



Ensemble pour s'améliorer

Association **G**énérale des **L**aboratoires
d'**A**nalyses de l'**E**nvironnement

NOTE TECHNIQUE N°2

Comparaison des méthodes de digestion pour la détermination de Fe et Sn dans l'eau résiduaire

Ce document est diffusé à titre informatif et
est basé sur des résultats et observations
d'essais interlaboratoires A.G.L.A.E.

Septembre 2014

Rédacteur :
Marie Le Gaillard

Association AGLAE

Parc des Pyramides
427 rue des Bourreliers
59320 Hallennes lez Haubourdin
☎ 03 20 16 91 40
contact@association-aglae.fr
www.association-aglae.fr

RESUME

Toutes les méthodes de minéralisation employées pour l'étape de digestion des métaux dans l'eau résiduaire ne permettent pas aux laboratoires de doser la totalité des éléments. C'est notamment le cas pour le fer et l'étain. Les normes s'accordent à dire qu'**une minéralisation à l'eau régale (HNO₃/HCl) est plus efficace qu'une digestion à l'acide nitrique seul (HNO₃)**. Au travers de l'étude des résultats obtenus lors de nos derniers essais interlaboratoires nous avons voulu vérifier et appuyer cette affirmation. Nous avons interprété les écarts entre les résultats issus de ces différentes méthodes en les reliant à plusieurs facteurs, notamment, le taux de matières en suspension des échantillons, le niveau de concentration ainsi que la nature de l'élément (présent initialement dans la matrice ou ajouté par dopage). A noter que pour l'étain, ce paramètre n'a pas pu être étudié car le dopage a été systématique. Nos observations sont effectivement en accord avec les références normatives. De plus, il apparaît que dans le cas de l'**étain**, plus le niveau de concentration est élevé, moins les écarts entre méthodes sont importants. Pour le **fer**, ces écarts diminuent si l'élément est ajouté par dopage de la matrice ou s'il y a une baisse du taux de matière en suspension.

ABSTRACT

All mineralisation methods carried out for metals' digestion in waste waters do not enable laboratories to analyse all elements, in particular iron and tin. Standards for testing methods all state that **mineralisation with an aqua regia (HNO₃/HCl) is more efficient than digestion only with nitric acid (HNO₃)**. Using the results of the study obtained during our last proficiency tests, we wanted to confirm and support this statement. We interpreted the deviations between results obtained with these different methods by relating them to several factors, particularly the content in suspended matters, concentration level, along with the nature of the element (initially present in the matrix or added by spiking). Please note that for tin, this parameter could not be examined because tin formed a part of the spiking mix used each time. Our observations support the normative references. Furthermore, it seems that for **tin**, the higher the concentration level is, the less important the deviations between methods are. For **iron**, these deviations decrease if the element is added by spiking in the matrix or if there is a reduction in the content of the suspended matters.

SOMMAIRE

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUCTION | 4 |
| Problématique..... | 4 |
| Références normatives | 4 |
| Note importante..... | 4 |
| Abréviations..... | 4 |
| 2. DONNEES | 5 |
| 2.1 Choix des essais | 5 |
| 2.2 Description des essais | 5 |
| 2.3 Bilan sur l'utilisation des méthodes de minéralisation | 7 |
| 3. ETUDE DES ECARTS ENTRE METHODES | 9 |
| 3.1. Références normatives..... | 9 |
| 3.2. Détermination des écarts entre techniques de digestion..... | 10 |
| ◇ Traitements des données | 10 |
| ◇ Calcul des moyennes relatives | 10 |
| ◇ Exploitation statistique..... | 11 |
| 3.3. Résultats..... | 11 |
| ◇ Moyennes relatives..... | 11 |
| ◇ Significativité des écarts entre méthodes..... | 12 |
| ◇ Comparaison avec la valeur ciblée par dopage | 14 |
| 4. INTERPRETATION DES ECARTS | 16 |
| 4.1. Lien avec les techniques d'analyse | 16 |
| 4.2. Influence du pourcentage de métaux présents initialement dans la matrice | 18 |
| 4.3. Influence du taux de MES de la matrice..... | 20 |
| 4.4. Influence du niveau de concentration en fer et en étain..... | 22 |
| 4.6. Interférences croisées..... | 24 |
| 5. CONCLUSION | 25 |
| ◇ Synthèse des différentes observations..... | 25 |
| ◇ Interprétation des écarts..... | 26 |

1. INTRODUCTION

Problématique

Le mode de minéralisation des échantillons pour l'analyse des métaux sur des matrices de type « eaux résiduaires » est source d'écarts entre les résultats des laboratoires participant aux essais interlaboratoires. Les normes en vigueur spécifient une digestion particulière pour plusieurs de ces éléments et malgré cela, l'étape de minéralisation n'est pas toujours appliquée, conduisant ainsi à des sous-estimations de la teneur en métal plus ou moins conséquentes.

L'objet de cette note technique est de quantifier et d'interpréter les écarts entre les résultats obtenus par des techniques de digestion différentes – HNO₃ seul, HNO₃/HCl et sans minéralisation (indépendamment du mode de chauffage : micro-ondes, plaque chauffante, ...) – pour deux métaux, le fer et l'étain. Ces écarts sont comparés et reliés aux caractéristiques de la matrice de chaque échantillon (taux de MES, teneur en métal, élément ajouté par dopage ou présent initialement dans la matrice) afin de déterminer si elles peuvent avoir une influence sur les résultats.

Note – Les écarts entre les résultats issus de **techniques d'analyse** différentes pour les métaux sur matrice de type « eaux propres » ont été étudiés dans le document « Ecart entre méthodes pour les métaux sur eaux propres ». Cette étude est disponible en consultation et téléchargement sur le site internet d'AGLAE à l'adresse suivante : <http://www.association-aglae.fr/fr/content/etudes>.

Références normatives

NF EN ISO 11885 (novembre 2009) - Qualité de l'eau - Dosage d'éléments choisis par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES).

NF EN ISO 17294-2 (avril 2005) - Qualité de l'eau - Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) - Partie 2 : dosage de 62 éléments.

NF EN ISO 15587-1 (mai 2002) - Qualité de l'eau - Digestion pour la détermination de certains éléments dans l'eau - Partie 1 : digestion à l'eau régale.

NF EN ISO 15587-2 (mai 2002) - Qualité de l'eau - Digestion pour la détermination de certains éléments dans l'eau - Partie 2 : digestion à l'acide nitrique.

Note importante

Dans ce rapport, lorsqu'il est fait mention **d'écarts entre méthodes de minéralisation**, il s'agit d'écarts entre les moyennes des résultats de laboratoires ayant mis en œuvre des techniques de digestion différentes. Le fait que ces écarts entre résultats de laboratoires proviennent des techniques de minéralisation est l'hypothèse la plus plausible, même s'il faut se méfier des facteurs cachés derrière ceux que l'on étudie.

Abréviations

AGLAE : Association Générale des Laboratoires d'Analyse de l'Environnement

DCO : Demande chimique en oxygène

EIL : essais interlaboratoires

ICP/AES : Spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction

ICP/MS : Spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif

MES : matières en suspension

SAA-flamme : Spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme

SAA-four : Spectrométrie d'absorption atomique en four graphite avec atomisation électrothermique

2. DONNEES

2.1 Choix des essais

Les méthodes de minéralisation ont été comparées sur les essais pour lesquels nous avons des informations sur les caractéristiques des matrices utilisées (taux de MES, valeur de DCO). Cela représente les 19 derniers essais organisés par AGLAE (campagnes 2008 à 2014) sous accréditation COFRAC (la stabilité et l'homogénéité des matériaux ont été systématiquement vérifiées).

Nous avons fait un bilan des différents écarts entre méthodes de minéralisation qui ont été détectés lors des traitements statistiques sur l'ensemble de ces essais. Il apparaît que les écarts ont été significatifs sur 9 EIL pour le fer et l'étain – voir tableau 1. Ce sont les deux paramètres pour lesquels il y a eu le plus de traitements séparés, de sous-groupes de résultats détectés en raison des écarts entre méthodes. Nous avons par conséquent décidé de travailler sur ces deux paramètres.

| Métal | Fréquence des écarts significatifs entre méthodes de minéralisation |
|-------|---|
| Fe | 9 |
| Sn | 9 |
| Cr | 4 |
| Al | 4 |
| Hg | 2 |
| Tl | 1 |
| Sb | 1 |
| Cu | 1 |
| Ti | 1 |
| B | 1 |
| Mo | 1 |

Tableau 1 : Fréquence des écarts entre méthodes sur 19 essais

2.2 Description des essais

Pour le module « Métaux sur eaux résiduaires », nous proposons 3 essais par campagne et chaque métal étudié est mis en œuvre 2 fois. Le fer et l'étain ont donc été étudiés sur 13 EIL. Les caractéristiques des matériaux utilisés pour chaque essai sont présentées dans le tableau 2 ci-après. A noter que nous stabilisons systématiquement nos échantillons par HNO₃ (pH<2) selon la NF EN ISO 5667-3 « Conservation et manipulation des échantillons d'eau. ».

