

## **NOTE D'AVANCEMENT SUR LES ESSAIS INTERLABORATOIRES NORMAN ET IPSIC**

**APPLICATION POUR L'ECHANTILLONNAGE PASSIF DE SUBSTANCES EMERGENTES ET  
PRIORITAIRES**

### **Action II-B-01 : Développement et optimisation des technologies innovantes de prélèvement et d'analyse**

**C. Miège, N. Mazzella, M. Coquery  
(Cemagref, coordination)  
Mars 2012**

Programme scientifique et technique  
Année 2011

Note d'avancement

En partenariat avec



Avec l'approbation de



et le soutien de





## Contexte de programmation et de réalisation

---

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2011, Action II-B-01 (« Développement et optimisation des technologies innovantes de prélèvement et d'analyse »), dans le cadre du partenariat ONEMA - Cemagref 2011, au titre de l'action 17 « AQUAREF Chimie DAST », domaine Qualité des masses d'eau (cours d'eau, plans d'eau, masses d'eau de transition).

Auteurs :

Cécile Miège, Irstea (Cemagref) Lyon, Ingénieur de Recherche, [cecile.miege@cemagref.fr](mailto:cecile.miege@cemagref.fr)  
Nicolas Mazzella, Irstea (Cemagref) Bordeaux, Ingénieur de Recherche, [nicolas.mazzella@cemagref.fr](mailto:nicolas.mazzella@cemagref.fr)  
Marina Coquery, Irstea (Cemagref) Lyon, Directrice de recherche, [marina.coquery@cemagref.fr](mailto:marina.coquery@cemagref.fr)  
(Coordination)

Avec la participation de :

Catherine Berho, BRGM Orléans, Cadre de Recherche, [c.berho@brgm.fr](mailto:c.berho@brgm.fr),  
Anne Togola, BRGM Orléans, Cadre de Recherche, [a.togola@brgm.fr](mailto:a.togola@brgm.fr)

## Les correspondants

---

Onema : Pierre-François Staub, ONEMA-DAST, [pierre-francois.staub@onema.fr](mailto:pierre-francois.staub@onema.fr)

Etablissement : Marina Coquery, Irstea (Cemagref) Lyon, [marina.coquery@irstea.fr](mailto:marina.coquery@irstea.fr).

Référence du document : C. Miège, N. Mazzella, M. Coquery (2011) - Note d'avancement sur les essais interlaboratoires NORMAN et IPSIC - Application pour l'échantillonnage passif de substances émergentes et prioritaires - Rapport AQUAREF 2011 - 25 p.

<b>Droits d'usage :</b>	<i>Accès libre</i>
<b>Couverture géographique :</b>	<i>International</i>
<b>Niveau géographique :</b>	<i>National</i>
<b>Niveau de lecture :</b>	<i>Professionnels, experts</i>
<b>Nature de la ressource :</b>	<i>Document</i>



## I- Contexte et objectifs

Les difficultés analytiques liées à la mesure de micropolluants dans les eaux naturelles ou urbaines ont conduit au développement de divers systèmes alternatifs d'échantillonnage et d'analyse dans le but de faciliter l'échantillonnage et la détection des micropolluants dans les eaux. L'objectif est de mieux caractériser la contamination chimique d'un écosystème aquatique. Ces échantillonneurs passifs permettent de concentrer les contaminants et offrent de grands avantages par rapport aux prélèvements classiques d'échantillons d'eau. Pour la surveillance de la qualité des milieux aquatiques, l'approche basée sur l'utilisation de tels échantillonneurs intégratifs peut constituer un bon compromis donnant accès à une estimation des concentrations moyennées sur la durée d'exposition.

Cependant, la validité des fractions échantillonnées et des concentrations ambiantes estimées au moyen de ces dispositifs divers et variés reste à déterminer/comparer ; cela nécessite des mises au point en laboratoire et sur le terrain. C'est sur cet aspect que se concentrent actuellement les principaux développements méthodologiques menés dans différents pays, sur le sujet des échantillonneurs intégratifs.

Afin d'évaluer et de progresser sur la comparaison des performances des outils d'échantillonnage passifs, plusieurs programmes d'intercomparaison ont été organisés récemment. Il s'agit d'un essai d'intercomparaison AQUAREF organisé en 2010 pour l'échantillonnage des HAP, pesticides et métaux<sup>1</sup> et au niveau européen, d'un essai interlaboratoires organisé au travers du réseau NORMAN et de l'essai IPSIC (International Passive Sampling Interlaboratory Comparison). Ce rapport présente brièvement les objectifs, le contenu et l'avancement de ces 2 essais internationaux, et décrit la participation d'AQUAREF.

## II- Essai interlaboratoires NORMAN sur l'échantillonnage passif de substances émergentes (République Tchèque, 2011-2012)

**Contexte et objectifs :** L'essai interlaboratoires (EIL) Norman (Cf. Annexe 1) a été organisé par l'institut de recherche sur l'eau de République Tchèque (Water Research Institute – WRI, coordinateur : Branislav Vrana) pour évaluer la variabilité des données de concentrations obtenues après échantillonnage intégratif (POCIS et autres types d'échantillonneurs) sur un site unique : les effluents de la station d'épuration (Brno-Modrice).

**Contenu de l'essai :** D'une part, les participants étaient autorisés à mettre en œuvre les échantillonneurs de leur choix. D'autre part, l'organisateur a déployé des POCIS (des triplicats et des blancs terrain) qui ont été envoyés aux participants pour traitement et analyse. La moitié des POCIS était préparée par le laboratoire organisateur, et l'autre moitié était préparée par les participants eux-mêmes et transmise à l'organisateur pour exposition sur site. Les composés à doser étaient les suivants : des pesticides (terbuthylazine, déséthylatrazine, déséthylterbutylazine, atrazine, carbendazim, S-métolachlor, diuron), des pharmaceutiques (carbamazépine, diclofenac, ibuprofène, naproxène, diazépam, alprazolam, kétoprofène, aténolol), des hormones stéroïdes (17-alpha-estradiol, 17-alpha-éthynylestradiol,

---

<sup>1</sup> C. Miège, N. Mazzella, S. Schiavone, M. Coquery, C. Berho, J-P. Ghestem, A. Togola, C. Gonzalez, J-L. Gonzalez, D. Munaron, C. Tixier, B. Lepot, B. Lalere, S. Lardy-Fontan (2011). Exercices d'intercomparaison in situ des échantillonneurs intégratifs - Application pour l'échantillonnage de métaux, d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de pesticides. Cemagref, 29 p.

