

Application d'un protocole de vérification d'une limite de quantification dans la matrice sédiment : cas des métaux

Ghestem J.-P., Amalric L., Conte T.
Février 2019

Document final

Avec le soutien de

Avec le soutien de :
**AGENCE FRANÇAISE
POUR LA BIODIVERSITÉ**
ÉTABLISSEMENT PUBLIC DE L'ÉTAT



Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF 2016-2018, dans le cadre du thème « Amélioration des opérations d'analyses physico-chimiques ».

Auteur (s) :

Laurence Amalric
BRGM
l.amalric@brgm.fr

Jean-Philippe Ghestem
BRGM
jp.ghestim@brgm.fr

Thibault Conte
BRGM
t.conte@brgm.fr

Vérification du document :

Marina Coquery
Irstea
marina.coquery@irstea.fr

Les correspondants

Onema : Pierre François STAUB, pierre-francois.staub@afbiodiversite.fr

Etablissement : Jean-Philippe GHESTEM, jp.ghestim@brgm.fr

Référence du document : Jean-Philippe Ghestem, Laurence Amalric, Thibault Conte - Application d'un protocole de vérification d'une limite de quantification dans la matrice sédiment : cas des métaux - Rapport AQUAREF 2018 - 37 p

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

RESUME

L'arrêté du ministère en charge de l'environnement du 07/08/2015 met en avant la matrice sédiment comme support pertinent pour la surveillance de la qualité des masses d'eau et cite 82 substances à y rechercher. L'avis agrément du 14/04/2018 précise pour chaque substance les limites de quantification exigées. Parmi ces 82 substances, on compte une proportion importante de substances de la famille des métaux et métalloïdes (24 substances). Pour être accrédités et agréés pour réaliser ces analyses de surveillance, les laboratoires doivent valider leur méthode et notamment démontrer leur capacité à atteindre les limites de quantification réglementaires. Les pratiques concernant ces validations sur support « sédiment » sont diverses et ne sont pas harmonisées.

Cette étude a comme objectif de tester le protocole de validation d'une limite de quantification (LQ) proposé par AQUAREF en 2014. Elle a également comme objectif de vérifier la faisabilité de l'atteinte des LQ exigées dans l'avis agrément du 14/04/2018 sur la base de ce protocole.

L'étude a été réalisée sur la famille des métaux après mise en solution par eau régale et micro-onde et analyse par ICP-MS. Les plans d'essai décrits dans le protocole de validation AQUAREF 2014 ont été appliqués. Ils ont permis de vérifier sa pertinence et, compte tenu des quelques difficultés d'application, des recommandations d'adaptation sont formulées, ainsi que des propositions pour une adaptation des LQ de l'avis agrément sur quelques éléments.

Ainsi, pour le fer et l'aluminium compte tenu des concentrations très élevées à rechercher dans les échantillons, la validation des LQ de l'avis agrément et leur atteinte en condition de routine se sont révélées nécessiter des précautions importantes en termes de maîtrise des blancs. Ces précautions ne semblent pas utiles et cette étude amène à proposer de reconsidérer les valeurs de LQ de l'avis agrément. Les LQ pour d'autres éléments constitutifs qui n'ont pas posé de difficulté dans le cadre de cette étude pourraient également être reconsidérées (Mn, Ti par exemple) sur le modèle de Al et Fe. Pour les autres éléments et compte tenu des quelques limites et réserves sur le protocole de validation, les LQ de l'avis agrément semblent accessibles.

Les principales difficultés d'application du protocole de validation ont concerné la recherche d'échantillons de sédiment pouvant être utilisés pour les plans d'essai. D'autres difficultés ont concerné la constitution d'échantillons « synthétiques » prenant en compte les principaux éléments constitutifs d'un échantillon de sédiment. Devant ces difficultés, les principales recommandations faites à l'issue de cette étude (et limitées au cas des métaux et d'une mise en solution à l'eau régale et d'une analyse par ICP-MS) sont de simplifier le protocole de validation. La simplification aurait pour objet de ne pas exiger de travailler sur des échantillons réels mais de proposer de travailler par défaut uniquement sur la solution de minéralisation dopée et de compléter les essais par une étude spécifique d'interférence. Sur la base de concentrations moyennes des sédiments français en quelques éléments constitutifs, une solution type de vérification des interférences pour la matrice sédiment est proposée.

