaboratoire x_i |
| 21 | 0,00 |
| 14 | 0,16 |
| 4 | 0,30 |
| 3 | 0,39 |
| 13 | 0,39 |
| 15 | 0,39 |
| 7 | 0,50 |
| 8 | 0,50 |
| 26 | 0,50 |
| 1 | 0,51 |
| 12 | 0,51 |
| 23 | 0,52 |
| 24 | 0,52 |
| 9 | 0,53 |
| 19 | 0,53 |
| 2 | 0,55 |
| 16 | 0,57 |
| 22 | 0,60 |
| 17 | 0,63 |
| 20 | 0,94 |
| 18 | 1,05 |
| 10 | 1,11 |
| 5 | 1,24 |
| moyenne (x_{barre}) | 0,563 |
| ecartype (s) | 0,287 |
| min (x_i) | 0,000 |
| max (x_p) | 1,240 |
| n | 23 |
| valeur critique G 5% | 2,781 |
| valeur critique G 1% | 3,087 |
| G simple inf | 1,964 |
| G simple sup | 2,364 |

| n° laboratoire | test double | | | test double inférieur | | | test double supérieur | | |
|------------------------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------------|
| | moyenne intralaboratoire x_i | $x_i - X_{\text{barre}}$ | $(x_i - X_{\text{barre}})^2$ | moyenne intralaboratoire x_i | $x_i - X_{\text{barre}}$ | $(x_i - X_{\text{barre}})^2$ | moyenne intralaboratoire x_i | $x_i - X_{\text{barre}}$ | $(x_i - X_{\text{barre}})^2$ |
| 21 | 0,00 | -0,5627 | 0,3166 | | | | 0,00 | -0,5043 | 0,2544 |
| 14 | 0,16 | -0,4027 | 0,1621 | | | | 0,16 | -0,3443 | 0,1186 |
| 4 | 0,30 | -0,2657 | 0,0706 | 0,30 | -0,3116 | 0,0971 | 0,30 | -0,2073 | 0,0430 |
| 3 | 0,39 | -0,1727 | 0,0298 | 0,39 | -0,2186 | 0,0478 | 0,39 | -0,1143 | 0,0131 |
| 13 | 0,39 | -0,1727 | 0,0298 | 0,39 | -0,2186 | 0,0478 | 0,39 | -0,1143 | 0,0131 |
| 15 | 0,39 | -0,1727 | 0,0298 | 0,39 | -0,2186 | 0,0478 | 0,39 | -0,1143 | 0,0131 |
| 7 | 0,50 | -0,0627 | 0,0039 | 0,50 | -0,1086 | 0,0118 | 0,50 | -0,0043 | 0,0000 |
| 8 | 0,50 | -0,0627 | 0,0039 | 0,50 | -0,1086 | 0,0118 | 0,50 | -0,0043 | 0,0000 |
| 26 | 0,50 | -0,0627 | 0,0039 | 0,50 | -0,1086 | 0,0118 | 0,50 | -0,0043 | 0,0000 |
| 1 | 0,51 | -0,0527 | 0,0028 | 0,51 | -0,0986 | 0,0097 | 0,51 | 0,0057 | 0,0000 |
| 12 | 0,51 | -0,0527 | 0,0028 | 0,51 | -0,0986 | 0,0097 | 0,51 | 0,0057 | 0,0000 |
| 23 | 0,52 | -0,0427 | 0,0018 | 0,52 | -0,0886 | 0,0079 | 0,52 | 0,0157 | 0,0002 |
| 24 | 0,52 | -0,0427 | 0,0018 | 0,52 | -0,0886 | 0,0079 | 0,52 | 0,0157 | 0,0002 |
| 9 | 0,53 | -0,0327 | 0,0011 | 0,53 | -0,0786 | 0,0062 | 0,53 | 0,0257 | 0,0007 |
| 19 | 0,53 | -0,0327 | 0,0011 | 0,53 | -0,0786 | 0,0062 | 0,53 | 0,0257 | 0,0007 |
| 2 | 0,55 | -0,0127 | 0,0002 | 0,55 | -0,0586 | 0,0034 | 0,55 | 0,0457 | 0,0021 |
| 16 | 0,57 | 0,0113 | 0,0001 | 0,57 | -0,0346 | 0,0012 | 0,57 | 0,0697 | 0,0049 |
| 22 | 0,60 | 0,0373 | 0,0014 | 0,60 | -0,0086 | 0,0001 | 0,60 | 0,0957 | 0,0092 |
| 17 | 0,63 | 0,0673 | 0,0045 | 0,63 | 0,0214 | 0,0005 | 0,63 | 0,1257 | 0,0158 |
| 20 | 0,94 | 0,3773 | 0,1424 | 0,94 | 0,3314 | 0,1098 | 0,94 | 0,4357 | 0,1898 |
| 18 | 1,05 | 0,4873 | 0,2375 | 1,05 | 0,4414 | 0,1948 | 1,05 | 0,5457 | 0,2978 |
| 10 | 1,11 | 0,5473 | 0,2996 | 1,11 | 0,5014 | 0,2514 | | | |
| 5 | 1,24 | 0,6773 | 0,4588 | 1,24 | 0,6314 | 0,3986 | | | |
| moyenne x_{barre} | | 0,563 | | 0,609 | | 0,504 | | | |
| somme $(x_i - X_{\text{barre}})^2$ | | 1,8063 | | 1,2832 | | 0,9765 | | | |
| n | | 23 | | | | | | | |
| valeur critique G 5% | | 0,4857 | | | | | | | |
| valeur critique G 1% | | 0,4085 | | | | | | | |
| G double sup | | 0,5406 | | | | | | | |
| G double inf | | 0,7104 | | | | | | | |

ANNEXE 4 : TEST DE GRUBBS APPLIQUE AUX MOYENNES INTRALABORATOIRES

B. Ammonium Lot 2

| n° labo | test n°1 | test n°2 | test n°3 |
|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | moyenne intralaboratoire x_i | moyenne intralaboratoire x_i | moyenne intralaboratoire x_i |
| 21 | 1,39 | 1,39 | 1,39 |
| 13 | 1,56 | 1,56 | 1,56 |
| 3 | 1,59 | 1,59 | 1,59 |
| 14 | 1,76 | 1,76 | 1,76 |
| 1 | 1,80 | 1,80 | 1,80 |
| 4 | 1,85 | 1,85 | 1,85 |
| 7 | 1,86 | 1,86 | 1,86 |
| 19 | 1,86 | 1,86 | 1,86 |
| 15 | 1,96 | 1,96 | 1,96 |
| 20 | 1,99 | 1,99 | 1,99 |
| 8 | 2,01 | 2,01 | 2,01 |
| 12 | 2,03 | 2,03 | 2,03 |
| 22 | 2,06 | 2,06 | 2,06 |
| 26 | 2,07 | 2,07 | 2,07 |
| 23 | 2,08 | 2,08 | 2,08 |
| 24 | 2,08 | 2,08 | 2,08 |
| 2 | 2,10 | 2,10 | 2,10 |
| 9 | 2,16 | 2,16 | 2,16 |
| 5 | 2,18 | 2,18 | 2,18 |
| 16 | 2,21 | 2,21 | 2,21 |
| 17 | 2,35 | 2,35 | 2,35 |
| 18 | 3,55 | 3,55 | 3,55 |
| 10 | 3,94 | | |
| moyenne (\bar{x}) | 2,106 | 2,023 | 1,950 |
| écartype (s) | 0,566 | 0,411 | 0,234 |
| min (x_1) | 1,390 | 1,390 | 1,390 |
| max (x_p) | 3,940 | 3,550 | 2,350 |
| n | 23 | 22 | 21 |
| valeur critique G 5% | 2,781 | 2,758 | 2,733 |
| valeur critique G 1% | 3,087 | 3,06 | 3,031 |
| G simple inf | 1,265 | 1,541 | 2,389 |
| G simple sup | 3,237 | 3,718 | 1,705 |

| n° laboratoire | test double | | | test double inférieur | | | test double supérieur | | |
|------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|
| | moyenne intralaboratoire x_i | $X_i - \bar{X}_{\text{barre}}$ | $(X_i - \bar{X}_{\text{barre}})^2$ | moyenne intralaboratoire x_i | $X_i - \bar{X}_{\text{barre}}$ | $(X_i - \bar{X}_{\text{barre}})^2$ | moyenne intralaboratoire x_i | $X_i - \bar{X}_{\text{barre}}$ | $(X_i - \bar{X}_{\text{barre}})^2$ |
| 21 | 1,39 | -0,5602 | 0,3139 | | | | 1,39 | -0,5254 | 0,2761 |
| 13 | 1,56 | -0,3902 | 0,1523 | | | | 1,56 | -0,3554 | 0,1263 |
| 3 | 1,59 | -0,3602 | 0,1298 | 1,59 | -0,4103 | 0,1683 | 1,59 | -0,3254 | 0,1059 |
| 14 | 1,76 | -0,1902 | 0,0362 | 1,76 | -0,2403 | 0,0577 | 1,76 | -0,1554 | 0,0242 |
| 1 | 1,80 | -0,1502 | 0,0226 | 1,80 | -0,2003 | 0,0401 | 1,80 | -0,1154 | 0,0133 |
| 4 | 1,85 | -0,0972 | 0,0095 | 1,85 | -0,1473 | 0,0217 | 1,85 | -0,0624 | 0,0039 |
| 7 | 1,86 | -0,0902 | 0,0081 | 1,86 | -0,1403 | 0,0197 | 1,86 | -0,0554 | 0,0031 |
| 19 | 1,86 | -0,0902 | 0,0081 | 1,86 | -0,1403 | 0,0197 | 1,86 | -0,0554 | 0,0031 |
| 15 | 1,96 | 0,0098 | 0,0001 | 1,96 | -0,0403 | 0,0016 | 1,96 | 0,0446 | 0,0020 |
| 20 | 1,99 | 0,0398 | 0,0016 | 1,99 | -0,0103 | 0,0001 | 1,99 | 0,0746 | 0,0056 |
| 8 | 2,01 | 0,0598 | 0,0036 | 2,01 | 0,0097 | 0,0001 | 2,01 | 0,0946 | 0,0089 |
| 12 | 2,03 | 0,0798 | 0,0064 | 2,03 | 0,0297 | 0,0009 | 2,03 | 0,1146 | 0,0131 |
| 22 | 2,06 | 0,1098 | 0,0120 | 2,06 | 0,0597 | 0,0036 | 2,06 | 0,1446 | 0,0209 |
| 26 | 2,07 | 0,1198 | 0,0143 | 2,07 | 0,0697 | 0,0049 | 2,07 | 0,1546 | 0,0239 |
| 23 | 2,08 | 0,1298 | 0,0168 | 2,08 | 0,0797 | 0,0064 | 2,08 | 0,1646 | 0,0271 |
| 24 | 2,08 | 0,1298 | 0,0168 | 2,08 | 0,0797 | 0,0064 | 2,08 | 0,1646 | 0,0271 |
| 2 | 2,10 | 0,1498 | 0,0224 | 2,10 | 0,0997 | 0,0099 | 2,10 | 0,1846 | 0,0341 |
| 9 | 2,16 | 0,2098 | 0,0440 | 2,16 | 0,1597 | 0,0255 | 2,16 | 0,2446 | 0,0598 |
| 5 | 2,18 | 0,2298 | 0,0528 | 2,18 | 0,1797 | 0,0323 | 2,18 | 0,2646 | 0,0700 |
| 16 | 2,21 | 0,2618 | 0,0685 | 2,21 | 0,2117 | 0,0448 | | | |
| 17 | 2,35 | 0,3998 | 0,1598 | 2,35 | 0,3497 | 0,1223 | | | |
| moyenne \bar{X}_{barre} | 1,950 | | | 2,000 | | | 1,915 | | |
| somme $(X_i - \bar{X}_{\text{barre}})^2$ | | | 1,0997 | | | 0,5860 | | | 0,8483 |
| n | 21 | | | | | | | | |
| valeur critique G 5% | 0,4556 | | | | | | | | |
| valeur critique G 1% | 0,3761 | | | | | | | | |
| G double sup | 0,7714 | | | | | | | | |
| G double inf | 0,5329 | | | | | | | | |

ANNEXE 4 : TEST DE GRUBBS APPLIQUE AUX MOYENNES INTRALABORATOIRES

C. Nitrate Lot 1

| n° labo | test n°1 | test n°2 | test n°3 | test n°4 |
|----------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | moyenne intralaboratoire x_i | moyenne intralaboratoire x_i | moyenne intralaboratoire x_i | moyenne intralaboratoire x_i |
| 7 | 0,1 | | | |
| 21 | 1,7 | 1,7 | 1,7 | 1,7 |
| 16 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 |
| 15 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 |
| 1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 |
| 3 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 |
| 6 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 |
| 12 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 |
| 25 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 |
| 24 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 |
| 23 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 |
| 18 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 |
| 19 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 |
| 22 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 |
| 8 | 2,3 | 2,3 | 2,3 | 2,3 |
| 10 | 2,3 | 2,3 | 2,3 | 2,3 |
| 13 | 2,3 | 2,3 | 2,3 | 2,3 |
| 17 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| 5 | 2,6 | 2,6 | 2,6 | 2,6 |
| 11 | 2,6 | 2,6 | 2,6 | 2,6 |
| 20 | 3,2 | 3,2 | 3,2 | |
| 4 | 4,4 | 4,4 | | |
| moyenne (x barre) | 2,255 | 2,359 | 2,257 | 2,207 |
| ecartype (s) | 0,722 | 0,547 | 0,294 | 0,199 |
| min (x_i) | 0,080 | 1,730 | 1,730 | 1,730 |
| max (x_p) | 4,390 | 4,390 | 3,200 | 2,600 |
| n | 22 | 21 | 20 | 19 |
| valeur critique G 5% | 2,758 | 2,733 | 2,709 | 2,681 |
| valeur critique G 1% | 3,06 | 3,031 | 3,001 | 2,968 |
| G simple inf | 3,014 | 1,150 | 1,790 | 2,404 |
| G simple sup | 2,959 | 3,715 | 3,204 | 1,977 |

| n°laboratoire | test double | | | test double inférieur | | | test double supérieur | | |
|------------------------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------------|
| | moyenne intralaboratoire x_i | $x_i - X_{\text{barre}}$ | $(x_i - X_{\text{barre}})^2$ | moyenne intralaboratoire x_i | $x_i - X_{\text{barre}}$ | $(x_i - X_{\text{barre}})^2$ | moyenne intralaboratoire x_i | $x_i - X_{\text{barre}}$ | $(x_i - X_{\text{barre}})^2$ |
| 21 | 1,7 | -0,4774 | 0,2279 | | | | 1,7 | -0,4312 | 0,1859 |
| 16 | 2,1 | -0,1474 | 0,0217 | | | | 2,1 | -0,1012 | 0,0102 |
| 15 | 2,1 | -0,1274 | 0,0162 | 2,1 | -0,1641 | 0,0269 | 2,1 | -0,0812 | 0,0066 |
| 1 | 2,1 | -0,1074 | 0,0115 | 2,1 | -0,1441 | 0,0208 | 2,1 | -0,0612 | 0,0037 |
| 3 | 2,1 | -0,1074 | 0,0115 | 2,1 | -0,1441 | 0,0208 | 2,1 | -0,0612 | 0,0037 |
| 6 | 2,1 | -0,1074 | 0,0115 | 2,1 | -0,1441 | 0,0208 | 2,1 | -0,0612 | 0,0037 |
| 12 | 2,1 | -0,1074 | 0,0115 | 2,1 | -0,1441 | 0,0208 | 2,1 | -0,0612 | 0,0037 |
| 25 | 2,2 | -0,0474 | 0,0022 | 2,2 | -0,0841 | 0,0071 | 2,2 | -0,0012 | 0,0000 |
| 24 | 2,2 | -0,0274 | 0,0007 | 2,2 | -0,0641 | 0,0041 | 2,2 | 0,0188 | 0,0004 |
| 23 | 2,2 | -0,0174 | 0,0003 | 2,2 | -0,0541 | 0,0029 | 2,2 | 0,0288 | 0,0008 |
| 18 | 2,2 | -0,0074 | 0,0001 | 2,2 | -0,0441 | 0,0019 | 2,2 | 0,0388 | 0,0015 |
| 19 | 2,2 | -0,0074 | 0,0001 | 2,2 | -0,0441 | 0,0019 | 2,2 | 0,0388 | 0,0015 |
| 22 | 2,2 | -0,0074 | 0,0001 | 2,2 | -0,0441 | 0,0019 | 2,2 | 0,0388 | 0,0015 |
| 8 | 2,3 | 0,0726 | 0,0053 | 2,3 | 0,0359 | 0,0013 | 2,3 | 0,1188 | 0,0141 |
| 10 | 2,3 | 0,0926 | 0,0086 | 2,3 | 0,0559 | 0,0031 | 2,3 | 0,1388 | 0,0193 |
| 13 | 2,3 | 0,0926 | 0,0086 | 2,3 | 0,0559 | 0,0031 | 2,3 | 0,1388 | 0,0193 |
| 17 | 2,5 | 0,2526 | 0,0638 | 2,5 | 0,2159 | 0,0466 | 2,5 | 0,2988 | 0,0893 |
| 5 | 2,6 | 0,3926 | 0,1542 | 2,6 | 0,3559 | 0,1267 | | | |
| 11 | 2,6 | 0,3926 | 0,1542 | 2,6 | 0,3559 | 0,1267 | | | |
| moyenne x_{barre} | 2,207 | | | 2,244 | | | 2,161 | | |
| somme $(x_i - X_{\text{barre}})^2$ | | | 0,7100 | | | 0,4374 | | | 0,3654 |
| n | 19 | | | | | | | | |
| valeur critique G 5% | 0,4214 | | | | | | | | |
| valeur critique G 1% | 0,3398 | | | | | | | | |
| G double sup | 0,5146 | | | | | | | | |
| G double inf | 0,6161 | | | | | | | | |

ANNEXE 4 : TEST DE GRUBBS APPLIQUE AUX MOYENNES INTRALABORATOIRES

D. Nitrate Lot 2

| n° labo | test n°1 | test n°2 |
|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | moyenne intralaboratoire x_i | moyenne intralaboratoire x_i |
| 1 | 13,1 | 13,1 |
| 21 | 13,5 | 13,5 |
| 6 | 13,6 | 13,6 |
| 10 | 13,7 | 13,7 |
| 19 | 14,2 | 14,2 |
| 12 | 14,3 | 14,3 |
| 18 | 14,3 | 14,3 |
| 20 | 14,5 | 14,5 |
| 24 | 14,7 | 14,7 |
| 5 | 14,7 | 14,7 |
| 7 | 14,7 | 14,7 |
| 13 | 14,7 | 14,7 |
| 23 | 14,8 | 14,8 |
| 15 | 14,9 | 14,9 |
| 17 | 14,9 | 14,9 |
| 25 | 15,0 | 15,0 |
| 8 | 15,0 | 15,0 |
| 11 | 15,0 | 15,0 |
| 16 | 15,1 | 15,1 |
| 3 | 15,3 | 15,3 |
| 22 | 15,7 | 15,7 |
| 4 | 20,9 | |
| moyenne (\bar{x}) | 14,838 | 14,551 |
| ecartype (s) | 1,485 | 0,646 |
| min (x_i) | 13,100 | 13,100 |
| max (x_p) | 20,860 | 15,700 |
| n | 22 | 21 |
| valeur critique G 5% | 2,758 | 2,733 |
| valeur critique G 1% | 3,06 | 3,031 |
| G simple inf | 1,170 | 2,248 |
| G simple sup | 4,055 | 1,780 |

| n°laboratoire | test double | | | test double inférieur | | | test double supérieur | | |
|------------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|
| | moyenne intralaboratoire x_i | $x_i - \bar{x}_{\text{barre}}$ | $(x_i - \bar{x}_{\text{barre}})^2$ | moyenne intralaboratoire x_i | $x_i - \bar{x}_{\text{barre}}$ | $(x_i - \bar{x}_{\text{barre}})^2$ | moyenne intralaboratoire x_i | $x_i - \bar{x}_{\text{barre}}$ | $(x_i - \bar{x}_{\text{barre}})^2$ |
| 1 | 13,1 | -1,4510 | 2,1053 | | | | 13,1 | -1,3511 | 1,8253 |
| 21 | 13,5 | -1,1010 | 1,2121 | | | | 13,5 | -1,0011 | 1,0021 |
| 6 | 13,6 | -0,9510 | 0,9043 | 13,6 | -1,0853 | 1,1778 | 13,6 | -0,8511 | 0,7243 |
| 10 | 13,7 | -0,8510 | 0,7241 | 13,7 | -0,9853 | 0,9707 | 13,7 | -0,7511 | 0,5641 |
| 19 | 14,2 | -0,3510 | 0,1232 | 14,2 | -0,4853 | 0,2355 | 14,2 | -0,2511 | 0,0630 |
| 12 | 14,3 | -0,2510 | 0,0630 | 14,3 | -0,3853 | 0,1484 | 14,3 | -0,1511 | 0,0228 |
| 18 | 14,3 | -0,2510 | 0,0630 | 14,3 | -0,3853 | 0,1484 | 14,3 | -0,1511 | 0,0228 |
| 20 | 14,5 | -0,0510 | 0,0026 | 14,5 | -0,1853 | 0,0343 | 14,5 | 0,0489 | 0,0024 |
| 24 | 14,7 | 0,1390 | 0,0193 | 14,7 | 0,0047 | 0,0000 | 14,7 | 0,2389 | 0,0571 |
| 5 | 14,7 | 0,1490 | 0,0222 | 14,7 | 0,0147 | 0,0002 | 14,7 | 0,2489 | 0,0620 |
| 7 | 14,7 | 0,1490 | 0,0222 | 14,7 | 0,0147 | 0,0002 | 14,7 | 0,2489 | 0,0620 |
| 13 | 14,7 | 0,1490 | 0,0222 | 14,7 | 0,0147 | 0,0002 | 14,7 | 0,2489 | 0,0620 |
| 23 | 14,8 | 0,2090 | 0,0437 | 14,8 | 0,0747 | 0,0056 | 14,8 | 0,3089 | 0,0954 |
| 15 | 14,9 | 0,3490 | 0,1218 | 14,9 | 0,2147 | 0,0461 | 14,9 | 0,4489 | 0,2016 |
| 17 | 14,9 | 0,3490 | 0,1218 | 14,9 | 0,2147 | 0,0461 | 14,9 | 0,4489 | 0,2016 |
| 25 | 15,0 | 0,4090 | 0,1673 | 15,0 | 0,2747 | 0,0755 | 15,0 | 0,5089 | 0,2590 |
| 8 | 15,0 | 0,4490 | 0,2016 | 15,0 | 0,3147 | 0,0991 | 15,0 | 0,5489 | 0,3013 |
| 11 | 15,0 | 0,4490 | 0,2016 | 15,0 | 0,3147 | 0,0991 | 15,0 | 0,5489 | 0,3013 |
| 16 | 15,1 | 0,5590 | 0,3125 | 15,1 | 0,4247 | 0,1804 | 15,1 | 0,6589 | 0,4342 |
| 3 | 15,3 | 0,7490 | 0,5611 | 15,3 | 0,6147 | 0,3779 | | | |
| 22 | 15,7 | 1,1490 | 1,3203 | 15,7 | 1,0147 | 1,0297 | | | |
| moyenne \bar{x}_{barre} | 14,551 | | | 14,685 | | | 14,451 | | |
| somme $(x_i - \bar{x}_{\text{barre}})^2$ | | | 8,3354 | | | 4,6753 | | | 6,2644 |
| n | 21 | | | | | | | | |
| valeur critique G 5% | 0,4556 | | | | | | | | |
| valeur critique G 1% | 0,3761 | | | | | | | | |
| G double sup | 0,7515 | | | | | | | | |
| G double inf | 0,5609 | | | | | | | | |

