

RAPPORT D'ETUDE

Comparaison des méthodes de minéralisation de métaux sur sédiments et boues

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

Décembre 2017

Rédacteur :

Laura Querio

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

Des écarts entre méthodes de minéralisation sont régulièrement observés sur les essais AGLAE pour l'aluminium, le chrome et le nickel sur sédiments et l'aluminium, le chrome et le potassium sur boues. Nous avons étudié pour ces métaux, les écarts entre méthodes de mise en solution lors de nos essais depuis 2010 que nous avons regroupées comme suit : méthodes dites « totales », méthodes dites « partielles » et méthode à l'eau régale (HNO_3/HCl) dans un système fermé avec chauffage aux micro-ondes.

Quel que soit le paramètre ou la matrice, les méthodes dites « totales » donnent des résultats supérieurs à la méthode HNO_3/HCl dans un système fermé avec un chauffage aux micro-ondes qui elle-même donne des résultats supérieurs aux méthodes dites « partielles ».

Sur sédiments, les écarts les plus importants sont observés pour l'aluminium ; les écarts moyens observés entre les méthodes totales et partielles pour Al sont de 108% contre 34% pour Cr et 18% pour Ni.

Pour les boues, les écarts les plus importants sont observés pour le potassium ; entre la méthode HNO_3/HCl dans un système fermé avec chauffage aux micro-ondes et les méthodes dites « partielles », les écarts moyens observés sont de 28% pour K contre 20% pour Al et 7,4% pour Cr.

Les écarts ont été étudiés en les reliant à trois facteurs : le niveau de concentration, la teneur en carbone organique total (COT) et le type de matrice mise en œuvre (boue ou sédiment).

Pour les sédiments, le niveau de concentration a un impact sur les écarts observés pour Al : les écarts sont plus importants pour les bas niveaux de concentration.

Pour les boues, le niveau de concentration a une influence sur les écarts pour Al et Cr : les écarts sont également plus importants pour les bas niveaux de concentration.

Pour les sédiments, la teneur en COT ne semble pas influencer les écarts observés que se soit pour Cr ou Al. Pour la boue, il y a une corrélation entre la teneur en COT et les écarts observés.

Enfin, il apparaît que l'importance des écarts entre méthodes diffère lorsque l'analyse est faite sur une boue ou un sédiment : les écarts observés sur sédiments étant plus importants que sur boues.

ABSTRACT

Deviations between dissolution methods are frequently observed in AGLAE's proficiency tests for aluminium, chromium and nickel in sediments and aluminium, chromium and potassium in sludges. We have studied for these metals deviations between dissolution methods during our PTs since 2010 and we gathered the methods as follows: "partial" methods, "total" methods and the *aqua regia* method (HNO_3/HCl) in a closed system with microwave heating.

Whatever the parameter or the matrix, "total" methods give higher results than the method HNO_3/HCl in a close system with microwave heating which also gives higher results than "partial" results.

In sediments, the most significant deviations are observed for aluminium: average deviations observed between "partial" and "total" methods for Al are 108% versus 34% for Cr and 18% for Ni.

In sludges, the most significant deviations are observed for potassium: between the method HNO_3/HCl in a closed system with microwave heating and the "partial" methods, average deviations observed are 28% for K versus 20% for Al and 7,4% for Cr.

Deviations have been studied by linking them to three factors: the concentration level, the content of total organic carbon (TOC) and the type of matrix (sludge or sediment).

For sediments, the concentration level could impact the deviations observed for Al: deviations are more significant for low concentration levels.



For sludges, concentration level has an impact on deviations for Al and Cr: deviations are also more significant for low concentration levels.

For sediments, the content in TOC doesn't seem to impact deviations observed for Cr or Al. For sludges, there is a correlation between the content in TOC and deviations observed.

Finally, it seems that the importance of the deviations between methods is different when the analysis is carried out in sludges or in sediments. Deviations observed in sediments are more significant than in sludges.

SOMMAIRE

PRESENTATION ET COMMENTAIRES

1. INTRODUCTION.....	6
2. DONNEES	6
2.1. DESCRIPTION DES ESSAIS	8
2.2. METHODES DE MISE EN SOLUTION	10
2.3. NORMES ANALYTIQUES ET COMPARAISON DES METHODES	15
3. ECARTS ENTRE LES METHODES DE MISE EN SOLUTION.....	15
3.1. TRAITEMENT DES DONNEES.....	15
3.2. EXPLOITATION STATISTIQUE	16
4. INTERPRETATION DES ECARTS.....	24
4.1. INFLUENCE DE LA METHODE D'ANALYSE	24
4.2. INFLUENCE DU NIVEAU DE CONCENTRATION.....	28
4.3. INFLUENCE DU COT.....	32
4.4. INFLUENCE DU TYPE DE SEDIMENTS OU DE BOUES	33
5. SYNTHESE ET CONCLUSION	37
6. BIBLIOGRAPHIE	39

TABLE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Fréquence des écarts significatifs de mise en solution par programme	7
Tableau 2 : Type de matrice utilisée pour le programme 9	8
Tableau 3 : Type de matrice utilisée pour le programme 40	9
Tableau 4 : Domaines de concentration des métaux	9
Tableau 5 : Résumé des méthodes de mise en solution	14
Tableau 6 : Liste non exhaustive des normes en vigueur.....	15
Tableau 7 : exemple de calcul de moyenne relative	16
Tableau 8 : Ecart moyens observés entre les moyennes relatives sur sédiments.....	18
Tableau 9 : Ecart minimum et maximum observés entre les moyennes relatives sur sédiment	19
Tableau 10 : Analyse de variance pour les sédiments.....	19
Tableau 11 : Ecart moyens observés entre les moyennes relatives sur boues.....	21
Tableau 12 : Ecart minimum et maximum observés entre les moyennes relatives sur boues	22
Tableau 13 : Analyse de variance pour les boues.....	22
Tableau 14 : Exemple de calcul de moyenne relative sans la méthode C.....	23
Tableau 15 : Analyse de variance Sédiments – Boues.....	23
Tableau 16 : Synthèse des écarts entre méthodes de minéralisation sur sédiments et boues.....	37

TABLE DES GRAPHIQUES

Graphique 1 : Méthodes de mise en solution de Al sur sédiments	10
Graphique 2 : Méthodes de mise en solution de Cr sur sédiments	11
Graphique 3 : Méthodes de mise en solution de Ni sur sédiments	11
Graphique 4 : Méthodes de mise en solution de Al sur boues	12
Graphique 5 : Méthodes de mise en solution de Cr sur boues	13
Graphique 6 : Méthodes de mise en solution de K sur boues	13



Graphique 7 : Distribution des moyennes relatives et significativité des écarts de Al sur sédiments.....	17
Graphique 8 : Distribution des moyennes relatives et significativité des écarts du Cr sur sédiments	17
Graphique 9 : Distribution des moyennes relatives et significativité des écarts du Ni sur sédiments	18
Graphique 10 : Graphiques des interactions sur sédiments	19
Graphique 11 : Distribution des moyennes relatives et significativité des écarts de Al sur boues.....	20
Graphique 12 : Distribution des moyennes relatives et significativité des écarts de Cr sur boues	20
Graphique 13 : Distribution des moyennes relatives et significativité des écarts de K sur boues.....	21
Graphique 14 : Graphiques des interactions pour les boues	22
Graphique 15 : Graphiques des interactions pour sédiments - Boues.....	24
Graphique 16 : influence de la technique d'analyse pour Al sur sédiments.....	25
Graphique 17 : influence de la technique d'analyse pour Cr sur sédiments.....	25
Graphique 18 : influence de la technique d'analyse pour Ni sur sédiments.....	26
Graphique 19 : influence de la technique d'analyse pour Al sur boues.....	26
Graphique 20 : influence de la technique d'analyse pour Cr sur boues.....	27
Graphique 21 : influence de la technique d'analyse pour K sur boues	27
Graphique 22 : Influence du niveau de concentration pour Al sur sédiments	28
Graphique 23 : Influence du niveau de concentration pour Cr sur sédiments.....	28
Graphique 24 : Influence du niveau de concentration pour Ni sur sédiments	29
Graphique 25 : Influence du niveau de concentration pour Al sur boues	30
Graphique 26 : Influence du niveau de concentration pour Cr sur boues (0-2000mg/kg de matière sèche).....	30
Graphique 27 : Influence du niveau de concentration pour Cr sur boues (2000-25000mg/kg de matière sèche) ...	31
Graphique 28 : Influence du niveau de concentration pour K sur boues.....	31
Graphique 29 : Influence du COT sur les écarts observés.....	32
Graphique 30 : Influence du type de sédiments sur les écarts entre méthodes pour Al.....	33
Graphique 31 : Influence du type de sédiments sur les écarts entre méthodes pour Cr	33
Graphique 32 : Influence du type de sédiments sur les écarts entre méthodes pour Ni	34
Graphique 33 : Influence du type de boues sur les écarts entre méthodes pour Al	34
Graphique 34 : Influence du type de boues sur les écarts entre méthodes pour Cr	35
Graphique 35 : Influence du type de boues sur les écarts entre méthodes pour K.....	35

1. INTRODUCTION

AGLAE propose depuis plus de quinze ans des essais interlaboratoires portant sur l'analyse des métaux sur matrices solides (sédiments, boues, sols).

Des écarts entre les résultats des laboratoires sont régulièrement observés suivant la méthode de mise en solution utilisée : mise en solution dite « totale » (fusion alcaline, attaque fluorhydrique/perchlorique...), mise en solution dite « partielle » (eau régale avec différents types de chauffage).

L'objectif de ce rapport d'étude est de quantifier et d'interpréter ces écarts. Cette étude a été effectuée sur les métaux pour lesquels nous observons régulièrement des écarts et sur les méthodes les plus utilisées par les laboratoires sur nos essais, ceci sur deux types de matrices solides : les sédiments et les boues.

Afin d'analyser les écarts observés, les résultats des essais interlaboratoires sur plusieurs années ont été étudiés. Les différentes méthodes de mise en solution ont été regroupées en trois groupes :

- Les mises en solution dites « totales » : attaque fluorhydrique/perchlorique, fusions alcalines.
- Les mises en solution dites « partielles » : HCl/HNO₃ sous reflux, HCl/HNO₃ sous ébullition dans un tube en verre et HCl/HNO₃ bloc chauffant.
- La mise en solution HCl/HNO₃ avec système de chauffage par micro-ondes fermé.

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 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. Nous avons toutefois vérifié que les écarts observés n'étaient pas dus aux techniques d'analyse mise en œuvre.

2. DONNEES

Les métaux sur matrices solides sont proposés par AGLAE dans trois programmes :

- Le programme 9 : « Chimie de base et métaux sur sédiments »,
- Le programme 40 : « Chimie de base et métaux sur boues valorisables »,
- Le programme 43 : « Chimie de base et métaux sur sites et sols pollués ».

Cette étude a été menée plus particulièrement sur les métaux pour lesquels des écarts entre méthodes sont observés régulièrement.

Un bilan des écarts entre méthodes de mise en solution observés pour ces trois matrices depuis 2010 a été réalisé, ce qui représente 14 et 15 essais pour les programmes 9 et 40 (deux essais par campagne) et 6 essais pour le programme 43 (un essai par campagne).

Fréquence des écarts significatifs entre méthodes de mise en solution par programme			
Paramètre	Programme 40 Boues (15 essais)	Programme 9 Sédiments (14 essais)	Programme 43 Sols (6 essais)
Al	8	14	1
As	2	2	0
Ca	2	0	0
Co	2	0	0
Cr	4	12	0
K	9	0	0
Mg	4	0	0
Na	4	0	0
Ni	1	6	0
Pb	1	1	0
Zn	0	1	0

Tableau 1 : Fréquence des écarts significatifs de mise en solution par programme

Il ressort du tableau 1 que sur les sols, un seul écart entre méthodes de minéralisation sur 6 essais réalisés est observé, ceci pour Al. C'est la raison pour laquelle la minéralisation des métaux dans les sols n'a pas été intégrée à cette étude.

En revanche, pour les sédiments (programme 9), des écarts entre méthodes de minéralisation sont quasi-systématiquement observés pour Al et Cr. Pour Ni, des écarts sont observés pour un peu moins de la moitié des essais.

Pour les sédiments, les écarts entre méthodes de minéralisation ont été étudiés pour Al, Cr et Ni.

Pour les boues (programme 40), le nombre d'écarts observés est le plus important pour Al et K avec une occurrence d'environ 1 essai sur 2. Pour Cr, Mg et Na, des écarts sont également observés régulièrement avec une occurrence identique. Un seul des trois paramètres a néanmoins été inclus dans cette étude ; le choix s'est porté sur Cr afin d'établir un comparatif avec les sédiments.

Ainsi, pour les boues, les écarts entre méthodes de minéralisation ont été étudiés pour Al, Cr et K.

2.1. DESCRIPTION DES ESSAIS

Pour le programme 9, le type de matrice est un sédiment. Les sédiments utilisés peuvent être des sédiments portuaires, des sédiments marins ou des sédiments de rivière. Pour que les matériaux soient suffisamment homogènes pour être utilisés dans le cadre des essais interlaboratoires, les sédiments sont séchés, broyés et tamisés à 150µm ou à 80µm (voir tableau 2). Chaque essai rassemble une quarantaine de participants.

Essai ¹	Matrice	Traitement
16M9.2	Sédiment portuaire	Séché, broyé et tamisé à 150µm
16M9.1	Sédiment marin	Séché, broyé et tamisé à 150µm
15M9.2	Sédiment portuaire	Séché, broyé et tamisé à 150µm
15M9.1	Sédiment portuaire	Séché, broyé et tamisé à 150µm
14M9.2	Sédiment de rivière	Séché, broyé et tamisé à 150µm
14M9.1	Sédiment portuaire	Séché, broyé et tamisé à 150µm
13M9.2	Sédiment de rivière	Séché, broyé et tamisé à 150µm
13M9.1	Sédiment marin	Séché, broyé et tamisé à 150µm
12M9.2	Sédiment de rivière	Séché, broyé et tamisé à 150µm
12M9.1	Sédiment de rivière	Séché, broyé et tamisé à 150µm
11M9.2	Sédiment de rivière	Séché, broyé et tamisé à 80µm
11M9.1	Sédiment de rivière	Séché, broyé et tamisé à 80µm
10M9.2	Sédiment portuaire	Séché, broyé et tamisé à 80µm
10M9.1	Sédiment de rivière	Séché, broyé et tamisé à 80µm

Tableau 2 : Type de matrice utilisée pour le programme 9

Les résultats sont exprimés par rapport à la masse de matière sèche. Il est donné pour consigne aux laboratoires de déterminer la teneur en matière sèche du matériau à (105 ± 5)°C conformément à la norme NF ISO 11465 (94) ou toute autre norme en vigueur lors de l'essai.

Pour le programme 40, le type de matrice est une boue. Celle-ci peut être un mélange de boues, une boue de station d'épuration urbaine, une boue industrielle, une boue de station de lavage ou une boue de curage. Les boues sont également séchées, broyées et tamisées à 150µm ou à 80µm (tableau 3). Chaque essai rassemble une quarantaine de participants.

¹ Par exemple l'essai 13M9.2 correspond au deuxième essai du programme 9 de la campagne 2013 ; l'essai 16M40.1 correspond au premier essai du programme 40 de la campagne 2016

Essai	Matrice	Traitement
17M40.1	Mélange de boues	Séché, broyé et tamisé à 150µm
16M40.2	Mélange de boues	Séché, broyé et tamisé à 150µm
16M40.1	Boue de station d'épuration urbaine	Séchée, broyée et tamisée à 150µm
15M40.2	Boue de station d'épuration urbaine	Séchée, broyée et tamisée à 150µm
15M40.1	Boue de station de lavage	Séchée, broyée et tamisée à 150µm
14M40.2	Mélange de boue de curage et de boue de station d'épuration urbaine	Séché, broyé et tamisé à 150µm
14M40.1	Boue industrielle	Séchée, broyée et tamisée à 150µm
13M40.2	Boue de station d'épuration urbaine	Séchée, broyée et tamisée à 150µm
13M40.1	Boue de station d'épuration urbaine	Séchée, broyée et tamisée à 150µm
12M40.2	Boue de station d'épuration urbaine	Séchée, broyée et tamisée à 150µm
12M40.1	Boue de station d'épuration urbaine	Séchée, broyée et tamisée à 150µm
11M40.2	Boue de curage	Séchée, broyée et tamisée à 80µm
11M40.1	Boue industrielle	Séchée, broyée et tamisée à 80µm
10M40.2	Boue industrielle	Séchée, broyée et tamisée à 80µm
10M40.1	Boue de station d'épuration urbaine	Séchée, broyée et tamisée à 80µm

Tableau 3 : Type de matrice utilisée pour le programme 40

Les résultats sont exprimés par rapport à la masse de matière sèche. Il est donné pour consigne aux laboratoires de déterminer la teneur en matière sèche du matériau à $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ conformément à la norme NF EN 12880 (2000) ou toute autre norme en vigueur lors de l'essai.