Mots clés (thématique et géographique) : sédiment - métaux - limite de quantification - dopage - profil d'exactitude - agrément

<i>TITLE : APPLICATION OF A PROTOCOL FOR THE VERIFICATION OF A LIMIT OF QUANTIFICATION IN SEDIMENT</i> <i>SAMPLE : CASE OF METALS</i> <i>AUTHOR(S) : GHESTEM J.-P., AMALRIC L., CONTE T.</i>

ABSTRACT

The Decree of the Ministry in charge of the environment of 7/8/2015 highlights the sediment matrix as a relevant support for the monitoring of the quality of water bodies and lists 82 substances to be monitored. Another French official document specifies for each substance the quantification limits required. Among these 82 substances, there is a significant proportion of substances in the family of metals and metalloids. To carry out these official monitoring analyzes, the laboratories must be accredited and have to validate their method and in particular demonstrate their ability to reach the regulatory limits of quantification. The practices concerning these validations on the "sediment" matrix are diverse and not harmonized.

The aim of this study is to test the validation protocol for a limit of quantification (LQ) proposed by AQUAREF in 2014. It also aims to verify the feasibility of reaching the regulatory LQ required for official monitoring.

The study was conducted on metals after aqua regia digestion and ICP-MS analysis. The tests described in the AQUAREF 2014 protocol have been applied. They have allowed to verify the relevance of the protocol and, in view of some difficulties of application, they led to propose recommendations of adaptation and also some proposals for an adaptation of regulatory LQ.

Thus, for iron and aluminum, given the very high concentrations in sediment samples, the validation of the regulatory LQ and their achievement in routine conditions have required excessive precautions in terms of blanks control. These precautions do not seem useful and this study leads to propose to reconsider the official LQ. Limit of quantification for other constituents that did not raise a problem in the context of this study could also be reconsidered (Mn, Ti for example) on the model of Al and Fe.

The main difficulties in applying the protocol were the search for sediment samples that can be used for the tests. Other difficulties involved, according to the protocol, the constitution of "synthetic" samples taking into account the main constituent elements of a sediment sample. Given these difficulties, the main recommendations made at the end of this study (and limited to the case of metals and aqua regia mineralization and ICP-MS analysis) are to simplify the protocol. The purpose of the simplification would be not to require working on real samples but to propose to work by default only on a spiked solution of digestion and to complete the tests by a specific study of interference. Based on average levels of constitutive elements in French sediments, a solution for the control of interferences is proposed.

Key words (thematic and geographical area) : sediment - metal - limit of quantification - spike - accuracy profile

Document public



Application d'un protocole de vérification d'une limite de quantification dans la matrice sédiment : cas des métaux

Rapport final

BRGM/RP-68596-FR

Février 2019



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Application d'un protocole de vérification d'une limite de quantification dans les sédiments cas des métaux

Rapport final

BRGM/RP-68596-FR

Février 2019

Étude réalisée dans le cadre des opérations
de Service public du BRGM 2017

J.-P. Ghestem, L. Amalric,
Avec la collaboration de
T. Conte

Vérificateur :

Nom : S Bristeau
Fonction : Ingénieur recherche
Date : 12/02/2019
Original signé

Approbateur :

Nom : H Gaboriau
Fonction : Directeur
Date : 15/02/2019
Original signé

Le système de management de la qualité et de l'environnement
est certifié par AFNOR selon les normes ISO 9001 et ISO 14001.

Mots-clés : sédiment – métaux – limite de quantification – dopage – profil d'exactitude - agrément

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Ghestem J.-P., Amalric L., Conte C. (2018) – Application d'un protocole de vérification d'une limite de quantification dans la matrice sédiment : cas des métaux - Rapport final. BRGM/RP-68596-FR, 36p., 8 ill., 2 ann.

© BRGM, 2019, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

L'arrêté du ministère en charge de l'environnement du 07/08/2015 met en avant la matrice sédiment comme support pertinent pour la surveillance de la qualité des masses d'eau et cite 82 substances à y rechercher. L'avis agrément du 14/04/2018 précise pour chaque substance les limites de quantification exigées. Parmi ces 82 substances on compte une proportion importante de substances de la famille des métaux et métalloïdes (24 substances). Pour être accrédités et agréés pour réaliser ces analyses de surveillance, les laboratoires doivent valider leur méthode et notamment démontrer leur capacité à atteindre les limites de quantification réglementaires. Les pratiques concernant ces validations sur support « sédiment » sont diverses et ne sont pas harmonisées.

