



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

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

Laurent ALLEMAN
IMT LILLE DOUAI – CENTRE D’ENSEIGNEMENT, DE RECHERCHE ET
D’INNOVATION ENERGIE ENVIRONNEMENT

et

Caroline OSTER
LNE - LABORATOIRE NATIONAL DE METROLOGIE ET D’ESSAIS

Octobre 2020

*Rédaction : Laurent Alleman et Caroline Oster
Vérification : S. Crunaire (IMT LD) le 05/11/20
Approbation : Nadine Locoge (IMT Lille Douai), le 15 décembre 2020*



MINISTÈRE
DE LA TRANSITION
ÉCOLOGIQUE
ET SOLIDAIRE

*Liberté
Égalité
Fraternité*

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

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué des laboratoires de l'IMT Lille 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 chargé de l'Environnement. 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 ministère 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

COMPARAISON INTER-LABORATOIRE POUR LA MESURE DE AS, CD, NI ET PB DANS LES PM₁₀	2
3	
LE LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'AIR	3
TABLE DES MATIERES	5
RESUME	7
ABSTRACT	9
REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS	11
1 INTRODUCTION	12
2 PREPARATION DES ECHANTILLONS	12
2.1 Principe de préparation des échantillons de particules.....	12
2.2 Description du système de prélèvement.....	13
2.3 Validation de la méthode de prélèvement.....	14
2.4 Echantillons de poussières impactées pour l'exercice de comparaison.....	15
2.5 Préparation des solutions étalons de l'exercice de comparaison	17
3 LABORATOIRES PARTICIPANTS	17
3.1 IANESCO Chimie.....	17
3.2 Laboratoire Départemental 31 Eau-Vétérinaire-Air	18
3.3 Carso LSEHL	18
3.4 TERA Environnement.....	18
3.5 MicroPolluants Technologie	18
3.6 IMT Lille Douai	18
4 RESULTATS DE LA COMPARAISON INTER-LABORATOIRE	19
4.1 Présentation des résultats sur filtres	19
4.1.1 Analyse des filtres vierges.....	19
4.1.2 Comparaison des limites de détection et de quantification méthodologique	20
4.1.3 Analyse des Matériaux de Référence Certifiés (MRC) : Taux de récupération....	20
4.1.4 Analyse des filtres chargés	21
4.1.5 Analyse sous forme de déviation par rapport à la médiane.....	21
4.1.6 Analyse sous forme de Z-score	24
4.1.7 Estimation des incertitudes de mesures.....	27

4.2	Présentation des résultats pour les solutions étalons du LNE	29
4.2.1	Principe des essais	29
4.2.2	Détermination des valeurs de référence certifiées	29
4.2.3	Résultats de la comparaison interlaboratoires	31
4.2.3.1	Techniques instrumentales mises en œuvre par les laboratoires	31
4.2.3.2	Détermination de la répétabilité des mesures (Référentiel 5725-2)	31
4.2.3.3	Détermination de la reproductibilité des mesures (référentiel 5725-2) ..	35
4.2.3.4	Comparaison aux valeurs de référence LNE	37
4.2.4	Conclusions sur les solutions de référence	39
4.3	Présentation des résultats pour les métaux non réglementés	39
4.3.1	Analyse des filtres vierges et limites de quantification	39
4.3.2	Analyse des Matériaux de Référence Certifiés (MRC) : Taux de récupération ...	40
4.3.3	Analyse des filtres chargés sous forme de Z-score	41
4.3.4	Solution étalon de minéralisation (Ech 4)	44
4.3.5	Conclusions	44
5	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	45
6	LISTE DES ANNEXES	49
7	REFERENCES	50
	ANNEXES 1 : RESULTATS BRUTS	51
	ANNEXES 2 : Z-SCORES CALCULES A PARTIR DE LA MOYENNE DES RESULTATS DES LABORATOIRES	54

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

Laurent ALLEMAN, LCSQA-IMT Lille Douai

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

Le LCSQA-IMT Lille Douai a organisé avec le LCSQA-LNE en 2020 et pour la dixième fois depuis 2003, un exercice de comparaison inter-laboratoires (CIL) pour la mesure des métaux réglementés dans les PM₁₀.

Cette CIL permet de déterminer si les critères de qualité des directives 2004/107/EC et 2008/50/CE modifiées par la directive 2015/1480/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 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 (absence de biais entre les laboratoires) des résultats obtenus au niveau national.

En 2020, 5 laboratoires indépendants ont participé à cet exercice : Laboratoire Carso (Lyon), Ianesco Chimie (Poitiers), Laboratoire départemental 31 EVA (Launaguet), Micropolluants Technologie (Thionville) et TERA Environnement (Crolles), auxquels s'ajoute le laboratoire de l'IMT Lille Douai.

Chaque laboratoire a analysé les 4 métaux réglementés (As, Cd, Ni, Pb) de quatre filtres impactés de particules PM₁₀ et dix filtres vierges en fibre de quartz (issus du même lot) qui leur ont été transmis par le LCSQA-IMT Lille 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 préparées et certifiées par le LCSQA-LNE ont aussi été analysées par les laboratoires.

Tous les participants ont utilisé la méthode de la norme EN 14902 : 2005, incluant une attaque en milieu fermé par minéralisateur micro-ondes à l'aide d'un mélange HNO₃/H₂O₂ et une analyse par ICP-MS. En outre, 6 éléments supplémentaires (Co, Cu, Hg, Mn, V, Zn) ont été proposés en option pour l'analyse dans les différents échantillons fournis.

Les résultats obtenus par les différents laboratoires sont globalement satisfaisants et comparables à ceux de la CIL de 2017. Tous les laboratoires détectent l'As, le Cd, et le Pb sur les filtres impactés de PM₁₀ avec 100 % de leurs résultats compris entre les valeurs de Z-scores de -2 et 2. Les principales difficultés au niveau des analyses sur filtres sont identifiées pour le Ni dont les teneurs étaient particulièrement faibles lors de cet exercice pour 2 échantillons.

Les résultats obtenus sur les solutions étalons Ech 3 (solution synthétique) et Ech 4 (solution de minéralisation de filtres) sont satisfaisants avec une reproductibilité inter-laboratoires de 6 % à 10 % pour les éléments Cd, Ni et Pb quelles que soient les solutions étalons et de l'ordre de 15% pour l'arsenic dans la solution à basses teneurs Ech4 (norme

5725-2). Les concentrations mesurées ne montrent pas de biais systématiques par rapport à la valeur de référence du LNE.

L'efficacité de minéralisation représente une part importante de l'incertitude de mesure quel que soit l'élément considéré (de 40 à 59%). L'analyse proprement dite induit une incertitude entre 38 et 44% sur la concentration élémentaire alors que l'incertitude sur le débit de prélèvement d'air ne représente que 15 à 25% et celle liée à la contamination est peu significative, induisant une incertitude moyenne entre 0 et 6%.

Les très faibles teneurs analysées lors de cette CIL montrent la capacité des laboratoires à mesurer avec l'incertitude requise, les éléments As, Cd, Ni et Pb (et pour certains également Mn, V, Cu, Zn, Co et Hg) 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.

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 2020).

Inter-laboratory comparison for the measurement of As, Cd, Ni and Pb in PM₁₀

The LCSQA-IMT Lille Douai organized with the LCSQA-LNE in 2020 and for the tenth time since 2003, an inter-laboratory comparison exercise for the measurement of regulated elements in PM₁₀.

This exercise makes it possible to determine whether the quality criteria of directives 2004/107/EC and 2008/50/EC modified by directive 2015/1480/EC concerning the analysis of As, Cd, Ni and Pb in PM₁₀ are achieved by the participants, to assess the precision (repeatability and reproducibility) of the measurement methods implemented and to identify the main sources of uncertainty. It is important to control the quality of measurements from the various laboratories carrying out metal analyzes for AASQA in France, in order to guarantee the accuracy and homogeneity (absence of bias between laboratories) of their results at the national level.

In 2020, 5 independent laboratories took part in this exercise: Laboratoire Carso (Lyon), Ianesco Chimie (Poitiers), Departmental laboratory 31 EVA (Launaguet), Micropolluants Technologie (Thionville) and TERA Environnement (Crolles), to which is added the laboratory of IMT Lille Douai.

Each laboratory analyzed the 4 regulated metals (As, Cd, Ni, Pb) in four filters impacted by PM₁₀ particles and ten virgin quartz fiber filters (from the same batch) which were sent to them by LCSQA-IMT Lille Douai. Laboratories were also asked to perform analysis of 10 samples of their usual Certified Reference Material (CRM) to estimate recovery rates during sample mineralization. Two standard solutions prepared and certified by LCSQA-LNE were also analyzed by the laboratories.

All participants used the method described in the standard EN 14902: 2005, namely, an attack in a closed environment by microwave mineralizer using an HNO₃/H₂O₂ mixture and analysis by ICP-MS. In addition, 6 additional elements (Co, Cu, Hg, Mn, V, Zn) were offered as options for analysis in the various samples provided.

The results obtained by the laboratories are generally satisfactory and comparable to those of the CIL 2017. All laboratories detect As, Cd, and Pb on filters impacted by PM₁₀ with 100% of their results between the Z-scores of -2 and 2. The main difficulties in the analyzes of filters are identified for Ni, presenting particularly low content for 2 samples during this CIL. The results obtained on the standard solutions Ech 3 (synthetic solution) and Ech 4 (filter digestion) are satisfactory with inter-laboratory reproducibility of 6% to 10% for Cd, Ni and Pb whatever the solutions and about 15% for As in the low-level solution Ech4 (standard 5725-2). The measured concentrations do not show any systematic bias compared to the LNE reference value.

The mineralization efficiency represents a significant part of the measurement uncertainty whatever the element considered (from 40 to 59%). The analysis itself induces an uncertainty between 38 and 44% on the elemental concentration while the uncertainty on the air sampling flow rate represents only 15 to 25% while the contamination is insignificant, inducing an uncertainty between 0 and 6%.

The very low contents analyzed during this CIL show the laboratories capacity to measure, with the required uncertainty, the elements As, Cd, Ni and Pb (and for some also Mn, V, Cu, Zn, Co and Hg) for weekly samples taken from an urban background site. They thus demonstrate the possibility of making a reliable monitoring of ambient concentrations at realistic levels.

The results of this round robin are presented in this report which was distributed to all participating laboratories, and is accessible to AASQA on the LCSQA website (LCSQA CIL metals 2020 report).

REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS

Le LCSQA-IMT Lille Douai remercie pour leur contribution, l'ensemble des Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air et les laboratoires d'analyses participants ayant fourni les informations nécessaires à l'élaboration de ce document.

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 modifiées par la directive 2015/1480/CE, ainsi que le décret et l'arrêté du 19 avril 2017 modifié le 17 juillet 2019 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 mesures réalisées 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-traitent pour la plupart, la préparation des échantillons et leurs analyses à des laboratoires. Actuellement, on compte cinq laboratoires d'analyse des métaux dans les PM₁₀ travaillant régulièrement 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 2020. 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 (CIL).

2 PREPARATION DES ECHANTILLONS

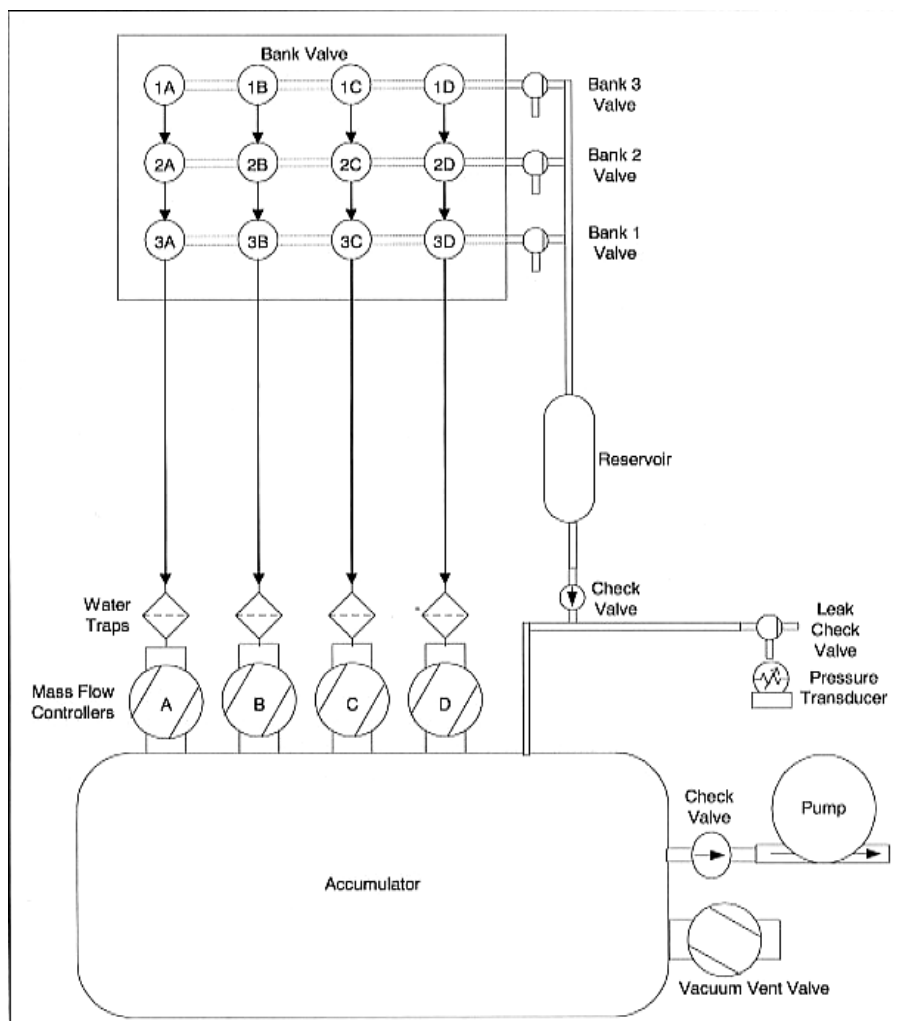
2.1 Principe de préparation des échantillons de particules

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 chacun des 3 groupes. Cette opération a été répétée jusqu'à l'accumulation d'une quantité de particules suffisante pour l'analyse (durant trois semaines soit l'équivalent en volume d'une semaine de prélèvement 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 l'IMT Lille 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 fluidique. 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 μm et fonctionnant à un débit nominal de 16,7 L/min ($1\text{m}^3/\text{h}$). Les douze canaux sont reliés à un bloc contenant des électrovannes (notées '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 (notés 'Mass Flow Controllers'). Ces régulateurs sont reliés à une pompe par l'intermédiaire d'un accumulateur qui limite les pulsations de la pompe. 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 » de Rupprecht et Patashnick

Les douze canaux sont répartis en groupes. Un groupe désigne un ensemble de canaux prélevant en parallèle. Il est ainsi possible de définir par exemple dans le cas présent trois groupes de quatre canaux. Les canaux d'un groupe fonctionnent en même temps mais les groupes prélèvent de façon séquentielle.

Les 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 (NF EN 14902 :2005). 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-simultanéité des prélèvements sur filtres, confirmé les années suivantes (globalement < 8% pour l'As, Cd, Ni et Pb).

D'autres essais comparatifs à différents débits (10 L/min ou 16,7 L/min) ou pour différents filtres en fibres 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 à plus faibles teneurs en métaux (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 était comprise entre 2 et 4 semaines, correspondant à un volume d'air prélevé compris entre 120 et 240 m³ pour chaque filtre, afin de couvrir une gamme de concentrations en métaux représentative des échantillons hebdomadaires habituellement collectés par les AASQA (168 m³) pour différentes typologies de site. Les teneurs obtenues 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 l'IMT Lille Douai de manière à vérifier préalablement l'homogénéité des filtres issus de groupes de prélèvement différents. Les filtres restants de chaque série ont été répartis de façon aléatoire entre les cinq laboratoires participants. Les laboratoires réalisant la CIL 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 l'IMT Lille Douai ont été mis en solution par minéralisation micro-onde en milieu fermé selon la norme NF EN 14902 (2005). 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 (filtre). Les résultats sont exprimés

après soustraction des concentrations moyennes obtenues lors de l'analyse des 10 filtres vierges QAT-UP issus du même lot de filtre. 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 : Concentration et répétabilité 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	0,73	159	165	166	163	2%	16
Prélèv. 2	0,30	69	73	73	71	3%	10
Prélèv. 3	0,24	28	29	30	29	4%	5
Prélèv. 4	0,36	61	59	60	60	2%	5

Tableau 3 : Concentration et répétabilité 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	0,50	111	112	113	112	1%	3
Prélèv. 2	0,13	31	33	33	32	4%	5
Prélèv. 3	0,18	21	21	22	21	2%	2
Prélèv. 4	0,20	35	32	34	34	5%	8

Tableau 4 : Concentration et répétabilité 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	0,92	208	203	210	207	2%	16
Prélèv. 2	0,94	219	222	234	225	3%	33
Prélèv. 3	0,75	89	89	93	90	2%	8
Prélèv. 4	0,49	85	79	82	82	3%	12

Tableau 5 : Concentration et répétabilité des échantillons de l'exercice de comparaison – Pb

	Concentration ambiante	1	2	3	Moyenne	Coefficient de variation	Repetabilité
	ng/m3	ng/filtre	ng/filtre	ng/filtre	ng/filtre	(%)	(ng/filtre)
Prélèv. 1	8,92	2012	1952	2040	2002	2%	195
Prélèv. 2	4,00	929	951	1008	963	4%	175
Prélèv. 3	3,82	467	443	470	460	3%	64
Prélèv. 4	5,77	1020	906	990	972	6%	255

Les concentrations pour les 4 éléments sont globalement faibles et du même ordre de grandeur que lors de la précédente CIL de 2017.

