



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l’Air

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

2017

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

Laurent ALLEMAN

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

Septembre 2017



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'Institut Mines-Télécom Lille Douai (IMT LD, ex 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 MATIÈRES

COMPARAISON INTER-LABORATOIRE POUR LA MESURE DE AS, CD, NI ET PB DANS LES PM ₁₀	3
LE LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITÉ DE L'AIR 4	
TABLE DES MATIÈRES.....	5
RÉSUMÉ	7
REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS.....	8
1..... INTRODUCTION.....	9
2..... PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS	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 Préparation de la solution synthétique de l'exercice de comparaison	13
2.6 Filtres pour la solution étalon 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.....	13
3.1 IANESCO Chimie	14
3.2 Laboratoire Départemental 31 Eau-Vétérinaire-Air	14
3.3 Carso LSEHL.....	14
3.4 TERA Environnement.....	14
3.5 LUBW (ex UMEG)	15
3.6 Laboratoire AEL	15
3.7 ALPA Chimies (ex Laboratoire de Rouen).....	15
3.8 Eurofins Analyses pour l'Environnement France	15
3.9 MicroPolluants Technologie	15
3.10 IMT Lille Douai.....	16
4..... RÉSULTATS DE LA COMPARAISON INTER-LABORATOIRE	16
4.1 Présentation des résultats sur filtres.....	16
4.1.1 Analyse des filtres vierges	16
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	18
4.1.5 Analyse sous forme de déviation par rapport à la médiane	18
4.1.6 Analyse sous forme de Z-score	21
4.1.7 Estimation des incertitudes de mesures	25
4.2 Présentation des résultats pour la solution étalon et MRC du LNE	26
4.2.1 Principe des essais	27
4.2.2 Détermination des valeurs de référence certifiées	27
4.2.3 Résultats de la comparaison interlaboratoires	28
4.2.3.1 Techniques instrumentales mises en œuvre par les laboratoires.....	28
4.2.3.2 Détermination de la répétabilité des mesures (Référentiel 5725-2).....	29
4.2.3.3 Détermination de la reproductibilité des mesures (référentiel 5725-2)	30
4.2.3.4 Comparaison aux valeurs de référence LNE	32
4.2.3.5 Conclusions sur les solutions et matériaux de référence	36

4.3	Présentation des résultats pour les métaux non réglementés	37
4.3.1	Analyse des filtres vierges et limites de quantification	37
4.3.2	Analyse des Matériaux de Référence Certifiés (MRC) : Taux de récupération	38
4.3.3	Analyse des filtres chargés sous forme de Z-score	39
4.3.4	Solution étalon de minéralisation (Ech 5)	42
4.3.5	Filtre MRC LNE	43
4.3.6	Conclusion	43
5.....	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	44
6.....	LISTE DES ANNEXES	46
	ANNEXES 1 : RÉSULTATS BRUTS	47
	ANNEXES 2 : Z-SCORES CALCULÉS À PARTIR DE LA MOYENNE DES RÉSULTATS DES LABORATOIRES	50

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 2017 et pour la neuvième fois depuis 2003, un exercice de comparaison inter-laboratoires (CIL) pour la mesure des métaux réglementés dans les PM₁₀.

Cet exercice de 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 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 2017, 9 laboratoires indépendants ont participé à cet exercice : Laboratoire Carso (Lyon), Ianesco Chimie (Poitiers), Laboratoire départemental 31 EVA (Launaguet), Alpa Chimie (ex. Laboratoire de Rouen), Micropolluants Technologie (Thionville), AEL (Nouméa), TERA Environnement (Crolles), EUROFINs (Saverne) et LUBW (Allemagne).

Chaque laboratoire a analysé les 4 métaux réglementés (As, Cd, Ni, Pb) dans quatre filtres impactés de particules et dix filtres vierges en fibre de quartz (issus du même lot) qui leur ont été transmis par 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 ainsi qu'un matériau de référence certifié sur filtre préparés et certifiés par le LCSQA-LNE ont aussi été analysés par les laboratoires.

Tous les participants 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. En outre, 6 éléments supplémentaires (Co, Cu, Hg, Mn, V, Zn) sont proposés en option pour l'analyse dans les différents échantillons fournis.

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 2017).

REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS

Les membres du LCSQA-IMT Lille 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.

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 21 octobre 2010 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-traitent 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 2017. 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 PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

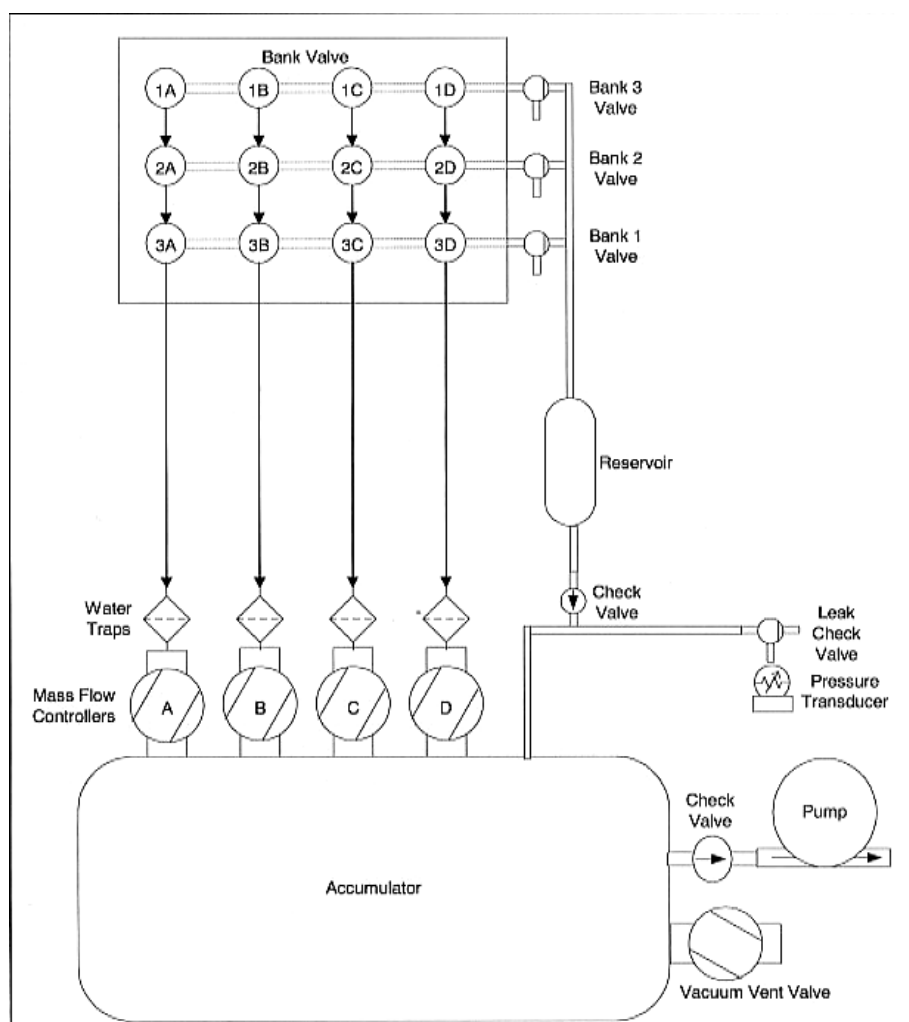
2.1 Principe de préparation des échantillons de particules

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 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 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 les années suivantes (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 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 a été d'environ 3 semaines, correspondant à un volume d'air prélevé compris entre 167 et 175 m³ par filtre,

comparable 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 IMT Lille 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 IMT Lille 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 (filtre). 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	0.47	83	83	81	82	2%	6
Prélèv. 2	0.51	88	87	83	86	3%	12
Prélèv. 3	0.37	64	58	65	62	6%	16
Prélèv. 4	0.69	116	123	124	121	4%	20

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	0.46	79	81	82	81	2%	6
Prélèv. 2	0.26	45	46	40	44	7%	13
Prélèv. 3	0.14	24	23	24	24	2%	2
Prélèv. 4	0.37	62	63	67	64	4%	10

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	0.47	83	81	80	81	2.3%	8
Prélèv. 2	0.70	118	125	112	118	6%	29
Prélèv. 3	0.52	95	83	82	87	8%	31
Prélèv. 4	1.06	189	176	189	185	4%	33

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	7.79	1334	1423	1299	1352	5%	274
Prélèv. 2	6.19	1054	1052	1022	1042	2%	77
Prélèv. 3	4.16	718	665	703	695	4%	117
Prélèv. 4	10.09	1702	1785	1813	1766	3%	247

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.

Les concentrations en Ni sont particulièrement basses sur ces échantillons puisqu'elles sont globalement inférieures d'un facteur 2 par rapport à la précédente CIL de 2015.

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

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 de 50 mL. Cette solution a été identifiée sous la référence Ech 4.

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

Pour simuler au mieux 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 IMT Lille Douai pour ces 4 métaux.

Deux litres de solution acidifiée à 8% (v/v) en acide nitrique (65%) ont ainsi été préparés, puis répartis dans des flacons en polypropylène Nalgène de 50 mL afin d'être transmis aux laboratoires. Cette solution a été identifiée sous la référence Ech 5.

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

3 LABORATOIRES PARTICIPANTS

Dix laboratoires (y compris IMT Lille Douai) ont participé à l'exercice de comparaison 2017. 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 : Air Pays de la Loire, Atmo Hauts-de-France, Atmo Nouvelle Aquitaine, Air Breizh, Scal'Air, 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
LQm (ng/filtre)	1,7	0,2	66	10,0
LDa (ng/L)	5,6	0,9	2,2	2,9

3.2 Laboratoire Départemental 31 Eau-Vétérinaire-Air

Associé aux AASQA : Atmo Occitanie

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

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

Technique d'analyse : ICP-MS

	As	Cd	Ni	Pb
LQm (ng/filtre)	3,7	10,3	761	42,9
LDa (ng/L)	7,2	38	869	308

3.3 Carso LSEHL

Associé aux AASQA : Atmo Auvergne Rhône Alpes

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

Mélange acide : acide nitrique, eau oxygénée

Technique d'analyse : ICP-MS

	As	Cd	Ni	Pb
LQm (ng/filtre)	6,7	4,3	101	43
LDa (ng/L)	26	2,4	38	13

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 (correction équation sur In115 pour Cd)

	As	Cd	Ni	Pb
LQm (ng/filtre)	0,4	0,2	7	1,5
LDa (ng/L)	1,6	0,8	2,5	8,5

3.5 LUBW (ex UMEG)

Associé aux AASQA : Bundesland Baden-Wurttemberg, Atmo Grand Est

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)	6,7	3,5	202	22
LDa (ng/L)	30	5,6	249	104

3.6 Laboratoire AEL

Associé à AASQA : SCAL'AIR

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

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

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

	As	Cd	Ni	Pb
LQm (ng/filtre)	5	2,6	80	25
LDa (ng/L)	13	7,1	51	7,7

3.7 ALPA Chimies (ex Laboratoire de Rouen)

Associé à AASQA : Air Normand

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé.

Mélange acide de la mise en solution : acide nitrique (16%), eau oxygénée (4%),

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

	As	Cd	Ni	Pb
LQm (ng/filtre)	25	1,9	56	11
LDa (ng/L)	615	29	1090	279

3.8 Eurofins Analyses pour l'Environnement France

Associé aux AASQA : AIR PACA, AIRPARIF, Atmo Franche Comté, Atmo Picardie

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

Mélange acide : Acide nitrique, acide fluorhydrique

Technique d'analyse : ICP-MS avec cellule de collision/réaction et équation de correction

	As	Cd	Ni	Pb
LQm (ng/filtre)	111	42	238	52
LDa (ng/L)	608	404	886	484

3.9 MicroPolluants Technologie

Associé à l'observatoire MERA.

Type de chauffage : Micro-ondes milieu fermé

Mélange acide : Acide nitrique, eau oxygénée

Technique d'analyse ICP-MS avec cellule de collision He pour As et Ni, étalon interne (Ge/Re)

	As	Cd	Ni	Pb
LQm (ng/filtre)	5,8	1,1	146	23
LDa (ng/L)	15	10	40	97

3.10 IMT Lille 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)	2,5	0,7	183	1,5
LDa (ng/L)	4,4	6,8	30	34

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 RÉSULTATS 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	L7	L8	L9	L10
As	-1.0	0.2	4.8	0.6	3.9	1.6	0.04	1.3	7.4	0.4
Cd	0.0	-0.2	0.3	0.7	5.3	0.3	1.2	0.6	6.8	0.4
Ni	23.2	8.0	22.4	2.8	360	30.9	197	35.4	430	18.7
Pb	2.1	1.2	4.8	4.4	56.1	4.7	-6.2	5.4	50.3	1.2

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.

Huit laboratoires obtiennent des valeurs moyennes de blancs inférieures à leurs LDm pour le Cd, sept pour l'As, six laboratoires pour le Pb et quatre pour le Ni. Pour les autres, les teneurs attendues étant en principe très faibles, cela peut refléter des 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. Seuls les laboratoires L5 et L9

obtiennent des valeurs de blanc un peu élevées en Ni pouvant poser problèmes au regard des très faibles concentrations à mesurer dans les échantillons. De plus, elles sont supérieures à la LQm exigée (voir tableau 7). Ces fortes valeurs en Ni semble a priori, due à la méthode de minéralisation utilisant le mélange HNO_3/HF . La présence d'acide fluorhydrique, bien que permise par la norme EN 14902 :2005 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 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). 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 2012).

Tableau 8 : Limites de quantification méthodologiques en 2017 (ng/filtre)

LQm ng/filtre	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	Mean	Std Dev
As	1.7	0.4	0.4	5.0	111	5.8	3.7	6.7	6.7	2.5	14	34
Cd	0.2	0.2	0.4	2.6	42	1.1	10	4.3	3.5	1.1	7	13
Ni	66	7.0	56	79	238	146	761	101	202	46.2	170	220
Pb	10	1.5	11	25	52	23	43	43	22	3.5	23	18

La plupart des laboratoires obtiennent des LQm inférieures à la valeur exigée par le guide technique LCSQA pour l'As, le Cd et le Pb. Seuls les laboratoires L5, L7 et L9 rapportent une LQm en Ni supérieures aux valeurs exigées liées à des teneurs fortes et variables mesurées dans les filtres vierges (tableau 6). Le laboratoire L5 obtient également des LQm en As et Cd supérieure, liées à une grande variabilité des résultats (dont une valeur très élevée en As) et probablement 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 due à la mise en solution des particules qui doit être quantitative et respecter des taux de récupération pour être validé ($100 \pm 10\%$ pour Cd et Pb et $100 \pm 15\%$ 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), 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 ou HNO₃/HF) suivant les préconisations de la norme EN 14902 :2005.