Cette étude a comme objectif de tester le protocole de validation d'une limite de quantification (LQ) proposé par AQUAREF en 2014. Elle a également comme objectif de vérifier la faisabilité de l'atteinte des LQ exigées dans l'avis agrément du 14/04/2018 sur la base de ce protocole.

L'étude a été réalisée sur la famille des métaux après mise en solution par eau régale et analyse par ICP-MS. Les plans d'essai décrits dans le protocole de validation AQUAREF 2014 ont été appliqués. Ils ont permis de vérifier sa pertinence et, au vue des quelques difficultés d'application des recommandations d'adaptation sont formulées ainsi que quelques propositions pour une adaptation de LQ de l'avis agrément sur quelques éléments.

Ainsi, pour le fer et l'aluminium compte tenu des concentrations très élevées à rechercher dans les échantillons, la validation des LQ de l'avis agrément et leur atteinte en condition de routine se sont révélées nécessiter des précautions importantes en termes de maîtrise des blancs. Ces précautions ne semblent pas utiles et cette étude amène à proposer de reconsidérer les valeurs de LQ de l'avis agrément. Les LQ pour d'autres éléments constitutifs qui n'ont pas posé de difficulté dans le cadre de cette étude pourraient également être reconsidérées (Mn, Ti par exemple) sur le modèle de Al et Fe. Pour les autres éléments et compte tenu des quelques limites et réserves sur le protocole de validation, les LQ de l'avis agrément semblent accessibles.

Les principales difficultés d'application du protocole de validation ont concerné la recherche d'échantillons de sédiment pouvant être utilisés pour les plans d'essai. D'autres difficultés ont concerné la constitution d'échantillons « synthétiques » prenant en compte les principaux éléments constitutifs d'un échantillon de sédiment. Devant ces difficultés, les principales recommandations faites à l'issue de cette étude (et limitées au cas des métaux et d'une mise en solution à l'eau régale et d'une analyse par ICPMS) sont de simplifier le protocole de validation. La simplification aurait pour objet de ne pas exiger de travailler sur des échantillons réels mais de proposer de travailler par défaut uniquement sur la solution de minéralisation dopée et de compléter les essais par une étude spécifique d'interférence. Sur la base de concentrations moyennes des sédiments français en quelques éléments constitutifs, une solution type de vérification des interférences pour la matrice sédiment est proposée.

Sommaire

1. Introduction	13
1.1. SURVEILLANCE REGLEMENTAIRE DES SEDIMENTS	13
1.2. CONTEXTE ET OBJECTIF DE L'ETUDE	14
2. Protocole de vérification de la limite de quantification	15
2.1. CHOIX DE LA MATRICE POUR LES ESSAIS.....	15
2.2. METHODE DE DOPAGE.....	15
2.3. ORGANISATION DES ESSAIS	16
2.4. ESTIMATION DES PARAMETRES D'EXACTITUDE A LA LIMITE DE QUANTIFICATION ET INTERPRETATION	16
3. Application du protocole aux métaux.....	17
3.1. METAUX ET MATERIAUX CONSIDERES	17
3.2. PREPARATION DES ECHANTILLONS ET MINERALISATION	19
3.3. ANALYSE.....	19
4. Résultats	21
4.1. ANALYSE DES BLANCS.....	21
4.2. RESULTATS SUR LE MATERIAU CLEAN SEDIMENT.....	21
4.3. RESULTATS SUR LE MATERIAU SABLE ENRICHI	22
4.4. RESULTATS SUR LA SOLUTION DE MINERALISATION DOPEE.....	23
4.5. ETUDE DES INTERFERENCES.....	24
5. Conclusion et recommandations	27
6. Bibliographie	31

Liste des figures

Illustration 1 : Liste des 24 métaux et métalloïdes avec leur limite de quantification pour les sédiments, de l'avis agrément du 14/04/2018 [2].	13
Illustration 2 : Certificat du sédiment de référence Clean Clay Sediment No. 2 (Lot LRAA9874), produit par RTC et commercialisé par LGC, nommé « Clean sediment ».	18
Illustration 3 : Isotopes utilisés et mode de cellule pour la technique ICP/MS	20
Illustration 4 : Synthèse des données de performance calculées à partir des résultats des essais avec le matériau Clean sediment.	21
Illustration 5 : Synthèse des données de performance calculées pour 13 éléments à partir des résultats des essais avec le sable enrichi.	22
Illustration 6 : Synthèse des données de performance calculées pour 10 éléments à partir des résultats des essais réalisés avec la solution de minéralisation dopée.	24