ANNEXE 4 : TEST DE GRUBBS APPLIQUE AUX MOYENNES INTRALABORATOIRES

E. Nitrite Lot 1

| n°labo | test n°1 |
|----------------------|--------------------------------|
| | moyenne intralaboratoire x_i |
| 16 | 0,21 |
| 21 | 0,21 |
| 3 | 0,22 |
| 11 | 0,22 |
| 18 | 0,23 |
| 10 | 0,24 |
| 12 | 0,24 |
| 1 | 0,25 |
| 7 | 0,25 |
| 15 | 0,25 |
| 25 | 0,26 |
| 8 | 0,26 |
| 5 | 0,27 |
| 23 | 0,27 |
| 24 | 0,27 |
| 13 | 0,29 |
| 20 | 0,29 |
| 17 | 0,30 |
| 4 | 0,31 |
| 22 | 0,31 |
| 19 | 0,35 |
| moyenne (x barre) | 0,262 |
| ecartype (s) | 0,037 |
| min (x_i) | 0,207 |
| max (x_p) | 0,350 |
| n | 21 |
| valeur critique G 5% | 2,733 |
| valeur critique G 1% | 3,031 |
| G simple inf | 1,486 |
| G simple sup | 2,408 |

| n°laboratoire | test double | | | test double inférieur | | | test double supérieur | | |
|------------------------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------------|
| | moyenne intralaboratoire x_i | $x_i - x_{\text{barre}}$ | $(x_i - x_{\text{barre}})^2$ | moyenne intralaboratoire x_i | $x_i - x_{\text{barre}}$ | $(x_i - x_{\text{barre}})^2$ | moyenne intralaboratoire x_i | $x_i - x_{\text{barre}}$ | $(x_i - x_{\text{barre}})^2$ |
| 16 | 0,21 | -0,0546 | 0,0030 | | | | 0,21 | -0,0474 | 0,0022 |
| 21 | 0,21 | -0,0516 | 0,0027 | | | | 0,21 | -0,0444 | 0,0020 |
| 3 | 0,22 | -0,0416 | 0,0017 | 0,22 | -0,0472 | 0,0022 | 0,22 | -0,0344 | 0,0012 |
| 11 | 0,22 | -0,0416 | 0,0017 | 0,22 | -0,0472 | 0,0022 | 0,22 | -0,0344 | 0,0012 |
| 18 | 0,23 | -0,0316 | 0,0010 | 0,23 | -0,0372 | 0,0014 | 0,23 | -0,0244 | 0,0006 |
| 10 | 0,24 | -0,0216 | 0,0005 | 0,24 | -0,0272 | 0,0007 | 0,24 | -0,0144 | 0,0002 |
| 12 | 0,24 | -0,0216 | 0,0005 | 0,24 | -0,0272 | 0,0007 | 0,24 | -0,0144 | 0,0002 |
| 1 | 0,25 | -0,0116 | 0,0001 | 0,25 | -0,0172 | 0,0003 | 0,25 | -0,0044 | 0,0000 |
| 7 | 0,25 | -0,0116 | 0,0001 | 0,25 | -0,0172 | 0,0003 | 0,25 | -0,0044 | 0,0000 |
| 15 | 0,25 | -0,0116 | 0,0001 | 0,25 | -0,0172 | 0,0003 | 0,25 | -0,0044 | 0,0000 |
| 25 | 0,26 | -0,0026 | 0,0000 | 0,26 | -0,0082 | 0,0001 | 0,26 | 0,0046 | 0,0000 |
| 8 | 0,26 | -0,0016 | 0,0000 | 0,26 | -0,0072 | 0,0001 | 0,26 | 0,0056 | 0,0000 |
| 5 | 0,27 | 0,0084 | 0,0001 | 0,27 | 0,0028 | 0,0000 | 0,27 | 0,0156 | 0,0002 |
| 23 | 0,27 | 0,0084 | 0,0001 | 0,27 | 0,0028 | 0,0000 | 0,27 | 0,0156 | 0,0002 |
| 24 | 0,27 | 0,0084 | 0,0001 | 0,27 | 0,0028 | 0,0000 | 0,27 | 0,0156 | 0,0002 |
| 13 | 0,29 | 0,0284 | 0,0008 | 0,29 | 0,0228 | 0,0005 | 0,29 | 0,0356 | 0,0013 |
| 20 | 0,29 | 0,0284 | 0,0008 | 0,29 | 0,0228 | 0,0005 | 0,29 | 0,0356 | 0,0013 |
| 17 | 0,30 | 0,0384 | 0,0015 | 0,30 | 0,0328 | 0,0011 | 0,30 | 0,0456 | 0,0021 |
| 4 | 0,31 | 0,0454 | 0,0021 | 0,31 | 0,0398 | 0,0016 | 0,31 | 0,0526 | 0,0028 |
| 22 | 0,31 | 0,0484 | 0,0023 | 0,31 | 0,0428 | 0,0018 | | | |
| 19 | 0,35 | 0,0884 | 0,0078 | 0,35 | 0,0828 | 0,0069 | | | |
| moyenne x_{barre} | | 0,262 | | 0,267 | | | 0,254 | | |
| somme $(x_i - x_{\text{barre}})^2$ | | | 0,0270 | 0,0207 | | | 0,0158 | | |
| n | 21 | | | | | | | | |
| valeur critique G 5% | 0,4556 | | | | | | | | |
| valeur critique G 1% | 0,3761 | | | | | | | | |
| G double sup | 0,5865 | | | | | | | | |
| G double inf | 0,7690 | | | | | | | | |

ANNEXE 4 : TEST DE GRUBBS APPLIQUE AUX MOYENNES INTRALABORATOIRES

F. Nitrite Lot 2

| n° labo | test n°1 |
|--------------------------------|--------------------------------|
| | moyenne intralaboratoire x_i |
| 19 | 0,81 |
| 1 | 0,85 |
| 11 | 0,88 |
| 12 | 0,89 |
| 18 | 0,89 |
| 7 | 0,90 |
| 16 | 0,91 |
| 21 | 0,92 |
| 5 | 0,93 |
| 13 | 0,93 |
| 3 | 0,94 |
| 8 | 0,95 |
| 15 | 0,95 |
| 24 | 0,95 |
| 25 | 0,95 |
| 10 | 0,96 |
| 23 | 0,96 |
| 17 | 0,99 |
| 20 | 1,03 |
| 4 | 1,04 |
| 22 | 1,05 |
| moyenne (x_{barre}) | 0,937 |
| ecartype (s) | 0,059 |
| min (x_1) | 0,810 |
| max (x_p) | 1,050 |
| n | 21 |
| valeur critique G 5% | 2,733 |
| valeur critique G 1% | 3,031 |
| G simple inf | 2,147 |
| G simple sup | 1,904 |

| n° laboratoire | test double | | | test double inférieur | | | test double supérieur | | |
|------------------------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------------|
| | moyenne intralaboratoire x_i | $x_i - x_{\text{barre}}$ | $(x_i - x_{\text{barre}})^2$ | moyenne intralaboratoire x_i | $x_i - x_{\text{barre}}$ | $(x_i - x_{\text{barre}})^2$ | moyenne intralaboratoire x_i | $x_i - x_{\text{barre}}$ | $(x_i - x_{\text{barre}})^2$ |
| 19 | 0,81 | -0,1272 | 0,0162 | | | | 0,81 | -0,1159 | 0,0134 |
| 1 | 0,85 | -0,0872 | 0,0076 | | | | 0,85 | -0,0759 | 0,0058 |
| 11 | 0,88 | -0,0572 | 0,0033 | 0,88 | -0,0685 | 0,0047 | 0,88 | -0,0459 | 0,0021 |
| 12 | 0,89 | -0,0472 | 0,0022 | 0,89 | -0,0585 | 0,0034 | 0,89 | -0,0359 | 0,0013 |
| 18 | 0,89 | -0,0472 | 0,0022 | 0,89 | -0,0585 | 0,0034 | 0,89 | -0,0359 | 0,0013 |
| 7 | 0,90 | -0,0372 | 0,0014 | 0,90 | -0,0485 | 0,0023 | 0,90 | -0,0259 | 0,0007 |
| 16 | 0,91 | -0,0262 | 0,0007 | 0,91 | -0,0375 | 0,0014 | 0,91 | -0,0149 | 0,0002 |
| 21 | 0,92 | -0,0172 | 0,0003 | 0,92 | -0,0285 | 0,0008 | 0,92 | -0,0059 | 0,0000 |
| 5 | 0,93 | -0,0072 | 0,0001 | 0,93 | -0,0185 | 0,0003 | 0,93 | 0,0041 | 0,0000 |
| 13 | 0,93 | -0,0072 | 0,0001 | 0,93 | -0,0185 | 0,0003 | 0,93 | 0,0041 | 0,0000 |
| 3 | 0,94 | 0,0028 | 0,0000 | 0,94 | -0,0085 | 0,0001 | 0,94 | 0,0141 | 0,0002 |
| 8 | 0,95 | 0,0128 | 0,0002 | 0,95 | 0,0015 | 0,0000 | 0,95 | 0,0241 | 0,0006 |
| 15 | 0,95 | 0,0128 | 0,0002 | 0,95 | 0,0015 | 0,0000 | 0,95 | 0,0241 | 0,0006 |
| 24 | 0,95 | 0,0128 | 0,0002 | 0,95 | 0,0015 | 0,0000 | 0,95 | 0,0241 | 0,0006 |
| 25 | 0,95 | 0,0138 | 0,0002 | 0,95 | 0,0025 | 0,0000 | 0,95 | 0,0251 | 0,0006 |
| 10 | 0,96 | 0,0228 | 0,0005 | 0,96 | 0,0115 | 0,0001 | 0,96 | 0,0341 | 0,0012 |
| 23 | 0,96 | 0,0228 | 0,0005 | 0,96 | 0,0115 | 0,0001 | 0,96 | 0,0341 | 0,0012 |
| 17 | 0,99 | 0,0528 | 0,0028 | 0,99 | 0,0415 | 0,0017 | 0,99 | 0,0641 | 0,0041 |
| 20 | 1,03 | 0,0928 | 0,0086 | 1,03 | 0,0815 | 0,0066 | 1,03 | 0,1041 | 0,0108 |
| 4 | 1,04 | 0,1018 | 0,0104 | 1,04 | 0,0905 | 0,0082 | | | |
| 22 | 1,05 | 0,1128 | 0,0127 | 1,05 | 0,1015 | 0,0103 | | | |
| moyenne x_{barre} | 0,937 | | | 0,948 | | | 0,926 | | |
| somme $(x_i - x_{\text{barre}})^2$ | | | 0,0702 | | | 0,0440 | | | 0,0447 |
| n | 21 | | | | | | | | |
| valeur critique G 5% | 0,4556 | | | | | | | | |
| valeur critique G 1% | 0,3761 | | | | | | | | |
| G double sup | 0,6365 | | | | | | | | |
| G double inf | 0,6268 | | | | | | | | |

ANNEXE 4 : TEST DE GRUBBS APPLIQUE AUX MOYENNES INTRALABORATOIRES

G. Nitrate + Nitrite Lot 1

| n° labo | test n°1 | test n°2 | test n°3 | test n°4 | n° laboratoire | test double | | | test double inférieur | | | test double supérieur | | |
|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------|------------------------------------|--------------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------------|
| | moyenne intralaboratoire x_i | moyenne intralaboratoire x_i | moyenne intralaboratoire x_i | moyenne intralaboratoire x_i | | moyenne intralaboratoire x_i | $x_i - X_{\text{barre}}$ | $(x_i - X_{\text{barre}})^2$ | moyenne intralaboratoire x_i | $x_i - X_{\text{barre}}$ | $(x_i - X_{\text{barre}})^2$ | moyenne intralaboratoire x_i | $x_i - X_{\text{barre}}$ | $(x_i - X_{\text{barre}})^2$ |
| 7 | 0,33 | | | | | | | | | | | | | |
| 21 | 1,94 | 1,94 | 1,94 | 1,94 | 21 | 1,94 | -0,5315 | 0,2825 | | | | 1,94 | -0,4848 | 0,2350 |
| 16 | 2,27 | 2,27 | 2,27 | 2,27 | 16 | 2,27 | -0,2045 | 0,0418 | | | | 2,27 | -0,1578 | 0,0249 |
| 3 | 2,32 | 2,32 | 2,32 | 2,32 | 3 | 2,32 | -0,1515 | 0,0230 | 2,32 | -0,1975 | 0,0390 | 2,32 | -0,1048 | 0,0110 |
| 15 | 2,33 | 2,33 | 2,33 | 2,33 | 15 | 2,33 | -0,1415 | 0,0200 | 2,33 | -0,1875 | 0,0352 | 2,33 | -0,0948 | 0,0090 |
| 12 | 2,34 | 2,34 | 2,34 | 2,34 | 12 | 2,34 | -0,1315 | 0,0173 | 2,34 | -0,1775 | 0,0315 | 2,34 | -0,0848 | 0,0072 |
| 1 | 2,35 | 2,35 | 2,35 | 2,35 | 1 | 2,35 | -0,1215 | 0,0148 | 2,35 | -0,1675 | 0,0281 | 2,35 | -0,0748 | 0,0056 |
| 25 | 2,42 | 2,42 | 2,42 | 2,42 | 25 | 2,42 | -0,0515 | 0,0027 | 2,42 | -0,0975 | 0,0095 | 2,42 | -0,0048 | 0,0000 |
| 18 | 2,43 | 2,43 | 2,43 | 2,43 | 18 | 2,43 | -0,0415 | 0,0017 | 2,43 | -0,0875 | 0,0077 | 2,43 | 0,0052 | 0,0000 |
| 24 | 2,45 | 2,45 | 2,45 | 2,45 | 24 | 2,45 | -0,0215 | 0,0005 | 2,45 | -0,0675 | 0,0046 | 2,45 | 0,0252 | 0,0006 |
| 23 | 2,46 | 2,46 | 2,46 | 2,46 | 23 | 2,46 | -0,0115 | 0,0001 | 2,46 | -0,0575 | 0,0033 | 2,46 | 0,0352 | 0,0012 |
| 22 | 2,51 | 2,51 | 2,51 | 2,51 | 22 | 2,51 | 0,0385 | 0,0015 | 2,51 | -0,0075 | 0,0001 | 2,51 | 0,0852 | 0,0073 |
| 8 | 2,54 | 2,54 | 2,54 | 2,54 | 8 | 2,54 | 0,0685 | 0,0047 | 2,54 | 0,0225 | 0,0005 | 2,54 | 0,1152 | 0,0133 |
| 10 | 2,54 | 2,54 | 2,54 | 2,54 | 10 | 2,54 | 0,0685 | 0,0047 | 2,54 | 0,0225 | 0,0005 | 2,54 | 0,1152 | 0,0133 |
| 19 | 2,55 | 2,55 | 2,55 | 2,55 | 19 | 2,55 | 0,0785 | 0,0062 | 2,55 | 0,0325 | 0,0011 | 2,55 | 0,1252 | 0,0157 |
| 13 | 2,59 | 2,59 | 2,59 | 2,59 | 13 | 2,59 | 0,1185 | 0,0140 | 2,59 | 0,0725 | 0,0053 | 2,59 | 0,1652 | 0,0273 |
| 17 | 2,76 | 2,76 | 2,76 | 2,76 | 17 | 2,76 | 0,2885 | 0,0832 | 2,76 | 0,2425 | 0,0588 | 2,76 | 0,3352 | 0,1124 |
| 11 | 2,82 | 2,82 | 2,82 | 2,82 | 11 | 2,82 | 0,3485 | 0,1215 | 2,82 | 0,3025 | 0,0915 | | | |
| 5 | 2,87 | 2,87 | 2,87 | 2,87 | 5 | 2,87 | 0,3985 | 0,1588 | 2,87 | 0,3525 | 0,1243 | | | |
| 20 | 3,49 | 3,49 | 3,49 | | | | | | | | | | | |
| 4 | 4,70 | 4,70 | | | | | | | | | | | | |
| moyenne (x barre) | 2,524 | 2,634 | 2,525 | 2,472 | | | | | | | | | | |
| ecartype (s) | 0,752 | 0,574 | 0,315 | 0,217 | | | | | | | | | | |
| min (x _i) | 0,330 | 1,940 | 1,940 | 1,940 | | | | | | | | | | |
| max (x _p) | 4,697 | 4,697 | 3,490 | 2,870 | | | | | | | | | | |
| n | 21 | 20 | 19 | 18 | | | | | | | | | | |
| valeur critique G 5% | 2,733 | 2,709 | 2,681 | 2,651 | | | | | | | | | | |
| valeur critique G 1% | 3,031 | 3,001 | 2,968 | 2,932 | | | | | | | | | | |
| G simple inf | 2,917 | 1,208 | 1,860 | 2,452 | | | | | | | | | | |
| G simple sup | 2,889 | 3,594 | 3,067 | 1,838 | | | | | | | | | | |
| | | | | | | moyenne X_{barre} | 2,472 | | | 2,518 | | | 2,425 | |
| | | | | | | somme $(x_i - X_{\text{barre}})^2$ | | 0,7989 | | | 0,4407 | | | 0,4837 |
| | | | | | | n | 18 | | | | | | | |
| | | | | | | valeur critique G 5% | 0,4025 | | | | | | | |
| | | | | | | valeur critique G 1% | 0,3200 | | | | | | | |
| | | | | | | G_{double} sup | 0,6055 | | | | | | | |
| | | | | | | G_{double} inf | 0,5517 | | | | | | | |