Les résultats obtenus en termes d'homogénéité sont satisfaisants :

- Les écarts de concentrations entre les différents groupes sont faibles malgré les faibles teneurs en métaux, notamment pour le Ni,
- Le coefficient de variation moyen obtenu pour chaque élément (globalement <6%) est similaire à celui observé lors des tests effectués les années précédentes.

2.5 Préparation des solutions étalons de l'exercice de comparaison

○ Solution synthétique : (Ech3)

De l'eau ultra pure (résistivité = 18 MΩ.cm) acidifiée par de l'acide nitrique suprapur à 4% (v/v) a été dopée par des ajouts de solutions résultantes de la dissolution de métaux de haute pureté.

Un litre de solution a ainsi été préparé, puis réparti dans des flacons de 50mL en polypropylène. Cette solution a été identifiée sous la référence 'Ech3'.

○ Solution de minéralisation : (Ech4)

Pour simuler au mieux une analyse réelle, une solution a été préparée par minéralisation, par micro-ondes en système clos, des poussières contenues sur 18 filtres en quartz impactés en zone urbaine.

Un litre de solution également à 4% (v/v) d'acide nitrique suprapur, a ainsi été préparé, puis réparti dans des flacons en polypropylène. Cette solution a été identifiée sous la référence 'Ech4'.

3 LABORATOIRES PARTICIPANTS

Six laboratoires (y compris IMT Lille Douai) ont participé à l'exercice de comparaison 2020. Ce chapitre donne un bref aperçu des techniques et méthodes qu'ils mettent en œuvre et des performances analytiques affichées en termes de limites de détection. La limite de détection analytique (LDa) 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 (LQm) est définie comme neuf fois l'écart type de la moyenne issue de l'analyse de dix minéralisations de filtres vierges en quartz issues du même lot que les échantillons.

3.1 IANESCO Chimie

Associé aux AASQA Atmo Nouvelle-Aquitaine, Air Pays de la Loire, Atmo Normandie, Atmo Hauts-de-France, Scal'Air

Type de chauffeuse : Micro-ondes milieu fermé

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

Technique d'analyse : ICP-MS (cellule de collision)

	As	Cd	Ni	Pb
LDa (ng/L)	4,7	0,7	2,8	1,8

3.2 Laboratoire Départemental 31 Eau-Vétérinaire-Air

Associé à l'AASQA : Atmo Occitanie

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

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

Technique d'analyse : ICP-MS (cellule de collision)

	As	Cd	Ni	Pb
LDa (ng/L)	26	76	213	74

3.3 Carso LSEHL

Associé à l'AASQA : Atmo Auvergne-Rhône-Alpes

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

Mélange acide : acide nitrique, eau oxygénée

Technique d'analyse : ICP-MS (correction mathématique des interférences isobariques)

	As	Cd	Ni	Pb
LDa (ng/L)	32	2,9	190	4,5

3.4 TERA Environnement

Associé aux AASQA : AtmoSud, Atmo Normandie et à l'observatoire MERA

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

Mélange acide : acide nitrique, eau oxygénée

Technique d'analyse : ICP-MS (correction mathématique sur In115 pour Cd)

	As	Cd	Ni	Pb
LDa (ng/L)	7,5	14,7	15,6	17,4

3.5 MicroPolluants Technologie

Associé aux AASQA : Atmo Occitanie, Madinair, Qualitair Corse, ATMO Grand Est, Atmo Nouvelle-Aquitaine, Atmo Auvergne-Rhône-Alpes, Lig'Air, GWAD'AIR, Atmo Bourgogne-Franche-Comté, Aiparif, Air Breizh, Atmo Hauts-de-France, Atmo Normandie, Atmo Pays de la Loire, AtmoSud, ATMO Guyane, Hawa Mayotte, Atmo Réunion, Scal'Air.

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

Mélange acide : Acide nitrique, eau oxygénée

Technique d'analyse ICP-MS (cellule de collision He)

	As	Cd	Ni	Pb
LDa (ng/L)	4,9	0,9	17	6,6

3.6 IMT Lille Douai

Associé à : observatoire CARA

Type de chauffage : Micro-ondes, milieu fermé

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

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

	As	Cd	Ni	Pb
LDa (ng/L)	1,5	0,6	8,6	8,6

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 IMT Lille 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 suivant présente les concentrations moyennes en métaux mesurées par chaque laboratoire dans les dix filtres vierges en quartz fournis par l'IMT Lille Douai.

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

	L1	L2	L3	L4	L5	L6
As	-0,6	1,5	0,3	1,0	0,3	0,2
Cd	-0,2	0,4	2,1	0,1	0,1	0,1
Ni	59,7	18,7	61,3	36,0	37,5	25,1
Pb	5,5	2,9	5,5	1,6	3,3	2,7

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 entre les participants résulte donc principalement de paramètres associés à la minéralisation et à l'analyse des filtres mises en place dans chaque laboratoire.

Six laboratoires obtiennent des valeurs moyennes de blancs inférieures à leurs LDm pour le Cd, trois pour l'As, deux laboratoires pour le Ni et le Pb. Pour les autres, les teneurs attendues étant en principe très faibles, cela peut refléter des difficultés rencontrées pour certains éléments lorsque les LDm sont élevées comme dans le cas du Ni. Toutefois, les valeurs de blancs sont pour la plupart, largement inférieures aux teneurs en éléments contenues dans les filtres impactés de PM₁₀. Concernant le Ni, certains laboratoires qui obtiennent des valeurs de blanc un peu élevées pourraient rencontrer des difficultés au regard des très faibles concentrations à mesurer sur certains échantillons.

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 de 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, voir Tableau 1). 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 guide LCSQA (2012) 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 2012).

Tableau 8 : Limites de quantification méthodologiques en 2020 (ng/filtre)

LQm	L1	L2	L3	L4	L5	L6	Mean	Std Dev
ng/filtre								
As	8,8	7,7	8,3	7,3	1,1	0,7	5,6	3,7
Cd	2,1	1,4	6,3	0,6	0,2	0,5	1,9	2,3
Ni	133	98	165	156	105	28	114,0	50,0
Pb	13	9,1	5,0	12	3,9	1,3	7,4	4,8

Tous les laboratoires obtiennent des LQm inférieures à la valeur exigée par le guide technique LCSQA pour l'As, le Cd, le Ni et le Pb. Cela montre une amélioration par rapport aux résultats de la CIL 2017 pour laquelle, des laboratoires avaient obtenus des LQm supérieures notamment pour le Ni en lien avec l'utilisation d'acide fluorhydrique.

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

L'une des sources importantes d'incertitude de mesure est due à la mise en solution des particules qui doit être quantitative et respecter des taux de récupération préconisés par la norme pour être validée (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) et l'ERM-CZ120 (IRMM : Particules

assimilées à des PM₁₀) ont été minéralisés selon le protocole habituel de chaque laboratoire. Tous les laboratoires utilisent un four micro-onde et un mélange d'acide (HNO₃/H₂O₂) suivant les préconisations de la norme NF EN 14902 :2005.

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

Taux % MRC	L1 ERM-CZ120	L2 NIST 1648a	L3 NIES 08	L4 NIST 1648a	L5 NIST 1648a	L6 NIST 1648a
As	94,1	94,9	96,1	95,8	102,7	91,7
Cd	102,4	94,0	97,4	102,1	110,3	96,1
Ni	106,4	96,3	92,0	88,3	101,2	90,4
Pb	100,2	95,2	98,6	92,7	101,9	95,5

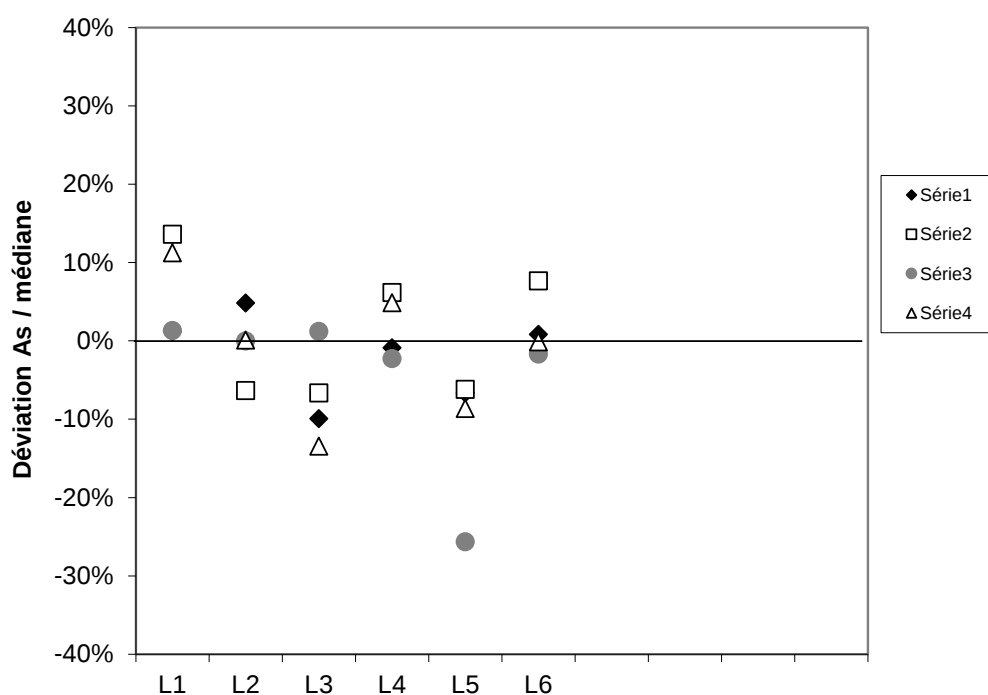
Le résultat en Cd situé légèrement en dehors des critères de qualité (en rouge) du L5 est probablement associé à l'incertitude de la procédure mise en œuvre lors de l'attaque (précision de la pesée du MRC, volume d'acide, dilution, température et durée de l'attaque, ...). A noter que la majorité des laboratoires ont fourni des taux de récupération dans la gamme des valeurs acceptables, indiquant une bonne maîtrise de cette étape du protocole.

4.1.4 Analyse des filtres chargés

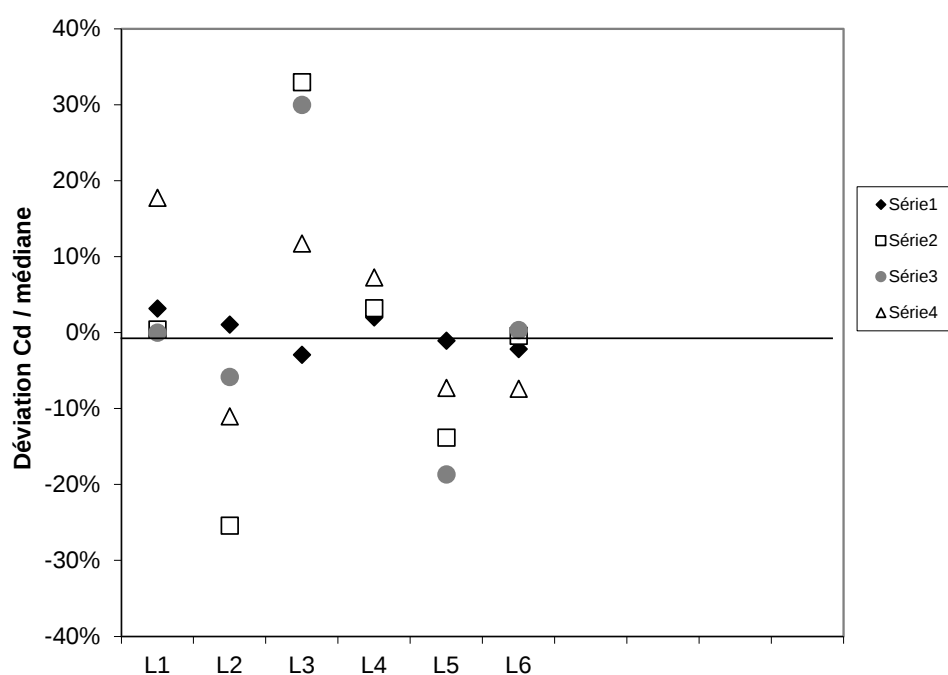
L'ensemble des résultats bruts détaillés est regroupé dans l'annexe 1.

4.1.5 Analyse sous forme de déviation par rapport à la médiane

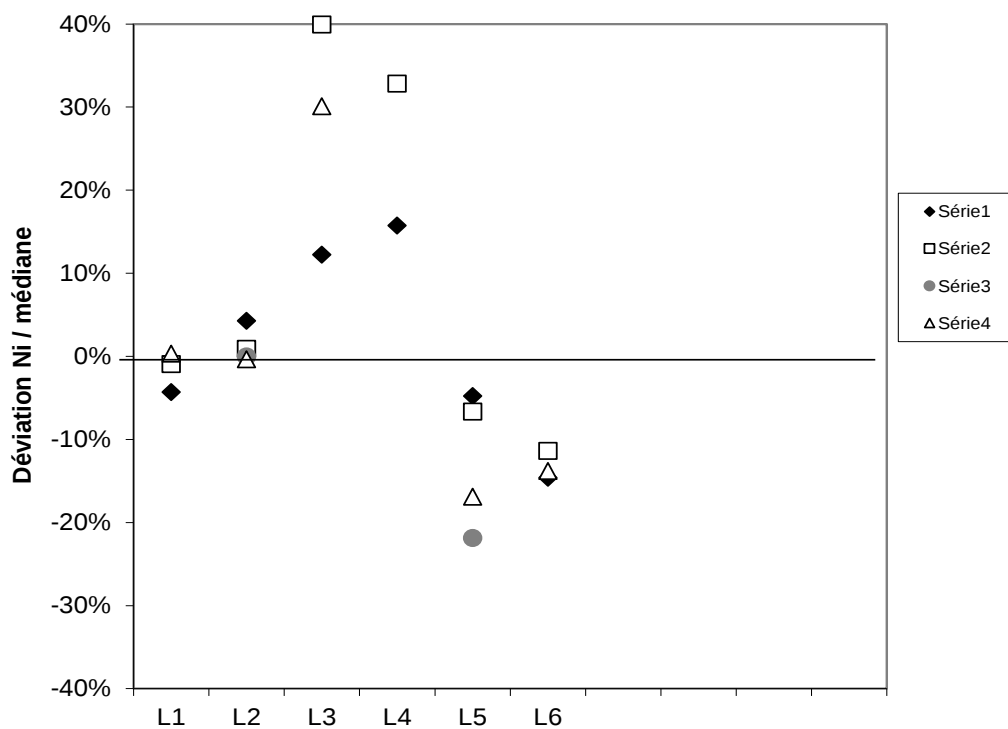
Les résultats sont présentés ici sous forme d'écart par rapport à la médiane de l'ensemble des valeurs de chaque laboratoire. Nous avons reporté pour chaque élément, le critère de qualité recommandé par la norme NF EN 14902 (40% pour As, Ni et Cd ; 25% pour Pb) afin de faire ressortir les éventuelles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



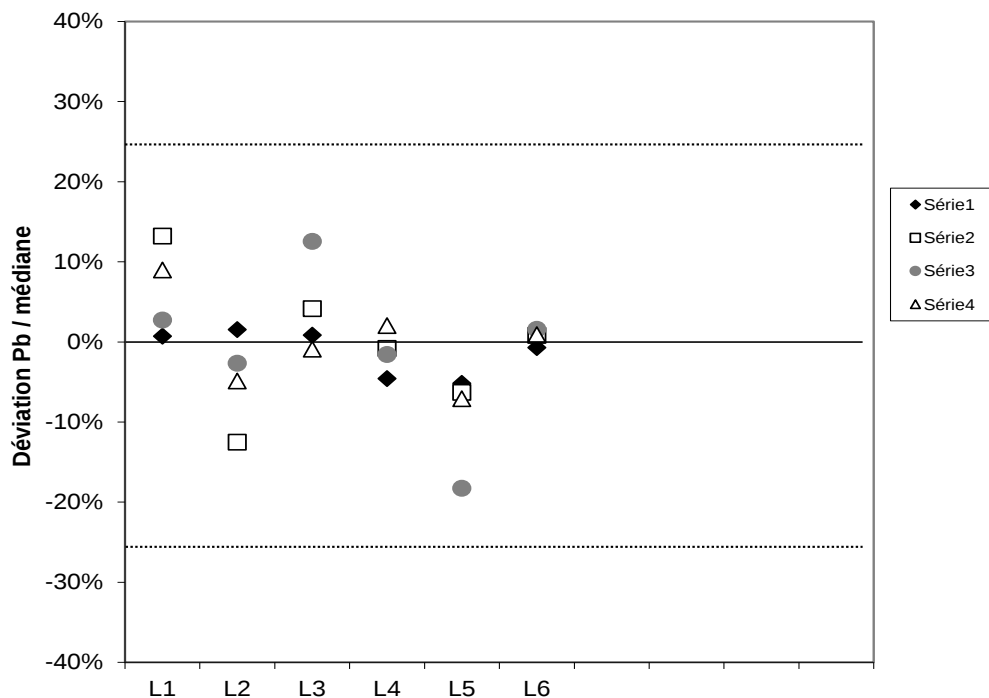
Graphique 2 : Déviation par rapport à la médiane des laboratoires – As



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 (incertitude de 40%) et le Pb (25%), tous les laboratoires rapportent des résultats compris dans les critères de qualités. Pour le Cd, le laboratoire L4 n'a pas proposé

de valeur pour un échantillon dont la teneur se situe en dessous de sa LQm officielle (25 ng/filtre) même si sa LQm déterminée lors de cette CIL (7,3 ng/filtre) aurait pu permettre de rendre un résultat.