Illustration 7 : Synthèse pour les principaux éléments pour lesquels des difficultés ont été identifiées dans cette étude, des interférences potentielles pour la technique ICP/MS (source NF EN ISO 17294-1 et-2) et commentaires associés concernant la gestion de ces interférences.	26
Illustration 8 : Proposition d'éléments potentiellement interférents et de concentrations à tester dans le cas d'une validation de méthode d'analyse de métaux par minéralisation eau régale et analyse par ICPMS.	29

Liste des annexes

Annexe 1 Concentrations moyennes des éléments majeurs et traces dans les sédiments de rivière, dans le monde.....	33
Annexe 2 Données sédiment FOREGS	35

1. Introduction

1.1. SURVEILLANCE REGLEMENTAIRE DES SEDIMENTS

L'arrêté du ministère en charge de l'environnement du 7 août 2015 [1] établit, au niveau national, les programmes de surveillance des masses d'eau en termes de fréquence, de nombre de sites, de support (eau, sédiment, biote) et de substance à surveiller. Dans cet arrêté « surveillance », la matrice sédiment est mise en avant à travers une liste conséquente de substances à rechercher dont de nombreuses substances dites « émergentes ». L'avis agrément du 14/04/2018 [2] (pris en application de l'arrêté agrément du 27/10/2011 [3]) précise, pour chaque substance et chaque support mentionné dans les textes réglementaires relatifs à la surveillance des masses d'eau, les limites de quantification (LQ) à atteindre. En ce qui concerne les sédiments, 82 substances sont citées (en application de l'arrêté surveillance de 2015) avec les LQ exigées pour être agréé. Parmi ces 82 substances on compte 24 substances de la famille des métaux et métalloïdes (Illustration 1).

Code SANDRE	Paramètre	Limite de quantification (µg/kg)
1361	Uranium	200
1364	Lithium	1000
1368	Argent	100
1369	Arsenic	500
1370	Aluminium	5000
1373	Titane	1000
1376	Antimoine	200
1377	Béryllium	200
1379	Cobalt	200
1380	Etain	500
1382	Plomb	1000
1383	Zinc	2000
1384	Vanadium	1000
1385	Sélénium	500
1386	Nickel	500
1387	Mercur	10
1388	Cadmium	100
1389	Chrome	500
1392	Cuivre	500
1393	Fer	5000
1394	Manganèse	2000
1395	Molybdène	200
1396	Baryum	1000
2555	Thallium	200

Illustration 1 : Liste des 24 métaux et métalloïdes avec leur limite de quantification pour les sédiments, de l'avis agrément du 14/04/2018 [2].

1.2. CONTEXTE ET OBJECTIF DE L'ETUDE

Cette étude est réalisée dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF 2016-2018. Elle fait partie du thème « Amélioration des opérations d'analyses physico-chimiques » et constitue l'action D2c Application du protocole de vérification des limites de quantification dans les sédiments.

Lors de la mise en place d'une méthode d'analyse dans un laboratoire, il est nécessaire de caractériser les performances de la méthode à l'issue de son développement. Pour les eaux, un texte normatif est disponible et guide les laboratoires pour les essais à réaliser et les critères de validation d'une méthode d'analyse. Cette norme, NF T90-210 [4], est mise en œuvre par l'ensemble des laboratoires impliqués dans la surveillance réglementaire nationale et permet de répondre aux exigences de l'agrément environnement [3] notamment pour la vérification de l'atteinte de la LQ. Le Cofrac prend en compte cette norme dans son guide technique d'accréditation LAB GTA 05 [5] qui a pour objet d'explicitier certaines exigences appliquées aux analyses physico-chimiques des eaux.

Le protocole décrit dans la norme NF T90-210 consiste à étudier l'exactitude de la méthode, à plusieurs niveaux de concentration, en analysant des échantillons représentatifs dont les concentrations en analyte sont connues. Ces échantillons peuvent être des échantillons naturellement contaminés mais il est également possible de pratiquer par dopage. En ce qui concerne la validation de la LQ, la norme propose parmi différentes options, d'ajouter dans un échantillon d'eau naturel et représentatif des échantillons du laboratoire (eau de surface, eau résiduaire, eau marine ...), la quantité du composé à analyser correspondant à la LQ ciblée, afin de vérifier la capacité du protocole d'analyse complet à la mesurer avec une exactitude et un niveau de confiance donnés (écart maximal autorisé ou EMA de 60%).