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	ERM-CZ120	NIST 1648a	Pas de MRC	BCR 38	NIES 8	NIES 8	NIST 1648a	BCR 38	NIST 1648a
As	100.8	95.6	99.8		95.0	101.8	104.9	94.9	108.0	103.3
Cd	106.7	96.9	103.9		98.1	112.3	96.6	104.2	108.4	105.9
Ni	93.6	91.9	107.1		92.1	96.6	99.7	87.9	103.6	92.2
Pb	98.9	96.8	100.8		98.3	100.7	96.8	96.2	105.6	100.2

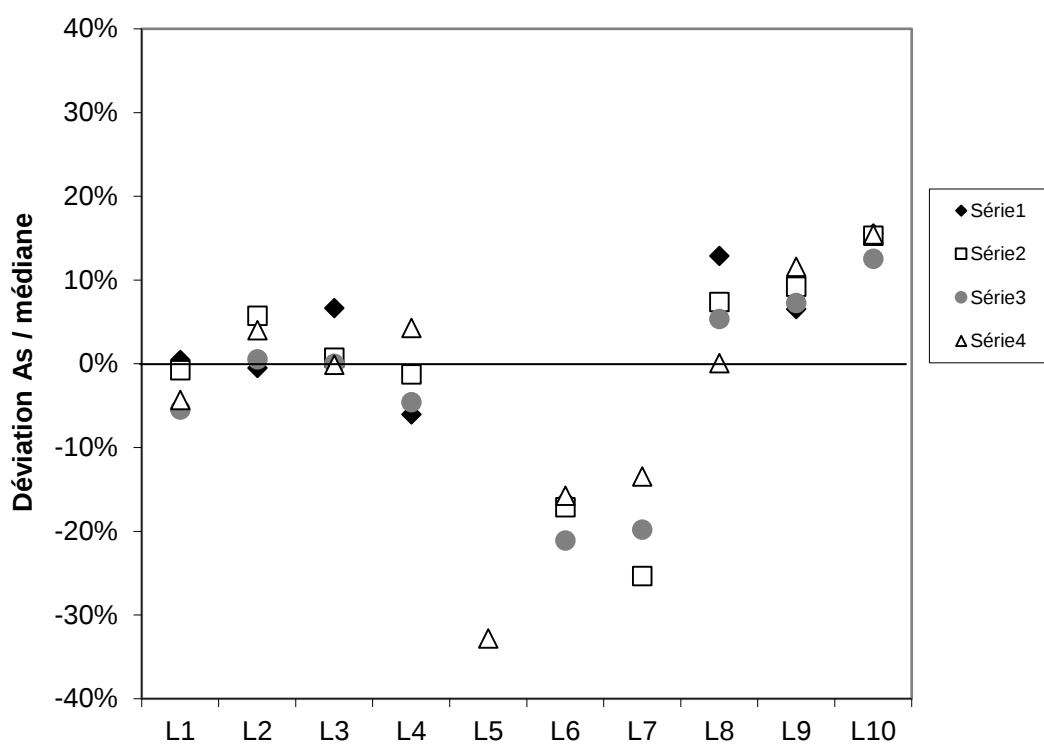
Le résultat situé légèrement en dehors des critères de qualité (en rouge) du L6 est probablement associés à l'incertitude de la procédure mise en œuvre lors de l'attaque (précision de la masse de MRC pesée, volume d'acide, température et durée de l'attaque, ...). A noter que la majorité des laboratoires ont fourni des taux de récupération dans la gamme des valeurs acceptables. Le laboratoire L4 n'a pas rapporté de résultats.

4.1.4 Analyse des filtres chargés

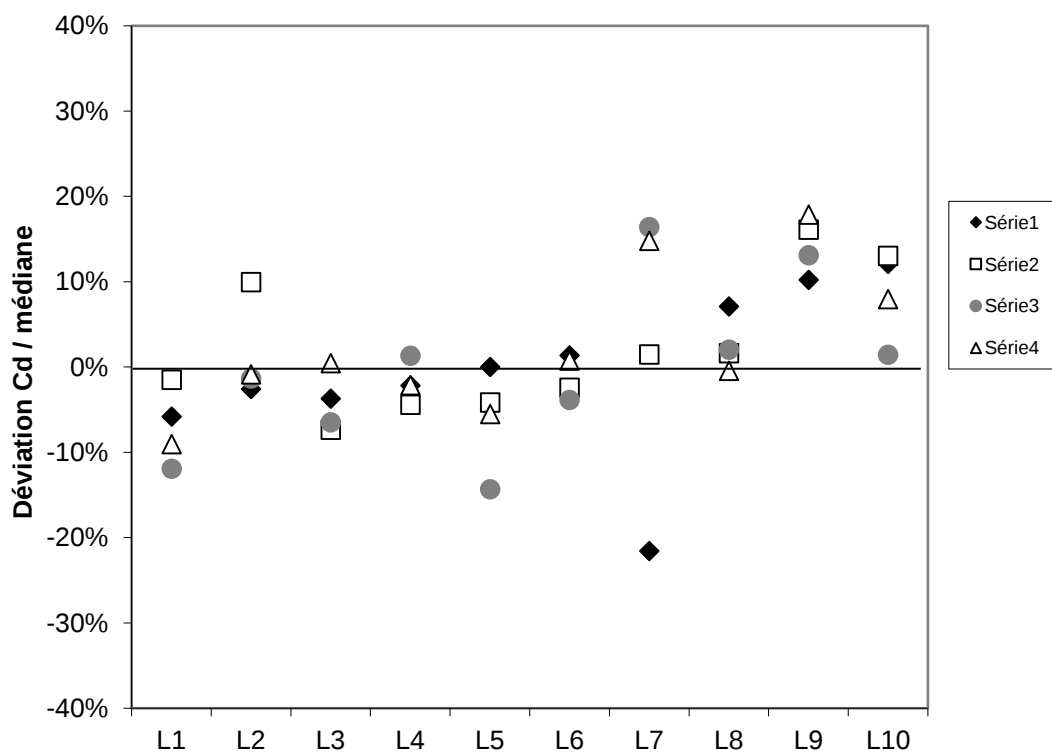
L'ensemble des résultats bruts détaillés est regroupé dans l'annexe 1.

4.1.5 Analyse sous forme de déviation par rapport à la médiane

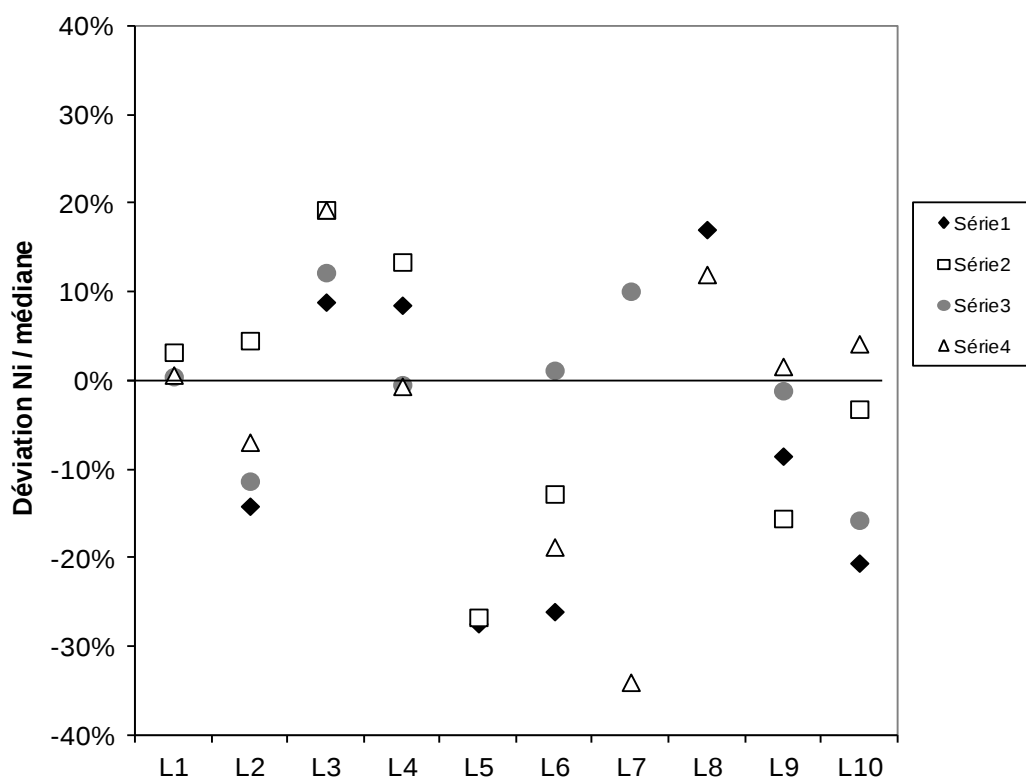
Les résultats sont présentés ici sous forme d'écart par rapport à la médiane de l'ensemble des valeurs de chaque laboratoire. Nous avons reporté pour chaque élément, le critère de qualité recommandé par la norme EN 14902 (40% pour As, Ni et Cd ; 25% pour Pb) afin de faire ressortir les éventuelles valeurs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



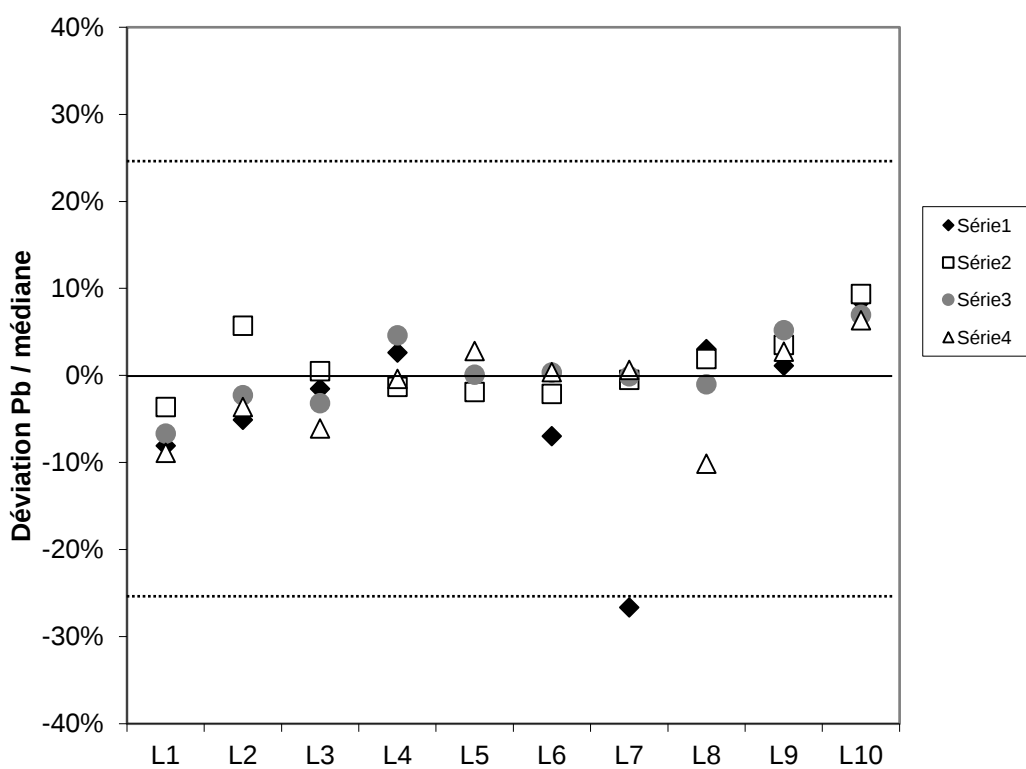
Graphique 2 : Déviation par rapport à la médiane des laboratoires – As



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, le laboratoire L5 rapporte trois valeurs et le laboratoire L7 une valeur en dehors du critère de qualité (40 %) définis par rapport aux valeurs cibles de la 4^{ème} Directive fille. Pour le Cd, l'ensemble des laboratoires présentent des résultats compris dans la gamme des critères de qualité (40 %). Pour le Pb, le laboratoire L7 présente 1 une seule valeur légèrement en dehors de la gamme des critères de qualité (25%).

Dans le cas du Ni, le laboratoire L1 obtient une valeur en dehors des 40% et les laboratoires L5, L7 et L8 rapportent deux valeurs non comprises dans le critère des 40%.