Dans le cas du Ni, les laboratoires L1, L3, L4 et L6 rapportent chacun une valeur en dehors du critère de qualité (40 %) définis par rapport aux valeurs cibles de la 4^{ème} Directive fille. De plus, le laboratoire L4 n'a pas fourni de valeur pour un échantillon dont la teneur se situe en dessous de sa LQm officielle (125 ng/filtre). Ces résultats sont liés aux très faibles teneurs en Ni obtenues sur 2 des 4 échantillons collectés et à la variabilité des concentrations en Ni des filtres vierges qui a induit des LQm relativement élevées pour la plupart des laboratoires, parfois supérieures aux concentrations mesurées dans les PM₁₀ de cette CIL.

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

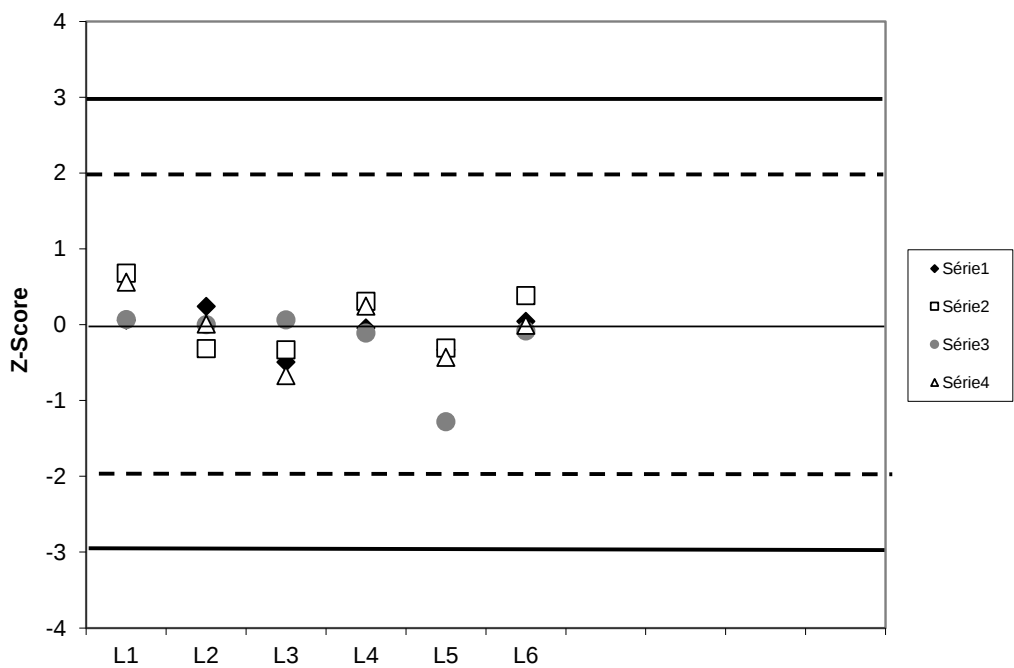
Suivant la loi normale, 95% des Z-score doivent être compris entre -2 et 2 ; 99,7% entre -3 et 3. Les valeurs sortant de l'intervalle [-3, 3] sont considérées comme non satisfaisantes. Les valeurs comprises dans les intervalles [-3, -2] et [2, 3] sont jugées acceptables, mais sujettes à caution, notamment 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.

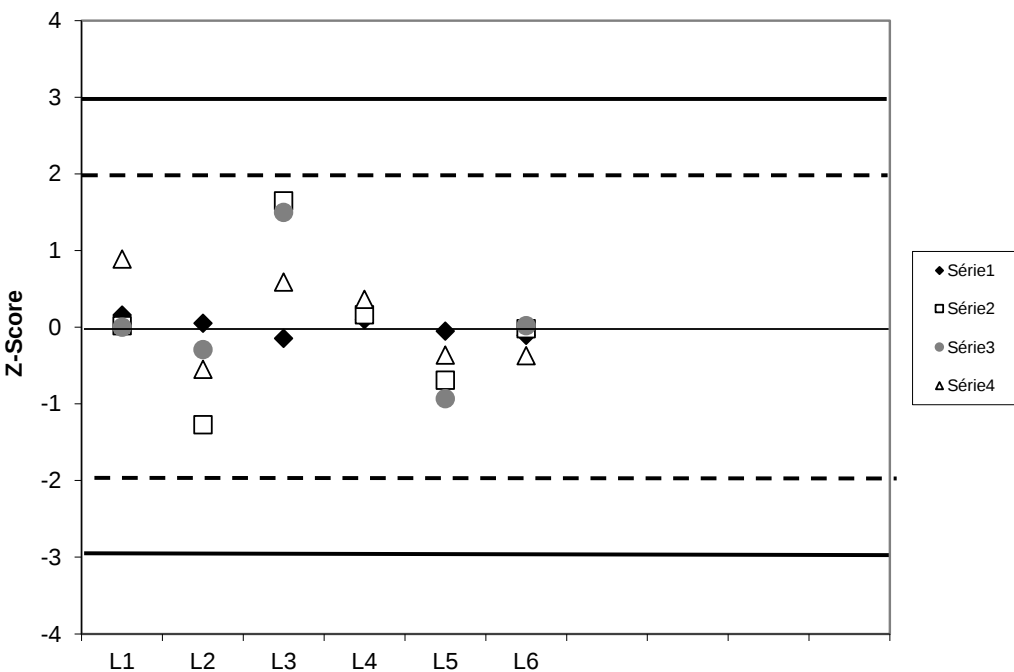
Avant d'effectuer un calcul du Z-score, un test de Grubbs a été réalisé afin d'identifier d'éventuelles valeurs aberrantes par rapport à une distribution normale. Aucune valeur aberrante n'a été identifiée pour le Pb. Une valeur a dû être éliminée du jeu de donnée en

Cd et Ni pour le laboratoire L4 car en dessous de la LQm et une valeur extrême a été supprimée en As sur les échantillons du laboratoire L5 afin de recalculer la médiane (valeur vraie).

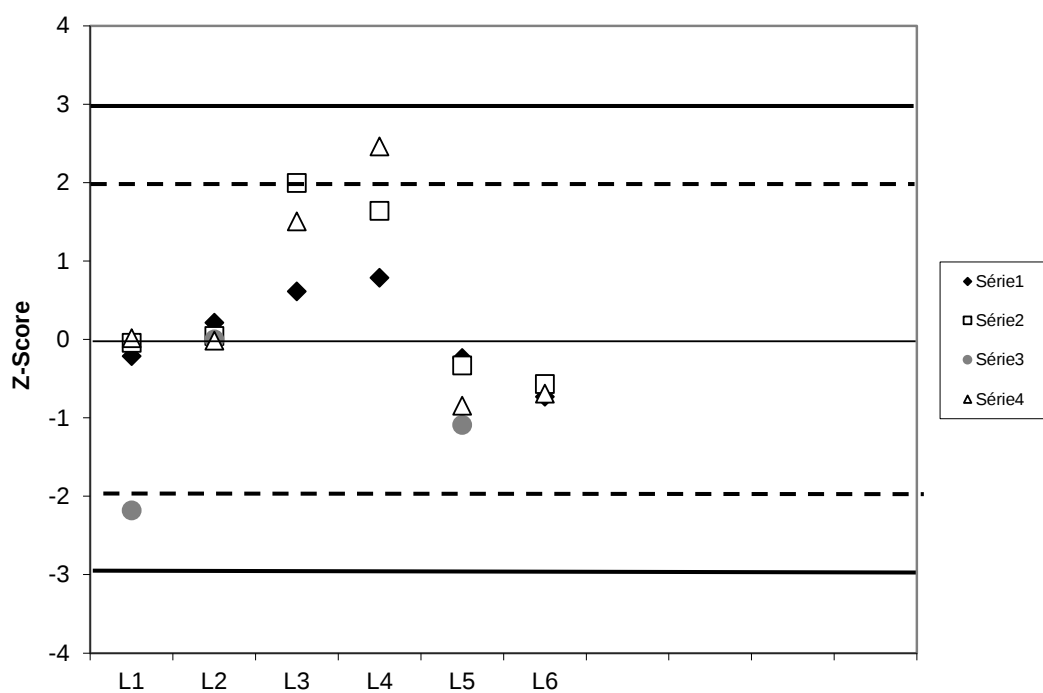
Les résultats bruts des laboratoires sont présentés en annexe 1. Les graphiques 6 à 9 présentent les Z-scores des différents laboratoires par élément.



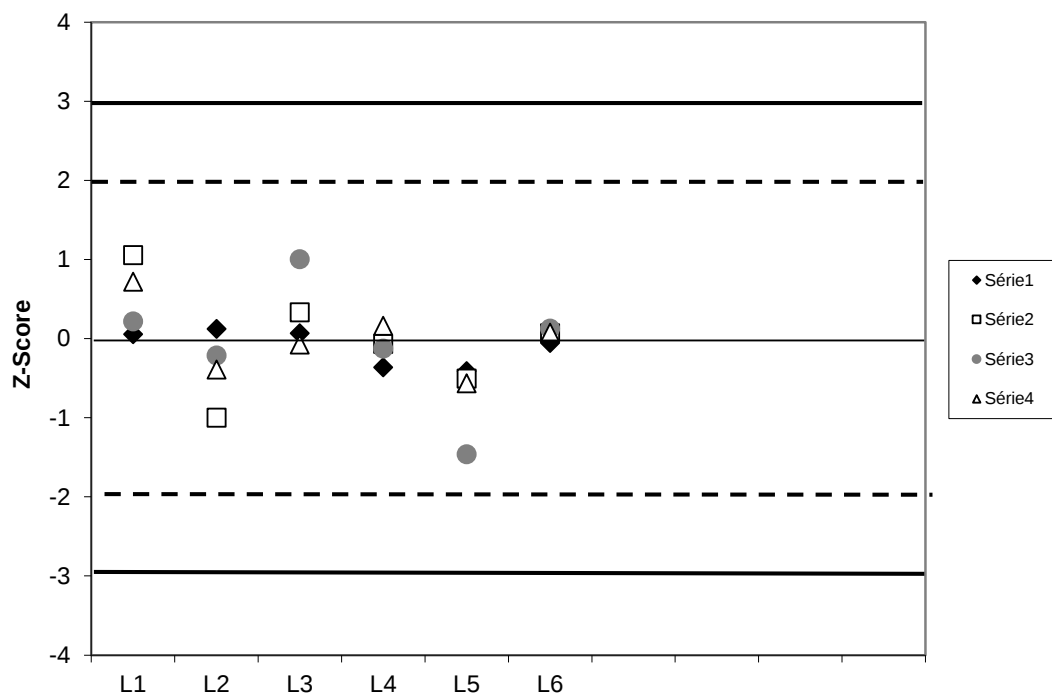
Graphique 6 : Z-scores des laboratoires – As



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 et Pb. Pour ces éléments, le processus est maîtrisé selon nos critères d'incertitude et de concentration. Concernant le Ni, une valeur se situe entre [-2,-3], ce qui reste acceptable mais peut être sujet à caution.

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 valeur se situe en dehors de l'intervalle [-3, 3] lié notamment à une teneur en Ni très faible sur cet échantillon par rapport à la LQm obtenue.

Laboratoire L4 : Ce laboratoire présente l'intégralité de ses Z-scores entre -2 et 2 pour l'As et le Pb. Pour ces éléments, le processus est maîtrisé selon nos critères d'incertitude et de concentration. Pour le Cd, une valeur inférieure à la LQm n'a pas été transmise par le laboratoire. Concernant le Ni, une valeur inférieure à la LQm n'a pas été transmise et une autre se situe dans l'intervalle [2, 3], ce qui reste acceptable mais peut être sujet à caution.

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, et Pb. Pour ces éléments, le processus est maîtrisé selon nos critères d'incertitude et de concentration. Dans le cas du Ni, un échantillon se trouve en dehors de l'intervalle [-3, 3] lié notamment à une teneur en Ni très faible sur cet échantillon.

Les principales difficultés sont identifiées pour le Ni dont les teneurs étaient particulièrement basses lors de cette CIL sur deux filtres et souvent inférieurs aux LQm obtenues par les laboratoires. A noter que le nombre limité de participant à cet exercice et la grande dispersion des résultats obtenus pour ces échantillons peu concentrés induisent un biais lors de la mesure du Z-score.

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 calcul 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 estimés selon le fascicule de

documentation AFNOR FD-X43-070 du 8 mai 2011 issue du groupe de travail LCSQA « incertitudes ».

Bien que quelques laboratoires présentent des valeurs légèrement plus élevées (L1, L3, L4) pour 1 ou 2 éléments (Cd, Ni ou Pb), la plupart respectent globalement les objectifs de qualité (tableau 10) des directives européennes (25 % pour Pb et 40 % pour As, Cd et Ni), d'autant que les analyses effectuées lors de cette CIL sont très en dessous des valeurs cibles.

Tableau 10 : Moyenne des incertitudes de mesure pour les 6 laboratoires

Incertitude Moyenne 2020	Cd	As	Ni	Pb
Urel Directive (%)	40	40	40	25
Urel(Ca) (%)	32	25	40	24
Ecart type (%)	13	5	12	9

Une certaine variabilité entre les valeurs d'incertitudes fournies par les laboratoires est à noter, notamment dans le cas du Ni et du Pb, suggérant que certains laboratoires ont une meilleure maîtrise de leurs méthodes de minéralisation et d'analyse. 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 en France.

On observe relativement peu de différence en termes d'incertitudes entre les 4 échantillons testés (tableau 11) sauf dans le cas du Ni pour l'échantillon 3 le plus faiblement concentré. Cette cohérence est sans doute due à des concentrations en éléments assez similaires (facteur 2 à 5 maximum) entre les 4 échantillons testés (voir 2.4) et à des mesures effectuées lors d'une même session analytique.

Tableau 11 : Incertitude de mesure moyenne des 6 laboratoires pour chacun des échantillons

	As (%)	Cd (%)	Ni (%)	Pb (%)
Prél.1	32	24	30	24
Prél.2	32	24	31	24
Prél.3	33	25	63	24
Prél.4	32	24	38	24

Si l'on regarde plus en détails la répartition de ces incertitudes, l'efficacité de minéralisation (taux de recouvrement) représente en moyenne une part importante quel que soit l'élément considéré (de 40 à 59%). L'analyse proprement dite induit une incertitude entre 38 et 44% sur la concentration élémentaire alors que l'incertitude sur le débit de prélèvement d'air ne représente que 15 à 25%. L'incertitude liée à la contamination est peu significative, induisant une incertitude moyenne entre 0 et 6%. Cette répartition reste toutefois très variable d'un laboratoire à l'autre, suggérant pour certains des difficultés dans la prise en compte et l'estimation de leurs incertitudes.