Pour les sédiments et les matrices solides environnementales en général, il n'existe aucun document normatif similaire. Cela a pour conséquence une diversité des pratiques entre les laboratoires, allant d'une estimation par calcul à partir de la LQ pour l'eau, au dosage d'un sédiment contenant naturellement les analytes au niveau de la LQ présumée, jusqu'au dopage d'un échantillon solide représentatif.

Des travaux menés dans le contexte des sites et sols pollués dès 2014 pour le compte de la DGPR (Direction Générale de la Prévention des Risques) ont permis d'élaborer un document pour la vérification de la LQ dans les sols. Ce document est en cours de discussion à des fins de normalisation au sein de la commission ENV de l'AFNOR. En parallèle, Aquaref a proposé un protocole de validation dédié aux sédiments dans le cadre de ses travaux 2014 [6].

Cette étude a pour objectif de tester le protocole de validation proposé pour les sédiments [6] afin de vérifier son applicabilité, le cas échéant de le modifier, et dans l'avenir recommander un protocole de validation adapté. L'étude vise également à vérifier la faisabilité de l'atteinte des LQ exigées dans l'avis agrément sur la base de ce protocole de validation. Celui-ci a été appliqué à l'analyse des métaux qui constituent une proportion importante des substances à surveiller dans les sédiments. Un des points qui a également conduit au choix des métaux est la spécificité liée à la présence fréquente et naturelle de certains métaux dans les échantillons de sédiment, ce qui constitue une difficulté pour l'application de certains protocoles de validation.

2. Protocole de vérification de la limite de quantification

Les étapes principales du protocole de validation proposé par Aquaref [6] sont rappelées ci-dessous. Des discussions sur ce document ont démarré au sein de la commission AFNOR ayant en charge les analyses sur matrice solide (commission ENV). Ces discussions ont débouché sur certaines propositions d'adaptation du protocole proposé par Aquaref en 2014. Ces propositions sont rappelées également ci-dessous.

2.1. CHOIX DE LA MATRICE POUR LES ESSAIS

Il est demandé dans le protocole de validation de sélectionner et caractériser l'échantillon de sédiment, qui devra répondre aux critères suivants :

- échantillon exempt de l'analyte étudié (pour dopage) ou bien échantillon contenant l'analyte à la concentration ciblée en terme de LQ,
- concentration en carbone organique total (COT) de 1% minimum,
- fraction granulométrique inférieure à 63 μm représentant au moins 20% de l'échantillon,
- caractérisation de l'échantillon avec, a minima, les analyses de carbone organique, granulométrie, concentration en matières sèches, ainsi que la concentration en d'autres éléments majeurs pouvant impacter la méthode et la validation (par exemples les concentrations en Al, Fe, Mn, P, N).

Selon les quantités de sédiments disponibles, il est possible de procéder à un mélange de plusieurs échantillons pouvant provenir de sites différents, dans la mesure où le mélange réalisé respecte les exigences portant sur la concentration en COT et en fraction < 63 μm énoncées ci-dessus.

2.2. METHODE DE DOPAGE

Plusieurs méthodes de dopage sont proposées dans le protocole de validation.

Il est possible de doper une quantité importante de sédiment, qui subira toutes les étapes de préparation (tamisage, séchage, broyage), puis de la diviser en plusieurs prises d'essai. Il est également possible de doper directement la prise d'essai pour analyse ; aucune étape de préparation n'est alors à réaliser après le dopage. La première méthode a l'avantage de tendre vers plus de représentativité. Cependant, elle présente l'inconvénient de ne pas connaître précisément la valeur de dopage sur le sédiment préparé. Elle est par ailleurs beaucoup plus lourde à mettre en œuvre.

Le projet de texte normatif au sein de la commission AFNOR ENV (projet faisant suite au rapport AQUAREF [6]) mentionne préférentiellement un dopage de la prise d'essai pour analyse (suivi d'un temps de contact de 16h) afin d'éviter les difficultés qui pourraient être liées à l'hétérogénéité du dopage sur une quantité plus importante.

Pour les éléments minéraux constitutifs de la matrice ou les paramètres naturellement présents dans les sédiments, il est très délicat voire impossible d'identifier un échantillon de sédiment exempt de certains paramètres. C'est le cas par exemple de Si, Fe, Al, Ca, Mg, Mn, mais également de certains contaminants organiques dits ubiquistes. Pour ces analytes, le protocole de validation propose de travailler par dopage d'un sable (ex : sable de Fontainebleau ou

d'Ottawa) ou sans matériau solide par dopage de la solution de minéralisation dans le cas des métaux. Pour ces méthodes, il faut veiller à réaliser une étude d'interférences, pour prendre en compte les interférents qui peuvent être présents dans un sédiment et qui sont absents dans un sable ou dans la solution de minéralisation.