Les sédiments et les boues utilisés lors de nos essais sont naturellement contaminés (pas d'enrichissement artificiel en métaux par dopage). Les domaines de concentration étudiés sont décrits dans le tableau 4 ci-dessous :

Paramètre	Domaine de concentration	
	Sédiments (Programme 9)	Boues (Programme 40)
Al (g/kg de matière sèche)	14-54	7-55
Cr (mg/kg de matière sèche)	20-255	45-24000
Ni (mg/kg de matière sèche)	10-37	-
K (g/kg de matière sèche)	-	1,2-7,5

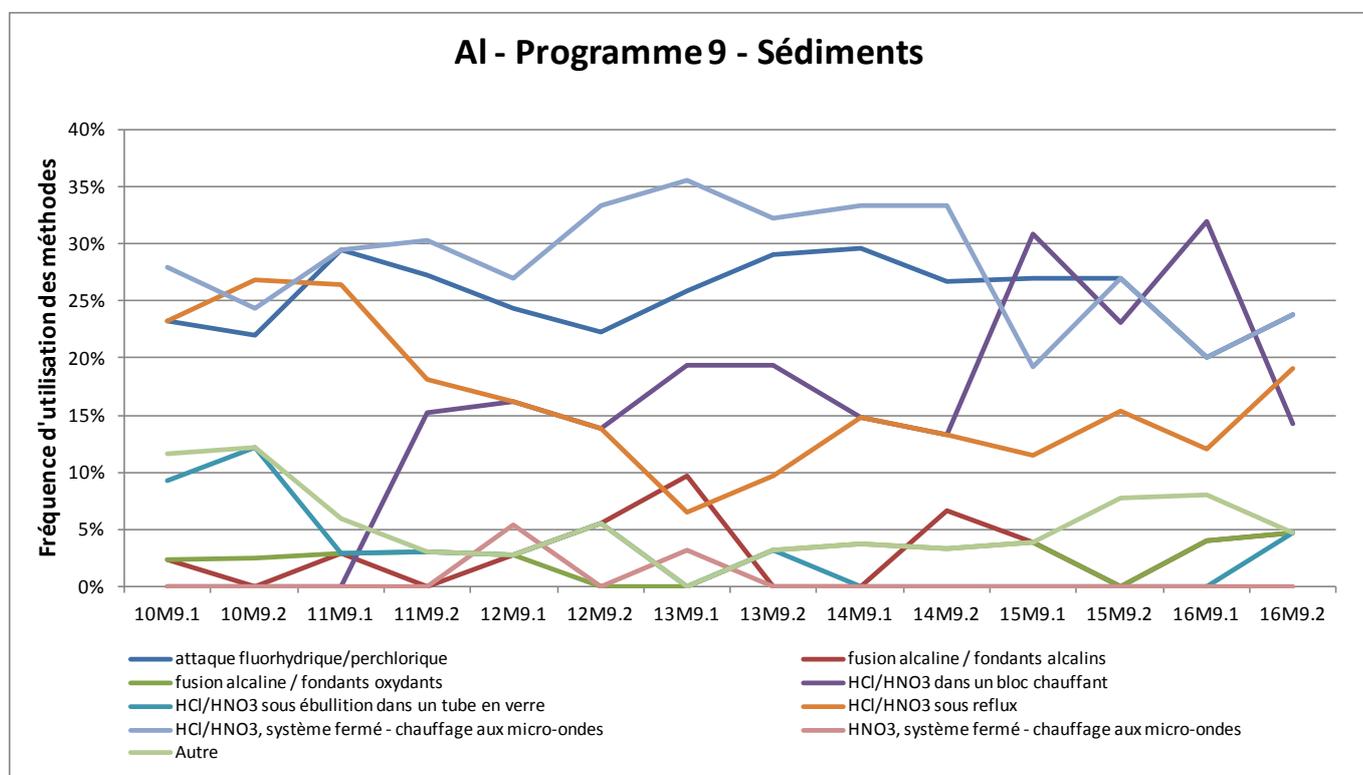
Tableau 4 : Domaines de concentration des métaux

2.2. METHODES DE MISE EN SOLUTION

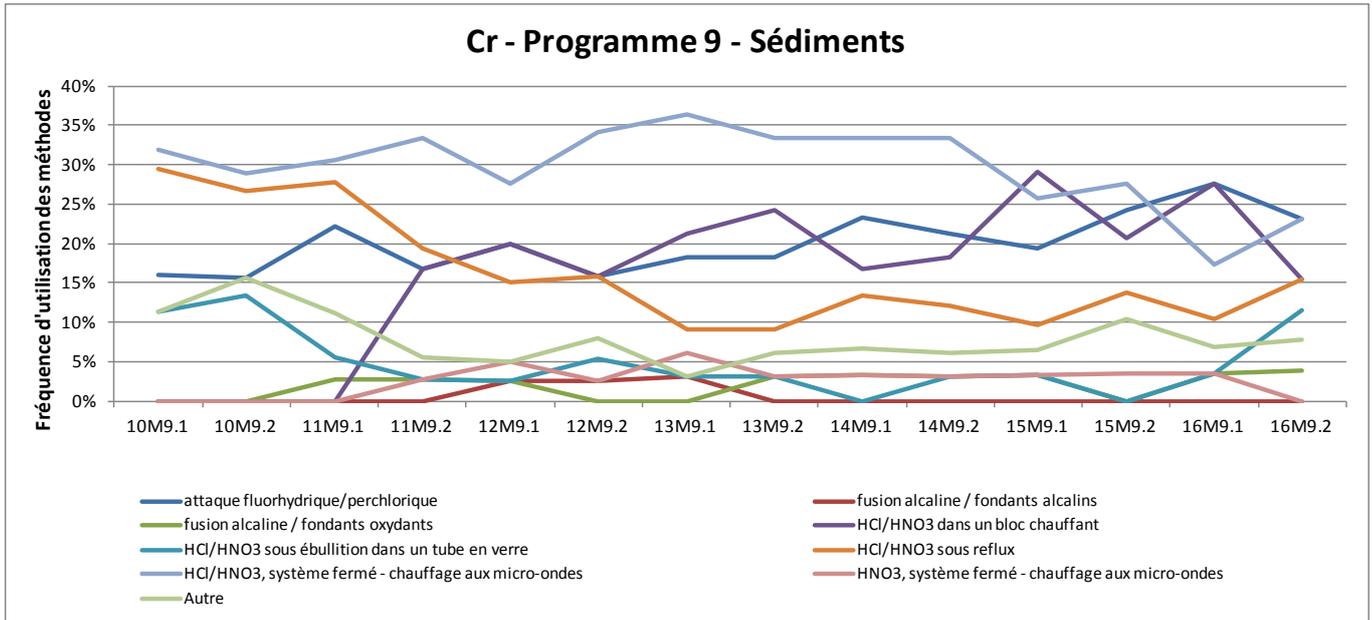
Pour chaque essai, les participants peuvent renseigner leur méthode de mise en solution. Ainsi, nous pouvons mettre en évidence d'éventuels écarts entre méthodes et si nécessaire effectuer un traitement séparé des données si plusieurs populations de résultats sont statistiquement mises en évidence. Ces informations permettent de savoir quelles sont les méthodes utilisées par les laboratoires et permettent de suivre l'évolution des pratiques au cours du temps.

Les graphiques suivants montrent la fréquence d'utilisation des différentes méthodes de mise en solution (graphiques 1, 2, 3, 4, 5 et 6) au cours des essais mis en œuvre depuis 2010. Ainsi il est possible de voir si des méthodes ont été mises de côté au profit d'autres méthodes.

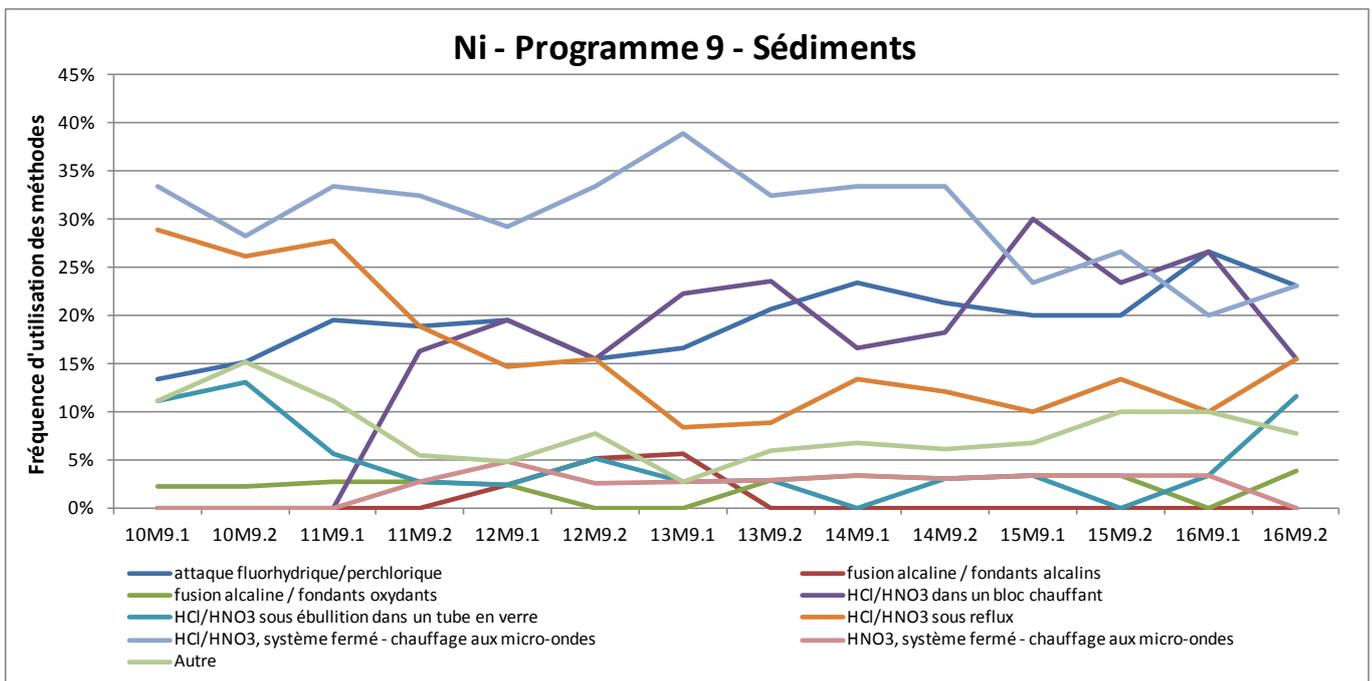
Sédiments – Programme 9



Graphique 1 : Méthodes de mise en solution de Al sur sédiments



Graphique 2 : Méthodes de mise en solution de Cr sur sédiments



Graphique 3 : Méthodes de mise en solution de Ni sur sédiments

Pour les sédiments (programme 9), il apparaît que les méthodes de mises en solution les plus utilisées sont :

- Attaque fluorhydrique/perchlorique (médiane 22%),
- HCl/HNO₃ dans un bloc chauffant (médiane 17%),
- HCl/HNO₃ sous reflux (médiane 15%),
- HCl/HNO₃ système fermé – chauffage aux micro-ondes (médiane 30%).

La méthode à l'eau régale par bloc chauffant, qui est apparue en 2011 dans nos essais, a remplacé en partie les méthodes à l'eau régale sous ébullition et sous reflux.

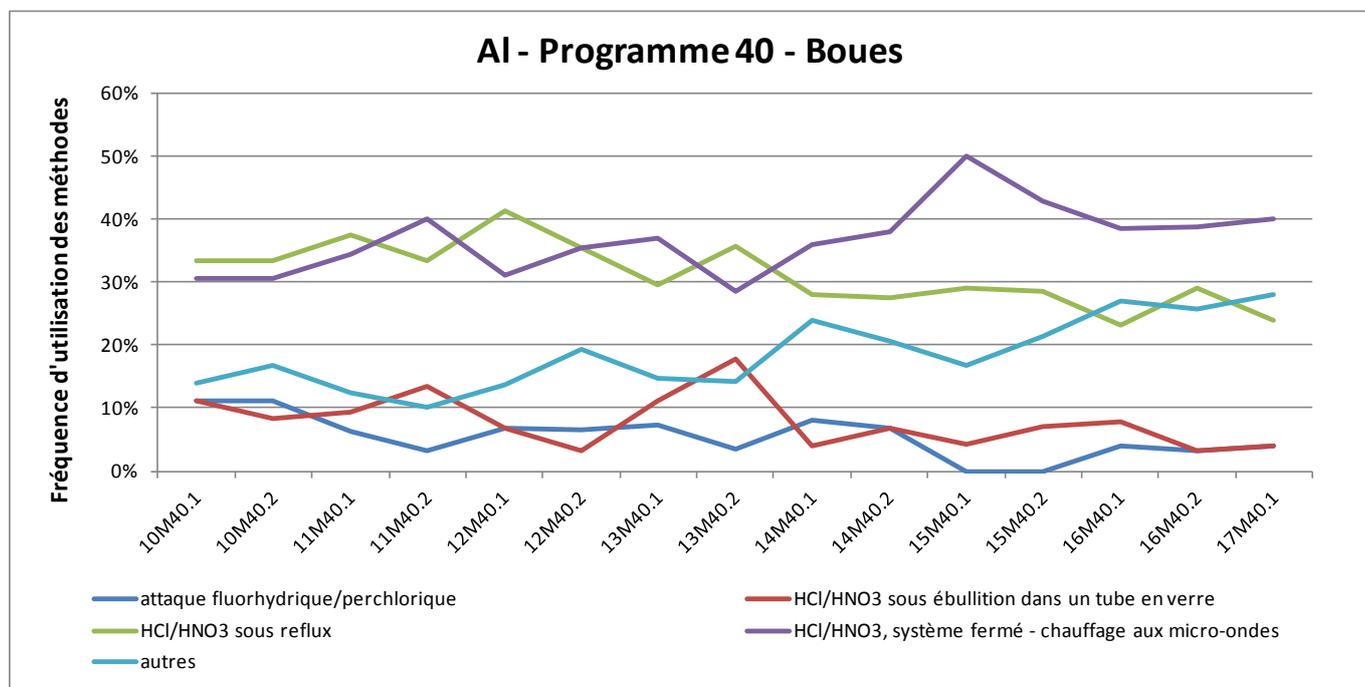
Afin de pouvoir regrouper certaines méthodes, les écarts entre méthodes ont été étudiés depuis 2010. Ainsi il ressort que les écarts entre méthodes sont scindés en 3 groupes principaux de méthodes. Dans ce document, nous avons étudié les méthodes regroupées telles qu'elles le sont dans nos essais, comme suit :

Méthode A : HCl/HNO₃ système fermé chauffage aux micro-ondes

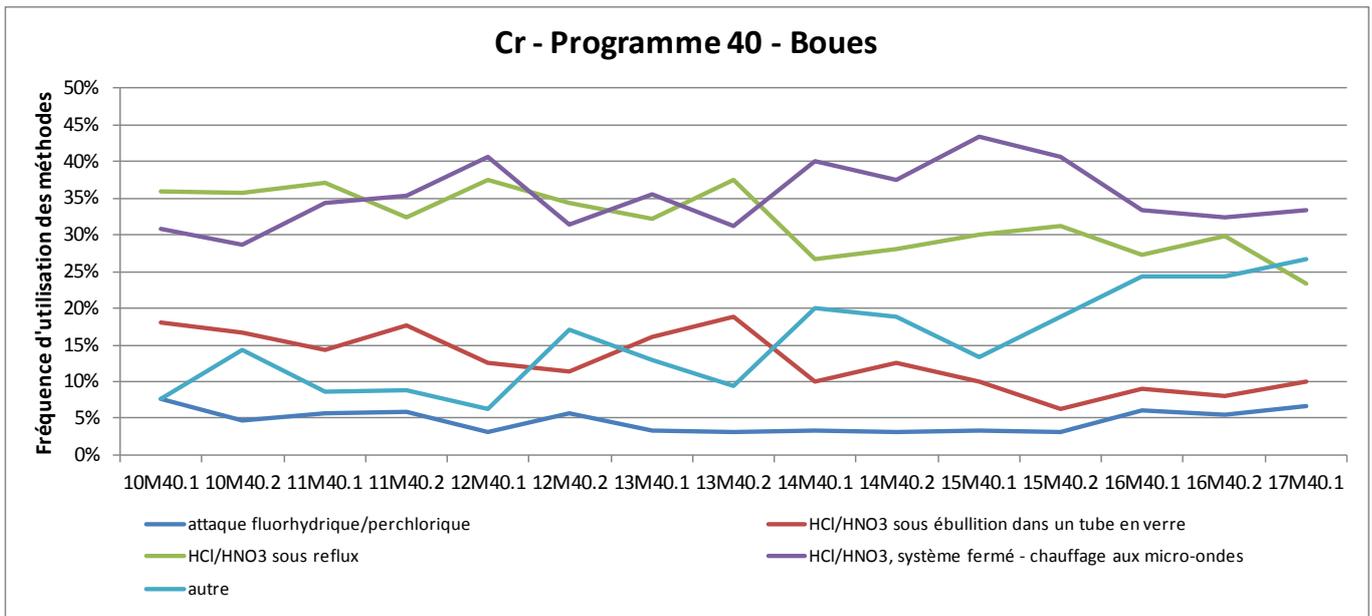
Méthode B : HCl/HNO₃ sous reflux, HCl/HNO₃ sous ébullition dans un tube en verre et HCl/HNO₃ bloc chauffant

