



[Pesticides dans l'air ambiant : Comparaison inter-laboratoires analytique 2021](#)

Type de documents

Rapport d'étude

Référentiel technique national

Non

Année programme

2021

Auteurs

F. Marlière ; F. Gantois

Nom de l'organisme

INERIS - LNE

Catégorie

[Metrologie normalisation et assurance qualite](#)

Mots clés

Thématique

[Contrôle qualité du dispositif](#)

Cette comparaison inter-laboratoires (CIL) dédiée aux pesticides et organisée par le LCSQA, fait suite à la dernière en date de 2015 qui montrait une disparité importante des performances des laboratoires avec in fine très peu de laboratoires satisfaisant les exigences en termes de capacité à répondre aux besoins de sous-traitance analytique (limite de quantification, rendement d'extraction, méthodes d'analyse, ...) des Associations agréées de surveillance de la qualité de l'air ([AASQA](#)). Cette CIL s'inscrit également dans le contexte du suivi pérenne engagé depuis 2021, et les résultats obtenus peuvent guider les [AASQA](#) dans la sélection de leurs laboratoires sous-traitants pour ce suivi.

Cette CIL a porté sur 26 substances (25 substances semi-volatiles et une substance polaire (glyphosate)), à savoir :

2.4D	fenpropidine	permethrine
alpha-HCH	fluazinam	propryzamide
boscalid	folpel	prosulfocarbe
chlorothalonil	glyphosate	pyrimethanil
chlorpropham	lindane (gamma HCH)	s-metolachlore
chlorpyriphos methyl	metazachlore	spiroxamine
chlorpyriphos-ethyl	oxadiazon	tebuconazole
cyprodinyl	pendimethalin	triallate
deltamethrin	pentachlorophenol	

A noter que les précédentes CIL ne ciblaient pas les substances polaires.

Ces 26 substances étaient réparties sur/dans différents matériaux d'essais.

Des mousses dopées et des solutions de référence ont été dédiées à l'analyse de pesticides semi-

volatils. Leurs préparations (conditionnement et dopage) et analyses pour l'étude d'homogénéité et de stabilité ont été effectuées par le [LNE](#). Les concentrations cibles des solutions de référence C1, C2 et C3 ainsi préparées étaient comprises entre 71 et 1300 ng/mL avec un nombre de substances et des niveaux de concentrations variables selon la solution. Les quantités cibles des échantillons de mousses C1, C2 et C3 étaient comprises entre 71 et 3 240 ng selon la substance et le matériau (C1, C2 ou C3), ce qui correspond à des concentrations dans l'[air ambiant](#) comprises entre 0,4 et 20 ng/m³ pour des prélèvements hebdomadaires à 1m³/h.

Des filtres en microfibre de quartz ont été choisis comme supports pour l'analyse du glyphosate. Ces derniers ont été conditionnés (calcination), dopés, et analysés par l'[Ineris](#) afin de vérifier leur homogénéité et stabilité. L'ensemble des filtres a été dopé avec des quantités équivalentes à des concentrations dans l'[air ambiant](#) comprises entre 0,7 et 0,07 ng/m³ pour des prélèvements de 24h à 30 m³/h.

Trois laboratoires ont participé à cette comparaison inter-laboratoires :

- IANESCO
- LABORATOIRE DEPARTEMENTAL 31
- MICROPOLLUANTS TECHNOLOGIE SA

Etant donné le faible nombre de participants, cette CIL présentait des caractéristiques qui pouvaient remettre en question quant à la robustesse de son interprétation. Le choix a été fait de la maintenir en raison de l'intérêt qu'elle présente dans l'apport d'informations autres que le seul classement des laboratoires selon leur z-score. Parmi celles-ci, on peut citer les informations concernant le traitement et le stockage des échantillons, les limites de quantification (LQ) et les rendements d'extraction.

Parmi les enseignements de cette CIL, on soulignera la capacité des laboratoires participants à renseigner les résultats de la quasi-totalité des substances, et on retiendra l'absence de contamination des matrices vierges.

Des différences de conditions de stockage, parfois non conformes à la norme en vigueur, ont été relevées, sans conséquences apparentes sur les résultats d'analyse.

Les rendements d'extraction obtenus respectent les critères de la norme XP X43 059, à quelques exceptions près (entre 0 et 7 substances suivant le laboratoire). Ces dernières ne semblent pas avoir eu de répercussions visibles sur les écarts présentés entre les données d'analyse de ces laboratoires et les valeurs cibles attendues.