ANNEXE 4 : TEST DE GRUBBS APPLIQUE AUX MOYENNES INTRALABORATOIRES

H. Nitrate + Nitrite Lot 2

| n° labo | test n°1 | test n°2 |
|----------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | moyenne intralaboratoire x_i | moyenne intralaboratoire x_i |
| 1 | 14,0 | 14,0 |
| 21 | 14,4 | 14,4 |
| 10 | 14,7 | 14,7 |
| 19 | 15,0 | 15,0 |
| 12 | 15,2 | 15,2 |
| 18 | 15,2 | 15,2 |
| 20 | 15,5 | 15,5 |
| 7 | 15,6 | 15,6 |
| 5 | 15,6 | 15,6 |
| 13 | 15,6 | 15,6 |
| 24 | 15,6 | 15,6 |
| 23 | 15,7 | 15,7 |
| 15 | 15,9 | 15,9 |
| 11 | 15,9 | 15,9 |
| 17 | 15,9 | 15,9 |
| 25 | 15,9 | 15,9 |
| 8 | 16,0 | 16,0 |
| 16 | 16,0 | 16,0 |
| 3 | 16,2 | 16,2 |
| 22 | 16,8 | 16,8 |
| 4 | 21,9 | |
| moyenne (x barre) | 15,834 | 15,531 |
| ecartype (s) | 1,528 | 0,652 |
| min (x_1) | 13,950 | 13,950 |
| max (x_p) | 21,899 | 16,750 |
| n | 21 | 20 |
| valeur critique G 5% | 2,733 | 2,709 |
| valeur critique G 1% | 3,031 | 3,001 |
| G simple inf | 1,233 | 2,423 |
| G simple sup | 3,969 | 1,870 |

| n° laboratoire | test double | | | test double inférieur | | | test double supérieur | | |
|------------------------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------------|
| | moyenne intralaboratoire x_i | $x_i - X_{\text{barre}}$ | $(x_i - X_{\text{barre}})^2$ | moyenne intralaboratoire x_i | $x_i - X_{\text{barre}}$ | $(x_i - X_{\text{barre}})^2$ | moyenne intralaboratoire x_i | $x_i - X_{\text{barre}}$ | $(x_i - X_{\text{barre}})^2$ |
| 1 | 14,0 | -1,5806 | 2,4983 | | | | 14,0 | -1,4734 | 2,1710 |
| 21 | 14,4 | -1,1606 | 1,3470 | | | | 14,4 | -1,0534 | 1,1097 |
| 10 | 14,7 | -0,8706 | 0,7579 | 14,7 | -1,0229 | 1,0463 | 14,7 | -0,7634 | 0,5828 |
| 19 | 15,0 | -0,5206 | 0,2710 | 15,0 | -0,6729 | 0,4528 | 15,0 | -0,4134 | 0,1709 |
| 12 | 15,2 | -0,3406 | 0,1160 | 15,2 | -0,4929 | 0,2429 | 15,2 | -0,2334 | 0,0545 |
| 18 | 15,2 | -0,3406 | 0,1160 | 15,2 | -0,4929 | 0,2429 | 15,2 | -0,2334 | 0,0545 |
| 20 | 15,5 | -0,0006 | 0,0000 | 15,5 | -0,1529 | 0,0234 | 15,5 | 0,1066 | 0,0114 |
| 7 | 15,6 | 0,0694 | 0,0048 | 15,6 | -0,0829 | 0,0069 | 15,6 | 0,1766 | 0,0312 |
| 5 | 15,6 | 0,0994 | 0,0099 | 15,6 | -0,0529 | 0,0028 | 15,6 | 0,2066 | 0,0427 |
| 13 | 15,6 | 0,0994 | 0,0099 | 15,6 | -0,0529 | 0,0028 | 15,6 | 0,2066 | 0,0427 |
| 24 | 15,6 | 0,1094 | 0,0120 | 15,6 | -0,0429 | 0,0018 | 15,6 | 0,2166 | 0,0469 |
| 23 | 15,7 | 0,1894 | 0,0359 | 15,7 | 0,0371 | 0,0014 | 15,7 | 0,2966 | 0,0879 |
| 15 | 15,9 | 0,3194 | 0,1020 | 15,9 | 0,1671 | 0,0279 | 15,9 | 0,4266 | 0,1819 |
| 11 | 15,9 | 0,3494 | 0,1221 | 15,9 | 0,1971 | 0,0389 | 15,9 | 0,4566 | 0,2084 |
| 17 | 15,9 | 0,3594 | 0,1292 | 15,9 | 0,2071 | 0,0429 | 15,9 | 0,4666 | 0,2177 |
| 25 | 15,9 | 0,3804 | 0,1447 | 15,9 | 0,2281 | 0,0520 | 15,9 | 0,4876 | 0,2377 |
| 8 | 16,0 | 0,4194 | 0,1759 | 16,0 | 0,2671 | 0,0713 | 16,0 | 0,5266 | 0,2773 |
| 16 | 16,0 | 0,4904 | 0,2405 | 16,0 | 0,3381 | 0,1143 | 16,0 | 0,5976 | 0,3571 |
| 3 | 16,2 | 0,7094 | 0,5032 | 16,2 | 0,5571 | 0,3104 | | | |
| 22 | 16,8 | 1,2194 | 1,4869 | 16,8 | 1,0671 | 1,1387 | | | |
| moyenne X_{barre} | 15,531 | | | 15,683 | | | 15,423 | | |
| somme $(x_i - X_{\text{barre}})^2$ | | | 8,0832 | | | 3,8205 | | | 5,8864 |
| n | 20 | | | | | | | | |
| valeur critique G 5% | 0,4391 | | | | | | | | |
| valeur critique G 1% | 0,3585 | | | | | | | | |
| G double sup | 0,7282 | | | | | | | | |
| G double inf | 0,4726 | | | | | | | | |

ANNEXE 4 : TEST DE GRUBBS APPLIQUE AUX MOYENNES INTRALABORATOIRES

I. Phosphate Lot 1

| n°labo | test n°1 | test n°2 |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | moyenne intralaboratoire x_i | moyenne intralaboratoire x_i |
| 18 | 0,27 | |
| 4 | 0,38 | 0,38 |
| 12 | 0,43 | 0,43 |
| 16 | 0,43 | 0,43 |
| 19 | 0,44 | 0,44 |
| 8 | 0,46 | 0,46 |
| 20 | 0,46 | 0,46 |
| 22 | 0,46 | 0,46 |
| 14 | 0,47 | 0,47 |
| 10 | 0,49 | 0,49 |
| 11 | 0,49 | 0,49 |
| 13 | 0,49 | 0,49 |
| 25 | 0,49 | 0,49 |
| 7 | 0,50 | 0,50 |
| 9 | 0,50 | 0,50 |
| 1 | 0,51 | 0,51 |
| 24 | 0,51 | 0,51 |
| 5 | 0,52 | 0,52 |
| 21 | 0,52 | 0,52 |
| 23 | 0,52 | 0,52 |
| 15 | 0,53 | 0,53 |
| 3 | 0,60 | 0,60 |
| 17 | 0,60 | 0,60 |
| moyenne (x_{barre}) | 0,481 | 0,491 |
| ecartype (s) | 0,068 | 0,051 |
| min (x_1) | 0,270 | 0,375 |
| max (x_p) | 0,600 | 0,600 |
| n | 23 | 22 |
| valeur critique G 5% | 2,781 | 2,758 |
| valeur critique G 1% | 3,087 | 3,06 |
| G simple inf | 3,099 | 2,250 |
| G simple sup | 1,746 | 2,126 |

| n°laboratoire | test double | | | test double inférieur | | | test double supérieur | | |
|------------------------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------------|
| | moyenne intralaboratoire x_i | $x_i - x_{\text{barre}}$ | $(x_i - x_{\text{barre}})^2$ | moyenne intralaboratoire x_i | $x_i - x_{\text{barre}}$ | $(x_i - x_{\text{barre}})^2$ | moyenne intralaboratoire x_i | $x_i - x_{\text{barre}}$ | $(x_i - x_{\text{barre}})^2$ |
| 4 | 0,38 | -0,1157 | 0,0134 | | | | 0,38 | -0,1048 | 0,0110 |
| 12 | 0,43 | -0,0607 | 0,0037 | | | | 0,43 | -0,0498 | 0,0025 |
| 16 | 0,43 | -0,0607 | 0,0037 | 0,43 | -0,0695 | 0,0048 | 0,43 | -0,0498 | 0,0025 |
| 19 | 0,44 | -0,0507 | 0,0026 | 0,44 | -0,0595 | 0,0035 | 0,44 | -0,0398 | 0,0016 |
| 8 | 0,46 | -0,0307 | 0,0009 | 0,46 | -0,0395 | 0,0016 | 0,46 | -0,0197 | 0,0004 |
| 20 | 0,46 | -0,0307 | 0,0009 | 0,46 | -0,0395 | 0,0016 | 0,46 | -0,0197 | 0,0004 |
| 22 | 0,46 | -0,0307 | 0,0009 | 0,46 | -0,0395 | 0,0016 | 0,46 | -0,0197 | 0,0004 |
| 14 | 0,47 | -0,0207 | 0,0004 | 0,47 | -0,0295 | 0,0009 | 0,47 | -0,0097 | 0,0001 |
| 10 | 0,49 | -0,0007 | 0,0000 | 0,49 | -0,0095 | 0,0001 | 0,49 | 0,0103 | 0,0001 |
| 11 | 0,49 | -0,0007 | 0,0000 | 0,49 | -0,0095 | 0,0001 | 0,49 | 0,0103 | 0,0001 |
| 13 | 0,49 | -0,0007 | 0,0000 | 0,49 | -0,0095 | 0,0001 | 0,49 | 0,0103 | 0,0001 |
| 25 | 0,49 | -0,0007 | 0,0000 | 0,49 | -0,0095 | 0,0001 | 0,49 | 0,0103 | 0,0001 |
| 7 | 0,50 | 0,0093 | 0,0001 | 0,50 | 0,0005 | 0,0000 | 0,50 | 0,0203 | 0,0004 |
| 9 | 0,50 | 0,0093 | 0,0001 | 0,50 | 0,0005 | 0,0000 | 0,50 | 0,0203 | 0,0004 |
| 1 | 0,51 | 0,0193 | 0,0004 | 0,51 | 0,0105 | 0,0001 | 0,51 | 0,0303 | 0,0009 |
| 24 | 0,51 | 0,0193 | 0,0004 | 0,51 | 0,0105 | 0,0001 | 0,51 | 0,0303 | 0,0009 |
| 5 | 0,52 | 0,0293 | 0,0009 | 0,52 | 0,0205 | 0,0004 | 0,52 | 0,0403 | 0,0016 |
| 21 | 0,52 | 0,0293 | 0,0009 | 0,52 | 0,0205 | 0,0004 | 0,52 | 0,0403 | 0,0016 |
| 23 | 0,52 | 0,0293 | 0,0009 | 0,52 | 0,0205 | 0,0004 | 0,52 | 0,0403 | 0,0016 |
| 15 | 0,53 | 0,0393 | 0,0015 | 0,53 | 0,0305 | 0,0009 | 0,53 | 0,0503 | 0,0025 |
| 3 | 0,60 | 0,1093 | 0,0120 | 0,60 | 0,1005 | 0,0101 | | | |
| 17 | 0,60 | 0,1093 | 0,0120 | 0,60 | 0,1005 | 0,0101 | | | |
| moyenne x_{barre} | | 0,491 | | 0,500 | | 0,480 | | | |
| somme $(x_i - x_{\text{barre}})^2$ | | 0,0555 | | 0,0369 | | 0,0292 | | | |
| n | 22 | | | | | | | | |
| valeur critique G 5% | 0,4711 | | | | | | | | |
| valeur critique G 1% | 0,3927 | | | | | | | | |
| G double sup | 0,5264 | | | | | | | | |
| G double inf | 0,6646 | | | | | | | | |

ANNEXE 4 : TEST DE GRUBBS APPLIQUE AUX MOYENNES INTRALABORATOIRES

J. Phosphate Lot 2

| n° labo | test n°1 |
|----------------------|--------------------------------|
| | moyenne intralaboratoire x_i |
| 18 | 1,26 |
| 21 | 1,32 |
| 16 | 1,36 |
| 13 | 1,37 |
| 20 | 1,37 |
| 19 | 1,40 |
| 4 | 1,40 |
| 12 | 1,41 |
| 8 | 1,47 |
| 9 | 1,49 |
| 14 | 1,49 |
| 25 | 1,50 |
| 1 | 1,51 |
| 5 | 1,53 |
| 7 | 1,53 |
| 10 | 1,53 |
| 23 | 1,54 |
| 24 | 1,54 |
| 11 | 1,55 |
| 22 | 1,55 |
| 15 | 1,60 |
| 17 | 1,62 |
| 3 | 1,65 |
| moyenne (x barre) | 1,478 |
| ecartype (s) | 0,100 |
| min (x_1) | 1,260 |
| max (x_p) | 1,650 |
| n | 23 |
| valeur critique G 5% | 2,781 |
| valeur critique G 1% | 3,087 |
| G simple inf | 2,190 |
| G simple sup | 1,726 |

| n°laboratoire | test double | | | test double inférieur | | | test double supérieur | | |
|------------------------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------------|
| | moyenne intralaboratoire x_i | $x_i - X_{\text{barre}}$ | $(x_i - X_{\text{barre}})^2$ | moyenne intralaboratoire x_i | $x_i - X_{\text{barre}}$ | $(x_i - X_{\text{barre}})^2$ | moyenne intralaboratoire x_i | $x_i - X_{\text{barre}}$ | $(x_i - X_{\text{barre}})^2$ |
| 18 | 1,26 | -0,2181 | 0,0476 | | | | 1,26 | -0,2031 | 0,0413 |
| 21 | 1,32 | -0,1581 | 0,0250 | | | | 1,32 | -0,1431 | 0,0205 |
| 16 | 1,36 | -0,1141 | 0,0130 | 1,36 | -0,1320 | 0,0174 | 1,36 | -0,0991 | 0,0098 |
| 13 | 1,37 | -0,1081 | 0,0117 | 1,37 | -0,1260 | 0,0159 | 1,37 | -0,0931 | 0,0087 |
| 20 | 1,37 | -0,1081 | 0,0117 | 1,37 | -0,1260 | 0,0159 | 1,37 | -0,0931 | 0,0087 |
| 19 | 1,40 | -0,0781 | 0,0061 | 1,40 | -0,0960 | 0,0092 | 1,40 | -0,0631 | 0,0040 |
| 4 | 1,40 | -0,0771 | 0,0059 | 1,40 | -0,0950 | 0,0090 | 1,40 | -0,0621 | 0,0039 |
| 12 | 1,41 | -0,0681 | 0,0046 | 1,41 | -0,0860 | 0,0074 | 1,41 | -0,0531 | 0,0028 |
| 8 | 1,47 | -0,0081 | 0,0001 | 1,47 | -0,0260 | 0,0007 | 1,47 | 0,0069 | 0,0000 |
| 9 | 1,49 | 0,0119 | 0,0001 | 1,49 | -0,0060 | 0,0000 | 1,49 | 0,0269 | 0,0007 |
| 14 | 1,49 | 0,0119 | 0,0001 | 1,49 | -0,0060 | 0,0000 | 1,49 | 0,0269 | 0,0007 |
| 25 | 1,50 | 0,0229 | 0,0005 | 1,50 | 0,0050 | 0,0000 | 1,50 | 0,0379 | 0,0014 |
| 1 | 1,51 | 0,0319 | 0,0010 | 1,51 | 0,0140 | 0,0002 | 1,51 | 0,0469 | 0,0022 |
| 5 | 1,53 | 0,0519 | 0,0027 | 1,53 | 0,0340 | 0,0012 | 1,53 | 0,0669 | 0,0045 |
| 7 | 1,53 | 0,0519 | 0,0027 | 1,53 | 0,0340 | 0,0012 | 1,53 | 0,0669 | 0,0045 |
| 10 | 1,53 | 0,0519 | 0,0027 | 1,53 | 0,0340 | 0,0012 | 1,53 | 0,0669 | 0,0045 |
| 23 | 1,54 | 0,0619 | 0,0038 | 1,54 | 0,0440 | 0,0019 | 1,54 | 0,0769 | 0,0059 |
| 24 | 1,54 | 0,0619 | 0,0038 | 1,54 | 0,0440 | 0,0019 | 1,54 | 0,0769 | 0,0059 |
| 11 | 1,55 | 0,0719 | 0,0052 | 1,55 | 0,0540 | 0,0029 | 1,55 | 0,0869 | 0,0075 |
| 22 | 1,55 | 0,0719 | 0,0052 | 1,55 | 0,0540 | 0,0029 | 1,55 | 0,0869 | 0,0075 |
| 15 | 1,60 | 0,1219 | 0,0149 | 1,60 | 0,1040 | 0,0108 | 1,60 | 0,1369 | 0,0187 |
| 17 | 1,62 | 0,1419 | 0,0201 | 1,62 | 0,1240 | 0,0154 | | | |
| 3 | 1,65 | 0,1719 | 0,0296 | 1,65 | 0,1540 | 0,0237 | | | |
| moyenne x_{barre} | | 1,478 | | 1,496 | | 1,463 | | | |
| somme $(x_i - X_{\text{barre}})^2$ | | 0,2182 | | 0,1389 | | 0,1638 | | | |
| n | | 23 | | | | | | | |
| valeur critique G 5% | | 0,4857 | | | | | | | |
| valeur critique G 1% | | 0,4085 | | | | | | | |
| G double sup | | 0,7507 | | | | | | | |
| G double inf | | 0,6365 | | | | | | | |

ANNEXE 4 : TEST DE GRUBBS APPLIQUE AUX MOYENNES INTRALABORATOIRES

K. Silicate Lot 1

| n°labo | test n°1 | test n°2 | test double | | | test double inférieur | | | test double supérieur | | |
|----------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|--------------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------------|
| | moyenne intralaboratoire x_i | moyenne intralaboratoire x_i | moyenne intralaboratoire x_i | $x_i - X_{\text{barre}}$ | $(x_i - X_{\text{barre}})^2$ | moyenne intralaboratoire x_i | $x_i - X_{\text{barre}}$ | $(x_i - X_{\text{barre}})^2$ | moyenne intralaboratoire x_i | $x_i - X_{\text{barre}}$ | $(x_i - X_{\text{barre}})^2$ |
| 10 | 0,10 | | | | | | | | | | |
| 7 | 1,45 | 1,45 | | | | | | | | | |
| 12 | 2,10 | 2,10 | | | | | | | | | |
| 13 | 2,10 | 2,10 | | | | | | | | | |
| 4 | 2,11 | 2,11 | | | | | | | | | |
| 21 | 2,17 | 2,17 | | | | | | | | | |
| 11 | 2,20 | 2,20 | | | | | | | | | |
| 16 | 2,37 | 2,37 | | | | | | | | | |
| 5 | 2,40 | 2,40 | | | | | | | | | |
| 25 | 2,41 | 2,41 | | | | | | | | | |
| 15 | 2,50 | 2,50 | | | | | | | | | |
| 17 | 2,57 | 2,57 | | | | | | | | | |
| 24 | 2,58 | 2,58 | | | | | | | | | |
| 19 | 2,60 | 2,60 | | | | | | | | | |
| 23 | 2,60 | 2,60 | | | | | | | | | |
| 8 | 2,78 | 2,78 | | | | | | | | | |
| 1 | 2,80 | 2,80 | | | | | | | | | |
| 20 | 3,10 | 3,10 | | | | | | | | | |
| 22 | 3,20 | 3,20 | | | | | | | | | |
| moyenne (x barre) | 2,323 | 2,447 | | | | | | | | | |
| ecartype (s) | 0,668 | 0,406 | | | | | | | | | |
| min (x_1) | 0,100 | 1,450 | | | | | | | | | |
| max (x_p) | 3,200 | 3,200 | | | | | | | | | |
| n | 19 | 18 | | | | | | | | | |
| valeur critique G 5% | 2,681 | 2,651 | | | | | | | | | |
| valeur critique G 1% | 2,968 | 2,932 | | | | | | | | | |
| G simple inf | 3,330 | 2,453 | | | | | | | | | |
| G simple sup | 1,313 | 1,854 | | | | | | | | | |
| | | | moyenne X_{barre} | 2,447 | | 2,531 | | | 2,359 | | |
| | | | somme $(x_i - X_{\text{barre}})^2$ | | 2,8070 | | | 1,5807 | | | 1,6890 |
| | | | n | 18 | | | | | | | |
| | | | valeur critique G 5% | 0,4025 | | | | | | | |
| | | | valeur critique G 1% | 0,3200 | | | | | | | |
| | | | G double sup | 0,6017 | | | | | | | |
| | | | G double inf | 0,5631 | | | | | | | |