| Essai | Taux de MES (mg/L) | DCO (mg d'O ₂ /L) | Type de matrice | Traitement | Stabilisation |
|---------|--------------------|------------------------------|---|-----------------|--------------------------|
| 14M3B.1 | 120 | 205 | Eau d'entrée (60%) et eau de sortie (40%) de station d'épuration | Tamissage à 2mm | HNO ₃ (pH <2) |
| 13M3B.3 | 64 | 95 | Eau d'entrée (24%), eau de sortie (35%) de station d'épuration et eau de réseau déchlorée | Tamissage à 2mm | HNO ₃ (pH <2) |
| 13M3B.1 | 27 | 43 | Eau d'entrée (25%) et eau de sortie (75%) de station d'épuration | Tamissage à 2mm | HNO ₃ (pH <2) |

| Essai | Taux de MES (mg/L) | DCO (mg d'O ₂ /L) | Type de matrice | Traitement | Stabilisation |
|---------|--------------------|------------------------------|--|-----------------|--------------------------|
| 12M3B.3 | 44 | 87 | Eau de milieu de traitement d'eaux usées diluée à 1/3 avec de l'eau de distribution | - | HNO ₃ (pH <2) |
| 12M3B.1 | 59 | 121 | Eau de milieu de traitement d'eaux usées diluée au 1/2 avec de l'eau de distribution | - | HNO ₃ (pH <2) |
| 11M3B.3 | 17 | 74 | Eau d'entrée (17%) et eau de sortie (83%) de station d'épuration | Tamissage à 2mm | HNO ₃ (pH <2) |
| 11M3B.1 | 51 | 140 | Eau d'entrée (18%) et eau de sortie (82%) de station d'épuration | Tamissage à 2mm | HNO ₃ (pH <2) |
| 10M3B.3 | 20 | 89 | Eau d'entrée (18%) et eau de sortie (82%) de station d'épuration | Tamissage à 2mm | HNO ₃ (pH <2) |
| 10M3B.1 | 29 | 84 | Eau d'entrée (13%) et eau de sortie (87%) de station d'épuration | - | HNO ₃ (pH <2) |
| 09M3B.3 | 24 | 64 | Eau d'entrée (22%) et eau de sortie (78%) de station d'épuration | - | HNO ₃ (pH <2) |
| 09M3B.1 | 26 | 65 | Eau d'entrée (16%) et eau de sortie (84%) de station d'épuration | - | HNO ₃ (pH <2) |
| 08M3B.3 | 62 | 230 | Mélange d'eau de sortie et d'eau d'entrée de station d'épuration | - | HNO ₃ (pH <2) |
| 08M3B.1 | 20 | 96 | Eaux résiduaires | - | HNO ₃ (pH <2) |

Tableau 2 : Description des matériaux

Note : la DCO est donnée à titre informatif mais ce paramètre n'a a priori pas d'influence sur l'analyse. Son impact n'a pas été étudié.

La figure 1 ci-après présente la valeur retrouvée par les participants (valeur de consensus) lors de ces essais. Les teneurs en fer dans les matériaux envoyés pour les EIL varient entre 220 et 6800 µg/L. Lors des essais 09M3B.1, 12M3B.1 13M3B.3 et 14M3B.1 il n'y a eu aucun dopage de la matrice.

Gamme de concentration - Fe

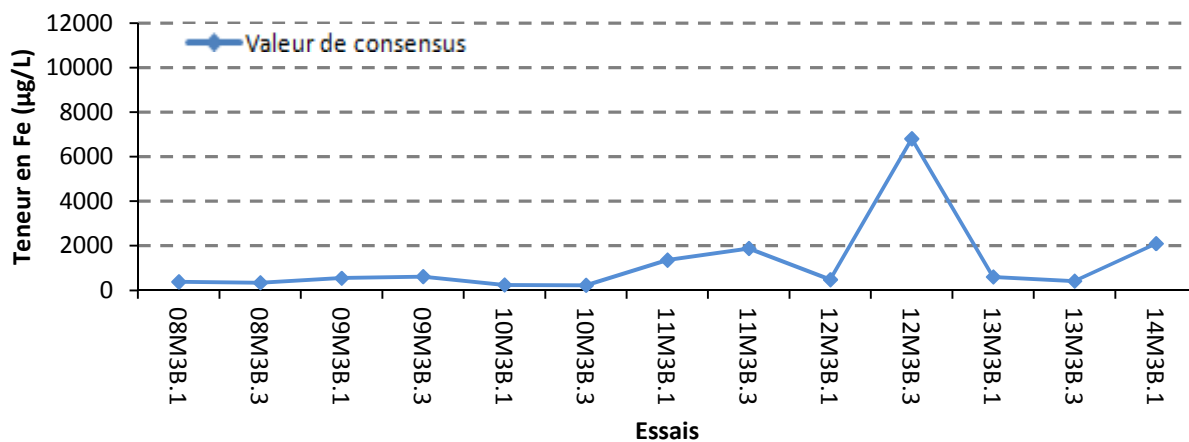


Figure 1 : Domaine d'étude du fer

Pour l'étain, la gamme de concentration s'étend de 20 à 910 µg/L – voir figure 2. Chaque essai a nécessité un dopage de la matrice.

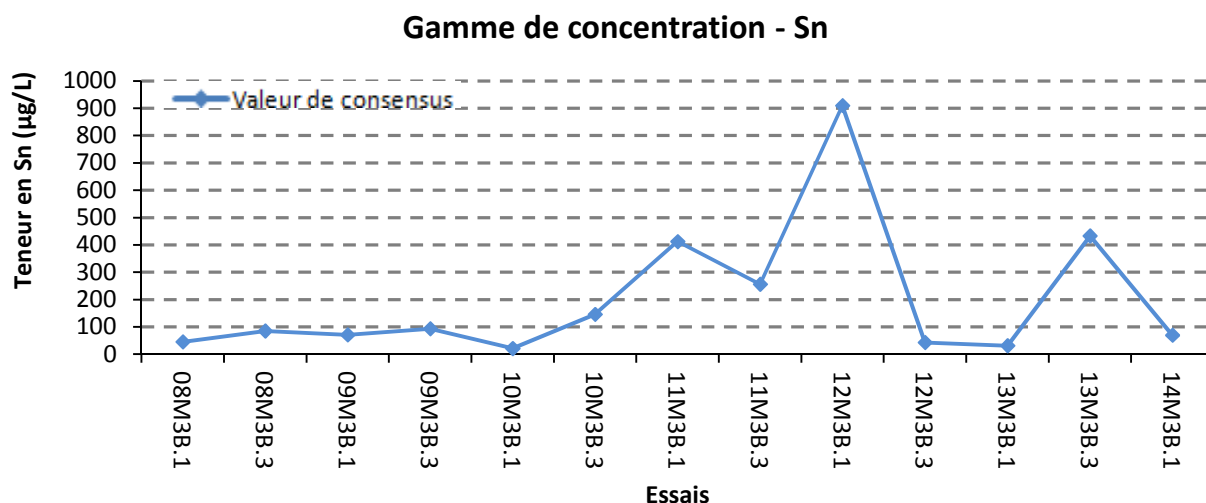


Figure 2 : Domaine d'étude de l'étain

2.3 Bilan sur l'utilisation des méthodes de minéralisation

Les participants aux essais ont la possibilité de renseigner leur méthode de minéralisation avec leurs résultats, ce qui nous permet d'étudier les éventuels écarts entre les données obtenues par des techniques différentes. La majorité des laboratoires minéralisent principalement avec HNO₃ seul ou avec de l'eau régale (HNO₃/HCl) – voir figures 3 et 4. Le nombre de résultats obtenus sans digestion des échantillons diminue au fil des essais mais reste conséquent. Ce sont ces 3 techniques que nous allons comparer dans ce rapport.

Evolution de l'utilisation des méthodes de minéralisation - Fer

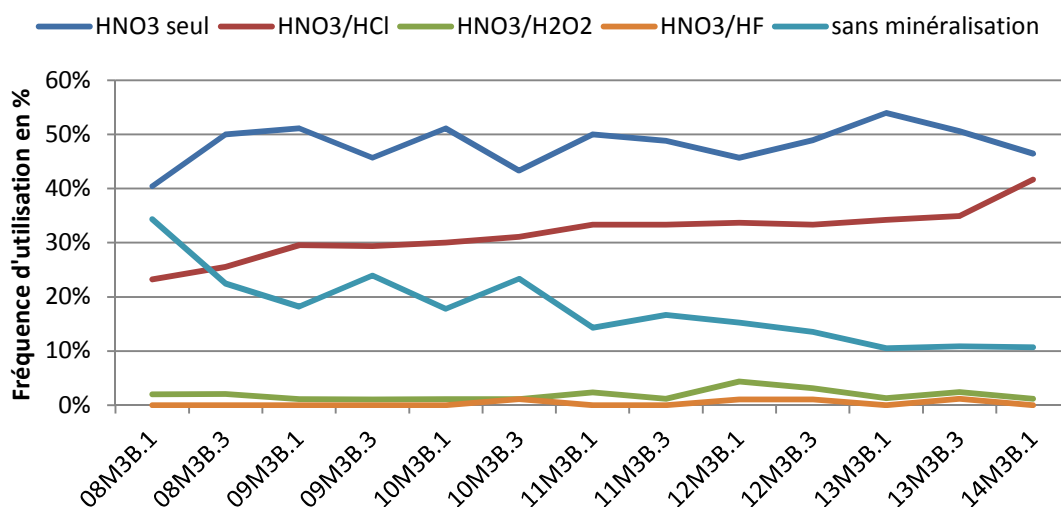


Figure 3 : Utilisation des techniques de minéralisation pour le fer

Evolution de l'utilisation des méthodes de minéralisation - Etain

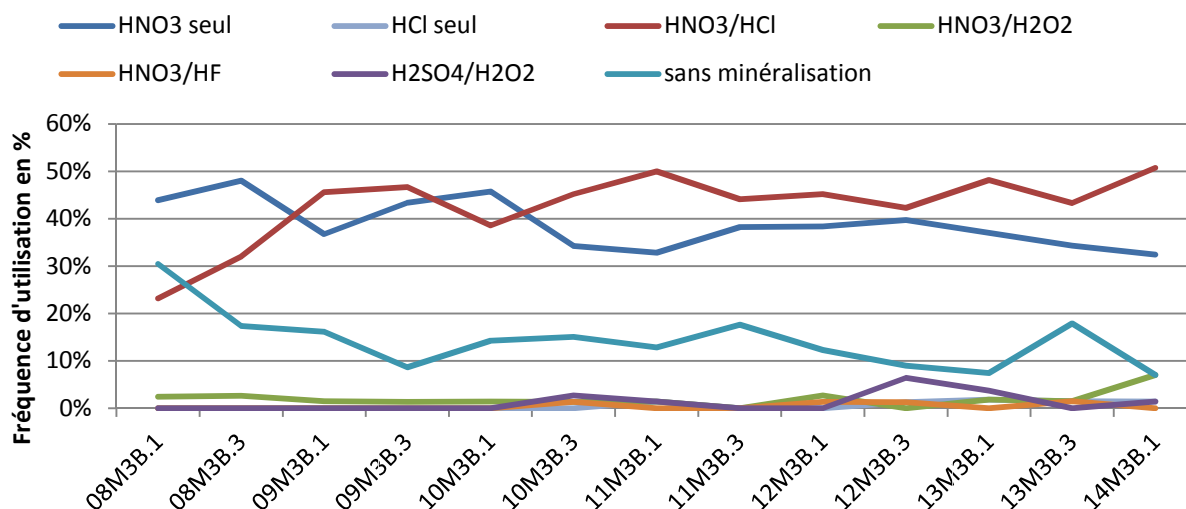


Figure 4 : Utilisation des techniques de minéralisation pour l'étain

Dans cette étude, nous n'avons pas tenu compte des différents modes de chauffage lors de l'étape de minéralisation car la majorité des participants (70-80%) utilisent un chauffage électrique sous reflux – voir figure 5. De plus, nous n'observons pas de différences entre les résultats des participants qui mettent en place des chauffages différents pour une même méthode de minéralisation.