4.2 Présentation des résultats pour les solutions étalons du LNE

4.2.1 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 en zone urbaine 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.

4.2.2 Détermination des valeurs de référence certifiées

Les valeurs de référence ont été déterminées sur chaque lot de 1 litre. 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.

La dilution isotopique peut être illustrée par la détermination du nombre total d'atomes N_x d'un élément présentant deux isotopes stables A et B. Si une quantité connue, N_{sp} , de ce même élément mais de composition isotopique modifiée artificiellement, appelé *spike*, est ajouté à l'échantillon, un mélange peut être effectué, et le rapport isotopique $R\left(\frac{NA}{NB}\right)_{mix}$ mesuré expérimentalement.

De la mesure de ce rapport, on détermine la concentration de l'élément à doser selon :

$$C_x = \frac{m_{sp} \times C_{sp}}{m_x} \left[\frac{R\left(\frac{NA}{NB}\right)_{mix} \times Ab(B)_{sp} - Ab(A)_{sp}}{Ab(A)_x - R\left(\frac{NA}{NB}\right)_{mix} \times Ab(B)_x} \right] - \text{blanc} \quad (1)$$

avec :

$C_x \Rightarrow$ concentration inconnue à déterminer

$m_{sp} \Rightarrow$ masse du spike ajoutée

$C_{sp} \Rightarrow$ concentration de l'élément dans la solution de spike

$m_x \Rightarrow$ masse d'échantillon prélevée

$R\left(\frac{NA}{NB}\right)_{mix} \Rightarrow$ rapport isotopique mesuré dans le mélange

$Ab \Rightarrow$ abondance en % pondéral

$Ab(A)_{sp} \Rightarrow$ abondance de l'isotope A dans le spike

$Ab(B)_{sp} \Rightarrow$ abondance de l'isotope B dans le spike

$Ab(A)_x \Rightarrow$ abondance naturelle de l'isotope A dans l'échantillon

$Ab(B)_x \Rightarrow$ abondance naturelle de l'isotope B dans l'échantillon

La dilution isotopique est donc une opération qui s'effectue directement sur l'échantillon à analyser sans étalonnage externe de l'instrument de mesure, ICP/MS, ce qui lui confère un caractère de référence primaire à condition, toutefois, d'en avoir une approche métrologique (principe de la double dilution isotopique).

Tableau 12 : Les spikes utilisés et le rapport isotopique mesuré

		Composition isotopique	Rapport mesuré
Spike MR0270	Cd ¹¹¹	Cd ¹⁰⁶ <0,01% Cd ¹⁰⁸ =0,0135±0,001% Cd ¹⁰⁹ =1,37±0,02% Cd ¹¹¹ =97,26±0,04% Cd ¹¹² =1,27±0,02% Cd ¹¹³ =0,069±0,007% Cd ¹¹⁴ <0,01% Cd ¹¹⁶ <0,01%	Cd ¹¹¹ /Cd ¹¹⁰
Spike MR0182	Ni ⁶²	Ni ⁵⁸ =0,93±0,17% Ni ⁶⁰ =0,67±0,06% Ni ⁶¹ =0,10±0,01% Ni ⁶² =98,21±0,24% Ni ⁶⁴ =0,09±0,21%	Ni ⁶⁰ /Ni ⁶²
Spike MR0187	Pb ²⁰⁶	Pb ²⁰⁴ <0,01% Pb ²⁰⁶ =99,302±0,034% Pb ²⁰⁷ =0,446±0,018% Pb ²⁰⁸ =0,238±0,014%	Pb ²⁰⁸ /Pb ²⁰⁶

Par ailleurs, le plomb ayant une isotopie naturelle variable, la détermination des abondances isotopiques pour les 2 solutions Ech3 et Ech4 a été effectuée au moyen du matériau de référence certifié en isotopie du NIST, le SRM981.

Enfin, la détermination de la teneur en arsenic pour les 2 solutions Ech3 et Ech4 a été réalisée par la méthode des ajouts dosés gravimétriques, en quatre points, puis établissement d'une régression linéaire. Le molybdène présent dans l'échantillon Ech4 a été utilisé comme standard interne.

Résultats LNE

Pour chaque élément, quatre à cinq déterminations répétées 2 fois ont été effectuées. La moyenne 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 13).

Tableau 13 : Valeurs de référence du LNE exprimées en µg/L et incertitudes associées (k=2)

<i>Valeur référence en µg/L</i>	Cd	As	Ni	Pb
Ech3 solution synthétique	0,124±0,009	0,178±0,013	0,992±0,048	1,997±0,045
Ech4 solution de minéralisation	1,39±0,052	1,854±0,055	3,83±0,24	25,89±0,86

4.2.3 Résultats de la comparaison interlaboratoires

4.2.3.1 Techniques instrumentales mises en œuvre par les laboratoires

Les six laboratoires qui ont participé à cette campagne avaient également participé aux campagnes 2013, 2015 et 2017. Tous les laboratoires ont utilisé la spectrométrie de masse (ICP/MS) pour la quantification des métaux.

4.2.3.2 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.

Le tableau 14 fournit les données finales, après passage des tests de Grubbs et Cochran, sur lesquelles sont effectuées les calculs.

Les valeurs marquées * sont dites « **isolées** », elles conduisent à une valeur de la statistique de test supérieure à la valeur critique à 5%, mais inférieure à la valeur critique à 1%. Ces valeurs sont **conservées** pour les calculs des valeurs de fidélité.

Les valeurs marquées ** sont dites « **aberrantes** », elles conduisent à une valeur de la statistique de test supérieure à la valeur critique à 1%. Dans la pratique courante, ces valeurs seraient **éliminées** pour les calculs des valeurs de fidélité.

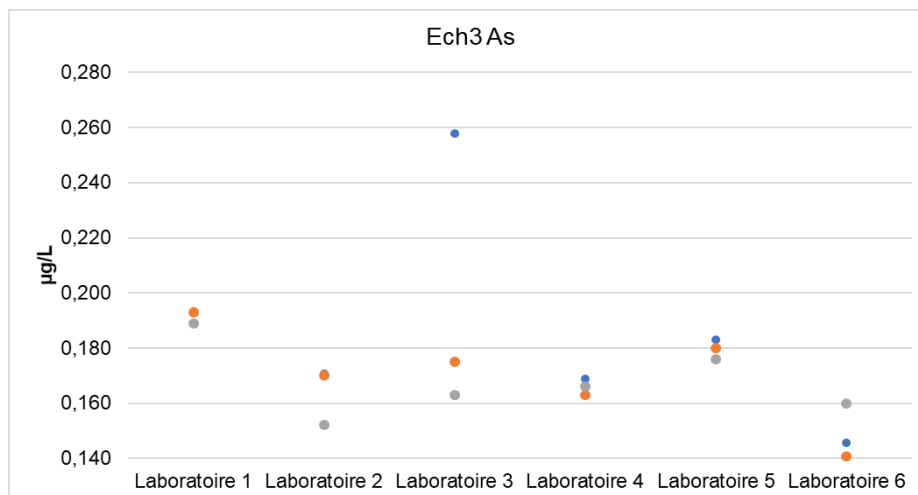
Tableau 14 : Tableau des données marquées après tests Cochran / Grubbs, résultats exprimés en µg/L

	ECH3 solution synthétique µg/L				ECH4 solution minéralisation µg/L			
	Cd	As	Ni	Pb	Cd	As	Ni	Pb
Laboratoire L1	0,133	0,193	1,069	2,077	1,436	2,064	4,139	28,243
	0,132	0,193	1,076	2,116	1,436	2,052	4,176	28,580
	0,128	0,189	1,055	2,042	1,445	2,019	4,116	28,274
Laboratoire L2	0,113	0,171	0,943	1,873	1,244	1,762	3,724	23,660
	0,120	0,170	1,004	1,882	1,254	1,791	3,648	23,686
	0,117	0,152	0,953	1,914	1,236	1,769	3,626	23,624
Laboratoire L3	0,120	0,258 **	1,185	2,058	1,358	1,579	3,823	24,160
	0,125	0,175 **	1,130	2,043	1,349	1,588	3,670	23,800
	0,121	0,163 **	1,155	2,047	1,344	1,553	3,618	23,965
Laboratoire L4	0,124	0,169	1,050	1,960	1,320	1,640	3,790	23,900
	0,119	0,163	1,040	1,960	1,340	1,680	3,960	24,000
	0,128	0,166	1,050	1,980	1,350	1,650	3,910	24,300
Laboratoire L5	0,114	0,183	1,109	2,017	1,228	1,773	4,309	25,760
	0,116	0,180	1,106	2,041	1,207	1,766	4,298	25,890
	0,117	0,176	1,114	2,032	1,209	1,769	4,270	25,750
Laboratoire L6	0,109	0,146	1,102	2,024 **	1,290 **	1,791 **	4,200 **	26,630 **
	0,107	0,141	0,976	1,867 **	1,174 **	1,586 **	3,650 **	23,301 **
	0,116	0,160	1,061	1,978 **	1,287 **	1,707 **	3,835 **	25,157 **

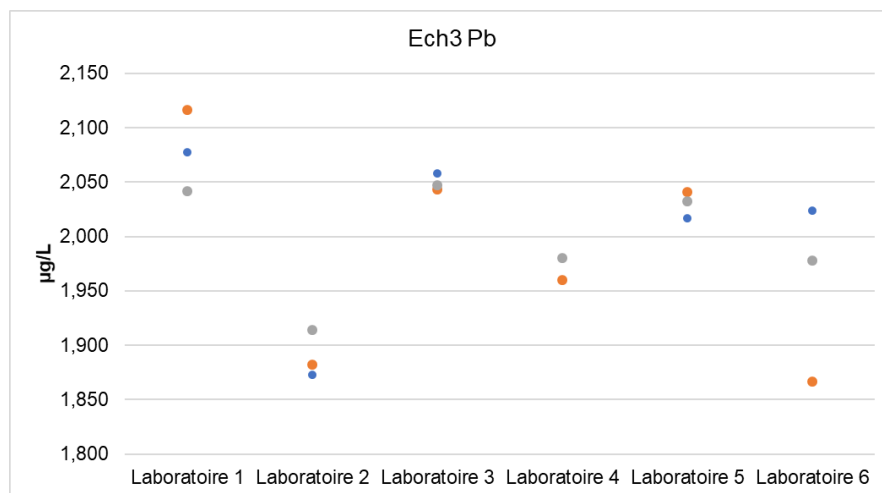
Cependant, compte-tenu du faible nombre de laboratoires participants, il est décidé de conserver toutes les valeurs, notamment parce qu'elles sont globalement toutes en accord avec la valeur de référence.

Ainsi, on note que les valeurs considérées comme aberrantes au sens strict du test statistique, présentent en réalité une dispersion, représentée par les graphiques 9 à 14, plus importante que celles des autres participants.

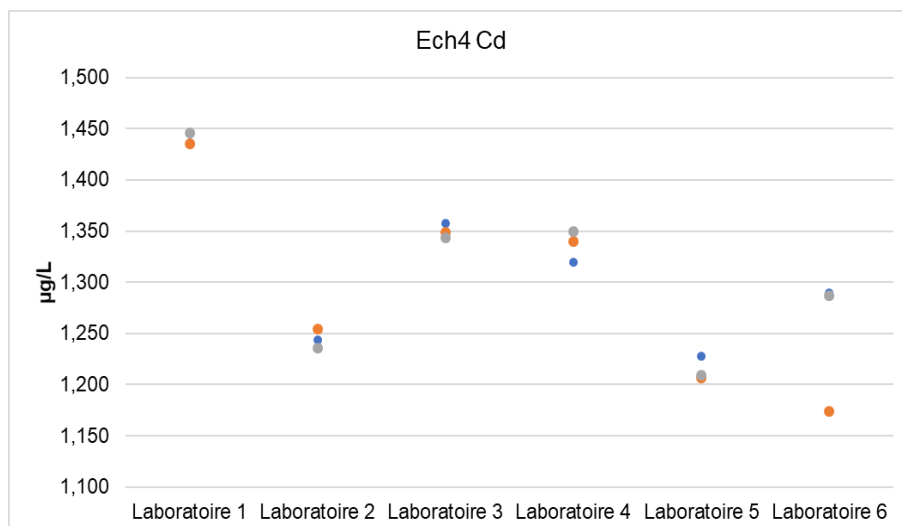
A titre indicatif, les valeurs pour l'arsenic du Laboratoire 3 dans l'échantillon Ech3 auraient pu être éliminées. De même les valeurs du Laboratoire 6 pour l'échantillon Ech3 en plomb et pour l'échantillon Ech4 (As, Cd, Ni et Pb) auraient pu être éliminées en raison d'une variance plus importante que les autres participants.



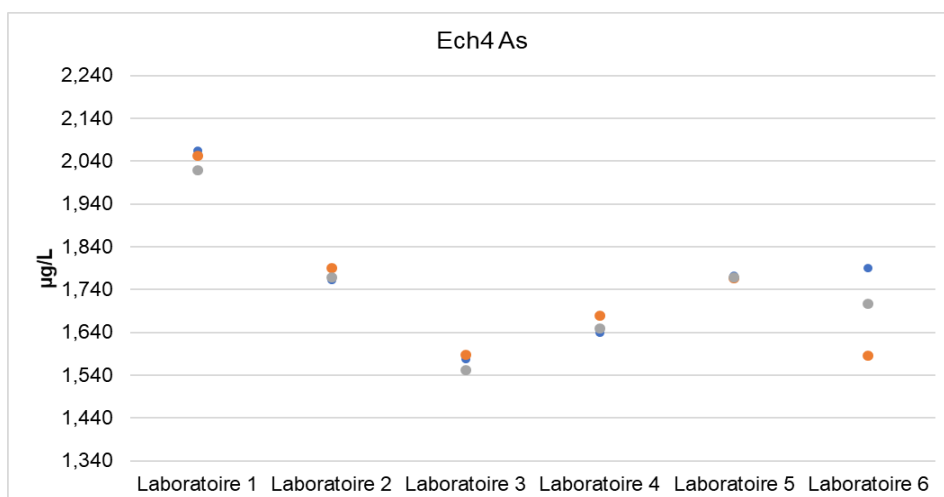
Graphique 9 : Ech3 Arsenic _ dispersion 3 valeurs pour chaque laboratoire



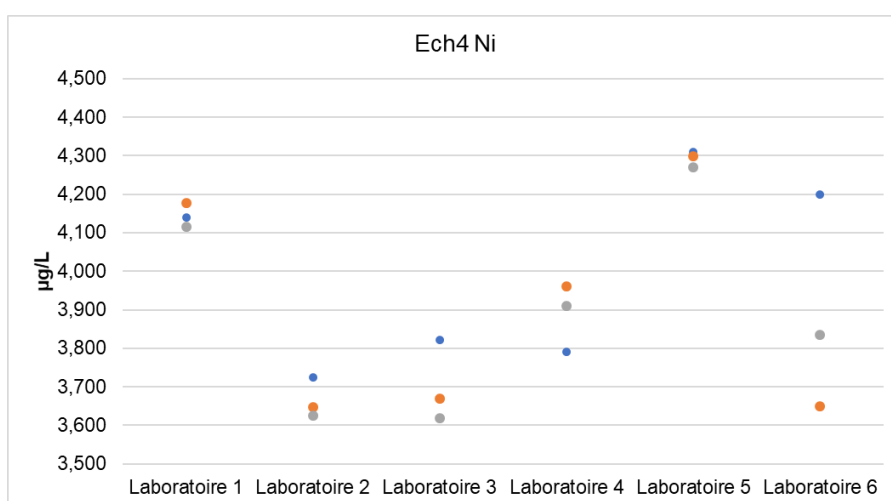
Graphique 10 : Ech3 Plomb _ dispersion 3 valeurs pour chaque laboratoire



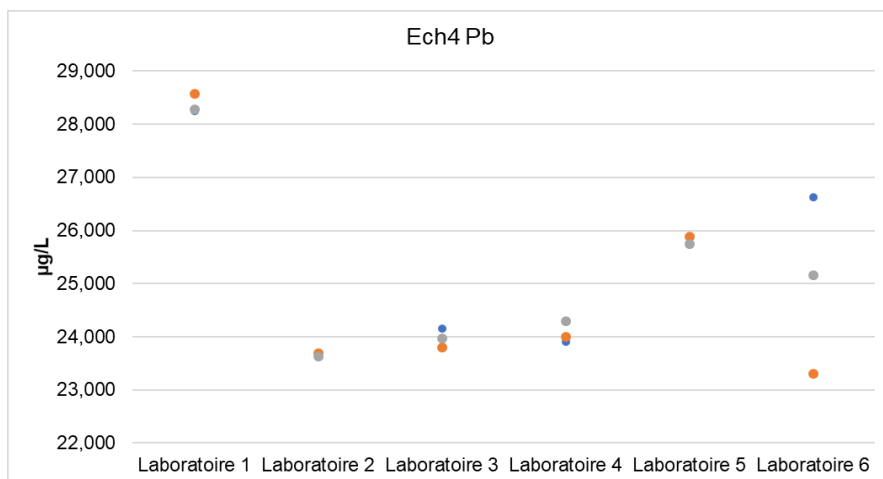
Graphique 11 : Ech4 Cadmium_ dispersion 3 valeurs pour chaque laboratoire



Graphique 12 : Ech4 Arsenic_ dispersion 3 valeurs pour chaque laboratoire



Graphique 13 : Ech4 Nickel_ dispersion 3 valeurs pour chaque laboratoire



Graphique 14 : Ech4 Plomb_ dispersion 3 valeurs pour chaque laboratoire

Toutes les valeurs seront donc conservées ce qui aura pour conséquence une légère augmentation de l'écart type de reproductibilité.