ANNEXE 4 : TEST DE GRUBBS APPLIQUE AUX MOYENNES INTRALABORATOIRES

L. Silicate Lot 2

| n° labo | test n°1 | test n°2 |
|----------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| | moyenne intralaboratoire \bar{x}_i | moyenne intralaboratoire \bar{x}_i |
| 7 | 7,8 | |
| 10 | 10,1 | 10,1 |
| 16 | 10,3 | 10,3 |
| 4 | 10,7 | 10,7 |
| 11 | 11,0 | 11,0 |
| 12 | 11,4 | 11,4 |
| 1 | 11,5 | 11,5 |
| 25 | 12,1 | 12,1 |
| 5 | 12,1 | 12,1 |
| 13 | 12,2 | 12,2 |
| 19 | 12,2 | 12,2 |
| 22 | 12,2 | 12,2 |
| 17 | 12,3 | 12,3 |
| 15 | 12,4 | 12,4 |
| 24 | 12,5 | 12,5 |
| 21 | 12,6 | 12,6 |
| 23 | 12,6 | 12,6 |
| 8 | 13,2 | 13,2 |
| 20 | 13,5 | 13,5 |
| moyenne (x barre) | 11,722 | 11,942 |
| ecartype (s) | 1,318 | 0,930 |
| min (x_i) | 7,760 | 10,100 |
| max (x_p) | 13,500 | 13,500 |
| n | 19 | 18 |
| valeur critique G 5% | 2,681 | 2,651 |
| valeur critique G 1% | 2,968 | 2,932 |
| G simple inf | 3,006 | 1,981 |
| G simple sup | 1,349 | 1,675 |

| n°laboratoire | test double | | | test double inférieur | | | test double supérieur | | |
|-----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|-------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| | moyenne intralaboratoire \bar{x}_i | $x_i - \bar{x}_{barre}$ | $(x_i - \bar{x}_{barre})^2$ | moyenne intralaboratoire \bar{x}_i | $x_i - \bar{x}_{barre}$ | $(x_i - \bar{x}_{barre})^2$ | moyenne intralaboratoire \bar{x}_i | $x_i - \bar{x}_{barre}$ | $(x_i - \bar{x}_{barre})^2$ |
| 10 | 10,1 | -1,842 | 3,394 | | | | 10,1 | -1,666 | 2,776 |
| 16 | 10,3 | -1,602 | 2,567 | | | | 10,3 | -1,426 | 2,034 |
| 4 | 10,7 | -1,242 | 1,543 | 10,7 | -1,458 | 2,124 | 10,7 | -1,066 | 1,137 |
| 11 | 11,0 | -0,942 | 0,888 | 11,0 | -1,158 | 1,340 | 11,0 | -0,766 | 0,587 |
| 12 | 11,4 | -0,542 | 0,294 | 11,4 | -0,757 | 0,574 | 11,4 | -0,366 | 0,134 |
| 1 | 11,5 | -0,442 | 0,196 | 11,5 | -0,657 | 0,432 | 11,5 | -0,266 | 0,071 |
| 25 | 12,1 | 0,148 | 0,022 | 12,1 | -0,067 | 0,005 | 12,1 | 0,324 | 0,105 |
| 5 | 12,1 | 0,158 | 0,025 | 12,1 | -0,057 | 0,003 | 12,1 | 0,334 | 0,111 |
| 13 | 12,2 | 0,258 | 0,066 | 12,2 | 0,043 | 0,002 | 12,2 | 0,434 | 0,188 |
| 19 | 12,2 | 0,258 | 0,066 | 12,2 | 0,043 | 0,002 | 12,2 | 0,434 | 0,188 |
| 22 | 12,2 | 0,258 | 0,066 | 12,2 | 0,043 | 0,002 | 12,2 | 0,434 | 0,188 |
| 17 | 12,3 | 0,338 | 0,114 | 12,3 | 0,123 | 0,015 | 12,3 | 0,514 | 0,264 |
| 15 | 12,4 | 0,458 | 0,210 | 12,4 | 0,243 | 0,059 | 12,4 | 0,634 | 0,402 |
| 24 | 12,5 | 0,588 | 0,345 | 12,5 | 0,373 | 0,139 | 12,5 | 0,764 | 0,583 |
| 21 | 12,6 | 0,638 | 0,407 | 12,6 | 0,423 | 0,179 | 12,6 | 0,814 | 0,662 |
| 23 | 12,6 | 0,698 | 0,487 | 12,6 | 0,483 | 0,233 | 12,6 | 0,874 | 0,763 |
| 8 | 13,2 | 1,258 | 1,582 | 13,2 | 1,043 | 1,087 | | | |
| 20 | 13,5 | 1,558 | 2,427 | 13,5 | 1,343 | 1,802 | | | |
| moyenne \bar{x}_{barre} | 11,942 | | | 12,158 | | | 11,766 | | |
| somme $(x_i - \bar{x}_{barre})^2$ | | | 14,699 | | | 7,997 | | | 10,195 |
| n | 18 | | | | | | | | |
| valeur critique G 5% | 0,4025 | | | | | | | | |
| valeur critique G 1% | 0,3200 | | | | | | | | |
| G double sup | 0,6936 | | | | | | | | |
| G double inf | 0,5440 | | | | | | | | |

ANNEXE 5 : CALCUL DE LA MOYENNE ET DE L'ECART TYPE INTERLABORATOIRE ROBUSTE

A. Ammonium Lot 1

| n°laboratoire | moyenne x _i | x _i -x* |
|------------------------------------------------------------------|------------------------|--------------------|
| 21 | 0,00 | 0,5200 |
| 14 | 0,16 | 0,3600 |
| 4 | 0,30 | 0,2230 |
| 3 | 0,39 | 0,1300 |
| 13 | 0,39 | 0,1300 |
| 15 | 0,39 | 0,1300 |
| 7 | 0,50 | 0,0200 |
| 8 | 0,50 | 0,0200 |
| 26 | 0,50 | 0,0200 |
| 1 | 0,51 | 0,0100 |
| 12 | 0,51 | 0,0100 |
| 23 | 0,52 | 0,0000 |
| 24 | 0,52 | 0,0000 |
| 9 | 0,53 | 0,0100 |
| 19 | 0,53 | 0,0100 |
| 2 | 0,55 | 0,0300 |
| 16 | 0,57 | 0,0540 |
| 22 | 0,60 | 0,0800 |
| 17 | 0,63 | 0,1100 |
| 20 | 0,94 | 0,4200 |
| 18 | 1,05 | 0,5300 |
| 10 | 1,11 | 0,5900 |
| 5 | 1,24 | 0,7200 |
| n | 23 | |
| moyenne (it 0) x* = mediane médiane de x_i-x* | 0,5200 | 0,0800 |
| s* = médiane des x_i-x* * 1.483 | | 0,1186 |

| Iteration | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | |
|------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Δ = 1.5xs* | | 0,1780 | 0,1974 | 0,2138 | 0,2292 | 0,2407 | 0,2498 | 0,2571 | 0,2630 | 0,2677 | 0,2716 | 0,2748 | 0,2775 | 0,2796 | 0,2814 | |
| x* - Δ | | 0,3420 | 0,3227 | 0,3072 | 0,2923 | 0,2823 | 0,2746 | 0,2684 | 0,2635 | 0,2595 | 0,2562 | 0,2535 | 0,2513 | 0,2494 | 0,2479 | |
| x* + Δ | | 0,6980 | 0,7175 | 0,7347 | 0,7506 | 0,7637 | 0,7742 | 0,7826 | 0,7894 | 0,7949 | 0,7995 | 0,8032 | 0,8062 | 0,8087 | 0,8107 | |
| n°laboratoire | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 21 | 0,00 | 0,34 | 0,32 | 0,31 | 0,29 | 0,28 | 0,27 | 0,27 | 0,26 | 0,26 | 0,26 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | |
| 14 | 0,16 | 0,34 | 0,32 | 0,31 | 0,29 | 0,28 | 0,27 | 0,27 | 0,26 | 0,26 | 0,26 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | |
| 4 | 0,30 | 0,34 | 0,32 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | |
| 3 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | |
| 13 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | |
| 15 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | |
| 7 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | |
| 8 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | |
| 26 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | |
| 1 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | |
| 12 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | |
| 23 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | |
| 24 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | |
| 9 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | |
| 19 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | |
| 2 | 0,55 | 0,55 | 0,55 | 0,55 | 0,55 | 0,55 | 0,55 | 0,55 | 0,55 | 0,55 | 0,55 | 0,55 | 0,55 | 0,55 | 0,55 | |
| 16 | 0,57 | 0,57 | 0,57 | 0,57 | 0,57 | 0,57 | 0,57 | 0,57 | 0,57 | 0,57 | 0,57 | 0,57 | 0,57 | 0,57 | 0,57 | |
| 22 | 0,60 | 0,60 | 0,60 | 0,60 | 0,60 | 0,60 | 0,60 | 0,60 | 0,60 | 0,60 | 0,60 | 0,60 | 0,60 | 0,60 | 0,60 | |
| 17 | 0,63 | 0,63 | 0,63 | 0,63 | 0,63 | 0,63 | 0,63 | 0,63 | 0,63 | 0,63 | 0,63 | 0,63 | 0,63 | 0,63 | 0,63 | |
| 20 | 0,94 | 0,70 | 0,72 | 0,73 | 0,75 | 0,76 | 0,77 | 0,78 | 0,79 | 0,79 | 0,80 | 0,80 | 0,81 | 0,81 | 0,81 | |
| 18 | 1,05 | 0,70 | 0,72 | 0,73 | 0,75 | 0,76 | 0,77 | 0,78 | 0,79 | 0,79 | 0,80 | 0,80 | 0,81 | 0,81 | 0,81 | |
| 10 | 1,11 | 0,70 | 0,72 | 0,73 | 0,75 | 0,76 | 0,77 | 0,78 | 0,79 | 0,79 | 0,80 | 0,80 | 0,81 | 0,81 | 0,81 | |
| 5 | 1,24 | 0,70 | 0,72 | 0,73 | 0,75 | 0,76 | 0,77 | 0,78 | 0,79 | 0,79 | 0,80 | 0,80 | 0,81 | 0,81 | 0,81 | |
| Moyenne x barre | 0,5627 | 0,5201 | 0,5210 | 0,5215 | 0,5230 | 0,5244 | 0,5255 | 0,5264 | 0,5272 | 0,5278 | 0,5283 | 0,5287 | 0,5291 | 0,5293 | 0,5296 | |
| Ecart type s | 0,2865 | 0,1161 | 0,1257 | 0,1347 | 0,1415 | 0,1469 | 0,1511 | 0,1546 | 0,1574 | 0,1597 | 0,1616 | 0,1631 | 0,1644 | 0,1654 | 0,1663 | |
| Moyenne robuste x* | 0,5200 | 0,5201 | 0,5210 | 0,5215 | 0,5230 | 0,5244 | 0,5255 | 0,5264 | 0,5272 | 0,5278 | 0,5283 | 0,5287 | 0,5291 | 0,5293 | 0,5296 | |
| Ecart type robuste s* | 0,1186 | 0,1316 | 0,1425 | 0,1528 | 0,1605 | 0,1665 | 0,1714 | 0,1753 | 0,1785 | 0,1811 | 0,1832 | 0,1850 | 0,1864 | 0,1876 | 0,1886 | |
| Iteration | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 |
| Δ = 1.5xs* | | 0,2829 | 0,2841 | 0,2851 | 0,2859 | 0,2866 | 0,2872 | 0,2876 | 0,2880 | 0,2883 | 0,2886 | 0,2889 | 0,2892 | 0,2893 | 0,2894 | 0,2895 |
| x* - Δ | | 0,2467 | 0,2457 | 0,2448 | 0,2441 | 0,2435 | 0,2431 | 0,2427 | 0,2423 | 0,2421 | 0,2418 | 0,2417 | 0,2415 | 0,2414 | 0,2413 | 0,2412 |
| x* + Δ | | 0,8124 | 0,8138 | 0,8150 | 0,8159 | 0,8167 | 0,8174 | 0,8179 | 0,8184 | 0,8187 | 0,8190 | 0,8193 | 0,8195 | 0,8197 | 0,8198 | 0,8199 |
| n°laboratoire | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 21 | 0,25 | 0,25 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 |
| 14 | 0,25 | 0,25 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 |
| 4 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 |
| 3 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 |
| 13 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 |
| 15 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 |
| 7 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 |
| 8 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 |
| 26 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 |
| 1 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 |
| 12 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 |
| 23 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 |
| 24 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 |
| 9 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 |
| 19 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,53 |
| 2 | 0,55 | 0,55 | 0,55 | 0,55 | 0,55 | 0,55 | 0,55 | 0,55 | 0,55 | 0,55 | 0,55 | 0,55 | 0,55 | 0,55 | 0,55 | 0,55 |
| 16 | 0,57 | 0,57 | 0,57 | 0,57 | 0,57 | 0,57 | 0,57 | 0,57 | 0,57 | 0,57 | 0,57 | 0,57 | 0,57 | 0,57 | 0,57 | 0,57 |
| 22 | 0,60 | 0,60 | 0,60 | 0,60 | 0,60 | 0,60 | 0,60 | 0,60 | 0,60 | 0,60 | 0,60 | 0,60 | 0,60 | 0,60 | 0,60 | 0,60 |
| 17 | 0,63 | 0,63 | 0,63 | 0,63 | 0,63 | 0,63 | 0,63 | 0,63 | 0,63 | 0,63 | 0,63 | 0,63 | 0,63 | 0,63 | 0,63 | 0,63 |
| 20 | 0,81 | 0,81 | 0,81 | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,82 |
| 18 | 0,81 | 0,81 | 0,81 | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,82 |
| 10 | 0,81 | 0,81 | 0,81 | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,82 |
| 5 | 0,81 | 0,81 | 0,81 | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,82 |
| Moyenne x barre | 0,5297 | 0,5299 | 0,5300 | 0,5301 | 0,5302 | 0,5303 | 0,5303 | 0,5304 | 0,5304 | 0,5305 | 0,5305 | 0,5305 | 0,5306 | 0,5306 | 0,5306 | 0,5306 |
| Ecart type s | 0,1670 | 0,1676 | 0,1681 | 0,1685 | 0,1688 | 0,1691 | 0,1693 | 0,1695 | 0,1697 | 0,1698 | 0,1699 | 0,1700 | 0,1701 | 0,1701 | 0,1702 | 0,1702 |
| Moyenne robuste x* | 0,5297 | 0,5299 | 0,5300 | 0,5301 | 0,5302 | 0,5303 | 0,5303 | 0,5304 | 0,5304 | 0,5305 | 0,5305 | 0,5305 | 0,5306 | 0,5306 | 0,5306 | 0,5306 |
| Ecart type robuste s* | 0,1894 | 0,1901 | 0,1906 | 0,1911 | 0,1914 | 0,1917 | 0,1920 | 0,1922 | 0,1924 | 0,1925 | 0,1927 | 0,1928 | 0,1929 | 0,1929 | 0,1930 | 0,1930 |

ANNEXE 5 : CALCUL DE LA MOYENNE ET DE L'ECART TYPE INTERLABORATOIRE ROBUSTE

B. Ammonium Lot 2

| n°laboratoire | moyenne x _i | x _i -x* | Iteration | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
|----------------------------------------------------|------------------------|--------------------|------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------|---------------|---------------|
| 21 | 1,39 | 0,6100 | $\Delta = 1.5x_s^*$ | | 0,3114 | 0,3086 | 0,3157 | 0,3215 | 0,3253 | 0,3277 | 0,3293 | 0,3303 | 0,3309 | 0,3313 | 0,3316 | 0,3317 | 0,3318 | 0,3319 | 0,3319 |
| 13 | 1,56 | 0,4400 | $x^* - \Delta$ | | 1,6986 | 1,6667 | 1,6533 | 1,6456 | 1,6409 | 1,6380 | 1,6361 | 1,6349 | 1,6341 | 1,6336 | 1,6333 | 1,6331 | 1,6330 | 1,6329 | 1,6328 |
| 3 | 1,59 | 0,4100 | $x^* + \Delta$ | | 2,3214 | 2,2840 | 2,2847 | 2,2886 | 2,2915 | 2,2934 | 2,2946 | 2,2954 | 2,2959 | 2,2962 | 2,2964 | 2,2965 | 2,2966 | 2,2967 | 2,2967 |
| 14 | 1,76 | 0,2400 | n°laboratoire | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 1,80 | 0,2000 | 21 | 1,39 | 1,70 | 1,67 | 1,65 | 1,65 | 1,64 | 1,64 | 1,64 | 1,63 | 1,63 | 1,63 | 1,63 | 1,63 | 1,63 | 1,63 | 1,63 |
| 4 | 1,85 | 0,1470 | 13 | 1,56 | 1,70 | 1,67 | 1,65 | 1,65 | 1,64 | 1,64 | 1,64 | 1,63 | 1,63 | 1,63 | 1,63 | 1,63 | 1,63 | 1,63 | 1,63 |
| 7 | 1,86 | 0,1400 | 3 | 1,59 | 1,70 | 1,67 | 1,65 | 1,65 | 1,64 | 1,64 | 1,64 | 1,63 | 1,63 | 1,63 | 1,63 | 1,63 | 1,63 | 1,63 | 1,63 |
| 19 | 1,86 | 0,1400 | 14 | 1,76 | 1,76 | 1,76 | 1,76 | 1,76 | 1,76 | 1,76 | 1,76 | 1,76 | 1,76 | 1,76 | 1,76 | 1,76 | 1,76 | 1,76 | 1,76 |
| 15 | 1,96 | 0,0400 | 1 | 1,80 | 1,80 | 1,80 | 1,80 | 1,80 | 1,80 | 1,80 | 1,80 | 1,80 | 1,80 | 1,80 | 1,80 | 1,80 | 1,80 | 1,80 | 1,80 |
| 20 | 1,99 | 0,0100 | 4 | 1,85 | 1,85 | 1,85 | 1,85 | 1,85 | 1,85 | 1,85 | 1,85 | 1,85 | 1,85 | 1,85 | 1,85 | 1,85 | 1,85 | 1,85 | 1,85 |
| 8 | 2,01 | 0,0100 | 7 | 1,86 | 1,86 | 1,86 | 1,86 | 1,86 | 1,86 | 1,86 | 1,86 | 1,86 | 1,86 | 1,86 | 1,86 | 1,86 | 1,86 | 1,86 | 1,86 |
| 12 | 2,03 | 0,0300 | 19 | 1,86 | 1,86 | 1,86 | 1,86 | 1,86 | 1,86 | 1,86 | 1,86 | 1,86 | 1,86 | 1,86 | 1,86 | 1,86 | 1,86 | 1,86 | 1,86 |
| 22 | 2,06 | 0,0600 | 15 | 1,96 | 1,96 | 1,96 | 1,96 | 1,96 | 1,96 | 1,96 | 1,96 | 1,96 | 1,96 | 1,96 | 1,96 | 1,96 | 1,96 | 1,96 | 1,96 |
| 26 | 2,07 | 0,0700 | 22 | 1,99 | 1,99 | 1,99 | 1,99 | 1,99 | 1,99 | 1,99 | 1,99 | 1,99 | 1,99 | 1,99 | 1,99 | 1,99 | 1,99 | 1,99 | 1,99 |
| 23 | 2,08 | 0,0800 | 8 | 2,01 | 2,01 | 2,01 | 2,01 | 2,01 | 2,01 | 2,01 | 2,01 | 2,01 | 2,01 | 2,01 | 2,01 | 2,01 | 2,01 | 2,01 | 2,01 |
| 24 | 2,08 | 0,0800 | 12 | 2,03 | 2,03 | 2,03 | 2,03 | 2,03 | 2,03 | 2,03 | 2,03 | 2,03 | 2,03 | 2,03 | 2,03 | 2,03 | 2,03 | 2,03 | 2,03 |
| 2 | 2,10 | 0,1000 | 22 | 2,06 | 2,06 | 2,06 | 2,06 | 2,06 | 2,06 | 2,06 | 2,06 | 2,06 | 2,06 | 2,06 | 2,06 | 2,06 | 2,06 | 2,06 | 2,06 |
| 9 | 2,16 | 0,1600 | 26 | 2,07 | 2,07 | 2,07 | 2,07 | 2,07 | 2,07 | 2,07 | 2,07 | 2,07 | 2,07 | 2,07 | 2,07 | 2,07 | 2,07 | 2,07 | 2,07 |
| 5 | 2,18 | 0,1800 | 23 | 2,08 | 2,08 | 2,08 | 2,08 | 2,08 | 2,08 | 2,08 | 2,08 | 2,08 | 2,08 | 2,08 | 2,08 | 2,08 | 2,08 | 2,08 | 2,08 |
| 16 | 2,21 | 0,2120 | 24 | 2,08 | 2,08 | 2,08 | 2,08 | 2,08 | 2,08 | 2,08 | 2,08 | 2,08 | 2,08 | 2,08 | 2,08 | 2,08 | 2,08 | 2,08 | 2,08 |
| 17 | 2,35 | 0,3500 | 2 | 2,10 | 2,10 | 2,10 | 2,10 | 2,10 | 2,10 | 2,10 | 2,10 | 2,10 | 2,10 | 2,10 | 2,10 | 2,10 | 2,10 | 2,10 | 2,10 |
| | | | 9 | 2,16 | 2,16 | 2,16 | 2,16 | 2,16 | 2,16 | 2,16 | 2,16 | 2,16 | 2,16 | 2,16 | 2,16 | 2,16 | 2,16 | 2,16 | 2,16 |
| | | | 5 | 2,18 | 2,18 | 2,18 | 2,18 | 2,18 | 2,18 | 2,18 | 2,18 | 2,18 | 2,18 | 2,18 | 2,18 | 2,18 | 2,18 | 2,18 | 2,18 |
| | | | 16 | 2,21 | 2,21 | 2,21 | 2,21 | 2,21 | 2,21 | 2,21 | 2,21 | 2,21 | 2,21 | 2,21 | 2,21 | 2,21 | 2,21 | 2,21 | 2,21 |
| | | | 17 | 2,35 | 2,32 | 2,28 | 2,28 | 2,29 | 2,29 | 2,29 | 2,29 | 2,30 | 2,30 | 2,30 | 2,30 | 2,30 | 2,30 | 2,30 | 2,30 |
| n | 21 | | Moyenne x barre | 1,9502 | 1,9753 | 1,9690 | 1,9671 | 1,9662 | 1,9657 | 1,9653 | 1,9651 | 1,9650 | 1,9649 | 1,9649 | 1,9648 | 1,9648 | 1,9648 | 1,9648 | 1,9648 |
| moyenne (it 0) x* = mediane | 2,0000 | | Ecart type s | 0,2345 | 0,1814 | 0,1856 | 0,1890 | 0,1912 | 0,1927 | 0,1936 | 0,1942 | 0,1945 | 0,1948 | 0,1949 | 0,1950 | 0,1951 | 0,1951 | 0,1951 | 0,1952 |
| mediane de x_i-x* | 0,1400 | | Moyenne robuste x* | 2,0100 | 1,9753 | 1,9690 | 1,9671 | 1,9662 | 1,9657 | 1,9653 | 1,9651 | 1,9650 | 1,9649 | 1,9649 | 1,9648 | 1,9648 | 1,9648 | 1,9648 | 1,9648 |
| s* = médiane des x_i-x* * 1.483 | 0,2076 | | Ecart type robuste s* | 0,2076 | 0,2058 | 0,2105 | 0,2143 | 0,2169 | 0,2185 | 0,2195 | 0,2202 | 0,2206 | 0,2209 | 0,2210 | 0,2211 | 0,2212 | 0,2213 | 0,2213 | 0,2213 |