17-beta-estradiol, estriol, estrone), le bisphenol A, le triclosan, des PBDE (28, 47, 99, 100, 153, 154) et des surfactants perfluorés (PFOA et PFOS).

En parallèle aux expositions d'échantillonneurs intégratifs, des échantillonnages d'eaux (moyen 24 h) ont été réalisés chaque jour, à l'aide de préleveurs automatiques. Des laboratoires de référence étaient en charge de l'analyse des composés dans les eaux (échantillons composites issus des échantillons moyennés 24h), ainsi que dans un triplicat de POCIS et un blanc POCIS. Des solutions étalons ont été envoyées aux participants pour contrôler la qualité du dosage des composés (sans les étapes d'échantillonnage ni de préparation des extraits).

Les résultats ont été centralisés sur un site web et sont prévus d'être retraités par QUASIMEME (<http://www.quasimeme.org/>).

**Planning de l'essai :** Les POCIS ont été immergés sur des durées de 15 jours entre mai et août 2011 (dates différentes en fonction des familles de molécules). Après exposition, ces échantillons de POCIS ont été envoyés aux laboratoires participants. Les résultats d'analyses devaient être rendus en ligne par les participants avant décembre 2011. Le traitement de ces données est en cours. Un rapport final avec mention des différents participants devrait être rendu courant 2012.

#### **Participation des équipes d'AQUAREF :**

L'Irstea a fait bénéficier WRI de son expérience acquise lors de l'organisation de l'EIL AQUAREF sur les échantillonneurs appliqués pour les substances prioritaires (France, 2010-2011). En effet, au préalable à la réalisation de l'EIL NORMAN, l'Irstea a participé à la rédaction du cahier des charges pour définir le contenu de l'essai (i.e., déroulement de l'essai, échantillonnages et analyses d'eaux, contrôles qualités, traitement des résultats, formulaire d'inscription, consignes aux participants, ...).

L'Irstea était laboratoire de référence pour les analyses d'hormones (Lyon) et des pesticides (Bordeaux). A ce titre, des analyses complémentaires d'échantillons d'eau et de solutions étalon ont été réalisées. Plus spécifiquement, les tâches des laboratoires de référence étaient les suivantes :

- Préparer ou faire fabriquer, puis vérifier/certifier, une solution étalon de référence avec les analytes d'intérêt (i.e., un contrôle qualité pour l'analyse chromatographique),
- Analyser les eaux du milieu d'exposition (20 échantillons approximativement),
- Analyser des SPMD ou POCIS de référence pour étudier la variabilité des résultats liée à la préparation des échantillonneurs.

De plus, l'Irstea de Lyon (en collaboration avec le CNRS-SCA), l'Irstea de Bordeaux et le BRGM ont participé à cet essai Norman et ont mis en œuvre exclusivement des POCIS :

- L'Irstea de Lyon, en collaboration avec le CNRS-SCA, a analysé 13 molécules : 3 pesticides (atrazine, carbendazime, diuron), 5 pharmaceutiques (carbamazépine, diclofenac, ketoprofen, naproxen, aténolol) et 5 hormones (17-alpha-estradiol, 17-alpha-éthynylestradiol, 17-beta-estradiol, estriol, estrone).
- L'Irstea de Bordeaux a analysé 7 pesticides (terbuthylazine, déséthylatrazine, déséthylterbutylazine, atrazine, carbendazim, S-métolachlor, diuron).
- Le BRGM a analysé 7 pesticides (terbuthylazine, déséthylatrazine, déséthylterbutylazine, atrazine, carbendazim, S-métolachlor, diuron) et 8 composés pharmaceutiques (atenolol, carbamazépine, diclofenac, ibuprofen, naproxen, diazepam, alprazolam, ketoprofen).

Tous les résultats ont été enregistrés, comme convenu sur le site web créé par QUASIMEME, et sont actuellement en cours de traitement par l'organisateur de l'essai.

### **III- Essai interlaboratoires IPSIC (International Passive Sampling Interlaboratory Comparison) sur l'échantillonnage passif de substances prioritaires (République Tchèque, 2011-2012)**

En 2011, l'Irstea de Lyon a participé à l'essai interlaboratoires IPSIC (Annexe 2) portant sur l'analyse des contaminants après une étape d'échantillonnage sur échantillonneurs passifs. Cet essai interlaboratoires (EIL) était organisé par Cslab (coordination T. Ocelka), localisé en République Tchèque. L'objectif de cette étude était de réaliser un EIL sur des échantillonneurs passifs qui avaient été préalablement exposés dans des eaux de surface. Cet EIL a pour but d'améliorer la connaissance sur la qualité de la mesure et sur l'applicabilité de ces échantillonneurs passifs pour la mesure des contaminants dans les eaux de surface. L'intérêt principal étant de déterminer la variabilité de ces mesures, que ce soit au niveau des étapes d'exposition ou des étapes analytiques.

Lors de cet essai, deux types d'échantillonneurs passifs ont été testés, à savoir les SPMD (Semi-Permeable Membrane Device) pour les composés organiques et les DGT (Diffusive Gradient in Thin Film) pour les métaux. Tous les échantillonneurs ont été préparés et déployés in situ dans une rivière par un seul et même laboratoire, IPH Ostrava (collaborateur officiel de CSlab). Après une période d'exposition de 28 jours, les échantillonneurs passifs ont été récupérés et distribués aux différents laboratoires participants.

En février 2011, chaque laboratoire participant a ainsi reçu 2 SPMD exposés in situ, 1 blanc SPMD avec PRC (Performance Reference Compounds), 1 dialysat de SPMD, 1 standard (PCB, OCP, PBDE), et 1 standard (HAP) pour la partie organique. Concernant les métaux, les laboratoires ont reçu 2 DGT exposées in situ, 1 blanc DGT et 1 dialysat de DGT.