Pour chaque élément, l'écart type de répétabilité, **S_r**, et la limite de répétabilité définie par **r = 2,8 S_r**, sont représentées dans les Tableaux 15 et 16. Ces valeurs caractérisent la répétabilité de la méthode de mesure.

Tableau 15 : Répétabilité des laboratoires pour la solution synthétique

Ech3 solution SYNTHETIQUE					
Elément	Nb Labos retenus	Moyenne générale m (µg/L)	Ecart-type de répétabilité S_r (µg/L)	limite de répétabilité r (µg/L)	S_r/m en %
Cd	6	0,120	0,003	0,009	2,80
As	6	0,175	0,022	0,062	12,60
Ni	6	1,065	0,032	0,089	3,00
Pb	6	1,995	0,038	0,107	1,91

Tableau 16 : Répétabilité des laboratoires pour la solution de minéralisation

Ech4 solution MINERALISATION					
Elément	Nb Labos retenus	Moyenne générale m (µg/L)	Ecart-type de répétabilité S_r (µg/L)	limite de répétabilité r (µg/L)	S_r/m en %
Cd	6	1,306	0,029	0,080	2,19
As	6	1,752	0,045	0,126	2,58
Ni	6	3,931	0,130	0,364	3,31
Pb	6	25,15	0,70	1,95	2,76

4.2.3.3 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 déterminée par la moyenne des écarts types des laboratoires 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.

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 : $R = 2,8 \times S_R$

Pour chaque élément, l'écart type de reproductibilité, S_R , et la limite de reproductibilité R sont représentées dans les Tableaux 17 et 18. Ces valeurs caractérisent la reproductibilité de la méthode de mesure.

Tableau 17 : Reproductibilité des laboratoires pour la solution synthétique

Ech3 solution SYNTHETIQUE					
Elément	Nb Labos retenus	Moyenne générale m (µg/L)	Ecart-type de reproductibilité S_R (µg/L)	limite de reproductibilité R (µg/L)	S_R/m en %
Cd	6	0,120	0,008	0,022	6,46
As	6	0,175	0,026	0,073	14,82
Ni	6	1,065	0,070	0,195	6,52
Pb	6	1,995	0,077	0,214	3,84

Tableau 18 : Reproductibilité des laboratoires pour la solution de minéralisation

Ech4 solution MINERALISATION					
Elément	Nb Labos retenus	Moyenne générale m (µg/L)	Ecart-type de reproductibilité S_R (µg/L)	limite de reproductibilité R (µg/L)	S_R/m en %
Cd	6	1,306	0,088	0,246	6,72
As	6	1,752	0,166	0,465	9,48
Ni	6	3,931	0,267	0,749	6,80
Pb	6	25,15	1,85	5,19	7,37

L'écart type de reproductibilité S_R est une estimation de l'incertitude type de la méthode.

Ainsi, on peut vérifier que les moyennes de chaque laboratoire pour chaque élément quantifié dans chaque solution Ech3 et Ech4 se retrouvent bien autour de la moyenne générale dans un intervalle $[m - 2 S_R; m + 2 S_R]$

Le tableau 19 représente les moyennes générales et leurs intervalles associés pour chaque élément et chaque solution analysée Ech3, Ech4. Le tableau 20 représente la moyenne de chaque laboratoire participant pour chaque élément et chaque solution analysée Ech3, Ech4.

Tableau 19 : Moyennes générales et leurs intervalles associés

Ech3 solution SYNTHETIQUE				Ech4 solution MINERALISATION			
Elément	Moyenne générale m (µg/L)	m-2 S_R (µg/L)	m+2 S_R (µg/L)	Elément	Moyenne générale m (µg/L)	m-2 S_R (µg/L)	m+2 S_R (µg/L)
Cd	0,120	0,104	0,135	Cd	1,306	1,130	1,481
As	0,175	0,123	0,227	As	1,752	1,420	2,084
Ni	1,065	0,926	1,204	Ni	3,931	3,396	4,466
Pb	1,995	1,842	2,148	Pb	25,149	21,442	28,855

Tableau 20 : Moyennes des laboratoires participants

	Ech3 solution SYNTHETIQUE				Ech4 solution MINERALISATION			
	moyenne en µg/L				moyenne en µg/L			
	Cd	As	Ni	Pb	Cd	As	Ni	Pb
Laboratoire 1	0,131	0,192	1,067	2,078	1,439	2,045	4,144	28,366
Laboratoire 2	0,116	0,164	0,967	1,890	1,245	1,774	3,666	23,657
Laboratoire 3	0,122	0,199	1,157	2,049	1,350	1,573	3,704	23,975
Laboratoire 4	0,124	0,166	1,047	1,967	1,337	1,657	3,887	24,067
Laboratoire 5	0,116	0,180	1,110	2,030	1,215	1,769	4,292	25,800
Laboratoire 6	0,110	0,149	1,046	1,956	1,250	1,695	3,895	25,029
m générale	0,120	0,175	1,065	1,995	1,306	1,752	3,931	25,149
m - 2S_R	0,104	0,123	0,926	1,842	1,130	1,420	3,396	21,442
m + 2S_R	0,135	0,227	1,204	2,148	1,481	2,084	4,466	28,855

Aucune moyenne de laboratoire ne se trouve à l'extérieur des intervalles définis par l'incertitude élargie établie à partir des écarts-types de reproductibilité.

Globalement l'écart type de reproductibilité inter laboratoires S_R obtenu sur les deux solutions Ech3 et Ech4 exprimé en valeur relative se situe entre 6 % et 15 %. L'analyse de l'arsenic pour une teneur plus basse pour la solution Ech3 conduit à une valeur relative de S_R de l'ordre de 15 % comparables aux 16% relevés en 2017.

4.2.3.4 Comparaison aux valeurs de référence LNE

Afin d'estimer la performance des laboratoires sur la quantification des solutions Ech3 et Ech4 pour cet exercice 2020, il est proposé d'appliquer le référentiel ISO 17043 :2010 et de mesurer l'écart de chaque participant aux valeurs de référence du LNE en utilisant comme critère le Z- score (§ B.3.1 de l'ISO17043), voir paragraphe 4.1.6

Les tableaux 21 et 22 présentent l'ensemble des Z-scores calculés pour chaque élément analysé sur chaque solution Ech3 et Ech4 pour chaque laboratoire participant.

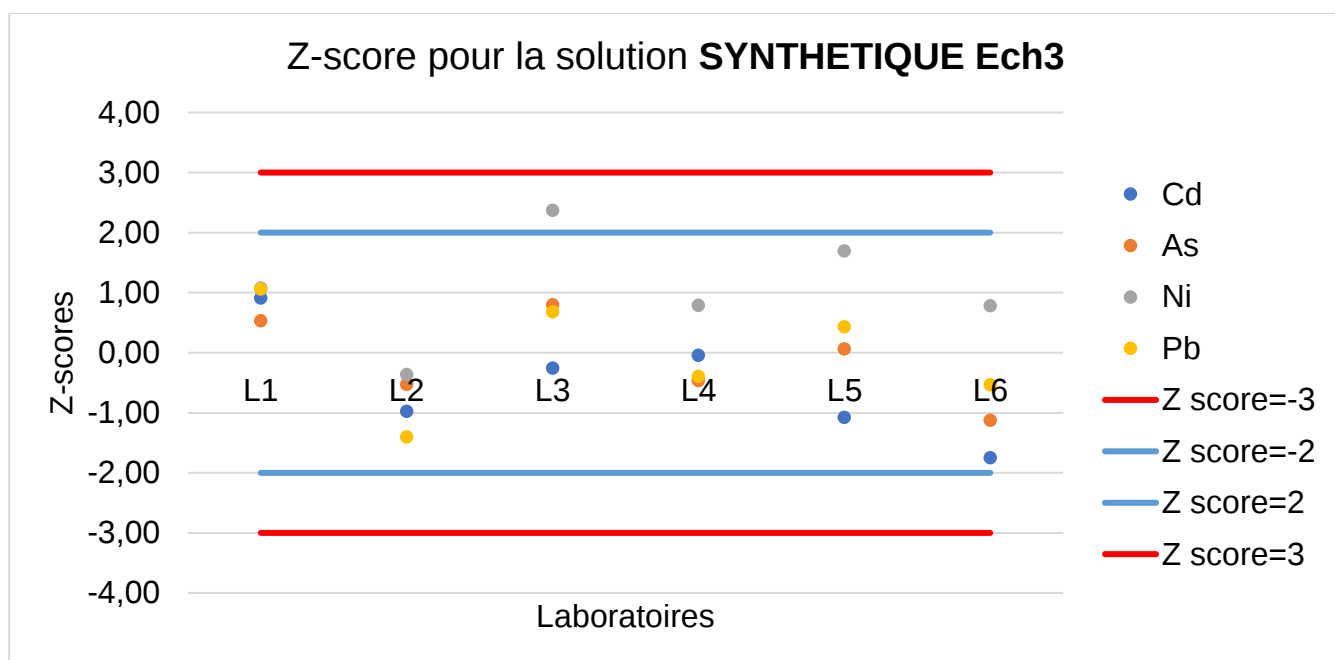
Tableau 21 : Valeurs des Z-scores pour la solution synthétique (Ech3)

	Ech3 solution SYNTHETIQUE			
	Cd	As	Ni	Pb
valeur référence LNE µg/L	0,124	0,178	0,992	1,997
U (k=2)	0,009	0,013	0,048	0,045
-U	0,115	0,165	0,944	1,952
+U	0,133	0,191	1,04	2,042
S_R écart type Reproductibilité	0,008	0,026	0,070	0,077
	Z score (Ech3 solution SYNTHETIQUE)			
Laboratoire L1	0,91	0,53	1,08	1,06
Laboratoire L2	-0,98	-0,53	-0,36	-1,40
Laboratoire L3	-0,26	0,80	2,37	0,68
Laboratoire L4	-0,04	-0,46	0,79	-0,40
Laboratoire L5	-1,08	0,06	1,69	0,43
Laboratoire L6	-1,75	-1,12	0,78	-0,53

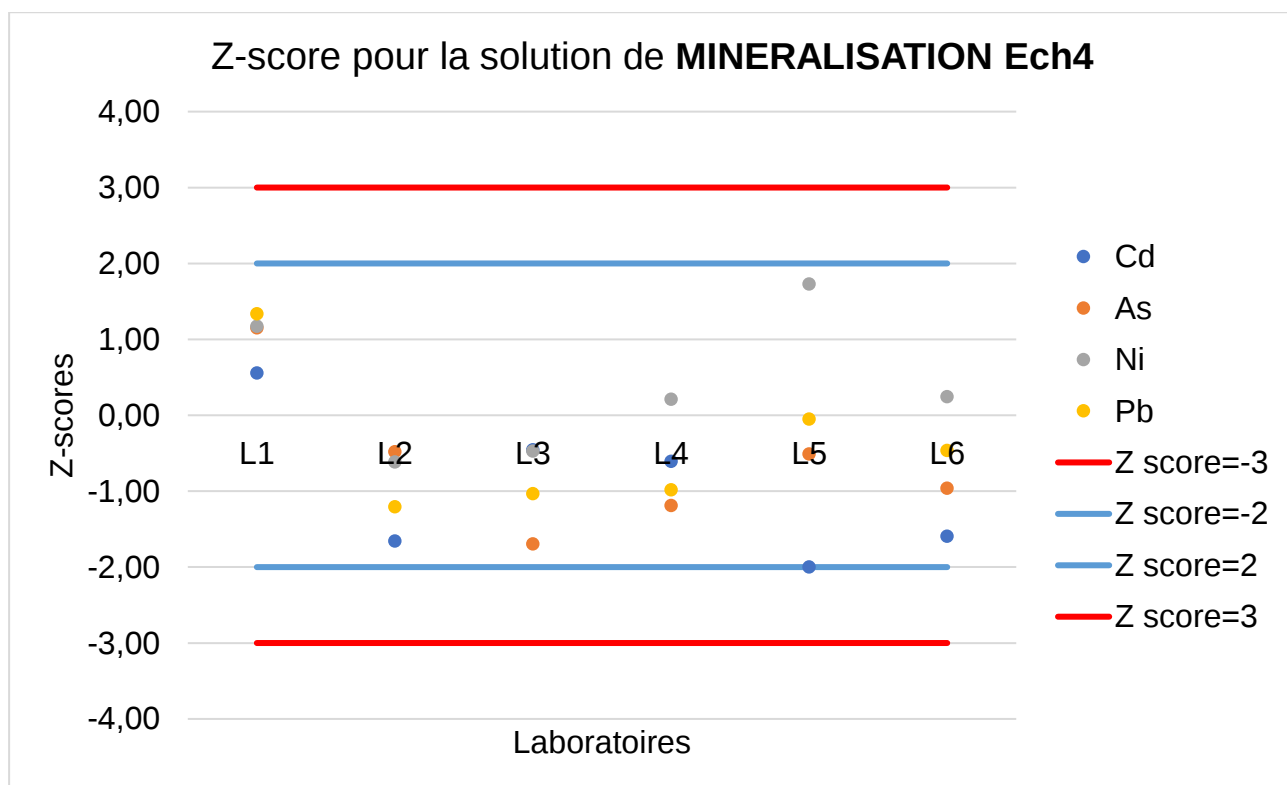
Tableau 22 : Valeurs des Z-scores pour la solution de minéralisation (Ech4)

	Ech4 solution de MINERALISATION			
	Cd	As	Ni	Pb
valeur référence LNE µg/L	1,390	1,854	3,83	25,89
U (k=2)	0,052	0,055	0,24	0,86
-U	1,338	1,799	3,59	25,03
+U	1,442	1,909	4,07	26,75
SR écart type Reproductibilité	0,088	0,166	0,267	1,853
	Z score (Ech4 solution de MINERALISATION)			
Laboratoire L1	0,56	1,15	1,17	1,34
Laboratoire L2	-1,66	-0,48	-0,61	-1,21
Laboratoire L3	-0,46	-1,69	-0,47	-1,03
Laboratoire L4	-0,61	-1,19	0,21	-0,98
Laboratoire L5	-2,00	-0,51	1,73	-0,05
Laboratoire L6	-1,59	-0,96	0,24	-0,46

Ce qui conduit aux représentations graphiques figures 15 et 16.



Graphique 15 : Z-scores pour la solution SYNTHETIQUE (Ech3)



Graphique 16 : Z-scores pour la solution de MINERALISATION (Ech4)

Les résultats des Z-scores ainsi que les représentations graphiques qui en résultent, montrent que tous les Z-scores sont satisfaisants. Seul le Z-score du laboratoire 3 pour la mesure de Ni Ech3 apparaît dans la zone de surveillance.

Globalement, les résultats des laboratoires sont en bonne adéquation avec les valeurs de références fournies par le LNE ce qui confirme l'amélioration générale de la qualité des mesures des laboratoires participants.

4.2.4 Conclusions sur les solutions de référence

Comme pour les exercices précédents, la comparaison inter-laboratoires de 2020 a porté sur l'analyse des quatre métaux réglementés, As – Cd – Ni – Pb, dans une solution résultante de la minéralisation de filtres impactés, Ech4, et dans une solution étalon synthétique, Ech3.

L'exploitation des résultats conduit à un écart type de reproductibilité inter-laboratoires S_R de 6 % à 10 % pour les éléments Cd, Ni et Pb pour les deux types de solutions étalons préparées par le LNE. L'écart type de reproductibilité S_R est de l'ordre de 15% pour l'arsenic dans la solution à basse teneur Ech3.