ANNEXE 5 : CALCUL DE LA MOYENNE ET DE L'ECART TYPE INTERLABORATOIRE ROBUSTE

C. Nitrate Lot 1

| n°laboratoire | moyenne x _i | x _i -x* |
|----------------------------------------------------------------|------------------------|--------------------|
| 21 | 1,7 | 0,4550 |
| 16 | 2,1 | 0,1250 |
| 15 | 2,1 | 0,1050 |
| 1 | 2,1 | 0,0850 |
| 3 | 2,1 | 0,0850 |
| 6 | 2,1 | 0,0850 |
| 12 | 2,1 | 0,0850 |
| 25 | 2,2 | 0,0250 |
| 24 | 2,2 | 0,0050 |
| 23 | 2,2 | 0,0050 |
| 18 | 2,2 | 0,0150 |
| 19 | 2,2 | 0,0150 |
| 22 | 2,2 | 0,0150 |
| 8 | 2,3 | 0,0950 |
| 10 | 2,3 | 0,1150 |
| 13 | 2,3 | 0,1150 |
| 17 | 2,5 | 0,2750 |
| 5 | 2,6 | 0,4150 |
| 11 | 2,6 | 0,4150 |
| n | 19 | |
| moyenne (it 0) x* = mediane médiante de x _i -x* | 2,1850 | 0,0850 |
| s* = médiane des x _i -x* * 1.483 | | 0,1261 |

| Iteration | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| $\Delta = 1.5x_s^*$ | | 0,1891 | 0,1940 | 0,1994 | 0,2035 | 0,2064 | 0,2085 | 0,2099 | 0,2109 | 0,2116 |
| $x^* - \Delta$ | | 1,9959 | 1,9991 | 1,9958 | 1,9928 | 1,9906 | 1,9890 | 1,9878 | 1,9870 | 1,9864 |
| $x^* + \Delta$ | | 2,3741 | 2,3871 | 2,3947 | 2,3998 | 2,4034 | 2,4059 | 2,4076 | 2,4088 | 2,4097 |
| n°laboratoire | | | | | | | | | | |
| 21 | 1,7 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
| 16 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 |
| 15 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 |
| 1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 |
| 3 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 |
| 6 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 |
| 12 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 |
| 25 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 |
| 24 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 |
| 23 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 |
| 18 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 |
| 19 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 |
| 22 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 |
| 8 | 2,3 | 2,3 | 2,3 | 2,3 | 2,3 | 2,3 | 2,3 | 2,3 | 2,3 | 2,3 |
| 10 | 2,3 | 2,3 | 2,3 | 2,3 | 2,3 | 2,3 | 2,3 | 2,3 | 2,3 | 2,3 |
| 13 | 2,3 | 2,3 | 2,3 | 2,3 | 2,3 | 2,3 | 2,3 | 2,3 | 2,3 | 2,3 |
| 17 | 2,5 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 |
| 5 | 2,6 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 |
| 11 | 2,6 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 |
| Moyenne x barre | 2,2074 | 2,1931 | 2,1953 | 2,1963 | 2,1970 | 2,1974 | 2,1977 | 2,1979 | 2,1981 | 2,1982 |
| Ecart type s | 0,1986 | 0,1141 | 0,1172 | 0,1196 | 0,1213 | 0,1225 | 0,1234 | 0,1240 | 0,1244 | 0,1247 |
| Moyenne robuste x* | 2,185 | 2,193 | 2,195 | 2,196 | 2,197 | 2,197 | 2,198 | 2,198 | 2,198 | 2,198 |
| Ecart type robuste s* | 0,126 | 0,129 | 0,133 | 0,136 | 0,138 | 0,139 | 0,140 | 0,141 | 0,141 | 0,141 |

ANNEXE 5 : CALCUL DE LA MOYENNE ET DE L'ECART TYPE INTERLABORATOIRE ROBUSTE

D. Nitrate Lot 2

| n°laboratoire | moyenne x_i | $ x_i - x^* $ |
|------------------------------------------------------------------------|----------------|---------------|
| 1 | 13,1 | 1,6000 |
| 21 | 13,5 | 1,2500 |
| 6 | 13,6 | 1,1000 |
| 10 | 13,7 | 1,0000 |
| 19 | 14,2 | 0,5000 |
| 12 | 14,3 | 0,4000 |
| 18 | 14,3 | 0,4000 |
| 20 | 14,5 | 0,2000 |
| 24 | 14,7 | 0,0100 |
| 5 | 14,7 | 0,0000 |
| 7 | 14,7 | 0,0000 |
| 13 | 14,7 | 0,0000 |
| 23 | 14,8 | 0,0600 |
| 15 | 14,9 | 0,2000 |
| 17 | 14,9 | 0,2000 |
| 25 | 15,0 | 0,2600 |
| 8 | 15,0 | 0,3000 |
| 11 | 15,0 | 0,3000 |
| 16 | 15,1 | 0,4100 |
| 3 | 15,3 | 0,6000 |
| 22 | 15,7 | 1,0000 |
| n | 21 | |
| moyenne (it 0) x^* = mediane | 14,7000 | |
| médiane de $x_i - x^*$ | | 0,3000 |
| s^* = médiane des $x_i - x^* * 1.483$ | | 0,4449 |

| Iteration | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|--------------------------------------------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------------|---------------|---------------|
| $\Delta = 1.5xs^*$ | | 0,6674 | 0,7246 | 0,7821 | 0,8289 | 0,8775 | 0,9079 | 0,9269 | 0,9473 | 0,9567 | 0,9610 | 0,9629 | 0,9638 | 0,9642 |
| $x^* - \Delta$ | | 14,0327 | 13,9191 | 13,8400 | 13,7799 | 13,7176 | 13,6800 | 13,6567 | 13,6310 | 13,6199 | 13,6149 | 13,6126 | 13,6116 | 13,6111 |
| $x^* + \Delta$ | | 15,3674 | 15,3683 | 15,4042 | 15,4376 | 15,4726 | 15,4958 | 15,5106 | 15,5255 | 15,5332 | 15,5368 | 15,5385 | 15,5392 | 15,5396 |
| n°laboratoire | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 13,1 | 14,0 | 13,9 | 13,8 | 13,8 | 13,7 | 13,7 | 13,7 | 13,6 | 13,6 | 13,6 | 13,6 | 13,6 | 13,6 |
| 21 | 13,5 | 14,0 | 13,9 | 13,8 | 13,8 | 13,7 | 13,7 | 13,7 | 13,6 | 13,6 | 13,6 | 13,6 | 13,6 | 13,6 |
| 6 | 13,6 | 14,0 | 13,9 | 13,8 | 13,8 | 13,7 | 13,7 | 13,6 | 13,6 | 13,6 | 13,6 | 13,6 | 13,6 | 13,6 |
| 10 | 13,7 | 14,0 | 13,9 | 13,8 | 13,7 | 13,7 | 13,7 | 13,7 | 13,7 | 13,7 | 13,7 | 13,7 | 13,7 | 13,7 |
| 19 | 14,2 | 14,2 | 14,2 | 14,2 | 14,2 | 14,2 | 14,2 | 14,2 | 14,2 | 14,2 | 14,2 | 14,2 | 14,2 | 14,2 |
| 12 | 14,3 | 14,3 | 14,3 | 14,3 | 14,3 | 14,3 | 14,3 | 14,3 | 14,3 | 14,3 | 14,3 | 14,3 | 14,3 | 14,3 |
| 18 | 14,3 | 14,3 | 14,3 | 14,3 | 14,3 | 14,3 | 14,3 | 14,3 | 14,3 | 14,3 | 14,3 | 14,3 | 14,3 | 14,3 |
| 20 | 14,5 | 14,5 | 14,5 | 14,5 | 14,5 | 14,5 | 14,5 | 14,5 | 14,5 | 14,5 | 14,5 | 14,5 | 14,5 | 14,5 |
| 24 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 |
| 5 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 |
| 7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 |
| 13 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 | 14,7 |
| 23 | 14,8 | 14,8 | 14,8 | 14,8 | 14,8 | 14,8 | 14,8 | 14,8 | 14,8 | 14,8 | 14,8 | 14,8 | 14,8 | 14,8 |
| 15 | 14,9 | 14,9 | 14,9 | 14,9 | 14,9 | 14,9 | 14,9 | 14,9 | 14,9 | 14,9 | 14,9 | 14,9 | 14,9 | 14,9 |
| 17 | 14,9 | 14,9 | 14,9 | 14,9 | 14,9 | 14,9 | 14,9 | 14,9 | 14,9 | 14,9 | 14,9 | 14,9 | 14,9 | 14,9 |
| 25 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 |
| 8 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 |
| 11 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 |
| 16 | 15,1 | 15,1 | 15,1 | 15,1 | 15,1 | 15,1 | 15,1 | 15,1 | 15,1 | 15,1 | 15,1 | 15,1 | 15,1 | 15,1 |
| 3 | 15,3 | 15,3 | 15,3 | 15,3 | 15,3 | 15,3 | 15,3 | 15,3 | 15,3 | 15,3 | 15,3 | 15,3 | 15,3 | 15,3 |
| 22 | 15,7 | 15,4 | 15,4 | 15,4 | 15,4 | 15,5 | 15,5 | 15,5 | 15,5 | 15,5 | 15,5 | 15,5 | 15,5 | 15,5 |
| Moyenne x barre | 14,551 | 14,644 | 14,622 | 14,609 | 14,595 | 14,588 | 14,584 | 14,578 | 14,577 | 14,576 | 14,576 | 14,575 | 14,575 | 14,575 |
| Ecart type s | 0,646 | 0,426 | 0,460 | 0,487 | 0,516 | 0,534 | 0,545 | 0,557 | 0,562 | 0,565 | 0,566 | 0,567 | 0,567 | 0,567 |
| Moyenne robuste x^* | 14,700 | 14,644 | 14,622 | 14,609 | 14,595 | 14,588 | 14,584 | 14,578 | 14,577 | 14,576 | 14,576 | 14,575 | 14,575 | 14,575 |
| Ecart type robuste s^* | 0,445 | 0,483 | 0,521 | 0,553 | 0,585 | 0,605 | 0,618 | 0,632 | 0,638 | 0,641 | 0,642 | 0,643 | 0,643 | 0,643 |

ANNEXE 5 : CALCUL DE LA MOYENNE ET DE L'ECART TYPE INTERLABORATOIRE ROBUSTE

E. Nitrite Lot 1

| n°laboratoire | moyenne x _i | x _i -x* |
|----------------------------------------------------------------|------------------------|--------------------|
| 16 | 0,21 | 0,0475 |
| 21 | 0,21 | 0,0445 |
| 3 | 0,22 | 0,0345 |
| 11 | 0,22 | 0,0345 |
| 18 | 0,23 | 0,0245 |
| 10 | 0,24 | 0,0145 |
| 12 | 0,24 | 0,0145 |
| 1 | 0,25 | 0,0045 |
| 7 | 0,25 | 0,0045 |
| 15 | 0,25 | 0,0045 |
| 25 | 0,26 | 0,0045 |
| 8 | 0,26 | 0,0055 |
| 5 | 0,27 | 0,0155 |
| 23 | 0,27 | 0,0155 |
| 24 | 0,27 | 0,0155 |
| 13 | 0,29 | 0,0355 |
| 20 | 0,29 | 0,0355 |
| 17 | 0,30 | 0,0455 |
| 4 | 0,31 | 0,0525 |
| 22 | 0,31 | 0,0555 |
| 19 | 0,35 | 0,0955 |
| n | 21 | |
| moyenne (it 0) x* = mediane médiante de x _i -x* | 0,2545 | 0,0200 |
| s* = médiane des x _i -x* * 1.483 | | 0,0297 |

| Iteration | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-----------------------|--------|--------|--------|---------------|---------------|---------------|
| $\Delta = 1.5xs^*$ | | 0,0445 | 0,0536 | 0,0572 | 0,0575 | 0,0576 |
| x* - Δ | | 0,2145 | 0,2047 | 0,2012 | 0,2010 | 0,2010 |
| x* + Δ | | 0,3035 | 0,3118 | 0,3157 | 0,3161 | 0,3162 |
| n°laboratoire | | | | | | |
| 16 | 0,21 | 0,21 | 0,21 | 0,21 | 0,21 | 0,21 |
| 21 | 0,21 | 0,21 | 0,21 | 0,21 | 0,21 | 0,21 |
| 3 | 0,22 | 0,22 | 0,22 | 0,22 | 0,22 | 0,22 |
| 11 | 0,22 | 0,22 | 0,22 | 0,22 | 0,22 | 0,22 |
| 18 | 0,23 | 0,23 | 0,23 | 0,23 | 0,23 | 0,23 |
| 10 | 0,24 | 0,23 | 0,23 | 0,23 | 0,23 | 0,23 |
| 12 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 |
| 1 | 0,25 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 |
| 7 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 |
| 15 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 |
| 25 | 0,26 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 |
| 8 | 0,26 | 0,26 | 0,26 | 0,26 | 0,26 | 0,26 |
| 5 | 0,27 | 0,27 | 0,27 | 0,27 | 0,27 | 0,27 |
| 23 | 0,27 | 0,27 | 0,27 | 0,27 | 0,27 | 0,27 |
| 24 | 0,27 | 0,27 | 0,27 | 0,27 | 0,27 | 0,27 |
| 13 | 0,29 | 0,29 | 0,29 | 0,29 | 0,29 | 0,29 |
| 20 | 0,29 | 0,29 | 0,29 | 0,29 | 0,29 | 0,29 |
| 17 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 |
| 4 | 0,31 | 0,30 | 0,31 | 0,31 | 0,31 | 0,31 |
| 22 | 0,31 | 0,30 | 0,31 | 0,31 | 0,31 | 0,31 |
| 19 | 0,35 | 0,30 | 0,31 | 0,32 | 0,32 | 0,32 |
| Moyenne x barre | 0,2616 | 0,2582 | 0,2585 | 0,2586 | 0,2586 | 0,2586 |
| Ecart type s | 0,0367 | 0,0315 | 0,0336 | 0,0338 | 0,0339 | 0,0339 |
| Moyenne robuste x* | 0,2590 | 0,2582 | 0,2585 | 0,2586 | 0,2586 | 0,2586 |
| Ecart type robuste s* | 0,0297 | 0,0357 | 0,0382 | 0,0384 | 0,0384 | 0,0384 |

ANNEXE 5 : CALCUL DE LA MOYENNE ET DE L'ECART TYPE INTERLABORATOIRE ROBUSTE

F. Nitrite Lot 2

| n°laboratoire | moyenne x_i | $ x_i - x^* $ |
|-------------------------------------------------------------------|---------------|---------------|
| 19 | 0,81 | 0,1250 |
| 1 | 0,85 | 0,0850 |
| 11 | 0,88 | 0,0550 |
| 12 | 0,89 | 0,0450 |
| 18 | 0,89 | 0,0450 |
| 7 | 0,90 | 0,0350 |
| 16 | 0,91 | 0,0240 |
| 21 | 0,92 | 0,0150 |
| 5 | 0,93 | 0,0050 |
| 13 | 0,93 | 0,0050 |
| 3 | 0,94 | 0,0050 |
| 8 | 0,95 | 0,0150 |
| 15 | 0,95 | 0,0150 |
| 24 | 0,95 | 0,0150 |
| 25 | 0,95 | 0,0160 |
| 10 | 0,96 | 0,0250 |
| 23 | 0,96 | 0,0250 |
| 17 | 0,99 | 0,0550 |
| 20 | 1,03 | 0,0950 |
| 4 | 1,04 | 0,1040 |
| 22 | 1,05 | 0,1150 |
| n | 21 | |
| moyenne (it 0) x^* = mediane | 0,9350 | |
| mediane de $x_i - x^*$ | | 0,0250 |
| $s^* = \text{mediane des } x_i - x^* * 1.483$ | | 0,0371 |

| Iteration | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|--------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| $\Delta = 1.5x_s^*$ | | 0,0556 | 0,0657 | 0,0721 | 0,0765 | 0,0795 | 0,0817 | 0,0839 | 0,0852 | 0,0860 | 0,0864 | 0,0868 | 0,0870 | 0,0871 | 0,0872 |
| $x^* - \Delta$ | | 0,8794 | 0,8692 | 0,8632 | 0,8593 | 0,8565 | 0,8546 | 0,8523 | 0,8512 | 0,8506 | 0,8502 | 0,8500 | 0,8498 | 0,8497 | 0,8497 |
| $x^* + \Delta$ | | 0,9906 | 1,0006 | 1,0075 | 1,0122 | 1,0156 | 1,0180 | 1,0202 | 1,0216 | 1,0225 | 1,0231 | 1,0235 | 1,0237 | 1,0239 | 1,0240 |
| n°laboratoire | | | | | | | | | | | | | | | |
| 19 | 0,81 | 0,88 | 0,87 | 0,86 | 0,86 | 0,86 | 0,85 | 0,85 | 0,85 | 0,85 | 0,85 | 0,85 | 0,85 | 0,85 | 0,85 |
| 1 | 0,85 | 0,88 | 0,87 | 0,86 | 0,86 | 0,86 | 0,85 | 0,85 | 0,85 | 0,85 | 0,85 | 0,85 | 0,85 | 0,85 | 0,85 |
| 11 | 0,88 | 0,88 | 0,88 | 0,88 | 0,88 | 0,88 | 0,88 | 0,88 | 0,88 | 0,88 | 0,88 | 0,88 | 0,88 | 0,88 | 0,88 |
| 12 | 0,89 | 0,89 | 0,89 | 0,89 | 0,89 | 0,89 | 0,89 | 0,89 | 0,89 | 0,89 | 0,89 | 0,89 | 0,89 | 0,89 | 0,89 |
| 18 | 0,89 | 0,89 | 0,89 | 0,89 | 0,89 | 0,89 | 0,89 | 0,89 | 0,89 | 0,89 | 0,89 | 0,89 | 0,89 | 0,89 | 0,89 |
| 7 | 0,90 | 0,90 | 0,90 | 0,90 | 0,90 | 0,90 | 0,90 | 0,90 | 0,90 | 0,90 | 0,90 | 0,90 | 0,90 | 0,90 | 0,90 |
| 16 | 0,91 | 0,91 | 0,91 | 0,91 | 0,91 | 0,91 | 0,91 | 0,91 | 0,91 | 0,91 | 0,91 | 0,91 | 0,91 | 0,91 | 0,91 |
| 21 | 0,92 | 0,92 | 0,92 | 0,92 | 0,92 | 0,92 | 0,92 | 0,92 | 0,92 | 0,92 | 0,92 | 0,92 | 0,92 | 0,92 | 0,92 |
| 5 | 0,93 | 0,93 | 0,93 | 0,93 | 0,93 | 0,93 | 0,93 | 0,93 | 0,93 | 0,93 | 0,93 | 0,93 | 0,93 | 0,93 | 0,93 |
| 13 | 0,93 | 0,93 | 0,93 | 0,93 | 0,93 | 0,93 | 0,93 | 0,93 | 0,93 | 0,93 | 0,93 | 0,93 | 0,93 | 0,93 | 0,93 |
| 3 | 0,94 | 0,94 | 0,94 | 0,94 | 0,94 | 0,94 | 0,94 | 0,94 | 0,94 | 0,94 | 0,94 | 0,94 | 0,94 | 0,94 | 0,94 |
| 8 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 |
| 15 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 |
| 24 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 |
| 25 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 |
| 10 | 0,96 | 0,96 | 0,96 | 0,96 | 0,96 | 0,96 | 0,96 | 0,96 | 0,96 | 0,96 | 0,96 | 0,96 | 0,96 | 0,96 | 0,96 |
| 23 | 0,96 | 0,96 | 0,96 | 0,96 | 0,96 | 0,96 | 0,96 | 0,96 | 0,96 | 0,96 | 0,96 | 0,96 | 0,96 | 0,96 | 0,96 |
| 17 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 |
| 20 | 1,03 | 0,99 | 1,00 | 1,01 | 1,01 | 1,02 | 1,02 | 1,02 | 1,02 | 1,02 | 1,02 | 1,02 | 1,02 | 1,02 | 1,02 |
| 4 | 1,04 | 0,99 | 1,00 | 1,01 | 1,01 | 1,02 | 1,02 | 1,02 | 1,02 | 1,02 | 1,02 | 1,02 | 1,02 | 1,02 | 1,02 |
| 22 | 1,05 | 0,99 | 1,00 | 1,01 | 1,01 | 1,02 | 1,02 | 1,02 | 1,02 | 1,02 | 1,02 | 1,02 | 1,02 | 1,02 | 1,02 |
| Moyenne x barre | 0,9372 | 0,9349 | 0,9353 | 0,9358 | 0,9361 | 0,9363 | 0,9362 | 0,9364 | 0,9366 | 0,9367 | 0,9367 | 0,9368 | 0,9368 | 0,9368 | 0,9368 |
| Ecart type s | 0,0592 | 0,0386 | 0,0424 | 0,0450 | 0,0468 | 0,0480 | 0,0493 | 0,0501 | 0,0505 | 0,0508 | 0,0510 | 0,0511 | 0,0512 | 0,0512 | 0,0513 |
| Moyenne robuste x^* | 0,9350 | 0,9349 | 0,9353 | 0,9358 | 0,9361 | 0,9363 | 0,9362 | 0,9364 | 0,9366 | 0,9367 | 0,9367 | 0,9368 | 0,9368 | 0,9368 | 0,9368 |
| Ecart type robuste s^* | 0,0371 | 0,0438 | 0,0481 | 0,0510 | 0,0530 | 0,0545 | 0,0560 | 0,0568 | 0,0573 | 0,0576 | 0,0578 | 0,0580 | 0,0581 | 0,0581 | 0,0581 |