2.3. ORGANISATION DES ESSAIS

Les essais sont à réaliser sur un (des) échantillon(s) représentatif(s) qui doivent subir l'intégralité du protocole analytique à caractériser, c'est-à-dire, selon le mode de dopage choisi, les étapes de préparation et d'analyse dans le cas de la constitution d'une quantité importante de sédiment brut, ou seulement l'étape d'analyse dans le cas du dopage de la prise d'essai.

Les essais se déroulent à la fois dans des conditions de répétabilité et dans des conditions de fidélité intermédiaire. Il est demandé de réaliser les essais avec un minimum de :

- 2 répétitions par jour,
- 6 séries d'analyses en conditions de fidélité intermédiaire (jours différents, opérateurs différents...). Les sédiments employés dans ces 6 séries d'analyse peuvent être différents. Les discussions au sein de l'AFNOR s'orientent vers une analyse d'un seul échantillon en conditions de fidélité intermédiaire.

2.4. ESTIMATION DES PARAMETRES D'EXACTITUDE A LA LIMITE DE QUANTIFICATION ET INTERPRETATION

L'estimation des paramètres d'exactitude à la limite de quantification est réalisée au moyen des calculs conduits selon les principes de la norme NF ISO 5725-2 [7] et donc suivant les principes d'évaluation d'exactitude de la norme NF T90-210 [4].

L'objectif est de vérifier que les performances de la méthode, évaluées à la LQ présumée, respectent des critères d'acceptabilité prédéfinis : les résultats ne doivent pas s'écarter de plus de 60% de la valeur de référence considérée (concentration de l'échantillon ou concentration obtenue par dopage). Ce critère assure qu'une proportion faible (5-10%) de futurs résultats obtenus par la méthode sur un échantillon de concentration égale à la LQ ciblée, sera éloignée de plus de 60% de cette valeur.

De façon plus précise, sont estimés à travers les plans d'essai :

- la valeur moyenne sur les 6 séries x_{moyen}
- l'écart-type de fidélité intermédiaire, s_{FI}

Les inégalités suivantes doivent être respectées afin de valider la LQ (avec Ref, la valeur de référence de l'échantillon issue soit du certificat, soit de la valeur de dopage).

$$x_{\text{moyen}} - 2 \times s_{\text{FI}} > x_{\text{Ref}} - 60 \times \text{Ref}/100$$

$$x_{\text{moyen}} + 2 \times s_{\text{FI}} > x_{\text{Ref}} + 60 \times \text{Ref}/100$$

3. Application du protocole aux métaux

3.1. METAUX ET MATERIAUX CONSIDERES

Les métaux ou métalloïdes considérés dans cette étude sont ceux listés dans l'illustration 1 hormis le mercure. Cet élément n'a pas été pris en compte car il n'est pas analysé avec les autres métaux par ICP/MS au laboratoire.

Des sédiments de cours d'eau ont été recherchés pour réaliser les essais de vérification de la LQ sur la base des recommandations du protocole de validation. Au laboratoire, la recherche a principalement consisté à étudier les matériaux de référence disponibles sur le marché ainsi que les nombreux échantillons analysés dans le cadre des essais d'intercomparaison WEPAL SETOC¹. Quelques échantillons disponibles au laboratoire ont également été étudiés.

Les recherches ont conduit aux constats suivants :

