



Comparaison inter-laboratoires pour la mesure de As, Cd, Ni et Pb dans les PM₁₀

**Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l’Air**

**Programme financé par la
Direction Générale de l'Energie et du Climat (DGEC)**

2015

**COMPARAISON INTER-LABORATOIRE POUR LA MESURE DE AS,
Cd, Ni ET Pb DANS LES PM₁₀**

Laurent ALLEMAN

**MINES DOUAI - DEPARTEMENT SCIENCES DE L’ATMOSPHERE ET GENIE DE
L’ENVIRONNEMENT**

Février 2016



LE LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'AIR

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué des laboratoires de Mines Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches à la demande du Ministère chargé de l'environnement, et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Énergie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie (MEDDE). Ils sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique au MEDDE et aux AASQA.

L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES	5
RESUME	7
REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS.....	8
1..... INTRODUCTION.....	9
2..... PREPARATION DES ECHANTILLONS	9
2.1 Principe de préparation des échantillons de particules.....	9
2.2 Description du système de prélèvement	10
2.3 Validation de la méthode de prélèvement	11
2.4 Echantillons de poussières impactées pour l'exercice de comparaison	11
2.5 Filtres pour la solution étalon de l'exercice de comparaison.....	13
2.6 Préparation de la solution synthétique de l'exercice de comparaison	13
2.7 Matériau de référence certifié déposé sur filtre en quartz pour l'exercice de comparaison	13
3..... LABORATOIRES PARTICIPANTS.....	14
3.1 IANESCO Chimie	14
3.2 Laboratoire Départemental 31 Eau-Vétérinaire-Air	14
3.3 Carso LSEHL.....	14
3.4 TERA Environnement.....	15
3.5 LUBW (ex UMEG)	15
3.6 Laboratoire INERIS	15
3.7 Laboratoire de Rouen.....	15
3.8 Laboratoires des Pyrénées et des Landes	16
3.9 MicroPolluants Technologie	16
3.10 Mines Douai	16
4..... RESULTATS DE LA COMPARAISON INTER-LABORATOIRE	17
4.1 Présentation des résultats sur filtres	17
4.1.1 Analyse des filtres vierges	17
4.1.2 Comparaison des limites de détection et de quantification méthodologique	17
4.1.3 Analyse des Matériaux de Référence Certifiés (MRC) : Taux de récupération	18
4.1.4 Analyse des filtres chargés	19
4.1.5 Analyse sous forme de déviation par rapport à la médiane	19
4.1.6 Analyse sous forme de Z-score	21
4.1.7 Estimation des incertitudes de mesures	25
4.1.8 Présentation des résultats pour la solution étalon et MRC du LNE	26
4.1.9 Principe des essais	26
4.1.10 Détermination des valeurs de référence des solutions étalons.....	27
Détermination des valeurs de référence certifiées	27
4.1.11 Résultats de la comparaison interlaboratoires	28
4.1.11.1 Techniques instrumentales mises en œuvre par les laboratoires.....	28
4.1.11.2 Détermination de la répétabilité des mesures (Référentiel 5725-2).....	28
4.1.11.3 Détermination de la reproductibilité des mesures (référentiel 5725-2)	29
4.1.11.4 Comparaison aux valeurs de référence LNE	30
4.1.11.5 Conclusions sur les solutions et matériaux de référence	34
4.2 Présentation des résultats pour les métaux non réglementés	34
4.2.1 Analyse des filtres vierges et limites de quantification	34
4.2.2 Analyse des Matériaux de Référence Certifiés (MRC) : Taux de récupération.....	35
4.2.3 Analyse des filtres chargés sous forme de Z-score	36
4.2.4 Solution étalon de minéralisation (Ech 5)	39

4.2.5	Filtre MRC LNE	40
4.2.6	Conclusions	40
5.....	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	41
6.....	LISTE DES ANNEXES	44
	ANNEXES 1 : RESULTATS BRUTS	45
	ANNEXES 2 : Z-SCORES CALCULES A PARTIR DE LA MOYENNE DES RESULTATS DES LABORATOIRES	48

Comparaison inter-laboratoires pour la mesure de As, Cd, Ni et Pb dans les PM₁₀

Laurent ALLEMAN, LCSQA-Mines Douai

laurent.alleman@mines-douai.fr, tel : + 33 (0)3 27 71 26 24

Le LCSQA-Mines Douai a organisé en 2015 et pour la huitième fois depuis 2003, un exercice de comparaison inter-laboratoires (CIL).

Cet exercice d' comparaison inter-laboratoire permet de déterminer si les critères de qualité des directives 2004/107/EC et 2008/50/CE concernant l'analyse de l'As, Cd, Ni et Pb dans les PM₁₀ sont atteints par les laboratoires d'analyse, d'évaluer la fidélité (répétabilité et reproductibilité) des méthodes de mesures mises en œuvre et d'identifier les principales sources d'incertitudes. Il est important de contrôler également la qualité de mesures des différents laboratoires réalisant des analyses de métaux pour les AASQA en France, afin de garantir la justesse et l'homogénéité des résultats obtenus au niveau national.

En 2015, 9 laboratoires indépendants ont participé à cet exercice : Laboratoire Carso (Lyon), Ianesco Chimie (Poitiers), Laboratoire départemental de Haute-Garonne (Launaguet), Laboratoire de Rouen (Rouen), Micropolluants Technologie (Thionville), Laboratoires des Pyrénées et des Landes (Lagor), TERA Environnement (Crolles), INERIS (Creil) et LUBW (Allemagne).

Chaque laboratoire a analysé quatre filtres impactés de particules et dix filtres vierges en fibre de quartz (issus du même lot) qui leur ont été transmis par Mines Douai. Il a également été demandé aux laboratoires d'effectuer l'analyse de 10 échantillons de leur matériau de référence certifié (MRC) habituel afin d'estimer les taux de récupération lors de la minéralisation des particules. Deux solutions étalons ainsi qu'un MRC sur filtre préparés et certifiés par le LCSQA-LNE ont aussi été analysés par les laboratoires.

Tous les laboratoires ayant participé ont utilisé la méthode décrite dans la norme EN 14902 : attaque en milieu fermé par minéralisateur micro-ondes à l'aide d'un mélange HNO₃/H₂O₂ ou HNO₃/HF et analyse par ICP-MS.

Les résultats de cette CIL sont présentés dans ce rapport qui a été distribué à l'ensemble des laboratoires participants, et est accessible aux AASQA sur le site LCSQA (rapport LCSQA CIL métaux 2015).

REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS

Les membres du LCSQA-Mines Douai remercient pour leur contribution, l'ensemble des Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air ayant fourni les informations nécessaires à l'élaboration de ce document.

Les AASQA participant au programme CARA sont également remerciées pour leur collaboration technique et leur implication pour l'amélioration des connaissances sur les sources de métaux dans les PM₁₀ en France.

1 INTRODUCTION

La directive cadre 96/62/EC fixe une contrainte réglementaire à la mesure de certains polluants atmosphériques. Parmi ces polluants, on compte quatre éléments métalliques, As, Cd, Ni et Pb, présents dans les particules en suspension dans l'air ambiant (PM₁₀). Les directives 2008/50/CE et 2004/107/CE précisent les modalités d'application de ces mesures. L'objectif est de déterminer des concentrations annuelles en métaux dans l'air ambiant de façon à les comparer à une valeur limite (pour Pb) ou à des valeurs cibles (pour As, Cd et Ni). Ces valeurs sont précisées dans le tableau 1 et seront toutes appelées valeurs cibles dans la suite de ce rapport.

Tableau 1 : Valeurs cibles pour les éléments As, Cd, Ni et Pb dans les particules atmosphériques

	As	Cd	Ni	Pb
Valeur cible (ng/m³)	6	5	20	500

Les concentrations annuelles sont obtenues en moyennant les résultats de mesure réalisés sur un pas de temps plus court (journalier ou hebdomadaire par exemple). Les directives filles précisent un objectif de qualité à atteindre qui est une incertitude maximale de 25 % pour Pb et de 40 % pour les trois autres éléments. Cette incertitude est applicable sur une mesure individuelle dans le domaine de concentration des valeurs cibles.

En France, les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) réalisent les prélèvements et sous-traient pour la plupart, la préparation des échantillons et leurs analyses à des laboratoires. Actuellement, on compte une dizaine de laboratoires d'analyse des métaux dans les PM₁₀ travaillant avec les AASQA. Afin de s'assurer de la qualité et de l'homogénéité des résultats produits, et à la suite de travaux similaires effectués depuis 2003, un exercice de comparaison inter-laboratoires a été réalisé dans le courant de l'année 2015. Ce rapport décrit ce nouvel exercice en abordant les points suivants :

- la préparation des échantillons de comparaison,
- la présentation des laboratoires participants,
- les résultats de la comparaison inter-laboratoire.

2 PREPARATION DES ECHANTILLONS

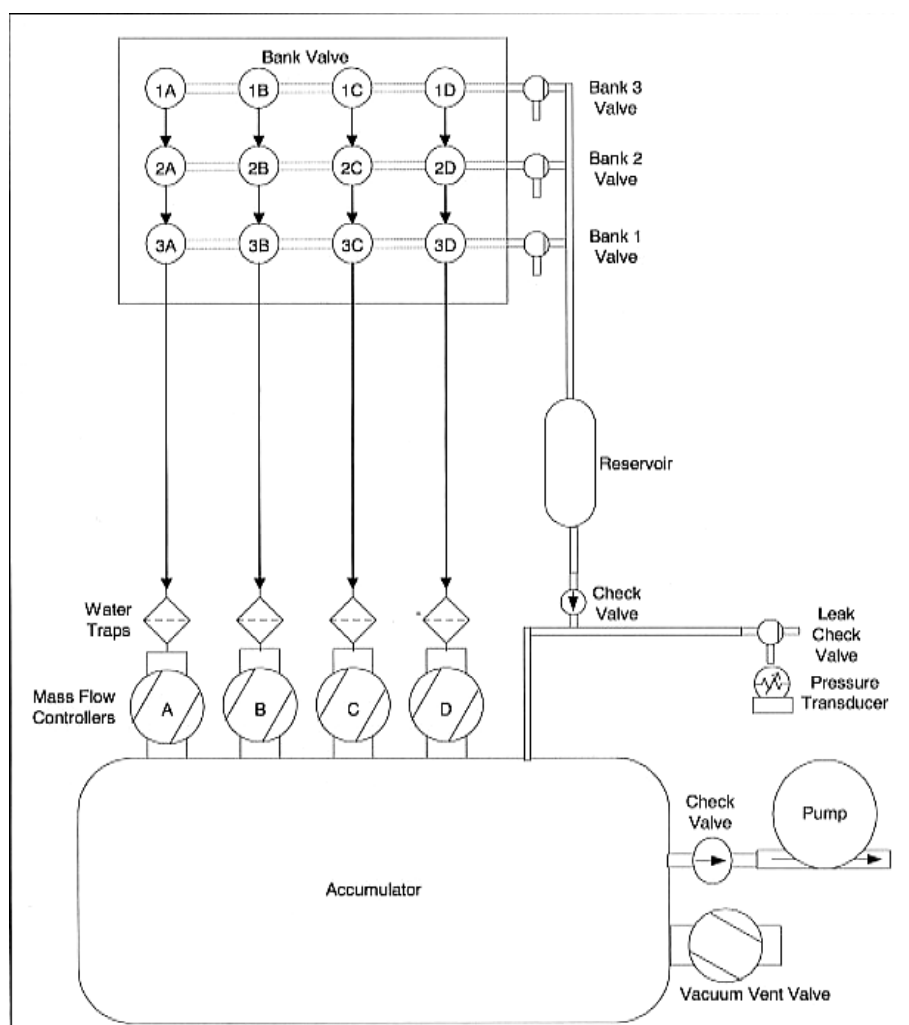
2.1 Principe de préparation des échantillons de particules

La fraction PM₁₀ des particules atmosphériques est prélevée en "semi-parallèle" sur douze filtres. Le préleveur utilisé possède douze voies de prélèvement, mais ne permet de prélever que sur quatre voies de façon simultanée. La stratégie adoptée a été de former trois groupes de prélèvement, chacun constitué de quatre voies, et de pomper de façon séquentielle pendant trois minutes avec chaque groupe. Cette opération a été répétée jusqu'à l'accumulation d'une quantité de particules suffisante pour l'analyse (trois semaines équivalentes à une semaine en continu). Lors de l'exercice de comparaison inter-

laboratoires, un filtre de chacun des trois groupes de prélèvement a été conservé et analysé à Mines Douai de manière à établir une traçabilité de l'homogénéité des filtres.

2.2 Description du système de prélèvement

Le préleveur est un système fabriqué par Rupprecht et Patashnick (modèle Speciation 2300). Le graphique 1 présente son schéma fluide. Il possède douze canaux de prélèvement (numérotés de 1A à 3D). Sur chaque canal, il est possible d'adapter une cartouche comprenant un porte-filtre et un impacteur de diamètre de coupure égal à $10\text{ }\mu\text{m}$ et fonctionnant à un débit nominal de $16,7\text{ L/mn}$ ($1\text{ m}^3/\text{h}$). Les douze canaux sont reliés à un bloc contenant des électrovannes (Bank Valve). Ce bloc sert de répartiteur de débit permettant de sélectionner les canaux qui fonctionnent. La régulation du débit est réalisée grâce à quatre régulateurs de débit massique (Mass Flow Controllers). Les régulateurs de débit massique sont reliés à une pompe par l'intermédiaire d'un accumulateur. Comme le préleveur ne possède que quatre régulateurs de débit massique, le nombre de canaux prélevant en parallèle est limité à quatre.



Graphique 1 : Schéma de principe de fonctionnement du préleveur Speciation 2300

Les douze canaux sont répartis en groupes. Un groupe désigne un ensemble de canaux prélevant en parallèle. Il est possible de définir trois groupes de quatre canaux ou quatre groupes de trois canaux ou six groupes de deux canaux ou douze groupes d'un canal. Les canaux d'un groupe fonctionnent en même temps; par contre, les groupes prélèvent de façon séquentielle.

Nous avons ici défini trois groupes de quatre canaux. Ces trois groupes prélèvent successivement avec une période d'alternance de trois minutes sur la durée totale du prélèvement. Les filtres prélevés dans un même groupe (sous réserve de l'homogénéité chimique des filtres vierges) sont a priori équivalents, puisque le même volume d'air (contrôlé par régulateur de débit massique) est prélevé simultanément. L'homogénéité des filtres entre groupes est moins évidente, le prélèvement n'étant pas simultané. De brusques changements de concentration pourraient entraîner des variations d'un groupe à l'autre.

2.3 Validation de la méthode de prélèvement

Ce paragraphe est un rappel des travaux réalisés en 2003 pour la validation de la méthode de prélèvement (se reporter au rapport LCSQA 2003 et 2004 pour les détails méthodologiques).

Afin de contrôler l'homogénéité des filtres entre les différents groupes, mais aussi au sein d'un même groupe, nous avons prélevé des séries de douze filtres que nous avons analysés par ICP-MS après une mise en solution par minéralisateur micro-ondes (milieu fermé) à l'aide d'un mélange acide nitrique / eau oxygénée (EN 14902). Ces essais avaient été réalisés sur deux médias différents : des membranes en nitrate de cellulose et des filtres en fibre de quartz (QMA).

Nous avons notamment vérifié que le prélèvement "semi-séquentiel" n'engendrait pas d'inhomogénéité statistiquement représentative entre les échantillons des différents groupes de prélèvement.

Une répétabilité avait été calculée pour chaque série de prélèvement. Elle englobe à la fois l'inhomogénéité des échantillons et les incertitudes d'analyse. Par conséquent, elle maximise l'incertitude sur les teneurs métalliques des échantillons.

Cette opération de contrôle d'homogénéité des échantillons prélevés nous a permis d'estimer un ordre de grandeur de l'incertitude liée à la non-homogénéité des filtres, confirmé par la suite (globalement inférieure à 8% pour l'As, Cd, Ni et Pb).

D'autres essais comparatif à différents débits (10 L/mn ou 16,7 L/mn) ou pour différents filtres en fibre de quartz QAT-UP (Pall) au lieu de QMA (Whatman GE) ont permis de statuer sur l'intérêt de privilégier des plus hauts débits et de sélectionner les filtres les moins contaminants (Pall QAT-UP).

2.4 Echantillons de poussières impactées pour l'exercice de comparaison

Quatre séries de prélèvements ont été réalisées afin de fournir les échantillons de l'exercice de comparaison. Chaque laboratoire a reçu quatre filtres chargés de particules ainsi que 10 filtres vierges afin qu'ils puissent déterminer leurs limites de détection et de quantification méthodologique. La durée de prélèvement pour chaque série de filtre a été d'environ 3 à 4 semaines, correspondant à un volume d'air prélevé compris entre 184 et 264 m³ par filtre, un peu supérieur à un échantillon hebdomadaire collecté par les AASQA (168 m³). Les teneurs

en As, Cd, Ni et Pb sont basses et représentatives de celles mesurées sur un site urbain de fond.

Pour chaque prélèvement séquentiel, les filtres sont répartis en trois groupes issus respectivement des voies 1A à 1D, 2A à 2D et 3A à 3D. Trois filtres de chaque série (1 pour chaque groupe) ont été analysés à Mines Douai de manière à vérifier préalablement l'homogénéité des filtres issus de groupes de prélèvement différents. Les neuf filtres restants de chaque série ont été répartis de façon aléatoire entre les neuf laboratoires participants. Les participants à l'opération ont donc reçu pour chaque prélèvement, un filtre issu d'une voie différente, ceci afin de pallier un éventuel dysfonctionnement d'une des voies du préleveur.

Les trois filtres analysés à Mines Douai ont été mis en solution par minéralisation micro-onde en milieu fermé selon la norme EN 14902. Les résultats obtenus sont exprimés dans les tableaux 2 à 5. Chaque tableau présente les concentrations en un élément. Chaque ligne correspond à un prélèvement. Les résultats sont exprimés après soustraction des concentrations moyennes obtenues lors de l'analyse des 10 filtres vierges. Les trois premières colonnes présentent les résultats d'analyses en ng/filtre. Les colonnes suivantes montrent la moyenne, le coefficient de variation et la répétabilité. La répétabilité a été calculée en utilisant l'écart-type des concentrations élargies à l'aide du coefficient de Student bilatéral ($t = 4,3$) avec un risque $\alpha = 5\%$.