Certains de ces résultats peuvent sans doute être attribués 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

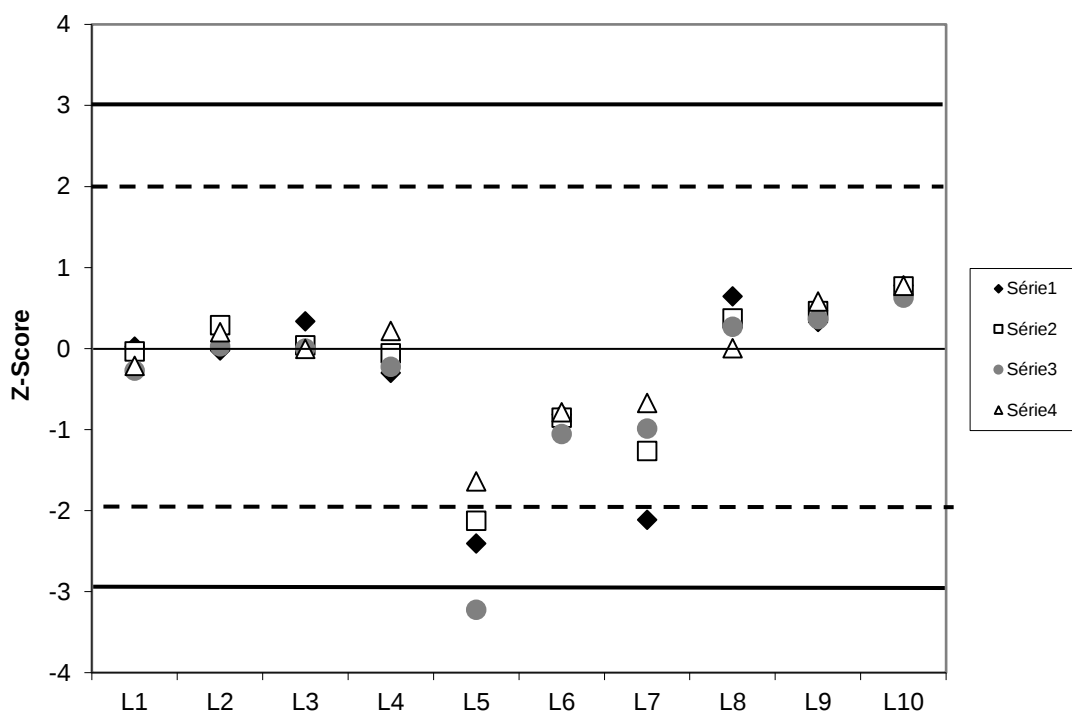
Suivant la loi normale, 95% des Z-score doivent être compris entre -2 et 2 ; 99,7% entre -3 et 3. Les valeurs sortant de l'intervalle [-3, 3] sont considérées comme non satisfaisantes. Les valeurs comprises dans les intervalles [-3, -2] et [2, 3] sont jugées acceptables, mais sujettes à caution, notamment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

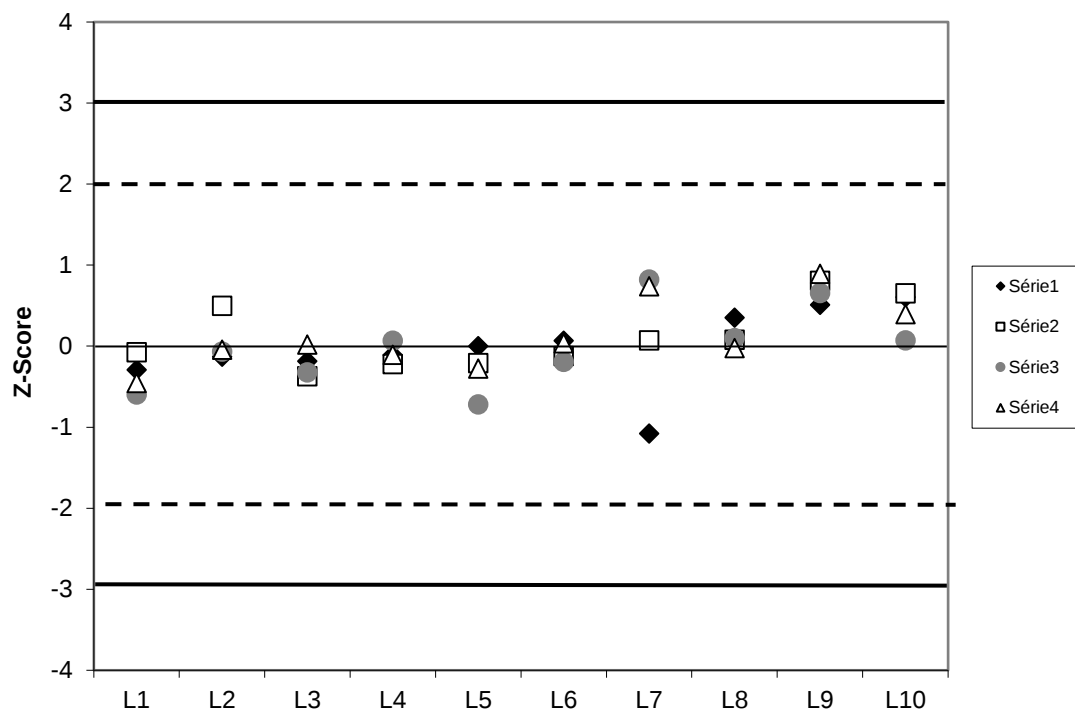
Avant d'effectuer un calcul du Z-score, un test de Grubbs a été réalisé afin d'identifier d'éventuelles valeurs aberrantes par rapport à une distribution normale. Une valeur a du être éliminée du jeu de donnée en Cd, Ni et Pb pour le laboratoire L7. Une valeur extrême a été supprimée en As et Ni sur les échantillons du laboratoire L5. De même, deux valeurs

extrême ont été supprimé en Ni pour le laboratoire L8 afin de recalculer la médiane (valeur vrai).

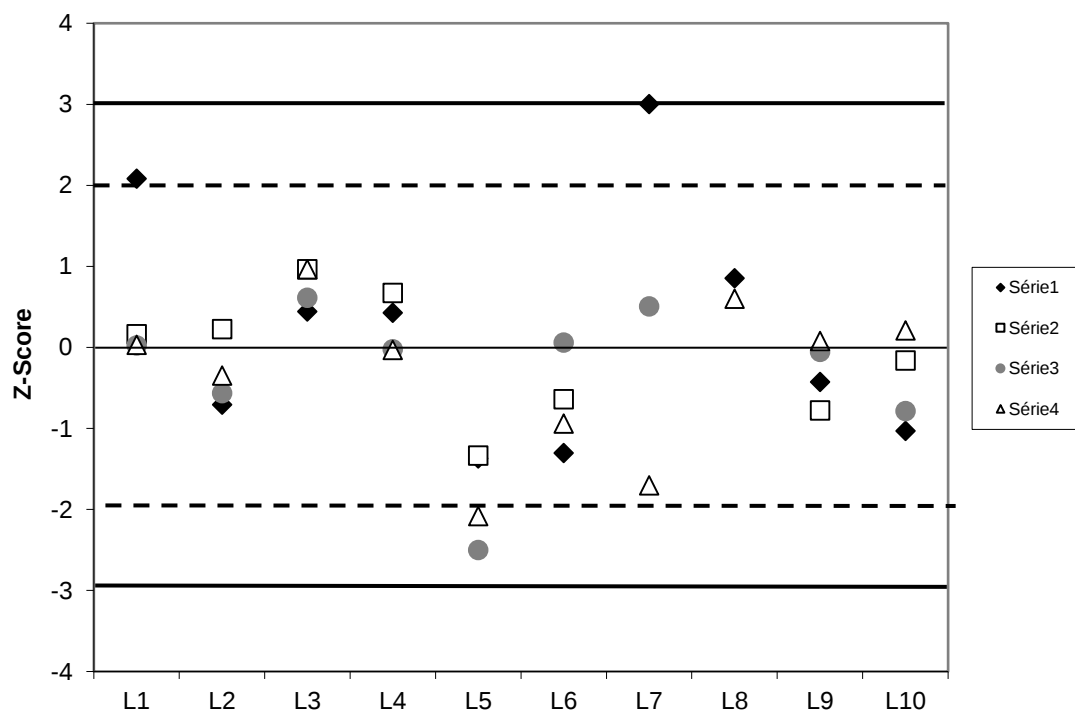
Les résultats bruts des laboratoires sont présentés en annexe 1. Les graphiques 6 à 9 présentent les Z-scores des différents laboratoires par élément.



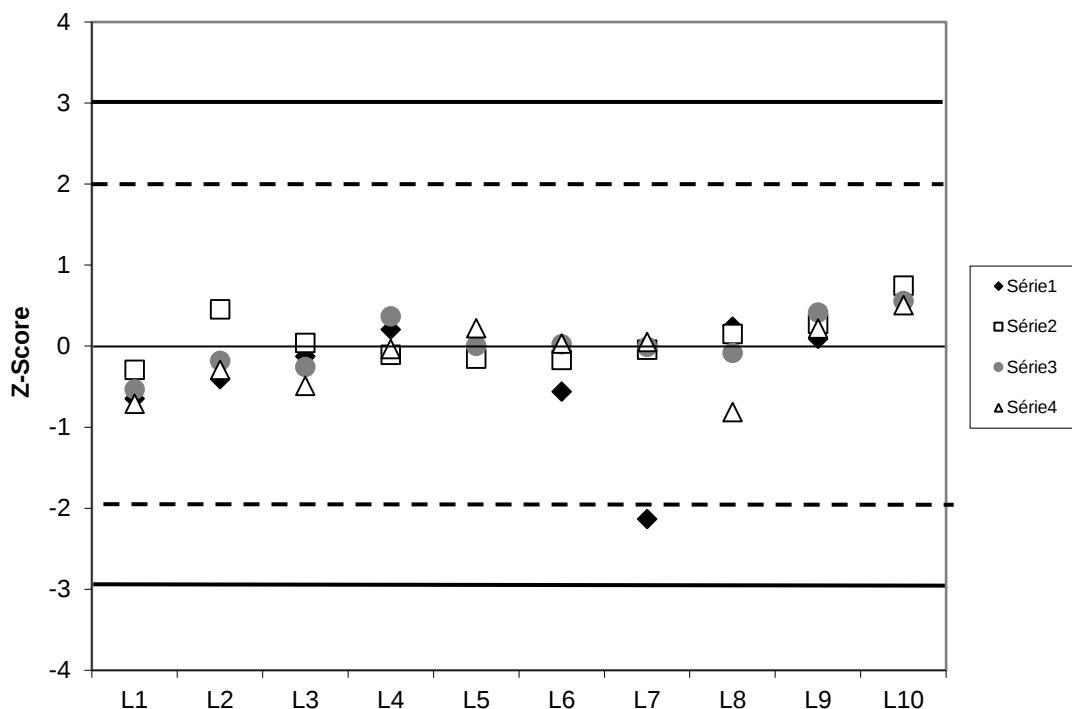
Graphique 6 : Z-scores des laboratoires – As



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, Ni et Pb. Pour ces éléments, le processus est maîtrisé selon nos critères d'incertitude et de concentration.

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 le Cd et le Pb. Pour ces éléments, le processus est maîtrisé selon nos critères d'incertitude et de concentration. Concernant l'As, trois valeurs se situent entre [-2,-3], ce qui reste acceptable mais peut être sujet à caution. Cependant, une valeur se situe en dehors de l'intervalle [-3, 3]. De même pour le Ni, deux valeurs se situent entre [-2,-3], ce qui reste acceptable et une

valeur se situe en dehors de l'intervalle $[-3, 3]$. Un travail sur la contamination et les limites de quantification élevées pour ce laboratoire pourrait résoudre ce problème.

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 et le Cd. 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. Par contre, une valeur se situe en dehors de l'intervalle $[-3, 3]$. Un travail sur la contamination et les limites de quantification élevées pour ce laboratoire pourrait résoudre ce problème en Ni. Pour le Pb, une valeur se trouve dans l'intervalle $[-2, -3]$ mais cela reste acceptable.

Laboratoire 8 : 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 parfaitement maîtrisé pour nos critères d'incertitude et de concentration. En ce qui concerne le Ni, deux valeurs se situent en dehors de l'intervalle $[-3, 3]$ suggérant de prendre des actions pour identifier la source de cette erreur.

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

Les principales difficultés sont identifiées chez les laboratoires L5, L7 et L8, essentiellement pour le Ni dont les teneurs étaient particulièrement basses lors de cette CIL (inférieures d'un facteur 2 environ par rapport à la CIL de 2015).

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 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, L5, L6, L7, L9) 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), d'autant que les analyses effectuées lors de cette CIL se situe bien en dessous des valeurs cibles.

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

Incertitude Moyenne 2017	Cd	As	Ni	Pb
Urel Directive (%)	40	40	40	25
Urel(Ca) (%)	29	31	50	25
Ecart type (%)	12	21	36	12

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 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.

On observe relativement peu de différence de niveau d'incertitudes entre les 4 échantillons testés (tableau 11). Cela est sans doute dû à des concentrations en éléments assez similaires (facteur 2 à 4 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 pour chacun des échantillons

	As (%)	Cd (%)	Ni (%)	Pb (%)
Prél.1	27	30	51	24
Prél.2	30	29	44	25
Prél.3	31	39	57	25
Prél.4	27	27	49	25

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 quelque soit l'élément considéré (de 31 à 41%). 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 27%. 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 l'estimation de leurs incertitudes.

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

Dans le cadre des activités du LCSQA programmées en 2017, une nouvelle campagne inter-laboratoires 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.

4.2.1 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 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 (MRC), sous la forme de particules déposées sur des filtres, a été fourni aux laboratoires participants à cette comparaison inter-laboratoires 2017. 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 IMT Lille Douai faisant l'objet de cette comparaison 2017.

Par ailleurs, ce MRC régulièrement contrôlé depuis sa fabrication en 2012 a été vérifié parallèlement à cette campagne 2017, ce qui a conduit d'une part à l'élargissement de l'incertitude exprimée pour l'arsenic et d'autre part à la fourniture d'une valeur indicative en mercure.

En conséquence, les laboratoires participants à cette campagne 2017 ont été également invités à quantifier le mercure.

4.2.2 Détermination des valeurs de référence certifiées

a. *des SOLUTIONS ÉTALONS (Ech4, Ech5)*

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 1).

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	0,235 ± 0,012	0,247 ± 0,007	2,594 ± 0,053	29,732 ± 0,701
Solution de minéralisation (Ech 5) Valeur de référence en µg/l	1,689 ± 0,121	1,664 ± 0,034	5,051 ± 0,124	116,23 ± 2,25

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 2).

Tableau 13 : Valeurs certifiées du MRC LNE

Elément réglementé	As	Cd	Ni	Pb
Valeurs certifiées (µg / filtre)	0,470 ± 0,070	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.

En outre, la caractérisation de l'élément mercure (Hg) par DI-ICPMS a conduit à la valeur indicative de 0,290 µg / filtre.