Utilisation des techniques de chauffage pour la minéralisation - Fe et Sn

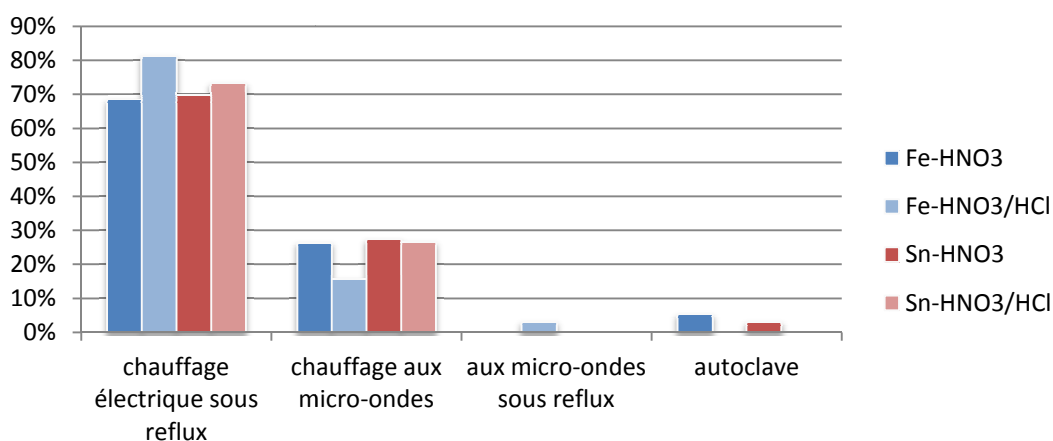


Figure 5 : Utilisation des techniques de chauffage pour le fer et l'étain

3. ETUDE DES ECARTS ENTRE METHODES

3.1. Préconisations normatives

NF EN ISO 11885 (novembre 2009) - Qualité de l'eau - Dosage d'éléments choisis par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES).

NF EN ISO 17294-2 (avril 2005) - Qualité de l'eau - Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) - Partie 2 : dosage de 62 éléments.

NF EN ISO 15587-1 (mai 2002) - Qualité de l'eau - Digestion pour la détermination de certains éléments dans l'eau - Partie 1 : digestion à l'eau régale.

NF EN ISO 15587-2 (mai 2002) - Qualité de l'eau - Digestion pour la détermination de certains éléments dans l'eau - Partie 2 : digestion à l'acide nitrique.

Actuellement, les normes les plus utilisées par les laboratoires sont la NF EN ISO 11885 (2009) et la NF EN ISO 17294-2 (2005) – voir tableau 3.

| Référence analytique | Fe | Sn |
|-------------------------------|--------------------|--------------------|
| | Effectif | Effectif |
| FD T 90 112 (98) §3 | 11% | <i>non proposé</i> |
| FD T 90 112 (98) §4 | 0% | <i>non proposé</i> |
| FD T 90 119 (98) | <i>non proposé</i> | 1% |
| NF EN ISO 11885 (09) | 55% | 47% |
| NF EN ISO 11885 (98) | 5% | 6% |
| ISO 11885 (07) | 7% | 7% |
| NF EN ISO 17294-2 (05) | 15% | 26% |
| ISO 17294-2 (03) | 6% | 7% |
| NF EN ISO 15586 (04) | 0% | 1% |
| ISO 15586 (03) | 0% | 0% |
| NF T90-017 (82) | 0% | <i>non proposé</i> |
| autre | 1% | 3% |

Tableau 3 : Bilan sur l'emploi des normes pour le fer et l'étain (EIL 14M3B.1)

Nous nous sommes donc basés sur ces deux références pour faire un état des lieux des différentes méthodes de minéralisation. Elles décrivent quelques modes opératoires pour l'étape de digestion des échantillons et renvoient à deux autres normes, la NF EN ISO 15587-1 (2002) pour une minéralisation à l'acide nitrique et la NF EN ISO 15587-2 (2002) si de l'eau régale est utilisée.

La NF EN ISO 11885 (§9.2) et la NF EN ISO 17294-2 (§8) préconisent une acidification des échantillons s'ils contiennent des composés ayant tendance à s'hydrolyser ou précipiter. Le dosage des métaux dans les particules est décrit dans la NF EN ISO 11885 (§9.5.2.2), le mode opératoire prévoit une digestion à l'acide nitrique et au peroxyde d'hydrogène. Les deux normes proposent une digestion particulière pour l'étain en utilisant un mélange H_2SO_4/H_2O_2 comme réactif. Des interférences peuvent survenir si les chlorures sont en concentration trop élevée lors d'une minéralisation à l'eau régale (NF EN ISO 11885 §9.2). Ces interférences sont également listées dans la NF EN ISO 15587-1 (§1). Les limites d'utilisation des minéralisations décrites dans les normes NF EN ISO 15587-1 et NF EN ISO 15587-2 sont une concentration en MES inférieure à 20 g/L et une concentration en COT inférieure à 5 g de C/L. La norme NF EN ISO 15587-2 (§1) spécifie que le

rendement de l'étape de digestion à l'acide nitrique pour le fer est susceptible d'être plus faible par rapport à une minéralisation dans l'eau régale. De même, une digestion à l'acide nitrique ne convient pas pour l'étain. A noter que dans la norme NF EN ISO 17294, le fer n'est pas mentionné dans la liste des éléments pouvant être dosés par ICP/MS.

Le tableau 4 présente les correspondances entre les méthodes de minéralisation utilisées par les laboratoires qui ont participé aux essais et les normes en vigueur.

| Fe | Sn | Référence normative |
|---|---|--|
| HNO ₃ seul | HNO ₃ seul | NF EN ISO 15587-2 (2002) |
| - | HCl seul | - |
| HNO ₃ /HCl | HNO ₃ /HCl | NF EN ISO 15587-1 (2002) |
| HNO ₃ /H ₂ O ₂ | HNO ₃ /H ₂ O ₂ | NF EN ISO 11885 (2009) |
| - | H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ | NF EN ISO 17294-2 (2005) NF EN ISO 11885 (2009) |
| HNO ₃ /HF | HNO ₃ /HF | NF EN ISO 11885 (2009) - §9.5.3 |

Tableau 4 : Correspondances principales entre les méthodes de digestion et les normes

3.2. Détermination des écarts entre techniques de digestion

◆ Traitements des données

Les résultats des EIL ont été traités méthode par méthode avec les mêmes outils statistiques que ceux employés lors de nos essais d'aptitude. Nous n'avons pas effectué de traitement de données lorsque nous disposons de moins de 8 résultats pour une méthode d'analyse.

Les moyennes et les écarts-types ont été calculés avec des algorithmes de calcul robustes (version améliorée des algorithmes A et S de la norme ISO 13528). Sauf exception, les résultats des laboratoires qui ont débuté leurs analyses 19 jours après la réception des échantillons n'ont pas été pris en compte dans les calculs pour ne pas intégrer l'effet d'une éventuelle instabilité. Dans quelques cas de figure nous avons pris en compte les résultats d'analyse obtenus à plus de 19 jours pour avoir suffisamment de données à exploiter. A chaque traitement, la stabilité et l'homogénéité des matériaux d'essai ont été vérifiées.

◆ Calcul des moyennes relatives

Nous disposons pour chaque paramètre et pour chaque essai d'une moyenne par méthode (m). La moyenne des moyennes de chaque méthode (M) a aussi été calculée pour chaque essai. Afin de s'affranchir des problèmes de variation des niveaux de concentration d'un essai à l'autre, nous avons travaillé sur la **moyenne relative de chaque méthode**, c'est-à-dire sur le rapport m/M de chaque technique. Le but étant que les écarts entre méthodes ne soient pas masqués par les différences de concentration d'un essai à l'autre.

Par exemple, pour l'essai 08M3B.1, nous avons pour le fer les résultats suivants :

| Essai | Paramètre | Unité | Moyenne par méthode (m) | Moyenne toutes méthodes (M) | Moyenne relative (m/M) |
|---------|----------------------------|--------------------|-------------------------|-----------------------------|------------------------|
| 08M3B.1 | Fe (HNO ₃) | µg.L ⁻¹ | 381,6 | 380,2 | 100% |
| 08M3B.1 | Fe (HNO ₃ /HCl) | µg.L ⁻¹ | 385,1 | 380,2 | 101% |
| 08M3B.1 | Fe (sans minéralisation) | µg.L ⁻¹ | 373,7 | 380,2 | 98% |

Tableau 5 : Exemple de calcul des moyennes relatives

Ainsi nous pouvons comparer et exploiter les résultats directement – dans exemple ci-dessus, les résultats obtenus sans minéralisation sont en moyenne plus faibles que les autres car leur moyenne relative est inférieure à 100% - voir tableau 5.

◆ Exploitation statistique

Les moyennes relatives calculées pour chaque paramètre et pour chaque essai, ont été traitées par une analyse de variance (ANOVA) avec des tests des étendues multiples (test LSD de Fischer, test HSD de Tukey et test de Bonferroni). Ce traitement permet de tester la significativité des écarts entre les moyennes relatives de chaque méthode. Les calculs ont été effectués avec le logiciel Statgraphics® en vérifiant au préalable l'homoscédasticité des variances (homogénéité des variances d'une technique d'analyse à l'autre) et la normalité des moyennes relatives de chaque méthode.

3.3. Résultats

◆ Moyennes relatives

Pour le fer, il y a pour chaque essai une moyenne relative déterminée à partir des 3 techniques de minéralisation étudiées. Les résultats sont présentés figure 6.