Les laboratoires devaient ainsi démonter et éluer les composés des échantillonneurs passifs selon leurs méthodes habituelles et doser ces éluats ainsi que les éluats fournis par les organisateurs. Pour les composés organiques, les laboratoires avaient la possibilité d'analyser plus de 50 composés (dont PCB, HAP, PBDE, OCP ainsi qu'une série de molécules PRC). Pour les composés inorganiques, 10 métaux devaient être analysés.

Les résultats devaient être reportés dans un fichier type, dans lequel devaient être reportées les concentrations en  $\mu\text{g}$  par outil et en  $\mu\text{g/L}$  ainsi que le détail des méthodes analytiques employées. Les résultats du laboratoire Irstea Lyon (métaux et PCB) ont été envoyés en Juin 2011 et le traitement des données de tous les participants est en cours par l'organisateur de l'essai (CsLab).



Annexe 1 : Essai interlaboratoires NORMAN : Conception de l'étude



Passive sampling of emerging pollutants:  
NORMAN Expert Group  
and Europe-wide harmonisation

[www.norman-network.net](http://www.norman-network.net)

Branislav Vrana  
Water Research Institute, Slovakia  
[branovrana@gmail.com](mailto:branovrana@gmail.com)



## Activities of NORMAN network in passive sampling 2009-2011

- An **expert group meeting** in 2009



- A **position paper** “*Passive sampling of emerging pollutants in the aquatic environment: state of the art and perspectives*” in 2010



- An **interlaboratory calibration study** in 2011



[www.norman-network.net](http://www.norman-network.net)



### NORMAN Position paper

“Passive sampling of emerging pollutants in the aquatic environment: state of the art and perspectives”

Document is available at [www.norman-network.net](http://www.norman-network.net)

- Concept of passive sampling
- Applications in aquatic monitoring of emerging compounds
  - *Algal toxins*
  - *Antifouling compounds – organotin*
  - *Brominated flame retardants*
  - *Endocrine disrupting compounds*
  - *Fluorinated surfactants*
  - *Organosiloxanes*
  - *Pharmaceuticals*
  - *Polar pesticides*
  - *Sunscreen and ultra-violet filters*



## NORMAN Position paper

“Passive sampling of emerging pollutants in the aquatic environment: state of the art and perspectives”

Document is available at [www.norman-network.net](http://www.norman-network.net)

- Application in sediment monitoring
- Application in monitoring of contaminants in biota
- Application in ecotoxicity assessment
  - *Passive samplers as mimics for bioconcentration*
  - *Which passive sampler suits which bioassay?*
  - *The link between biological and chemical analysis*
  - *Effect-directed analysis*
  - *How does the bioassay response in passive sampler extracts relate to sampler exposure conditions?*
- Quality assurance, quality control and normation
- Application of passive samplers in regulatory monitoring
- Future trends



## NORMAN Position paper

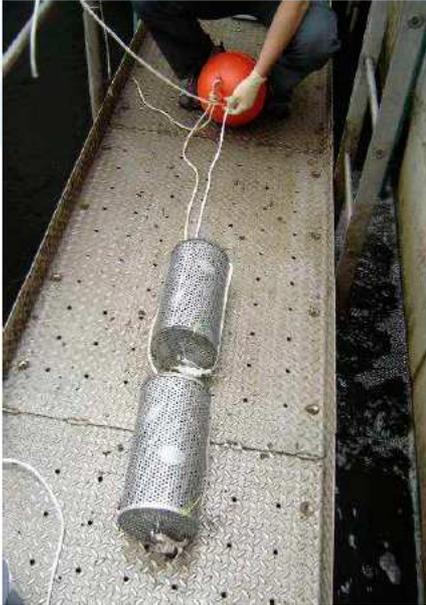
“Passive sampling of emerging pollutants in the aquatic environment: state of the art and perspectives”

Table: The established or expected/potential performance of passive samplers

Category / class	Sub-class	Individual substances	Potential of non-polar samplers <sup>a</sup>	Potential of polar samplers <sup>b</sup>	Stage of development <sup>c</sup>	Sampler calibration data <sup>d</sup>
Natural products	Cyanotoxins	Microcystins	-	+	d	[125]
Antioxidants	Antioxidants	2,6-Di-tert-butylphenol	-	+		
		4-tert-Butylphenol	-	+		
		BHA	-	+		
		BHQ	-	+		
Antifouling compounds	Antifouling compounds	Irgarol	-	+	d	[9, 69]
		Organotin compounds	Dibutyltin ion	-	+	d
	Monobutyltin ion		-	+	d	[38, 39]
	Di-tert-butyltin ion		-	+	d	[38, 39]
	Detergents	Ethoxylates/ carboxylates of octyl/nonyl phenols	4-Nonylphenol di-ethoxylate (NPE20)	-	+	d
4-Nonylphenol mono-ethoxylate (NPE10)			-	+	d	[25, 126, 127]
		4-Nonylphenoxy acetic acid (NPE1C)	-	+		



## Interlaboratory calibration study in 2011



- present variability in data by comparing results from various passive samplers sent by participating laboratories exposed to water at a single (reference) site
- Target substances:
  - polar pesticides
  - pharmaceuticals
  - steroid hormones
  - triclosan
  - bisphenol A
  - PFOA, PFOS
  - brominated flame retardants
- will be open for participants from commercial, academic and regulatory laboratories



CONTACT: [branovrana@gmail.com](mailto:branovrana@gmail.com)



## A conference on passive sampling techniques



**4<sup>th</sup> International Passive Sampling Workshop  
and Symposium, Krakow, Poland**

Wednesday, 11<sup>th</sup> May - Saturday, 14<sup>th</sup> May, 2011

[www.ipsw.eu](http://www.ipsw.eu)



## Interlaboratory study DESIGN

- a sampler comparison exercise
- extended to cover individual aspects in the passive sampling process
  - analytical comparability
  - comparison with spot sampling



## Interlaboratory study DESIGN

1. The main network activity will be to show the **present variability in data** by comparing results from **various passive samplers** sent by participating laboratories exposed to water at a single (reference) site. Target compounds will be discussed.
2. Participating laboratories will analyse a **standard solution** of target analytes in parallel with step 1
3. Central organising lab will produce for each target analyte class multiple "**provided**" **passive samplers** of one type (exposed to water at the reference site in parallel with samplers sent by participating laboratories) to be analysed by all participating labs and by the central laboratory.
4. Data from the passive samplers above will be compared with contaminant concentrations in continuously **collected water samples**. Water samples will be analysed by central laboratories (not by the participants).