Méthode C : Attaque fluorhydrique/perchlorique, Fusion alcaline/Fondant alcalin et Fusion alcaline/Fondant oxydant

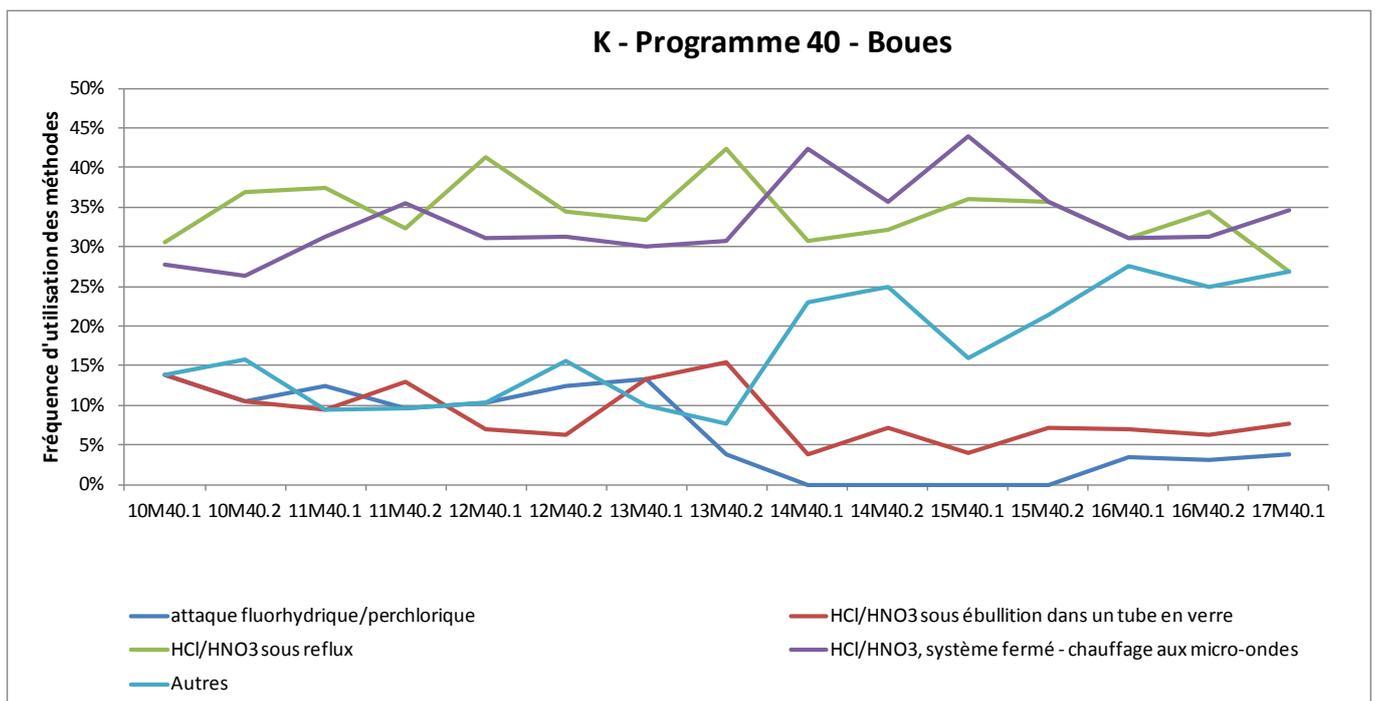
Boues – Programme 40



Graphique 4 : Méthodes de mise en solution de Al sur boues



Graphique 5 : Méthodes de mise en solution de Cr sur boues



Graphique 6 : Méthodes de mise en solution de K sur boues

Pour les boues (programme 40), les méthodes de mise en solution les plus utilisées sont :

- HCl/HNO₃ sous reflux (médiane 32%),
- HCl/HNO₃ système fermé – chauffage aux micro-ondes (médiane 35%).

A noter que de plus en plus de méthodes « autres » sont utilisées (médiane 16%), rassemblant par exemple les méthodes de mise en solution HCl/HNO₃ tube fermé bloc graphite, HCl/HNO₃ sur plaque chauffante, HCl/HNO₃ sous ébullition dans un tube en plastique... Ces méthodes « autres », bien que représentant environ 25% des

méthodes utilisées par exemple pour l'essai 17M40.1, ne représentent individuellement que peu de laboratoires par méthode (<8 laboratoires par essai).

En revanche, contrairement à ce que l'on observe sur sédiments, l'attaque fluorhydrique/perchlorique n'est quasiment pas utilisée sur boues (médiane à 6% contre 22% sur sédiments). De plus, cette méthode est de moins en moins utilisée comme observé par exemple pour l'analyse du potassium dans les boues : à partir de 2014, cette méthode n'est quasiment plus utilisée.

Pour les boues, afin de pouvoir regrouper certaines méthodes, les écarts entre méthodes observés pour les essais réalisés depuis 2010 ont été étudiés. Ainsi il ressort que les écarts entre méthodes sont scindés en 2 groupes principaux de méthodes. Dans ce document nous avons étudié les méthodes regroupées telles qu'elles le sont dans le cadre de nos essais, comme suit :

Méthode A : HCl/HNO₃ système fermé chauffage aux micro-ondes,

Méthode B : HCl/HNO₃ sous reflux et HCl/HNO₃ sous ébullition dans un tube en verre.

Le tableau 5 ci-dessous reprend les méthodes de mise en solution étudiées dans ce document.

	Sédiments (programme 9)	Boues (programme 40)
Méthode A	<ul style="list-style-type: none"> • HCl/HNO₃ système fermé chauffage aux micro-ondes 	<ul style="list-style-type: none"> • HCl/HNO₃ système fermé chauffage aux micro-ondes
Méthode B	<ul style="list-style-type: none"> • HCl/HNO₃ sous reflux • HCl/HNO₃ sous ébullition dans un tube en verre • HCl/HNO₃ dans un bloc chauffant 	<ul style="list-style-type: none"> • HCl/HNO₃ sous reflux • HCl/HNO₃ sous ébullition dans un tube en verre
Méthode C	<ul style="list-style-type: none"> • Attaque fluorhydrique/perchlorique • Fusion alcaline/fondants alcalins • Fusion alcaline/fondants oxydants 	-

Tableau 5 : Résumé des méthodes de mise en solution

Les méthodes A et B sont considérées identiques sur boues et sédiments même si sur boues pour la méthode A, la méthode HCl/HNO₃ dans un bloc chauffant n'est pas représentée.

2.3. NORMES ANALYTIQUES ET COMPARAISON DES METHODES

Le tableau suivant présente une liste non exhaustive des normes disponibles pour les méthodes de mise en solution les plus utilisées par les laboratoires sur sédiments et sur boues.

Méthode de mise en solution	Référence normative
HCl/HNO ₃ sous reflux	NF ISO 11466 NF EN 13346 NF EN 16174
HCl/HNO ₃ dans un bloc chauffant	NF ISO 11466
HCl/HNO ₃ sous ébullition dans un tube en verre	NF EN 13346
HCl/HNO ₃ système fermé chauffage au micro ondes	NF ISO 12914 NF EN 13346 NF EN 16174
Attaque fluorhydrique/perchlorique	NF X 31-147 NF ISO 14869-1
Fusion alcaline/Fondants alcalins Fusion alcaline/fondants oxydants	NF ISO 14869-2

Tableau 6 : Liste non exhaustive des normes en vigueur

Les normes NF X 31-147, NF ISO 14869-1 et NF ISO 14869-2 indiquent que l'attaque fluorhydrique/perchlorique et la fusion alcaline sont des mises en solution de type totales.

Dans la plupart des autres normes utilisant l'eau régale, il est indiqué que la digestion à l'eau régale n'aboutit pas nécessairement à une décomposition totale de l'échantillon. Ainsi les méthodes de mise en solution à l'eau régale, quelque soit le mode de chauffage utilisé, sont considérées comme partielles.

3. ECARTS ENTRE LES METHODES DE MISE EN SOLUTION

3.1. TRAITEMENT DES DONNEES

Les résultats des essais interlaboratoires ont été traités méthode par méthode avec les mêmes outils statistiques que ceux employés lors de nos essais d'aptitude. Les moyennes et écart-types ont été calculés avec des algorithmes de calcul robustes sur l'ensemble des résultats des participants (version modifiée des algorithmes A et S de la norme ISO 13528).

Ainsi, pour chaque paramètre et chaque essai, une moyenne par méthode (m) est obtenue. La moyenne des moyennes de chaque méthode (M) est aussi calculée pour chaque essai. Afin de s'affranchir des problèmes de variation de niveau de concentration d'un essai à l'autre ou d'unité d'un paramètre à l'autre, la moyenne relative (m/M) de chaque méthode est calculée. Un exemple est donné ci-dessous (tableau 7) :

Essai	Paramètre	Unité	Moyenne par méthode (m)	Moyenne de toutes les méthodes (M)	Moyenne relative m/M
16M9.1	Al Méthode A	g/kg de matière sèche	25,327	32,318	0,78
	Al Méthode B		16,783		0,52
	Al Méthode C		54,845		1,70
14M40.2	Cr Méthode A	mg/kg de matière sèche	17,555	15,803	1,11
	Cr Méthode B		14,050		0,89

Tableau 7 : exemple de calcul de moyenne relative

Méthode A: HCl/HNO₃ système fermé chauffage au micro onde ; Méthode B: HCl/HNO₃ sous reflux ou sous ébullition dans un tube en verre ou bloc chauffant (sédiment) ; Méthode C: Attaque fluorhydrique/perchlorique, fusion alcaline/fondant alcalin, fusion alcaline/fondant oxydant.

Les méthodes peuvent alors être comparées en s'affranchissant de tout problème d'échelle. Ainsi, dans l'exemple ci-dessus pour l'essai 16M9.1, les résultats de la méthode C sont en moyenne plus élevés que ceux des méthodes A et B car la moyenne relative de la méthode C est supérieure à 1.

3.2. EXPLOITATION STATISTIQUE

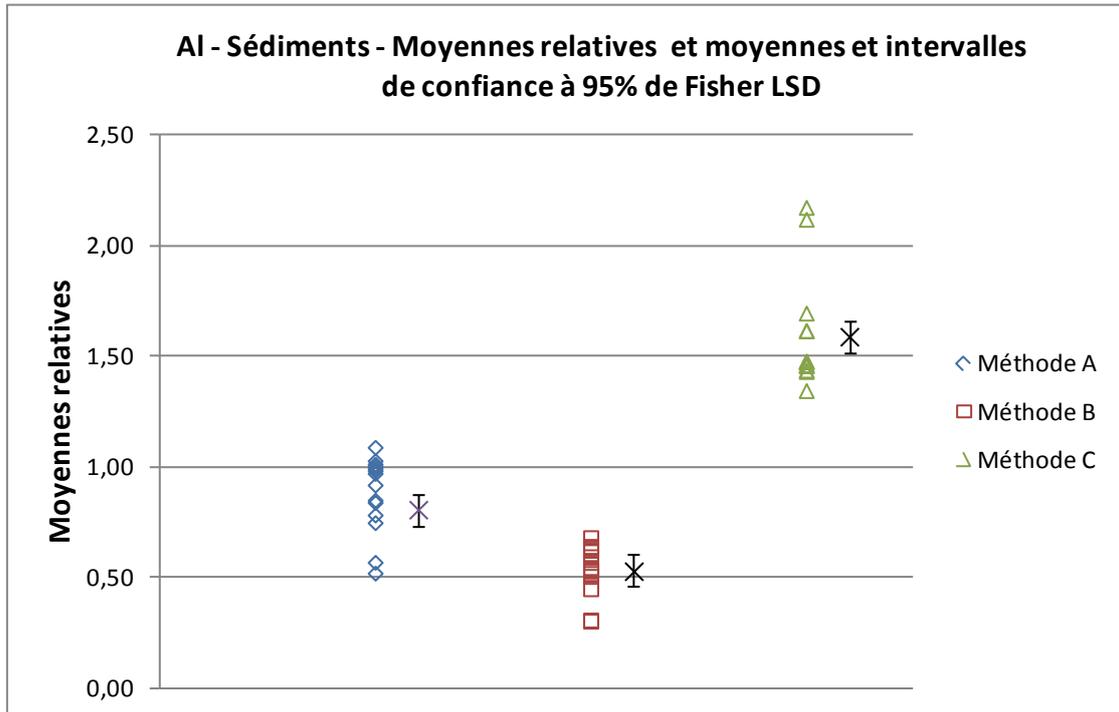
Les moyennes relatives calculées pour chaque paramètre retenu et pour chaque essai ont été traitées par une ANOVA. Ce traitement permet de tester la significativité des écarts entre moyennes relatives de chaque méthode. Les calculs ont été effectués avec le logiciel Statgraphics® en vérifiant au préalable l'homoscédasticité des variances (homogénéité des variances d'une méthode de minéralisation à l'autre) et la normalité des moyennes relatives de chaque méthode.

Dans un premier temps les sédiments (programme 9) seront étudiés puis les boues (programme 40) avant de comparer les observations dans une troisième partie.

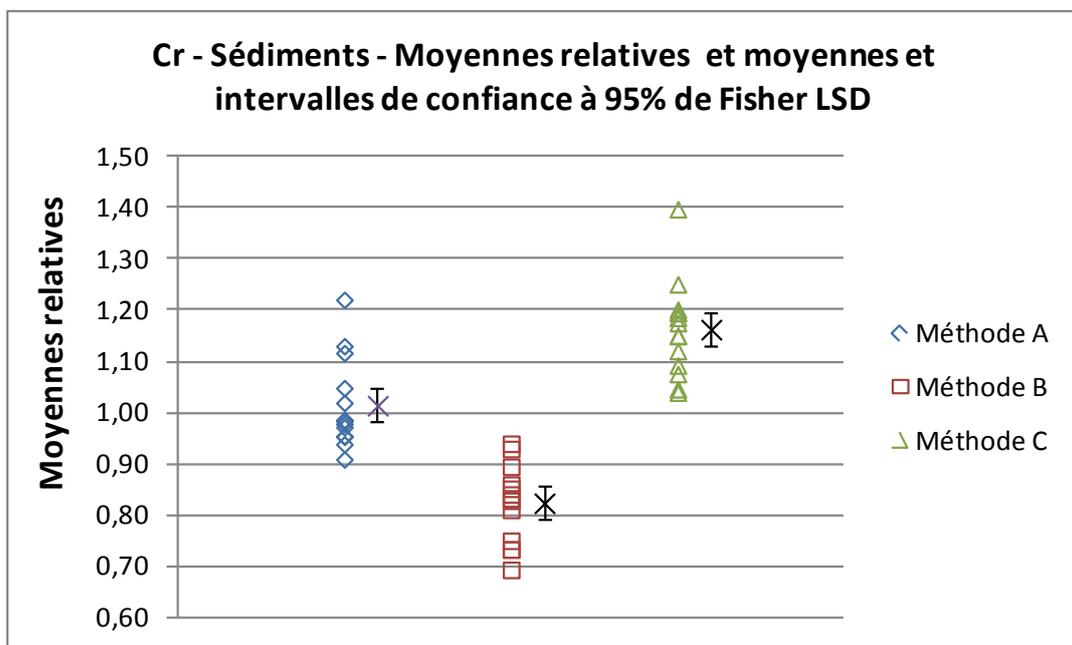
Sédiments - Programme 9

■ Moyennes relatives

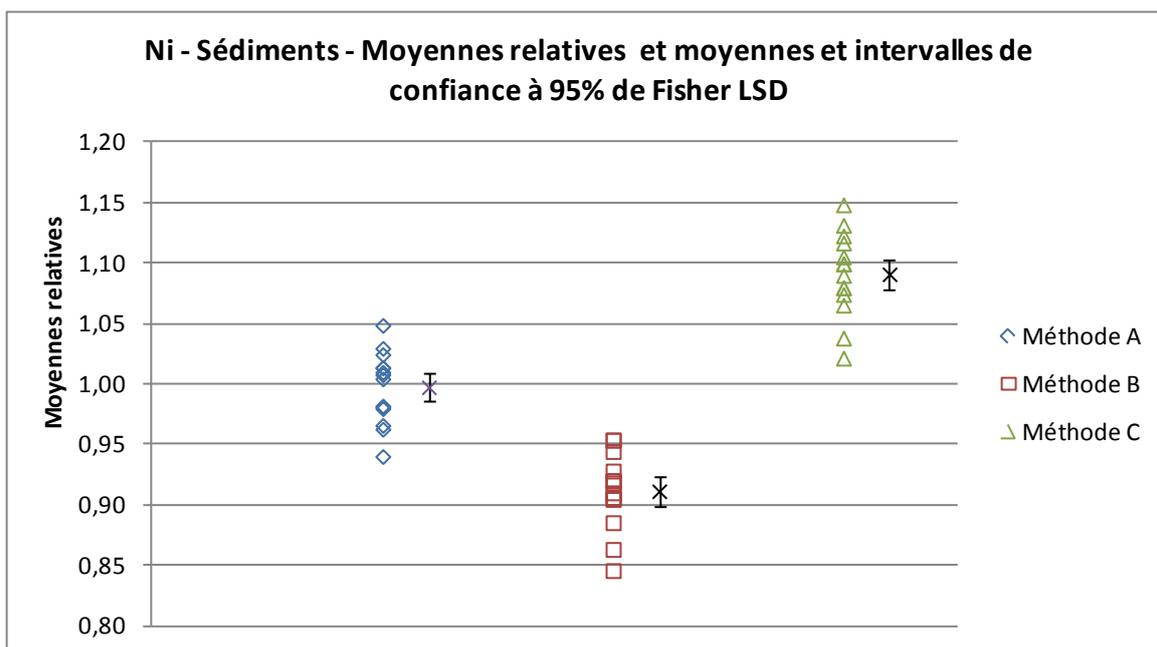
Les graphiques ci-dessous (graphiques 7, 8 et 9) présentent les moyennes relatives ainsi que les moyennes et les intervalles de confiance à 95% de Fisher LSD obtenues sur sédiments pour Al, Cr et Ni, ceci pour chaque méthode. Ils permettent de vérifier si les écarts sont significatifs au risque d'erreur de 5%. Un écart est significatif si les intervalles de confiance (barres verticales) ne se recourent pas.