4.2.3 Résultats de la comparaison interlaboratoires

4.2.3.1 Techniques instrumentales mises en œuvre par les laboratoires

Dix laboratoires prestataires des AASQA ont participé à cette campagne dont 7 avaient également participé aux campagnes 2013 et 2015. 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)

a. SOLUTIONS ÉTALONS (Ech4, Ech5)

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 3 fournit les données finales, après passage des tests de Grubbs et Cochran, sur lesquelles sont effectués 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%. Ces valeurs sont **éliminées** pour les calculs des valeurs de fidélité

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

Table des données								
	Ech4 Solution synthétique				Ech5 Solution de minéralisation			
	Cd	As	Ni	Pb	Cd	As	Ni	Pb
Laboratoire 1	0.24	0.24	2.47	27.20	1.64	1.69	4.95	115.00
	0.25	0.22	2.48	27.80	1.64	1.73	4.79	115.00
	0.24	0.21	2.54	27.50	1.61	1.72	4.88	112.00
Laboratoire 2	0.28	0.30	2.72	29.43	1.53	1.76	5.08	118.03
	0.29	0.30	2.73	29.37	1.56	1.73	5.20	119.61
	0.28	0.29	2.70	29.30	1.54	1.74	5.14	118.05
Laboratoire 3	0.26	-0.02* *	2.46 *	27.28	1.56	1.30* *	4.96 *	106.18 *
	0.23	0.16* *	2.14 *	26.36	1.58	1.64* *	4.72 *	110.66 *
	0.23	-0.02* *	2.24 *	25.40	1.52	1.83* *	4.37 *	105.09 *
Laboratoire 4	0.25	0.26	2.24	30.18	1.58	1.73	4.64	120.89
	0.24	0.21	2.20	29.32	1.56	1.76	4.70	120.88
	0.24	0.26	2.21	29.61	1.57	1.64	4.65	122.08
Laboratoire 5	0.27	0.17	2.46	29.57	1.66	1.52	4.62	112.48
	0.27	0.22	2.41	28.64	1.60	1.50	4.58	112.37
	0.27	0.23	2.41	29.33	1.56	1.53	4.58	110.96
Laboratoire 6	0.26	0.33	1.99	25.16	1.59* *	1.67	4.24	134.60* *
	0.22	0.29	1.91	28.34	1.26* *	1.46	3.88	113.20* *
	0.22	0.26	1.80	28.30	1.40* *	1.51	3.82	107.20* *
Laboratoire 7	0.23	0.20	2.49	28.77	1.47	1.44	4.38	116.06
	0.24	0.21	2.52	28.59	1.47	1.33	4.29	115.96
	0.23	0.18	2.47	28.68	1.45	1.46	4.16	114.16
Laboratoire 8	0.26	0.25	2.89	29.62	1.63	1.87	5.44	116.01
	0.26	0.26	2.76	29.66	1.60	1.84	5.50	116.56
	0.26	0.25	2.81	29.56	1.66	1.83	5.44	117.00
Laboratoire 9	0.25	0.19	2.74	29.87	1.52	1.62	5.13	112.68
	0.23	0.21	2.77	28.55	1.48	1.65	5.19	114.06
	0.22	0.26	2.69	30.57	1.51	1.76	5.17	114.16
Laboratoire 10	0.25	0.26	2.47	28.27	1.57	1.66	4.83	115.39
	0.25	0.25	2.67	29.87	1.53	1.79	5.03	114.90
	0.25	0.24	2.52	31.42	1.52	1.62	5.09	115.06

Ainsi, les valeurs pour l'arsenic du Laboratoire 3 dans les échantillons Ech4 et Ech5 ont été éliminées. De même les valeurs pour le cadmium et le plomb du Laboratoire 6 dans l'échantillon Ech5 ont été éliminées.

Convention n°2201070603 / CIL pour la mesure de l'As, Cd, Ni, Pb dans les PM₁₀

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.

Solution synthétique (Ech 4)

Tableau 15 : Répétabilité des laboratoires sur la solution synthétique

Elément	Nb. Labos retenus	Moyenne générale m (µg / L)	Ecart-type de répétabilité S _r (µg / L)	r (µg / L)	S _r /m (%)
As	9	0,243	0,024	0,066	10
Cd	10	0,249	0,011	0,032	5
Ni	10	2,463	0,075	0,210	3
Pb	10	28,717	0,910	2,547	3

Solution de minéralisation (Ech 5)

Tableau 16 : Répétabilité des laboratoires sur la solution de minéralisation

Elément	Nb. Labos retenus	Moyenne générale m (µg / L)	Ecart-type de répétabilité S _r (µg / L)	r (µg / L)	S _r / m (%)
As	9	1,650	0,063	0,176	4
Cd	9	1,560	0,026	0,074	2
Ni	10	4,782	0,136	0,380	3
Pb	9	114,862	1,328	3,718	1

On note que pour les valeurs basses de l'arsenic dans l'Ech4, l'écart type de répétabilité S_r en valeur relative reste fort de l'ordre de 10% durant l'exercice 2017 contre environ 7% durant l'exercice 2015.

Pour les autres éléments, dans les solutions synthétiques (Ech4) et de minéralisation (Ech5) l'écart type de répétabilité S_r en valeur relative des laboratoires se situe entre 1 % et 5 % durant l'exercice 2017 ce qui confirme les observations de l'exercice 2015 avec un écart type de répétabilité moyen pour les 2 solutions de 1% à 4%.

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 (cf tableaux 3 et 4) 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 : $R = 2,8 \times S_R$

Solution synthétique (Ech 4)

Tableau 17 : Reproductibilité des laboratoires pour la solution synthétique (Ech 4)

Elément	Nb. labos	Moyenne générale m ($\mu\text{g} / \text{L}$)	Ecart-type de reproductibilité S_R ($\mu\text{g} / \text{L}$)	R ($\mu\text{g} / \text{L}$)	S_R/m (%)
As	9	0,243	0,040	0,113	16
Cd	10	0,249	0,020	0,039	8
Ni	10	2,463	0,283	0,794	11
Pb	10	28,717	1,444	4,043	5

Solution de minéralisation (Ech 5)

Tableau 18 : Reproductibilité des laboratoires pour la solution de minéralisation (Ech 5)

Elément	Nb. labos	Moyenne générale m ($\mu\text{g} / \text{L}$)	Ecart-type de reproductibilité S_R ($\mu\text{g} / \text{L}$)	R ($\mu\text{g} / \text{L}$)	S_R/m (%)
As	9	1,650	0,143	0,401	9
Cd	9	1,560	0,06	0,169	4
Ni	10	4,782	0,453	1,270	9
Pb	9	114,862	4,112	11,514	4

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 Ech4 et Ech5 se retrouvent bien autour de la moyenne générale dans un intervalle $[m-2 S_R; m+2 S_R]$.

Le tableau 19 représente pour chaque solution Ech4 et Ech5 les moyennes générales par élément et leurs intervalles associés.

Tableau 19 : Moyennes générales et intervalles associés des échantillons 4 et 5

	Ech4 Solution synthétique (µg/l)			Ech5 Solution de minéralisation (µg/l)		
	Moyenne générale m	m – 2 SR	m + 2 SR	Moyenne générale m	m – 2 SR	m + 2 SR
As	0,243	0,162	0,323	1,650	1,364	1,937
Cd	0,249	0,209	0,288	1,560	1,439	1,681
Ni	2,463	1,896	3,030	4,782	3,875	5,688
Pb	28,717	25,829	31,605	114,862	106,637	123,086

A l'exception de la moyenne pour l'arsenic du Laboratoire 3 dans la solution synthétique Ech4 et de la moyenne pour le cadmium du Laboratoire 6 dans la solution de minéralisation Ech5, toutes les autres valeurs moyennes pour les quatre éléments analysés dans les solutions Ech4 et Ech5 fournies par les laboratoires se trouvent comprises dans les intervalles définis.

Globalement l'écart type de reproductibilité inter laboratoires S_R obtenu sur les deux solutions Ech4 et Ech5 exprimé en valeur relative se situe entre 4 % et 11 %. L'analyse de l'arsenic sur des valeurs basses pour la solution Ech4 conduit à une valeur relative de S_R 16%.

Cette comparaison 2017 confirme la tendance observée lors de l'exercice 2015 d'une amélioration de la qualité des résultats fournis par l'ensemble des laboratoires.

4.2.3.4 Comparaison aux valeurs de référence LNE

Solutions étalons

Afin d'estimer la performance des laboratoires sur la quantification des solutions Ech4 et Ech5 pour cette exercice 2017, 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).

Le Z-score se détermine par l'équation suivante :

$$Z = \frac{X_{lab} - X_{ref}}{S_R}$$

Le Z-score traduit le fait que le résultat obtenu par un laboratoire lui permet de recouvrir la valeur de référence donnée par le LNE, en tenant compte de l'écart-type de reproductibilité S_R . Le Z-score doit être inférieur à 2 (en valeur absolue) pour attester de l'aptitude du laboratoire à recouper cette valeur.

Un Z-score compris entre 2 et 3 (en valeur absolue) constitue un signal d'alerte pour le laboratoire. En revanche, un Z-score supérieur à 3 en valeur absolue est un signe que le laboratoire ne recouvre pas la valeur de référence pour l'élément considéré.

Les tableaux 20 et 21 présentent l'ensemble des Z-scores calculés pour chaque élément analysé sur chaque solution Ech4 et Eche5 pour chaque laboratoire participant.

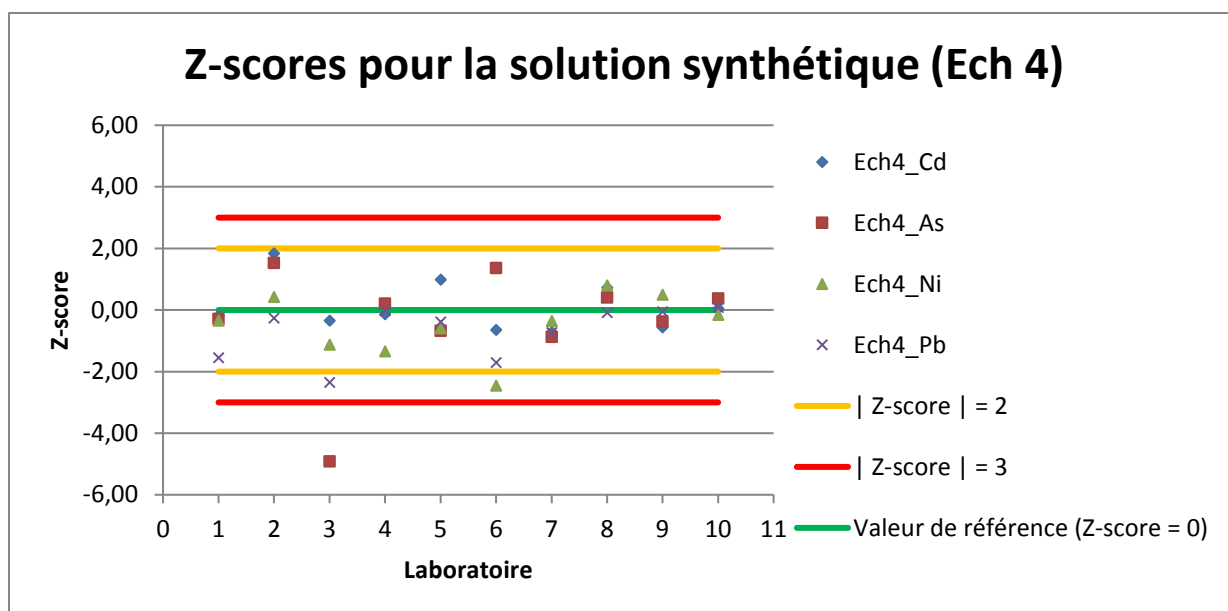
Tableau 20 : Valeurs des Z-scores pour la solution synthétique (Ech 4)

	Z-scores			
	Ech4 Solution synthétique			
	Cd	As	Ni	Pb
Laboratoire 1	-0,186	-0,290	-0,343	-1,546
Laboratoire 2	1,844	1,534	0,433	-0,253
Laboratoire 3	-0,338	-4,917	-1,117	-2,345
Laboratoire 4	-0,135	-0,207	-1,343	-0,021
Laboratoire 5	0,993	-0,672	-0,586	-0,381
Laboratoire 6	-0,643	1,360	-2,449	-1,707
Laboratoire 7	-0,711	-0,871	-0,355	-0,728
Laboratoire 8	0,732	0,411	0,800	-0,081
Laboratoire 9	-0,558	-0,373	0,499	-0,045
Laboratoire 10	0,054	0,381	-0,151	0,084

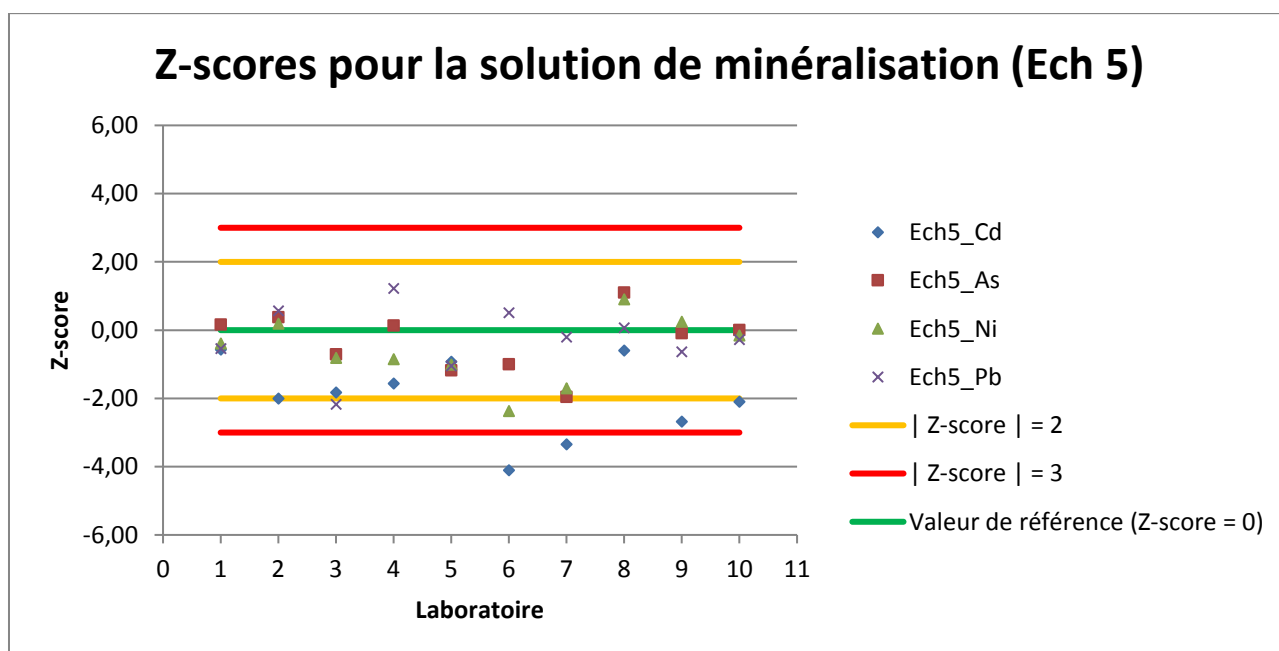
Tableau 21 : Valeurs des Z-scores pour la solution de minéralisation (Ech 5)

	Z-scores			
	Ech5 Solution de minéralisation			
	Cd	As	Ni	Pb
Laboratoire 1	-0,564	0,170	-0,392	-0,542
Laboratoire 2	-2,001	0,379	0,196	0,567
Laboratoire 3	-1,824	-0,707	-0,812	-2,169
Laboratoire 4	-1,564	0,135	-0,848	1,229
Laboratoire 5	-0,926	-1,176	-1,009	-1,044
Laboratoire 6	-4,102	-0,993	-2,362	0,511
Laboratoire 7	-3,339	-1,956	-1,700	-0,205
Laboratoire 8	-0,596	1,104	0,906	0,072
Laboratoire 9	-2,676	-0,086	0,251	-0,631
Laboratoire 10	-2,097	0,003	-0,153	-0,271

Ce qui conduit aux représentations graphiques 10 et 11.