ANNEXE 5 : CALCUL DE LA MOYENNE ET DE L'ECART TYPE INTERLABORATOIRE ROBUSTE

G. Nitrate + Nitrite Lot 1

| n°laboratoire | moyenne x_i | $ x_i - x^* $ | Iteration | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|-----------------------------------------|---------------|---------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 21 | 1.94 | 0.5150 | $\Delta = 1.5x_s^*$ | | 0.245 | 0.253 | 0.263 | 0.270 | 0.275 | 0.279 | 0.282 | 0.284 | 0.286 | 0.287 | 0.287 | 0.288 |
| 16 | 2.27 | 0.1880 | $x^* - \Delta$ | | 2.210 | 2.214 | 2.208 | 2.203 | 2.198 | 2.195 | 2.193 | 2.191 | 2.190 | 2.189 | 2.189 | 2.189 |
| 3 | 2.32 | 0.1350 | $x^* + \Delta$ | | 2.700 | 2.720 | 2.733 | 2.742 | 2.749 | 2.754 | 2.757 | 2.760 | 2.762 | 2.763 | 2.764 | 2.764 |
| 15 | 2.33 | 0.1250 | n°laboratoire | | | | | | | | | | | | | |
| 12 | 2.34 | 0.1150 | 21 | 1.94 | 2.21 | 2.21 | 2.21 | 2.20 | 2.20 | 2.20 | 2.19 | 2.19 | 2.19 | 2.19 | 2.19 | 2.19 |
| 1 | 2.35 | 0.1050 | 16 | 2.27 | 2.27 | 2.27 | 2.27 | 2.27 | 2.27 | 2.27 | 2.27 | 2.27 | 2.27 | 2.27 | 2.27 | 2.27 |
| 25 | 2.42 | 0.0350 | 3 | 2.32 | 2.32 | 2.32 | 2.32 | 2.32 | 2.32 | 2.32 | 2.32 | 2.32 | 2.32 | 2.32 | 2.32 | 2.32 |
| 18 | 2.43 | 0.0250 | 15 | 2.33 | 2.33 | 2.33 | 2.33 | 2.33 | 2.33 | 2.33 | 2.33 | 2.33 | 2.33 | 2.33 | 2.33 | 2.33 |
| 24 | 2.45 | 0.0050 | 12 | 2.34 | 2.34 | 2.34 | 2.34 | 2.34 | 2.34 | 2.34 | 2.34 | 2.34 | 2.34 | 2.34 | 2.34 | 2.34 |
| 23 | 2.46 | 0.0050 | 1 | 2.35 | 2.35 | 2.35 | 2.35 | 2.35 | 2.35 | 2.35 | 2.35 | 2.35 | 2.35 | 2.35 | 2.35 | 2.35 |
| 22 | 2.51 | 0.0550 | 25 | 2.42 | 2.42 | 2.42 | 2.42 | 2.42 | 2.42 | 2.42 | 2.42 | 2.42 | 2.42 | 2.42 | 2.42 | 2.42 |
| 8 | 2.54 | 0.0850 | 18 | 2.43 | 2.43 | 2.43 | 2.43 | 2.43 | 2.43 | 2.43 | 2.43 | 2.43 | 2.43 | 2.43 | 2.43 | 2.43 |
| 10 | 2.54 | 0.0850 | 24 | 2.45 | 2.45 | 2.45 | 2.45 | 2.45 | 2.45 | 2.45 | 2.45 | 2.45 | 2.45 | 2.45 | 2.45 | 2.45 |
| 19 | 2.55 | 0.0950 | 23 | 2.46 | 2.46 | 2.46 | 2.46 | 2.46 | 2.46 | 2.46 | 2.46 | 2.46 | 2.46 | 2.46 | 2.46 | 2.46 |
| 13 | 2.59 | 0.1350 | 22 | 2.51 | 2.51 | 2.51 | 2.51 | 2.51 | 2.51 | 2.51 | 2.51 | 2.51 | 2.51 | 2.51 | 2.51 | 2.51 |
| 17 | 2.76 | 0.3050 | 8 | 2.54 | 2.54 | 2.54 | 2.54 | 2.54 | 2.54 | 2.54 | 2.54 | 2.54 | 2.54 | 2.54 | 2.54 | 2.54 |
| 11 | 2.82 | 0.3650 | 10 | 2.54 | 2.54 | 2.54 | 2.54 | 2.54 | 2.54 | 2.54 | 2.54 | 2.54 | 2.54 | 2.54 | 2.54 | 2.54 |
| 5 | 2.87 | 0.4150 | 19 | 2.55 | 2.55 | 2.55 | 2.55 | 2.55 | 2.55 | 2.55 | 2.55 | 2.55 | 2.55 | 2.55 | 2.55 | 2.55 |
| n | 18 | | 13 | 2.59 | 2.59 | 2.59 | 2.59 | 2.59 | 2.59 | 2.59 | 2.59 | 2.59 | 2.59 | 2.59 | 2.59 | 2.59 |
| moyenne (it 0) x^* = mediane | 2.4550 | | 17 | 2.76 | 2.70 | 2.72 | 2.73 | 2.74 | 2.75 | 2.75 | 2.76 | 2.76 | 2.76 | 2.76 | 2.76 | 2.76 |
| mediane de $ x_i - x^* $ | | 0.1100 | 11 | 2.82 | 2.70 | 2.72 | 2.73 | 2.74 | 2.75 | 2.75 | 2.76 | 2.76 | 2.76 | 2.76 | 2.76 | 2.76 |
| s^* = mediane des $ x - x^* * 1.483$ | | 0.1631 | 5 | 2.87 | 2.70 | 2.72 | 2.73 | 2.74 | 2.75 | 2.75 | 2.76 | 2.76 | 2.76 | 2.76 | 2.76 | 2.76 |
| | | | Moyenne x barre | 2.472 | 2.467 | 2.471 | 2.472 | 2.474 | 2.475 | 2.475 | 2.476 | 2.476 | 2.476 | 2.476 | 2.476 | 2.476 |
| | | | Ecart type s | 0.217 | 0.149 | 0.154 | 0.159 | 0.162 | 0.164 | 0.166 | 0.167 | 0.168 | 0.169 | 0.169 | 0.169 | 0.169 |
| | | | Moyenne robuste x^* | 2.455 | 2.467 | 2.471 | 2.472 | 2.474 | 2.475 | 2.475 | 2.476 | 2.476 | 2.476 | 2.476 | 2.476 | 2.476 |
| | | | Ecart type robuste s^* | 0.163 | 0.169 | 0.175 | 0.180 | 0.183 | 0.186 | 0.188 | 0.190 | 0.191 | 0.191 | 0.191 | 0.192 | 0.192 |

ANNEXE 5 : CALCUL DE LA MOYENNE ET DE L'ECART TYPE INTERLABORATOIRE ROBUSTE

H. Nitrate + Nitrite Lot 2

| n°laboratoire | moyenne x_i | $ x_i - x^* $ | Iteration | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|-------------------------------------------------|---------------|---------------|-----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1 | 14.0 | 1.6800 | $\Delta = 1.5x_s^*$ | | 0.625 | 0.700 | 0.748 | 0.779 | 0.799 | 0.877 | 0.904 | 0.924 | 0.932 | 0.936 | 0.937 | 0.937 |
| 21 | 14.4 | 1.2600 | $x^* - \Delta$ | | 15.010 | 14.909 | 14.848 | 14.809 | 14.784 | 14.722 | 14.685 | 14.659 | 14.648 | 14.644 | 14.642 | 14.641 |
| 10 | 14.7 | 0.9700 | $x^* + \Delta$ | | 16.260 | 16.309 | 16.344 | 16.368 | 16.383 | 16.477 | 16.494 | 16.508 | 16.513 | 16.515 | 16.516 | 16.516 |
| 19 | 15.0 | 0.6200 | n°laboratoire | | | | | | | | | | | | | |
| 12 | 15.2 | 0.4400 | 1 | 14.0 | 15.0 | 14.9 | 14.8 | 14.8 | 14.8 | 14.7 | 14.7 | 14.7 | 14.6 | 14.6 | 14.6 | 14.6 |
| 18 | 15.2 | 0.4400 | 21 | 14.4 | 15.0 | 14.9 | 14.8 | 14.8 | 14.8 | 14.7 | 14.7 | 14.7 | 14.6 | 14.6 | 14.6 | 14.6 |
| 20 | 15.5 | 0.1000 | 10 | 14.7 | 15.0 | 14.9 | 14.8 | 14.8 | 14.8 | 14.7 | 14.7 | 14.7 | 14.7 | 14.7 | 14.7 | 14.7 |
| 7 | 15.6 | 0.0300 | 19 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 |
| 5 | 15.6 | 0.0000 | 12 | 15.2 | 15.2 | 15.2 | 15.2 | 15.2 | 15.2 | 15.2 | 15.2 | 15.2 | 15.2 | 15.2 | 15.2 | 15.2 |
| 13 | 15.6 | 0.0000 | 18 | 15.2 | 15.2 | 15.2 | 15.2 | 15.2 | 15.2 | 15.2 | 15.2 | 15.2 | 15.2 | 15.2 | 15.2 | 15.2 |
| 24 | 15.6 | 0.0100 | 20 | 15.5 | 15.5 | 15.5 | 15.5 | 15.5 | 15.5 | 15.5 | 15.5 | 15.5 | 15.5 | 15.5 | 15.5 | 15.5 |
| 23 | 15.7 | 0.0900 | 7 | 15.6 | 15.6 | 15.6 | 15.6 | 15.6 | 15.6 | 15.6 | 15.6 | 15.6 | 15.6 | 15.6 | 15.6 | 15.6 |
| 15 | 15.9 | 0.2200 | 5 | 15.6 | 15.6 | 15.6 | 15.6 | 15.6 | 15.6 | 15.6 | 15.6 | 15.6 | 15.6 | 15.6 | 15.6 | 15.6 |
| 11 | 15.9 | 0.2500 | 13 | 15.6 | 15.6 | 15.6 | 15.6 | 15.6 | 15.6 | 15.6 | 15.6 | 15.6 | 15.6 | 15.6 | 15.6 | 15.6 |
| 17 | 15.9 | 0.2600 | 24 | 15.6 | 15.6 | 15.6 | 15.6 | 15.6 | 15.6 | 15.6 | 15.6 | 15.6 | 15.6 | 15.6 | 15.6 | 15.6 |
| 25 | 15.9 | 0.2810 | 23 | 15.7 | 15.7 | 15.7 | 15.7 | 15.7 | 15.7 | 15.7 | 15.7 | 15.7 | 15.7 | 15.7 | 15.7 | 15.7 |
| 8 | 16.0 | 0.3200 | 15 | 15.9 | 15.9 | 15.9 | 15.9 | 15.9 | 15.9 | 15.9 | 15.9 | 15.9 | 15.9 | 15.9 | 15.9 | 15.9 |
| 16 | 16.0 | 0.3910 | 11 | 15.9 | 15.9 | 15.9 | 15.9 | 15.9 | 15.9 | 15.9 | 15.9 | 15.9 | 15.9 | 15.9 | 15.9 | 15.9 |
| 3 | 16.2 | 0.6100 | 17 | 15.9 | 15.9 | 15.9 | 15.9 | 15.9 | 15.9 | 15.9 | 15.9 | 15.9 | 15.9 | 15.9 | 15.9 | 15.9 |
| 22 | 16.8 | 1.1200 | 25 | 15.9 | 15.9 | 15.9 | 15.9 | 15.9 | 15.9 | 15.9 | 15.9 | 15.9 | 15.9 | 15.9 | 15.9 | 15.9 |
| n | 20 | | 8 | 16.0 | 16.0 | 16.0 | 16.0 | 16.0 | 16.0 | 16.0 | 16.0 | 16.0 | 16.0 | 16.0 | 16.0 | 16.0 |
| moyenne (it 0) $x^* = \text{mediane}$ | 15.6300 | | 16 | 16.0 | 16.0 | 16.0 | 16.0 | 16.0 | 16.0 | 16.0 | 16.0 | 16.0 | 16.0 | 16.0 | 16.0 | 16.0 |
| médiane de $ x_i - x^* $ | | 0.2810 | 3 | 16.2 | 16.2 | 16.2 | 16.2 | 16.2 | 16.2 | 16.2 | 16.2 | 16.2 | 16.2 | 16.2 | 16.2 | 16.2 |
| $s^* = \text{médiane des } x_i - x^* * 1.483$ | | 0.4167 | 22 | 16.8 | 16.3 | 16.3 | 16.3 | 16.4 | 16.8 | 16.8 | 16.8 | 16.8 | 16.8 | 16.8 | 16.8 | 16.8 |
| | | | Moyenne x barre | 15.531 | 15.609 | 15.596 | 15.588 | 15.584 | 15.599 | 15.590 | 15.583 | 15.580 | 15.579 | 15.579 | 15.579 | 15.579 |
| | | | Ecart type s | 0.652 | 0.411 | 0.440 | 0.458 | 0.470 | 0.516 | 0.532 | 0.543 | 0.548 | 0.550 | 0.551 | 0.551 | 0.551 |
| | | | Moyenne robuste x^* | 15.635 | 15.609 | 15.596 | 15.588 | 15.584 | 15.599 | 15.590 | 15.583 | 15.580 | 15.579 | 15.579 | 15.579 | 15.579 |
| | | | Ecart type robuste s* | 0.417 | 0.467 | 0.499 | 0.519 | 0.533 | 0.585 | 0.603 | 0.616 | 0.622 | 0.624 | 0.625 | 0.625 | 0.625 |

ANNEXE 5 : CALCUL DE LA MOYENNE ET DE L'ECART TYPE INTERLABORATOIRE ROBUSTE

I. Phosphate Lot 1

| n°laboratoire | moyenne x_i | $ x_i - x^* $ |
|-------------------------------------------|---------------|---------------|
| 4 | 0.38 | 0.1150 |
| 12 | 0.43 | 0.0600 |
| 16 | 0.43 | 0.0600 |
| 19 | 0.44 | 0.0500 |
| 8 | 0.46 | 0.0300 |
| 20 | 0.46 | 0.0300 |
| 22 | 0.46 | 0.0300 |
| 14 | 0.47 | 0.0200 |
| 10 | 0.49 | 0.0000 |
| 11 | 0.49 | 0.0000 |
| 13 | 0.49 | 0.0000 |
| 25 | 0.49 | 0.0000 |
| 7 | 0.50 | 0.0100 |
| 9 | 0.50 | 0.0100 |
| 1 | 0.51 | 0.0200 |
| 24 | 0.51 | 0.0200 |
| 5 | 0.52 | 0.0300 |
| 21 | 0.52 | 0.0300 |
| 23 | 0.52 | 0.0300 |
| 15 | 0.53 | 0.0400 |
| 3 | 0.60 | 0.1100 |
| 17 | 0.60 | 0.1100 |
| n | 22 | |
| moyenne (it 0) x^* = mediane | 0.4900 | |
| mediane de $ x_i - x^* $ | | 0.0300 |
| s^* = mediane des $ x_i - x^* * 1.483$ | | 0.0445 |

| Iteration | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------|---------------|---------------|
| $\Delta = 1.5xs^*$ | | 0.0667 | 0.0658 | 0.0653 | 0.0650 | 0.0649 | 0.0649 | 0.0648 |
| $x^* - \Delta$ | | 0.4233 | 0.4231 | 0.4235 | 0.4237 | 0.4238 | 0.4238 | 0.4238 |
| $x^* + \Delta$ | | 0.5567 | 0.5548 | 0.5540 | 0.5537 | 0.5536 | 0.5535 | 0.5535 |
| n°laboratoire | | | | | | | | |
| 4 | 0.38 | 0.42 | 0.42 | 0.42 | 0.42 | 0.42 | 0.42 | 0.42 |
| 12 | 0.43 | 0.43 | 0.43 | 0.43 | 0.43 | 0.43 | 0.43 | 0.43 |
| 16 | 0.43 | 0.43 | 0.43 | 0.43 | 0.43 | 0.43 | 0.43 | 0.43 |
| 19 | 0.44 | 0.44 | 0.44 | 0.44 | 0.44 | 0.44 | 0.44 | 0.44 |
| 8 | 0.46 | 0.46 | 0.46 | 0.46 | 0.46 | 0.46 | 0.46 | 0.46 |
| 20 | 0.46 | 0.46 | 0.46 | 0.46 | 0.46 | 0.46 | 0.46 | 0.46 |
| 22 | 0.46 | 0.46 | 0.46 | 0.46 | 0.46 | 0.46 | 0.46 | 0.46 |
| 14 | 0.47 | 0.47 | 0.47 | 0.47 | 0.47 | 0.47 | 0.47 | 0.47 |
| 10 | 0.49 | 0.49 | 0.49 | 0.49 | 0.49 | 0.49 | 0.49 | 0.49 |
| 11 | 0.49 | 0.49 | 0.49 | 0.49 | 0.49 | 0.49 | 0.49 | 0.49 |
| 13 | 0.49 | 0.49 | 0.49 | 0.49 | 0.49 | 0.49 | 0.49 | 0.49 |
| 25 | 0.49 | 0.49 | 0.49 | 0.49 | 0.49 | 0.49 | 0.49 | 0.49 |
| 7 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 |
| 9 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 |
| 1 | 0.51 | 0.51 | 0.51 | 0.51 | 0.51 | 0.51 | 0.51 | 0.51 |
| 24 | 0.51 | 0.51 | 0.51 | 0.51 | 0.51 | 0.51 | 0.51 | 0.51 |
| 5 | 0.52 | 0.52 | 0.52 | 0.52 | 0.52 | 0.52 | 0.52 | 0.52 |
| 21 | 0.52 | 0.52 | 0.52 | 0.52 | 0.52 | 0.52 | 0.52 | 0.52 |
| 23 | 0.52 | 0.52 | 0.52 | 0.52 | 0.52 | 0.52 | 0.52 | 0.52 |
| 15 | 0.53 | 0.53 | 0.53 | 0.53 | 0.53 | 0.53 | 0.53 | 0.53 |
| 3 | 0.60 | 0.56 | 0.55 | 0.55 | 0.55 | 0.55 | 0.55 | 0.55 |
| 17 | 0.60 | 0.56 | 0.55 | 0.55 | 0.55 | 0.55 | 0.55 | 0.55 |
| Moyenne x barre | 0.4907 | 0.4889 | 0.4888 | 0.4887 | 0.4887 | 0.4887 | 0.4887 | 0.4887 |
| Ecart type s | 0.0514 | 0.0387 | 0.0384 | 0.0382 | 0.0382 | 0.0381 | 0.0381 | 0.0381 |
| Moyenne robuste x^* | 0.4900 | 0.4889 | 0.4888 | 0.4887 | 0.4887 | 0.4887 | 0.4887 | 0.4887 |
| Ecart type robuste s^* | 0.0445 | 0.0439 | 0.0435 | 0.0433 | 0.0433 | 0.0432 | 0.0432 | 0.0432 |