Graphique 7 : Distribution des moyennes relatives et significativité des écarts de Al sur sédiments



Graphique 8 : Distribution des moyennes relatives et significativité des écarts du Cr sur sédiments



Graphique 9 : Distribution des moyennes relatives et significativité des écarts du Ni sur sédiments

Méthode A : HCl/HNO₃ système fermé chauffage au micro onde ; Méthode B : HCl/HNO₃ sous reflux ou sous ébullition dans un tube en verre ou bloc chauffant ; Méthode C : Attaque fluorhydrique/perchlorique, fusion alcaline/fondant alcalin, fusion alcaline/fondant oxydant.

Pour Al, Cr et Ni, les écarts entre les résultats obtenus avec les méthodes de mise en solution A, B ou C sont significatifs, les intervalles de confiance ne se recoupent pas

De plus, quel que soit le paramètre, les résultats les plus élevés sont retrouvés avec la méthode C (méthode de mise en solution dite « totale ») ; les extractions à l'eau régale (méthode A et B) donnent des résultats plus faibles. Néanmoins, la méthode A donne des résultats intermédiaires situés entre la méthode B et C.

Dans le tableau ci-dessous (tableau 8) sont présentés les écarts moyens des moyennes relatives entre chaque méthode pour chaque paramètre.

Paramètre	Ecart moyen observé entre les moyennes relatives		
	Méthodes A et B	Méthodes A et C	Méthodes B et C
Al	35%	71%	106%
Cr	19%	15%	34%
Ni	8,5%	9,3%	18%

Tableau 8 : Ecart moyen observé entre les moyennes relatives sur sédiments

Al présente les écarts moyens les plus importants entre méthodes, Ni les plus faibles.

Pour les trois métaux, les écarts entre les méthodes B et C sont les plus importants.

Les écarts maximum et minimum des moyennes relatives observées lors des essais entre chaque méthode pour chaque paramètre ont été étudiés (tableau 9).

Paramètre	Ecart observés entre les moyennes relatives					
	Méthode A et B		Méthode A et C		Méthode B et C	
	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum
Al	11%	64%	31%	165%	72%	187%
Cr	4,9%	49%	3,3%	49%	14%	70%
Ni	12%	20%	0,29%	19%	6,8%	26%

Tableau 9 : Ecart minimum et maximum observés entre les moyennes relatives sur sédiment

Ici encore les écarts maximum et minimum les plus grands sont obtenus pour Al. Pour les trois métaux également, les écarts minimum et maximum les plus importants sont entre les méthodes B et C.

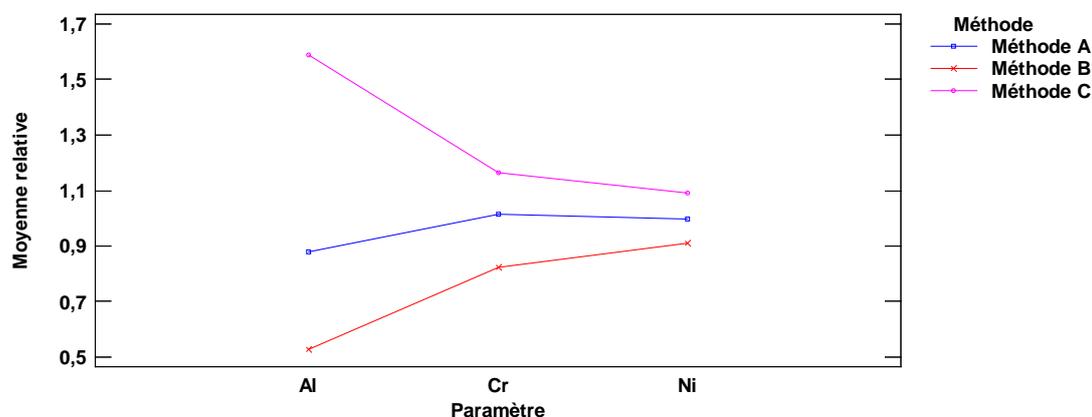
En analysant les moyennes relatives en fonction du paramètre et de la méthode à l'aide d'une analyse de variance (tableau 10), nous pouvons voir que ceux-ci varient de manière significative en fonction de la méthode (probabilité inférieure à 0,01). De plus, l'effet est également variable d'un paramètre à l'autre (probabilité de l'interaction des facteurs paramètres/méthodes inférieure à 0,01), c'est-à-dire que les écarts entre méthodes ne sont pas aussi importants d'un paramètre à l'autre.

Analyse de variance pour Moyenne relative

Source	Somme des carrés	Ddl	Carré moyen	F	Probabilité
EFFETS PRINCIPAUX					
A:Paramètre	0	2	0	0,00	1,0000
B:Méthode	5,90372	2	2,95186	202,49	0,0000
INTERACTIONS					
AB	3,3115	4	0,827874	56,79	0,0000
RESIDU	1,7056	117	0,0145778		
TOTAL (CORRIGE)	10,9208	125			

Tableau 10 : Analyse de variance pour les sédiments

Graphiques des interactions



Graphique 10 : Graphiques des interactions sur sédiments

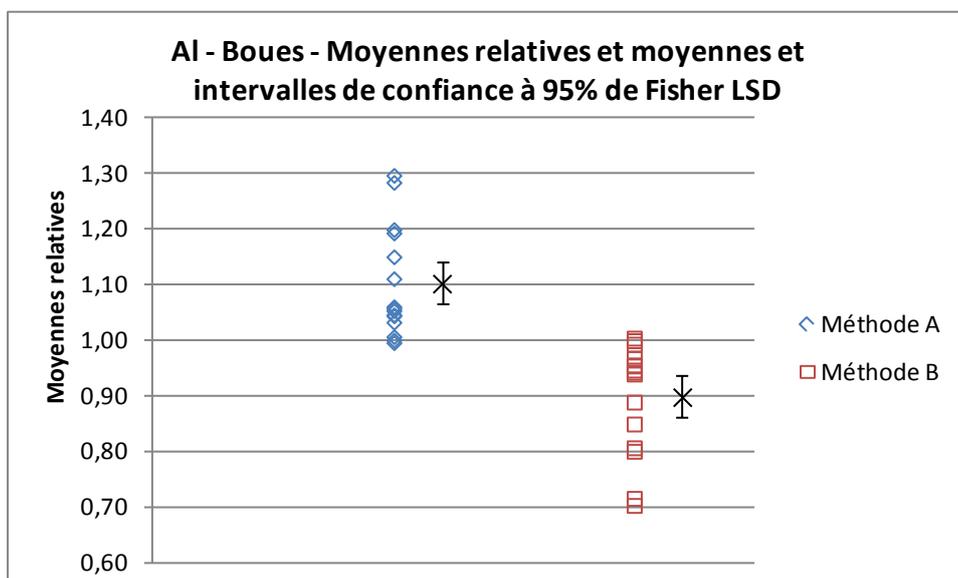
Le graphique ci-dessus (graphique 10) confirme les observations précédentes : Al est le paramètre avec les écarts entre méthodes les plus importants. Cr présente également des écarts plus importants que Ni. De plus, La

méthode C donne toujours les résultats les plus élevés, suivie de la méthode A et la méthode B quelque soit le paramètre.

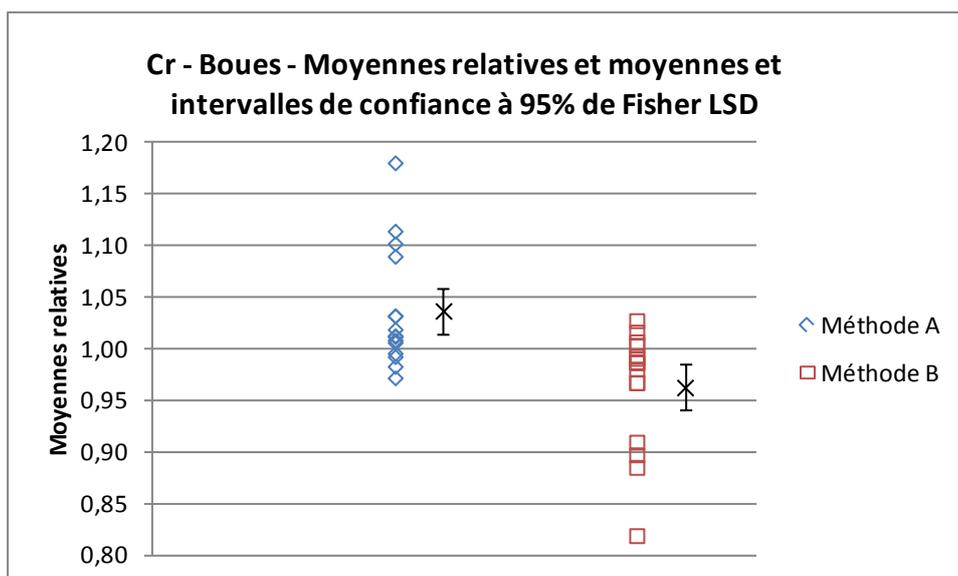
Boues - Programme 40

■ **Moyennes relatives**

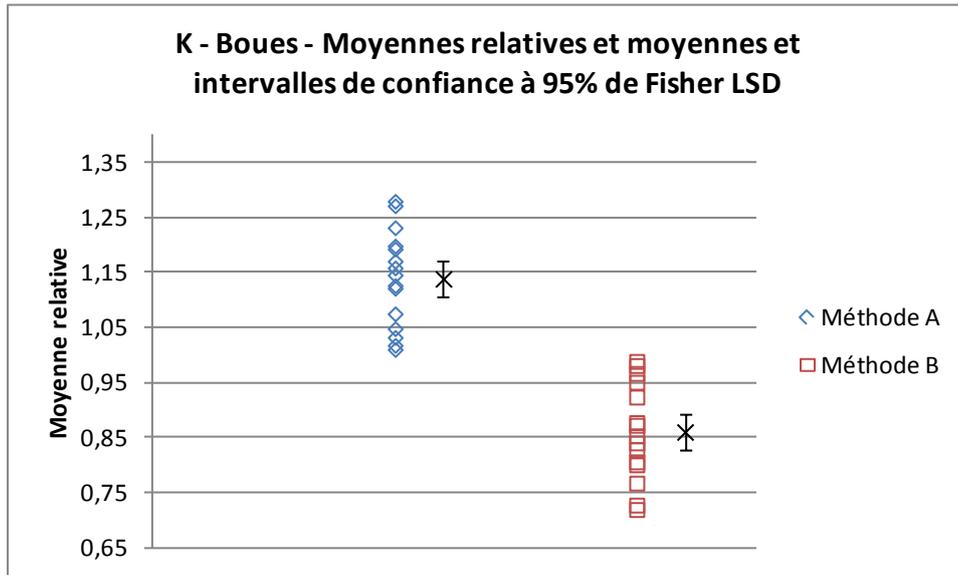
Les graphiques ci-dessous (graphiques 11, 12 et 13) présentent les moyennes relatives ainsi que les moyennes et les intervalles de confiance à 95% de Fisher LSD obtenues sur sédiments pour Al, Cr et K, ceci pour chaque méthode. Ils permettent de vérifier si les écarts sont significatifs au risque d'erreur de 5%. Un écart est significatif si les intervalles de confiance (barres verticales) ne se recoupent pas.



Graphique 11 : Distribution des moyennes relatives et significativité des écarts de Al sur boues



Graphique 12 : Distribution des moyennes relatives et significativité des écarts de Cr sur boues



Graphique 13 : Distribution des moyennes relatives et significativité des écarts de K sur boues

Méthode A : HCl/HNO₃ système fermé chauffage au micro onde ; Méthode B : HCl/HNO₃ sous reflux ou sous ébullition dans un tube en verre

Pour Al, Cr et K, les écarts entre les résultats obtenus avec les méthodes de mise en solution A et B sont significatifs, les intervalles de confiance ne se recoupent pas.

De plus, comme pour les sédiments, avec une extraction à l'eau régale, le type de chauffage micro-ondes (méthode A) donne des résultats plus élevés que les autres types de chauffage.

Dans le tableau ci-dessous (tableau 11) sont présentés les écarts moyens des moyennes relatives entre chaque méthode pour chaque paramètre.

Paramètre	Ecarts moyens observés entre les moyennes relatives des méthodes A et B
Al	20%
Cr	7,4%
K	28%

Tableau 11 : Ecarts moyens observés entre les moyennes relatives sur boues

K présente les écarts moyens les plus importants entre méthodes, Cr les plus faibles.

Le tableau 12 ci-dessous présente les écarts maximum et minimum des moyennes relatives observés lors des essais entre chaque méthode pour chaque paramètre.

Ecart observé entre les moyennes relatives des méthodes A et B		
Paramètre	Minimum	Maximum
Al	0,11%	59%
Cr	0,79%	36%
K	2,2%	56%

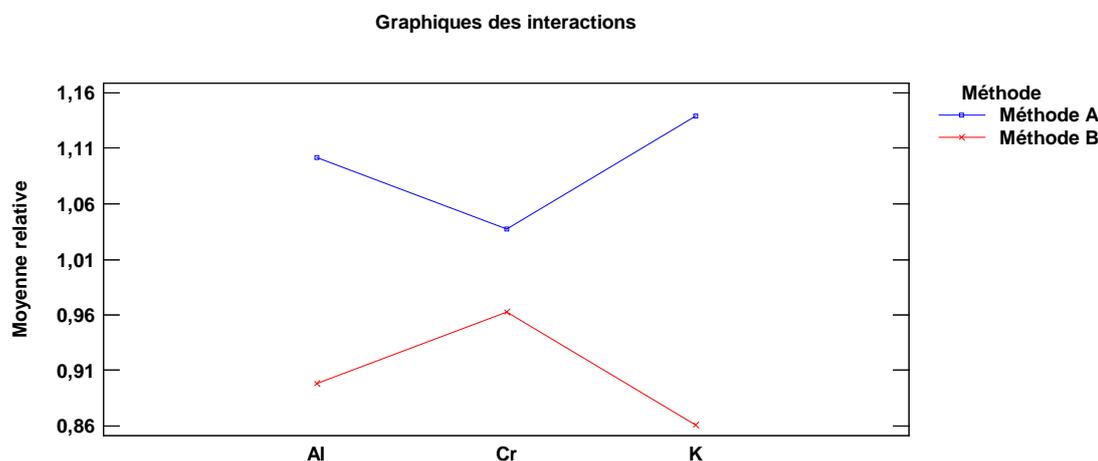
Tableau 12 : Ecart minimum et maximum observés entre les moyennes relatives sur boues

K et Al présentent des écarts maximum similaires et plus élevés que Cr. Les plus grands sont obtenus pour Al.

En analysant les moyennes relatives en fonction du paramètre et de la méthode à l'aide d'une analyse de variance (tableau 13), nous pouvons voir que ceux-ci varient de manière significative en fonction de la méthode (probabilité inférieure à 0,01). De plus, l'effet est également variable d'un paramètre à l'autre (probabilité des interactions des facteurs paramètres/méthodes inférieure à 0,01).