Graphique 10 : Z-scores pour la solution analytique (Ech 4)



Graphique 11 : Z-scores pour la solution de minéralisation (Ech 5)

Les résultats des Z-scores ainsi que les représentations graphiques qui en résultent, montrent que seuls 3 Z-scores ne sont pas satisfaisants :

- Le Laboratoire 3 pour la mesure de l'arsenic pour la solution synthétique (Ech4). Les résultats fournis semblent indiqués que les mesures sont proches de la limite de quantification du Laboratoire.
- Les Laboratoires 6 et 7 pour la mesure du cadmium pour la solution de minéralisation (Ech5).

Pour le Laboratoire 6, la moyenne des résultats de l'élément considéré est faible par rapport à la valeur de référence et en plus les résultats sont très dispersés.

Pour le Laboratoire 7, la moyenne des résultats de l'élément considéré est faible par rapport à la valeur de référence.

Néanmoins, 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 résultats fournis par les laboratoires.

Matériau de Référence Certifié du 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.

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

Les écarts relatifs entre les valeurs certifiées du MRC LNE et les valeurs des laboratoires $D\% = (X_{lab} - X_{MRC}) * 100 / X_{MRC}$ (§ B.3.1 de l'ISO17043) 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	-1%	-2%	-3 %	-2 %
L2	2 %	-1 %	8%	1%
L3	-2%	-1 %	-7 %	-4 %
L4	-6 %	-4 %	-10 %	-4 %
L5	-17 %	-7 %	43%	-4 %
L6	-27 %	-12%	-32 %	-31 %
L7	-31 %	-4%	-2 %	-6 %
L8	1 %	0%	7 %	-4 %
L9	-12%	6%	93 %	5%
L10	8 %	3 %	2 %	0 %

Au regard des écarts relatifs calculés, la minéralisation des particules sur le filtre semble être bien contrôlée par la plupart des laboratoires.

L'arsenic pour le Laboratoire 7 est un peu sous évalué.

Pour le Laboratoire 6 il est observé un biais pour tous les résultats de mesures et l'ensemble des éléments, ce qui pourrait conduire à s'interroger soit sur la préservation du MRC et son éventuelle altération à réception, bien qu'aucune information à ce stade n'ait été fournie par le laboratoire, soit sur la réelle capacité du Laboratoire 6 à maîtriser l'étape de minéralisation.

Pour le nickel, il est observé une nette amélioration des mesures. La correction mathématique préconisée dans la norme EN 14902, de l'interférence de l'oxyde de calcium, CaO, sur les isotopes du nickel lors de l'analyse par ICP/MS est maîtrisée par la majorité des laboratoires à l'exception des Laboratoires 5 et 9 dont les biais de 43% et 93% sont encore significatifs.

Enfin, lors de cette campagne 2017, il était proposé aux laboratoires de quantifier sur ce MRC la teneur en mercure et de la comparer à la valeur indicative (0,290 µg/filtre) fournie par le LNE.

Six laboratoires se sont confrontés à l'exercice. Ils ont effectué l'analyse avec 3 répétitions de mesures. Le tableau 23 regroupe les valeurs individuelles des 3 répliques, leur moyenne et leur écart type.

Tableau 23 : valeurs individuelles, moyenne, écart type quantification du mercure dans le MRC LNE

	Hg en µg/filtre					
	Laboratoire 1	Laboratoire 2	Laboratoire 4	Laboratoire 5	Laboratoire 7	Laboratoire 10
mesure 1	0,310	0,0181	0,277	0,217	0,311	0,317
mesure 2	0,300	0,014	0,291	0,217	0,306	0,328
mesure 3	0,300	0,0129	0,283	0,236	0,302	0,331
moyenne	0,303	0,015	0,284	0,223	0,306	0,325
écart type	0,006	0,003	0,007	0,011	0,005	0,007

A l'exception du Laboratoire 2, les résultats des autres laboratoires sont en bonne concordance avec la valeur indicative fournie par le LNE.

4.2.3.5 Conclusions sur les solutions et matériaux de référence

Comme pour les exercices précédents, la comparaison inter-laboratoires de 2017 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.

L'exploitation des résultats conduit à un écart type de reproductibilité inter-laboratoires S_R de 4 % à 11 % 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 16% pour l'arsenic dans la solution à basses teneurs Ech4.

La comparaison des valeurs consensuelles des laboratoires à celles fournies par le LNE en tant que valeurs de référence fait apparaître, qu'exceptés deux laboratoires pour l'analyse du cadmium dans la solution de minéralisation Ech5 et un laboratoire pour l'analyse de l'arsenic dans la solution synthétique Ech4, il n'est pas observé de différence significative. On peut donc conclure à l'absence de biais.

L'amélioration dans la qualité des résultats observée lors de la campagne 2015 est confirmée en 2017.

L'analyse des quatre métaux réglementés sur un Matériau de Référence Certifié sous la forme de particules déposées sur un filtre en quartz et produit par le LNE, fait apparaître que globalement la minéralisation des particules est bien maîtrisée par la majorité des laboratoires. De même l'utilisation de la correction mathématique de l'interférence CaO sur le nickel est bien appliquée pour une grande partie des laboratoires.

Pour ce qui concerne l'analyse du mercure sur le MRC LNE, la moyenne de cinq laboratoires sur six conduit à une valeur en très bonne adéquation avec la valeur indicative fournie par le LNE.

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 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, 8 laboratoires ont fourni des résultats.

4.3.1 Analyse des filtres vierges et limites de quantification

Le tableau 24 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 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	6.9	17	9.6		131	12	21	16	164	11	43	60
V	-1.9	0.0	0.1		4.8	0.1	0.0	<50	5.8	2.5	1	3
Cu	4.3	3.7	15.7		31.3	0.0	42	5.3	51	4.3	18	19
Zn	32	34	55	315	87	800	1659	94	205	25	331	523
Co	0.2	0.6	-0.1		1.7	1.1	0.3	2.8	2.6	0.5	1	1
Hg	0.1	2.2		1.1	0.01		0.00			2.3	1	1

Neuf laboratoires rapportent des valeurs moyennes de blancs pour la plupart des éléments sauf pour le Hg, un élément ajouté lors de cette CIL. Les résultats sont globalement similaires à ceux de 2015. On note une certaine homogénéité entre les résultats sauf dans le cas des laboratoires L5 et L9 qui présentent des concentrations supérieures à la moyenne en Mn et Cu ou pour les laboratoires L6 et L7 qui ont fournies des valeurs supérieures à la moyenne en Zn. La forte contamination en Zn obtenue par le laboratoire L7 non mise en évidence pour les autres éléments suggère un problème de protocole opératoire plus que de matrice.

Tableau 25 : Limites de quantification méthodologiques en 2017 (ng/filtre)

LQm	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	Mean	Std Dev
Mn	27	301	31		72	39	81	97	65	103	91	83
V	4	1.8	3.4		40	1.3	1.1	3.7	2.7	6.8	7	12
Cu	18	13	73		43		142	50	16	30	48	43
Zn	250	147	115	2799	1556	6445	6751	1170	366	197	1980	2578
Co	2.0	0.7	3.1		24	3.0	2.0	27	3.8	3.5	8	10
Hg	0.9	2.4		20	8					6.3	8	7

Concernant les limites de quantifications méthodologiques, les résultats sont assez homogènes entre les laboratoires pour le Mn, V, Cu, Co et Hg. 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 faibles teneurs généralement présentes dans les filtres vierges. Le Zn est l'élément qui pose le plus de difficultés aux laboratoires (notamment L4, L5, L6, L7 et L8) 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, 8 laboratoires ont fait remonter leurs valeurs de taux de recouvrement bien que le laboratoire L5 ne fournisse pas de valeurs en V et Zn et le L6, de valeurs en Mn. Les résultats sont plutôt satisfaisants avec un écart-type moyen inférieur à 15% pour les 5 éléments supplémentaires (tableau 26). A noter que les MRC utilisés lors cette CIL ne comportent pas de valeurs certifiées en Hg. Aucun laboratoire n'a donc pu faire remonter cette information.

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 L8 obtiennent des valeurs significativement différentes en Mn, V et Zn et en V et Co respectivement. Comme lors des CIL de 2013 et 2015, 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

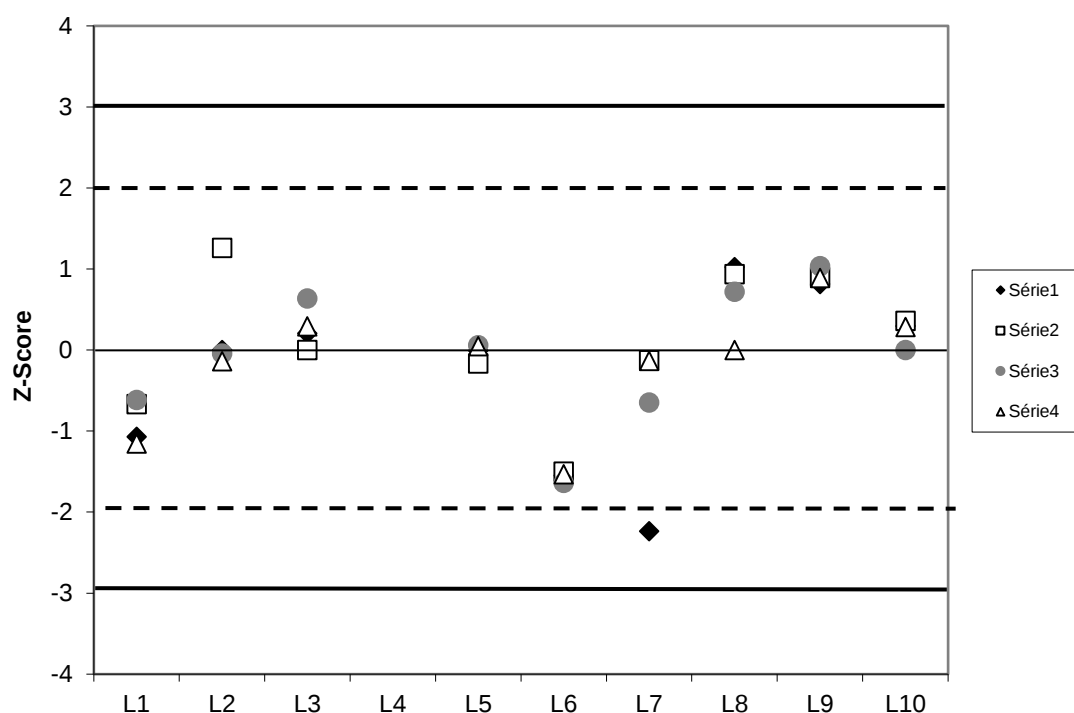
Taux %	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	Mean	Std Dev
	NIST	ERM-	NIST					NIST		NIST		
MRC	1648a	CZ120	1648a		BCR 38	NIES 8	NIES 8	1648a	BCR 38	1648a		
Mn	100.63	81.15	105.1		94.7			93.2	105.3	94.4	96.4	8.4
V	100.77	65.57	99.0			96.3		80.9	107.8	90.3	91.5	14.3
Cu	97.22	87.88	105.1		93.0	99.6		93.0	105.0	89.6	96.3	6.6
Zn	99.48	79.59	95.7			101.0		93.0	99.3	113.2	97.3	10.1
Co	91.69	92.66	98.1		98.2	99.7		82.6	110.0	93.8	95.9	7.9
Hg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

4.3.3 Analyse des filtres chargés sous forme de Z-score

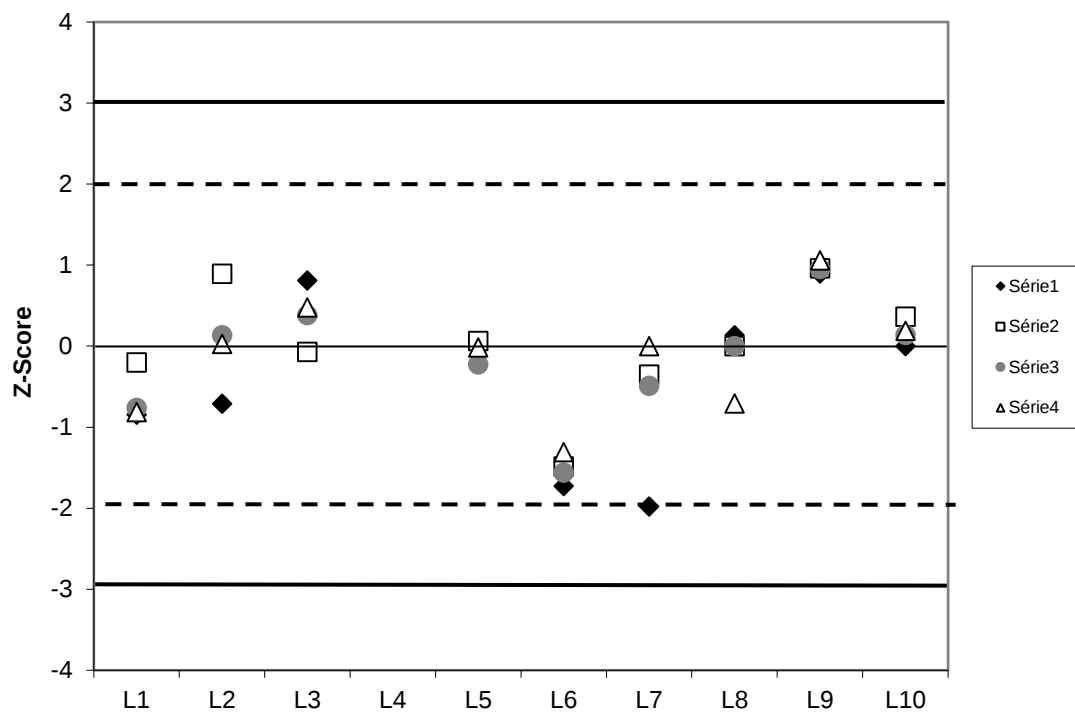
Comme pour les métaux réglementés, nous avons appliqué le test du Z-score basé sur l'hypothèse que les résultats fournis par les laboratoires suivent une loi normale.