- Les sédiments disponibles au laboratoire et conformes aux critères de COT et granulométrie présentent, en fonction des éléments, des concentrations qui sont parfois très supérieures aux concentrations ciblées pour la LQ et donc ne permettent pas leur utilisation pour le plan d'essai. La difficulté réside principalement dans le fait que, en fonction des échantillons, ce ne sont pas toujours les mêmes métaux qui sont présents, rendant très difficile la constitution d'un jeu de 6 échantillons utilisables pour un métal donné.
- Les sédiments d'essais interlaboratoires disponibles au laboratoire présentent des concentrations trop fortes en métaux (à l'exception de Cd et Mo pour lesquels des jeux d'échantillons pourraient être constitués).
- Les matériaux de référence disponibles présentent également des concentrations en métaux trop fortes (lié à l'objectif de ces matériaux) ou bien ils sont trop sableux et ne respectent pas les conditions de choix des échantillons représentatifs.
- Un seul sédiment naturel « propre » a été identifié, le RTC-CLN SED2–Clean sediment#2. Le certificat de ce matériau (Illustration 2) mentionne la présence de Se à une concentration de 0,4 mg/kg, et de 9 autres éléments dont la concentration est « non déterminée » (Sb, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Ni et Ag). Les autres éléments métalliques sont à des concentrations trop élevées. Après analyse de ce sédiment au laboratoire (par minéralisation eau régale et analyse ICP-MS cf. §3.3) sur les éléments non repris dans le certificat, il s'avère qu'il pourrait convenir pour des essais sur 4 éléments, compte tenu des concentrations observées qui sont proches des LQ visées (cf. §4.2) :
 - Sb : 200 µg/kg
 - Ag : 150 µg/kg
 - Be : 200 µg/kg
 - Sn : 440 µg/kg

Les autres éléments présentent des concentrations supérieures aux LQ.

¹ <http://www.wepal.nl/website/products/SEToc.htm>

Malgré une concentration en COT et une concentration en argile trop faibles par rapport aux critères fixés en 2.1 (C total = 0,18% ; concentration en argile de 10%), des essais ont tout de même été conduits sur ce matériau nommé « Clean sediment » afin de tester la méthodologie sur un échantillon de référence sédiment à bas niveau. Cependant, la difficulté de trouver un échantillon de référence, utilisable dans une validation incluant de nombreux éléments sera discutée en conclusion de ce rapport. Par ailleurs l'absence de valeur certifiée pour les 4 éléments ciblés nécessitera de prendre en compte comme valeur de référence une concentration issue d'une détermination au laboratoire ce qui pose des difficultés en termes de validation (cf. §4.2).

RTC-CLNSED2- Clean Sediment #2

Metals analysis

Al.....	3540 mg/kg	K	5.72 meq/L
As.....	2.0 mg/kg	Mg.....	228 meq/L
Ba	50 mg/kg	Mn.....	97.3 mg/kg
Ca	20.5 meq/L	Na	38.7 meq/L
Cation exchange capacity	13.9 meq/100g	Se.....	0.40 mg/kg
Fe.....	3160 mg/kg	V	16.0 mg/kg
Hg	0.03 mg/kg	Zn.....	21.3 mg/kg

Soil analysis :

Carbon (total).....	1770 µg/g	Organic matter	1.85 %
Carbonate (total as CaCO ₃)	4.6 %	pH	8.4 units
Conductivity (25°C)	14.9 mmhos/cm	Solids	86.0 %
Exchangable acidity	11.3 meq/100g	Sulfate (soluble in Water)	16700 mg/kg
Cation exchange capacity	13.9 meq/100g	Sulfur (total)	12.7 %

Wet chemistry

Nitrate as N, (soluble in water).....	34.3 mg/kg	Phosphorus (extractable)	1.0 mg/kg
Nitrogen, ammonia (KCl).....	4.7 mg/kg	Phosphorus (total)	0.02 %
Nitrogen, total Kjeldahl	0.13 %		

Illustration 2 : Certificat du sédiment de référence Clean Clay Sediment No. 2 (Lot LRAA9874), produit par RTC et commercialisé par LGC, nommé « Clean sediment ».

Devant ces difficultés, l'emploi du sable de Fontainebleau a été considéré. Avec l'objectif de prendre en compte la matrice sédiment en termes notamment de présence de carbone organique et autres éléments constitutifs, un ajout des éléments suivants a été réalisé avant minéralisation : carbone organique, magnésium, calcium, aluminium et fer. Le choix des concentrations de ces éléments a été fait sur la base des travaux de Berner [8] et Viers [9] afin de correspondre à ce qui est typiquement rencontré dans les sédiments (l'annexe 3 présente ces données). Ce matériau est nommé « sable enrichi ».

Pour l'enrichissement, le sable de Fontainebleau est broyé pour obtenir une granulométrie < 80 µm. Une masse sèche de 25 g est dopée en carbone organique, Mg et Ca avec des poudres d'hydrogénophosphate de potassium (C₈H₅KO₄, 100%), sulfate de magnésium (MgSO₄, 100%) et carbonate de calcium (CaCO₃, 100%) afin d'atteindre des concentrations équivalentes de 1,5% en COT, 1,2% en Mg et 2,5% en Ca. Le sable est également dopé en Al et Fe par emploi des poudres de sulfate de fer (FeSO₄, 100%) et sulfate d'aluminium (Al(SO₄)₃, 97%), afin d'atteindre des concentrations équivalentes de 8,5% en Al et 5,8% en Fe. Des poudres ont été utilisées plutôt que des solutions étalons compte tenu des concentrations à atteindre.