Tableau 2 : Homogénéité des échantillons de l'exercice de comparaison – As

	Concentration ambiante	1	2	3	Moyenne	Coefficient de variation	Repetabilité
	ng/m3	ng/filtre	ng/filtre	ng/filtre	ng/filtre	(%)	(ng/filtre)
Prélèv. 1	0,48	94	95	96	95	1%	4
Prélèv. 2	0,27	50	48	50	49	3%	6
Prélèv. 3	0,35	72	71	68	70	3%	10
Prélèv. 4	0,31	78	85	80	81	4%	14

Tableau 3 : Homogénéité des échantillons de l'exercice de comparaison – Cd

	Concentration ambiante	1	2	3	Moyenne	Coefficient de variation	Repetabilité
	ng/m3	ng/filtre	ng/filtre	ng/filtre	ng/filtre	(%)	(ng/filtre)
Prélèv. 1	0,20	37	40	40	39	4%	6
Prélèv. 2	0,09	17	17	16	17	3%	2
Prélèv. 3	0,53	118	98	102	106	10%	46
Prélèv. 4	0,14	37	40	38	38	5%	8

Tableau 4 : Homogénéité des échantillons de l'exercice de comparaison – Ni

	Concentration ambiante	1	2	3	Moyenne	Coefficient de variation	Repetabilité
	ng/m3	ng/filtre	ng/filtre	ng/filtre	ng/filtre	(%)	(ng/filtre)
Prélèv. 1	2,05	408	410	407	408	0,4%	7
Prélèv. 2	1,23	230	226	223	226	2%	15
Prélèv. 3	1,08	219	223	202	214	5%	49
Prélèv. 4	1,14	290	313	296	300	4%	51

Tableau 5 : Homogénéité des échantillons de l'exercice de comparaison – Pb

	Concentration ambiante ng/m3	1 ng/filtre	2 ng/filtre	3 ng/filtre	Moyenne ng/filtre	Coefficient de variation (%)	Repetabilité (ng/filtre)
Prélèv. 1	7,42	1432	1477	1518	1476	3%	183
Prélèv. 2	4,54	909	795	799	835	8%	279
Prélèv. 3	6,75	1422	1319	1298	1346	5%	286
Prélèv. 4	4,17	1063	1144	1096	1101	4%	176

Les résultats obtenus en termes d'homogénéité sont satisfaisants :

- les écarts de concentrations entre les différents groupes sont faibles,
- le coefficient de variation moyen obtenu pour chaque élément (globalement <8%) est similaire à celui observé lors des tests effectués les années précédentes sauf pour le Cd (10%) qui présentent un coefficient supérieur pour le prélèvement 3.

Il faudra donc tenir compte de cette plus grande variabilité pour cet élément dans cet échantillon lors de l'analyse des résultats des laboratoires participants.

2.5 Filtres pour la solution étalon de l'exercice de comparaison

Afin de simuler une analyse réelle, cette solution a résulté de la minéralisation, par micro-ondes en système clos, des poussières issues de filtres impactés (atmosphère urbaine de Douai). Deux prélèvements successifs de 12 filtres en fibre de quartz (QAT-UP) à l'aide d'un Partisol 2300 ont été effectués. Les 24 filtres ont été envoyés au LNE pour minéralisation puis analyse. Les analyses ont été réalisées par dilution isotopique (Pb, Ni, Cd) ou par ajouts dosés (As) à l'aide d'un ICP-MS.

Le LNE a légèrement dopé la solution finale afin de respecter des valeurs préalablement fixées pour ces quatre métaux. Deux litres de solution acidifiée à 7% en acide nitrique ont ainsi été préparés puis répartis dans des flacons Nalgène en polypropylène de 50 mL afin d'être transmis aux laboratoires.

2.6 Préparation de la solution synthétique de l'exercice de comparaison

De l'eau ultra pure 18 MΩ.cm acidifiée à l'acide nitrique à 2 % a été dopée par des ajouts de solutions résultantes de la dissolution de métaux de haute pureté. Deux litres de solution ont ainsi été préparés puis répartis dans des flacons Nalgène en polypropylène de 50 mL afin d'être transmis aux laboratoires participants.

2.7 Matériau de référence certifié déposé sur filtre en quartz pour l'exercice de comparaison

Le LNE produit des matériaux de référence certifiés en As, Cd, Ni, Pb à partir de particules déposé sur des filtres en quartz.

Chaque laboratoire a reçu un de ces filtres en quartz sans qu'il soit accompagné de son certificat pour les quatre métaux réglementés présents dans les particules du MRC afin d'effectuer une analyse « en aveugle ».

3 LABORATOIRES PARTICIPANTS

Dix laboratoires (y compris Mines Douai) ont participé à l'exercice de comparaison 2015. Ce chapitre donne un bref aperçu des techniques et méthodes qu'ils mettent en oeuvre et des performances analytiques affichées en termes de limites de détection. La limite de détection analytique (L_{Da}) est définie comme trois fois l'écart type de l'analyse moyenne de dix solutions composées de la matrice des échantillons lors de la session analytique.

La limite de quantification méthodologique (L_{Qm}) est définie comme neuf fois l'écart type de l'analyse moyenne de dix minéralisations de filtres vierges en quartz issues du même lot que les échantillons.

3.1 IANESCO Chimie

Associé aux AASQA : Air Pays de la Loire, Atmo Nord Pas de Calais, Atmo Poitou-Charentes, Scal-Air, AirAq, AirCom.

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

Mélange acide : acide nitrique, eau oxygénée, eau ultrapure (5 : 1 : 3) + centrifugation

Technique d'analyse : ICP-MS

	As	Cd	Ni	Pb
L_{Qm} (ng/filtre)	0,7	0,3	17	5,7
L_{Da} (ng/L)	4,4	0,9	3,2	1,7

3.2 Laboratoire Départemental 31 Eau-Vétérinaire-Air

Associé aux AASQA : ORAMIP

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

Mélange acide : acide nitrique, eau oxygénée (8 : 2)

Technique d'analyse : ICP-MS

	As	Cd	Ni	Pb
L_{Qm} (ng/filtre)	7,4	2,7	413	15
L_{Da} (ng/L)	7,4	90	157	14

3.3 Carso LSEHL

Associé aux AASQA : Atmo Rhône Alpes

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

Mélange acide : acide nitrique, eau oxygénée

Technique d'analyse : ICP-MS

	As	Cd	Ni	Pb
L_{Qm} (ng/filtre)	0,5	3,9	93	59
L_{Da} (ng/L)	1,0	3,8	4,6	9,6

3.4 TERA Environnement

Associé aux AASQA : AIR PACA

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

Mélange acide : acide nitrique, eau oxygénée

Technique d'analyse : ICP-MS (DRC en NH₃ pour Cd)

	As	Cd	Ni	Pb
LQm (ng/filtre)	0,5	0,3	90	2,8
LDa (ng/L)	3,3	1,2	1,5	1,9

3.5 LUBW (ex UMEG)

Associé aux AASQA : Bundesland Baden-Wurttemberg, ASPA

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

Mélange acide : Acide nitrique, acide fluorhydrique, eau oxygénée (8 : 2 : 2)

Technique d'analyse : ICP-MS, avec standard interne Rh, Lu

	As	Cd	Ni	Pb
LQm (ng/filtre)	2	10,8	196	36
LDa (ng/L)	33	14	1033	272

3.6 Laboratoire INERIS

Associé aux AASQA : Programme LCSQA-CARA

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

Mélange acide : acide nitrique, eau oxygénée (8 : 2)

Technique d'analyse : ICP-MS (cellule de collision He pour As et Ni)

	As	Cd	Ni	Pb
LQm (ng/filtre)	24	0,6	122	33
LDa (ng/L)	87	6,3	20	8

3.7 Laboratoire de Rouen

Associé aux AASQA : Air Normand

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé (100°C, 2 h).

Mélange acide de la mise en solution : acide nitrique, eau oxygénée,

Technique d'analyse : ICP-MS avec cellule de collision (He/H₂)

	As	Cd	Ni	Pb
LQm (ng/filtre)	16	1,5	45	7
LDa (ng/L)	438	15	430	45

3.8 Laboratoires des Pyrénées et des Landes

Associé aux AASQA : AIRAQ

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

Mélange acide : Acide nitrique, eau oxygénée

Technique d'analyse : ICP-MS avec cellule de réaction (H₂) et équation de correction

	As	Cd	Ni	Pb
LQm (ng/filtre)	2,8	1,6	85	58
LDa (ng/L)	7,8	4,3	414	45

3.9 MicroPolluants Technologie

Associé aux AASQA : Atmo Auvergne, Air Languedoc Roussillon, Air Lorraine, Atmo Franche Comte, Oramip, Atmo Champagne Ardenne, Lig'air, Limair, Atmosf'air Bourgogne, Air Breizh, Airparif, Gwad'air, Atmo PACA, Airfobep, Scal-air et Madinair.

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

Mélange acide : Acide nitrique

Technique d'analyse ICP-MS avec cellule de collision He pour As et Ni

	As	Cd	Ni	Pb
LQm (ng/filtre)	6,2	0,9	30	1,8
LDa (ng/L)	70	18	347	36

3.10 Mines Douai

Associé aux AASQA : programme LCSQA-CARA

Type de chauffage : Micro-ondes, milieu fermé

Mélange acide : Acide nitrique, eau oxygénée (8 : 2)

Technique d'analyse : ICP-MS avec cellule de réaction (H₂) pour tous les éléments

	As	Cd	Ni	Pb
LQm (ng/filtre)	0,9	0,4	79	2,4
LDa (ng/L)	0,6	1,1	2,9	0,9

Dans la suite de ce rapport, les résultats sont présentés de façon anonyme par un code (Lx) qui a été attribué de façon aléatoire à chaque laboratoire. Par série, un des trois filtres analysés par Mines Douai a été choisi de manière aléatoire et est inclus dans l'exploitation au même titre que les résultats des autres participants.

4 RESULTATS DE LA COMPARAISON INTER-LABORATOIRE

4.1 Présentation des résultats sur filtres

4.1.1 Analyse des filtres vierges

Le tableau 6 suivant présente les concentrations moyennes en métaux mesurées par chaque laboratoire dans les dix filtres vierges en quartz fournis par Mines Douai.

Tableau 6 : Concentrations moyennes en métaux dans les 10 filtres vierges (ng/filtre)

	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
As	9,9	1,9	-0,8	2,3	1,1	0,0	3,0	-0,1	-0,1	0,3
Cd	0,1	0,2	0,8	1,1	0,03	0,8	15,5	-0,6	0,1	0,002
Ni	19,0	9,5	141,6	29,1	12,1	44,4	35,8	21,3	13,8	14,9
Pb	3,0	0,3	4,1	39,5	4,0	10,6	26,7	0,8	1,5	0,9

Les chiffres en rouge représentent des valeurs supérieures à la LDm du laboratoire considéré

Pour la préparation de cet exercice, des filtres Pall QAT-UP provenant d'un lot identique, considéré homogène, ont été utilisés. L'hétérogénéité observée résulte donc principalement de paramètres associés à la minéralisation et à l'analyse des filtres mises en place dans chaque laboratoire.

Sept laboratoires obtiennent des valeurs moyennes de blancs inférieures à leurs LDm pour le Cd, six pour le Pb et cinq laboratoires pour l'As et le Ni. Cela peut refléter les difficultés rencontrées par quelques laboratoires pour certains éléments lorsque les LDm sont élevées. Toutefois, les valeurs de blancs sont pour la plupart, largement inférieures aux teneurs en éléments contenues dans les filtres impactés de PM₁₀. Seul le laboratoire L3 obtient une valeur de blanc en Ni pouvant poser problèmes au regard des concentrations à mesurer dans les échantillons. De plus, elle est proche à la LQm exigée (voir tableau 7). La forte valeur en Cd pour le laboratoire L7 semble a priori, due à la méthode de minéralisation utilisant le mélange HNO₃/HF. La présence d'acide fluorhydrique peut induire une plus grande variabilité et de plus fortes teneurs en éléments métalliques du fait de la minéralisation totale de la matrice en quartz, voire des interférences lors de l'analyse par ICP-MS.

Les différences de concentrations métalliques mesurées dans les filtres vierges nous conduiront par la suite à considérer les résultats sur les échantillons de poussières en utilisant les concentrations corrigées après soustraction des teneurs moyennes des filtres vierges, uniquement si ces dernières sont quantifiables (donc supérieures à la LQm).

4.1.2 Comparaison des limites de détection et de quantification méthodologique

Les calculs de limites de détection basés sur la mesure répétée des dix filtres vierges en quartz peuvent être très variables en fonction des méthodes de minéralisation et d'analyse, de la qualité des réactifs utilisés, des conditions opératoires et de l'expérience de l'analyste. Elles sont généralement inférieures d'un facteur 10 ou plus, aux limites de détection préconisées par la norme EN 14902 (10% de la valeur cible ou limite). De ce fait, il était facilement envisageable d'obtenir de la part des principaux laboratoires prestataires, des

LDm et des LQm plus basses que celles requises par la norme. Il a ainsi été défini dans le cadre du GT national « Polluants de la 4^{ème} directive fille et plomb » d'exiger des LDm et LQm inférieures aux valeurs recommandées par la norme qui permettraient de limiter le nombre de valeurs mesurées non quantifiables comme cela est souvent le cas en zone rurale ou périurbaine pour les 4 métaux réglementés.

Tableau 7 : Limites de détection et de quantification méthodologiques exigibles issues du rapport LCSQA suite au GT« Polluants de la 4^{ème} directive fille et plomb »

	As	Cd	Ni	Pb
LD méthode (ng/m³)	0.06	0.05	0.40	0.30
LD méthode (ng/filtre)	10	8	65	50
LQuantification (ng/filtre)	30	25	200	150

Des explications plus détaillées à ce sujet sont disponibles dans le guide technique et méthodologique pour l'analyse des métaux dans l'air ambiant (LCSQA 2011).

Tableau 8 : Limites de quantification méthodologiques en 2015 (ng/filtre)

LQm ng/filtre	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	Mean	Std Dev
As	15,5	6,2	7,4	2,8	23,5	0,5	2,0	0,5	0,7	0,9	6,0	7,7
Cd	1,5	0,9	2,7	1,6	0,6	3,9	10,8	0,3	0,3	0,4	2,3	3,2
Ni	45,2	29,9	413,0	85,4	122,1	92,5	196,2	90,2	17,4	79,2	117,1	115,6
Pb	6,5	1,8	14,9	57,9	32,5	59,1	36,4	2,8	5,7	2,4	22,0	22,9

L'ensemble des laboratoires obtient des LQm inférieures à la valeur exigée par le guide technique LCSQA pour l'As, le Cd et le Pb. Seul le laboratoire L3 obtient une LQm en Ni supérieures aux valeurs exigées liées à des teneurs fortes et variables mesurées dans les filtres vierges (tableau 6). Ce résultat semble indiquer un problème de reproductibilité pour L3, due par exemple à une contamination accidentelle lors de la minéralisation ou de l'analyse de cet élément. Le laboratoire L7 obtient une LQm en Ni inférieure mais proche de la LQm exigée, liée à l'utilisation d'acide fluorhydrique (HF) durant la minéralisation.

4.1.3 Analyse des Matériaux de Référence Certifiés (MRC) : Taux de récupération

L'une des sources importantes d'incertitude de mesure est liée à la mise en solution des particules qui doit être quantitative et respecter des taux de récupération pour être validé (100±10% pour Cd et Pb et 100±15% pour As et Ni). Cependant, selon la méthode mise en œuvre (four micro-onde, plaques ou blocs chauffants, milieu ouvert ou fermé, ...) et le type de MRC utilisé, les résultats peuvent varier considérablement. Lors de cette comparaison inter-laboratoire, le NIST SRM 1648a (poussière urbaine), le NIES-8 (émission de véhicules), le BCR 38 (poussière de charbon), NIST SRM 2584 (poussière air intérieur) et l'ERM-CZ120 (IRMM : Particules assimilées à des PM₁₀) ont été minéralisés selon le protocole habituel de chaque laboratoire. Les quelques résultats situés légèrement en dehors des critères de qualité (en rouge) ne semblent pas clairement liés à un MRC spécifique mais sont

probablement associés à la procédure mise en œuvre lors de l'attaque (précision de la masse de MRC pesée, température, volume d'acide, durée de l'attaque, ...). A noter que si l'on prend en compte les écart-types des moyennes reportées par chaque laboratoire, les taux de récupération sont dans la gamme des valeurs acceptables.