Analyse de variance pour Moyenne relative					
Source	Somme des carrés	Ddl	Carré moyen	F	Probabilité
EFFETS PRINCIPAUX					
A:Paramètre	0	2	0	0,00	1,0000
B:Méthode	0,774991	1	0,774991	109,90	0,0000
INTERACTIONS					
AB	0,160132	2	0,080066	11,35	0,0000
RESIDU	0,592343	84	0,0070517		
TOTAL (CORRIGE)	1,52747	89			

Tableau 13 : Analyse de variance pour les boues



Graphique 14 : Graphiques des interactions pour les boues

Le graphique ci-dessus (graphique 14) confirme les observations précédentes. Pour Al et K les écarts entre méthodes sont similaires et plus importants que ceux observés pour Cr.

Comparaison Boues – Sédiments

Pour comparer les résultats sur sédiments et boues, Al et Cr ont été étudiés car ce sont les deux paramètres communs aux deux matrices. Les méthodes communes A et B ont également été prises en compte. Pour cela les moyennes relatives des méthodes A et B pour les sédiments ont été recalculées en ne prenant pas en compte la méthode C. En effet, la mise en solution dite « totale » n'est pas ou très peu utilisée par les laboratoires pour les boues alors qu'elle est utilisée pour les sédiments.

Ainsi par exemple, dans le tableau 14 ci-dessous pour l'essai 16M9.1, pour la première partie de cette étude les moyennes relatives avec les trois méthodes A, B et C avaient été calculées. La méthode A avait alors une moyenne relative de 0,78, la méthode B de 0,52 et la méthode C 1,70. Sans prendre en compte la méthode C, la moyenne relative de la méthode A est 1,20 et la moyenne relative de la méthode B est 0,79.

Essai	Paramètre	Unité	Moyenne par méthode (m)	Moyenne de toutes les méthodes (M)	Moyenne relative m/M
Prise en compte de la méthode C					
16M9.1	Al Méthode A	g/kg de matière sèche	25,327	32,318	0,78
	Al Méthode B		16,783		0,52
	Al Méthode C		54,845		1,70
Sans prise en compte de la méthode C					
16M9.1	Al Méthode A	g/kg de matière sèche	25,327	21,055	1,20
	Al Méthode B		16,783		0,79

Tableau 14 : Exemple de calcul de moyenne relative sans la méthode C

En analysant les moyennes relatives en fonction du paramètre, de la méthode et de la matrice à l'aide d'une analyse de variance (tableau 15), nous pouvons voir que ceux-ci varient de manière significative en fonction de la méthode (probabilité inférieure à 0,01). De plus, l'effet est également variable d'un paramètre à l'autre (probabilité de l'interaction des facteurs paramètres/méthodes inférieure à 0,01) et d'une matrice à l'autre (probabilité de l'interaction des facteurs matrices/méthodes inférieure à 0,01).

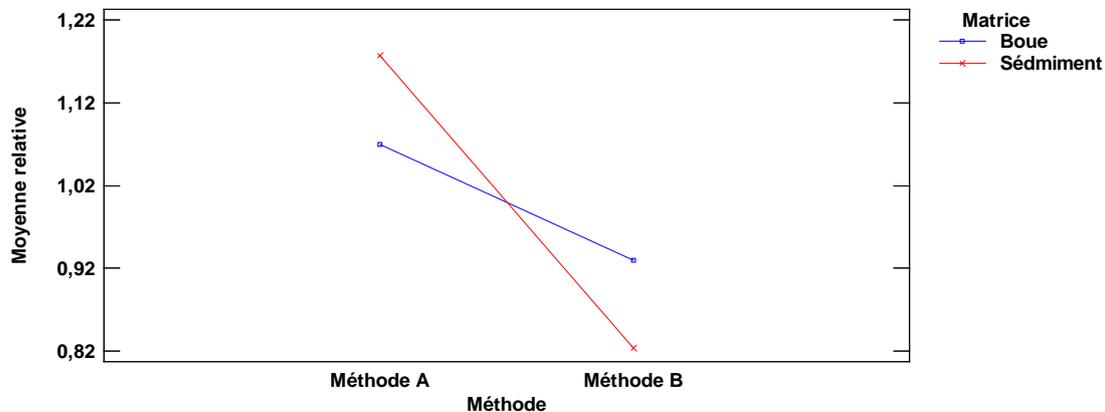
Analyse de variance pour Moyenne relative

Source	Somme des carrés	Ddl	Carré moyen	F	Probabilité
EFFETS PRINCIPAUX					
A:Paramètre	0	1	0	0,00	1,0000
B:Méthode	1,74983	1	1,74983	255,93	0,0000
C:Matrice	0	1	0	0,00	1,0000
INTERACTIONS					
AB	0,312344	1	0,312344	45,68	0,0000
AC	0	1	0	0,00	1,0000
BC	0,329107	1	0,329107	48,14	0,0000
RESIDU	0,745236	109	0,00683703		
TOTAL (CORRIGE)	3,08659	115			

Tableau 15 : Analyse de variance Sédiments – Boues

L'étendue des écarts entre les méthodes de mise en solution est plus importante sur sédiments que sur boues. De plus, les méthodes A et B suivent les mêmes tendances sur boues et sédiments : la méthode A donne des résultats plus importants que la méthode B, que ce soit sur boues ou sur sédiments et tous paramètres confondus (graphique 15).

Graphiques des interactions



Graphique 15 : Graphiques des interactions pour sédiments - Boues

4. INTERPRETATION DES ECARTS

Sur sédiments ou sur boues, la méthode donnant les résultats les plus faibles est la méthode de mise en solution « partielle » (méthode B). La méthode de mise en solution à l'eau régale dans un système fermé avec un chauffage aux micro-ondes (méthode A) donne des résultats intermédiaires entre les méthodes dites « partielles » (méthode B) et les méthodes de mises en solution dites « totales » (méthode C).

Les méthodes de mise en solution de type « partielle » ne permettent pas de doser la totalité des métaux. En revanche, les micro-ondes permettent à l'échantillon d'être irradié instantanément et entièrement d'où l'obtention d'une vitesse de chauffage beaucoup plus rapide que celle obtenue avec les techniques de chauffage habituelles. Ces augmentations de températures sont encore plus importantes grâce à l'utilisation de réacteur fermés qui permettent aussi une élévation de la pression pendant la minéralisation.^[1] Ainsi, pour les mises en solution à l'eau régale, le chauffage par micro-ondes dans un système fermé permet d'accéder à une part plus importante de métal que les autres méthodes de chauffage moins énergétiques.

Cette partie s'intéressera à plusieurs facteurs qui peuvent avoir une influence sur les écarts entre les méthodes de minéralisation observés : la méthode d'analyse, le niveau de concentration du métal dans la matrice, la teneur en COT (carbone organique total) et le type de sédiments ou de boues mis en œuvre.

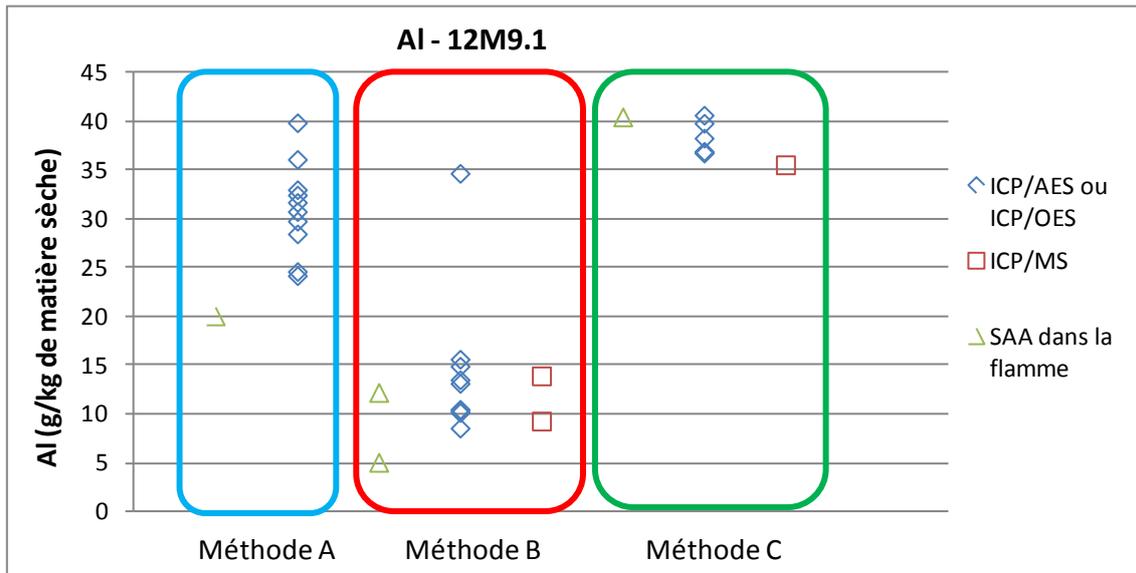
4.1. INFLUENCE DE LA METHODE D'ANALYSE

Nous avons vérifié que les écarts entre méthodes de mise en solution ne sont pas dus à des écarts entre techniques d'analyse. Pour cela, les résultats des participants ont été examinés en fonction des méthodes de mise en solution et d'analyse mises en œuvre pour vérifier que les méthodes d'analyse et de minéralisation ne sont pas corrélées ; si c'était le cas, il serait impossible de dire si les écarts observés sont dus à la technique d'analyse ou de minéralisation.

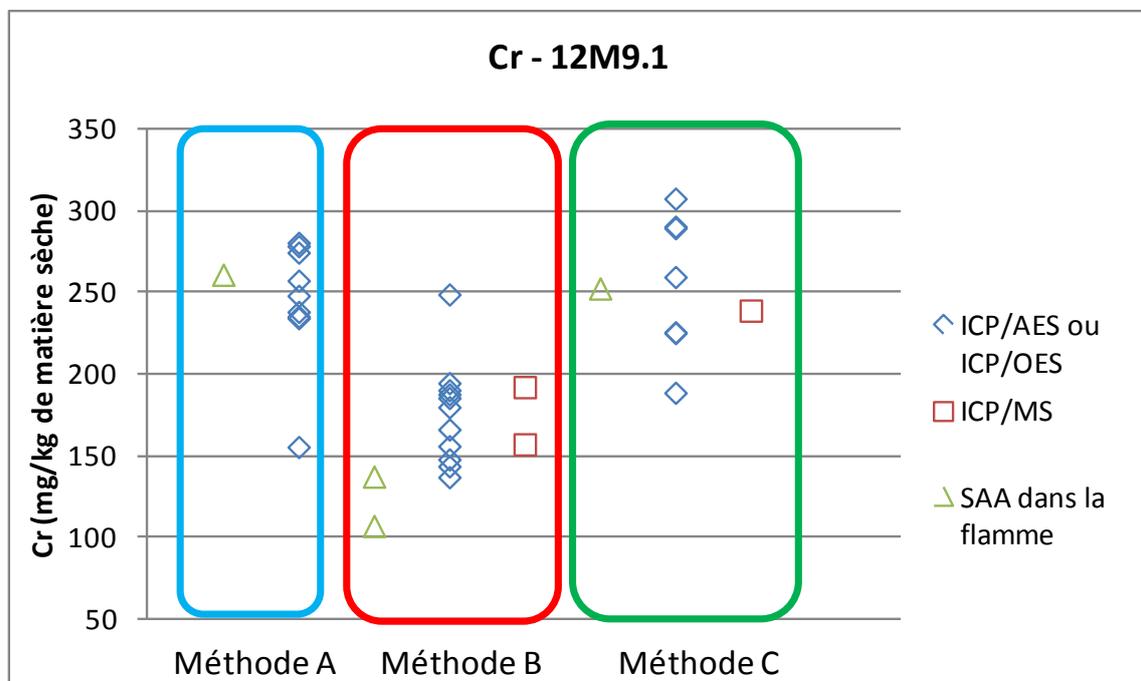
Les méthodes d'analyse les plus souvent utilisées sur boues et sédiments sont l'ICP-optique, l'ICP-MS et la spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme (SAA dans la flamme).

Sédiments – Programme 9

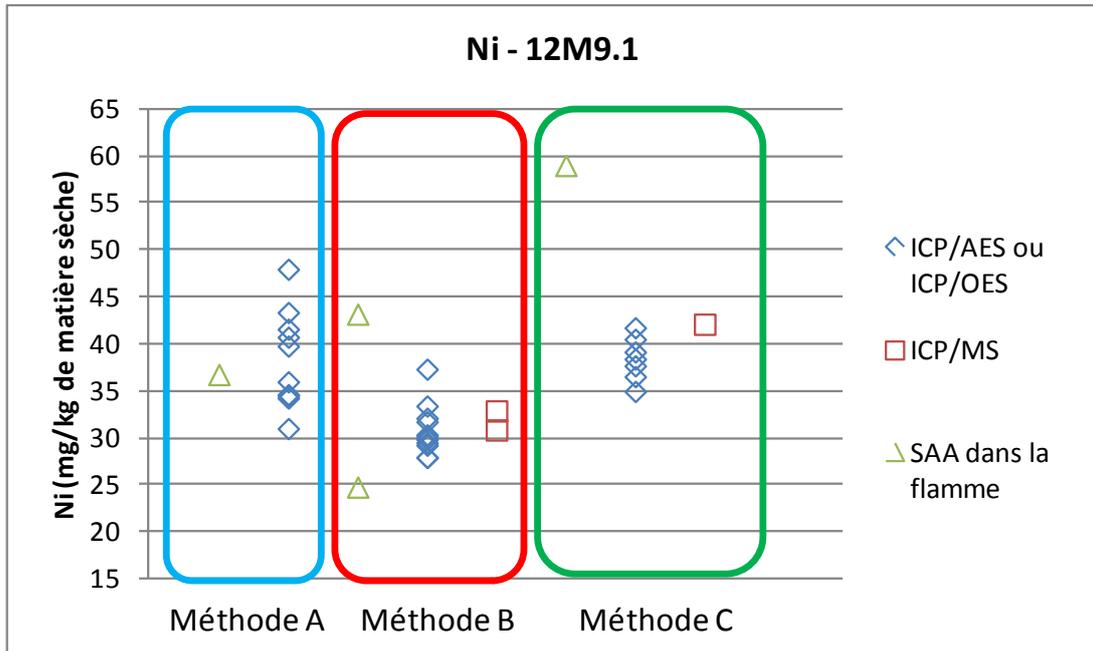
Pour les sédiments, un essai représentatif des techniques d'analyse utilisées (l'essai 12M9.1) a été étudié, c'est un essai où une majorité de méthodes de mise en solution, et de techniques d'analyse sont représentées. Les graphiques ci-dessous (graphiques 16, 17 et 18) représentent les résultats des participants en fonction des méthodes de minéralisation utilisées pour les trois techniques d'analyse.