ANNEXE 5 : CALCUL DE LA MOYENNE ET DE L'ECART TYPE INTERLABORATOIRE ROBUSTE

J. Phosphate Lot 2

| n°laboratoire | moyenne x_i | $ x_i - x^* $ |
|---------------------------------------------------------|---------------|---------------|
| 18 | 1,26 | 0,2410 |
| 21 | 1,32 | 0,1810 |
| 16 | 1,36 | 0,1370 |
| 13 | 1,37 | 0,1310 |
| 20 | 1,37 | 0,1310 |
| 19 | 1,40 | 0,1010 |
| 4 | 1,40 | 0,1000 |
| 12 | 1,41 | 0,0910 |
| 8 | 1,47 | 0,0310 |
| 9 | 1,49 | 0,0110 |
| 14 | 1,49 | 0,0110 |
| 25 | 1,50 | 0,0000 |
| 1 | 1,51 | 0,0090 |
| 5 | 1,53 | 0,0290 |
| 7 | 1,53 | 0,0290 |
| 10 | 1,53 | 0,0290 |
| 23 | 1,54 | 0,0390 |
| 24 | 1,54 | 0,0390 |
| 11 | 1,55 | 0,0490 |
| 22 | 1,55 | 0,0490 |
| 15 | 1,60 | 0,0990 |
| 17 | 1,62 | 0,1190 |
| 3 | 1,65 | 0,1490 |
| n | 23 | |
| moyenne (it 0) x^* = mediane médiane de $ x_i - x^* $ | 1,5010 | 0,0490 |
| s^* = médiane des $ x - x^* * 1.483$ | | 0,0727 |

| Iteration | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------|---------------|---------------|
| $\Delta = 1.5xs^*$ | | 0.109 | 0.130 | 0.147 | 0.154 | 0.156 | 0.157 | 0.158 | 0.158 | 0.158 |
| $x^* - \Delta$ | | 1.392 | 1.358 | 1.336 | 1.328 | 1.324 | 1.323 | 1.323 | 1.322 | 1.322 |
| $x^* + \Delta$ | | 1.610 | 1.618 | 1.629 | 1.635 | 1.637 | 1.638 | 1.638 | 1.638 | 1.639 |
| n°laboratoire | | | | | | | | | | |
| 18 | 1.26 | 1.39 | 1.36 | 1.34 | 1.33 | 1.32 | 1.32 | 1.32 | 1.32 | 1.32 |
| 21 | 1.32 | 1.39 | 1.36 | 1.34 | 1.33 | 1.32 | 1.32 | 1.32 | 1.32 | 1.32 |
| 16 | 1.36 | 1.39 | 1.36 | 1.36 | 1.36 | 1.36 | 1.36 | 1.36 | 1.36 | 1.36 |
| 13 | 1.37 | 1.39 | 1.37 | 1.37 | 1.37 | 1.37 | 1.37 | 1.37 | 1.37 | 1.37 |
| 20 | 1.37 | 1.39 | 1.37 | 1.37 | 1.37 | 1.37 | 1.37 | 1.37 | 1.37 | 1.37 |
| 19 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 |
| 4 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 |
| 12 | 1.41 | 1.41 | 1.41 | 1.41 | 1.41 | 1.41 | 1.41 | 1.41 | 1.41 | 1.41 |
| 8 | 1.47 | 1.47 | 1.47 | 1.47 | 1.47 | 1.47 | 1.47 | 1.47 | 1.47 | 1.47 |
| 9 | 1.49 | 1.49 | 1.49 | 1.49 | 1.49 | 1.49 | 1.49 | 1.49 | 1.49 | 1.49 |
| 14 | 1.49 | 1.49 | 1.49 | 1.49 | 1.49 | 1.49 | 1.49 | 1.49 | 1.49 | 1.49 |
| 25 | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.50 |
| 1 | 1.51 | 1.51 | 1.51 | 1.51 | 1.51 | 1.51 | 1.51 | 1.51 | 1.51 | 1.51 |
| 5 | 1.53 | 1.53 | 1.53 | 1.53 | 1.53 | 1.53 | 1.53 | 1.53 | 1.53 | 1.53 |
| 7 | 1.53 | 1.53 | 1.53 | 1.53 | 1.53 | 1.53 | 1.53 | 1.53 | 1.53 | 1.53 |
| 10 | 1.53 | 1.53 | 1.53 | 1.53 | 1.53 | 1.53 | 1.53 | 1.53 | 1.53 | 1.53 |
| 23 | 1.54 | 1.54 | 1.54 | 1.54 | 1.54 | 1.54 | 1.54 | 1.54 | 1.54 | 1.54 |
| 24 | 1.54 | 1.54 | 1.54 | 1.54 | 1.54 | 1.54 | 1.54 | 1.54 | 1.54 | 1.54 |
| 11 | 1.55 | 1.55 | 1.55 | 1.55 | 1.55 | 1.55 | 1.55 | 1.55 | 1.55 | 1.55 |
| 22 | 1.55 | 1.55 | 1.55 | 1.55 | 1.55 | 1.55 | 1.55 | 1.55 | 1.55 | 1.55 |
| 15 | 1.60 | 1.60 | 1.60 | 1.60 | 1.60 | 1.60 | 1.60 | 1.60 | 1.60 | 1.60 |
| 17 | 1.62 | 1.61 | 1.62 | 1.62 | 1.62 | 1.62 | 1.62 | 1.62 | 1.62 | 1.62 |
| 3 | 1.65 | 1.61 | 1.62 | 1.63 | 1.64 | 1.64 | 1.64 | 1.64 | 1.64 | 1.64 |
| Moyenne x barre | 1.4781 | 1.4879 | 1.4825 | 1.4812 | 1.4807 | 1.4805 | 1.4804 | 1.4804 | 1.4804 | 1.4804 |
| Ecart type s | 0.0996 | 0.0766 | 0.0863 | 0.0903 | 0.0919 | 0.0925 | 0.0928 | 0.0929 | 0.0930 | 0.0930 |
| Moyenne robuste x^* | 1.5010 | 1.4879 | 1.4825 | 1.4812 | 1.4807 | 1.4805 | 1.4804 | 1.4804 | 1.4804 | 1.4804 |
| Ecart type robuste s^* | 0.0727 | 0.0869 | 0.0978 | 0.1023 | 0.1042 | 0.1049 | 0.1052 | 0.1054 | 0.1054 | 0.1054 |

ANNEXE 5 : CALCUL DE LA MOYENNE ET DE L'ECART TYPE INTERLABORATOIRE ROBUSTE

K. Silicate Lot 1

| n° laboratoire | moyenne x_i | $ x_i - x^* $ | Iteration | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|-------------------------------------------|---------------|---------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------|--------------|--------------|
| 7 | 1.45 | 1.005 | $\Delta = 1.5x_s^*$ | | 0.601 | 0.570 | 0.554 | 0.546 | 0.542 | 0.539 | 0.538 | 0.537 |
| 12 | 2.10 | 0.355 | $x^* - \Delta$ | | 1.854 | 1.889 | 1.903 | 1.910 | 1.914 | 1.916 | 1.917 | 1.918 |
| 13 | 2.10 | 0.355 | $x^* + \Delta$ | | 3.056 | 3.029 | 3.012 | 3.003 | 2.997 | 2.995 | 2.993 | 2.992 |
| 4 | 2.11 | 0.345 | n° laboratoire | | | | | | | | | |
| 21 | 2.17 | 0.285 | 7 | 1.45 | 1.85 | 1.89 | 1.90 | 1.91 | 1.91 | 1.92 | 1.92 | 1.92 |
| 11 | 2.20 | 0.255 | 12 | 2.10 | 2.10 | 2.10 | 2.10 | 2.10 | 2.10 | 2.10 | 2.10 | 2.10 |
| 16 | 2.37 | 0.085 | 13 | 2.10 | 2.10 | 2.10 | 2.10 | 2.10 | 2.10 | 2.10 | 2.10 | 2.10 |
| 5 | 2.40 | 0.055 | 4 | 2.11 | 2.11 | 2.11 | 2.11 | 2.11 | 2.11 | 2.11 | 2.11 | 2.11 |
| 25 | 2.41 | 0.045 | 21 | 2.17 | 2.17 | 2.17 | 2.17 | 2.17 | 2.17 | 2.17 | 2.17 | 2.17 |
| 15 | 2.50 | 0.045 | 11 | 2.20 | 2.20 | 2.20 | 2.20 | 2.20 | 2.20 | 2.20 | 2.20 | 2.20 |
| 17 | 2.57 | 0.115 | 16 | 2.37 | 2.37 | 2.37 | 2.37 | 2.37 | 2.37 | 2.37 | 2.37 | 2.37 |
| 24 | 2.58 | 0.125 | 5 | 2.40 | 2.40 | 2.40 | 2.40 | 2.40 | 2.40 | 2.40 | 2.40 | 2.40 |
| 19 | 2.60 | 0.145 | 25 | 2.41 | 2.41 | 2.41 | 2.41 | 2.41 | 2.41 | 2.41 | 2.41 | 2.41 |
| 23 | 2.60 | 0.145 | 15 | 2.50 | 2.50 | 2.50 | 2.50 | 2.50 | 2.50 | 2.50 | 2.50 | 2.50 |
| 8 | 2.78 | 0.325 | 17 | 2.57 | 2.57 | 2.57 | 2.57 | 2.57 | 2.57 | 2.57 | 2.57 | 2.57 |
| 1 | 2.80 | 0.345 | 24 | 2.58 | 2.58 | 2.58 | 2.58 | 2.58 | 2.58 | 2.58 | 2.58 | 2.58 |
| 20 | 3.10 | 0.645 | 19 | 2.60 | 2.60 | 2.60 | 2.60 | 2.60 | 2.60 | 2.60 | 2.60 | 2.60 |
| 22 | 3.20 | 0.745 | 23 | 2.60 | 2.60 | 2.60 | 2.60 | 2.60 | 2.60 | 2.60 | 2.60 | 2.60 |
| | | | 8 | 2.78 | 2.78 | 2.78 | 2.78 | 2.78 | 2.78 | 2.78 | 2.78 | 2.78 |
| | | | 1 | 2.80 | 2.80 | 2.80 | 2.80 | 2.80 | 2.80 | 2.80 | 2.80 | 2.80 |
| | | | 20 | 3.10 | 3.06 | 3.03 | 3.01 | 3.00 | 3.00 | 2.99 | 2.99 | 2.99 |
| | | | 22 | 3.20 | 3.06 | 3.03 | 3.01 | 3.00 | 3.00 | 2.99 | 2.99 | 2.99 |
| n | 18 | | Moyenne x barre | 2.447 | 2.459 | 2.458 | 2.457 | 2.456 | 2.456 | 2.455 | 2.455 | 2.455 |
| moyenne (it 0) $x^* =$ mediane | 2.4550 | | Ecart type s | 0.406 | 0.335 | 0.326 | 0.321 | 0.318 | 0.317 | 0.316 | 0.316 | 0.316 |
| mediane de $ x_i - x^* $ | | 0.2700 | Moyenne robuste x^* | 2.455 | 2.459 | 2.458 | 2.457 | 2.456 | 2.456 | 2.455 | 2.455 | 2.455 |
| $s^* =$ mediane des $ x_i - x^* * 1.483$ | | 0.4004 | Ecart type robuste s^* | 0.400 | 0.380 | 0.370 | 0.364 | 0.361 | 0.359 | 0.359 | 0.358 | 0.358 |

ANNEXE 5 : CALCUL DE LA MOYENNE ET DE L'ECART TYPE INTERLABORATOIRE ROBUSTE

L. Silicate Lot 2

| n°laboratoire | moyenne x_i | $ x_i - x^* $ |
|-------------------------------------------|---------------|---------------|
| 10 | 10.1 | 2.100 |
| 16 | 10.3 | 1.860 |
| 4 | 10.7 | 1.500 |
| 11 | 11.0 | 1.200 |
| 12 | 11.4 | 0.800 |
| 1 | 11.5 | 0.700 |
| 25 | 12.1 | 0.110 |
| 5 | 12.1 | 0.100 |
| 13 | 12.2 | 0.000 |
| 19 | 12.2 | 0.000 |
| 22 | 12.2 | 0.000 |
| 17 | 12.3 | 0.080 |
| 15 | 12.4 | 0.200 |
| 24 | 12.5 | 0.330 |
| 21 | 12.6 | 0.380 |
| 23 | 12.6 | 0.440 |
| 8 | 13.2 | 1.000 |
| 20 | 13.5 | 1.300 |
| n | 18 | |
| moyenne (it 0) x^* = mediane | 12.200 | |
| mediane de $ x_i - x^* $ | | 0.410 |
| s^* = mediane des $ x_i - x^* * 1.483$ | | 0.608 |

| Iteration | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\Delta = 1.5xs^*$ | | 0.912 | 1.043 | 1.183 | 1.299 | 1.380 | 1.423 | 1.445 | 1.471 | 1.479 | 1.482 | 1.484 | 1.485 | 1.485 |
| $x^* - \Delta$ | | 11.288 | 11.040 | 10.847 | 10.705 | 10.605 | 10.555 | 10.529 | 10.506 | 10.495 | 10.491 | 10.488 | 10.487 | 10.487 |
| $x^* + \Delta$ | | 13.112 | 13.126 | 13.212 | 13.303 | 13.365 | 13.400 | 13.419 | 13.447 | 13.453 | 13.455 | 13.456 | 13.457 | 13.457 |
| n°laboratoire | | | | | | | | | | | | | | |
| 10 | 10.1 | 11.3 | 11.0 | 10.8 | 10.7 | 10.6 | 10.6 | 10.5 | 10.5 | 10.5 | 10.5 | 10.5 | 10.5 | 10.5 |
| 16 | 10.3 | 11.3 | 11.0 | 10.8 | 10.7 | 10.6 | 10.6 | 10.5 | 10.5 | 10.5 | 10.5 | 10.5 | 10.5 | 10.5 |
| 4 | 10.7 | 11.3 | 11.0 | 10.8 | 10.7 | 10.6 | 10.6 | 10.7 | 10.7 | 10.7 | 10.7 | 10.7 | 10.7 | 10.7 |
| 11 | 11.0 | 11.3 | 11.0 | 11.0 | 11.0 | 11.0 | 11.0 | 11.0 | 11.0 | 11.0 | 11.0 | 11.0 | 11.0 | 11.0 |
| 12 | 11.4 | 11.4 | 11.4 | 11.4 | 11.4 | 11.4 | 11.4 | 11.4 | 11.4 | 11.4 | 11.4 | 11.4 | 11.4 | 11.4 |
| 1 | 11.5 | 11.5 | 11.5 | 11.5 | 11.5 | 11.5 | 11.5 | 11.5 | 11.5 | 11.5 | 11.5 | 11.5 | 11.5 | 11.5 |
| 25 | 12.1 | 12.1 | 12.1 | 12.1 | 12.1 | 12.1 | 12.1 | 12.1 | 12.1 | 12.1 | 12.1 | 12.1 | 12.1 | 12.1 |
| 5 | 12.1 | 12.1 | 12.1 | 12.1 | 12.1 | 12.1 | 12.1 | 12.1 | 12.1 | 12.1 | 12.1 | 12.1 | 12.1 | 12.1 |
| 13 | 12.2 | 12.2 | 12.2 | 12.2 | 12.2 | 12.2 | 12.2 | 12.2 | 12.2 | 12.2 | 12.2 | 12.2 | 12.2 | 12.2 |
| 19 | 12.2 | 12.2 | 12.2 | 12.2 | 12.2 | 12.2 | 12.2 | 12.2 | 12.2 | 12.2 | 12.2 | 12.2 | 12.2 | 12.2 |
| 22 | 12.2 | 12.2 | 12.2 | 12.2 | 12.2 | 12.2 | 12.2 | 12.2 | 12.2 | 12.2 | 12.2 | 12.2 | 12.2 | 12.2 |
| 17 | 12.3 | 12.3 | 12.3 | 12.3 | 12.3 | 12.3 | 12.3 | 12.3 | 12.3 | 12.3 | 12.3 | 12.3 | 12.3 | 12.3 |
| 15 | 12.4 | 12.4 | 12.4 | 12.4 | 12.4 | 12.4 | 12.4 | 12.4 | 12.4 | 12.4 | 12.4 | 12.4 | 12.4 | 12.4 |
| 24 | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 12.5 |
| 21 | 12.6 | 12.6 | 12.6 | 12.6 | 12.6 | 12.6 | 12.6 | 12.6 | 12.6 | 12.6 | 12.6 | 12.6 | 12.6 | 12.6 |
| 23 | 12.6 | 12.6 | 12.6 | 12.6 | 12.6 | 12.6 | 12.6 | 12.6 | 12.6 | 12.6 | 12.6 | 12.6 | 12.6 | 12.6 |
| 8 | 13.2 | 13.1 | 13.1 | 13.2 | 13.2 | 13.2 | 13.2 | 13.2 | 13.2 | 13.2 | 13.2 | 13.2 | 13.2 | 13.2 |
| 20 | 13.5 | 13.1 | 13.1 | 13.2 | 13.3 | 13.4 | 13.4 | 13.5 | 13.5 | 13.5 | 13.5 | 13.5 | 13.5 | 13.5 |
| Moyenne x barre | 11.942 | 12.083 | 12.030 | 12.004 | 11.985 | 11.978 | 11.974 | 11.977 | 11.974 | 11.973 | 11.972 | 11.972 | 11.972 | 11.972 |
| Ecart type s | 0.930 | 0.613 | 0.695 | 0.764 | 0.811 | 0.836 | 0.849 | 0.865 | 0.869 | 0.871 | 0.872 | 0.873 | 0.873 | 0.873 |
| Moyenne robuste x^* | 12.200 | 12.083 | 12.030 | 12.004 | 11.985 | 11.978 | 11.974 | 11.977 | 11.974 | 11.973 | 11.972 | 11.972 | 11.972 | 11.972 |
| Ecart type robuste s^* | 0.608 | 0.695 | 0.788 | 0.866 | 0.920 | 0.948 | 0.963 | 0.981 | 0.986 | 0.988 | 0.989 | 0.990 | 0.990 | 0.990 |

ANNEXE 6 : CALCUL DU SCORE Z

A. Ammonium

| 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 | 0,51 | 0,53 | 0,02 | 0,191 | -0,1 | 1,80 | 1,9648 | 0,16 | 0,2212 | -0,7 |
| 2 | 0,55 | 0,53 | 0,02 | 0,191 | 0,1 | 2,10 | 1,9648 | 0,14 | 0,2212 | 0,6 |
| 3 | 0,39 | 0,53 | 0,14 | 0,191 | -0,7 | 1,59 | 1,9648 | 0,37 | 0,2212 | -1,7 |
| 4 | 0,30 | 0,53 | 0,23 | 0,191 | -1,2 | 1,85 | 1,9648 | 0,11 | 0,2212 | -0,5 |
| 5 | 1,24 | 0,53 | 0,71 | 0,191 | 3,7 | 2,18 | 1,9648 | 0,22 | 0,2212 | 1,0 |
| 6 | | | | | | | | | | |
| 7 | 0,50 | 0,53 | 0,03 | 0,191 | -0,2 | 1,86 | 1,9648 | 0,10 | 0,2212 | -0,5 |
| 8 | 0,50 | 0,53 | 0,03 | 0,191 | -0,2 | 2,01 | 1,9648 | 0,05 | 0,2212 | 0,2 |
| 9 | 0,53 | 0,53 | 0,00 | 0,191 | 0,0 | 2,16 | 1,9648 | 0,20 | 0,2212 | 0,9 |
| 10 | 1,11 | 0,53 | 0,58 | 0,191 | 3,0 | 3,94 | 1,9648 | 1,98 | 0,2212 | 8,9 |
| 11 | | | | | | | | | | |
| 12 | 0,51 | 0,53 | 0,02 | 0,191 | -0,1 | 2,03 | 1,9648 | 0,07 | 0,2212 | 0,3 |
| 13 | 0,39 | 0,53 | 0,14 | 0,191 | -0,7 | 1,56 | 1,9648 | 0,40 | 0,2212 | -1,8 |
| 14 | 0,16 | 0,53 | 0,37 | 0,191 | -1,9 | 1,76 | 1,9648 | 0,20 | 0,2212 | -0,9 |
| 15 | 0,39 | 0,53 | 0,14 | 0,191 | -0,7 | 1,96 | 1,9648 | 0,00 | 0,2212 | 0,0 |
| 16 | 0,57 | 0,53 | 0,04 | 0,191 | 0,2 | 2,21 | 1,9648 | 0,25 | 0,2212 | 1,1 |
| 17 | 0,63 | 0,53 | 0,10 | 0,191 | 0,5 | 2,35 | 1,9648 | 0,39 | 0,2212 | 1,7 |
| 18 | 1,05 | 0,53 | 0,52 | 0,191 | 2,7 | 3,55 | 1,9648 | 1,59 | 0,2212 | 7,2 |
| 19 | 0,53 | 0,53 | 0,00 | 0,191 | 0,0 | 1,86 | 1,9648 | 0,10 | 0,2212 | -0,5 |
| 20 | 0,94 | 0,53 | 0,41 | 0,191 | 2,1 | 1,99 | 1,9648 | 0,03 | 0,2212 | 0,1 |
| 21 | 0,00 | 0,53 | 0,53 | 0,191 | -2,8 | 1,39 | 1,9648 | 0,57 | 0,2212 | -2,6 |
| 22 | 0,60 | 0,53 | 0,07 | 0,191 | 0,4 | 2,06 | 1,9648 | 0,10 | 0,2212 | 0,4 |
| 23 | 0,52 | 0,53 | 0,01 | 0,191 | -0,1 | 2,08 | 1,9648 | 0,12 | 0,2212 | 0,5 |
| 24 | 0,52 | 0,53 | 0,01 | 0,191 | -0,1 | 2,08 | 1,9648 | 0,12 | 0,2212 | 0,5 |
| 25 | | | | | | | | | | |
| 26 | 0,50 | 0,53 | 0,03 | 0,191 | -0,2 | 2,07 | 1,9648 | 0,11 | 0,2212 | 0,5 |

B. Nitrate

| 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 | 2,198 | 0,098 | 0,141 | -0,7 | 13,1 | 14,575 | 1,475 | 0,643 | -2,3 |
| 2 | | | | | | | | | | |
| 3 | 2,1 | 2,198 | 0,098 | 0,141 | -0,7 | 15,3 | 14,575 | 0,725 | 0,643 | 1,1 |
| 4 | 4,4 | 2,198 | 2,192 | 0,141 | 15,5 | 20,9 | 14,575 | 6,285 | 0,643 | 9,8 |
| 5 | 2,6 | 2,198 | 0,402 | 0,141 | 2,8 | 14,7 | 14,575 | 0,125 | 0,643 | 0,2 |
| 6 | 2,1 | 2,198 | 0,098 | 0,141 | -0,7 | 13,6 | 14,575 | 0,975 | 0,643 | -1,5 |
| 7 | 0,1 | 2,198 | 2,118 | 0,141 | -15,0 | 14,7 | 14,575 | 0,125 | 0,643 | 0,2 |
| 8 | 2,3 | 2,198 | 0,082 | 0,141 | 0,6 | 15,0 | 14,575 | 0,425 | 0,643 | 0,7 |
| 9 | | | | | | | | | | |
| 10 | 2,3 | 2,198 | 0,102 | 0,141 | 0,7 | 13,7 | 14,575 | 0,875 | 0,643 | -1,4 |
| 11 | 2,6 | 2,198 | 0,402 | 0,141 | 2,8 | 15,0 | 14,575 | 0,425 | 0,643 | 0,7 |
| 12 | 2,1 | 2,198 | 0,098 | 0,141 | -0,7 | 14,3 | 14,575 | 0,275 | 0,643 | -0,4 |
| 13 | 2,3 | 2,198 | 0,102 | 0,141 | 0,7 | 14,7 | 14,575 | 0,125 | 0,643 | 0,2 |
| 14 | | | | | | | | | | |
| 15 | 2,1 | 2,198 | 0,118 | 0,141 | -0,8 | 14,9 | 14,575 | 0,325 | 0,643 | 0,5 |
| 16 | 2,1 | 2,198 | 0,138 | 0,141 | -1,0 | 15,1 | 14,575 | 0,535 | 0,643 | 0,8 |
| 17 | 2,5 | 2,198 | 0,262 | 0,141 | 1,9 | 14,9 | 14,575 | 0,325 | 0,643 | 0,5 |
| 18 | 2,2 | 2,198 | 0,002 | 0,141 | 0,0 | 14,3 | 14,575 | 0,275 | 0,643 | -0,4 |
| 19 | 2,2 | 2,198 | 0,002 | 0,141 | 0,0 | 14,2 | 14,575 | 0,375 | 0,643 | -0,6 |
| 20 | 3,2 | 2,198 | 1,002 | 0,141 | 7,1 | 14,5 | 14,575 | 0,075 | 0,643 | -0,1 |
| 21 | 1,7 | 2,198 | 0,468 | 0,141 | -3,3 | 13,5 | 14,575 | 1,125 | 0,643 | -1,7 |
| 22 | 2,2 | 2,198 | 0,002 | 0,141 | 0,0 | 15,7 | 14,575 | 1,125 | 0,643 | 1,7 |
| 23 | 2,2 | 2,198 | 0,008 | 0,141 | -0,1 | 14,8 | 14,575 | 0,185 | 0,643 | 0,3 |
| 24 | 2,2 | 2,198 | 0,018 | 0,141 | -0,1 | 14,7 | 14,575 | 0,115 | 0,643 | 0,2 |
| 25 | 2,2 | 2,198 | 0,038 | 0,141 | -0,3 | 14,96 | 14,575 | 0,385 | 0,643 | 0,6 |