De même pour ce qui est des détails des traitements analytiques mis en œuvre (concentration, nature des étalons internes, ...) par les laboratoires, aucune répercussion n'a été observée sur les résultats transmis.

Parmi les différentes conditions de dopage de cet exercice, l'introduction de fortes quantités de certaines substances par rapport à d'autres ne semble pas avoir généré de problème particulier d'analyse. De même, malgré des compositions différentes des matériaux d'essai (nombre de substances et concentrations variables, substances relativement délicates à séparer), aucun faux positif/négatif dans les différentes séries de matériaux d'essai n'a été observé.

L'introduction du glyphosate, substance polaire non couverte par la norme XP X43-059, a conduit à des résultats satisfaisants pour les laboratoires ayant menés les analyses selon les délais définis.

Au regard du nombre d'échantillons à traiter et de résultats à fournir par laboratoire, peu de résultats aberrants ont été comptabilisés.

On note qu'au global, les dopages contenant les 25 substances suspectées d'interférences entre elles ne semblent pas amener de difficultés particulières en termes d'identification des substances.

Compte-tenu du faible nombre de laboratoire participant, l'évaluation des résultats des laboratoires a été déterminée au travers du biais qui est l'expression de l'écart du résultat du participant avec la valeur cible attendue.

Les biais de chaque laboratoire ont été calculés à partir de la moyenne des 3 résultats d'analyse rendus pour chaque série d'échantillon, sans tenir compte des incertitudes de la valeur cible (faible, de l'ordre de 2 %, sauf pour le s-métolachlore où elle était de l'ordre de 10 %). Ils ne prennent pas en compte celle des laboratoires (variable, allant de 15 et 44 %), qui pourrait induire une distorsion de traitement entre les labos dont l'incertitude est forte et présenteraient donc un faible nombre de biais, et ceux dont l'incertitude est faible avec potentiellement un nombre de biais plus élevé.

La comparaison de l'ensemble des biais montre qu'ils sont plus importants sur la matrice « solutions de référence » que sur la matrice « mousse ». Contrairement aux attentes, il semble donc que les solutions de référence aient posé certaines difficultés analytiques non rencontrées avec les mousses.

Aucune corrélation entre les conditions ou la durée de conservation des échantillons et les biais élevés n'a été identifiée.

Au final, il semble que la dispersion des résultats entre les laboratoires soit essentiellement liée au traitement analytique adopté pour la quantification des échantillons.

Au vu de la répétabilité des résultats obtenus pour chaque laboratoire, il semble que les incertitudes annoncées par ces derniers soient surestimées. En effet, pour chaque trio de résultats, les écarts observés sont majoritairement faibles (5-10 %) comparés à l'incertitude annoncée.

Les résultats de cette CIL sont globalement positifs mais font ressortir la nécessité d'apporter quelques précisions et compléments méthodologiques au travers de la révision de la norme XP X43-059 et de mener des discussions avec les laboratoires, notamment sur le cas des substances présentant des biais importants, ou encore celui d'une forte dispersion des résultats individuels

Pesticides in ambient air : analytical inter-laboratories comparison 2021

This inter-laboratory comparison (ILC) dedicated to pesticides and organized by the LCSQA, follows the last one in 2015 which showed a significant disparity in laboratory performance with ultimately very few laboratories meeting the requirements in terms of ability to meet the needs of analytical

subcontracting (limit of quantification, extraction yield, methods of analysis, ...) Approved Air Quality Monitoring Associations ([AASQA](#)). This ILC is also part of the context of the sustainable monitoring undertaken since 2021, the results obtained can guide the [AASQA](#) in the selection of their subcontracting laboratories for this monitoring.

This ILC covered 26 substances (25 semi-volatile substances and one polar substance (glyphosate)), namely:

2.4D	fenpropidine	permethrine
alpha-HCH	fluazinam	propyzamide
boscalid	folpel	prosofocarbe
chlorothalonil	glyphosate	pyrimethanil
chlorpropham	lindane (gamma HCH)	s-metolachlore
chlorpyriphos methyl	metazachlore	spiroxamine
chlorpyriphos-ethyl	oxadiazon	tebuconazole
cyprodinyl	pendimethalin	triallate
deltamethrin	pentachlorophenol	

Note that previous ILCs did not target polar substances.

These 26 substances were distributed over/in different test materials.