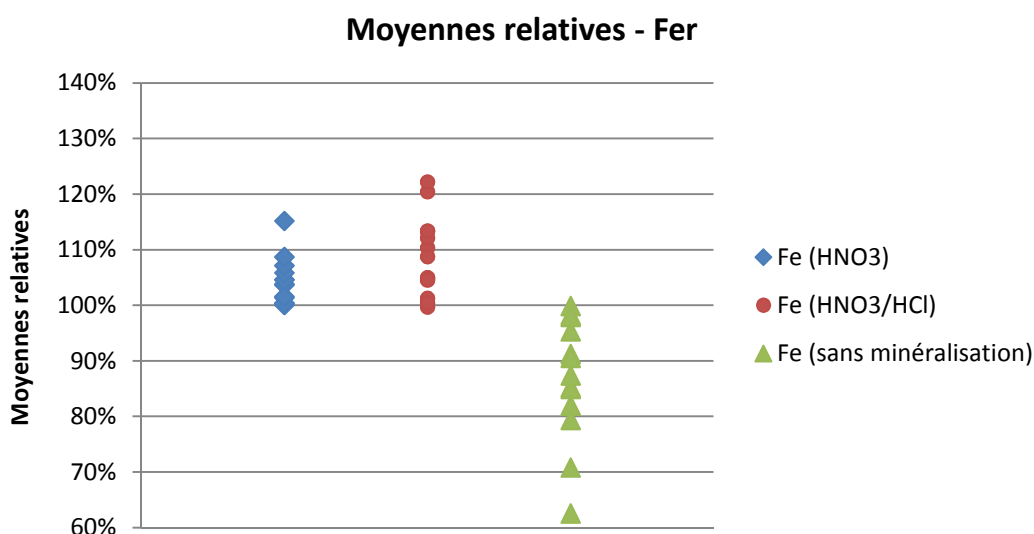


Figure 6 : Distribution des moyennes relatives pour le fer

Pour l'étain, lors des 4 derniers essais le nombre de résultats obtenus sans minéralisation était trop faible pour pouvoir calculer une moyenne relative, ils n'ont donc pas été pris en compte dans la détermination des moyennes relatives des méthodes HNO₃ et HNO₃/HCl. En conséquence, les données de ces EIL ne peuvent pas être comparées directement aux autres, elles apparaissent sur la figure 7 sans remplissage des marqueurs.

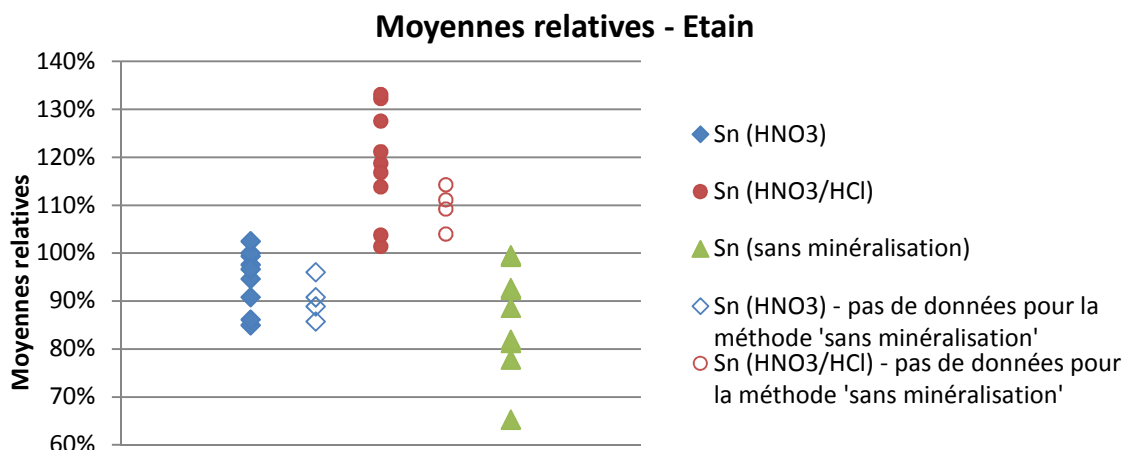


Figure 7 : Distribution des moyennes relatives pour l'étain

BILAN

Les moyennes relatives pour le fer et l'étain varient entre 70-120% et 80-130% respectivement. L'étendue des écarts est donc équivalente pour les deux métaux, de l'ordre de 50%.

◆ Significativité des écarts entre méthodes

Pour le fer, les écarts entre les résultats obtenus avec minéralisation et ceux obtenus sans digestion préalable des échantillons sont significatifs, les intervalles de confiance des moyennes relatives (m/M) ne se recoupent pas – voir figure 8. Toutefois, si la moyenne des résultats des laboratoires ayant utilisé la minéralisation à l'acide nitrique est plus faible que ceux issus d'une digestion à l'eau régale, les écarts entre les deux ne sont pas statistiquement significatifs, au risque d'erreur de 5%.

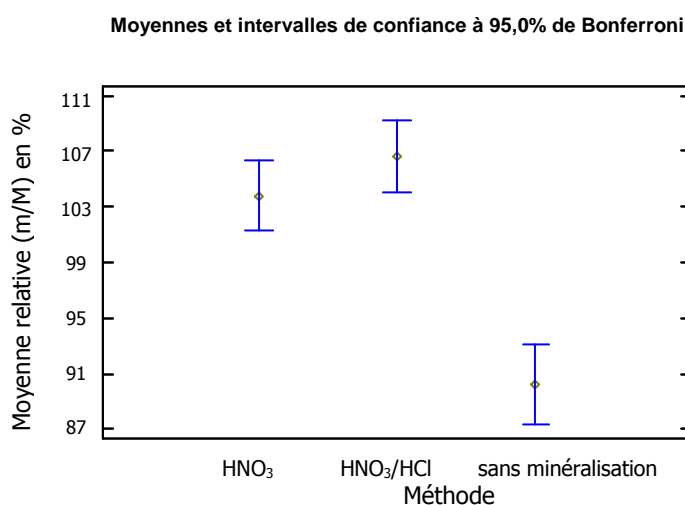


Figure 8 : Test des écarts entre méthodes de minéralisation du fer

Pour l'étain, les écarts entre les résultats obtenus par la méthode de minéralisation HNO_3/HCl et les autres sont significatifs, les intervalles de confiance ne se recoupent pas – voir figure 9. Les résultats obtenus par minéralisation avec HNO_3 seul sont un peu plus élevés que ceux obtenus sans minéralisation, mais l'écart n'apparaît pas comme significatif.

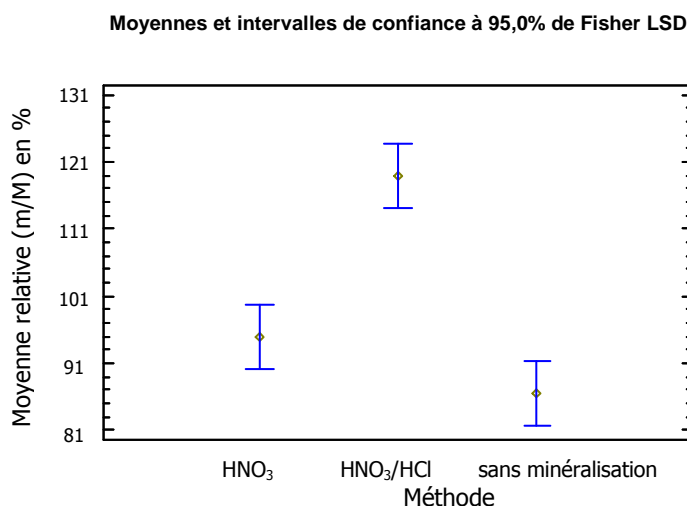


Figure 9 : Test des écarts entre méthodes de minéralisation de l'étain

BILAN

- Les résultats obtenus sans minéralisation sont significativement plus faibles que ceux obtenus par minéralisation à l'eau régale pour les deux métaux.
- Les résultats obtenus par digestion à l'acide nitrique seul ne sont pas statistiquement différents de ceux issus d'une minéralisation à l'eau régale pour le fer. En revanche, ils se rapprochent de ceux obtenus sans minéralisation pour l'étain.
- Bilan quantitatif :
 - L'écart entre les résultats obtenus après minéralisation (HNO_3 ou eau régale) et ceux obtenus sans minéralisation est de $15\% \pm 7\%$ pour le dosage de Fe.
 - Pour le dosage de Sn, l'écart entre les résultats obtenus après minéralisation par l'eau régale et ceux obtenus sans minéralisation ou après minéralisation par HNO_3 est de $29\% \pm 13\%$.

◇ Comparaison avec la valeur ciblée par dopage

Les essais interlaboratoires confirment la nécessité d'employer des méthodes de digestion particulières. En effet, nous observons que les valeurs ciblées par dopage sont en général mieux retrouvées par les participants qui minéralisent avec HNO_3/HCl que par ceux qui ne mettent pas en place de digestion préalable.

Pour le fer, la valeur ciblée par dopage est globalement assez bien retrouvée pour des échantillons préalablement minéralisés (HNO_3 seul ou HNO_3/HCl), ceux obtenus sans digestion sont presque systématiquement plus faibles – voir figure 10. Il n'y a pas de données pour les essais 09M3B.1, 12M3B.1 13M3B.3 et 14M3B.1 car la matrice n'a pas été dopée.