## STUDY RESULTS

- **a) Passive samplers.** The study will consist of passive samplers hung out on buoys (or deployed in a similar way) to sample the water phase at a single reference site. Participating laboratories are free and encouraged to deploy **all types/designs of passive samplers** at the reference site. For this step in the exercise participants will be requested to supply for each target compound the amount sampled by their sampler and the aqueous phase concentration they derived from the uptake.
- **b) Standard solution.** This will show the **variability of applied instrumental methods** and is a simple first step to allow correction of data for analytical deviations.
- **c) Provided passive sampler.** The replicate provided samplers and their analysis by both central and participating laboratory will allow an intercalibration of the analysis of passive samplers and an estimate to be made of the **contribution of the analytical component to total variability**.
- **d) Spot sampling in water.** The arithmetic mean value of concentration of analytes measured in frequently taken spot samples of water during sampler deployment will provide the **comparison with a conventional sampling approach**. Uptake of passive samplers is proportional to the dissolved concentration in water and, provided the sampling rate is accurately known, a direct comparison with the spot sampling average is possible.

The results obtained will allow a realistic evaluation of the passive sampling of the selected compounds and give participating laboratories information about whether a particular passive sampling method provides comparable results within the variability of the exercise.



## Interlaboratory study Steering group

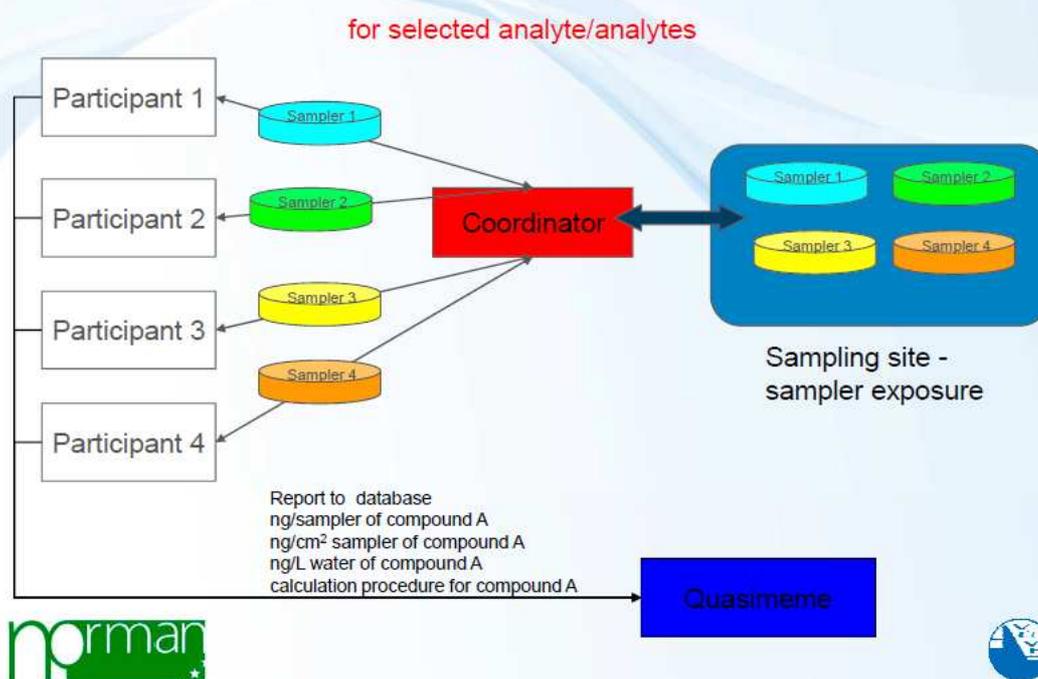
Role	Organisation	Activity
Coordinator	VUVH	coordination, sampling activities, logistics
Central laboratory for pesticides	Cemagref Bordeaux	Preparation of QC standards, analysis of provided samplers analysis of water samples
Central laboratory for pharmaceuticals	ISM-LPTC, University of Bordeaux	Preparation of QC standards, analysis of provided samplers analysis of water samples
Central laboratory for Steroid hormones	Cemagref Lyon	Preparation of QC standards, analysis of provided samplers analysis of water samples
Central laboratory for PFOS	DG JRC	Preparation of QC standards, analysis of provided samplers analysis of water samples
Central laboratory for BDE	DG JRC?	Preparation of QC standards, analysis of provided samplers <b>NO</b> analysis of water