Tableau 9 : Taux de récupération moyen obtenu pour les MRC (10 réplicas) analysés par chaque laboratoire (%)

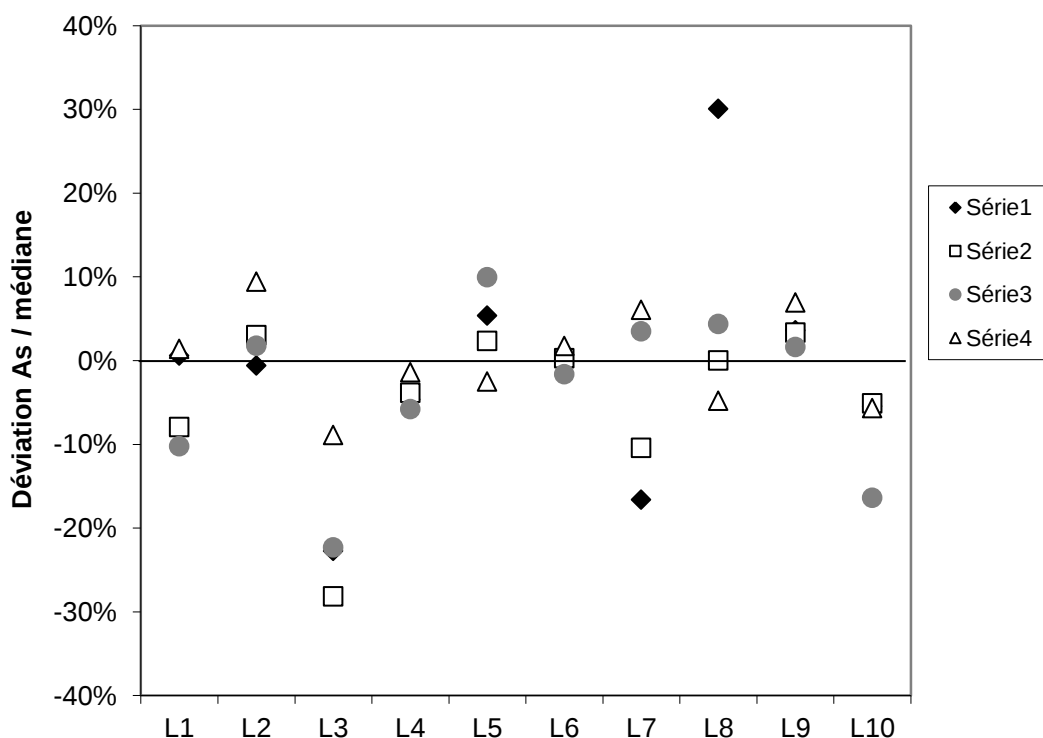
Taux %	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
MRC	NIST 1648a	NIES-8	NIES-8	CRM-2584	NIST 1648a	NIST 1648a	BCR 38	ERM-CZ120	NIST 1648a	NIST 1648a
As	94,0	121,7	90,6	96,7	96,2	92,9	101,5	100,2	105,1	104,9
Cd	97,5	108,7	105,2	103,8	84,3	94,0	102,1	97,9	104,9	98,7
Ni	100,2	99,8	98,0	96,1	78,3	93,7	93,2	102,3	98,2	105,0
Pb	97,5	109,5	97,6	99,6	97,6	96,3	97,0	105,5	100,7	96,0

4.1.4 Analyse des filtres chargés

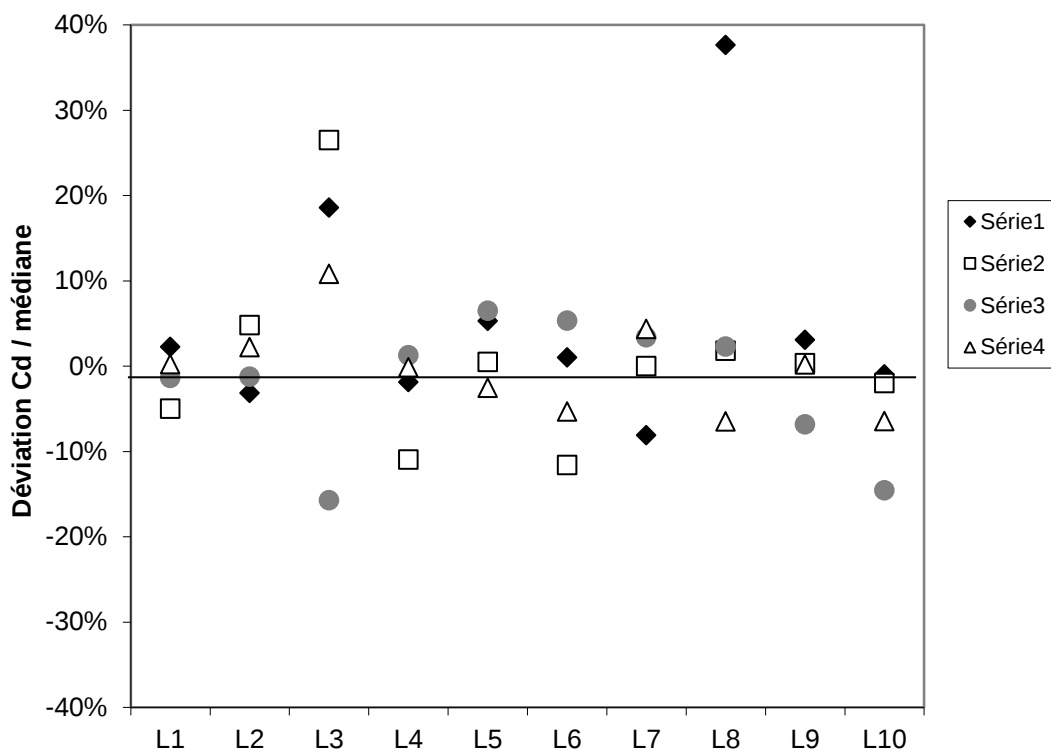
L'ensemble des résultats bruts détaillés est regroupé dans l'annexe 1.

4.1.5 Analyse sous forme de déviation par rapport à la médiane

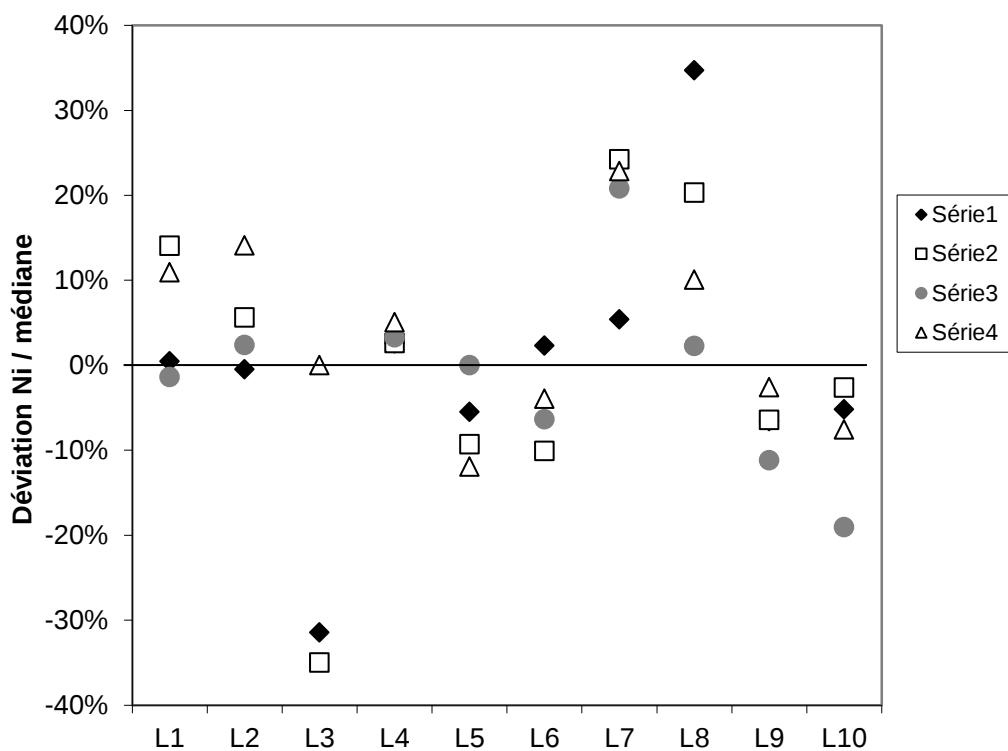
Les résultats sont présentés ici sous forme d'écart par rapport à la médiane de l'ensemble des valeurs de chaque laboratoire. Nous avons reporté pour chaque élément, le critère de qualité recommandé par la norme EN 14902 (40% pour As, Ni et Cd ; 25% pour Pb) afin de faire ressortir les éventuelles valeurs en dehors de l'incertitude tolérée (échelle maximum du graphe pour As, Cd et Ni et ligne en pointillés pour Pb).



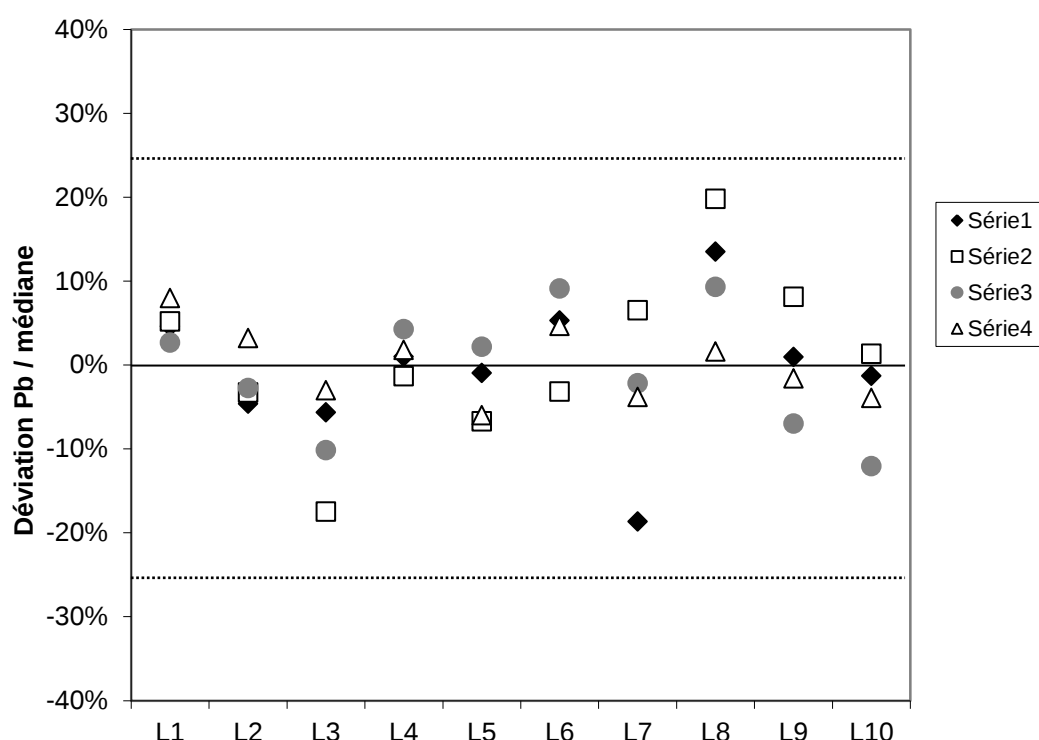
Graphique 2 : Déviation par rapport à la médiane des laboratoires – As



Graphique 3 : Déviation par rapport à la médiane des laboratoires – Cd



Graphique 4 : Déviation par rapport à la médiane des laboratoires – Ni



Graphique 5 : Déviation par rapport à la médiane des laboratoires – Pb

Concernant l'As et le Cd, l'ensemble des laboratoires présentent des résultats compris dans la gamme des critères de qualité (40 %) définis par rapport aux valeurs cibles de la 4^{ième} Directive fille. Pour le Pb, l'ensemble des laboratoires présentent des résultats compris dans la gamme des critères de qualité (25%).

Pour le Ni, le laboratoire L3 obtient une valeur en dehors des 40%. Ceci peut sans doute être attribué à des valeurs de blancs mal contrôlés et des LQm trop élevées.

A la suite de cette première approche, nous nous proposons de montrer les résultats en intégrant directement l'incertitude des mesures sous forme d'un Z-score, afin de pouvoir les comparer aux résultats des années précédentes.

4.1.6 Analyse sous forme de Z-score

Le principe de ce test est basé sur l'hypothèse que les résultats fournis par l'ensemble des laboratoires suivent une loi normale. Les résultats de chaque laboratoire sont transformés suivant la formule ci-dessous :

$$Z = \frac{X_{LAB} - X_{REF}}{S}$$

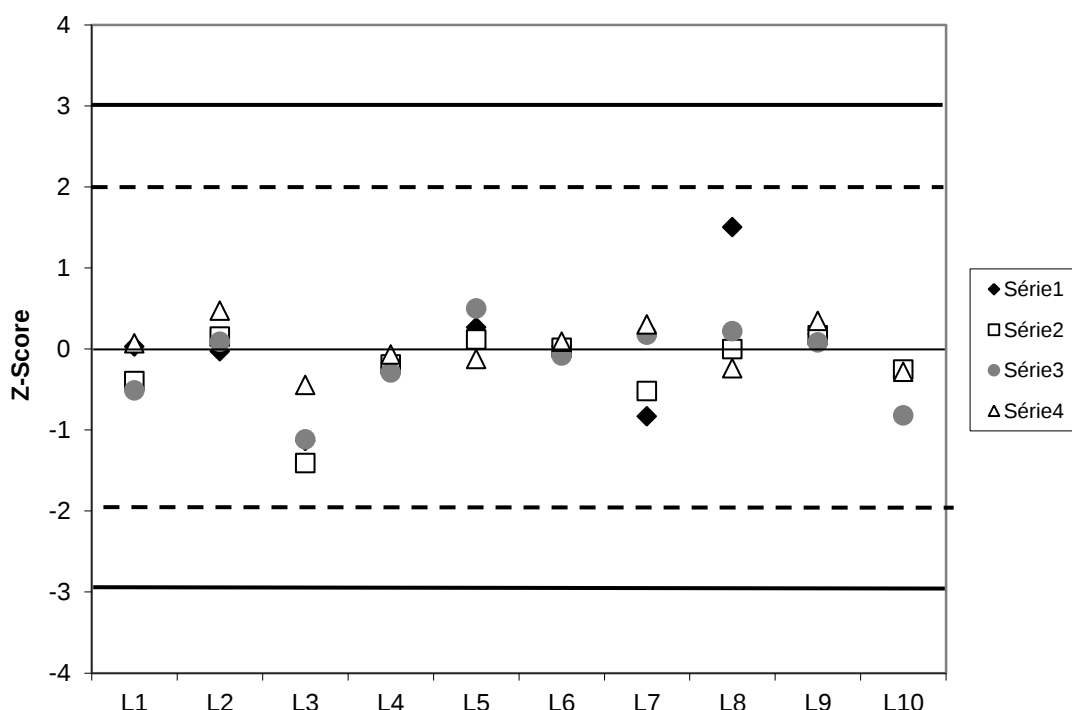
- où
- Z est le résultat transformé,
 - X_{LAB} est le résultat du laboratoire,
 - X_{REF} est la valeur de référence ou encore l'estimation de la valeur vraie,
 - S est l'unité d'écart qui est une estimation de l'écart-type associé à l'incertitude sur les mesures

Suivant la loi normale, 95% des Z-score doivent être compris entre -2 et 2 ; 99,7% entre -3 et 3. Les valeurs sortant de l'intervalle [-3, 3] sont considérées comme non satisfaisantes. Les valeurs comprises dans les intervalles [-3, -2] et [2, 3] sont jugées acceptables, mais sujettes à caution, notamment si un laboratoire possède plusieurs valeurs dans ces intervalles (maîtrise du procédé probablement non satisfaisante).

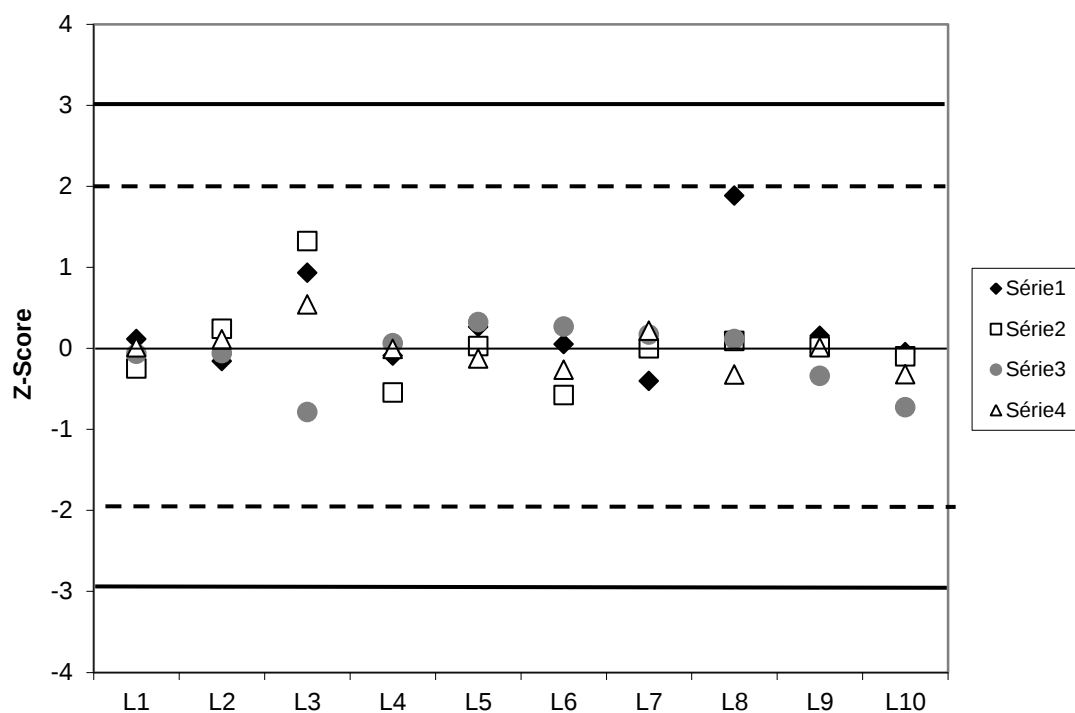
Pour exploiter les résultats de cet exercice, nous avons choisi d'estimer la valeur vraie (X_{REF}) à l'aide de la médiane des résultats de l'ensemble des laboratoires participants. L'unité d'écart (S) a été estimée sur la base des valeurs d'incertitude retenues par les directives européennes, à savoir 25 % pour Pb et 40 % pour As, Cd et Ni. Afin de ramener ces incertitudes à des valeurs d'écart-type, elles ont été divisées par le coefficient d'élargissement (t de Student à 95%) arrondi à 2.

Avant d'effectuer un calcul du Z-score, un test de Grubbs a été réalisé afin d'identifier d'éventuelles valeurs aberrantes par rapport à une distribution normale. Aucune valeur n'a du être éliminée du jeu de donnée pour le Pb mais une valeur extrême a été supprimée pour le Cd, As et Ni sur des échantillons du laboratoire L3. De même, une valeur extrême a été supprimé pour le Cd, As et Ni pour le laboratoire L8 afin de recalculer la médiane (valeur vrai).