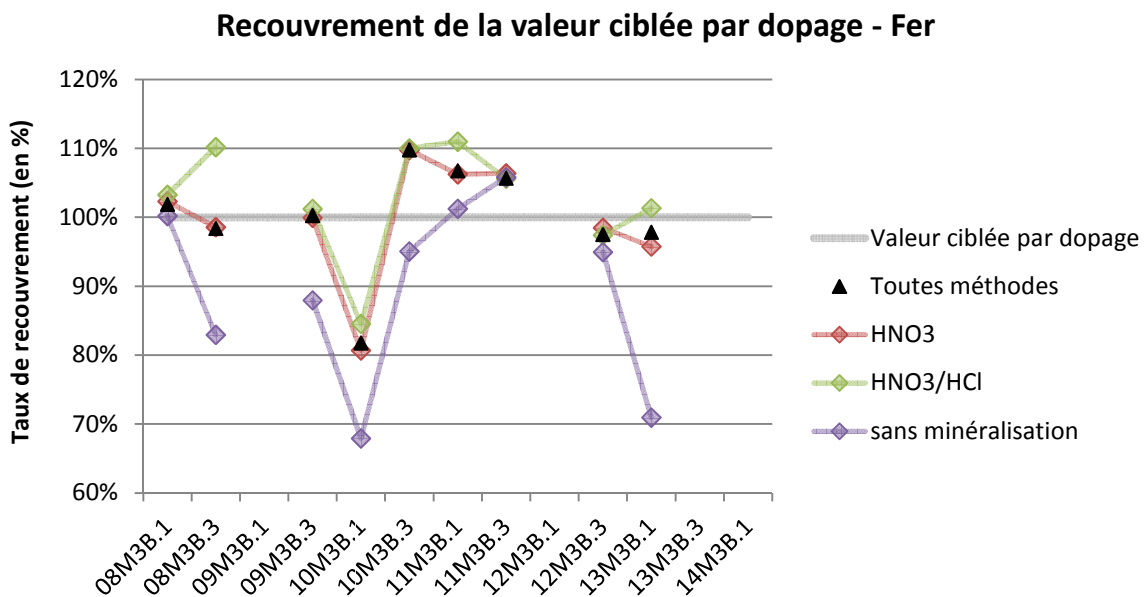


Figure 10 : Ecart aux valeurs ciblées par dopage pour le fer

A noter que le taux de recouvrement a aussi été calculé pour l'ensemble des résultats sans tenir compte des méthodes (série « toutes méthodes ») et qu'il est en moyenne de 100%. Pour l'essai 10M3B.1, la valeur ciblée par dopage n'est pas totalement retrouvée par les participants, la teneur en fer présente dans les échantillons était essentiellement due à du fer présent initialement dans la matrice. La mesure de la concentration initiale est réalisée par un seul laboratoire, il suffit qu'il ait eu un léger biais lors de l'analyse pour que le taux de recouvrement s'écarte plus significativement de 100% sur cet essai que pour les autres.

Pour l'étain, la valeur ciblée par dopage est nettement mieux retrouvée par les laboratoires qui mettent en place une digestion à l'eau régale, comme précisé dans la norme NF EN ISO 15587-2 – voir figure 11. Les résultats des participants restent globalement inférieurs à la cible. Comme pour le fer, le taux de recouvrement a aussi été calculé pour l'ensemble des résultats sans tenir compte des méthodes (série « toutes méthodes »), il est en moyenne de 86%. L'origine de cet écart global à la valeur ciblée par dopage n'est pas entièrement due à la mesure de la concentration initiale, en effet, même en ne considérant que la part de métal introduit dans l'échantillon lors du dopage, le taux de recouvrement moyen passe de 86% à 90%.

Recouvrement de la valeur ciblée par dopage - Etain

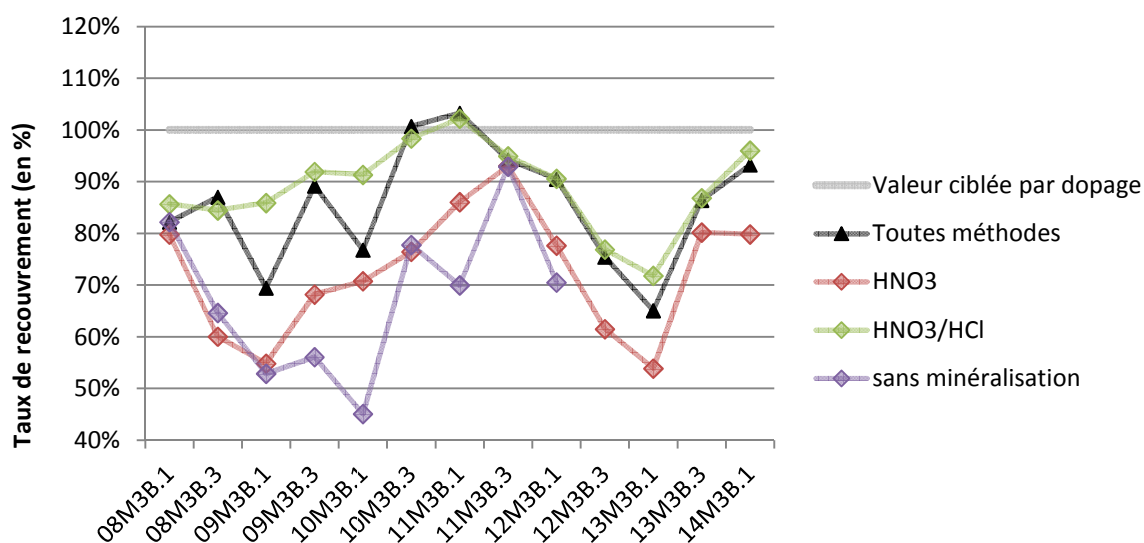


Figure 11 : Ecart aux valeurs ciblées par dopage pour l'étain

BILAN

Le recouvrement de la valeur ciblée par dopage est meilleur pour une minéralisation par HNO₃/HCl que pour une digestion avec HNO₃ seul. L'absence de minéralisation ne permet pas de retrouver la valeur cible aussi bien. Ces tendances sont nettement visibles pour l'étain.

Les écarts varient énormément d'un essai à l'autre, c'est pourquoi nous avons décidé d'étudier l'influence de différents facteurs dans la partie 4 de cette note technique.

4. INTERPRETATION DES ECARTS

4.1. Lien avec les techniques d'analyse

Les résultats de quelques essais ont été repris pour vérifier si la technique d'analyse (ICP/optique, ICP/MS ou SAA) a une influence sur les résultats des laboratoires qui utilisent une même méthode de minéralisation.

Pour le fer, les écarts entre les résultats obtenus par des techniques analytiques différentes pour un même mode de digestion sont réduits par rapport aux écarts entre les résultats issus de méthodes de minéralisation différentes (toutes méthodes d'analyse confondues) – voir figure 12. En effet, pour une digestion avec HNO_3 seul par exemple, le graphique indique que les résultats obtenus par ICP/optique, ICP/MS ou par SAA dans la flamme sont cohérents. De même pour les résultats obtenus sans minéralisation.

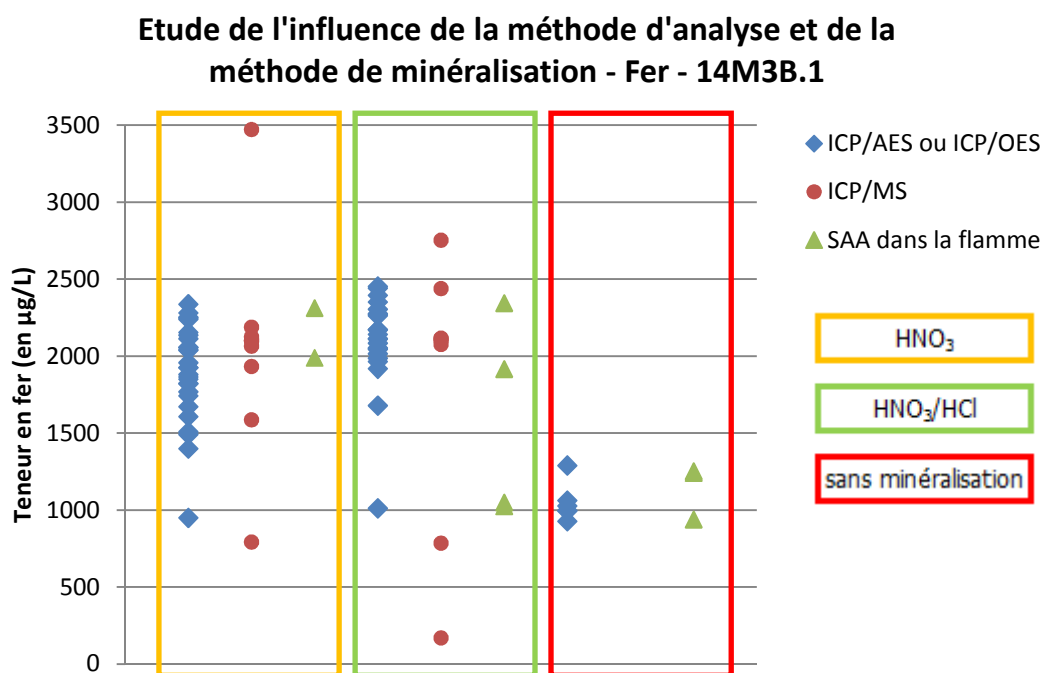


Figure 12 : Influence des techniques d'analyse pour le fer

Pour l'étain, nous avons aussi repris les données du dernier essai pour voir si graphiquement les résultats issus de techniques d'analyse différentes et de même méthode de minéralisation concordent – voir figure 13.

Etude de l'influence de la méthode d'analyse et de la méthode de minéralisation - Etain - 14M3B.1

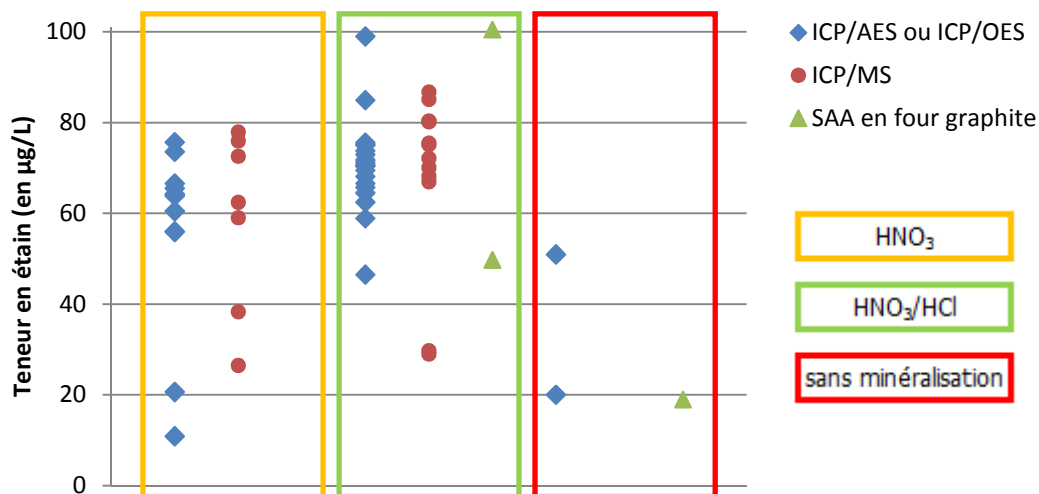


Figure 13 : Influence des techniques d'analyse pour l'étain

Compte tenu du peu de points pour la méthode sans minéralisation du dernier essai, les données de l'EIL 09M3B.3 permettent de mieux apprécier l'équivalence des résultats pour cette technique en particulier – voir figure 14.