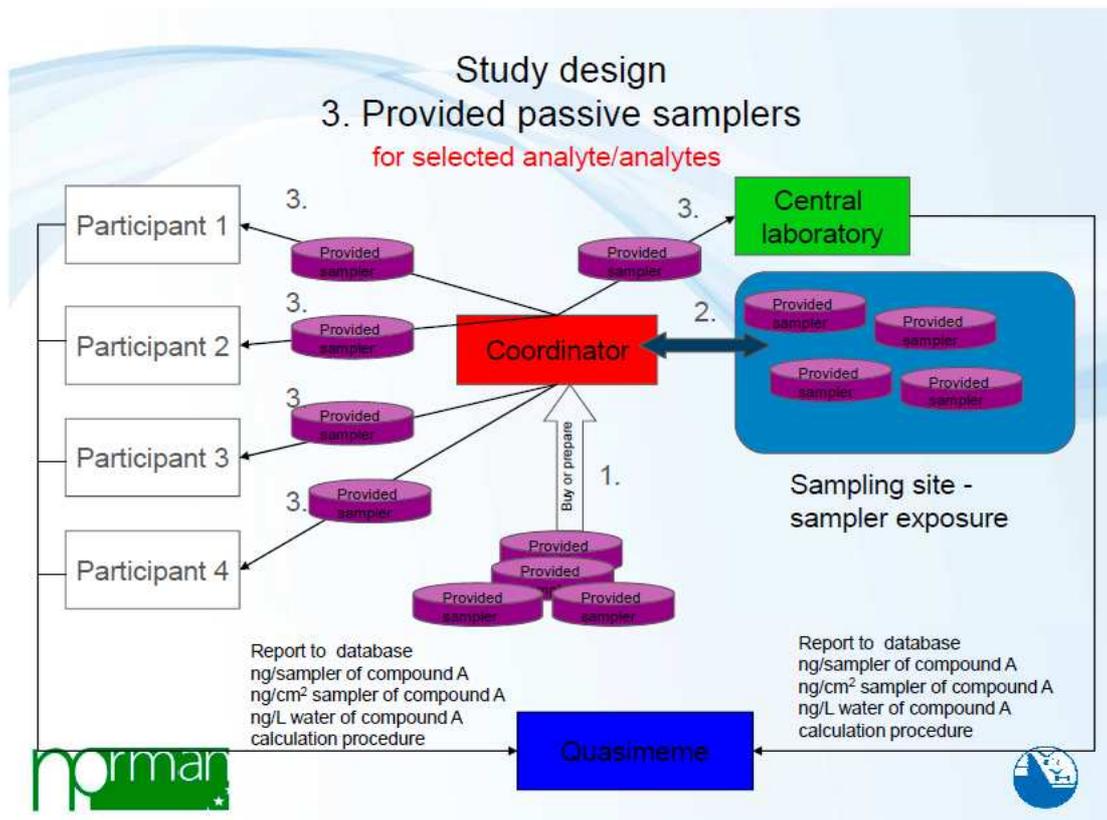
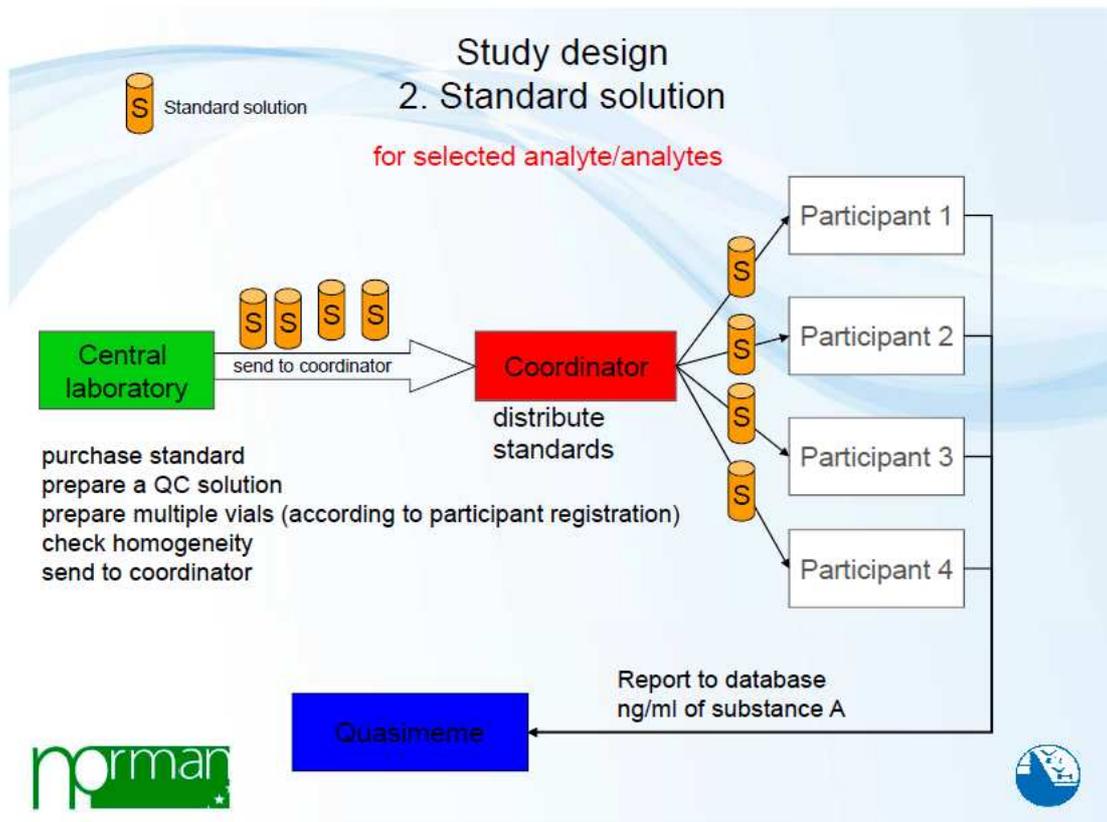