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, V, Zn et Co mais trois valeurs extrêmes issues des laboratoires L4 et L7 ont été supprimées pour le Cu.

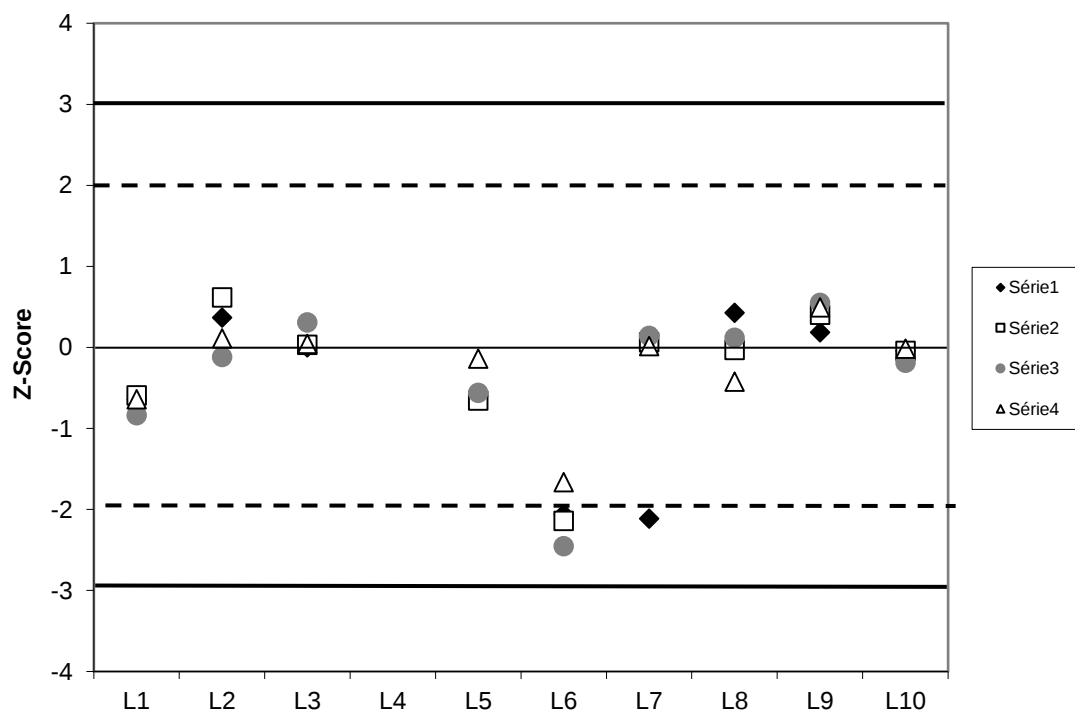
Les graphiques 12 à 16 présentent les Z-scores par élément des huit laboratoires ayant fournis des résultats.



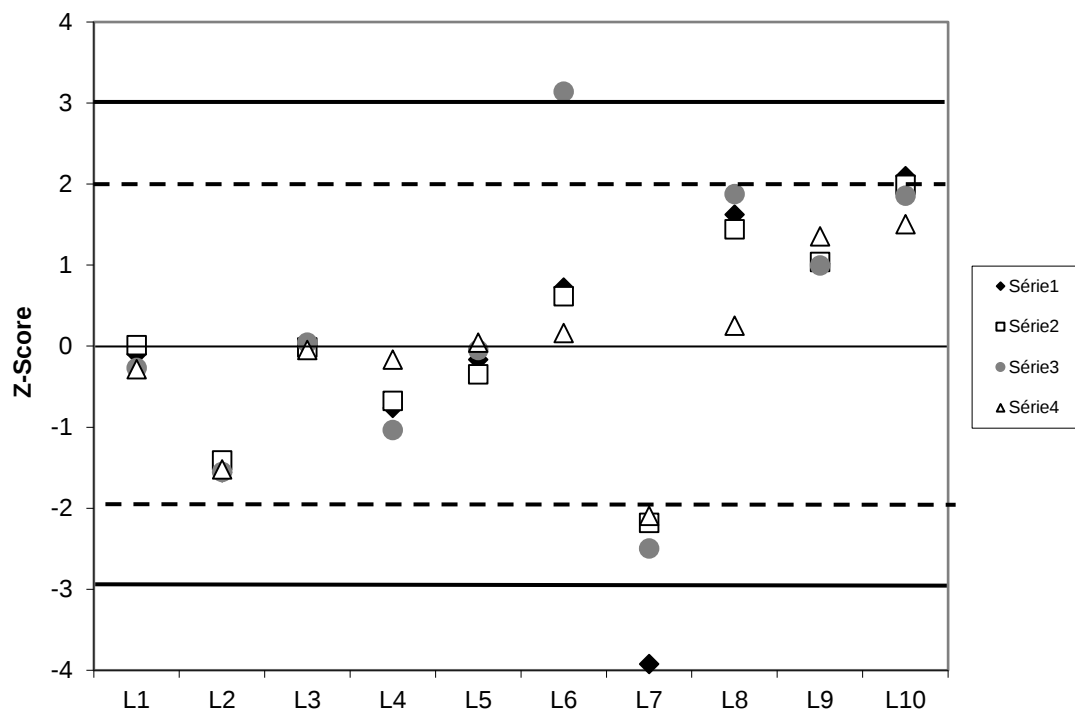
Graphique 12 : Z-scores des laboratoires – Mn



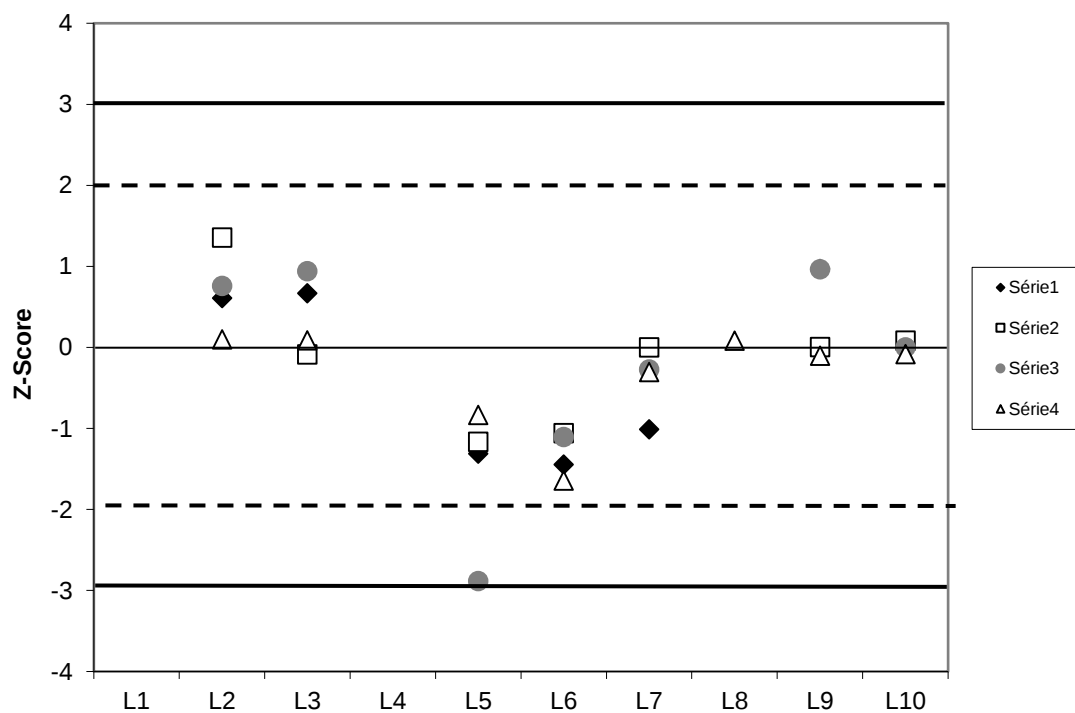
Graphique 13 : Z-scores des laboratoires – V



Graphique 14 : Z-scores des laboratoires – Cu



Graphique 15 : Z-scores des laboratoires – Zn



Graphique 16 : Z-scores des laboratoires – Co

Huit laboratoires sur 9 présentent des Z-scores entre -2 et 2 pour le Mn et le V. Le laboratoire L7 obtient une seule valeur en Mn et V comprise dans l'intervalle [-2, -3]. On peut donc penser qu'il s'agit d'éléments ne posant pas de difficultés méthodologiques et analytiques particulières.

Pour le Cu, seuls 2 laboratoires (L6 et L7) sur les 9 ayant fourni des résultats présentent des Z-scores non compris entre -2 et 2 mais dans l'intervalle [-2, -3] ce qui reste acceptable. Cet élément ne présente donc également pas de difficultés importantes.

Dans le cas du Zn, les laboratoires L6 et L7 ont une valeur en dehors de l'intervalle [-3, 3] et le laboratoire L7 fournit également 3 valeurs dans l'intervalle [-2, -3]. Les 8 autres laboratoires ont des Z-scores compris entre -2 et 2 pour le Zn.

Six laboratoires sur 8 obtiennent des Z-scores entre -2 et 2 pour le Co et le laboratoire L5 obtient une valeur dans l'intervalle [-2, -3] ce qui est considéré acceptable. Toutefois, le laboratoire L8 fournit 3 valeurs hors de l'intervalle [-3, 3]. Une diminution de la contamination et des limites de quantification pour ce laboratoire pourrait résoudre ce problème en Co.

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.

Dans le cas du Hg, 5 laboratoires ont fourni pour la première année un certain nombre de résultats, ce qui reste toutefois insuffisant pour établir un Z-score.

4.3.4 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 fournis des données et les valeurs de ces laboratoires $(X_{lab} - X_{med}) / X_{med}$ sont indiquées dans le Tableau 27.

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

Ech 5	Mn ng/mL	Ecart relatif	V ng/mL	Ecart relatif	Cu ng/mL	Ecart relatif	Zn ng/mL	Ecart relatif	Co ng/mL	Ecart relatif	Hg ng/mL	Ecart relatif
L1	15.4	3%	1.6	-4%	17.4	-3%	75.0	4%	0.6	-5%	0.05	0%
L2	15.2	2%	1.8	6%	19.7	10%	63.9	-11%	0.7	10%	0.17	218%
L3	14.6	-2%	1.6	-4%	18.5	4%	74.4	4%	0.6	-6%	0.08	57%
L4							71.8	0%				
L5	13.6	-9%	1.6	-8%	16.5	-8%	68.0	-5%	0.6	0%		
L6											0.01	-75%
L7	14.6	-2%	1.8	4%	15.0	-16%	56.6	-21%	0.6	0%		
L8	15.8	6%	1.6	-3%	18.6	4%	84.8	18%	0.7	4%		
L9	16.0	8%	1.8	9%	18.4	3%	62.8	-13%	0.7	3%	0.03	-50%
L10	14.1	-5%	1.7	3%	16.7	-6%	72.6	1%	0.6	-3%		
Moyenne	14.9	0%	1.7	0%	17.6	-2%	70.0	-3%	0.6	0%	0.07	30%
Ecart type	0.8	6%	0.1	6%	1.5	8%	8.3	12%	0.0	5%	0.06	117%

Les écarts par rapport à la médiane sont < 10 % relatif pour Mn, V, Cu, Zn et Co pour la plupart des laboratoires. Ils sont <16% pour le laboratoire L7 dans le cas du Cu et <21% pour les laboratoires L7, L8 et L9 dans le cas du Zn. Les très basses valeurs reportées en Hg sont trop peu nombreuses et ne permettent pas de tirer des conclusions robustes à ce stade.

4.3.5 Filtre MRC LNE

Le LNE n'a pas fourni de valeurs de référence pour les 6 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 <20 % relatif pour l'ensemble des éléments testés. Ils sont significativement plus élevés dans le cas du Co ainsi que pour le Hg qui n'a été mesuré que par 6 laboratoires sur 10. Les laboratoires L2 et L6 sont ceux qui présentent le plus d'éléments avec des écarts importants par rapport à la médiane des laboratoires.

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

Laboratoires	Mn	V	Cu	Zn	Co	Hg
L1	-9%	-29%	-1%	2%	-4%	3%
L2	13%	6%	9%	-20%	34%	-95%
L3	0%	1%	7%	10%	-4%	
L4				-8%		-3%
L5	4%	-2%	-2%	-1%	-5%	-24%
L6	-23%	-24%	-27%	-10%	-27%	
L7	-4%	-6%	-7%	-5%	28%	4%
L8	7%	2%	1%	1%	8%	
L9	13%	0%	8%	13%	15%	
L10	-4%	9%	0%	18%	0%	11%
Moyenne	0%	-5%	-1%	0%	5%	-17%
Ecart type	11%	13%	11%	12%	19%	40%
Médiane Labo	4816.4	233.0	7841.8	140409.8	107.7	293.6

4.3.6 Conclusion

Comme lors de la CIL de 2015, des essais sur des métaux 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 Hg proposé à l'analyse pour la première fois.