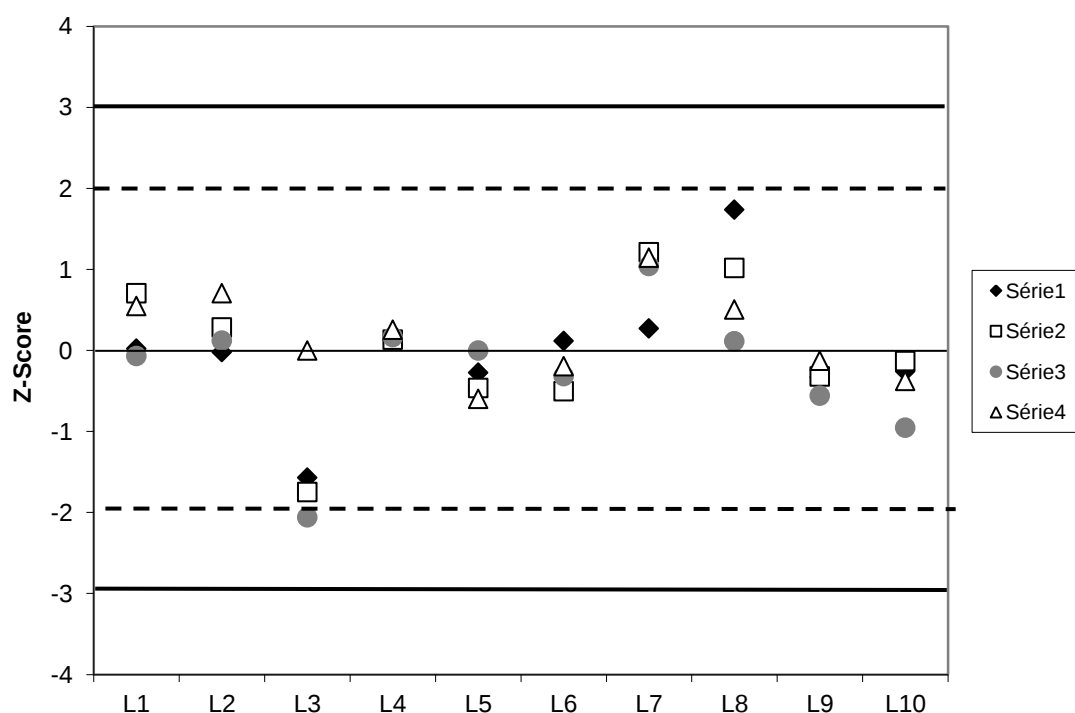
Les résultats bruts des laboratoires sont présentés en annexe 1. Les graphiques 6 à 9 présentent les Z-scores des différents laboratoires par élément.



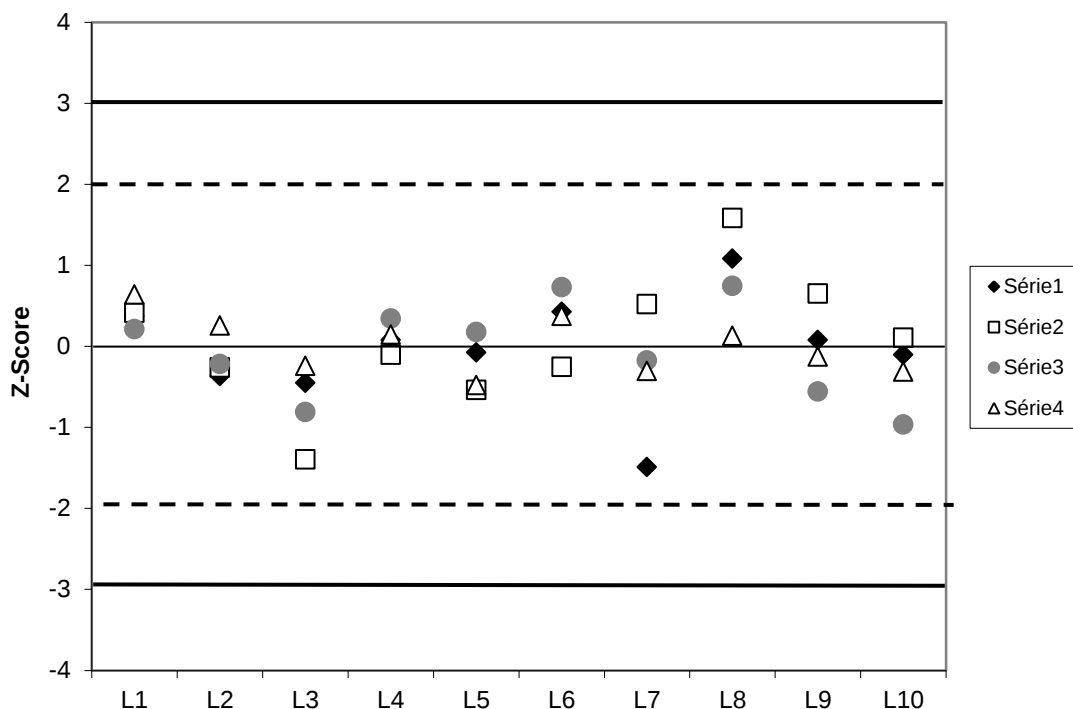
Graphique 6 : Z-scores des laboratoires – As



Graphique 7 : Z-scores des laboratoires – Cd



Graphique 8 : Z-scores des laboratoires – Ni



Graphique 9 : Z-scores des laboratoires – Pb

Nous commenterons ci-après les résultats obtenus pour chaque laboratoire.

Laboratoire L1 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre -2 et 2 pour l'As, Cd, Ni et Pb. Pour ces éléments, le processus est maîtrisé selon nos critères d'incertitude et de concentration.

Laboratoire L2 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre -2 et 2 pour l'As, Cd, Ni et Pb. Pour ces éléments, le processus est maîtrisé selon nos critères d'incertitude et de concentration.

Laboratoire L3 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre -2 et 2 pour l'As, Cd et Pb. Pour ces éléments, le processus est maîtrisé selon nos critères d'incertitude et de concentration. Concernant le Ni, une seule valeur se situe entre [-2,-3], ce qui reste acceptable mais peut être sujet à caution. Un travail sur la contamination et les limites de quantification pourrait résoudre ce problème.

Laboratoire L4 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre -2 et 2 pour l'As, Cd, Ni et Pb. Pour ces éléments, le processus est maîtrisé selon nos critères d'incertitude et de concentration.

Laboratoire L5 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre -2 et 2 pour l'As, Cd, Ni et Pb. Pour ces éléments, le processus est maîtrisé selon nos critères d'incertitude et de concentration.

Laboratoire 6 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre -2 et 2 pour l'As, Cd, Ni et Pb. Pour ces éléments, le processus est maîtrisé selon nos critères d'incertitude et de concentration.

Laboratoire 7 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre -2 et 2 pour l'As, Cd, Ni et Pb. Pour ces éléments, le processus est maîtrisé selon nos critères d'incertitude et de concentration.

Laboratoire 8 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre -2 et 2 pour les 4 éléments. Le processus est parfaitement maîtrisé pour nos critères d'incertitude et de concentration.

Laboratoire 9 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre -2 et 2 pour les 4 éléments. Le processus est parfaitement maîtrisé pour nos critères d'incertitude et de concentration.

Laboratoire 10 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre -2 et 2 pour les 4 éléments. Le processus est bien maîtrisé pour nos critères d'incertitude et de concentration.

Afin d'obtenir un point de vue différent et indépendant des contraintes réglementaires, nous avons réalisé un test Z-score sans prendre en compte les objectifs de qualité des directives. Pour ce faire, nous avons utilisé l'écart-type des concentrations moyennes évaluées à l'aide des résultats obtenus par l'ensemble des laboratoires comme unité d'écart. Les résultats de ce test sont présentés en annexe 2.

4.1.7 Estimation des incertitudes de mesures

Les incertitudes de mesure associées au prélèvement et à l'analyse des 4 métaux réglementés pour les 4 échantillons sur filtre ont été estimées selon la norme FD-X43-070 du 8 mai 2011 issue du groupe de travail LCSQA « incertitude ».

Bien que quelques laboratoires présentent des valeurs significativement plus élevées (L2, L3, L4, L5, L8) pour 1 ou plusieurs éléments, la plupart respectent globalement les objectifs de qualité (tableau 10) des directives européennes (25 % pour Pb et 40 % pour As, Cd et Ni) au niveau des valeurs cibles.

Tableau. 10: Moyenne des incertitudes de mesure pour les 10 laboratoires

Incertitude Moyenne 2015	Cd	As	Ni	Pb
Urel Directive (%)	40	40	40	25
Urel(Ca) (%)	30	32	44	26
Ecart type (%)	12	13	40	10

Une certaine variabilité entre les valeurs fournies par les laboratoires est à noter, notamment dans le cas du Ni, suggérant que certains laboratoires ont une meilleure maîtrise de leurs méthodes de minéralisations et d'analyses. Ces résultats montrent cependant la difficulté de répondre aux exigences de qualité de la directive en termes d'incertitudes

définies au niveau des valeurs cibles et limite mais le plus souvent appliquées à de très faibles niveaux de concentrations.

On observe relativement peu de différence d'incertitudes entre les 4 échantillons testés (tableau 11). Cela est sans doute dû à des concentrations en éléments assez similaires (facteur 2 à 6 maximum) entre les 4 échantillons analysés (voir 2.4) et à des mesures effectuées lors d'une même session analytique.

Tableau 11: Incertitude de mesure moyenne pour chacun des échantillons

	As (%)	Cd (%)	Ni (%)	Pb (%)
<i>Prél.1</i>	32	30	43	26
<i>Prél.2</i>	33	30	45	26
<i>Prél.3</i>	32	30	45	26
<i>Prél.4</i>	33	30	43	26

Si l'on regarde plus en détails la répartition de ces incertitudes, l'efficacité de minéralisation (taux de recouvrement) représente en moyenne la part la plus importante quelque soit l'élément considéré (de 42 à 56%). L'analyse proprement dite induit une incertitude entre 27 et 36% sur la concentration élémentaire alors que l'incertitude sur le débit de prélèvement d'air ne représente que 12 à 22%. L'incertitude liée à la contamination n'est pas significative, induisant une incertitude moyenne de 1% ou moins. Cette répartition reste toutefois très variable d'un laboratoire à l'autre, suggérant pour certains des difficultés dans l'estimation de leurs incertitudes.

4.1.8 Présentation des résultats pour la solution étalon et MRC du LNE

Dans le cadre des activités du LCSQA programmées en 2015, une nouvelle campagne inter-laboratoires CIL portant sur l'analyse des métaux réglementés associés aux PM₁₀ a été effectuée. Elle a pour objectifs de suivre dans le temps l'évolution des performances de ces laboratoires indépendants intervenant au plan national auprès des AASQA afin de maintenir un haut niveau de qualité des analyses des métaux réglementés dans les particules atmosphériques et de vérifier si les critères de qualité des directives 1999/30/EC et 2004/107/EC sont globalement respectés.

4.1.9 Principe des essais

Afin d'évaluer les incertitudes liées à la partie mesure proprement dite, le LNE a eu en charge de produire deux solutions certifiées en As, Cd, Ni et Pb, l'une résultante de la minéralisation de filtres impactés avec des teneurs correspondantes à ≈ 10 % des valeurs cibles de la directive et l'autre synthétique dopée en ces 4 éléments avec des teneurs environ 10 fois plus faibles que les valeurs de la solution de minéralisation.

En complément, un Matériau de Référence Certifié, sous la forme de particules déposées sur des filtres, a été fourni aux laboratoires participants à cette comparaison inter-laboratoires 2015. Ce MRC, produit par le LNE dans le cadre des activités du LCSQA est certifié pour

l'analyse des métaux réglementés (arsenic, cadmium, nickel, plomb) dans des particules PM₁₀ en suspension dans l'air. Il a été demandé aux laboratoires participants d'effectuer la minéralisation et l'analyse de ce MRC de la même manière que pour les filtres impactés fournis par Mines Douai (MD) faisant l'objet de cette comparaison 2015.

4.1.10 Détermination des valeurs de référence des solutions étalons

Solution synthétique : (Ech 4)

De l'eau ultra pure 18 MΩ.cm acidifiée par de l'acide nitrique à 2 % a été dopée par des ajouts de solutions résultantes de la dissolution de métaux de haute pureté.

Deux litres de solution ont ainsi été préparés, puis répartis dans des flacons en polypropylène Nalgène. Cette solution a été identifiée sous la référence Ech 4.

Solution de minéralisation : (Ech 5)

Pour simuler au mieux la matrice lors d'une analyse réelle, une solution a été préparée par minéralisation, par micro-ondes en système clos, des poussières contenues sur 24 filtres en quartz impactés (atmosphère urbaine). Une première analyse a conduit à doper légèrement la solution finale afin de respecter les valeurs cibles fixées par MD pour ces 4 métaux.

Deux litres de solution ont ainsi été préparés, puis répartis dans des flacons en polypropylène Nalgène. Cette solution a été identifiée sous la référence Ech 5.

Détermination des valeurs de référence certifiées

a) des solutions étalons

Les valeurs de référence ont été déterminées sur chaque lot de 2 litres. La dilution isotopique par ICP/MS a été mise en œuvre pour l'analyse du cadmium, nickel et plomb et la méthode des ajouts dosés pour celle de l'arsenic. Ces deux méthodes ont été décrites dans un précédent rapport d'activité LCSQA de 2005.

Pour chaque élément, 6 déterminations ont été effectuées. La moyenne de ces 6 déterminations est prise pour valeur de référence.

Pour chacune des méthodes employées, l'incertitude finale est établie en regard du guide NF ENV 13005 pour l'expression des incertitudes de mesure, GUM. Le facteur d'élargissement est pris égal à 2 (k = 2) (cf. tableau 12).

Tableau 12 : Valeurs de référence du LNE et incertitudes associées (k=2)

Elément	As	Cd	Ni	Pb
Solution synthétique (Ech 4) Valeur de référence en µg/l	0,196 ± 0,010	0,212 ± 0,003	2,215 ± 0,050	26,97 ± 0,65
Solution de minéralisation (Ech 5) Valeur de référence en µg/l	2,09 ± 0,21	1,540 ± 0,024	13,36 ± 0,17	128 ± 2

b) du MRC - LNE

Les valeurs certifiées ont été obtenues en mettant en œuvre la méthode primaire de dilution isotopique pour les éléments, Cd, Ni, Pb et par la méthode alternative des ajouts dosés pour l'As, après minéralisation des filtres comme préconisé par la norme EN 14902. La technique instrumentale mise en œuvre est la spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif, ICP/MS, à secteur magnétique et/ou quadripolaire.

Les valeurs certifiées des éléments, exprimées en masse déposée sur le filtre, sont traçables aux unités S.I. (cf. tableau 13).

Tableau 13 : Valeurs certifiées du MRC LNE

Élément réglementé	As	Cd	Ni	Pb
Valeurs certifiées (µg / filtre)	0,470 ± 0,040	2,95 ± 0,10	0,490 ± 0,080	38,48 ± 1,45

Les incertitudes associées sont des incertitudes types composées élargies (k=2). Elles tiennent compte des incertitudes de caractérisation, d'homogénéité et de stabilité.

4.1.11 Résultats de la comparaison interlaboratoires

4.1.11.1 Techniques instrumentales mises en œuvre par les laboratoires

Dix laboratoires ont participé à cette campagne. Ce sont les mêmes laboratoires prestataires des AASQA que ceux ayant participé à la CIL de 2013 organisé par MD. Tous ont utilisées la spectrométrie de masse (ICP/MS) en mode normal ou avec correction des interférences par l'intermédiaire d'une chambre de collision (He)/réaction (H₂ ou NH₃).

4.1.11.2 Détermination de la répétabilité des mesures (Référentiel 5725-2)

Les laboratoires ont tous effectué les analyses avec 3 répétitions. Les résultats communiqués représentent le détail des trois réplicas, leurs moyennes et écarts types. Contrairement aux années précédentes, la CIL 2015 va permettre d'apporter des informations sur la répétabilité des mesures intra laboratoires.

Les tests préliminaires de Cochran ont montré que le laboratoire L2 présente une variance trop élevée pour les mesures de l'arsenic dans l'Ech 4 ; néanmoins la statistique du test étant supérieure à sa valeur critique à 5 % de risque mais inférieure à celle correspondante à 1 % de risque, ce laboratoire sera maintenu. En revanche, le même test effectué sur l'Ech 5 montre que le laboratoire L5 présente une variance trop élevée pour le dosage de l'arsenic et du nickel avec une statistique de test supérieure aux valeurs critiques à 5 % et 1 %. Le même constat a été fait pour le laboratoire L4 pour le dosage du plomb dans l'Ech 5. Ces valeurs devraient donc ne pas être prises en compte pour le dépouillement statistique. Toutefois, les conditions de répétabilité suivies par chaque laboratoire n'étant pas connues, ces valeurs seront également maintenues compte tenu également du fait que le test de Grubbs ne fait ressortir aucune observation (moyenne de laboratoire) aberrante.

Pour chaque élément, les moyennes des répétabilités, **S_r**, et les limites de répétabilité définies par **r = 2,8 S_r**, des laboratoires retenus sont représentées dans les tableaux 14 et 15.

Solution synthétique (Ech 4)

Tableau 14 : Répétabilité des laboratoires sur la solution synthétique (Ech 4)

Elément	Nb. Labos retenus	Moyenne générale m (µg / l)	Moyenne des écarts-type de répétabilité S _r (µg / l)	r (µg / l)	r/m (%)
As	10	0,17	0,01	0,03	18
Cd	10	0,209	0,006	0,017	8
Ni	10	2,14	0,04	0,11	5
Pb	10	26,51	0,19	0,53	2

Solution de minéralisation, (Ech 5)

Tableau 15 : Répétabilité des laboratoires sur la solution de minéralisation (Ech 5)

Elément	Nb. Labos retenus	Moyenne générale m (µg / l)	Moyenne des écarts-type de répétabilité S _r (µg / l)	r (µg / l)	r/m (%)
As	10	1,872	0,040	0,112	6
Cd	10	1,437	0,021	0,059	4
Ni	10	13,24	0,27	0,76	6
Pb	10	124	1	3	2

Hormis pour les valeurs basses de l'arsenic dans l'Ech 4, la répétabilité moyenne des laboratoires se situe entre 2 % et 8 % pour la détermination des éléments dans les solutions synthétique et de minéralisation

4.1.11.3 Détermination de la reproductibilité des mesures (référentiel 5725-2)

La variance de reproductibilité se détermine par la somme de la variance de répétabilité et de la variance inter laboratoires :

$$S_R^2 = S_r^2 + S_L^2$$

S_r est déterminé par la moyenne des écarts types des laboratoires (cf tableaux 16 et 17) et S_L par la formule

$$S_L = \sqrt{\frac{1}{p-1} \sum_p (\bar{y}_i - m)^2}$$

m est la moyenne des moyennes de tous les laboratoires.

p est le nombre de laboratoires retenus après les tests de Grubbs.