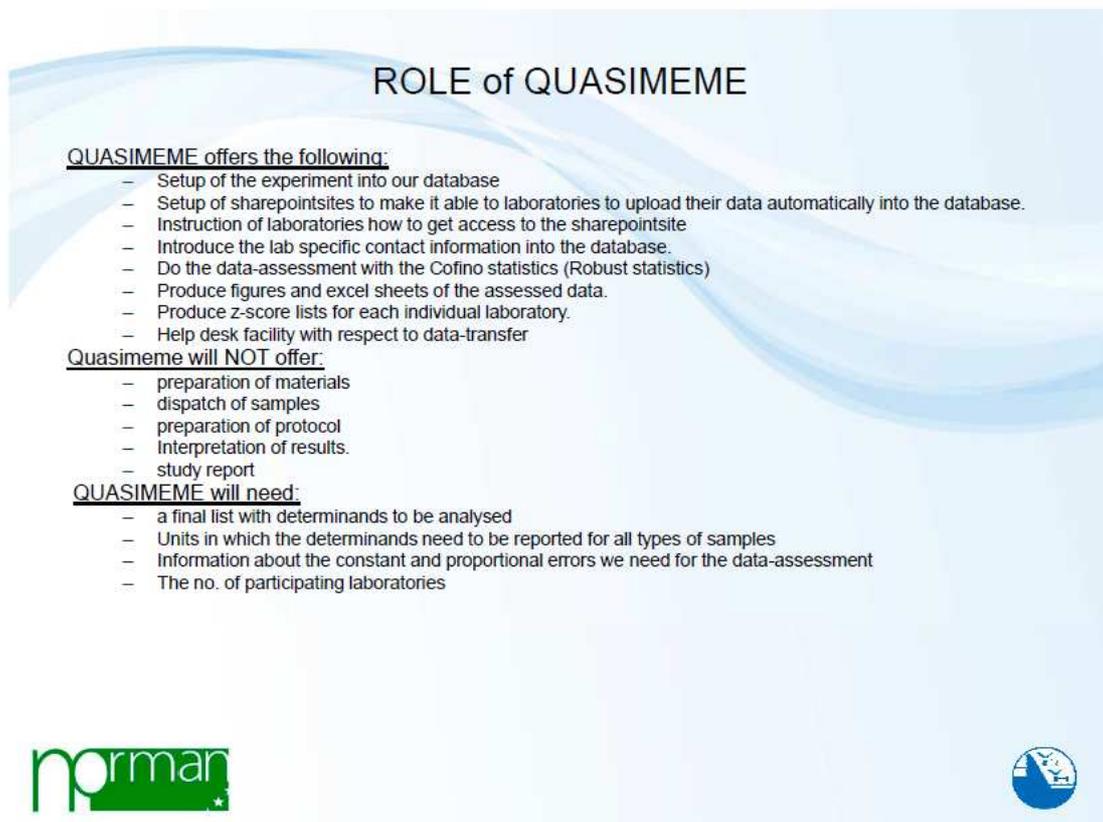
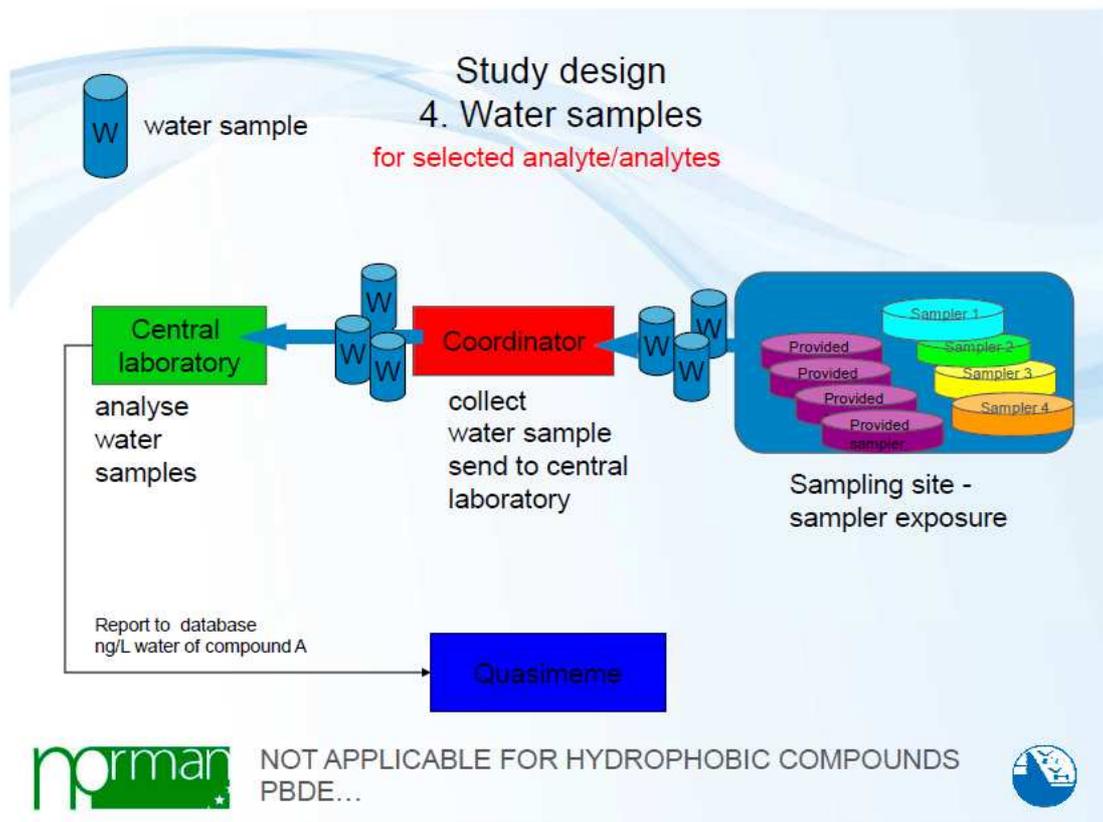
## Interlaboratory study Steering group

Role	Organisation	Activity
Central laboratory for bisphenol A, triclosan	UK Environment Agency	Preparation of QC standards, analysis of provided samplers, analysis of water samples
Sampling support	Institute of Public Health Ostrava, Czech Republic	Support at the sampling site (sampling devices, sampler deployment and retrieval)
Sampling support Data interpretation	Masaryk University, Brno, Czech Republic	Support at the sampling site Participant registration? Data interpretation, report preparation
Participant interface for uploading results Data-assessment and Reporting results	QUASIMEME	Setup of the experiment into a database Setup of sharepointsites Instruction of laboratories how to get access to the sharepointsite Introduce the lab specific contact information into the database. Do the data-assessment Produce figures and excel sheets of the assessed data. Produce z-score lists for each individual laboratory. Help desk facility with respect to data-transfer

## Study design 1. Passive samplers from participants







## Candidate compounds

### **Pesticides and their degradation products:**

Terbutylazine  
Desethylatrazine  
Desethylterbutylazine  
**Atrazine**  
Carbendazim  
S-metolachlor  
**Diuron**

### **Pharmaceuticals:**

Carbamazepine  
Diclofenac  
Ibuprofen  
Naproxen  
**Diazepam**  
**Alprazolam**  
**Ketoprofen**