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 et les incertitudes évaluées par les laboratoires serait nécessaire pour valider ces essais. Il apparaît important d'améliorer la caractérisation du Hg particulaire, notamment en identifiant un MRC de particule atmosphérique fournissant des valeurs certifiées 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 2015. Il est intéressant de constater que 7 laboratoires sur 10 détectent l'As, le Cd, le Ni 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 méthodes de minéralisation et d'analyses légèrement différentes.

La technique de chauffage mise en œuvre dans ces laboratoires est la minéralisation micro-ondes en milieu fermé. Les acides utilisés incluent le mélange acide nitrique/peroxyde 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).

Concernant les analyses sur filtres, les principales difficultés sont identifiées pour le Ni dont les teneurs étaient particulièrement faibles lors de cet exercice. C'est notamment le cas des laboratoires L5, L7 et L8 qui obtiennent 1 ou 2 valeurs de Z-scores hors de l'intervalle [-3, 3]. Des blancs de filtres et des LQm très élevés en Ni sont probablement à l'origine de ce problème, dont la cause devrait être identifiée et éliminée par les laboratoires en question.

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 de 4 % à 11 % pour les éléments Cd, Ni et Pb et ceci quel que soit les solutions étalons et de l'ordre de 16% pour l'arsenic dans la solution à basses teneurs Ech4 (norme 5725-2). Les concentrations ne montrent pas de biais systématiques par rapport à la valeur de référence sauf dans le cas de deux laboratoires pour l'analyse du cadmium dans la solution de minéralisation Ech5 et un laboratoire pour l'analyse de l'arsenic dans la solution synthétique Ech4. Cela confirme donc une bonne 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. De même, l'utilisation de gaz de collision/réaction ou de la correction mathématique de l'interférence CaO sur le nickel est correctement mise en œuvre pour une grande partie des laboratoires. La mesure du mercure, proposée à l'analyse pour la première fois sur le MRC LNE conduits à une valeur en très bonne adéquation pour cinq laboratoires sur six, avec la valeur indicative fournie par le LNE.

Malgré l'amélioration constatée des performances des laboratoires par rapport aux précédentes CIL, des difficultés sont encore constatées sur l'analyse du cadmium dans les solutions étalons et celle du nickel sur filtres 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 analysées dans cet exercice montre la capacité des laboratoires à mesurer avec l'incertitude requise, les éléments As, Cd, Ni et Pb (mais 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 29.

Tableau 29 : Moyenne des Z scores en valeur absolue lors des exercices de comparaison effectués entre 2005 et 2017 pour l'ensemble des laboratoires.

	2005 (4 filtres)				2007 (4 filtres)				2009 (4 filtres)				2011 (4 filtres)				2013 (4 filtres)				2015 (4 filtres)				2017 (4 filtres)			
Labo	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
A																												
B	0.2	0.3	1.1	0.1	0.2	0.2	0.4	0.4																				
C	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	0.1	0.4	0.6	0.5
D	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	0.1	0.2	0.7	0.2
E	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	0.9	0.1	0.7	0.2
F	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	0.7	0.4	0.5	0.6
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	0.4	0.7	0.3	0.3
I					*	0.3	*	0.5	3.3	0.6	2.2	0.6																
J	13	0.2	284	0.6	0.1	0.4	0.4	1.0	0.4	0.7	0.3	0.6	0.2	0.3	3.2	0.7	0.2	0.2	0.3	0.8	0.1	0.3	0.3	0.4	0.3	0.1	3.6	0.3
K																												
L	0	0.6	3.8	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	1.3	0.7	2.5	0.6
M	6	3.6	1.3	4.0																								
N	*	1.2	1.1	0.4																								
O									0.6	0.6	7.2	0.6																
P									17	0.9	0.4	0.9	0.7	0.5	10.3	0.8	0.3	0.6	1.2	0.2	0.5	0.6	0.8	0.9	0.1	0.2	0.5	0.3
Q													0.1	0.1	0.7	0.2												
R													1.0	0.2	3.8	0.2	0.5	0.6	2.0	0.6	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
S																	0.0	0.5	0.3	0.8	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3
T																												
U																												

* pas de données fournies par le laboratoire

Six laboratoires ont participé aux 7 campagnes de mesures depuis 2005.

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, S) ont obtenu des résultats satisfaisants pour les 4 éléments lors de chacune des campagnes auxquelles ils ont participé. Quelques laboratoires (I, J, L, R)

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 des CIL de 2013 et 2015, 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 : RÉSULTATS 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	72	71	76	67	37	60	41	80	76	82
Prél. 2	74	79	75	74	43	62	56	80	81	86
Prél. 3	52	56	55	53	20	44	44	58	59	62
Prél. 4	100	109	105	109	70	88	91	105	117	121

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	68	70	69	70	72	73	56	77	79	81
Prél. 2	38	43	36	37	37	38	39	39	45	44
Prél. 3	21	23	22	24	20	23	28	24	27	24
Prél. 4	54	59	60	58	56	60	68	59	70	64

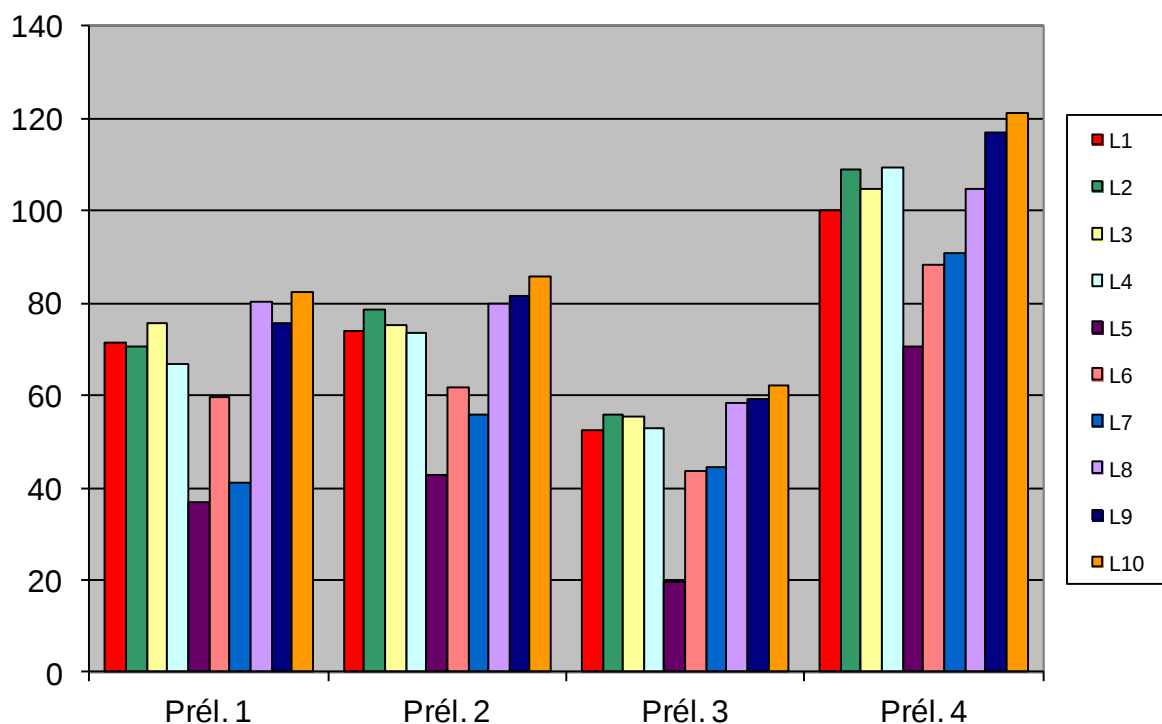
Tableau 32 : Concentrations en Ni mesurées par les laboratoires (ng/filtre)

Ni (ng/filtre)	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
Prél. 1	145	88	111	111	74	76	164	120	94	81
Prél. 2	126	128	146	138	89	106	238	331	103	118
Prél. 3	103	91	115	102	51	104	113	190	102	87
Prél. 4	179	165	212	176	104	144	117	199	180	185

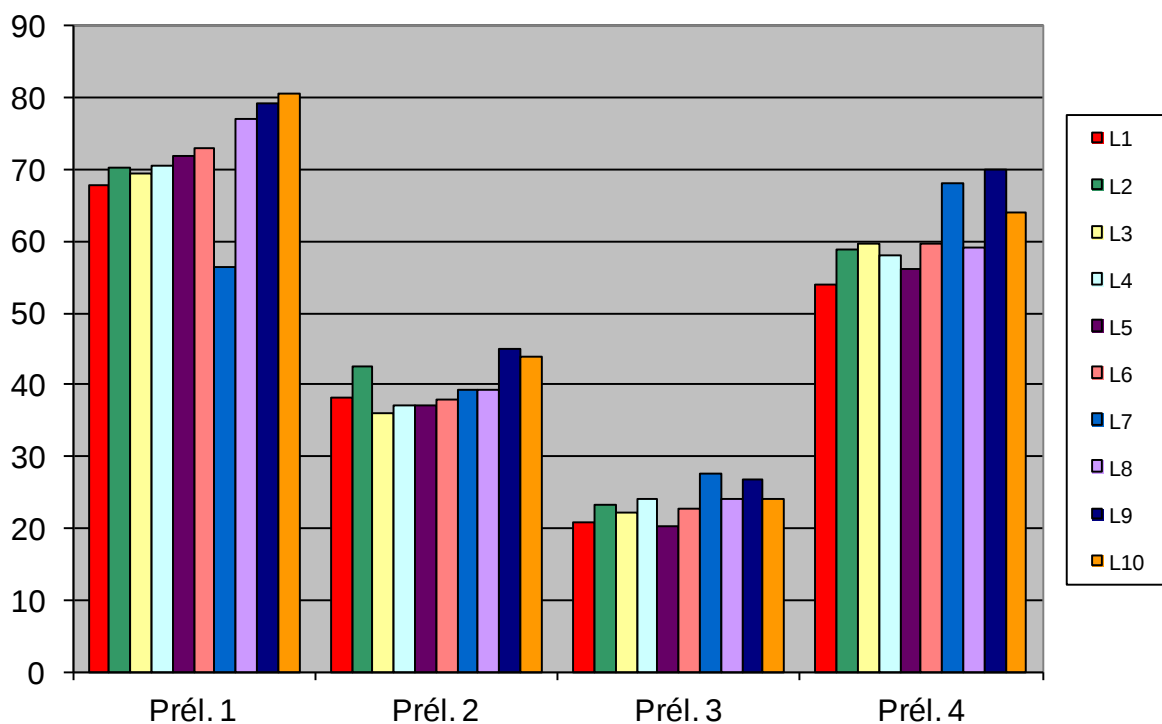
Tableau 33 : Concentrations en Pb mesurées par les laboratoires (ng/filtre)

Pb (ng/filtre)	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
Prél. 1	1145	1182	1226	1278	1246	1159	914	1283.3	1260	1352
Prél. 2	918	1008	958	941	935	933	948	970.95	986	1042
Prél. 3	607	635	629	680	651	652	649	643.39	684	695
Prél. 4	1513	1601	1560	1654	1707	1668	1672	1492.6	1706	1766

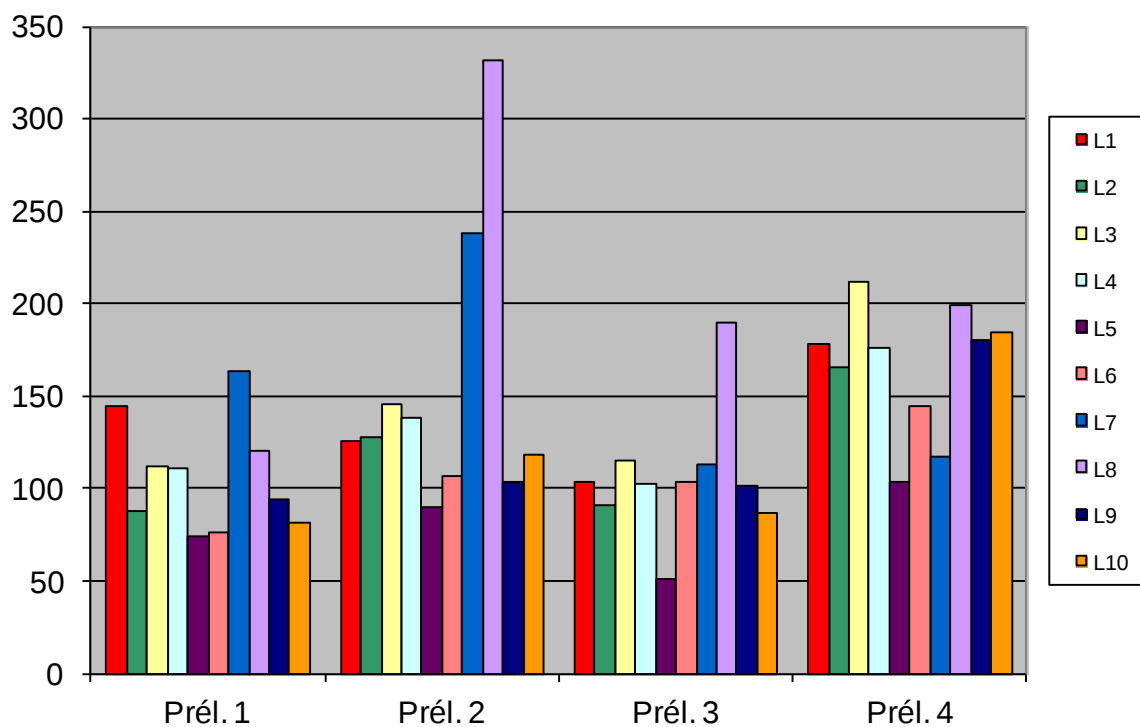
Les graphiques 17 à 20 représentent les concentrations nettes des échantillons de poussières par laboratoire (concentrations corrigées par soustraction de la concentration moyenne des filtres vierges lorsqu'elle a pu être quantifiée).