Etude de l'influence de la méthode d'analyse et de la méthode de minéralisation - Etain - 09M3B.3

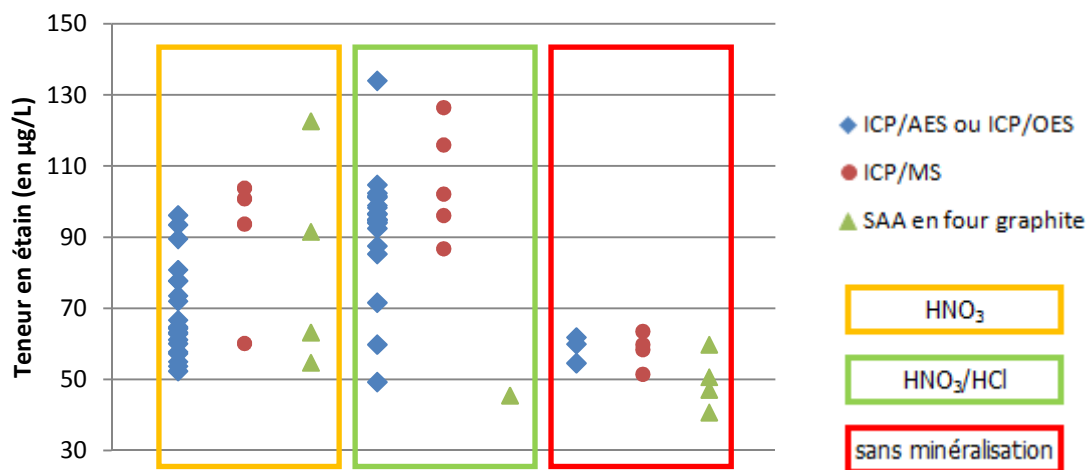


Figure 14 : Influence des techniques d'analyse pour l'étain

BILAN

Nous pouvons étudier les écarts entre méthodes de minéralisation sans qu'il n'y ait d'impact majeur avec les techniques d'analyse.

4.2. Influence du pourcentage de métaux présents initialement dans la matrice

Les teneurs présentes dans les échantillons peuvent provenir de deux sources :

- soit les éléments sont déjà présents dans la matrice et constituent la **concentration initiale**,
- soit ils sont ajoutés lors de l'étape de dopage, cet ajout est appelé **valeur de dopage**.

La **valeur ciblée par dopage** se définit comme la somme de la **concentration initiale** et de la **valeur de dopage**. Le fer et l'étain, s'ils sont présents initialement dans la matrice, peuvent ne pas réagir de la même façon aux différents traitements s'ils sont ajoutés manuellement à partir de standards lors de la préparation de l'essai. Pour tester cette influence, les moyennes relatives des résultats obtenus sans minéralisation ont été étudiées en fonction du ratio :

$$\frac{\text{valeur de dopage}}{\text{valeur ciblée par dopage}}, \text{ qui a été résumé pour une meilleure lisibilité : } \frac{\text{dopage}}{\text{cible}}$$

Les figures 15 et 16, présentent les moyennes relatives de la méthode « sans minéralisation » en fonction de ce ratio.

Pour le fer, lorsque le rapport dopage/cible est égal à 0 (pas de dopage de la matrice), les moyennes relatives sont dans les valeurs les plus faibles (entre 60 et 85%) – voir figure 15. Par contre, lorsque la concentration initiale devient négligeable devant la valeur de dopage (rapport dopage/cible entre 80 et 90%), les moyennes relatives sont plus importantes (entre 95 et 100%). Cela signifie que le fer présent initialement dans la matrice est moins bien récupéré que le fer introduit lors du dopage.

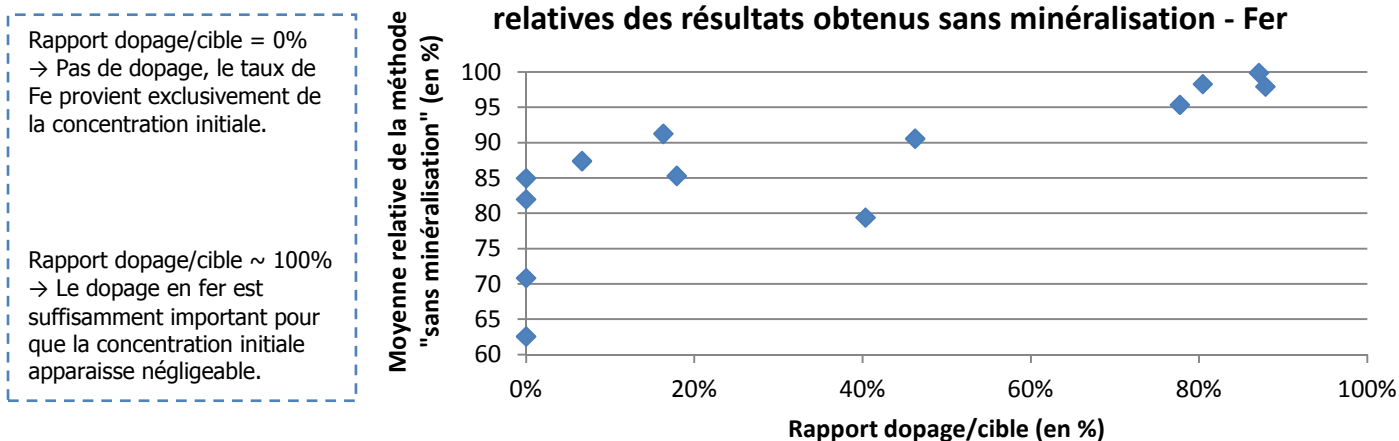


Figure 15 : Etude du ratio dopage/cible pour le fer

Pour l'étain, les moyennes relatives n'ont a priori pas de lien avec le ratio dopage/cible – voir figure 16. Cependant, tous les échantillons des essais étudiés ont été dopés, nous n'avons pas de données pour des ratios dopage/cible inférieurs à 90%.

Influence du rapport dopage/cible sur les moyennes relatives des résultats obtenus sans minéralisation - Etain

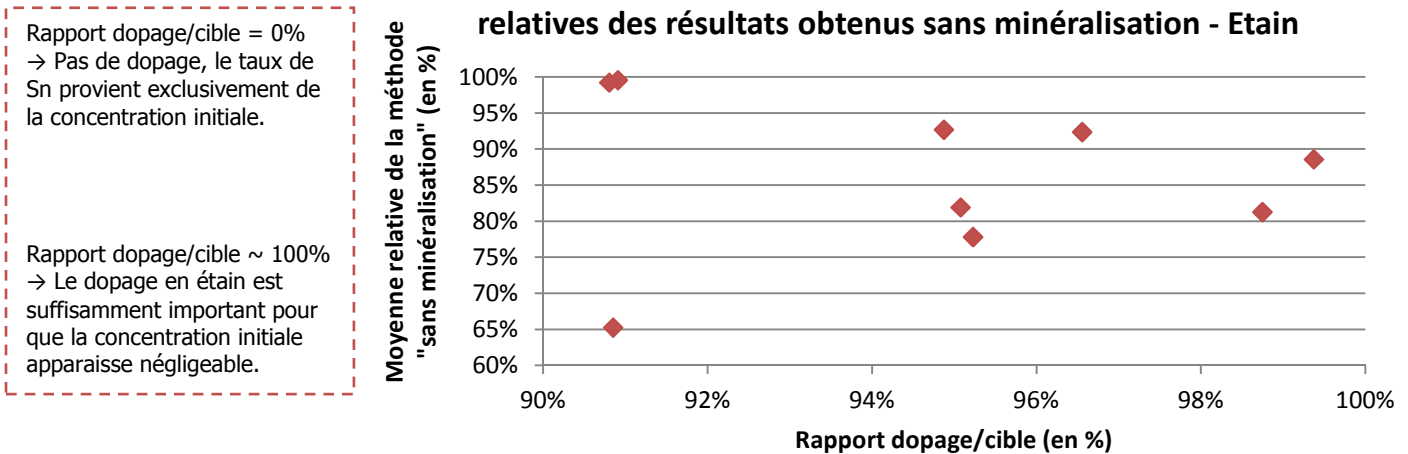


Figure 16 : Etude du ratio dopage/cible pour l'étain

BILAN

Pour le fer, le taux de dopage semble influencer sur l'écart de la moyenne relative du dosage sans minéralisation : lorsque le fer provient essentiellement du dopage, il est bien retrouvé sans minéralisation comme les autres méthodes ; alors que s'il était présent dans la matrice de départ (pas de dopage) la récupération est significativement moins bonne. Pour Sn, nous n'avons rien observé, mais l'étain présent dans les échantillons provenait à chaque fois majoritairement du dopage.

Cette observation confirme que l'accessibilité des paramètres n'est pas toujours aussi bonne sur des échantillons naturels que sur un dopage par une solution étalon.

4.3. Influence du taux de MES de la matrice

Les matières en suspension présentes dans les échantillons envoyés aux participants ont potentiellement un rôle dans les phénomènes d'adsorption des métaux, ce qui peut perturber dans une certaine mesure les analyses.

Pour le fer, des tendances semblent se profiler : pour un taux de MES élevé (120 mg/L), les écarts entre moyennes relatives (c'est-à-dire les écarts entre méthodes de minéralisation) sont importants. Pour deux essais cependant, cette observation ne s'applique pas – voir figure 17. En effet, autour de 50 mg/L de MES, les EIL 12M3B.3 et 11M3B.1 présentent des moyennes relatives pour chaque méthode très voisines (écart de 5%). Il est possible que l'eau résiduaire utilisée pour ces essais ait des caractéristiques particulières mais nous n'avons pas les moyens de vérifier cette hypothèse.