Graphique 16 : influence de la technique d'analyse pour Al sur sédiments



Graphique 17 : influence de la technique d'analyse pour Cr sur sédiments

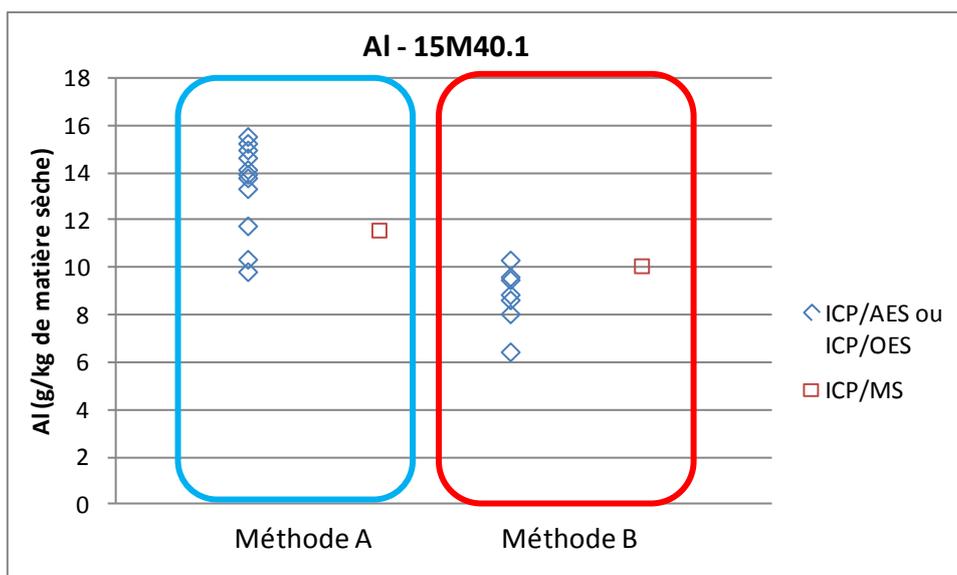


Graphique 18 : influence de la technique d'analyse pour Ni sur sédiments

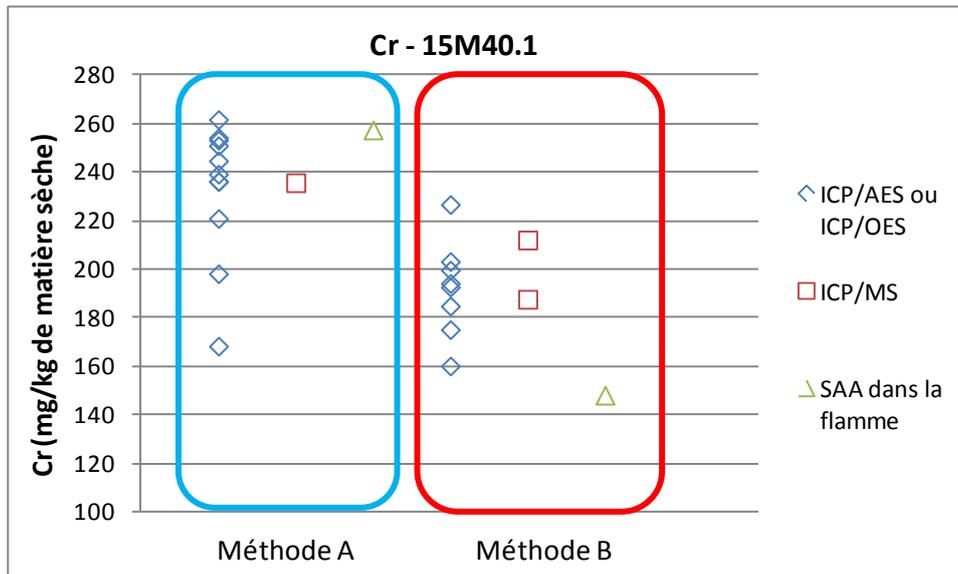
La majorité des laboratoires utilisent l'ICP/AES ou OES et ils utilisent indifféremment les 3 méthodes de mise en solution. Il n'y a donc pas de corrélation entre la technique d'analyse et la méthode de minéralisation, les écarts observés ne sont pas dus à la technique d'analyse.

Boues – Programme 40

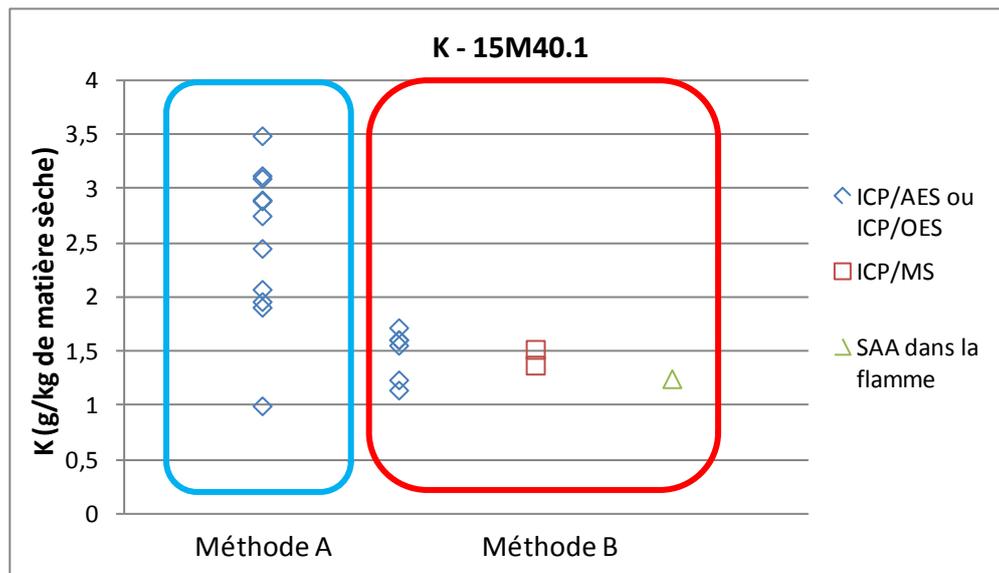
Pour les boues (programme 40), l'essai 15M40.1 a été étudié. C'est un essai où une majorité de méthodes de mise en solution et de techniques d'analyse sont représentées.



Graphique 19 : influence de la technique d'analyse pour Al sur boues



Graphique 20 : influence de la technique d'analyse pour Cr sur boues



Graphique 21 : influence de la technique d'analyse pour K sur boues

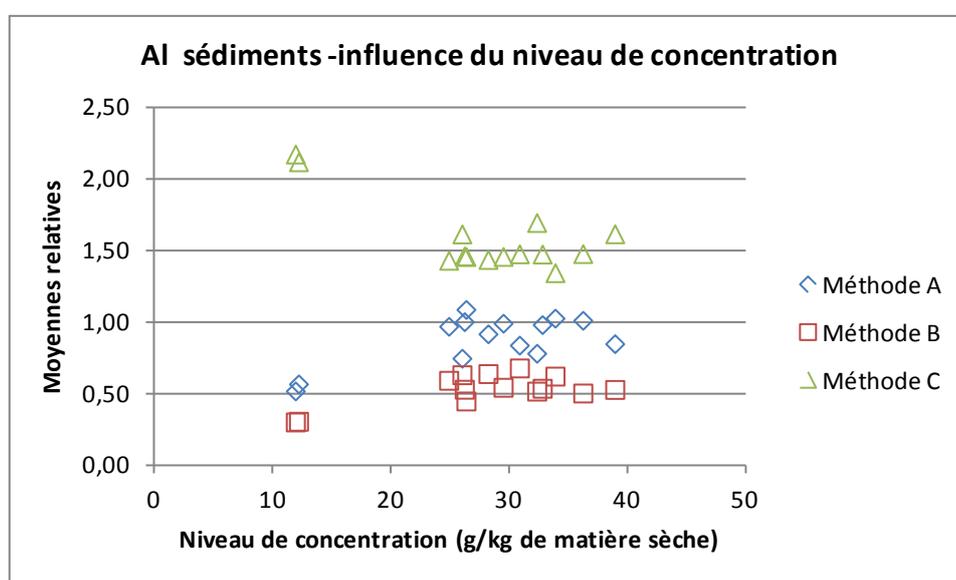
Comme précédemment, peu de laboratoires utilisent l'ICP/MS et le SAA dans la flamme (graphiques 19, 20 et 21) et il n'y a pas de corrélation entre les techniques d'analyses et les méthodes de mise en solution. En effet, la méthode majoritaire, l'ICP/AES ou OES, est utilisée avec les deux méthodes de mise en solution. Sur les boues, les écarts observés ne sont également pas dus aux techniques d'analyse employées.

4.2. INFLUENCE DU NIVEAU DE CONCENTRATION

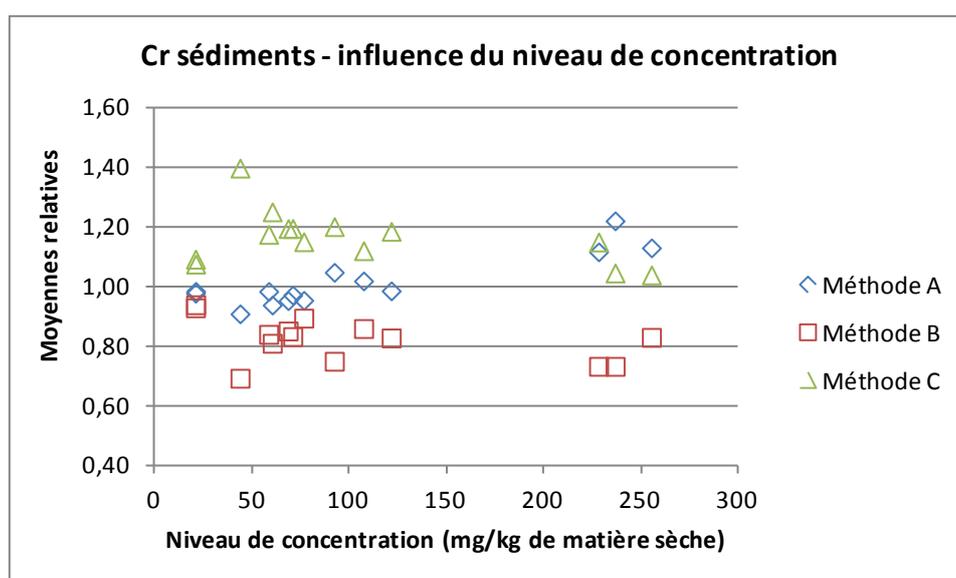
Les écarts entre les moyennes des méthodes sont comparés au niveau de concentration des métaux dans la matrice pour voir si le niveau de concentration a un effet sur l'importance des écarts observés. Rappelons que les métaux sont « naturellement » présents dans la matrice (pas de dopage artificiel réalisé lors de la préparation des essais).

Sédiments - Programme 9

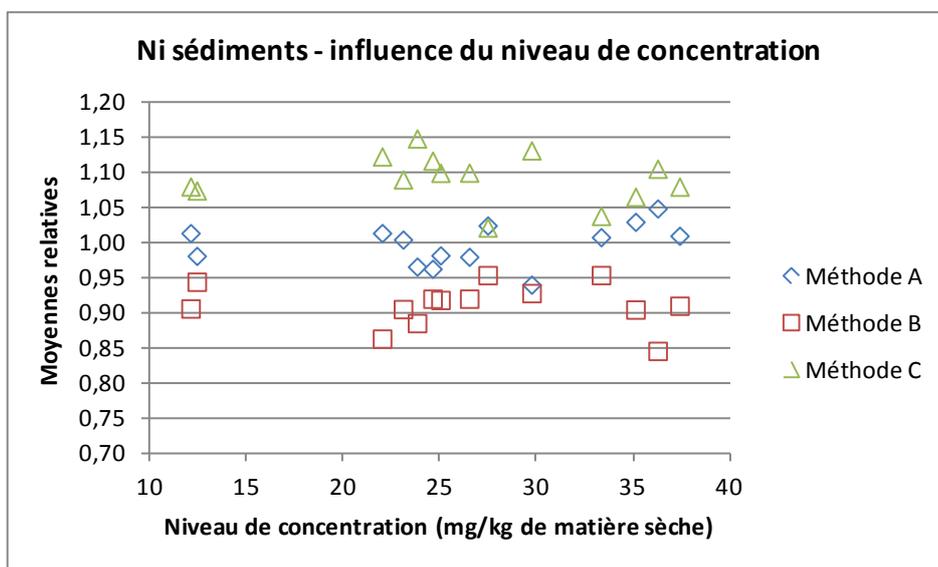
Les graphiques ci-dessous (graphiques 22, 23 et 24) représentent les écarts entre méthodes de mise en solution en fonction du niveau de concentration.



Graphique 22 : Influence du niveau de concentration pour Al sur sédiments



Graphique 23 : Influence du niveau de concentration pour Cr sur sédiments



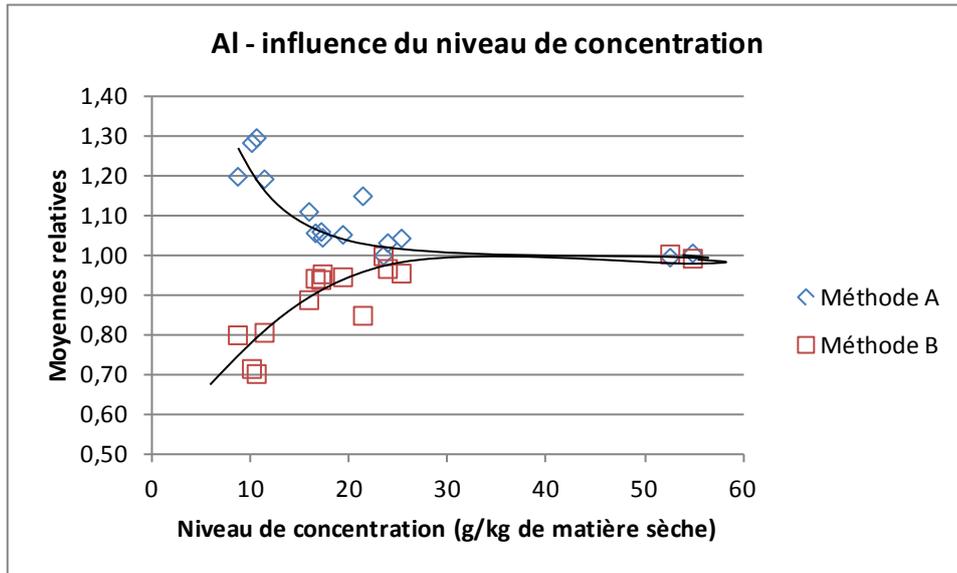
Graphique 24 : Influence du niveau de concentration pour Ni sur sédiments

Pour Al, les écarts sont quasiment constants pour un niveau de concentration supérieur à 20g/kg de matière sèche. Pour deux essais avec un niveau de concentration <20g/kg de matière sèche, les écarts sont plus importants.

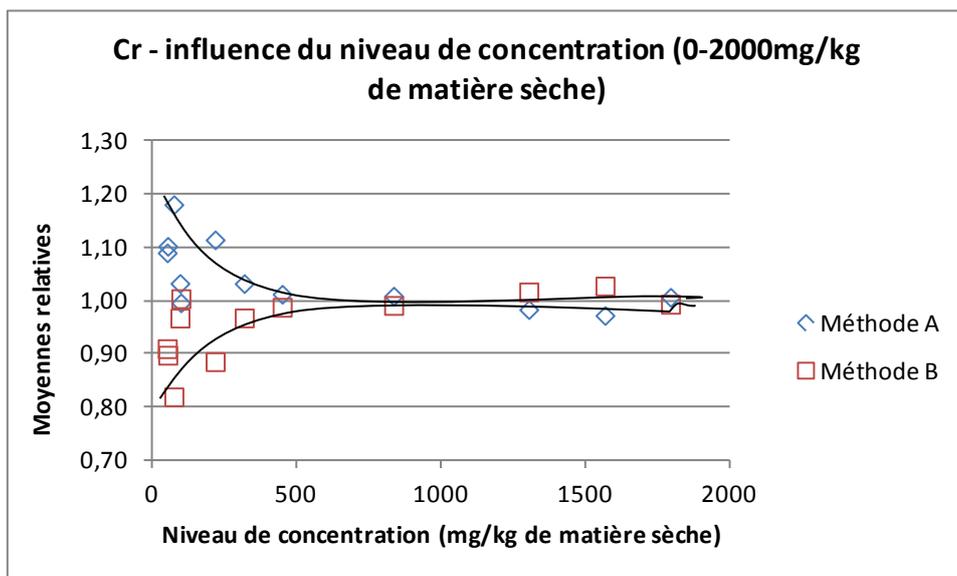
Pour Cr et Ni, le niveau de concentration ne semble pas avoir d'effet sur les écarts entre méthodes, sur le domaine de concentration étudié.

Boues - Programme 40

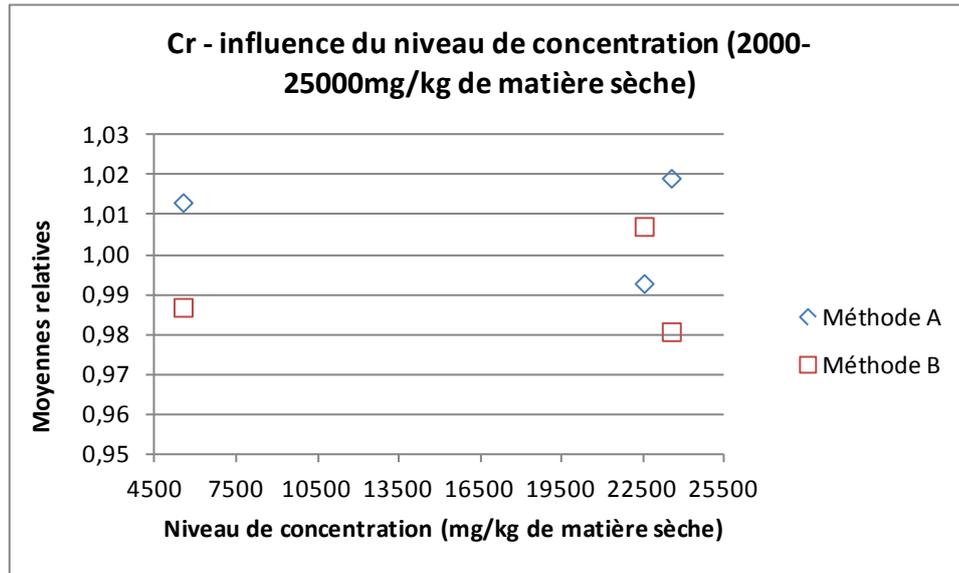
Les graphiques ci-dessous (graphiques 25, 26, 27 et 28) montrent l'influence du niveau de concentration sur les écarts obtenus pour les boues.