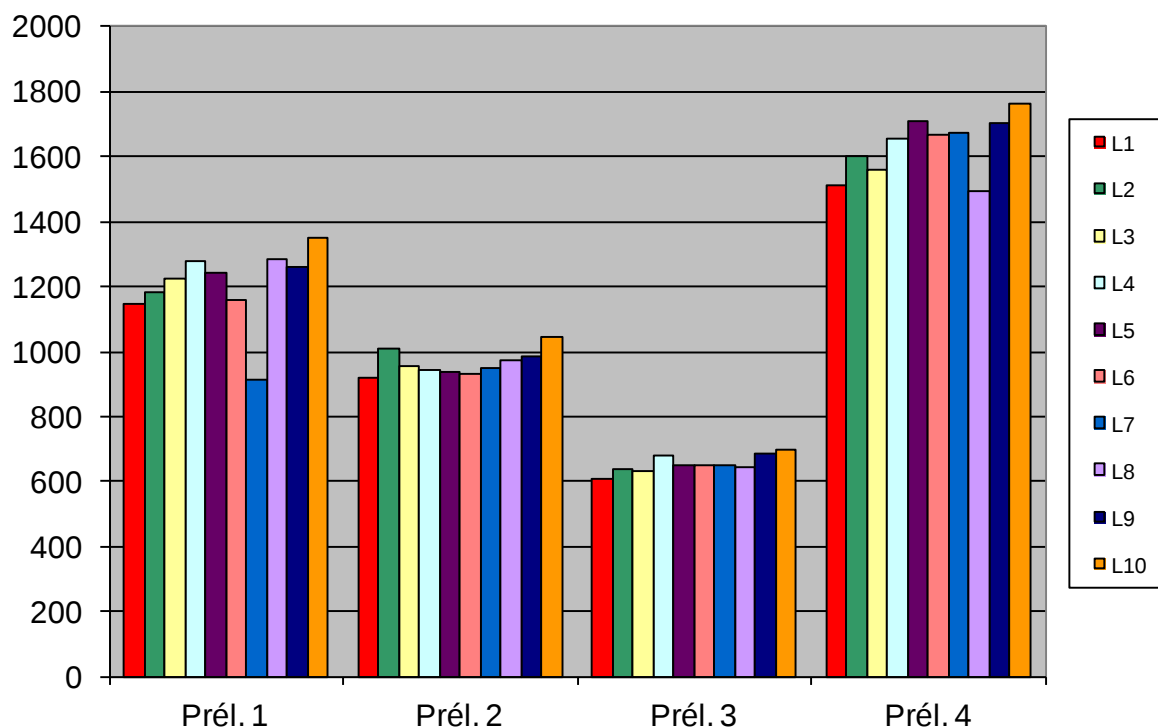
Graphique 17 : Concentrations en As sur les 4 filtres empoussiérés



Graphique 18 : Concentrations en Cd sur les 4 filtres empoussiérés



Graphique 19 : Concentrations en Ni sur les 4 filtres empoussiérés



Graphique 20 : Concentrations en Pb sur les 4 filtres empoussiérés

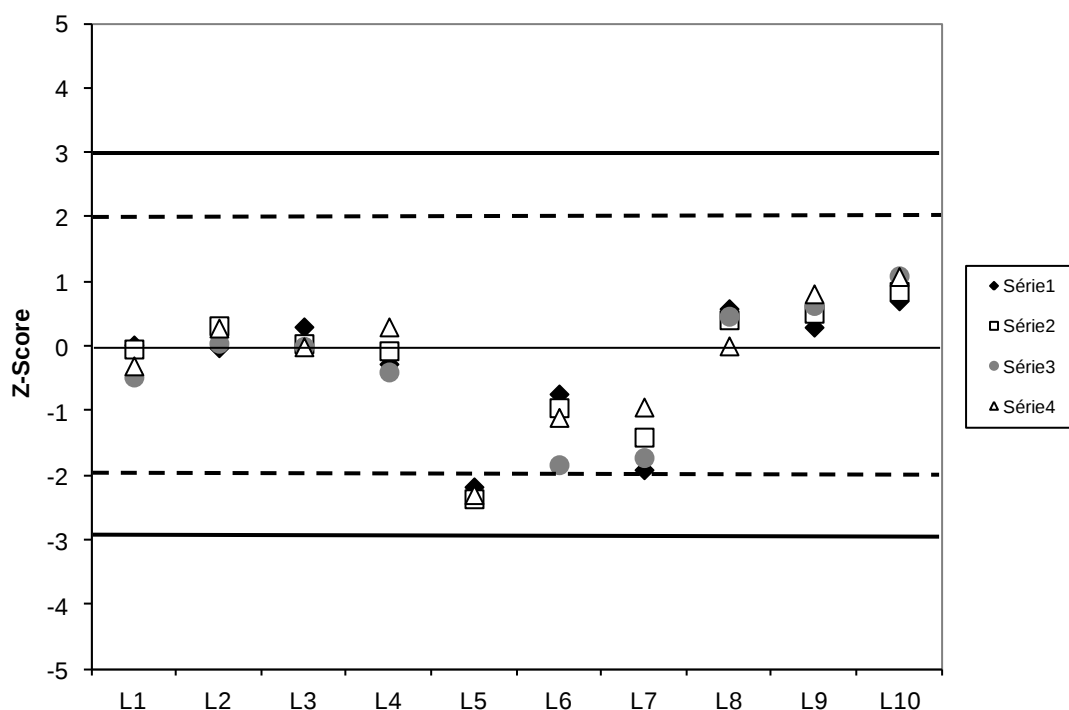
ANNEXES 2 : Z-SCORES CALCULÉS À PARTIR DE LA MOYENNE DES RÉSULTATS DES LABORATOIRES

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).

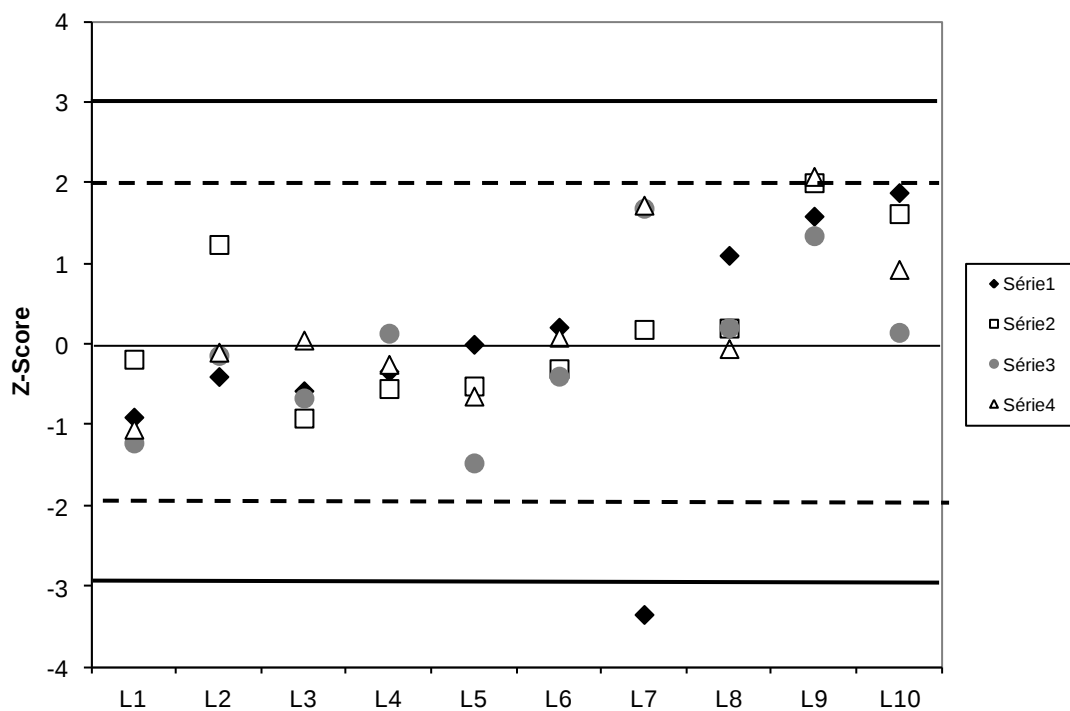
L'avantage de calculer l'unité d'écart de cette façon est l'assurance d'intégrer tous les paramètres de variabilité et, notamment, ceux liés à la variabilité des échantillons. L'inconvénient est "d'assouplir" éventuellement le test et de le rendre moins sélectif dans le cas où la dispersion entre les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

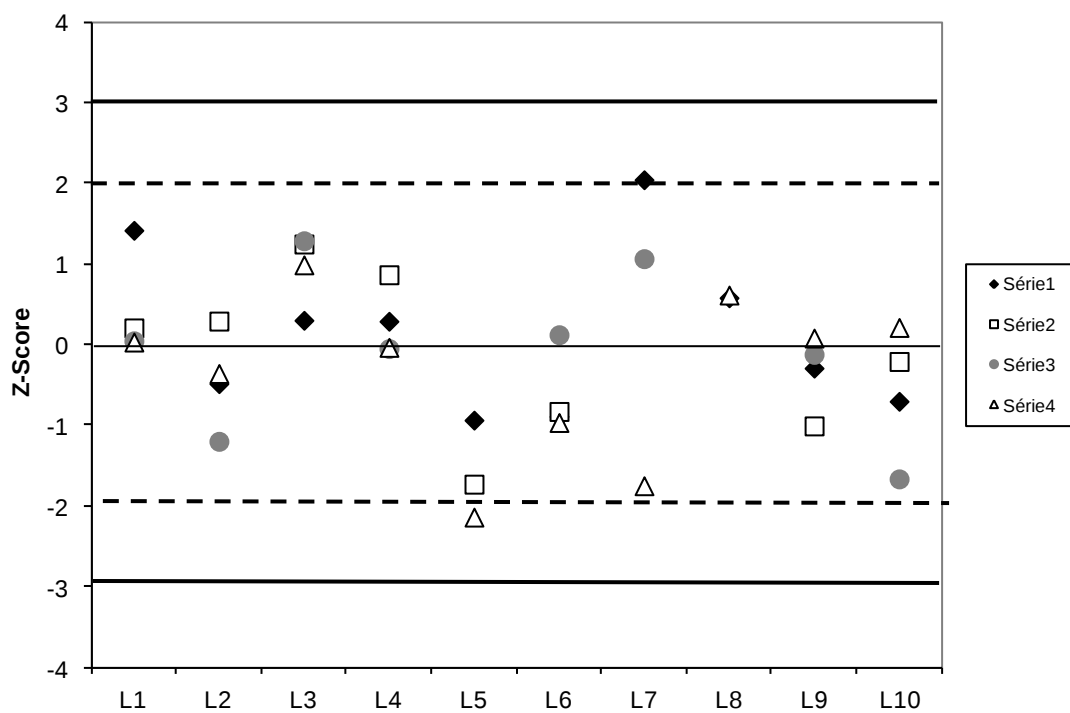
Les graphiques 21 à 24 présentent les résultats de cette nouvelle exploitation.



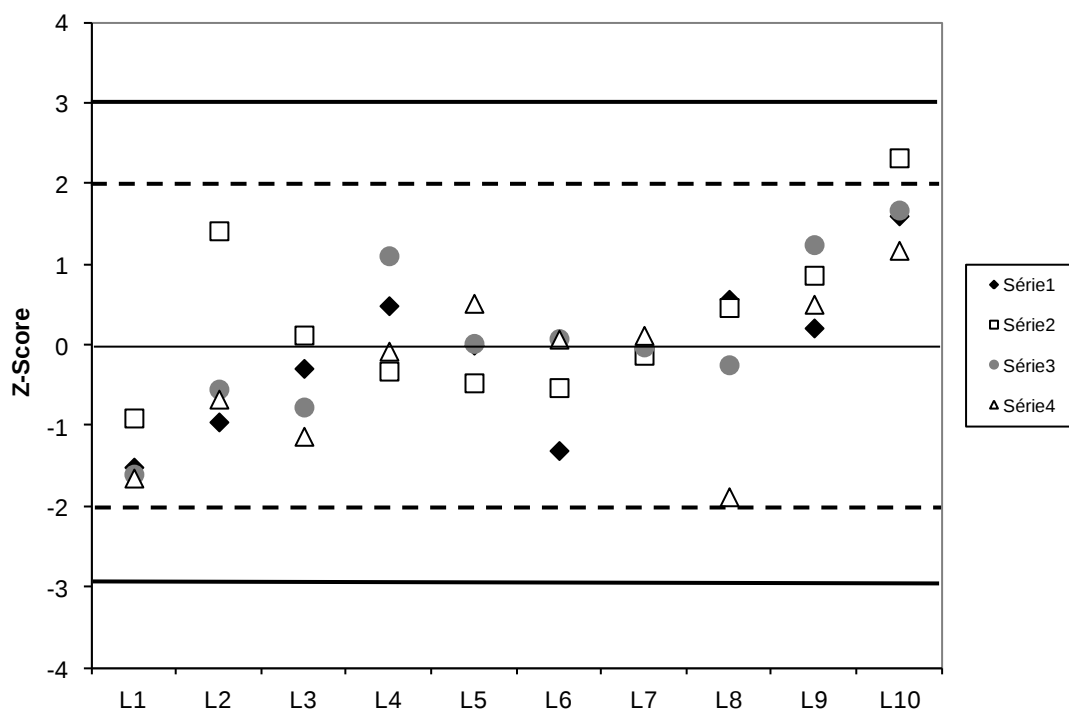
Graphique 21 : Z-scores des laboratoires hors contraintes réglementaires – As



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



Graphique 23 : Z-scores des laboratoires hors contraintes réglementaires – Ni



Graphique 24 : Z-scores des laboratoires hors contraintes réglementaires – Pb

Le traitement Z-score présenté ci-dessus est plus ou moins sévère que celui publié dans le corps principal de ce rapport selon que l'écart-type entre les laboratoires est faible ou fort, respectivement. La majorité des laboratoires présentent des valeurs comprises dans l'intervalle $[-2;2]$ pour les 4 éléments. Toutefois, le laboratoire L5 a fourni une valeur en As et en Ni en dehors de l'intervalle $[-3;3]$. De même, le laboratoire L7 a obtenu une valeur en Cd, >Ni et Pb en dehors de cet intervalle. Enfin le laboratoire L8 a transmis 2 valeurs en Ni en dehors de l'intervalle $[-3;3]$.

Les laboratoires L5, L7 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 opérationnels. 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).