Le laboratoire, L5, présente une valeur jugée suspecte (Grubbs à 5 % de risque) pour sa valeur en arsenic dans l'Ech 4. Cependant la statistique du test étant inférieure à celle correspondante à 1 % de risque, cette valeur sera toutefois conservée.

La limite de reproductibilité, R, représente la valeur au-dessous de laquelle est située, avec une probabilité de 95 %, la valeur absolue de la différence de deux résultats d'essais obtenus dans des conditions de reproductibilité : $R = 2,8 \times S_R$

Solution synthétique (Ech 4)

Tableau 16 : Reproductibilité des laboratoires pour la solution synthétique (Ech 4)

Elément	Nb. labos	Moyenne générale m (µg / l)	Ecart-type de reproductibilité S_R (µg / l)	R (µg / l)	Lim – R (µg / l)	Lim + R (µg / l)	Nb moyennes en dehors
As	10	0,170	0,046	0,13	0,040	0,30	0
Cd	10	0,209	0,014	0,039	0,17	0,25	0
Ni	10	2,14	0,10	0,28	1,86	2,42	0
Pb	10	26,51	0,95	2,7	23,8	29,2	0

Solution de minéralisation (Ech 5)

Tableau 17 : Reproductibilité des laboratoires pour la solution de minéralisation (Ech 5)

Elément	Nb. labos	Moyenne générale m (µg / l)	Ecart-type de reproductibilité S_R (µg / l)	R (µg / l)	Lim – R (µg / l)	Lim + R (µg / l)	Nb moyennes en dehors
As	10	1,87	0,18	0,50	1,37	2,37	0
Cd	10	1,44	0,10	0,28	1,15	1,71	0
Ni	10	13,24	0,63	1,76	11,48	15,00	0
Pb	10	124	4	11	114	136	0

Les valeurs moyennes pour les quatre éléments analysés fournies par les laboratoires se trouvent toutes comprises dans les limites inférieures et supérieures de reproductibilité, $\text{Lim} \pm R$, aussi bien pour la solution synthétique que pour la solution de minéralisation.

La reproductibilité inter laboratoires S_R obtenue sur les deux solutions Ech 4 et Ech 5 se situe entre 3 % et 10 % pour l'ensemble des éléments. Seule la reproductibilité (S_R/m) du dosage de l'arsenic au niveau bas, Ech 4, est plus élevée, 30 %.

Cette CIL met en évidence une réelle amélioration de la qualité des résultats fournis par l'ensemble des laboratoires par rapport à ceux de la CIL de 2013 notamment pour les niveaux bas de la solution synthétique Ech 4 (facteur de 2 à 3 pour les S_R).

4.1.11.4 Comparaison aux valeurs de référence LNE

Solutions étalons

Les valeurs des moyennes et les incertitudes-types de l'ensemble des laboratoires sont comparées aux valeurs de référence du LNE. Des écarts normalisés sont calculés pour les

dosages des 4 éléments dans la solution synthétique (Ech 4) et la solution de minéralisation (Ech 5) (cf. tableaux 18 et 19).

L'écart normalisé se détermine par l'équation suivante :

$$E_N = \frac{X_{lab} - X_{ref}}{\sqrt{u_{lab}^2 + u_{ref}^2}} \leq 2$$

L'écart normalisé doit être ≤ 2 pour que les deux moyennes ne soit pas significativement différentes.

Les laboratoires n'ayant toujours pas fourni les incertitudes associées aux résultats des mesures sur les quatre polluants réglementés conformément au guide qui leur a été fourni (*Guide incertitudes_Partie 8_ 022010*), les incertitudes-types des laboratoires, u_{lab} , sont déterminées à l'aide de la norme ISO 5725 - partie 6 (comparaison de méthode alternative à des valeurs certifiées). Elle est déterminée par l'écart-type sur la moyenne et exprimée par la formule suivante :

$$u_{lab} = \sqrt{\frac{S_R^2}{p}} \quad \text{avec } p = \text{nombre de laboratoires participants.}$$

Tableau 18 : Valeurs des écarts normalisés pour la solution synthétique (Ech 4)

Elément	As (µg/l)		Cd (µg/l)		Ni (µg/l)		Pb (µg/l)	
<u>Ech 4</u>	Lab	Réf.LNE	Lab	Réf.LNE	Lab	Réf.LNE	Lab	Réf.LNE
Moyenne	0,165	0,196	0,209	0,212	2,137	2,215	26,51	26,97
Incertitude-type	0,014	0,005	0,004	0,002	0,028	0,025	0,29	0,32
Ecart normalisé	$E_N = 2,1$		$E_N = 0,6$		$E_N = 2$		$E_N = 1$	

Tableau 19 : Valeurs des écarts normalisés pour la solution de minéralisation (Ech 5)

Elément	As (µg/l)		Cd (µg/l)		Ni (µg/l)		Pb (µg/l)	
<u>Ech 4</u>	Lab	Réf.LNE	Lab	Réf.LNE	<u>Ech 4</u>	Lab	Réf.LNE	Lab
Moyenne	1,872	2,09	1,437	1,540	13,24	13,36	124	128
Incertitude-type	0,055	0,10	0,032	0,012	0,18	0,09	1	1
Ecart normalisé	$E_N = 1.9$		$E_N = 3$		$E_N = 0.6$		$E_N = 2$	

Mis à part pour l'analyse du cadmium dans la solution de minéralisation, il n'y a pas de différence significative entre les valeurs de référence fournies par le LNE et les moyennes des laboratoires. Néanmoins les écarts normalisés sont pour la plupart proches de la valeur critique. Les incertitudes types des laboratoires, u_{lab} , calculées à l'aide de la norme ISO 5725-6 sont certainement sous-estimées par rapport à celles qu'auraient du fournir les laboratoires à l'aide du guide prévu à cet effet.

Les écarts relatifs entre les valeurs de référence du LNE et les valeurs des laboratoires $\Delta r = (X_{lab} - X_{ref}) / X_{ref}$ sont indiquées dans le tableau 20.

Tableau 20 : Ecart relatifs des valeurs des laboratoires par rapport aux valeurs de référence

Laboratoire	As		Cd		Ni		Pb	
	Ech 4	Ech 5	Ech 4	Ech 5	Ech 4	Ech 5	Ech 4	Ech 5
L1	-6%	-20%	-27%	-27%	-1%	-4%	-1%	-1%
L2	3%	-6%	-33%	-6%	-6%	-2%	-4%	-7%
L3	-9%	-4%	-18%	-17%	-8%	-4%	-7%	-4%
L4	-10%	-7%	-4%	-9%	-3%	2%	-7%	-4%
L5	-5%	-15%	-68%	-20%	-11%	-7%	-1%	-4%
L6	4%	-4%	-8%	-4%	-4%	5%	2%	2%
L7	-1%	-9%	-9%	-12%	3%	3%	1%	-3%
L8	7%	-2%	9%	-3%	-2%	5%	2%	2%
L9	-1%	2%	-2%	-3%	0%	-4%	1%	-4%
L10	6%	-2%	3%	-3%	-3%	-3%	-2%	-3%

Les moyennes des valeurs absolues des écarts relatifs, $|\Delta_{rm}|$, sont représentées dans le tableau 21 et comparées aux résultats des laboratoires durant la CIL de 2013.

Tableau 21 : Comparaison des résultats obtenus pour les CIL de 2013 et 2015

	As		Cd		Ni		Pb	
	Ech 4	Ech 5	Ech 4	Ech 5	Ech 4	Ech 5	Ech 4	Ech 5
$ \Delta_{rm} $ (CIL 2013)	17 %	15 %	17 %	10 %	8 %	4 %	5 %	6 %
$ \Delta_{rm} $ (CIL 2015)	5 %	7 %	18 %	10 %	4 %	4 %	3 %	3 %

Les résultats obtenus sur le dosage de l'arsenic sont en nette amélioration par rapport à ceux de la CIL de 2013. Pour le dosage du cadmium certains laboratoires (L1, L2, L5) présentent encore des écarts importants (en rouge) par rapport aux valeurs de référence du LNE.

MRC LNE

Tous les laboratoires ont participé à l'analyse de ce MRC. Pour chaque élément réglementé, les laboratoires ont fourni les résultats des mesures des trois répétitions effectuées. Les variances de répétabilité intra-laboratoires ont pu être comparées.

Les tests préliminaires de Cochran et Grubbs n'ont pas mis en évidence de variance intra laboratoire trop élevée ni de valeur aberrante parmi l'ensemble des résultats fournis par les laboratoires.

- **Comparaison aux valeurs certifiées du MRC LNE**

Les écarts relatifs entre les valeurs certifiées du MRC LNE et les valeurs des laboratoires

$\Delta r = (X_{\text{lab}} - X_{\text{MRC}}) / X_{\text{MRC}}$ sont indiquées dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Ecart relatifs des valeurs des laboratoires par rapport aux valeurs certifiées du MRC LNE

Laboratoire	As	Cd	Ni	Pb
L1	-4%	-3%	-18 %	3 %
L2	-6 %	-7 %	-2 %	-4 %
L3	-27 %	-1 %	2 %	-10 %
L4	-3 %	-13 %	-30 %	-13 %
L5	3 %	-7 %	-29 %	-1 %
L6	-6 %	0.1 %	-16 %	5 %
L7	-2 %	1 %	42 %	-2 %
L8	3 %	12 %	34 %	11 %
L9	-0.4 %	-8 %	10 %	-12 %
L10	-0.4 %	-0.3 %	-1 %	-4 %

Au regard des écarts relatifs calculés pour les éléments As, Cd et Pb, la minéralisation des particules sur le filtre semble être bien maîtrisée par la plupart des laboratoires. Pour le Ni des écarts importants par rapport aux valeurs certifiées sont observés pour 6 laboratoires sur 10 (L1, L4, L5, L6, L7, L8). Ceci est probablement dû à une mauvaise correction de l'interférence de l'oxyde de calcium, CaO, sur les isotopes du nickel lors de l'analyse par ICP/MS.

Comme pour les solutions étalons, les moyennes des valeurs absolues des écarts relatifs, $|\Delta_{\text{rm}}|$, sont représentées dans le tableau 23 et comparées aux résultats des laboratoires durant la CIL de 2013.

Tableau 23 : Comparaison des résultats obtenus pour les CIL de 2013 et 2015

	As	Cd	Ni	Pb
$ \Delta_{\text{rm}} $ (CIL 2013)	10 %	7 %	25 %	8 %
$ \Delta_{\text{rm}} $ (CIL 2015)	5 %	5 %	18 %	6 %

Ces résultats sur le MRC confirment la nette amélioration par rapport à la CIL de 2013 observée précédemment sur les solutions étalons et notamment pour le dosage de l'As.

4.1.11.5 Conclusions sur les solutions et matériaux de référence

Comme pour les exercices précédents, la comparaison inter-laboratoires de 2015 a porté sur l'analyse des quatre métaux réglementés, As – Cd – Ni – Pb, dans une solution résultante de la minéralisation de filtres impactés, Ech 5, et dans une solution étalon synthétique, Ech 4, dont les teneurs des quatre métaux étaient 10 fois plus faibles que la précédente. Les laboratoires participants sont les mêmes que ceux de la CIL de 2013.

L'exploitation des résultats conduit à une reproductibilité inter-laboratoires de 3 % à 10 % pour l'ensemble des éléments et pour les deux types de solutions étalons préparées par le LNE.

La comparaison des valeurs consensuelles des laboratoires à celles fournies par le LNE en tant que valeurs de référence fait apparaître, qu'exceptée pour l'analyse du Cd dans la solution de minéralisation Ech 5, il n'y a pas de différence significative. On peut donc conclure à l'absence de biais. Une amélioration dans la qualité des résultats par rapport à la CIL précédente de 2013 est constatée notamment pour le dosage de l'As.

L'analyse des quatre métaux réglementés sur un Matériau de Référence Certifié sous la forme de particules déposées sur un filtre en quartz par le LNE, fait apparaître que globalement, la minéralisation des particules est bien maîtrisée par l'ensemble des laboratoires. Néanmoins des écarts importants sont constatés pour l'analyse du Ni sur ce MRC. Le cas particulier de cet élément est probablement en relation avec la correction de l'interférence, par spectrométrie de masse (ICP/MS), de l'oxyde de calcium, CaO, sur les isotopes du Ni. Cette correction mathématique, préconisée dans la norme En 14902, semble encore mal maîtrisée par une grande partie des laboratoires.

Même si une amélioration dans les performances des laboratoires est globalement constatée par rapport à la CIL de 2013, des écarts importants sont encore constatés sur l'analyse du Cd dans les solutions étalons et celle du Ni sur le MRC simulant des filtres impactés par des poussières atmosphériques. On peut de nouveau regretter l'absence de calculs d'incertitudes associées aux mesures effectuées par les laboratoires.

4.2 Présentation des résultats pour les métaux non réglementés

En vue d'une éventuelle extension du nombre d'éléments réglementés et afin de répondre à la demande des AASQA et du ministère concernant le suivi de métaux non réglementés mais d'intérêt environnemental et sanitaire, d'autres métaux ont été proposés à l'analyse par les laboratoires. Il s'agit du Mn, V, Cu, Zn et Co dont l'analyse était optionnelle et pour lesquels, 8 laboratoires ont fourni des résultats.

4.2.1 Analyse des filtres vierges et limites de quantification

Le tableau suivant fournit les concentrations moyennes en métaux non réglementés mesurées par les laboratoires ayant effectué ces analyses dans les dix filtres vierges en quartz (Pall QAT-UP) envoyés par Mines Douai.

Tableau 24 : Concentrations moyennes en métaux dans les 10 filtres vierges (ng/filtre)

BLANCS	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	Mean	Std Dev
Mn	9,5	13		23	14	0,0	98		15	8,0	23	31
V	0,1	-0,7		2,4	1,2	0,9	5,4		-2,8	5,1	1	3
Cu	19	2,9		515	20	16	126		7,9	4,5	89	177
Zn	41	357		486	298	701	425		70	14	299	244
Co	0,5	-0,1		2,0	0,5	3,4	1,1		0,1	0,5	1	1

Huit laboratoires rapportent des valeurs moyennes de blancs. On note une certaine homogénéité entre les résultats sauf dans le cas des laboratoires L2, L4 et L7 qui présentent des concentrations supérieures à la moyenne en Mn, Cu ou Zn. A noter la forte contamination en Zn obtenue par le laboratoire L6 non mis en évidence pour les autres éléments suggérant un problème de protocole opératoire plus que de matrice.

Tableau 25 : Limites de quantification méthodologiques en 2015 (ng/filtre)

LQm	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	Mean	Std Dev
Mn	37	30		22	41	0,0	65		9,6	18	28	20
V	5,9	2,6		2,8	18,6	8,4	5,2		2,3	21	8	7
Cu	79	36		315	168	41	714		21	13	173	241
Zn	19	2129		657	804	609	578		216	50	633	672
Co	2,7	1,4		3,6	6,4	19	7,3		1,0	2,8	6	6

Concernant les limites de quantifications méthodologiques, les résultats sont assez homogènes entre les 8 laboratoires pour le Mn, V et Co. On note que les laboratoires présentant des blancs de filtres vierges élevés obtiennent logiquement des LQm élevées, sans doute liées à un manque de reproductibilité des mesures de filtres vierges. Le Zn est l'élément qui pose le plus de difficultés aux laboratoires car présent de façon ubiquiste à des teneurs relativement élevées dans l'environnement en général.

4.2.2 Analyse des Matériaux de Référence Certifiés (MRC) : Taux de récupération

Cette année, 8 laboratoires ont fait remonter leurs valeurs de taux de recouvrement bien que le laboratoire L2 ne fournisse pas de valeurs en Mn et le L4, de valeurs en V. Les résultats sont plutôt satisfaisants avec un écart-type moyen inférieur à 13% pour les 5 éléments supplémentaires (tableau 26).

Si l'on considère un critère de qualité pour le taux de recouvrement à $100 \pm 15\%$ pour ces éléments, alors seules les laboratoires L5 et L6 obtiennent des valeurs significativement différentes en V et Co. Comme lors de la CIL de 2013, les éléments V et Co sont ceux qui présentent en moyenne, les plus faibles taux de recouvrement. Cela peut être dû soit à des teneurs très faibles en ces deux éléments dans les MRC utilisés par les laboratoires, soit lié à des difficultés de minéralisation ou d'analyses (ex : interférences poly-atomique pour le vanadium : $35\text{Cl}16\text{O}^+$).