Lien entre moyennes relatives et teneur en MES - Fer

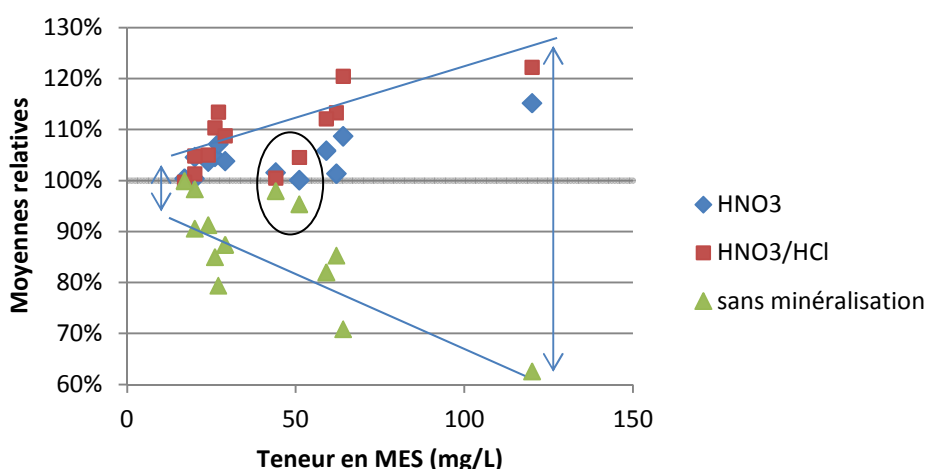


Figure 17 : Moyennes relatives du fer et taux de MES

Pour l'étain, la comparaison des moyennes relatives des trois méthodes en fonction du taux de MES ne donne pas d'explication directe sur l'importance des écarts – voir figure 18.

**Lien entre moyennes relatives et teneur en MES - Etain
- Comparaison des 3 méthodes**

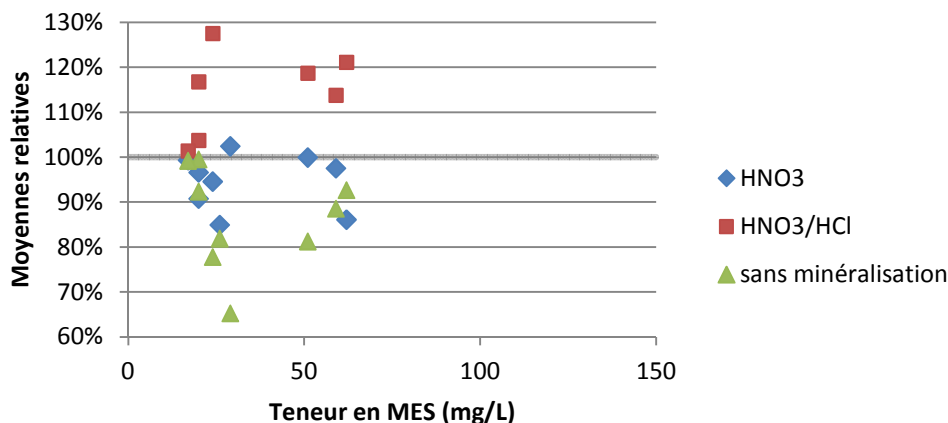


Figure 18 : Moyennes relatives de l'étain et taux de MES

De même pour la comparaison entre les deux techniques de minéralisation HNO_3 seul et HNO_3/HCl , il ne semble pas y avoir de corrélation entre les écarts entre méthodes et le taux de MES de la matrice – voir figure 19.

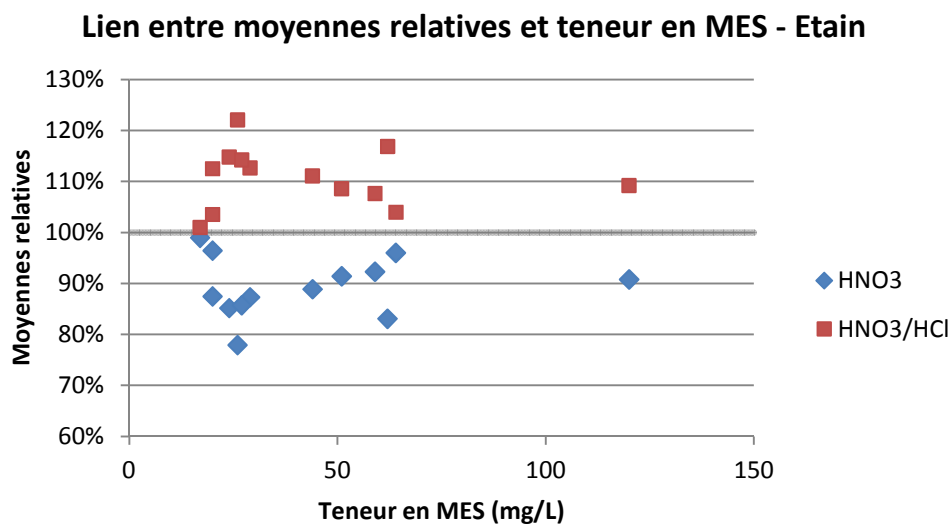


Figure 19 : Moyennes relatives de l'étain et taux de MES

BILAN

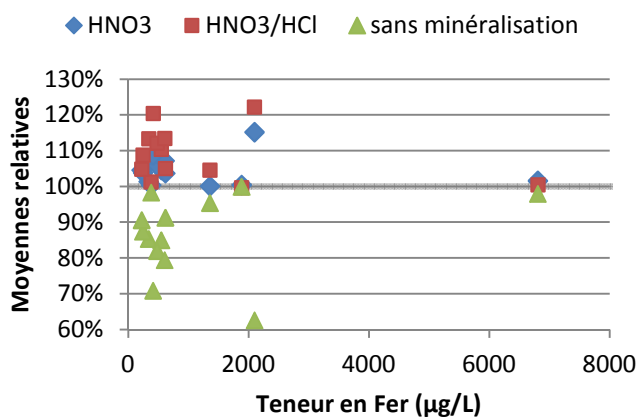
Pour le fer, le taux de MES dans la matrice influe sur les écarts entre méthodes de digestion pour la plupart des essais. En revanche pour l'étain, il n'y a pas de corrélation entre les écarts observés (pour un taux de MES allant de 17 à 120 mg/L).

4.4. Influence du niveau de concentration en fer et en étain

L'importance des écarts entre les moyennes relatives a été comparée au niveau de concentration en métal dans les échantillons.

Pour le fer, il apparaît que les écarts les plus importants sont obtenus pour les teneurs les plus faibles. Un essai interlaboratoires fait toutefois exception, le 14M3B.1 – voir figures 20, 21 et 22. En effet, la moyenne relative des résultats obtenus sans minéralisation est de l'ordre de 60% alors qu'à un niveau de concentration comparable (1400-2000 µg/L), d'autres essais présentent une moyenne relative très proche de 100%. Cet essai présente le plus fort taux de MES (120 mg/L), c'est ce qui peut expliquer qu'il apparaisse différent des autres.

Lien entre moyennes relatives et niveau de concentration - Fer



Lien entre moyennes relatives et niveau de concentration - Fer

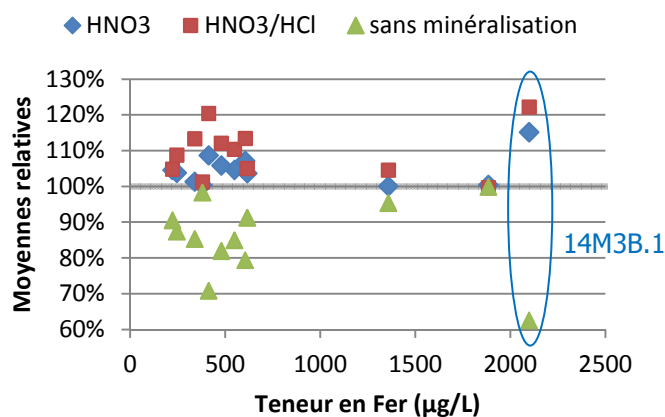


Figure 20 : Moyennes relatives du fer et teneur dans la matrice (0-8000 µg/L)

Figure 21 : Moyennes relatives du fer et teneur dans la matrice (0-2500 µg/L)

Lien entre moyennes relatives et niveau de concentration - Fer - sans le 14M3B.1

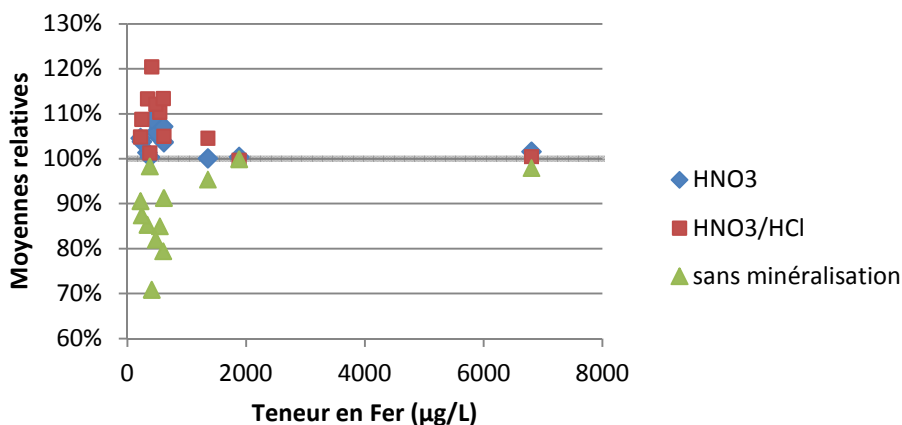


Figure 22 : Moyennes relatives du fer et teneur dans la matrice

Pour l'étain, la relation entre niveau de concentration et écarts entre les moyennes relatives est moins direct – voir figures 23 et 24, même si globalement elles ont tendance à se rapprocher de 100% lorsque la concentration en étain est plus importante.