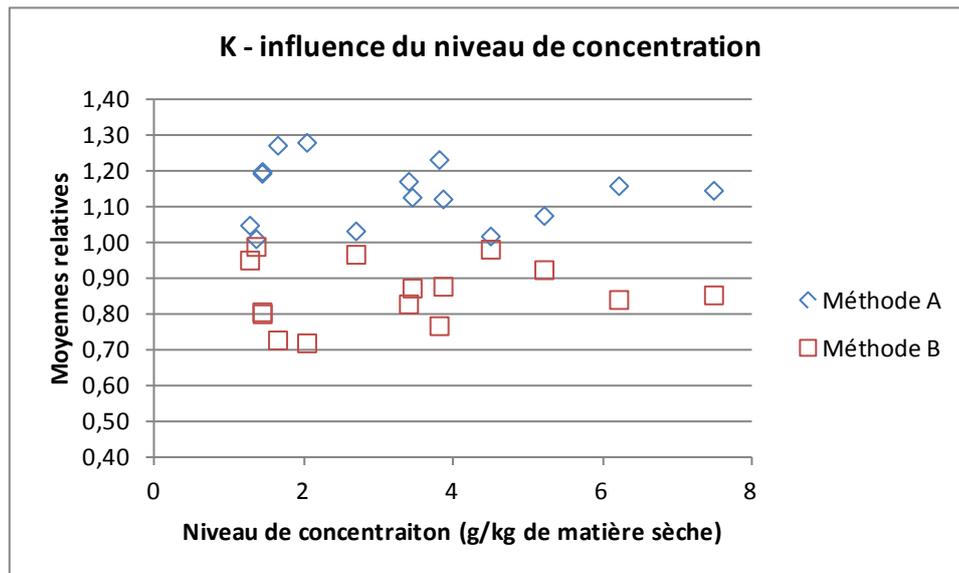
Graphique 25 : Influence du niveau de concentration pour Al sur boues



Graphique 26 : Influence du niveau de concentration pour Cr sur boues (0-2000mg/kg de matière sèche)



Graphique 27 : Influence du niveau de concentration pour Cr sur boues (2000-25000mg/kg de matière sèche)



Graphique 28 : Influence du niveau de concentration pour K sur boues

Pour Al, une tendance se dessine : les écarts entre méthodes sont plus importants pour les niveaux de concentration les plus faibles. Les écarts tendent vers 0 (les moyennes relatives vers 1) lorsque la teneur est supérieure à d'environ 30g/kg de matière sèche.

Pour Cr, les écarts entre méthodes sont également plus importants pour les niveaux de concentration les plus faibles. Les écarts tendent vers 0 (les moyennes relatives vers 1) à partir d'environ 800mg/kg de matière sèche. Pour les niveaux de concentration importants (supérieurs à 2000mg/kg de matière sèche), les écarts sont également très réduits.

Pour K, les écarts entre méthodes sont assez constants sur le domaine de concentration. Le niveau de concentration ne semble donc pas avoir d'effet sur les écarts.

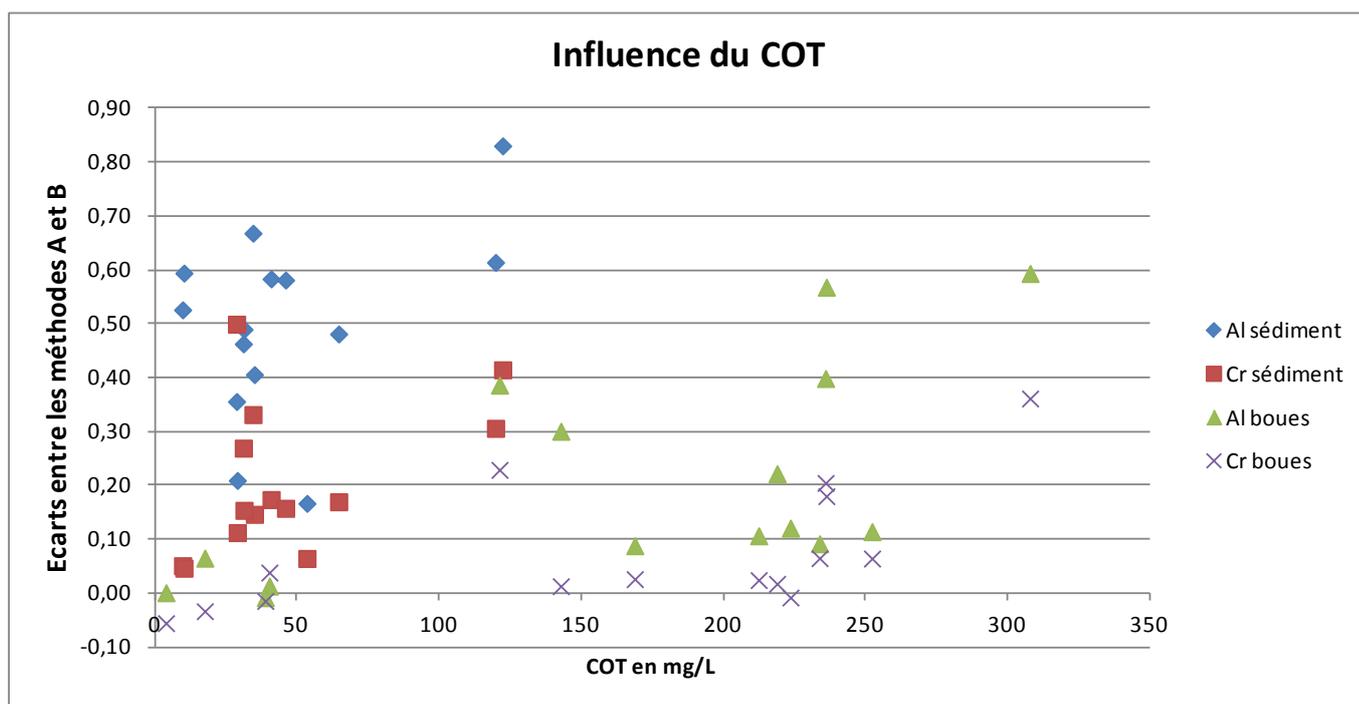
En conclusion, sur sédiments, le niveau de concentration ne semble pas avoir d'effet sur les écarts entre méthodes excepté pour Al pour des concentrations < 20g/kg de matière sèche. En revanche, pour Al et Cr dans les boues, les écarts entre méthodes sont plus importants pour des faibles niveaux de concentration : les écarts tendent vers 0 à partir de 30mg/kg de matière sèche pour Al et à partir de 890mg/kg de matière sèche pour Cr.

4.3. INFLUENCE DU COT

Les écarts entre les moyennes des méthodes sont comparés au COT (carbone organique total) présent dans la matrice pour voir si le COT a un effet sur l'importance des écarts observés sur les sédiments et les boues. Sur nos essais, le COT est un paramètre analysé par les participants sur les deux matrices. Nous nous sommes donc servis de ces données.

Pour comparer les résultats sur sédiments et boues, Al et Cr ont été étudiés car ce sont les deux paramètres communs aux deux matrices. Les méthodes communes A et B ont également été étudiées. Les moyennes relatives ont été recalculées sans la méthode C comme indiqué dans le paragraphe « exploitation statistique – Comparaison boues – sédiments ».

Le graphique ci-dessous (graphique 29) présente l'écart entre les moyennes relatives des méthodes A et B en fonction de la teneur en COT présente dans la matrice pour chaque essai.



Graphique 29 : Influence du COT sur les écarts observés

Les teneurs en COT sont plus importantes sur les boues que sur les sédiments.

Pour les sédiments, les écarts ne s'expliquent pas par la teneur en COT (test de corrélation des rangs de Spearman non significatif).

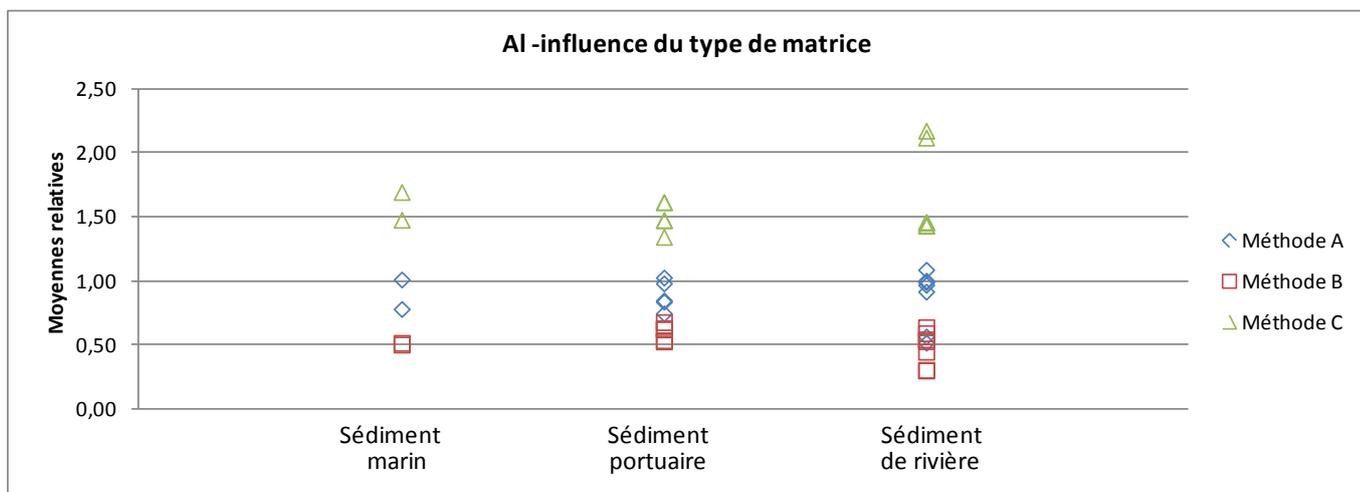
Pour les boues, pour des teneurs de COT inférieures à 50mg/L, les écarts sont plus faibles pour Cr et Al. Il y a une corrélation entre la teneur en COT et les écarts entre méthodes A et B, particulièrement visible pour l'Al (coefficient de corrélation des rangs de Spearman de 0,725).

4.4. INFLUENCE DU TYPE DE SEDIMENTS OU DE BOUES

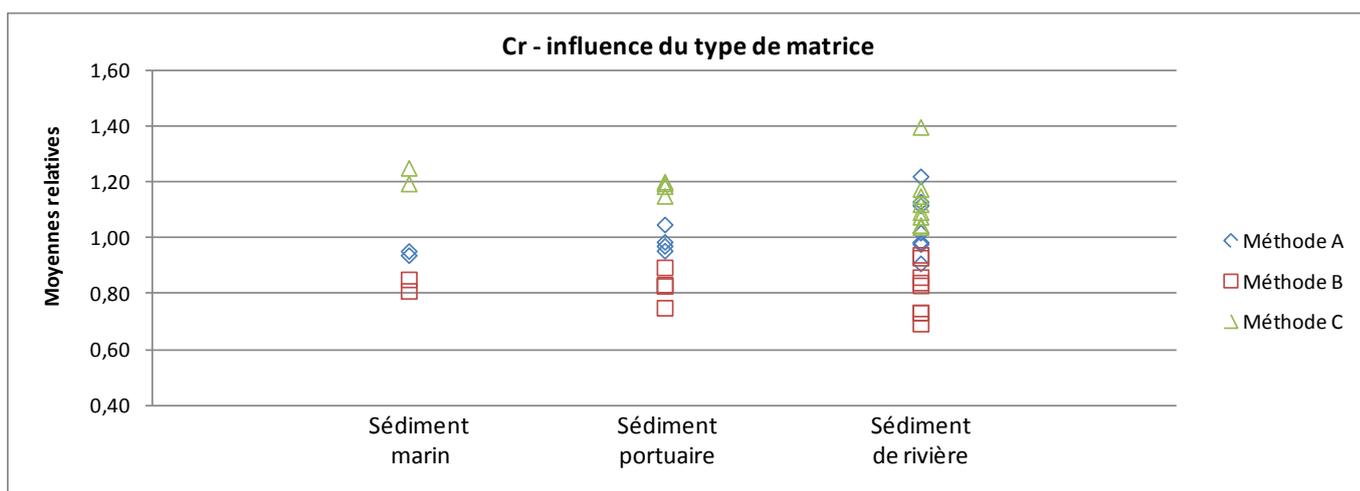
Le type de sédiments ou de boues a également été étudié afin de connaître son influence sur les écarts observés.

Sédiments - Programme 9

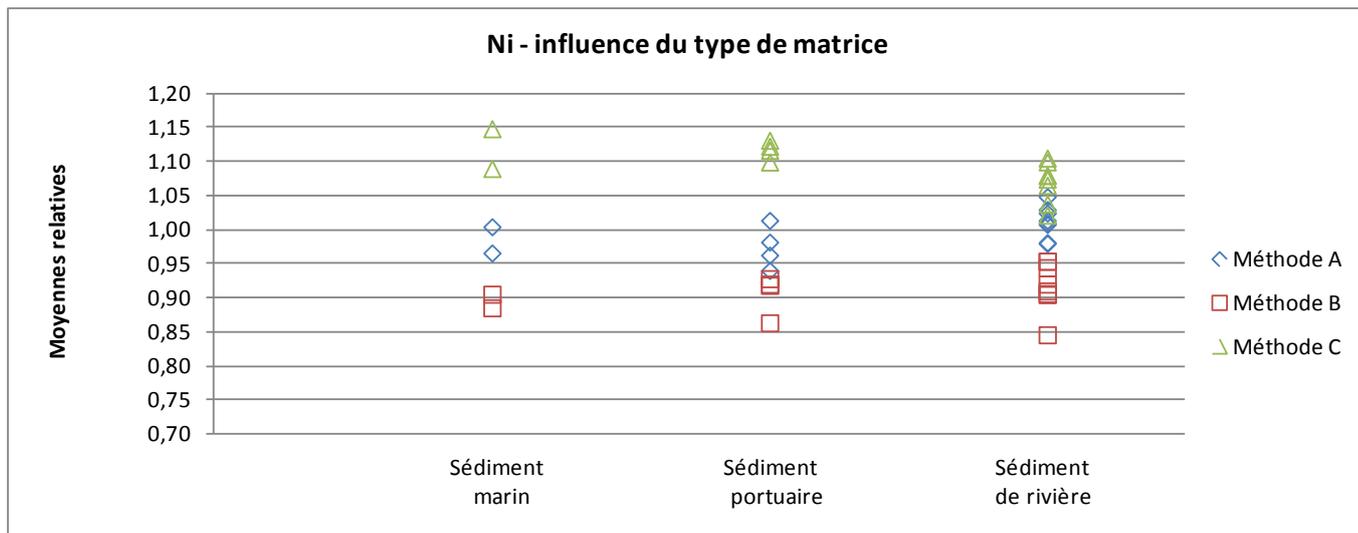
Différents types de sédiments ont été utilisés dans le cadre des essais interlaboratoires : deux sédiments marins, cinq sédiments portuaires et sept sédiments de rivière. Les graphiques ci-dessous représentent, pour chaque paramètre étudié, les écarts relatifs observés lors de chaque essai en fonction du type de sédiments mise en œuvre (graphiques 30, 31 et 32).