### **Steroid hormones:**

17-alpha-Estradiol  
17-alpha-Ethinylestradiol  
17-beta-Estradiol  
Estriol  
Estrone

Bisphenol A  
Triclosan

### **Brominated flame retardants**

BDE 28, 47, 99, 100, 153 and 154

### **Fluorinated surfactants**

PFOA, PFOS



## Reported values PARTICIPANTS

1. Amount of target compounds determined by the participant laboratory in their **own passive samplers** (the triplicate exposed + 1 blank)
2. Amount of target compounds per unit of surface area, determined by the participant laboratory in their **own passive samplers** (the triplicate exposed + 1 blank)
3. Aqueous phase concentration TWA value of concentration in water derived by the participant laboratory using their **own passive samplers** + method to evaluate this TWA (correction with blank model, PRC calculation...)
4. Amount of target compounds determined in the provided standard solution (only one measure requested or triplicate of 1)
5. Amount of target compounds in provided passive samplers. Ratio of PRCs in exposed/blank provided sampler (not compulsory).

- Other quality controls such as blank PS ?

Units and form (i.e. ng/L, number of decimals) for each type of result will have to be fixed.



---

Reported values  
CENTRAL LABORATORIES

1. Amount of target compounds in provided passive sampler blanks.
2. Amount of target compounds in field exposed provided passive samplers.
3. If possible, ratio of PRCs in exposed/blank provided sampler.
4. Statement of a reference value and its uncertainty for the standard solution
5. Concentration of target compounds in water samples

Units and form (i.e. ng/L, number of decimals) of each type of result will have to be fixed.





## Annexe 2 : Essai interlaboratoirez IPSIC



# International **P**assive **S**ampling Interlaboratory **C**omparison (IPSIC 2010)



CSlab, Ltd.

*Bavorská 856, Prague 5 – Stodůlky*

*ZIP: 155 00 e-mails: [cslab@cslab.cz](mailto:cslab@cslab.cz)*

*[Tomas.Ocelka@zuova.cz](mailto:Tomas.Ocelka@zuova.cz)*



*tel: +420-224 453 124 fax: +420-224 452 237 [www.cslab.cz](http://www.cslab.cz) [www.zuova.cz](http://www.zuova.cz)*



**April  
2010**

## Introduction

Dear IPSIC participants,

Passive sampling methodology is widely used in environmental monitoring of aquatic pollutants worldwide. The application of appropriate quality control (QC) measures is essential in environmental monitoring projects that use passive samplers. These measures are important in sampler exposure as well as in the subsequent sampler processing and instrumental analysis. In general, quality control (QC) should be implemented throughout all procedures including preparation, handling (transportation, deployment and retrieval) and storage processes. With increasing demands for quality analyses, many laboratories have based their standards for passive sampling on ISO/IEC 17025. So far, only a limited number of interlaboratory proficiency tests, which are required for a full method validation, have been performed; e.g. the trial survey on passive sampling of water and sediment, under the initiative of ICES' MCWG<sup>1</sup> and WGMS<sup>2</sup> (see [www.passivesampling.net](http://www.passivesampling.net)). More interlaboratory comparison studies are underway and are urgently needed.

Following discussions on possible activities within the International Passive Sampling Workshop and Symposium 2009, we have decided to organize an interlaboratory comparison for selected passive sampling devices, namely SPMDs for non-polar organics and DGTs for metals. This interlaboratory comparison study shall serve as an external QC scheme which can be used in the GLP or accreditation process of participating laboratories.

During the start up phase, we are relying on the experience in both intercalibration and passive sampling technology of the experts organizing this study. The scope of the start up of this study is narrow. However, in the near future we intend to include more passive sampling devices, e.g., POCIS and Chemcatcher, and additional test parameters as well. These would include toxicity tests and chemicals such as PCDD/Fs and PBDEs. Of course, any broadening of the study scope will have to go hand in hand with demands on the passive sampling collaborators.

The IPSIC intercalibration study has been accredited by CAI (Czech Accreditation Institute), under the accreditation system of CS Lab, Ltd. In the organization of IPSIC, CS Lab's expertise in the organization of proficiency testing for the analysis of samples from various environmental matrices has been combined with the Institute of Public Health Ostrava's knowledge with various pilot and monitoring applications of passive sampling technology.

Tomas Oefelka, on behalf of organizing committee and realization team

---

<sup>1</sup> International Council for the Exploration of the Sea

<sup>2</sup> Marine Chemistry Working Group

<sup>3</sup> Working Group on Marine Sediments

## Metals (to be analyzed in field exposed DGTs)

- Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn

### 3. Standard solutions

Study participants will be provided with a set of test standards.

#### Standard 1 (SPMDs relevant):

Type of sample: A standard solution of non-polar organics  
PAHs 1-500 µg/l, OCPs, and PCBs 1-500 ng/l in nonane  
Sample origin: Wellington Laboratories, Canada, or equivalent  
Weight: ca 600 µl  
Package material: Closed amber glass ampoule within a metal container with  
absorbent material

#### Standard 2 (DGTs relevant):

Type of sample: A standard solution of metals: Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn,  
Ni, Pb, Zn 1-100 µg/l in 2M HNO<sub>3</sub>  
Sample origin: Analytica, Ltd., or equivalent  
Weight: ca 3 ml  
Package material: Closed amber glass ampoule within a metal container with  
absorbent material

### 4. PRCs blank (SPMDs relevant)

Purpose: Calculation of analyte concentrations in water from field exposed SPMDs.

The following PRC compounds will be used:

PAHs: deuterated PAHs: D<sub>10</sub>-Acenaphthene D<sub>10</sub>-Fluorene, D<sub>10</sub>-Phenanthrene, D<sub>12</sub>-  
Chrysene

OCPs, PCBs isotopically (<sup>13</sup>C) labeled: PCB3, PCB8, PCB37, PCB54

It is advisable to analyze all recommended parameters. Ambient concentrations will be reported using PRCs by application of a prescribed protocol (delivered with exposed PS). No alternative results are accepted.

For evaluation of ambient concentration of metals (from DGTs) the temperature of exposure will be provided.

### 5. Dialysates (SPMDs and DGTs relevant)

Purpose: for uncertainty evaluation of used analytical method.