Lien entre moyennes relatives et niveau de concentration - Etain

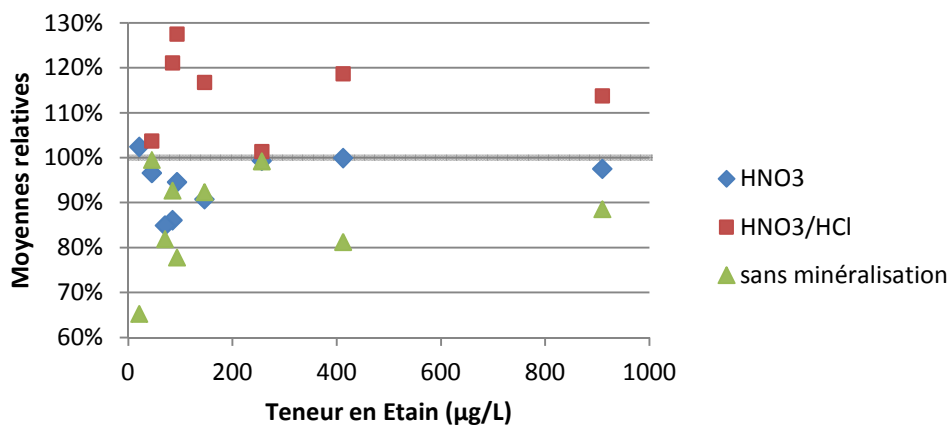


Figure 23 : Moyennes relatives de l'étain et teneur dans la matrice

Lien entre moyennes relatives et niveau de concentration - Etain

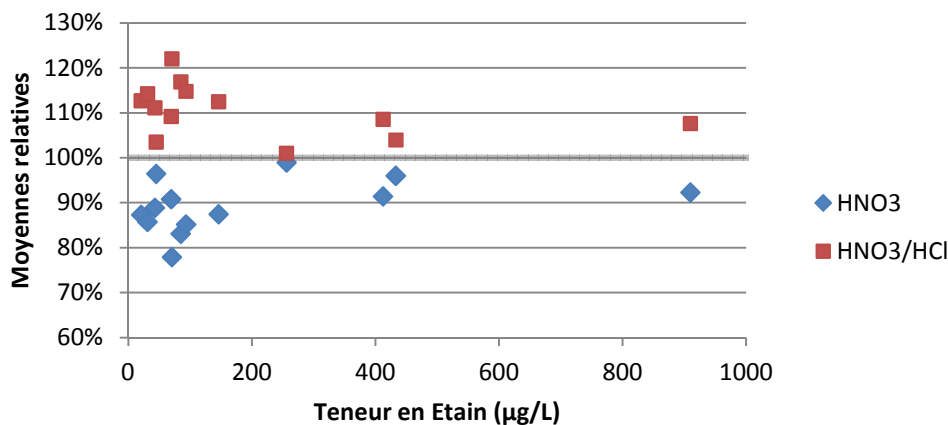


Figure 24 : Moyennes relatives de l'étain et teneur dans la matrice

BILAN

Le niveau de concentration, relié au type de matrice (taux de MES), peut expliquer en partie les écarts entre méthodes de minéralisation, en particulier pour le fer : plus le niveau est élevé, plus les écarts en % sont réduits. Ces conclusions sont moins nettes pour l'étain.

4.6. Interférences croisées

Les différentes influences listées dans les paragraphes précédents (taux de MES, niveau de concentration et pourcentage de métaux initialement présents dans la matrice) ont été étudiées conjointement (technique des moindres carrés partiels) pour déterminer dans quelle mesure ils influent sur les écarts entre techniques de minéralisation.

Pour le fer, les plus gros coefficients sont obtenus pour le taux de MES et le rapport dopage/cible – voir figure 25, ce sont ces deux paramètres qui ont le plus d'influence sur les écarts entre méthodes de minéralisation. **Pour l'étain**, c'est davantage le niveau de concentration (ou valeur de consensus de l'essai) qui influe sur les écarts – voir figure 26. Le taux de MES et le rapport dopage/cible sont moins importants pour l'étain que pour le fer, comme cela a été démontré en étudiant ces facteurs séparément. A noter toutefois que pour les essais examinés ici, l'essentiel de l'étain présent provenait du dopage et non pas de la matrice utilisée.

Graphique des coefficients

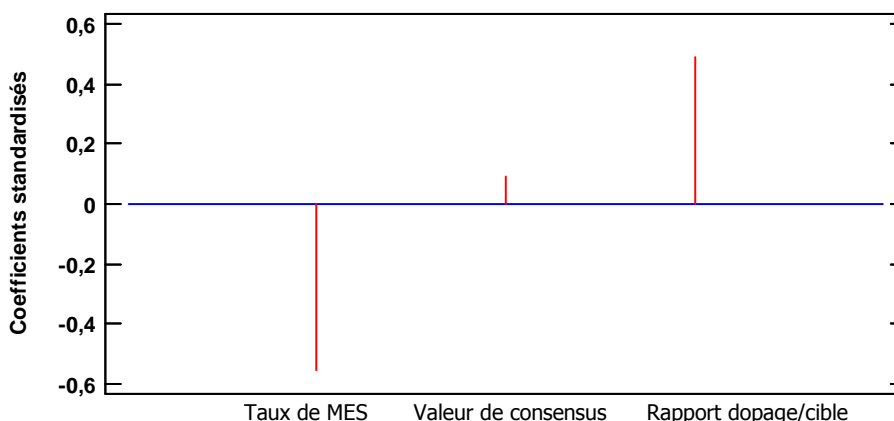


Figure 25 : Facteurs d'influence du fer

Graphique des coefficients

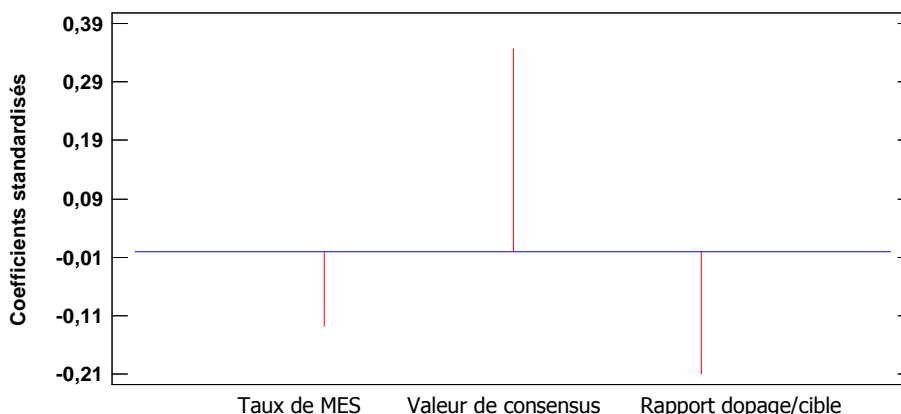


Figure 26 : Facteurs d'influence de l'étain

5. CONCLUSION

◇ Synthèse des différentes observations

L'étape de digestion est de plus en plus mise en place par les laboratoires, même si 10% des participants aux essais interlaboratoires continuent d'analyser le fer et l'étain sans minéraliser les échantillons. Depuis 2010, la digestion à l'eau régale est plus utilisée que la digestion à l'acide nitrique seul dans le cas de l'étain. En revanche pour le fer, la méthode prédominante est une minéralisation avec HNO_3 sans ajout d'acide chlorhydrique.

De manière générale, les résultats obtenus sans minéralisation des échantillons sont notablement plus bas que ceux issus d'une digestion. La minéralisation à l'eau régale permet d'obtenir les meilleurs résultats. Pour le dosage de Fe, la minéralisation par HNO_3 seul donne des résultats comparables à l'eau régale, bien qu'ils soient en moyenne un peu plus faibles. En revanche, pour le dosage de Sn, la digestion par HNO_3 seul n'apparaît pas plus efficace que l'absence de minéralisation. Ces conclusions sont en cohérence avec les spécifications de la norme NF EN ISO 15587-2 (2002) qui indique qu'une digestion à l'acide nitrique seul pour le fer est susceptible de donner des rendements plus faibles et que cette méthode de minéralisation ne convient pas pour l'étain.



Le tableau 6 ci-dessous résume les écarts observés entre les résultats obtenus par des techniques de minéralisation différentes. Un de ces écarts est commun aux deux métaux, les résultats issus d'une minéralisation à l'eau régale sont statistiquement différents de ceux obtenus sans digestion, à un risque d'erreur de 5%.

| | HNO_3 seul | HNO_3/HCl | sans minéralisation | |
|---------------------------|---------------------|---------------------------|---------------------|----|
| HNO_3 seul | | ** | o | Sn |
| HNO_3/HCl | o | | ** | |
| sans minéralisation | ** | ** | | Fe |

Légende des écarts :
 o : non significatifs
 * : significatifs mais les bornes des intervalles de confiance sont très proches
 ** : très significatifs

Tableau 6 : Significativité des écarts entre méthodes de minéralisation pour le fer et l'étain

A noter qu'en **moyenne** certains écarts entre méthodes de minéralisation ne sont pas statistiquement différents mais qu'ils peuvent l'être **ponctuellement** durant les essais interlaboratoires.

◇ Interprétation des écarts

Il est délicat de relier l'importance des écarts à un seul paramètre, que ce soit la nature de la matrice (taux de MES), le niveau de concentration en métal ou le rapport dopage/cible.

Le tableau 7 résume les observations faites sur l'influence de ces différents facteurs. Les conclusions renseignées sont vraies uniquement sur les domaines étudiés. Un carré rouge indique les influences les plus importantes pour chaque métal.




| Paramètre | Rapport dopage/cible Domaine étudié : Fe : 0-100% Sn : 90-100% | Taux de MES Domaine étudié : 10-120 mg/L | Niveau de concentration Domaine étudié : Fe : 220-680 µg/L Sn : 20-910 µg/L |
|-----------|--|---|---|
| Fe |  Rapport dopage/cible ↗ Ecart entre méthodes ↘ |  Taux de MES ↘ Ecart entre méthodes ↘ | Niveau de concentration ↗ Ecart entre méthodes ↘ |
| Sn | Pas d'influence significative sur le domaine étudié | Pas d'influence significative sur le domaine étudié |  Niveau de concentration ↗ Ecart entre méthodes ↘ |

Tableau 7 : Bilan des influences sur les écarts entre méthodes de minéralisation

Nous observons que la présence de MES creuse notablement les écarts entre méthodes et force est de constater que le dopage par une solution étalon apporte le paramètre sous une forme plus accessible que celle de l'élément présent naturellement dans la matrice.

Quoi qu'il en soit, nous encourageons vivement les laboratoires à mettre en place des étapes de minéralisation adéquates pour leurs analyses de métaux, ceci afin de doser au mieux ces éléments pour leurs clients, et accessoirement obtenir de meilleurs z-scores lors des essais interlaboratoires.