La comparaison des valeurs des laboratoires à celles fournies par le LNE en tant que valeur de référence ne permet pas de faire apparaître des différences significatives ce qui conduit à conclure à l'absence de biais.

La qualité des résultats observée lors des campagnes 2015 et 2017 est confirmée en 2020.

Enfin, plus généralement, on peut toutefois regretter à nouveau l'absence de calculs d'incertitudes associés aux mesures effectuées par les laboratoires.

4.3 Présentation des résultats pour les métaux non réglementés

En vue d'une éventuelle future 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, Co et Hg dont l'analyse était optionnelle et pour lesquels, 6 laboratoires ont fourni des résultats.

4.3.1 Analyse des filtres vierges et limites de quantification

Le tableau 23 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 le LCSQA IMT Lille Douai.

Tableau 23 : Concentrations moyennes en métaux dans les 10 filtres vierges (ng/filtre)

BLANCS	L1	L2	L3	L4	L5	L6	Mean	Std Dev
Mn	43,1	14	21,9	49,8	22	13	27	15
V	0,6	0,7	1,8	1,3	0,7	0,4	1	1
Cu	14,7	9,1	24,1	9,2	6,1	6,4	12	7
Zn	465	111	371	54	63	39	184	185
Co	0,9	10,0	1,2	7,2	1,0	0,7	3	4
Hg	-1,0	1,0	9,8		-0,04	0,8	2	4

Les six laboratoires rapportent des valeurs moyennes de blancs pour la plupart des éléments sauf pour le Hg (une valeur manquante). Les résultats sont globalement plus bas d'un facteur 2 que ceux de 2017 pour la majorité des éléments. On note une certaine homogénéité entre les résultats sauf dans le cas des laboratoires L1, L3 et L4 qui présentent des concentrations supérieures à la moyenne des laboratoires en Mn et/ou Cu. Les fortes teneurs en Zn obtenues par les laboratoires L1 et L3 non mises en évidence pour les autres éléments suggèrent un problème de contamination plus que de matrice dans le protocole opératoire.

Tableau 24 : Limites de quantification méthodologiques en 2020 (ng/filtre)

LQm	L1	L2	L3	L4	L5	L6	Mean	Std Dev
Mn	158	58	115	827	110	36	217	302
V	6	5,1	9,6	29	2	1,4	9	10
Cu	68	42	192	169	19	47,7	89	72
Zn	625	419	644	666	107	75	422	272
Co	4,9	52,4	4,3	148	3	1,2	36	58
Hg	3,7	4,4	0,1		1	2,4	2	2

Les limites de quantifications méthodologiques sont globalement meilleures qu'en 2017 (Tableau 24). Les laboratoires présentant des blancs de filtres vierges élevés obtiennent logiquement des LQm élevées, sans doute liées à des contaminations aléatoires tel le Mn pour le laboratoire L4. Le Zn est l'élément qui pose le plus de difficultés aux laboratoires (notamment L1, L2, L3 et L4) car présent de façon ubiquiste à des teneurs relativement élevées dans l'environnement en général.

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

Cette année, 4 laboratoires ont fait remonter leurs valeurs de taux de recouvrement. Les résultats sont satisfaisants avec un écart-type moyen inférieur à 15% pour les 5 éléments supplémentaires (tableau 25). A noter que les MRC utilisés lors cette CIL ne comportent pas tous de valeurs certifiées en Hg.

Si l'on considère un critère de qualité pour le taux de recouvrement à $100 \pm 15\%$ pour ces éléments, alors seules les laboratoires L2 et L5 obtiennent des valeurs significativement différentes en V, Zn et Co et en Hg respectivement. Comme lors des CIL précédentes, 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 polyatomiques pour le vanadium : $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$).

Tableau 25 : Taux de récupération moyen (%) obtenus par 4 laboratoires pour 10 MRC analysés

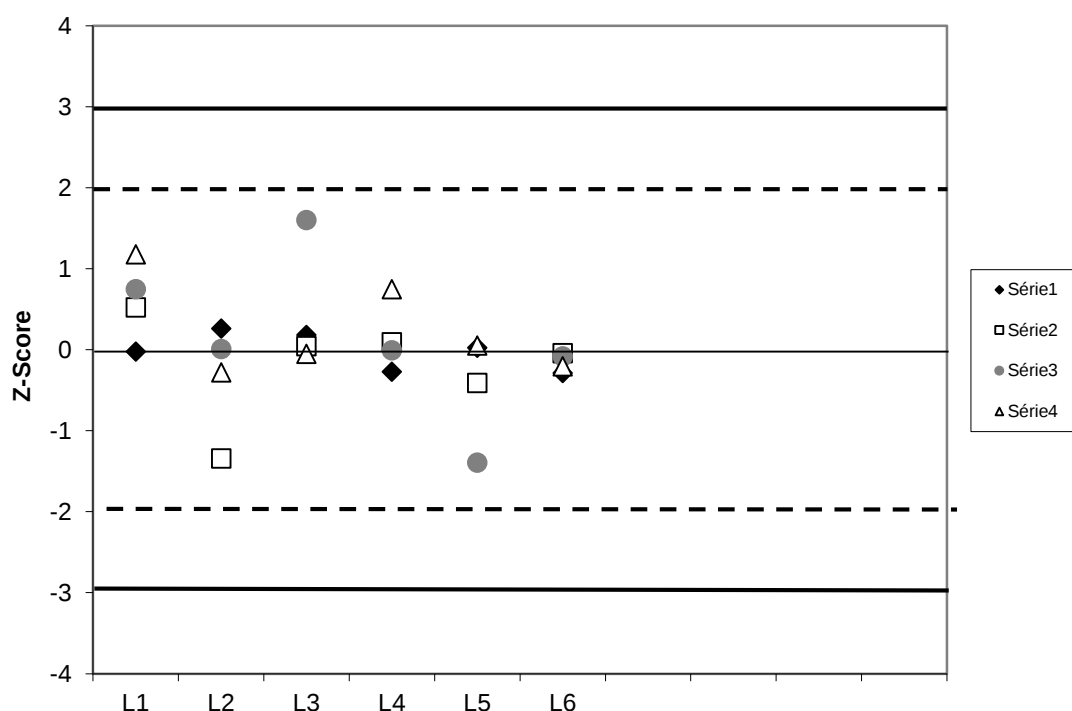
Taux %	L1	L2	L3	L4	L5	L6	Mean	Std Dev
MRC	ERM-CZ120	NIST 1648a			NIST 1648a	NIST 1648a		
Mn	90	85			105	91	93	8
V	90	73			96	87	87	9
Cu	87	88			99	86	90	6
Zn	101	83			101	85	93	10
Co	95	63			89	86	83	14
Hg		89			84		86	3

4.3.3 Analyse des filtres chargés sous forme de Z-score

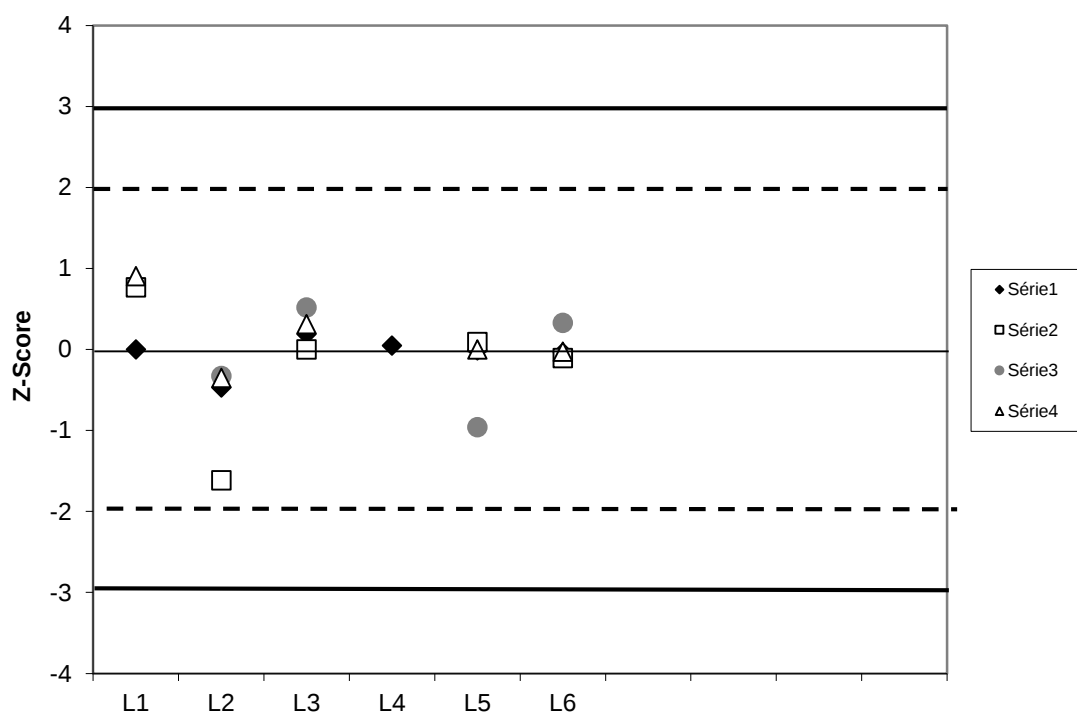
Comme pour les métaux réglementés, nous avons appliqué le test du Z-score basé sur l'hypothèse que les résultats fournis par les laboratoires suivent une loi normale.

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 et le Cu mais une valeur extrême du laboratoires L2 et trois valeurs inférieures à la LQm des laboratoire L1 et L4 ont été supprimées pour le V. Deux valeurs ont été supprimées pour les laboratoires L4 et L5 dans le cas du Zn. Tous les résultats du laboratoire L2 (valeurs trop élevées) et du laboratoire L4 (inférieurs à la LQm) ont été éliminés ainsi qu'un échantillon du laboratoire L1 (inférieur à la LQm) dans le cas du Co. Dans le cas du Hg, toutes les valeurs du laboratoire L4 et deux valeurs du laboratoire L2 (inférieurs à la LQm) ont été éliminées.

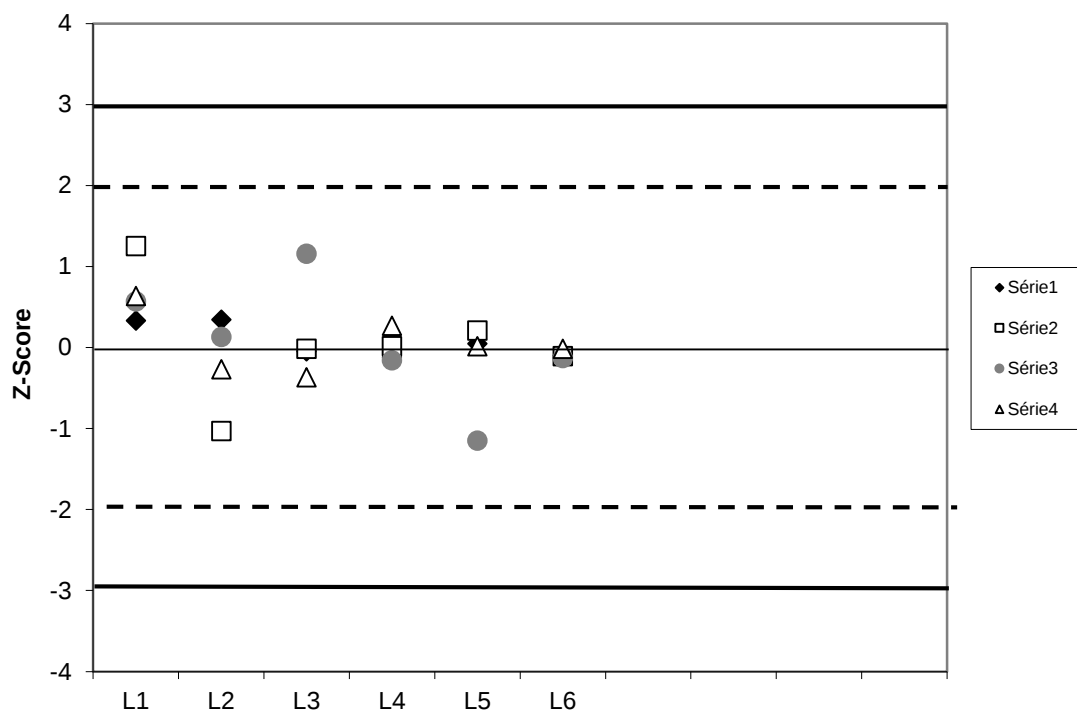
Les graphiques 17 à 21 présentent les Z-scores des valeurs conservées par élément et pour les laboratoires ayant fournis des résultats.



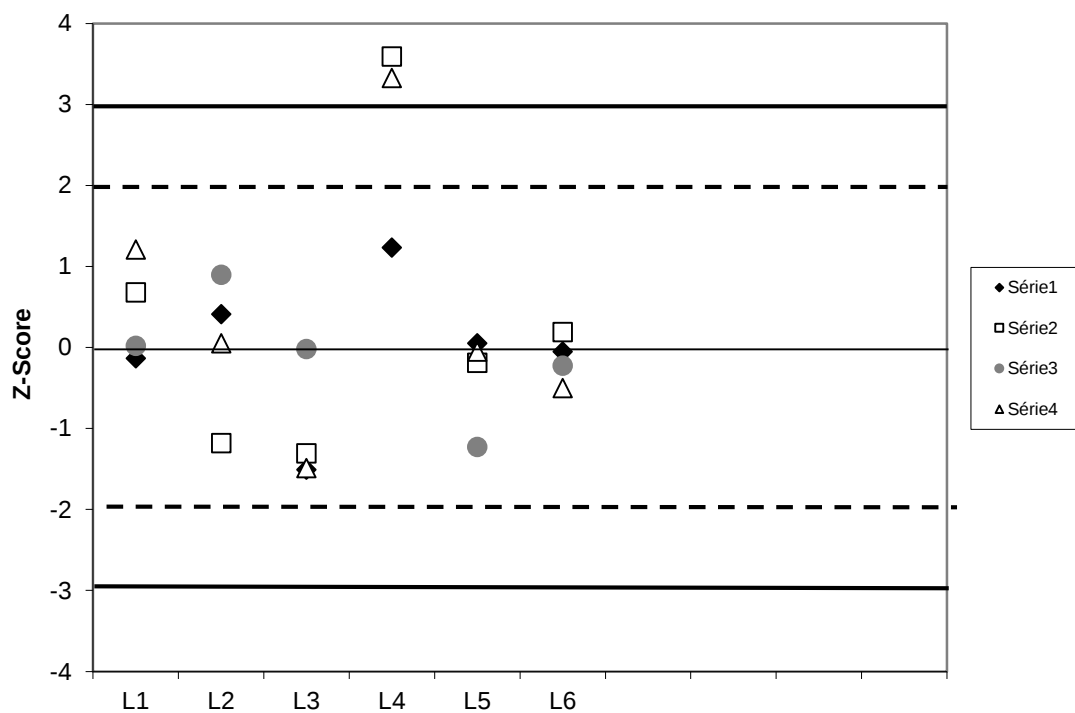
Graphique 17 : Z-scores des laboratoires – Mn



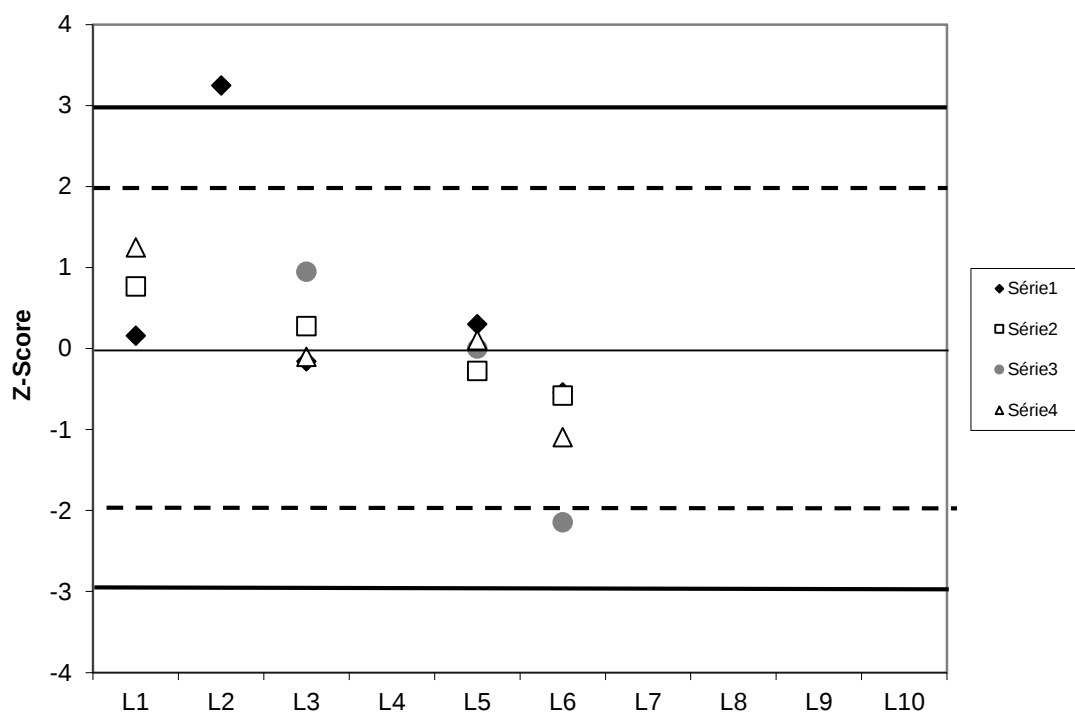
Graphique 18 : Z-scores des laboratoires – V



Graphique 19 : Z-scores des laboratoires – Cu



Graphique 20 : Z-scores des laboratoires – Zn



Graphique 21 : Z-scores des laboratoires – Co

Tous les laboratoires présentent des Z-scores entre -2 et 2 pour le Mn, le V et le Cu lorsque les valeurs ont été transmises. On peut donc penser qu'il s'agit d'éléments ne posant pas de difficultés méthodologiques et analytiques particulières.