Tableau 26 : Taux de récupération moyen (%) obtenus par 8 laboratoires pour 10 MRC analysés

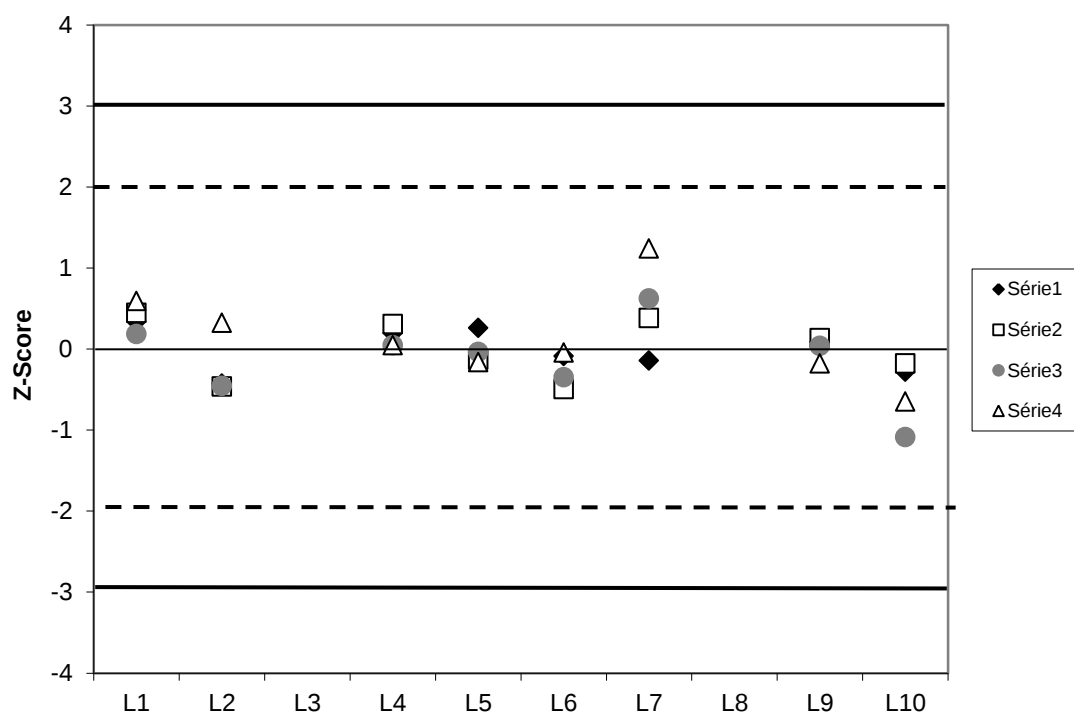
Taux %	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	Mean	Std Dev
MRC	NIST 1648a	NIES-8	NIES-8	CRM-2584	NIST 1648a	NIST 1648a	BCR 38	ERM-CZ120	NIST 1648a	NIST 1648a		
Mn	97,9			93,5	96,4	91,5	86,9		95,2	98,3	94,2	4,0
V	92,6	108,4			81,4	68,4	102,1		90,9	85,6	89,9	13,2
Cu	93,2	115,3		97,2	93,6	84,7	96,8		94,1	97,7	96,6	8,6
Zn	88,4	114,6		95,0	91,1	93,1	95,9		95,2	103,2	97,1	8,3
Co	98,7	111,3		94,0	73,5	76,7	96,9		94,1	83,1	91,0	12,5

4.2.3 Analyse des filtres chargés sous forme de Z-score

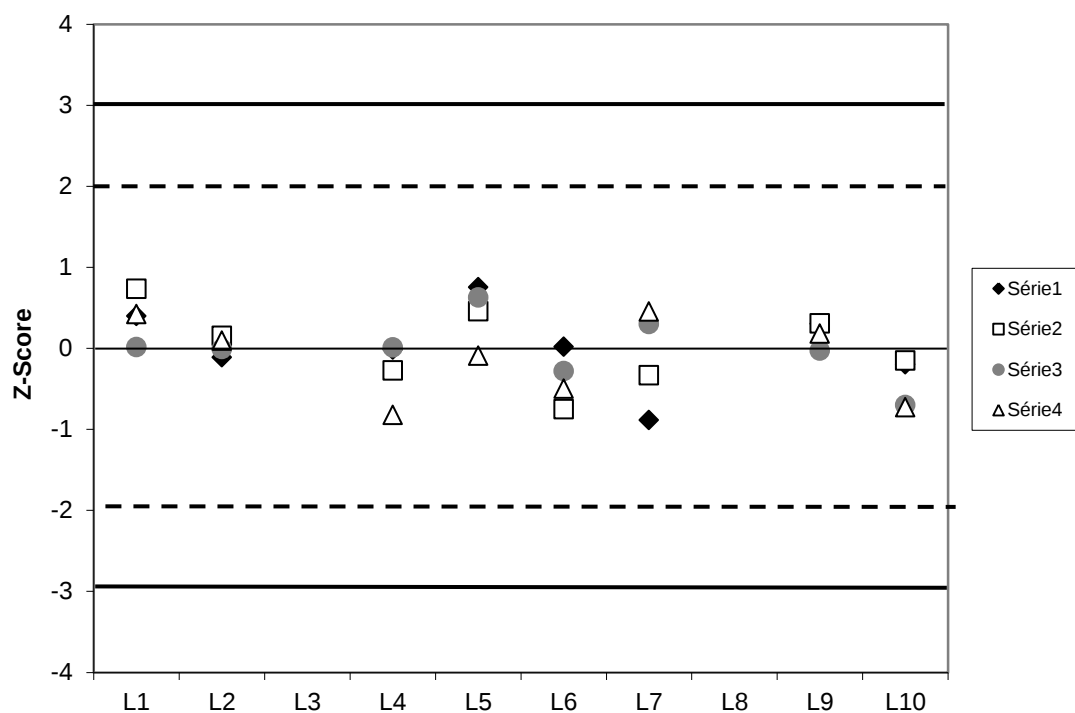
Comme pour les métaux réglementés, nous avons appliqué le test du Z-score basé sur l'hypothèse que les résultats fournis par les laboratoires suivent une loi normale.

Comme expliqué plus haut, avant d'effectuer un calcul du Z-score, un test de Grubbs a été réalisé afin d'identifier d'éventuelles valeurs aberrantes par rapport à une distribution normale. Aucune valeur n'a été éliminée du jeu de donnée pour le Mn, V, Zn et Co mais trois valeurs extrêmes issues des laboratoires L4 et L7 ont été supprimées pour le Cu.

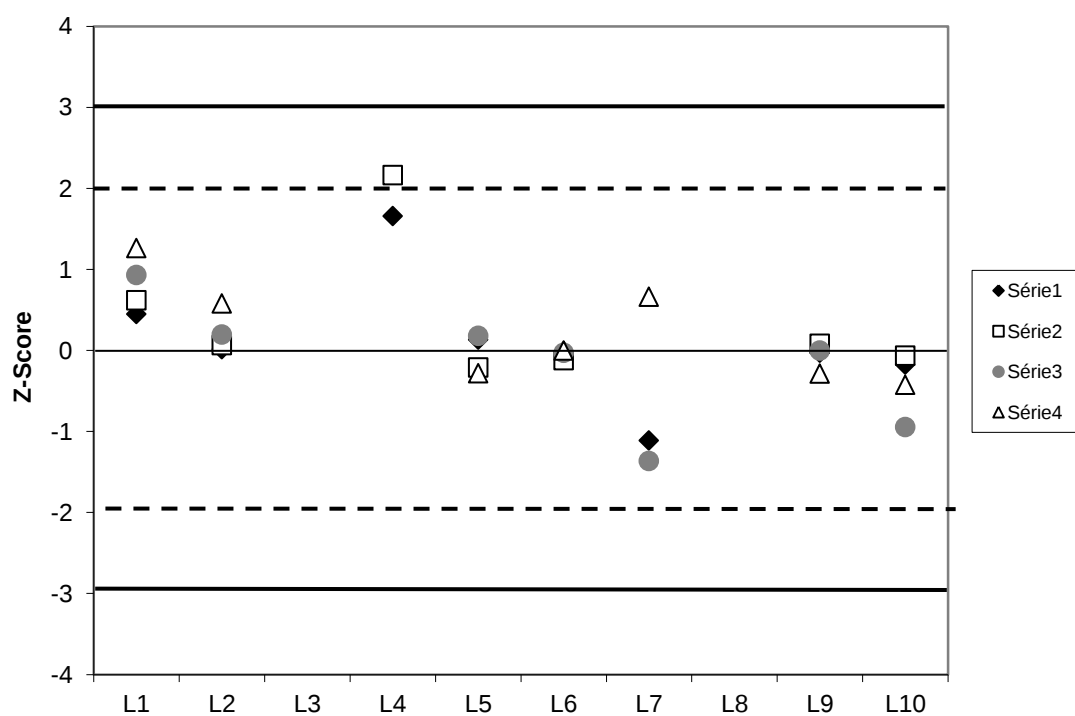
Les graphiques 10 à 14 présentent les Z-scores par élément des huit laboratoires ayant fournis des résultats.



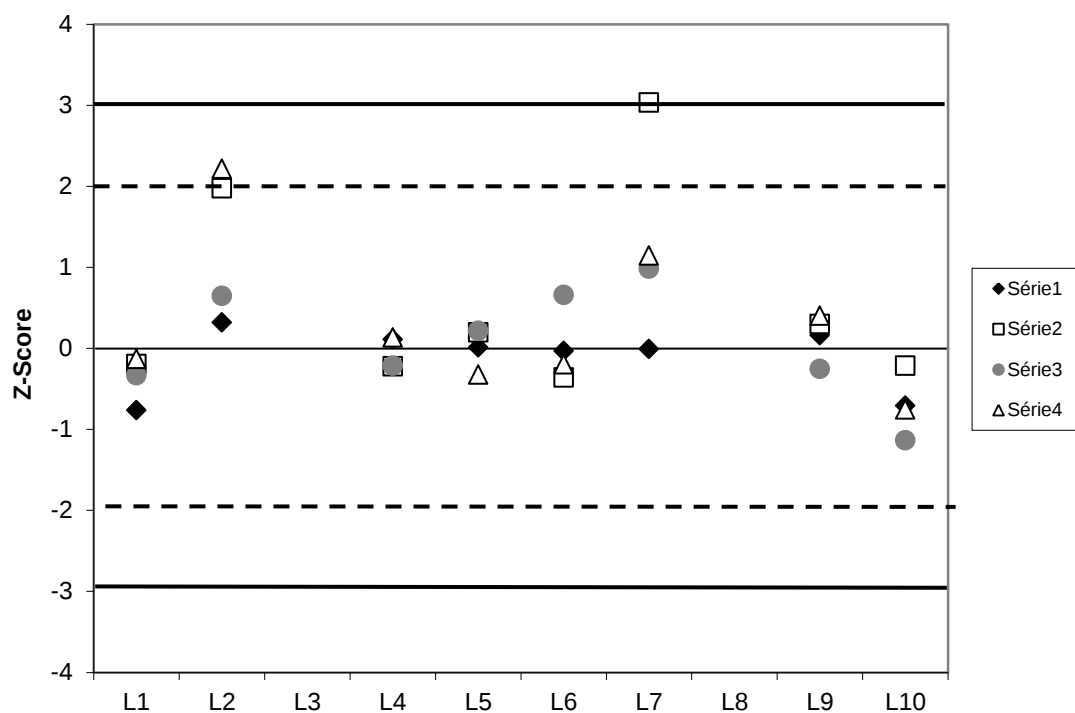
Graphique 10 : Z-scores des laboratoires – Mn



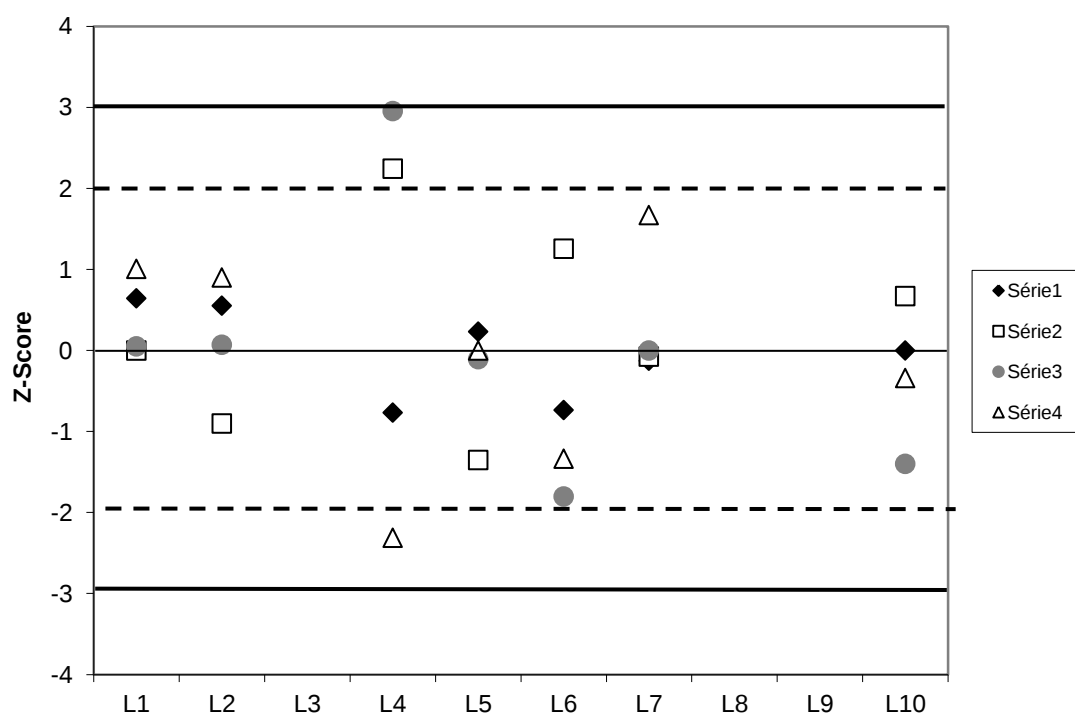
Graphique 11 : Z-scores des laboratoires – V



Graphique 12 : Z-scores des laboratoires – Cu



Graphique 13 : Z-scores des laboratoires – Zn



Graphique 14 : Z-scores des laboratoires – Co

Les 8 laboratoires présentent des Z-scores entre -2 et 2 pour le Mn et le V. On peut donc penser qu'il s'agit d'éléments ne posant pas de difficultés méthodologiques et analytiques particulières.

Pour le Cu, 2 laboratoires (L4 et L7) présentent des Z-scores en dehors de l'intervalle [-3, 3]. Le laboratoire L4 ayant également une valeur dans l'intervalle [2, 3].

Dans le cas du Zn, le laboratoire L7 a une valeur un peu au-dessus de 3 et le laboratoire L2 une valeur dans l'intervalle [2, 3]. Les autres laboratoires ont des Z-scores compris entre -2 et 2 pour le Zn.

Tous les laboratoires possèdent des Z-scores entre -2 et 2 pour le Co à l'exception du laboratoire L4 qui a 3 valeurs dans l'intervalle [2, 3]. A noter que le laboratoire L9 n'a pas fourni de données car inférieures à sa limite de quantification affichée (50 ng/filtre).

Ces résultats semblent indiquer qu'il n'y a pas de difficultés majeures à l'obtention de résultats reproductibles et justes pour ces 5 métaux sur des filtres en quartz lorsque les laboratoires maîtrisent correctement leur protocole opératoire.

4.2.4 Solution étalon de minéralisation (Ech 5)

En absence de valeur certifiée pour ces éléments, nous avons choisi de considérer la médiane comme valeur de référence pour le calcul du biais. Les écarts relatifs entre la médiane de l'ensemble des mesures des 8 laboratoires ayant fournies des données et les valeurs de ces laboratoires $(X_{lab} - X_{med}) / X_{med}$ sont indiquées dans le Tableau 27.

Tableau 27 : Ecarts relatifs des valeurs des laboratoires par rapport à la médiane

Ech 5	Mn ng/mL	Dév	V ng/mL	Dév	Cu ng/mL	Dév	Zn ng/mL	Dév	Co ng/mL	Dév
L1	16,1	-1%	3,1	-1%	18,0	0%	88,6	8%	0,3	6%
L2	16,2	0%	3,1	-1%	17,8	0%	83,6	2%	0,2	-3%
L3										
L4	16,5	2%	3,2	1%	18,2	2%	77,4	-5%	0,5	99%
L5	16,2	0%	3,3	6%	16,9	-6%	67,6	-17%	0,2	-2%
L6	16,2	0%	3,2	3%	18,6	4%	82,3	1%	0,3	2%
L7	17,4	8%	3,4	7%	18,9	6%	72,1	-12%	0,2	-13%
L8										
L9	15,9	-2%	2,9	-7%	17,5	-2%	81,2	-1%		
L10	15,8	-2%	3,0	-3%	17,7	-1%	84,4	3%	0,3	0%
Mean	16,3	1%	3,2	1%	18,0	0%	79,6	-3%	0,3	13%
Std Dev	0,5	3%	0,2	5%	0,6	4%	6,9	8%	0,1	38%

Les écarts par rapport à la médiane sont < 8 % relatif pour Mn, V, Cu, Zn et Co pour la plupart des laboratoires. Ils sont <17% pour les laboratoires L5 et L7 dans le cas du Zn et <13% pour le laboratoire L7 dans le cas du Co. Le laboratoire L4 obtient un écart relatif de 99% pour le Co car sa limite de détection est supérieure à la teneur présente dans l'échantillon.

4.2.5 Filtre MRC LNE

Le LNE n'a pas fourni de valeurs de référence pour les 5 métaux non réglementés. De ce fait, nous avons calculé les écarts relatifs entre la médiane des valeurs du MRC LNE et les valeurs des laboratoires selon la formule $(X_{\text{Lab}} - X_{\text{Med}}) / X_{\text{Med}}$ (tableau 28).

Les écarts par rapport à la médiane sont globalement < 15 % relatif pour l'ensemble des éléments testés. Ils sont plus élevés dans le cas du Co, notamment pour les laboratoires L4 et L7 et ainsi que pour le V (laboratoire L9).

Tableau 28 : Ecart relatifs par rapport à la médiane (ng/filtre) des résultats des laboratoires

Labo.	Mn	V	Cu	Zn	Co
L1	0%	1%	3%	2%	-7%
L2	4%	-1%	-2%	-1%	11%
L3					
L4	0%	1%	6%	-15%	16%
L5	2%	10%	2%	-1%	-5%
L6	-4%	-6%	-10%	1%	-12%
L7	15%	4%	12%	4%	23%
L8					
L9	-2%	-25%	-7%	-6%	-8%
L10	-4%	-8%	-6%	1%	5%
Moyenne	1%	-3%	0%	-2%	3%
Ecart type	6%	11%	7%	6%	13%
Médiane Labo	27,5	4,7	48,2	723,4	1,4

4.2.6 Conclusions

Comme lors de la CIL de 2013, des essais sur des métaux non-réglementés se sont déroulés sur la base du volontariat. Cette année cependant, un nombre suffisant de laboratoires ont renvoyé des résultats pour pouvoir effectuer un traitement statistique et une évaluation plus robuste.

Les résultats obtenus sont encourageant et ne montrent pas de difficultés majeures pour l'analyse du Mn, V, Cu, Zn et Co dans les PM₁₀ selon la norme EN14902 :2005, tant que la procédure est bien maîtrisée par les laboratoires.