#### SPMDs

Type of sample: Two SPMD dialysates, extracted in the reference laboratory  
by described procedures with the final solution in nonane.  
Weight: cca 1 ml  
Package material: Closed amber glass ampoule within a metal container with  
absorbent material

#### DGTs

Type of sample: Two DGT extracts, prepared in the reference laboratory  
upon described procedure. The solution will be in 2M HNO<sub>3</sub>.  
Weight: cca 3 ml  
Package material: Closed amber glass ampoule within a metal container with  
absorbent material

## Time schedule (in 2010)

Preliminary request form (RF):	28 <sup>th</sup> May 2010
Evaluation of RF, preparation:	15-30 <sup>th</sup> May 2010
Deployment (range) <sup>§</sup> :	1 <sup>st</sup> June - 31 <sup>st</sup> July 2010
Sample distribution:	August - September 2010
Results submission by participants:	September - October 2010
Preliminary reporting (validation):	December 2010
Final reporting:	January 2011

<sup>§</sup> Based on weather conditions and predicted flow water

## Sample exposure/distribution

All logistics are planned so that exposed samplers will be distributed immediately after their retrieval from the field site. Samplers will be exposed by the organizer's sampling group. Each sample trial will consist of:

1. 2× field exposed SPMDs with PRCs (for each of the two sampling sites)
2. 2x dialysates from field exposed SPMDs (for SPMDs and DGTs and each sampling site)
3. 2× control SPMDs (for PRCs evaluation)
4. a solution of PRCs for the purpose of instrumental analytical method setup (not for PRC quantitation)
5. 2× DGTs (for each of the two sampling sites)

Sample exposure will be performed according to a sampling plan.

Among exposed SPMDs and DGTs for trial, extra SPMDs and DGTs will be exposed, extracted and delivered to the participants as dialysates/extracts and used as reference materials, to be available after result submission and evaluation.

Exposure and distribution of samples will be performed by IPH Ostrava, as the official collaborating partner of CS Lab Ltd.

## Data collection

Results from all participants will be collected in a standardized form, based on an MS Excel spreadsheet template. The name of the file will have the following notation: "IPSIC RR, CODE.xls", where RR is abbreviated year of the round, CODE is number code assigned to the participant laboratory after registration. No other format will be accepted. Simultaneous mailing to the addresses [IPSIC@animaracio.com](mailto:IPSIC@animaracio.com) and [Tomas.Ocelka@zuova.cz](mailto:Tomas.Ocelka@zuova.cz) is required.

Following collection of results, they will be subjected to a first round of evaluation. If there are any doubts or any inadequate parameters, relevant participants will be notified for completion.

Summaries of results shall be provided as customary for any participating laboratory.

## Methods

Guidance documents will be provided for methods that can be used by participating laboratories in sample extraction, cleanup and instrumental analysis. The IPSIC addresses laboratories that have experience with the use of SPMD and DGT. Nevertheless, participation of laboratories that want to test the method and check their performance is also encouraged.

For the instrumental analysis in laboratories where analysis of passive samplers has been established, consider the samples as routine and use your own sample extraction, dialysis, clean up, spiking and analysis protocols. For organic contaminants, participants are encouraged to avoid co-elution of the individual target compounds during analyte separation by using appropriate columns.

For reporting of used methods, additional sample sheets will be available, allowing selection and appropriate description of procedural steps for unification. All methods are to be delivered together with reported measured values. Methods based on GLP principles and/or with accordance to EC ISO/IEC 17025 standard are recommended.

The CS Lab, Ltd. is an accredited for organization of Interlaboratory Studies by the Czech Accreditation Institute. The accreditation is based on the ILAC G-13:2000 guideline.

## Evaluation/reporting

Participants will be provided with data report forms. Log transformed data will be subjected to (i) exploratory, (ii) statistical and (iii) gnostic analysis. For final analysis, outliers will be omitted. The following statistical parameters will be used: minimum, maximum, mean, median, standard deviations (mean and median), and the coefficient of variation.

For each of the runs, robust mathematic methods will be used to outlier's tests, after that repeatability and reproducibility will be calculated.

Performance evaluation will be performed on following parameters, as proposed by ISO Guide 43-1:

1)

Percentage difference, D%: 
$$D\% = \frac{X_i - X_{REF}}{X_{REF}},$$

where:

$X_i$  individual value measured (per participant),

$X_{REF}$  referenced value (taken from all laboratories). For data sets with outlier results, *median* value will be used; otherwise the *average*, based on exploratory data analysis.

Results for  $|D\%| \leq 2\sigma/X_{REF}.100$  are considered as satisfactory,  $|D\%| > 2\sigma/X_{REF}.100$  as unsatisfactory.

2)

z-score, Z: 
$$Z = \frac{X_i - X_{REF}}{\sigma},$$

where:

$\sigma$  standard deviation from the data set.

Results for  $|Z| \leq 2$  are to be considered as satisfactory,  $2 < |Z| \leq 3$  as questionable, and  $|Z| > 3$  as unsatisfactory.

Results will be reported after each round of trial, issue is described in the schedule above. Each participant will receive confirmation of participation upon his individual code, with annual report. Codes are strictly confidential and are subjected to the changes each round.

## References

1. ISO/IEC Guide 43-2:1997, Proficiency testing by interlaboratory comparisons - Part 2: Selection and use of proficiency testing schemes by laboratory accreditation bodies
2. ASTM E1301-95 Standard Guide for Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons
3. ISO 3534-1:1993, Statistics - Vocabulary and symbols - Part 1: Probability and general statistical terms
4. ISO 5725-1:1994, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 1: General principles and definitions
5. ISO 5725-2:1994, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method
6. ISO 5725-4:1994, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 4: Basic methods for the determination of the trueness of a standard measurement method
7. Eurachem document 2000 (Second edition): Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement
8. ISO/TS 21748:2004 Guide to the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation.
9. EN14136:2004 Use of external quality assessment schemes in the assessment of the performance of in vitro diagnostic examination procedures.
10. ISO 13528:2005 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.

## Appendixes

1. Preliminary request form
2. Format of collected results