Dans le cas du Zn, le laboratoire L4 fournit trois résultats en dehors de l'intervalle [-3, 3]. Les autres laboratoires ont des Z-scores compris entre -2 et 2.

Cinq laboratoires sur 6 fournissent des résultats en Co et quatre d'entre eux obtiennent des Z-scores entre -2 et 2 alors que le laboratoire L2 n'obtient aucune valeur dans l'intervalle [-3, 3]. Une diminution de la contamination et des limites de quantification pour ce laboratoire pourrait résoudre ce problème en Co. Toutefois, dans le cas du Co comme pour le Hg (non présenté ici), seul 5 laboratoires ont fourni un certain nombre de résultats, ce qui est limitant pour établir un Z-score robuste.

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

4.3.4 Solution étalon de minéralisation (Ech 4)

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 laboratoires ayant fournis des données et les valeurs de ces laboratoires $(X_{lab} - X_{med}) / X_{med}$ sont indiquées dans le Tableau 26.

Tableau 26 : Concentrations et écarts relatifs des valeurs des laboratoires par rapport à la médiane

Ech 4	Mn ng/mL	Dév	V ng/mL	Dév	Cu ng/mL	Dév	Zn ng/mL	Dév	Co ng/mL	Dév	Hg ng/mL	Dév
L1	22,7	24%	2,4	4%	27,6	22%	298,0	19%	0,31	1%	0,7	10%
L2	17,9	-2%	2,2	-4%	22,6	0%	249,9	0%	0,30	0%	0,6	-14%
L3	18,3	0%			22,1	-2%	233,5	-7%	0,30	-2%	<LQ	
L4												
L5	20,3	11%	2,5	9%	24,6	9%	255,0	2%	0,33	8%	0,6	-7%
L6	16,9	-7%	2,2	-5%	21,5	-5%	230,3	-8%	0,30	-1%	0,7	7%
Mean	19,2	5%	2,3	1%	23,7	5%	253,3	1%	0,3	1%	0,6	-1%
Std Dev	2,3	13%	0,2	7%	2,5	11%	27,1	11%	0,0	4%	0,1	11%

Les écarts relatifs par rapport à la médiane sont < 10 % pour la plupart des éléments et des laboratoires sauf pour le laboratoire L1 qui fournit des valeurs avec des écarts autour de 20% par rapport à la médiane pour le Mn, Cu et Zn. Les très basses valeurs reportées en Hg qui sont également trop peu nombreuses, ne permettent pas de tirer des conclusions robustes à ce stade.

4.3.5 Conclusions

Comme lors de la CIL de 2015 et 2017, des essais sur des éléments non-réglementés se sont déroulés sur la base du volontariat. Cette année encore, un nombre suffisant de laboratoires ont renvoyé des résultats pour pouvoir effectuer un traitement statistique et une évaluation robuste sauf dans le cas du Co et du Hg.

Les résultats obtenus sont encourageant et ne montrent pas de difficultés majeures pour l'analyse du Mn, V, Cu et Zn dans les PM₁₀ selon la norme NF 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 tentant notamment d'améliorer les taux de recouvrement et les limites de détections en fonction des procédures mises en œuvre. Un travail sur les incertitudes évaluées par les laboratoires serait nécessaire pour valider ces essais. Il apparaît important d'améliorer la caractérisation du Hg particulaire, notamment en utilisant un MRC de particules atmosphériques fournissant des valeurs certifiées (ex. NIST 1648a) et en abaissant les limites de détections de cet élément.

5 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les résultats obtenus par les différents laboratoires sont globalement satisfaisants et comparables à ceux de la CIL de 2017.

On constate que tous laboratoires détectent l'As, le Cd, et le Pb sur les filtres impactés de PM₁₀ avec 100 % de leurs résultats compris entre les valeurs de Z-scores de -2 et 2 malgré des protocoles analytiques parfois différents.

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

Les principales difficultés au niveau des analyses sur filtres sont identifiées pour le Ni dont les teneurs étaient particulièrement faibles pour 2 échantillons lors de cet exercice. C'est notamment le cas des laboratoires L3 et L6 qui obtiennent 1 valeur de Z-scores hors de l'intervalle [-3, 3]. Des blancs de filtres et des LQm trop élevés en Ni sont probablement à l'origine de ce problème. Le niveau et la variabilité des teneurs en Ni dans les filtres vierges en quartz représente une difficulté à laquelle les laboratoires sont confrontés régulièrement étant donné les faibles concentrations habituellement mesurées dans les PM₁₀ en France.

Globalement, les résultats obtenus sur les solutions étalons Ech 3 (solution synthétique) et Ech 4 (solution de minéralisation de filtres) sont satisfaisants avec une reproductibilité inter-laboratoires de 6 % à 10 % pour les éléments Cd, Ni et Pb quelles que soient les solutions étalons et de l'ordre de 15% pour l'arsenic dans la solution à basses teneurs Ech4 (norme 5725-2). Les concentrations mesurées ne montrent pas de biais systématiques par rapport à la valeur de référence du LNE. Cela confirme donc une bonne maîtrise des outils d'analyse et de correction des interférences (ICP-MS avec cellule de collision/réaction) par l'ensemble des laboratoires.

Etant données les faibles 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.

Les très faibles teneurs analysées lors de cette CIL montrent la capacité des laboratoires à mesurer avec l'incertitude requise, les éléments As, Cd, Ni et Pb (et pour certains également Mn, V, Cu, Zn, Co et Hg) 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 27.

Tableau 27 : Moyenne des Z scores en valeur absolue lors des exercices de comparaison effectués entre 2007 et 2020 pour l'ensemble des laboratoires.

	2007 (4 filtres)	2009 (4 filtres)	2011 (4 filtres)	2013 (4 filtres)	2015 (4 filtres)	2017 (4 filtres)	2020 (4 filtres)
	ZAs ZCd ZNi ZPb	ZAs ZCd ZNi ZPb	ZAs ZCd ZNi ZPb	ZAs ZCd ZNi ZPb	ZAs ZCd ZNi ZPb	ZAs ZCd ZNi ZPb	ZAs ZCd ZNi ZPb
Labo							
A							
B	0,2 0,2 0,4 0,4						
C	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 0 0 0	0,1 0,4 0,6 0,5	0,6 0,5 0,6 0,7
D	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 0 0 0	0,1 0,2 0,7 0,2	
E	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 0 0 0	0,9 0,1 0,7 0,2	0,2 0,2 1,2 0,2
F	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 0 0 0	0,7 0,4 0,5 0,6	0,1 0,1 1,8 0,1
G							
H	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 0 1 1	0,4 0,7 0,3 0,3	
I	* 0,3 * 0,5	<u>3,3</u> 0,6 2,2 0,6					
J	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 0 0 0	0,3 0,1 3,6 0,3	0,1 0,5 0,1 0,4
K							
L	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 1 1 1	1,3 0,7 2,5 0,6	0,4 1,0 <u>3,3</u> 0,4
M							
N							
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</u> 0,8	0,3 0,6 1,2 0,2	0 1 1 1	0,1 0,2 0,5 0,3	0,3 0,3 0,6 0,5
Q			0,1 0,1 0,7 0,2				
R			1,0 0,2 <u>3,8</u> 0,2	0,5 0,6 2,0 0,6	0 0 0 0	0 0 0 0	
S				0,0 0,5 0,3 0,8	0 0 0 0	0 0 0 0	
T						2,3 0,3 1,8 0,1	
U						0,2 0,1 0,3 0,2	

Cinq laboratoires ont participé aux 7 dernières campagnes de mesures depuis 2007.

La moyenne des Z-scores de chaque laboratoire 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 27) sont considérées ici comme étant non conformes aux critères de qualité désirés. Parmi les laboratoires ayant participé à plusieurs campagnes, on note que trois laboratoires (C, E, F) ont obtenu des résultats satisfaisants pour les 4 éléments lors de chacune des campagnes auxquelles ils ont participé. Quelques laboratoires (J, L, P) présentent certaines années, des Z-scores un peu supérieurs à 3 dus généralement à un seul point aberrant.

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 des CIL de 2013, 2015 et 2017, l'ensemble des laboratoires ont fourni cette année des Z-scores moyens pour les 4 filtres testés acceptables pour les 4 éléments réglementés sauf dans le cas du Ni, du fait de teneurs particulièrement faibles sur certains filtres en 2020 par rapport aux blancs mesurés.

6 LISTE DES ANNEXES

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

7 REFERENCES

L. Alleman. *Guide technique et méthodologique pour la surveillance de l'As, Cd, Ni et Pb dans l'air ambiant et dans les dépôts atmosphériques, octobre 2012.*

ANNEXES 1 : RESULTATS BRUTS

Les tableaux 28 à 31 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 28 : Concentrations en As mesurées par les laboratoires (ng/filtre)

As (ng/filtre)	L1	L2	L3	L4	L5	L6
Prél. 1	164	170	146	161	151	163
Prél. 2	75	62	62	70	62	71
Prél. 3	30	30	30	29	22	29
Prél. 4	67	60	52	63	55	60

Tableau 29 : Concentrations en Cd mesurées par les laboratoires (ng/filtre)

Cd (ng/filtre)	L1	L2	L3	L4	L5	L6
Prél. 1	118	116	111	117	113	112
Prél. 2	33	24	43	34	28	32
Prél. 3	21	20	28	<25	17	21
Prél. 4	43	32	41	39	34	34

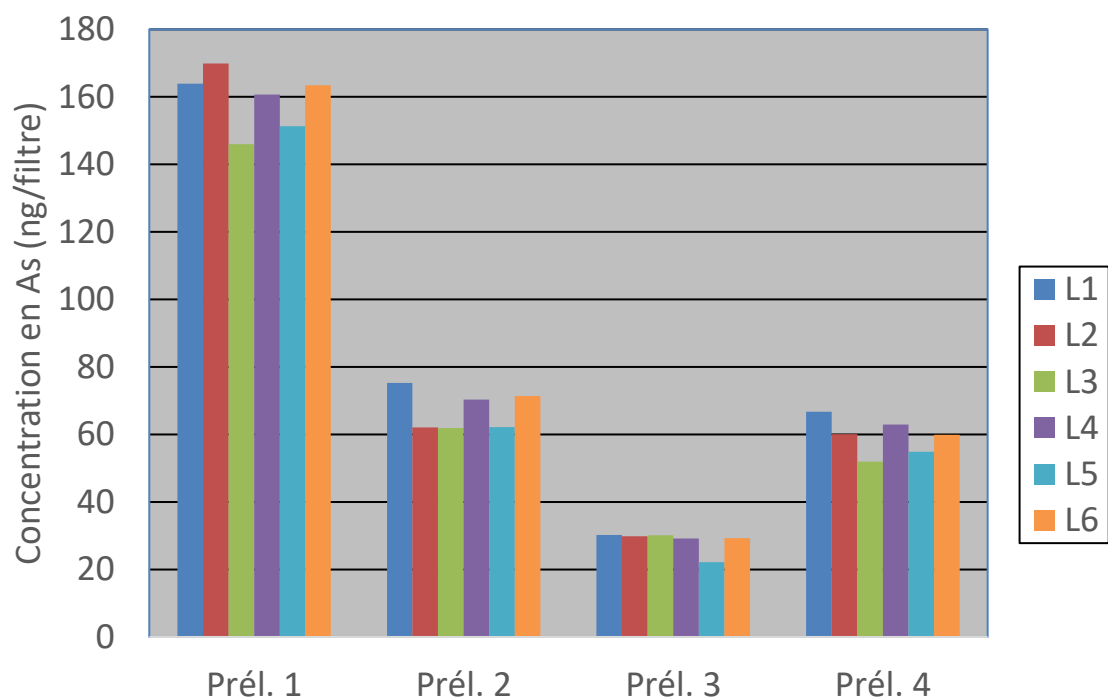
Tableau 30 : Concentrations en Ni mesurées par les laboratoires (ng/filtre)

Ni (ng/filtre)	L1	L2	L3	L4	L5	L6
Prél. 1	232	253	272	281	231	207
Prél. 2	252	256	355	337	237	225
Prél. 3	25	44	124	<125	34	90
Prél. 4	95	95	124	142	79	82

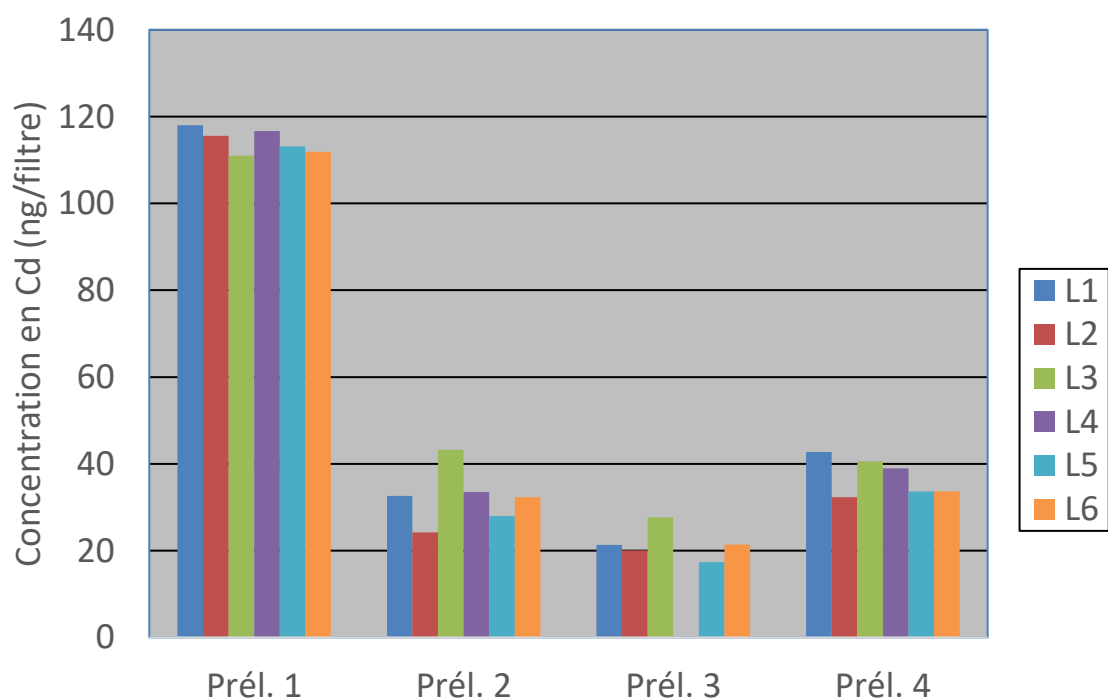
Tableau 31 : Concentrations en Pb mesurées par les laboratoires (ng/filtre)

Pb (ng/filtre)	L1	L2	L3	L4	L5	L6
Prél. 1	2030	2047	2033	1924	1912	2002
Prél. 2	1081	836	995	947	895	963
Prél. 3	465	441	510	446	370	460
Prél. 4	1050	916	954	983	895	972

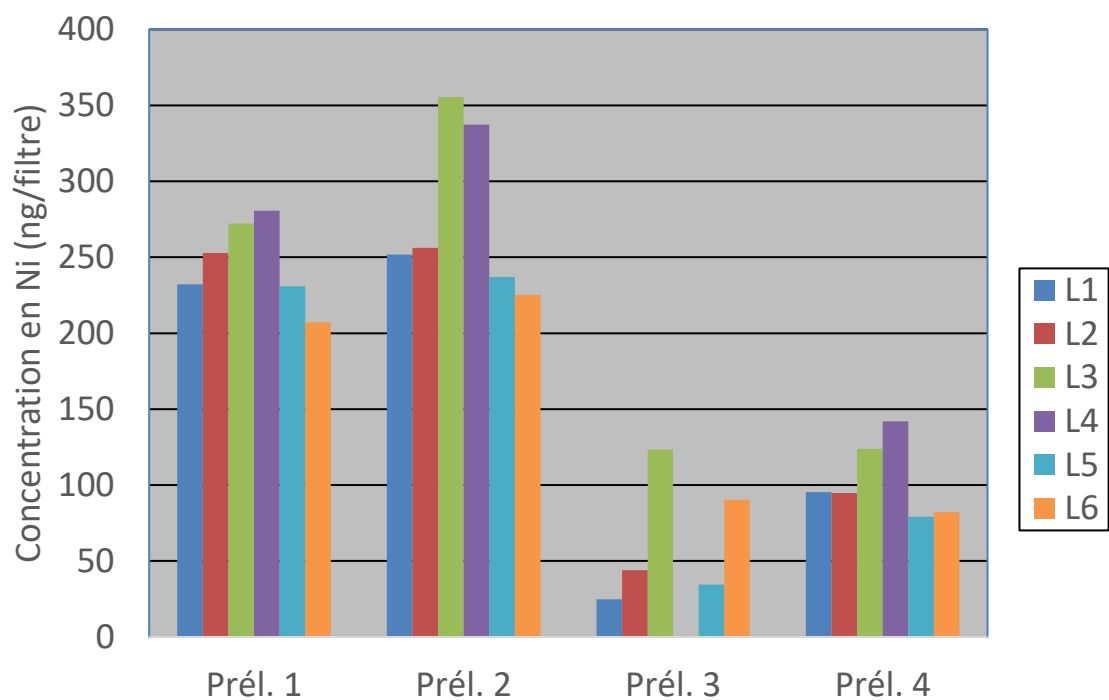
Les graphiques 22 à 25 représentent les concentrations nettes des échantillons de poussières par laboratoire (concentrations corrigées par soustraction de la concentration moyenne des filtres vierges lorsqu'elle a pu être quantifiée).