Graphique 30 : Influence du type de sédiments sur les écarts entre méthodes pour Al



Graphique 31 : Influence du type de sédiments sur les écarts entre méthodes pour Cr

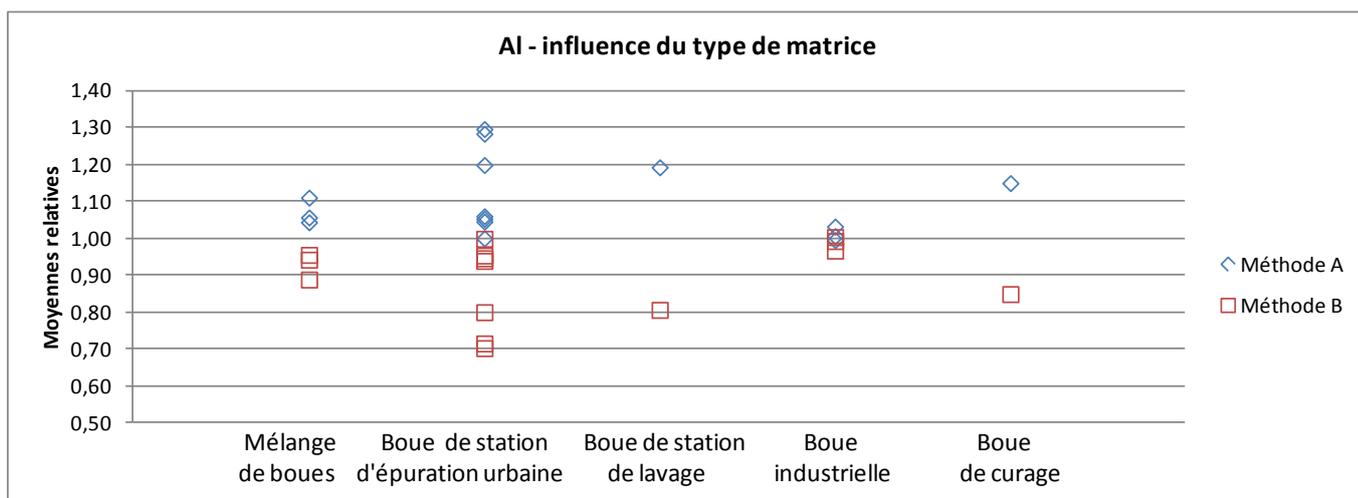


Graphique 32 : Influence du type de sédiments sur les écarts entre méthodes pour Ni

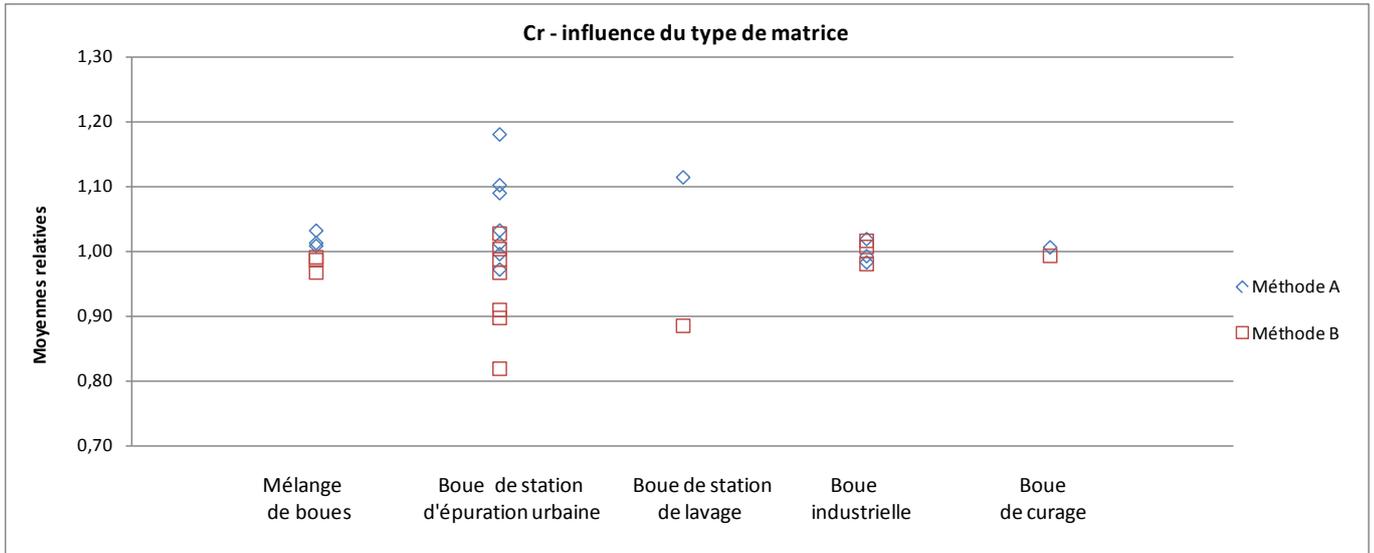
Pour les trois métaux les écarts sont similaires quel que soit le sédiment mis en œuvre. Nous pouvons toutefois noter pour Al que les écarts sont plus importants sur les sédiments de rivière.

Boues - Programme 40

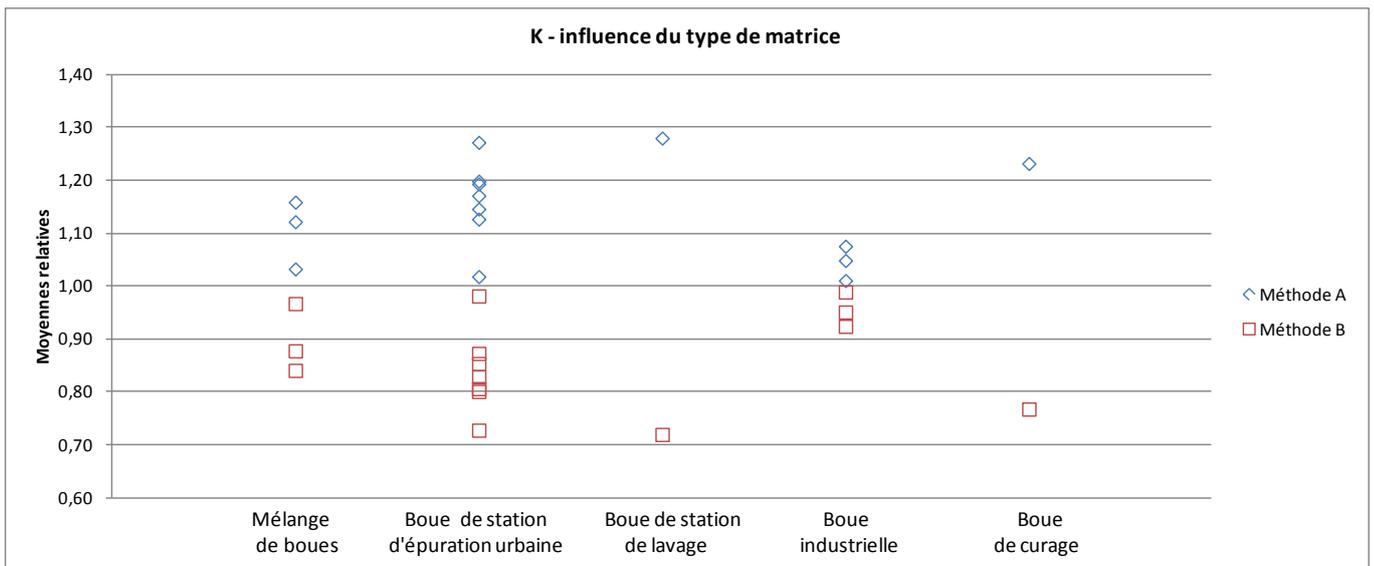
Les différents types de boues qui ont été utilisées lors de nos essais interlaboratoires sont une boue de curage, trois boues industrielles, sept boues de station d'épuration urbaine et une boue de station de lavage. Trois mélanges de boues sont également utilisés. Les graphiques ci-dessous représentent pour chaque paramètre étudié les écarts relatifs entre les méthodes A et B observés lors de chaque essai en fonction du type de boue utilisé (graphiques 33, 34, 35).



Graphique 33 : Influence du type de boues sur les écarts entre méthodes pour Al



Graphique 34 : Influence du type de boues sur les écarts entre méthodes pour Cr



Graphique 35 : Influence du type de boues sur les écarts entre méthodes pour K

Pour les trois paramètres, les écarts ont tendance à être moins importants sur les boues industrielles que sur les autres types de boues.

Le type de sédiment ou de boue utilisé ne semble pas expliquer de manière tranchée les écarts entre les méthodes de mise en solution. Cependant, cela n'exclut pas que la composition intrinsèque de la matrice puisse avoir une influence sur les écarts observés. En effet, par exemple, la norme ISO 14869-3 qui présente une mise en solution par l'acide fluorhydrique, l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique à l'aide de chauffage micro-ondes pressurisé indique permettre la mise en solution totale des métaux mais que certains composés réfractaires tels que le SiO₂, le TiO₂, la spinelle, l'AlO₃ ou d'autres composés peuvent rester sous forme de résidus. Il est alors recommandé d'utiliser la fusion alcaline. Cela illustre bien que toutes les méthodes n'ont pas la même efficacité sur tous les types de matrices.



De plus, certaines études^{[2], [3], [4], [5], [6]} montrent que les écarts observés entre les méthodes totales et l'extraction à l'eau régale sont dues à la présence de silicates, ou d'oxydes d'aluminium, de fer ou de manganèse qui ne sont pas complètement dissous par l'eau régale et sur lesquels certains métaux peuvent se lier.

Les sédiments et boues sont des matrices complexes où plusieurs phénomènes peuvent influencer le comportement des polluants métalliques dans ces matrices tels que les processus hydrodynamiques et de transfert et les mécanismes physico-chimiques et biologiques.

Les principaux facteurs influençant la mobilité des métaux dans les sols sont le pH, le potentiel d'oxydoréduction, la température et l'humidité du sol : la spéciation du métal change avec le pH et influence la fixation sur la phase solide. Le degré d'aération du sol modifie la mobilité des métaux dont les formes réduites sont plus mobiles dans les sols sous forme oxydée. La température et l'humidité jouent un rôle indirect en favorisant l'activité biologique du sol et donc la production de substances acides ou complexantes^[7].

Ainsi en fonction de la composition intrinsèque de la matrice et des facteurs environnementaux, les métaux seront liés de manière différente à la matrice rendant leur mise en solution plus ou moins facile. Pour deux matrices de nature identique, par exemple deux sédiments de rivière d'origine différente, la mise en solution des métaux ne sera pas identique et des écarts entre méthodes pourront apparaître. De plus, la présence de plusieurs métaux dans la matrice à des concentrations différentes peut potentiellement interférer les analyses.

5. SYNTHÈSE ET CONCLUSION

Des écarts entre méthodes de mise en solution ont été souvent mis en évidence lors de nos essais interlaboratoires sur boues et sur sédiments. En revanche, sur sols, très peu d'écarts entre méthodes ont été observés.

Sur les sédiments, les écarts le plus fréquemment observés lors de nos essais concernent Al, Cr et Ni. Pour les boues, des écarts apparaissent très fréquemment pour Al et K. Cette étude a été menée sur ces paramètres. Pour les boues, Cr a également été intégré dans l'étude pour approfondir la comparaison entre les deux matrices même si la fréquence des écarts pour ce paramètre n'est pas très élevée.

Le tableau 16 ci-après synthétise les écarts moyens observés entre méthodes de mise en solution en indiquant quelle méthode donnaient les résultats les plus élevés.

Ecart moyen observé entre les moyennes relatives			
Sédiments			
Paramètre	Méthodes A et B	Méthodes A et C	Méthodes B et C
Al	35%	71%	106%
Cr	19%	15%	34%
Ni	8,5%	9,3%	18%
Sens des écarts observés	Méthode C > Méthode A > Méthode B		
Boues			
Al	20%	Pas de méthode C étudiée sur boues	
Cr	7,4%		
K	28%		
Sens des écarts observés	Méthode A > Méthode B		

Tableau 16 : Synthèse des écarts entre méthode de minéralisation sur sédiments et boues

Méthode A : HCl/HNO₃ système fermé chauffage aux micro-ondes ; Méthode B : HCl/HNO₃ sous reflux ou sous ébullition dans un tube en verre ou bloc chauffant ; Méthode C : Attaque fluorhydrique/perchlorique, fusion alcaline/fondant alcalin, fusion alcaline/fondant oxydant

Sur sédiments et sur boues, des écarts significatifs entre toutes les méthodes de mise en solution étudiées sont observés :

- Sur sédiments, les méthodes de mises en solution dites « totales » (Attaque fluorhydrique/perchlorique, fusion alcaline...) donnent des résultats plus élevés que les mises en solutions dites « partielles » (mise en solution avec de l'eau régale) et que la mise en solution à l'eau régale avec système de chauffage aux micro-ondes dans un système fermé. Cette dernière méthode donne des résultats intermédiaires qui se situent entre la mise en solution dite « totale » et la mise en solution dite « partielle ». En moyenne, les écarts sont plus importants pour Al que pour Cr et Ni. De plus, ils varient également de manière plus importante d'un essai à l'autre pour Al comparativement à Cr et Ni.
- Pour les boues, les méthodes de mise en solution dites « partielles » (mise en solution avec de l'eau régale) donnent des résultats plus faibles que la mise en solution à l'eau régale avec système de chauffage aux micro-ondes dans un système fermé. K présente les écarts entre méthodes les plus importants, suivi par Al, et Cr. En revanche, la variation des écarts entre les méthodes de mise en solution d'un essai à l'autre est assez similaire pour les trois paramètres.



Nous avons vérifié que les écarts observés n'étaient pas dus à d'éventuels écarts entre les techniques d'analyse. En effet, que ce soit sur boues ou sédiments, les trois techniques d'analyse généralement utilisées (ICP/MS, SAA dans flamme et surtout ICP/AES ou OES, qui est la méthode la plus largement utilisée) sont mises en œuvre indifféremment avec les méthodes de mises en solution. Cette absence de corrélation entre les méthodes de mise en solution et d'analyse permet d'affirmer que les écarts observés ne sont pas dus à d'éventuels écarts entre les techniques d'analyse.

Sur sédiments, le niveau de concentration ne semble pas avoir d'influence sur les écarts, excepté pour Al pour des concentrations <20g/kg de matière sèche pour lesquels les écarts entre méthodes de mise en solution sont plus importants.

En revanche, pour Al et Cr dans les boues, il apparaît clairement que le niveau de concentration a une influence sur les écarts observés. En effet, plus le niveau de concentration est faible plus les écarts entre méthode de minéralisation sont importants.

Sur sédiments, la teneur en COT (carbone organique total) n'a pas d'influence sur les écarts observés. En revanche sur boues, il existe une corrélation entre le niveau de COT présent dans la matrice et les écarts entre méthodes

Pour finir, les écarts entre méthodes sont similaires quel que soit le sédiment utilisé, excepté peut être pour Al. Pour les boues, les écarts observés sur les boues industrielles semblent plus réduits que pour les autres types de boues. Les écarts observés sont plus importants pour les sédiments comparés aux boues.

Les écarts entre méthodes de minéralisation varient suivant la composition intrinsèque de la matrice : certains composés réfractaires tels que le SiO_2 , le TiO_2 , la spinelle, l' AlO_3 ou d'autres composés peuvent rester sous forme de résidus après minéralisation. De plus, certaines études ont montrés que les écarts entre les méthodes de mise en solution dites « totales » et l'extraction à l'eau régale sont dues à la présence de silicates, ou d'oxydes d'aluminium, de fer ou de manganèse qui ne sont pas complètement dissous par l'eau régale et sur lesquels certains métaux peuvent se lier. Ainsi, la composition intrinsèque de la matrice peut avoir une influence sur la mise en solution des métaux.

6. BIBLIOGRAPHIE

- [1] MOLLARD, Christian. Mise en solution assistée par micro-ondes. [en ligne]. In : *Techniques de l'ingénieur*. Référence P223. Disponible sur www.techniques-ingenieur.fr
- [2] SANTORO A., HELD A., Linsinger T. et al. Comparison of total and aqua regia extractability of heavy metals in sewage sludge: The case study of a certified reference material *Trends Anal. Chem.* 89 (2017) 34-40
- [3] SCANCAR J., MILACIC R., HORVAT M., Comparison of various digestion and extraction procedures in analysis of heavy metals in sediments, *Water Air Soil Pollut.* 118 (2000) 87-99
- [4] TARASKEVICIUS R., ZINKUTE R., STAKENIENE R., RADAVICIUS M. Case study of the relationship between aqua regia and real total contents of harmful trace elements in some European soils, *J.Chem.* (2013) <http://dx.doi.org/10.1155/2013/678140>
- [5] BETINELLI M., BEONE G.M., SPEZIA S., BAFFI C. Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis *Anal. Chim. Acta* 424 (2000) 289-296
- [6] CHEN M., Ma, L.Q., Comparison of four USEPA digestion methods for trace metal analysis using certified and Florida soils, *J. Environ. Qual.* (1998) 27 1294-1300
- [7] HLAVACKOVA P., Evaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes méthodologies [en ligne] Thèse Science et Techniques du Déchet, Lyon, INSA de Lyon, 2005, 207p. Disponible sur : <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2005ISAL0066/these.pdf> (consulté le 27/10/2017)

Références normatives

- NF ISO 11466 : Qualité du sol - Extraction des éléments en traces solubles dans l'eau régale
- NF EN 13346 : Caractérisation des boues - Détermination des éléments traces et du phosphore - Méthodes d'extraction à l'eau régale
- NF EN 16174 : Boues, biodéchets traités et sols - Digestion des éléments solubles dans l'eau régale
- NF ISO 12914 : Qualité du sol - Extraction assistée par micro-ondes de la fraction soluble dans l'eau régale pour la détermination des éléments
- NF X31-147 : Qualité des sols - Sols, sédiments - Mise en solution totale par attaque acide
- NF ISO 14869-1 : Qualité du sol - Mise en solution pour la détermination des teneurs élémentaires totales - Partie 1 : mise en solution par l'acide fluorhydrique et l'acide perchlorique
- NF ISO 14869-2 : Qualité du sol - Mise en solution pour la détermination des teneurs élémentaires totales - Partie 2 : mise en solution par fusion alcaline
- NF ISO 14869-3 : Qualité du sol - Mise en solution pour la détermination des teneurs élémentaires totales - Partie 3 : mise en solution par l'acide fluorhydrique, l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique à l'aide de la technique de micro-ondes pressurisées