Il semble donc intéressant de renouveler ces tests lors de la prochaine comparaison inter-laboratoire afin de confirmer ces résultats en se focalisant notamment sur les taux de recouvrement et les limites de détections des laboratoires selon les procédures mises en œuvre. Un travail sur les limites de détection obtenues par les laboratoires serait nécessaire pour valider ces essais.

5 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les résultats obtenus par les différents laboratoires sont globalement satisfaisants et en progrès par rapport à la CIL de 2013. Il est intéressant de constater que les 10 laboratoires détectent l'As, le Cd et le Pb et 9 laboratoires l'élément Ni, avec 100 % de leurs résultats compris entre les valeurs de Z-scores de -2 et 2 malgré des méthodes de minéralisation et d'analyses légèrement différentes.

La technique de chauffage mises en œuvre dans ces laboratoires est la minéralisation micro-ondes en milieu fermé. Les acides utilisés incluent le mélange acide nitrique/péroxyde d'hydrogène ainsi que le mélange acide nitrique/acide fluorhydrique. La seule technique d'analyse mise en œuvre cette année est la spectrométrie de masse (ICP-MS avec ou sans cellule de collision/réaction).

Parmi les difficultés rencontrées, le laboratoire L3 obtient des Z-scores acceptables pour le Ni (intervalle [-2, 2]) pour trois échantillons mais sujet à caution pour le quatrième (dans l'intervalle [2, 3]). Des blancs de filtres et une LQm très élevés en Ni sont à l'origine de ce problème, dont la cause devrait être identifiée et éliminée par le laboratoire en question. En effet, les laboratoires mettant en œuvre le mélange $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ préconisé par la norme EN14902 ne rencontrent pas en général, ce type de difficultés.

Globalement, les résultats obtenus sur les solutions étalons Ech 4 (solution synthétique) et Ech 5 (solution de minéralisation de filtres) sont satisfaisants avec une reproductibilité inter-laboratoires d'environ 3 % à 10 % pour tous les éléments et les deux solutions étalons (norme 5725-2). Les concentrations ne montrent pas de biais systématiques par rapport à la valeur de référence sauf dans le cas du Cd pour l'Ech 5. On observe une nette amélioration dans le dosage de l'As par rapport à la CIL de 2013 sans doute lié à une meilleure maîtrise des outils d'analyse et de correction des interférences (ICP-MS avec cellule de collision/réaction).

L'analyse des quatre métaux réglementés sur le MRC du LNE montre que la minéralisation des particules est globalement bien maîtrisée par les laboratoires. Des écarts importants sont toutefois constatés pour l'analyse du Ni que l'on attribue à un problème de correction de l'interférence par ICP/MS, de l'oxyde de calcium. Une correction mathématique, préconisée dans la norme En 14902, ou l'emploi d'une cellule de collision (He) ou réaction (H_2) est à prévoir pour ce type d'échantillon.

Malgré l'amélioration constatée des performances des laboratoires par rapport à la CIL de 2013, des difficultés sont encore constatées sur l'analyse du cadmium dans les solutions étalons et celle du nickel sur le MRC simulant des filtres impactés par des poussières atmosphériques.

Etant données les concentrations présentes dans les échantillons, les objectifs de qualité (25 % d'incertitude pour Pb et 40 % pour les autres métaux) fixés pour les concentrations au niveau des valeurs cibles (rarement atteintes en France) peuvent paraître sévères. Par conséquent, les laboratoires montrant une maîtrise de leur processus d'analyse avec les critères choisis dans cet exercice de comparaison inter-laboratoires atteignent des performances supérieures à celles requises pour une stricte surveillance réglementaire.

Les laboratoires obtenant des Z-scores en dehors de la fourchette de satisfaction ne sont pas pour autant hors jeu vis à vis des contraintes réglementaires (particulièrement s'ils visent des analyses hebdomadaires pour lesquelles nous sommes loin des gammes de concentrations des valeurs cibles). Pour juger plus justement de leur efficacité vis à vis de la contrainte réglementaire, il faudrait effectuer des essais sur des filtres contenant des teneurs en métaux beaucoup plus élevées mais qui serait dans ce cas, éloignées des concentrations environnementales habituellement mesurées par les AASQA.

Par contre, les faibles teneurs rencontrées dans cet exercice montre la capacité des laboratoires à mesurer avec l'incertitude requise, les éléments As, Cd, Ni et Pb (mais également Mn, V, Cu, Zn et Co) pour des prélèvements hebdomadaires sur un site urbain de fond. Ils démontrent ainsi, la possibilité de réaliser un historique fiable des concentrations ambiantes à des teneurs réalistes.

Une comparaison avec les résultats obtenus au cours des années précédentes sur des filtres collectés en site urbain de fond est présentée dans le tableau 29.

Tableau 29 : Moyenne des Z scores en valeur absolue lors des exercices de comparaison effectués entre 2004 et 2015 pour l'ensemble des laboratoires.

2004 (3 filtres)				2005 (4 filtres)				2007 (4 filtres)				2009 (4 filtres)				2011 (4 filtres)				2013 (4 filtres)				2015 (4 filtres)				
ZAsZCd ZNi ZPb				ZAsZCd ZNi ZPb				ZAsZCd ZNi ZPb				ZAsZCd ZNi ZPb				ZAsZCd ZNi ZPb				ZAs ZCd ZNi ZPb								
Labo																												
A	*	1,8	2,0	1,8																								
B	0,5	0,4	0,6	0,8	0,2	0,3	1,1	0,1	0,2	0,2	0,4	0,4																
C	0,7	1,1	0,3	0,6	2,2	0,0	0,5	0,1	0,4	0,3	0,3	0,2	0,6	0,6	0,1	0,6	0,1	0,2	0,3	0,3	1,9	0,2	0,4	0,2	0,2	0,1	0,3	0,4
D	0,3	0,4	0,1	0,6	0,1	0,5	0,1	0,9	0,5	0,5	0,9	1,2	0,1	0,4	0,8	0,9	0,2	0,5	1,0	0,5	0,2	0,3	1,0	0,8	0,3	0,1	0,3	0,4
E	0,2	0,4	0,3	0,3	0,1	0,8	0,9	0,6	0,2	0,9	0,2	0,1	0,5	0,9	0,6	0,2	0,3	0,9	0,7	0,4	0,2	0,3	1,8	0,2	0,2	0,1	0,3	0,3
F	0,3	0,6	0,4	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,3	0,4	0,1	0,2	0,3	0,1	0,1	0,3	0,1	0,2	0,2	0,5	0,4	0,4	0,3	0,4	0,4
G																												
H					1	0,5	0,5	0,3	0,8	0,7	0,4	0,9	0,4	0,1	1,2	0,4	0,7	0,7	1,3	0,3	0,5	0,6	1,0	0,6	0,5	0,2	0,9	0,6
I	*	<u>3,4</u>	0,3	1,2					*	0,3	*	0,5	<u>3,3</u>	0,6	2,2	0,6												
J	*	*	0,9	0,1	<u>13</u>	0,2	<u>284</u>	0,6	0,1	0,4	0,4	1,0	0,4	0,7	0,3	0,6	0,2	0,3	<u>3,2</u>	0,7	0,2	0,2	0,3	0,8	0,1	0,3	0,3	0,4
K	*	0,9	<u>51</u>	1,8																								
L					0	0,6	<u>3,8</u>	1,2	1,2	0,4	0,5	0,8	1,6	0,7	1,4	0,3	0,6	1,1	0,5	0,7	0,6	0,7	0,7	0,7	1	0,9	1,3	0,7
M					<u>6</u>	<u>3,6</u>	1,3	<u>4,0</u>																				
N					*	1,2	1,1	0,4																				
O													0,6	0,6	<u>7,2</u>	0,6												
P													<u>17</u>	0,9	0,4	0,9	0,7	0,5	<u>10,3</u>	0,8	0,3	0,6	1,2	0,2	0,5	0,6	0,8	0,9
Q																	0,1	0,1	0,7	0,2					0,2	0,2	0,2	0,2
R																	1,0	0,2	<u>3,8</u>	0,2	0,5	0,6	2,0	0,6	0,2	0,2	0,3	0,3
S																					0,0	0,5	0,3	0,8	0,3	0,2	0,3	0,3

Quatre laboratoires ont participé aux huit campagnes de mesures depuis 2003. La moyenne des Z-scores de chaque laboratoire dont le calcul est expliqué dans le paragraphe 4.1.4.2 a été effectuée en valeur absolue afin de ne pas minimiser la dispersion des résultats pour chaque filtre (négatifs ou positifs). Les valeurs supérieures à 3 (soulignées dans le tableau 29) sont considérées ici comme étant non conformes aux critères de qualité désirés. Parmi les laboratoires ayant participé à plusieurs campagnes, on note que six laboratoires (B, C, D, E, F, H) ont obtenu des résultats satisfaisants pour les 4 éléments lors de chaque campagne. Quelques laboratoires (I, J, L) présentent certaines années, des Z-scores un peu supérieurs à 3 dus à un seul point aberrant.

Des laboratoires n'ont pas fourni, certaines années, de données en As du fait de problèmes de blancs ou de limites de quantification trop élevées.

Généralement, les laboratoires participant pour la première fois à l'exercice de comparaison ont plus de difficultés à fournir des résultats satisfaisants pour l'ensemble des éléments, soulignant l'importance d'un suivi sur le long terme, gage de l'amélioration progressive et du maintien du niveau de qualité requis au niveau national.

Comme lors de la CIL de 2013, l'ensemble des laboratoires ont fourni cette année des Z-scores moyens pour les 4 filtres testés acceptables pour les 4 éléments réglementés.

6 LISTE DES ANNEXES

Annexes	titres
Annexe 1	Résultats bruts
Annexe 2	Z-scores calculés à partir de la moyenne des résultats des laboratoires

ANNEXES 1 : RESULTATS BRUTS

Les tableaux 30 à 33 regroupent la moyenne des résultats d'analyse délivrés par les laboratoires pour chaque échantillon et chaque élément. Ils sont exprimés en ng/filtre. Les échantillons de poussières sont désignés Prél. 1, Prél. 2, Prél. 3, Prél. 4. Les échantillons de poussière ont été envoyés aux laboratoires de façon aléatoire sous la désignation anonyme XYZ (X est un chiffre désignant le groupe de prélèvement, Y est une lettre désignant la voie du préleveur, Z, le numéro de la série).

Tableau 30 : Concentrations en As mesurées par les laboratoires (ng/filtre)

As (ng/filtre)	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
Prél. 1	101	100	78	96	106	101	84	131	104	95
Prél. 2	48	54	37	50	53	52	47	52	54	49
Prél. 3	76	86	65	79	93	83	87	88	86	70
Prél. 4	87	94	78	85	84	87	91	82	92	81

Tableau 31 : Concentrations en Cd mesurées par les laboratoires (ng/filtre)

Cd (ng/filtre)	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
Prél. 1	40	38	47	39	41	40	36	54	41	39
Prél. 2	16	18	22	15	17	15	17	17	17	17
Prél. 3	122	122	104	125	132	130	128	127	115	106
Prél. 4	41	42	45	41	40	39	43	38	41	38

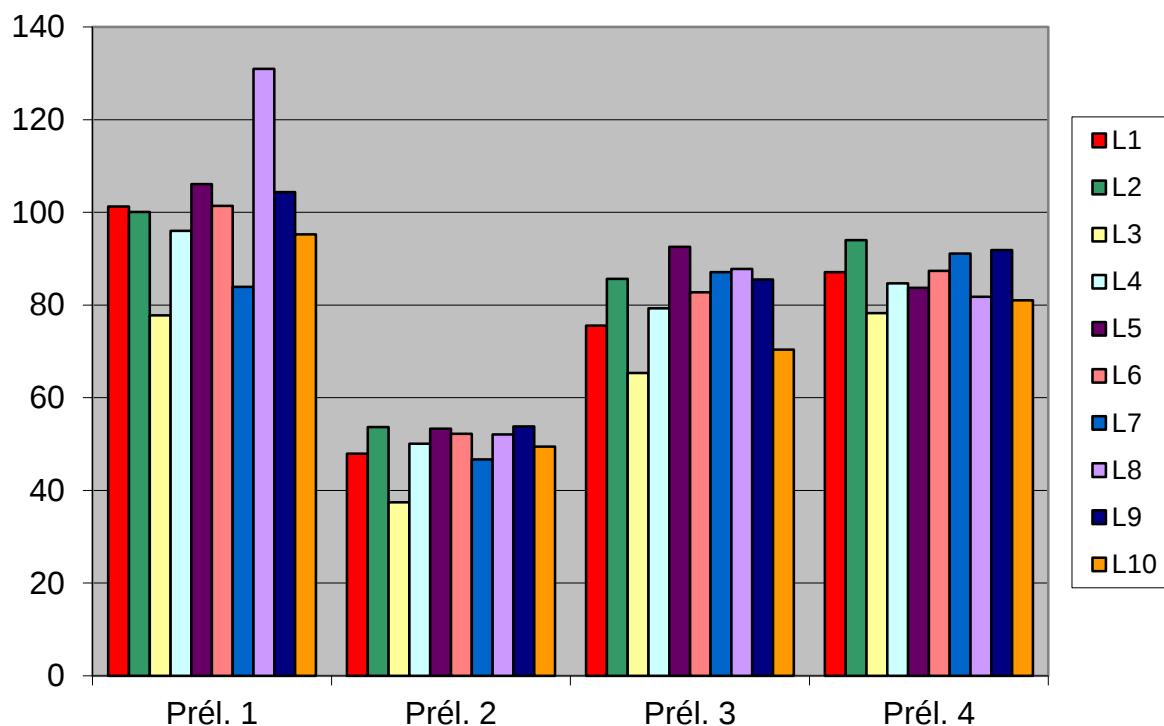
Tableau 32 : Concentrations en Ni mesurées par les laboratoires (ng/filtre)

Ni (ng/filtre)	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
Prél. 1	433	429	295	442	407	441	454	580	402	408
Prél. 2	265	245	151	238	211	209	289	279	217	226
Prél. 3	261	271	156	274	265	248	320	271	235	214
Prél. 4	360	370	324	341	286	311	398	357	316	300

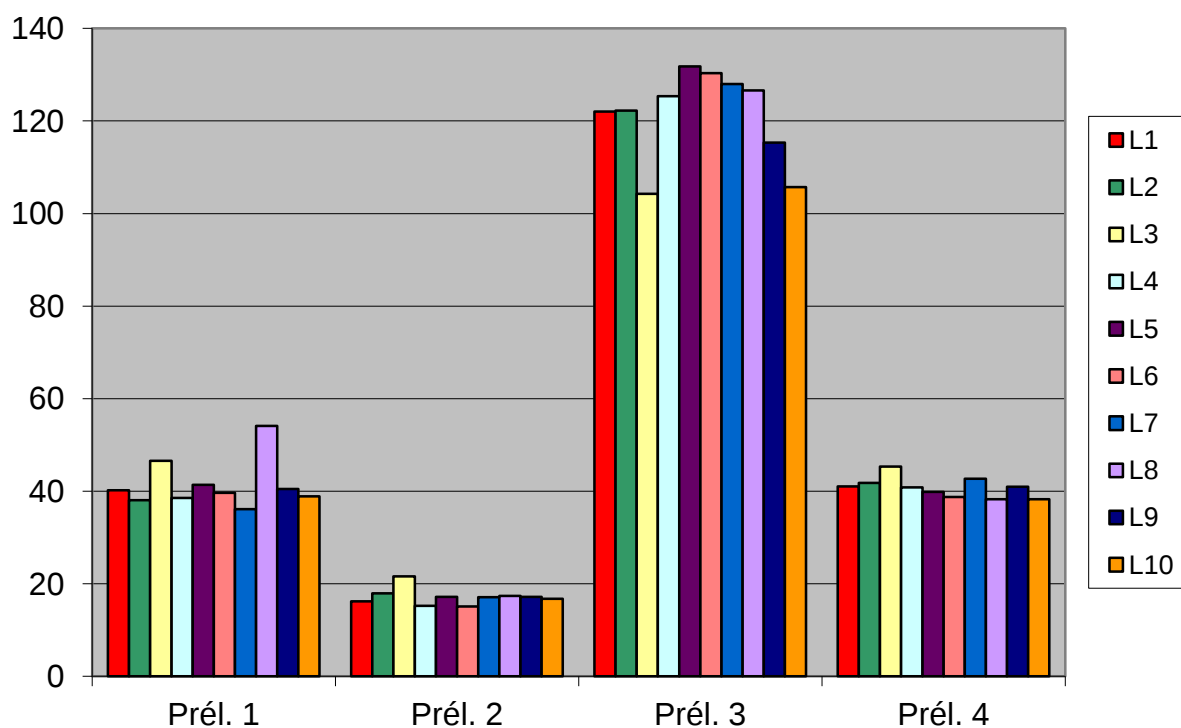
Tableau 33 : Concentrations en Pb mesurées par les laboratoires (ng/filtre)

Pb (ng/filtre)	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
Prél. 1	1565	1426	1411	1510	1481	1575	1216	1698	1510	1476
Prél. 2	866	797	680	813	768	797	877	987	891	835
Prél. 3	1572	1489	1376	1597	1565	1671	1498	1674	1424	1346
Prél. 4	1237	1183	1111	1167	1077	1200	1102	1165	1128	1101

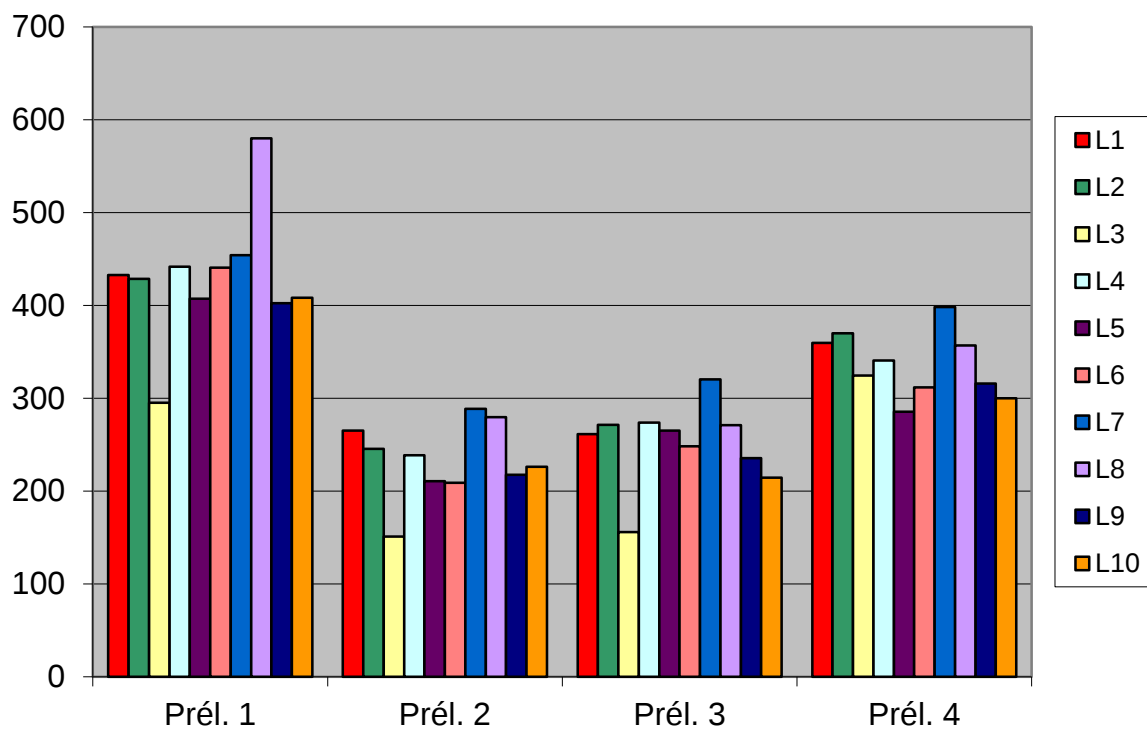
Les graphiques 15 à 18 représentent les concentrations nettes des échantillons de poussières par laboratoire (concentrations corrigées par soustraction de la concentration moyenne des filtres vierges lorsqu'elle a pu être quantifiée).