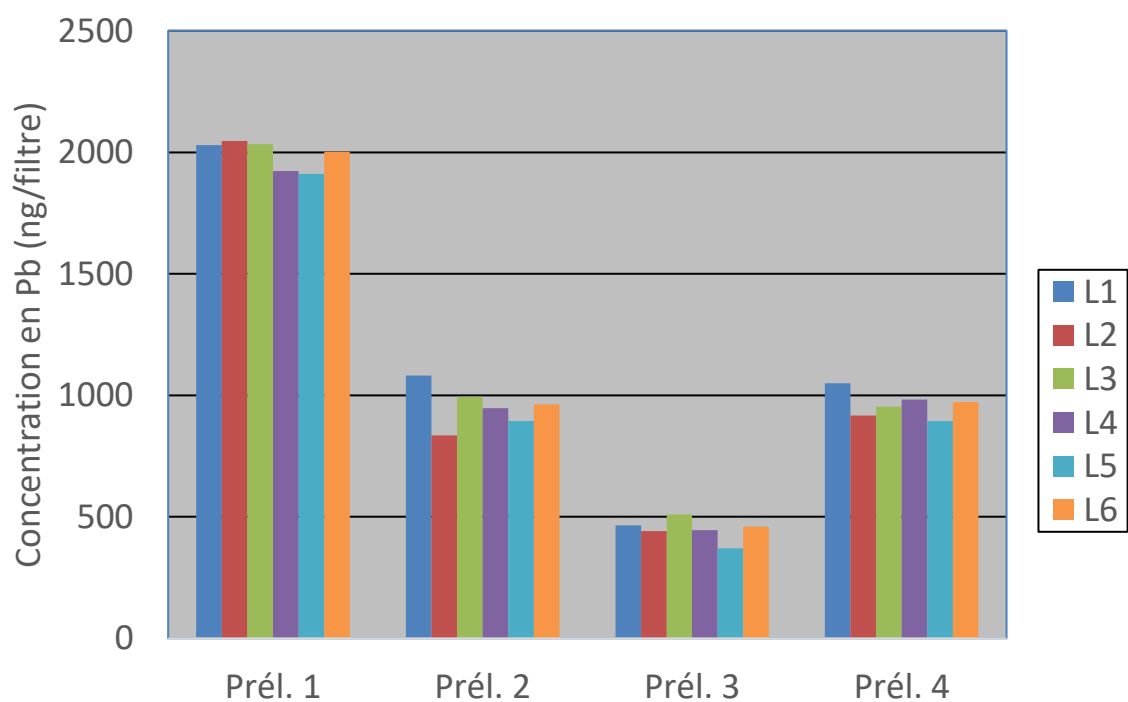
Graphique 22 : Concentrations en As sur les 4 filtres empoussiérés



Graphique 23 : Concentrations en Cd sur les 4 filtres empoussiérés



Graphique 24 : Concentrations en Ni sur les 4 filtres empoussiérés



Graphique 25 : Concentrations en Pb sur les 4 filtres empoussiérés

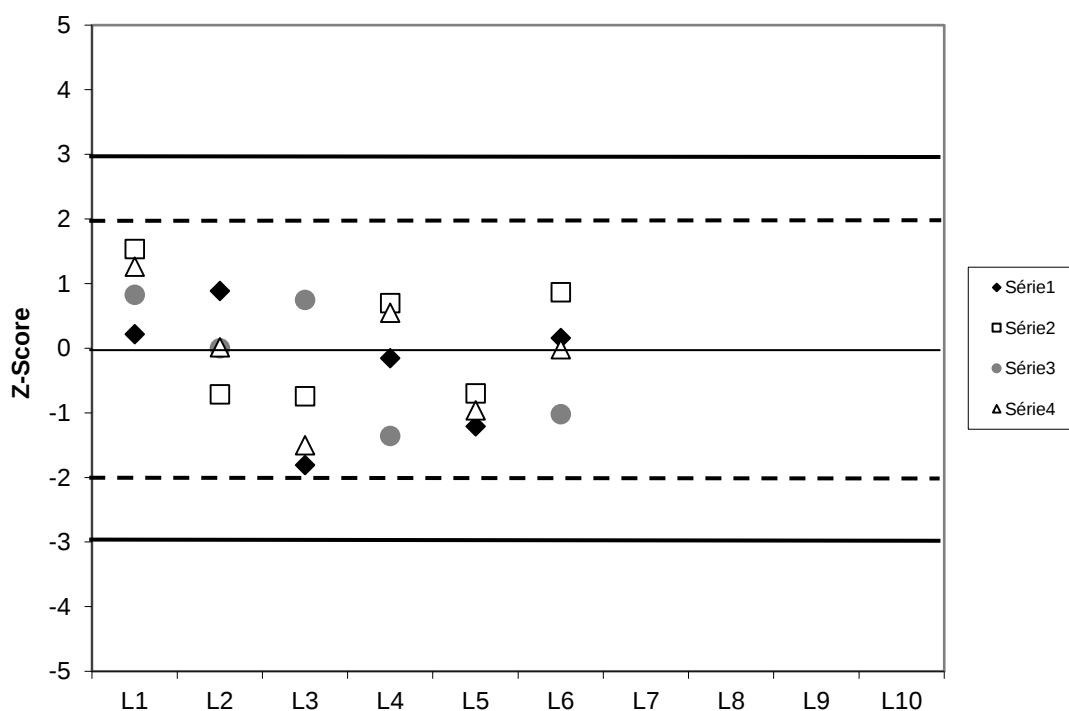
ANNEXES 2 : Z-SCORES CALCULES A PARTIR DE LA MOYENNE DES RESULTATS DES LABORATOIRES

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).

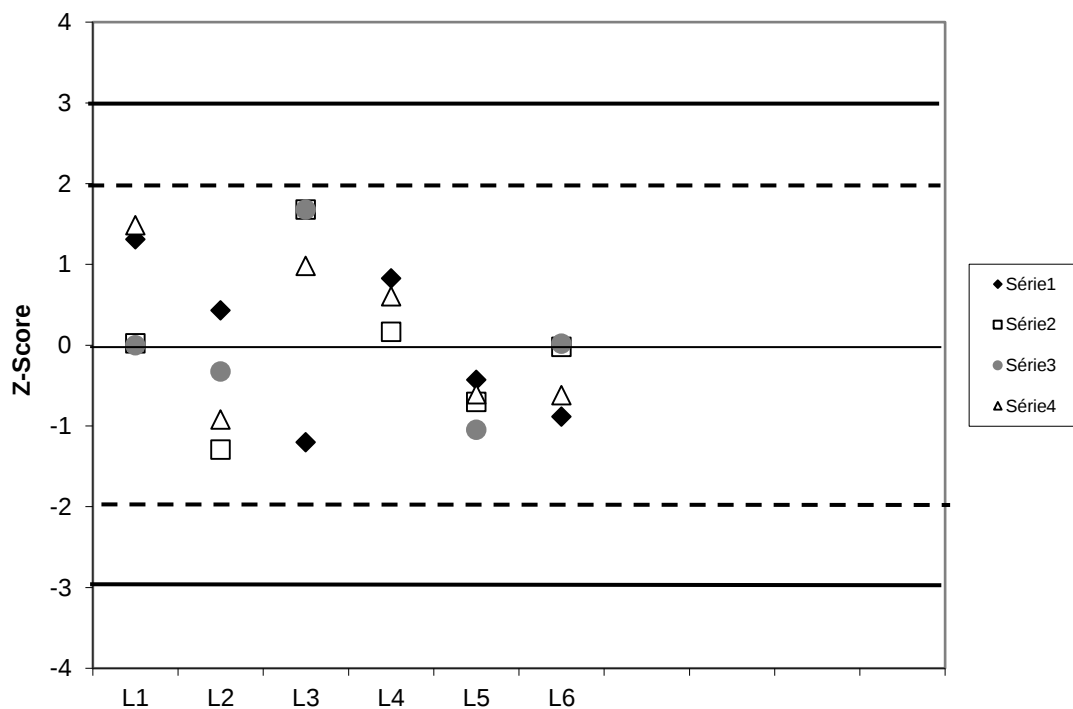
L'avantage de calculer l'unité d'écart de cette façon est l'assurance d'intégrer tous les paramètres de variabilité et, notamment, ceux liés à la variabilité des échantillons. L'inconvénient est "d'assouplir" éventuellement le test et de le rendre moins sélectif dans le cas où la dispersion entre les 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.

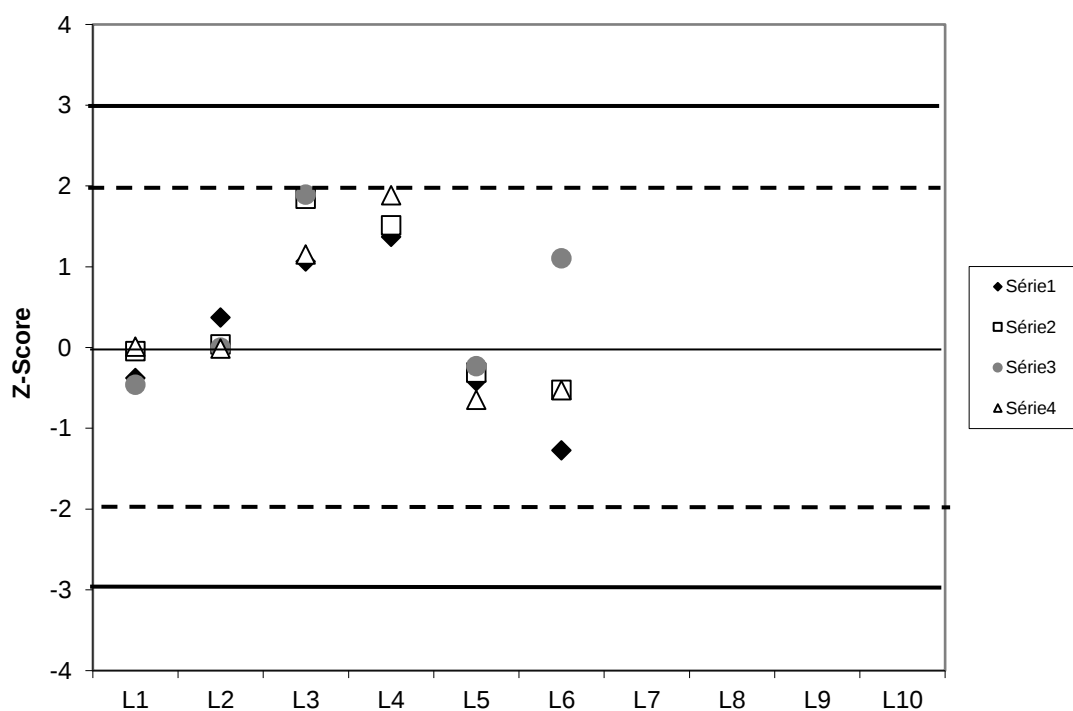
Les graphiques 26 à 29 présentent les résultats de cette nouvelle exploitation.



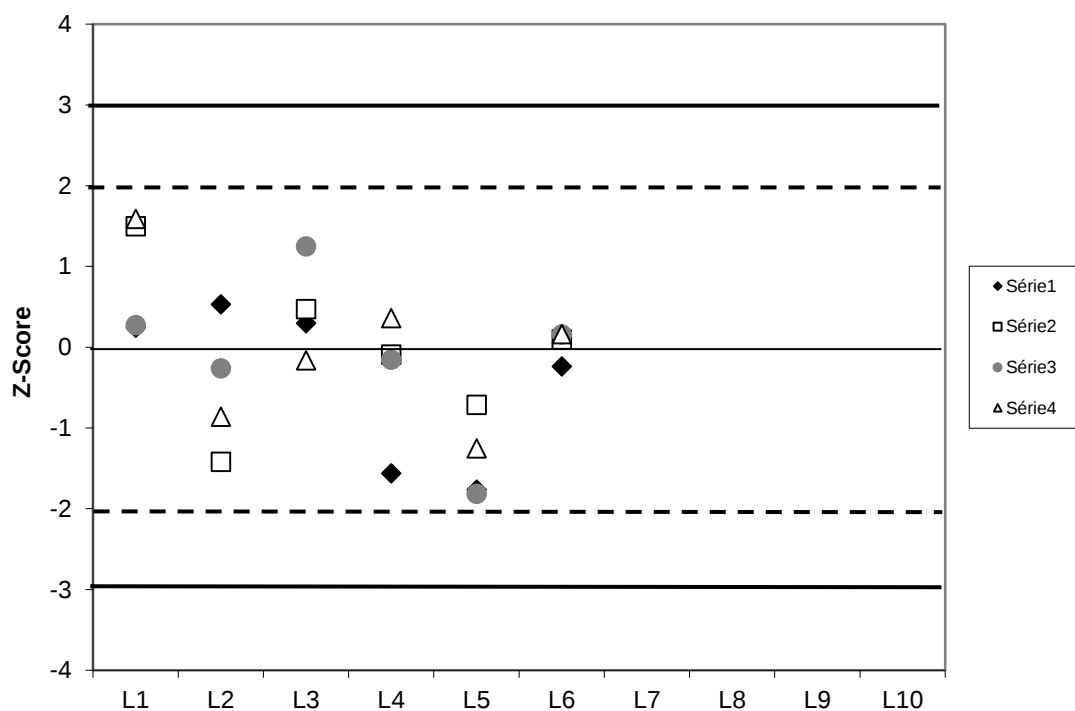
Graphique 26 : Z-scores des laboratoires hors contraintes réglementaires – As



Graphique 27 : Z-scores des laboratoires hors contraintes réglementaires – Cd



Graphique 28 : Z-scores des laboratoires hors contraintes réglementaires – Ni



Graphique 29 : Z-scores des laboratoires hors contraintes réglementaires – Pb

Le traitement Z-score présenté ci-dessus est moins sévère que celui publié dans le corps principal de ce rapport. La majorité des laboratoires présentent des valeurs comprises dans l'intervalle $[-2;2]$ pour les 4 éléments. Toutefois, le laboratoire L4 n'a pas fourni de valeurs en Cd et Ni pour un des échantillons car inférieures à sa LQm. De même, le laboratoire L5 a obtenu une valeur en As en dehors de l'intervalle $[-3; 3]$.



direction et secrétariat du LCSQA

INERIS - parc technologique Alata - BP 2 - F60550 Verneuil-en-Halatte
tél. 03 44 55 69 16 - www.lcsqa.org