Doped foams (PUF) and reference solutions have been dedicated to the analysis of semi-volatile pesticides. Their preparations (cleaning and doping) and analyses for the study of homogeneity and stability were carried out by the [LNE](#). The target concentrations of the reference solutions C1, C2 and C3 thus prepared were between 71 and 1300 ng/mL with varying numbers of substances and concentration levels depending on the solution. The target quantities of the C1, C2 and C3 foam samples ranged from 71 to 3 240 ng depending on the substance and material (C1, C2 or C3), corresponding to ambient air concentrations between 0.4 and 20 ng/m³ for weekly sampling at 1m³/h.

Quartz microfiber filters were chosen as supports for glyphosate analysis. The latter were conditioned (calcination), doped, and analyzed by [Ineris](#) to verify their homogeneity and stability. All filters were doped with quantities equivalent to concentrations in ambient air between 0.7 and 0.07 ng/m³ for samples from 24h to 30 m³/h.

Three laboratories participated in this inter-laboratory comparison:

- IANESCO
- LABORATOIRE DEPARTEMENTAL 31
- MICROPOLLUANTS TECHNOLOGIE SA

Given the low number of participants, this ILC had characteristics that could call into question the robustness of its interpretation. The choice was made to maintain it because of the interest it presents in the contribution of information other than the sole classification of laboratories according

to their z-score. These include information on sample processing and storage, quantification limits (LQ) and extraction yields.

Among the lessons of this CIL, we will highlight the ability of the participating laboratories to transmit the results of almost all the substances, and we note the absence of contamination of the blank matrices.

Differences in storage conditions, sometimes not in accordance with the current standard, were noted, with no apparent impact on the analytical results.

The extraction yields obtained meet the criteria of the french standard XP X43 059, with a few exceptions (between 0 and 7 substances depending on the laboratory). The latter do not appear to have had a visible impact on the difference presented between the analytical data from these laboratories and the expected target values.

Similarly, the details of the analytical treatments carried out (concentration, nature of the internal standards, etc.) by the laboratories seems to have no repercussions on the results.

Among the different doping conditions of this exercise, the introduction of large quantities of some substances compared to others does not seem to have generated any particular problem of analysis. Similarly, despite different compositions of the test materials (varying number of substances and concentrations, relatively difficult substances to separate), no false positives/negatives in the different series of test materials were observed.

The introduction of glyphosate, a polar substance not covered by XP X43-059, led to satisfactory results for the laboratories that conducted the analyses according to the defined deadlines.

In view of the number of samples to be processed and the results to be provided per laboratory, few outliers were recorded.

It should be noted that, overall, doping containing the 25 substances suspected of interfering with each other does not seem to bring any particular difficulties in terms of identifying substances.

Given the low number of participating laboratories, the evaluation of the laboratory results was determined through bias which is the expression of the deviation of the participant's result with the expected target value.

The biases of each laboratory were calculated from the average of the 3 analytical results given for each sample series, without taking into account the uncertainties of the target value (low, of the order of 2%, except for s-metolachlor where it was of the order of 10%). They do not take into account either that of laboratories (variable, ranging from 15 to 44%), which could induce a distortion of treatment between labs with high uncertainty and therefore had a low number of biases, and those with low uncertainty with potentially a higher number of biases.

The comparison of all the biases shows that they are more important on the "reference solutions" matrix than on the "PUF" matrix. Contrary to expectations, it therefore seems that the reference solutions posed some analytical difficulties not encountered with the PUF foams.

No correlation between sample storage conditions (temperature and duration) and high biases was identified.

In the end, it seems that the dispersion of the results between the laboratories is essentially related to the analytical treatment adopted for the quantification of the samples.

In view of the repeatability of the results obtained for each laboratory, it seems that the uncertainties announced by the laboratories are overestimated. Indeed, for each trio of results, the observed differences are mostly small (5-10%) compared to the announced uncertainty.

The results of this CIL are globally positive but highlight the need to make some clarifications and methodological additions through the revision of the NF XP X 43-059 standard and to conduct discussions with laboratories, particularly on the case of substances with significant biases, or a high dispersion of individual results.

Documents

[Pesticides dans l'air ambiant : Comparaison inter-laboratoires analytique 2021](#)

Source URL:

[*https://www.lcsqa.org/rapport/pesticides-dans-lair-ambiant-comparaison-inter-laboratoires-analytique-2021*](https://www.lcsqa.org/rapport/pesticides-dans-lair-ambiant-comparaison-inter-laboratoires-analytique-2021)