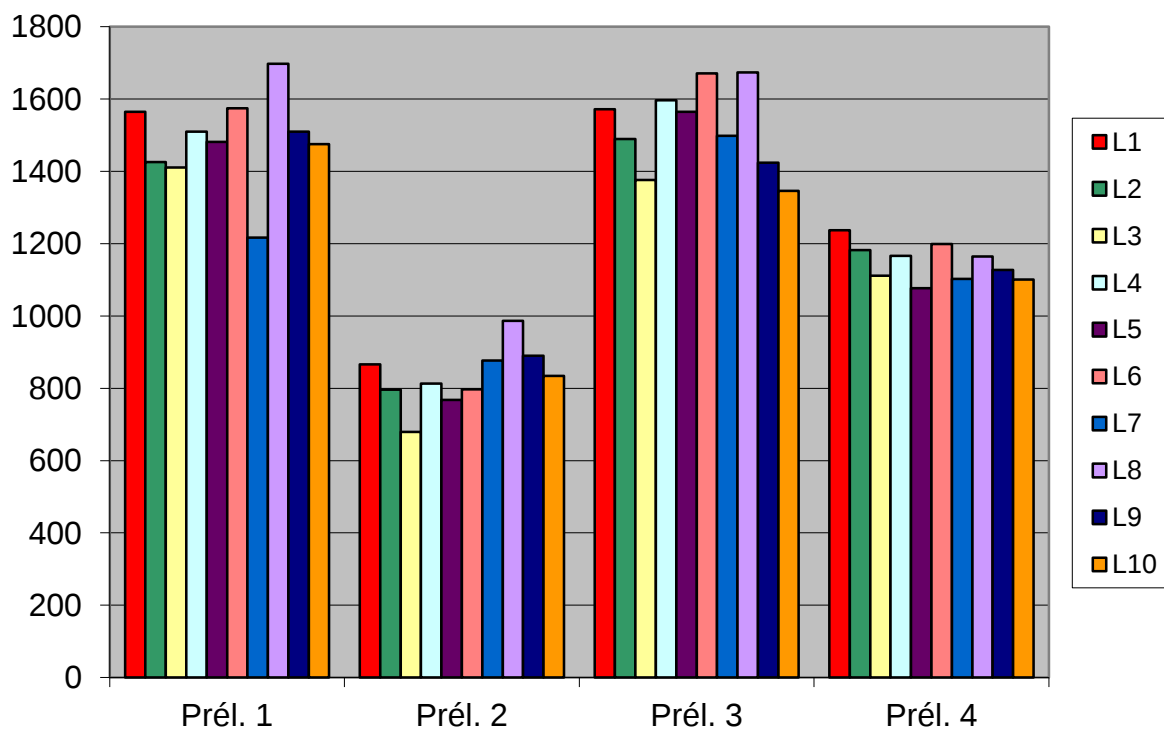
Graphique 15 : Concentrations en As sur les 4 filtres empoussiérés



Graphique 16 : Concentrations en Cd sur les 4 filtres empoussiérés



Graphique 17 : Concentrations en Ni sur les 4 filtres empoussiérés



Graphique 18 : Concentrations en Pb sur les 4 filtres empoussiérés

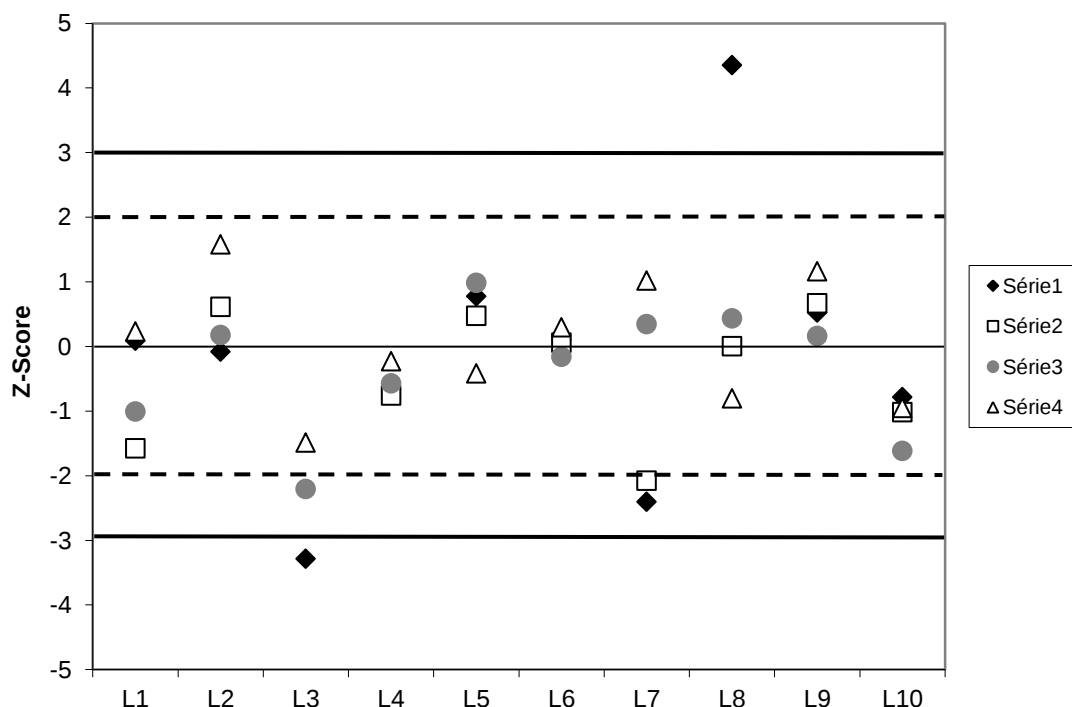
ANNEXES 2 : Z-SCORES CALCULES A PARTIR DE LA MOYENNE DES RESULTATS DES LABORATOIRES

Les résultats de Z-scores de cette annexe ont été calculés à l'aide de la méthode présentée dans le corps principal de ce rapport. La différence tient dans le choix de l'estimation de l'unité d'écart. Elle a été estimée, par échantillon, à l'aide de l'écart-type des concentrations mesurées par l'ensemble des laboratoires (après élimination des valeurs extrêmes).

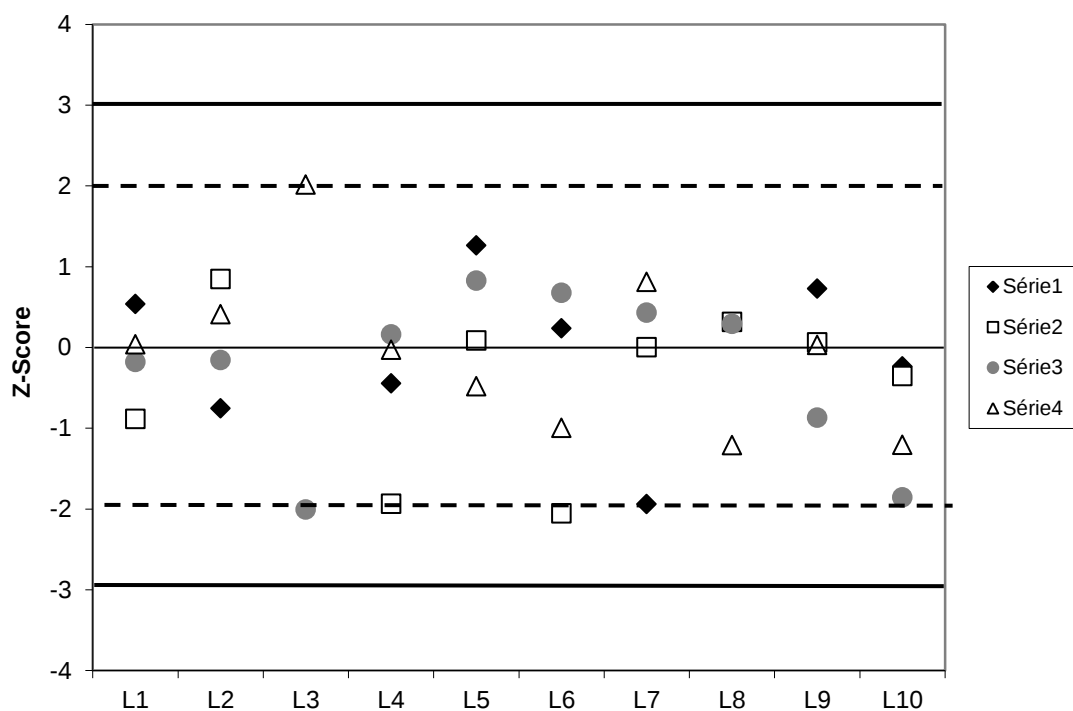
L'avantage de calculer l'unité d'écart de cette façon est l'assurance d'intégrer tous les paramètres de variabilité et, notamment, ceux liés à la variabilité des échantillons. L'inconvénient est "d'assouplir" éventuellement le test et de le rendre moins sélectif dans le cas où la dispersion entre les laboratoires serait importante ou au contraire, de le rendre plus strict si la dispersion inter-laboratoire est faible.

Un avantage supplémentaire du calcul d'écart à partir des résultats des laboratoires est de fournir une estimation sur l'incertitude de la mesure réalisée par les laboratoires.

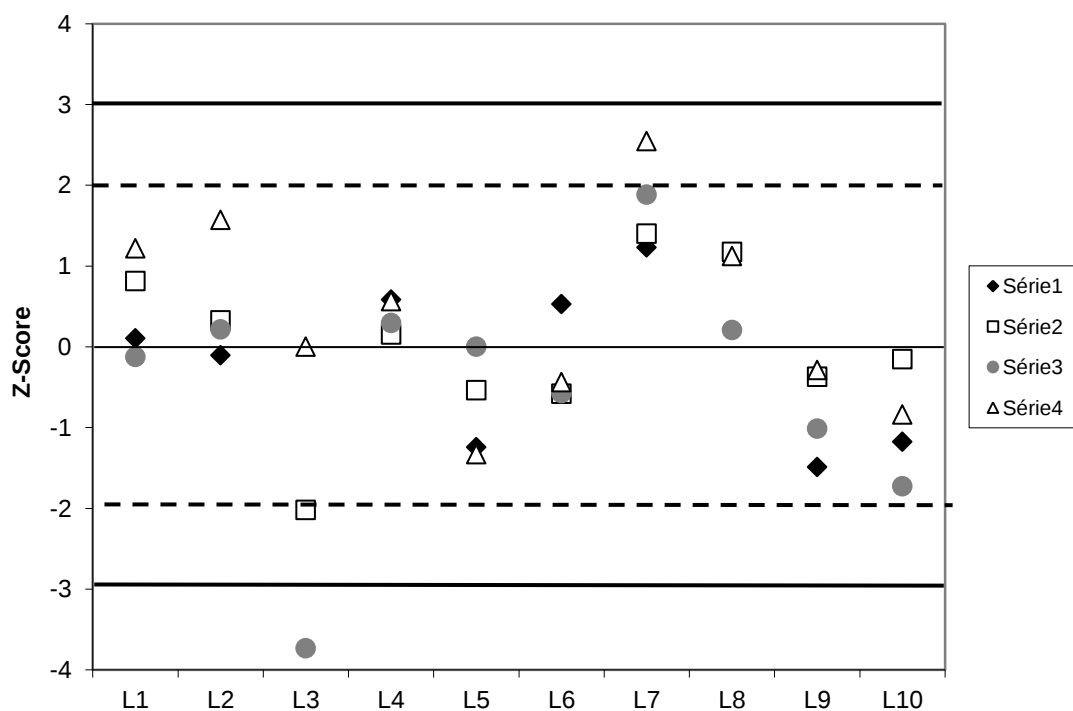
Les graphiques 19 à 22 présentent les résultats de cette nouvelle exploitation.



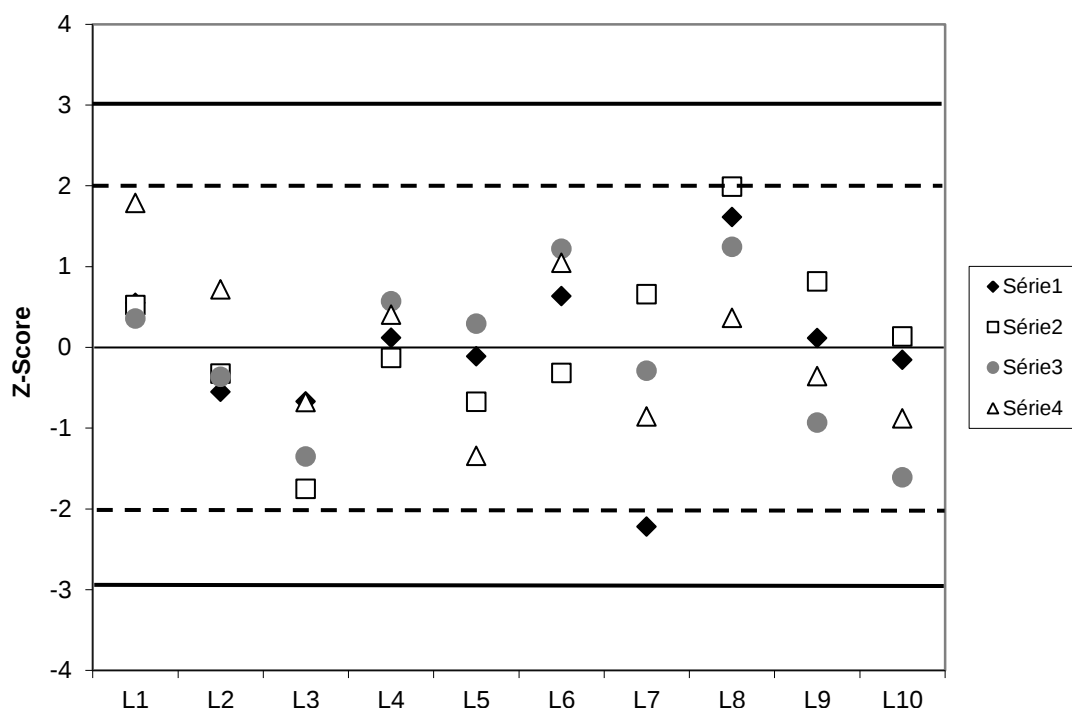
Graphique 19 : Z-scores des laboratoires hors contraintes réglementaires – As



Graphique 20 : Z-scores des laboratoires hors contraintes réglementaires – Cd



Graphique 21 : Z-scores des laboratoires hors contraintes réglementaires – Ni



Graphique 22 : Z-scores des laboratoires hors contraintes réglementaires – Pb

Le traitement Z-score présenté ci-dessus est globalement plus sévère que celui publié dans le corps principal de ce rapport car l'écart-type entre les laboratoires est faible. Tous les laboratoires présentent des valeurs comprises dans l'intervalle $[-2;2]$ pour le Pb (sauf L7 avec une valeur dans l'intervalle $[-3;3]$ qui est donc acceptable). Pour l'As, Cd et Ni, tous les laboratoires présentent des valeurs comprises dans l'intervalle $[-2;2]$ sauf les laboratoires : L3, 2 valeurs As et 2 valeurs Cd hors de l'intervalle $[-3;3]$ et quelques valeurs dans l'intervalle $[-2;-3]$ ou $[2;3]$, L6, 1 valeur dans l'intervalle $[-2;-3]$, L7, quelques valeurs dans l'intervalle $[-2;-3]$ ou $[2;3]$ et L8, 3 valeurs (As, Cd, Ni) hors de l'intervalle $[-3;3]$.

Les laboratoires L3 et L8 semblent donc ceux qui ont rencontré le plus de difficultés d'analyse lors de cette exercice de comparaison sur filtres réels et sur le filtre MRC LNE mais pas sur les solutions étalons, ce qui tendrait à suggérer des problèmes plutôt au niveau de l'étape de minéralisation.

Comme lors de chaque comparaison inter-laboratoire, le Pb est l'élément qui présente le moins de problèmes de mesures pour les laboratoires participants.

Tous les laboratoires ont utilisé un four micro-onde pour la minéralisation et une ICP-MS pour l'analyse. Les différences de résultats ne sont donc pas liées à ces paramètres. Il apparaît toutefois que l'utilisation du four micro-onde avec un mélange d'acide $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ sans HF permettent de limiter les risques de blancs et de LQm élevés. La composante majeure permettant d'obtenir des résultats satisfaisants à ce niveau de concentration reste, après le respect de la norme, les bonnes pratiques de laboratoire (BPL).