ANNEXE 6 : 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 | 0,25 | 0,2586 | 0,01 | 0,0384 | -0,2 | 0,85 | 0,9369 | 0,09 | 0,0582 | -1,5 |
| 2 | | | | | | | | | | |
| 3 | 0,22 | 0,2586 | 0,04 | 0,0384 | -1,0 | 0,94 | 0,9369 | 0,00 | 0,0582 | 0,1 |
| 4 | 0,31 | 0,2586 | 0,05 | 0,0384 | 1,3 | 1,04 | 0,9369 | 0,10 | 0,0582 | 1,8 |
| 5 | 0,27 | 0,2586 | 0,01 | 0,0384 | 0,3 | 0,93 | 0,9369 | 0,01 | 0,0582 | -0,1 |
| 6 | | | | | | | | | | |
| 7 | 0,25 | 0,2586 | 0,01 | 0,0384 | -0,2 | 0,90 | 0,9369 | 0,04 | 0,0582 | -0,6 |
| 8 | 0,26 | 0,2586 | 0,00 | 0,0384 | 0,0 | 0,95 | 0,9369 | 0,01 | 0,0582 | 0,2 |
| 9 | | | | | | | | | | |
| 10 | 0,24 | 0,2586 | 0,02 | 0,0384 | -0,5 | 0,96 | 0,9369 | 0,02 | 0,0582 | 0,4 |
| 11 | 0,22 | 0,2586 | 0,04 | 0,0384 | -1,0 | 0,88 | 0,9369 | 0,06 | 0,0582 | -1,0 |
| 12 | 0,24 | 0,2586 | 0,02 | 0,0384 | -0,5 | 0,89 | 0,9369 | 0,05 | 0,0582 | -0,8 |
| 13 | 0,29 | 0,2586 | 0,03 | 0,0384 | 0,8 | 0,93 | 0,9369 | 0,01 | 0,0582 | -0,1 |
| 14 | | | | | | | | | | |
| 15 | 0,25 | 0,2586 | 0,01 | 0,0384 | -0,2 | 0,95 | 0,9369 | 0,01 | 0,0582 | 0,2 |
| 16 | 0,21 | 0,2586 | 0,05 | 0,0384 | -1,3 | 0,91 | 0,9369 | 0,03 | 0,0582 | -0,4 |
| 17 | 0,30 | 0,2586 | 0,04 | 0,0384 | 1,1 | 0,99 | 0,9369 | 0,05 | 0,0582 | 0,9 |
| 18 | 0,23 | 0,2586 | 0,03 | 0,0384 | -0,7 | 0,89 | 0,9369 | 0,05 | 0,0582 | -0,8 |
| 19 | 0,35 | 0,2586 | 0,09 | 0,0384 | 2,4 | 0,81 | 0,9369 | 0,13 | 0,0582 | -2,2 |
| 20 | 0,29 | 0,2586 | 0,03 | 0,0384 | 0,8 | 1,03 | 0,9369 | 0,09 | 0,0582 | 1,6 |
| 21 | 0,21 | 0,2586 | 0,05 | 0,0384 | -1,3 | 0,92 | 0,9369 | 0,02 | 0,0582 | -0,3 |
| 22 | 0,31 | 0,2586 | 0,05 | 0,0384 | 1,3 | 1,05 | 0,9369 | 0,11 | 0,0582 | 1,9 |
| 23 | 0,27 | 0,2586 | 0,01 | 0,0384 | 0,3 | 0,96 | 0,9369 | 0,02 | 0,0582 | 0,4 |
| 24 | 0,27 | 0,2586 | 0,01 | 0,0384 | 0,3 | 0,95 | 0,9369 | 0,01 | 0,0582 | 0,2 |
| 25 | 0,26 | 0,2586 | 0,00 | 0,0384 | 0,0 | 0,95 | 0,9369 | 0,01 | 0,0582 | 0,2 |

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 | 2,4 | 2,476 | 0,126 | 0,192 | -0,7 | 14,0 | 15,579 | 1,629 | 0,625 | -2,6 |
| 2 | | | | | | | | | | |
| 3 | 2,3 | 2,476 | 0,156 | 0,192 | -0,8 | 16,2 | 15,579 | 0,661 | 0,625 | 1,1 |
| 4 | 4,7 | 2,476 | 2,221 | 0,192 | 11,6 | 21,9 | 15,579 | 6,320 | 0,625 | 10,1 |
| 5 | 2,9 | 2,476 | 0,394 | 0,192 | 2,1 | 15,6 | 15,579 | 0,051 | 0,625 | 0,1 |
| 6 | | | | | | | | | | |
| 7 | 0,3 | 2,476 | 2,146 | 0,192 | -11,2 | 15,6 | 15,579 | 0,021 | 0,625 | 0,0 |
| 8 | 2,5 | 2,476 | 0,064 | 0,192 | 0,3 | 16,0 | 15,579 | 0,371 | 0,625 | 0,6 |
| 9 | | | | | | | | | | |
| 10 | 2,5 | 2,476 | 0,064 | 0,192 | 0,3 | 14,7 | 15,579 | 0,919 | 0,625 | -1,5 |
| 11 | 2,8 | 2,476 | 0,344 | 0,192 | 1,8 | 15,9 | 15,579 | 0,301 | 0,625 | 0,5 |
| 12 | 2,3 | 2,476 | 0,136 | 0,192 | -0,7 | 15,2 | 15,579 | 0,389 | 0,625 | -0,6 |
| 13 | 2,6 | 2,476 | 0,114 | 0,192 | 0,6 | 15,6 | 15,579 | 0,051 | 0,625 | 0,1 |
| 14 | | | | | | | | | | |
| 15 | 2,3 | 2,476 | 0,146 | 0,192 | -0,8 | 15,9 | 15,579 | 0,271 | 0,625 | 0,4 |
| 16 | 2,3 | 2,476 | 0,209 | 0,192 | -1,1 | 16,0 | 15,579 | 0,442 | 0,625 | 0,7 |
| 17 | 2,8 | 2,476 | 0,284 | 0,192 | 1,5 | 15,9 | 15,579 | 0,311 | 0,625 | 0,5 |
| 18 | 2,4 | 2,476 | 0,046 | 0,192 | -0,2 | 15,2 | 15,579 | 0,389 | 0,625 | -0,6 |
| 19 | 2,6 | 2,476 | 0,074 | 0,192 | 0,4 | 15,0 | 15,579 | 0,569 | 0,625 | -0,9 |
| 20 | 3,5 | 2,476 | 1,014 | 0,192 | 5,3 | 15,5 | 15,579 | 0,049 | 0,625 | -0,1 |
| 21 | 1,9 | 2,476 | 0,536 | 0,192 | -2,8 | 14,4 | 15,579 | 1,209 | 0,625 | -1,9 |
| 22 | 2,5 | 2,476 | 0,034 | 0,192 | 0,2 | 16,8 | 15,579 | 1,171 | 0,625 | 1,9 |
| 23 | 2,5 | 2,476 | 0,016 | 0,192 | -0,1 | 15,7 | 15,579 | 0,141 | 0,625 | 0,2 |
| 24 | 2,5 | 2,476 | 0,026 | 0,192 | -0,1 | 15,6 | 15,579 | 0,061 | 0,625 | 0,1 |
| 25 | 2,4 | 2,476 | 0,057 | 0,192 | -0,3 | 15,9 | 15,579 | 0,332 | 0,625 | 0,5 |

ANNEXE 6 : CALCUL DU SCORE Z

E. Phosphate

| 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 | 0,51 | 0,4887 | 1,0000 | 0,0432 | 0,5 | 1,51 | 1,4804 | 1,5100 | 0,1054 | 0,3 |
| 2 | | | | | | | | | | |
| 3 | 0,60 | 0,4887 | 1,0500 | 0,0432 | 2,6 | 1,65 | 1,4804 | 1,6500 | 0,1054 | 1,6 |
| 4 | 0,38 | 0,4887 | 1,0260 | 0,0432 | -2,6 | 1,40 | 1,4804 | 1,4010 | 0,1054 | -0,8 |
| 5 | 0,52 | 0,4887 | 1,0100 | 0,0432 | 0,7 | 1,53 | 1,4804 | 1,5300 | 0,1054 | 0,5 |
| 6 | | | | | | | | | | |
| 7 | 0,50 | 0,4887 | 1,0300 | 0,0432 | 0,3 | 1,53 | 1,4804 | 1,5300 | 0,1054 | 0,5 |
| 8 | 0,46 | 0,4887 | 1,0100 | 0,0432 | -0,7 | 1,47 | 1,4804 | 1,4700 | 0,1054 | -0,1 |
| 9 | 0,50 | 0,4887 | 0,9900 | 0,0432 | 0,3 | 1,49 | 1,4804 | 1,4900 | 0,1054 | 0,1 |
| 10 | 0,49 | 0,4887 | 1,0400 | 0,0432 | 0,0 | 1,53 | 1,4804 | 1,5300 | 0,1054 | 0,5 |
| 11 | 0,49 | 0,4887 | 1,0600 | 0,0432 | 0,0 | 1,55 | 1,4804 | 1,5500 | 0,1054 | 0,7 |
| 12 | 0,43 | 0,4887 | 0,9800 | 0,0432 | -1,4 | 1,41 | 1,4804 | 1,4100 | 0,1054 | -0,7 |
| 13 | 0,49 | 0,4887 | 0,8800 | 0,0432 | 0,0 | 1,37 | 1,4804 | 1,3700 | 0,1054 | -1,0 |
| 14 | 0,47 | 0,4887 | 1,0200 | 0,0432 | -0,4 | 1,49 | 1,4804 | 1,4900 | 0,1054 | 0,1 |
| 15 | 0,53 | 0,4887 | 1,0700 | 0,0432 | 1,0 | 1,60 | 1,4804 | 1,6000 | 0,1054 | 1,1 |
| 16 | 0,43 | 0,4887 | 0,9340 | 0,0432 | -1,4 | 1,36 | 1,4804 | 1,3640 | 0,1054 | -1,1 |
| 17 | 0,60 | 0,4887 | 1,0200 | 0,0432 | 2,6 | 1,62 | 1,4804 | 1,6200 | 0,1054 | 1,3 |
| 18 | 0,27 | 0,4887 | 0,9900 | 0,0432 | -5,1 | 1,26 | 1,4804 | 1,2600 | 0,1054 | -2,1 |
| 19 | 0,44 | 0,4887 | 0,9600 | 0,0432 | -1,1 | 1,40 | 1,4804 | 1,4000 | 0,1054 | -0,8 |
| 20 | 0,46 | 0,4887 | 0,9100 | 0,0432 | -0,7 | 1,37 | 1,4804 | 1,3700 | 0,1054 | -1,0 |
| 21 | 0,52 | 0,4887 | 0,8000 | 0,0432 | 0,7 | 1,32 | 1,4804 | 1,3200 | 0,1054 | -1,5 |
| 22 | 0,46 | 0,4887 | 1,0900 | 0,0432 | -0,7 | 1,55 | 1,4804 | 1,5500 | 0,1054 | 0,7 |
| 23 | 0,52 | 0,4887 | 1,0200 | 0,0432 | 0,7 | 1,54 | 1,4804 | 1,5400 | 0,1054 | 0,6 |
| 24 | 0,51 | 0,4887 | 1,0300 | 0,0432 | 0,5 | 1,54 | 1,4804 | 1,5400 | 0,1054 | 0,6 |
| 25 | 0,49 | 0,4887 | 1,0110 | 0,0432 | 0,0 | 1,50 | 1,4804 | 1,5010 | 0,1054 | 0,2 |

F. Silicate

| 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 | 2,8 | 2,455 | 8,700 | 0,358 | 1,0 | 11,5 | 11,972 | 11,500 | 0,990 | -0,5 |
| 2 | | | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | | | |
| 4 | 2,1 | 2,455 | 8,590 | 0,358 | -1,0 | 10,7 | 11,972 | 10,700 | 0,990 | -1,3 |
| 5 | 2,4 | 2,455 | 9,700 | 0,358 | -0,2 | 12,1 | 11,972 | 12,100 | 0,990 | 0,1 |
| 6 | | | | | | | | | | |
| 7 | 1,5 | 2,455 | 6,310 | 0,358 | -2,8 | 7,8 | 11,972 | 7,760 | 0,990 | -4,3 |
| 8 | 2,8 | 2,455 | 10,420 | 0,358 | 0,9 | 13,2 | 11,972 | 13,200 | 0,990 | 1,2 |
| 9 | | | | | | | | | | |
| 10 | 0,1 | 2,455 | 10,000 | 0,358 | -6,6 | 10,1 | 11,972 | 10,100 | 0,990 | -1,9 |
| 11 | 2,2 | 2,455 | 8,800 | 0,358 | -0,7 | 11,0 | 11,972 | 11,000 | 0,990 | -1,0 |
| 12 | 2,1 | 2,455 | 9,300 | 0,358 | -1,0 | 11,4 | 11,972 | 11,400 | 0,990 | -0,6 |
| 13 | 2,1 | 2,455 | 10,100 | 0,358 | -1,0 | 12,2 | 11,972 | 12,200 | 0,990 | 0,2 |
| 14 | | | | | | | | | | |
| 15 | 2,5 | 2,455 | 9,900 | 0,358 | 0,1 | 12,4 | 11,972 | 12,400 | 0,990 | 0,4 |
| 16 | 2,4 | 2,455 | 7,970 | 0,358 | -0,2 | 10,3 | 11,972 | 10,340 | 0,990 | -1,6 |
| 17 | 2,6 | 2,455 | 9,710 | 0,358 | 0,3 | 12,3 | 11,972 | 12,280 | 0,990 | 0,3 |
| 18 | | | | | | | | | | |
| 19 | 2,6 | 2,455 | 9,600 | 0,358 | 0,4 | 12,2 | 11,972 | 12,200 | 0,990 | 0,2 |
| 20 | 3,1 | 2,455 | 10,400 | 0,358 | 1,8 | 13,5 | 11,972 | 13,500 | 0,990 | 1,5 |
| 21 | 2,2 | 2,455 | 10,410 | 0,358 | -0,8 | 12,6 | 11,972 | 12,580 | 0,990 | 0,6 |
| 22 | 3,2 | 2,455 | 9,000 | 0,358 | 2,1 | 12,2 | 11,972 | 12,200 | 0,990 | 0,2 |
| 23 | 2,6 | 2,455 | 10,040 | 0,358 | 0,4 | 12,6 | 11,972 | 12,640 | 0,990 | 0,7 |
| 24 | 2,6 | 2,455 | 9,950 | 0,358 | 0,3 | 12,5 | 11,972 | 12,530 | 0,990 | 0,6 |
| 25 | 2,4 | 2,455 | 9,680 | 0,358 | -0,1 | 12,1 | 11,972 | 12,090 | 0,990 | 0,1 |

ANNEXE 7 : TECHNIQUE DE RECHERCHE D'ERREURS

Une simple représentation des valeurs robustes et des valeurs du laboratoire par rapport à une droite théorique 1 :1 permet de mettre en évidence certaines erreurs analytiques (Figure 1). En effet, après avoir mis en forme les données (valeurs des moyennes robustes 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) écart à l'origine et erreur de pente d'étalonnage.

(a) Un écart à l'origine positif peut être provoqué par une surestimation des étalons (ex : présence en quantité non négligeable du nutriment à doser dans l'eau de mer appauvrie utilisée pour préparer les étalons et non prise en compte de ce blanc d'étalonnage), à une pollution de l'eau ultra pure servant à effectuer la ligne de base en flux segmenté, ou encore à la non prise en compte du blanc optique.

Si l'écart à l'origine est négatif, l'erreur peut être due à une dégradation des étalons ou des réactifs (date limite d'utilisation dépassée, dégradation à la lumière ou la chaleur).

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).

(b) 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 la dérive de sensibilité n'est pas prise en compte
- en présence d'effet « carry-over ».
- 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).

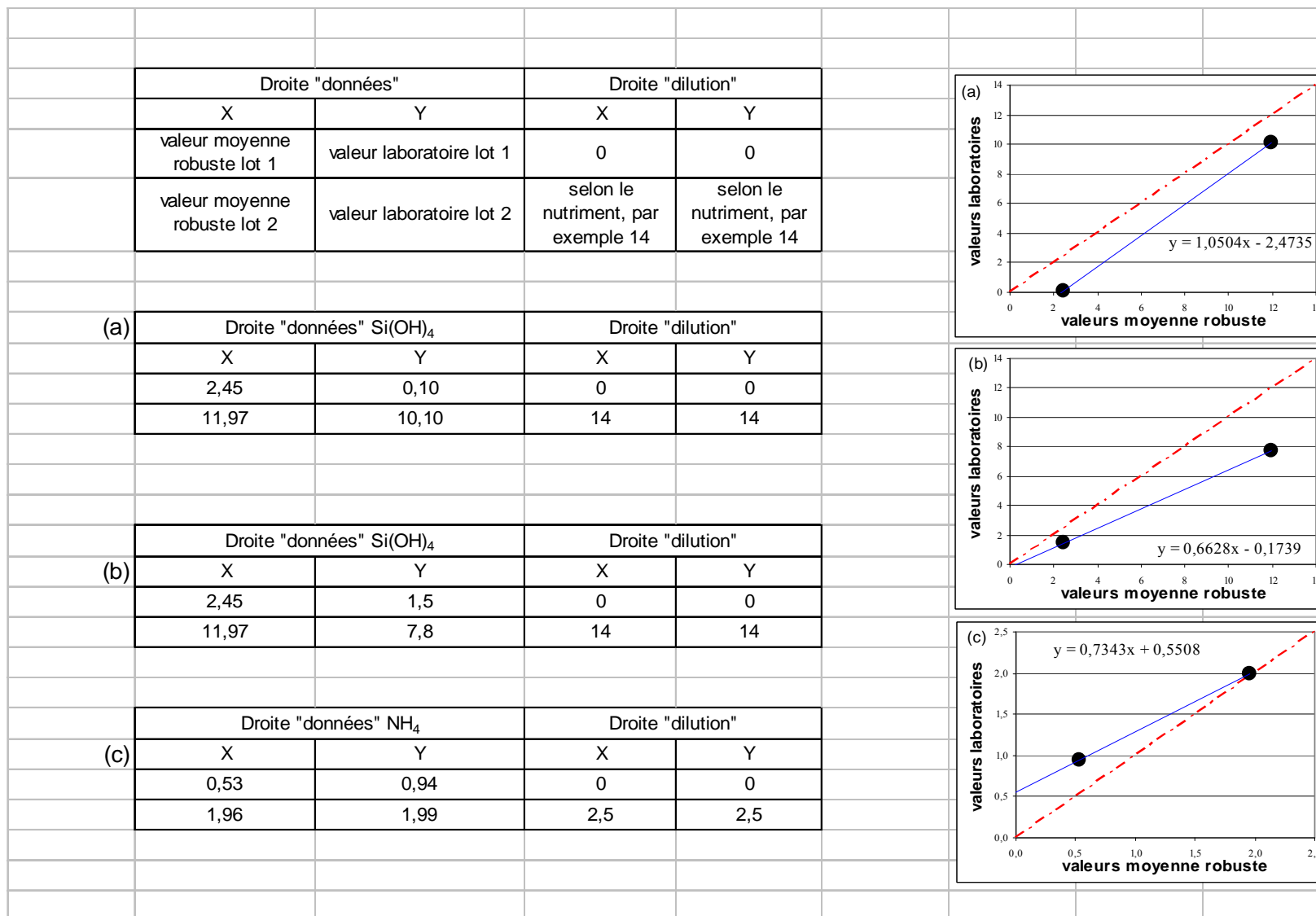


Figure 1 : Trois exemples de dérives par rapport à la droite théorique 1 : 1