D'autres difficultés décrites dans le paragraphe 4 ont conduit à réaliser d'autres plans d'essai, sans matériau solide par dopage directement dans la solution de minéralisation (eau régale) et sans ajout des éléments constitutifs de la matrice.

3.2. PREPARATION DES ECHANTILLONS ET MINERALISATION

Le matériau Clean sediment n'est pas dopé, puisqu'il contient les éléments Sb, Ag, Be et Sn à des concentrations proches des valeurs visées (200 – 150 – 200 et 440, respectivement).

Pour le dopage en métaux du sable enrichi, il a été choisi d'ajouter les métaux au moyen d'une solution de minéralisation préparée en grand volume comme suit : un volume de 200 mL d'eau régale a été préparé puis dopé avec 7 solutions mères issues de dilutions de solutions commerciales différentes pour obtenir les concentrations désirées des 23 éléments métalliques. Un volume d'eau régale de 8 mL est ajouté à 0,8 g sec de sable enrichi ; il permet d'obtenir les concentrations attendues en µg de métal par g d'échantillon. Compte tenu de l'utilisation de sable, il a été considéré inutile de laisser un temps de contact entre à l'issue du dopage. Ce point sera repris en conclusion du rapport.

Les échantillons sont minéralisés suivant la norme NF EN 16174 [10] (méthode microonde et prise d'essai de 0,8 g). Elle est réalisée en double chaque jour avec deux prises d'essai indépendantes de 0,8 g, pendant 6 jours différents. Le sable enrichi a été également minéralisé sans ajout des métaux, en guise de témoin, cet échantillon est nommé « sable enrichi non dopé ».

3.3. ANALYSE

Les analyses sont réalisées par ICPMS de marque Thermo, modèle X Série avec un système de cellule collision/réaction. Tous les échantillons sont analysés après une dilution au 1/10. Un étalonnage, dans le même milieu que les échantillons, est réalisé pour chaque série. Des contrôles qualité internes sont insérés dans chaque série :

- un matériau de référence « eau » (TM26) mis dans le même milieu que la gamme et les échantillons (eau régale diluée),
- un sédiment d'un EIL WEPAL SETOC,
- des blancs de minéralisation,
- une solution de contrôle de l'étalonnage, tous les 10 échantillons.

Les standards internes utilisés sont l'yttrium, l'indium et le rhénium. L'illustration 3 reprend la liste des isotopes analysés par élément ainsi que l'utilisation ou non de la cellule de collision.

ELEMENT	ISOTOPE	CELLULE
Al	27	N
Sb	121	N
Ag	107	N
As	75	O
Ba	138	N
Be	9	N
Cd	111-114	N
Cr	52-53	O
Co	59	O
Cu	63-65	O
Sn	118	N
Fe	56	O
Li	7	N
Mn	55	O
Mo	98	N
Ni	58-60	O
Pb	208-207-206	N
Se	78	O
Ti	47-49	O
Tl	203-205	N
U	238	N
V	51	O
Zn	64-66-68	O

Illustration 3 : Isotopes utilisés et mode de cellule pour la technique ICP/MS

4. Résultats

4.1. ANALYSE DES BLANCS

L'analyse des blancs d'eau régale montre des résultats inférieurs à la LQ pour tous les éléments à l'exception de Fe et Al. Malgré l'utilisation d'acides Suprapur, quelques blancs (une valeur pour Fe et 2 valeurs pour Al sur les 6 séries réalisées) montrent des concentrations de l'ordre du niveau de la LQ réglementaire (illustration 1). Ces blancs sont liés à des concentrations résiduelles dans les tubes de minéralisation pour des éléments présents à de fortes concentrations dans la plupart des échantillons solides environnementaux et notamment dans les sédiments. Ces quelques valeurs de blancs positifs observées pour ces 2 éléments, même faibles, empêchent une exploitation fiable des résultats dans un objectif de valider une LQ à 5 mg/kg. Sur le plan analytique, la sensibilité de l'ICPMS est suffisante pour valider les LQ pour Al et Fe (cf. §4.4). Mais compte tenu des concentrations retrouvées naturellement dans les échantillons (systématiquement nettement supérieures à 5 mg/kg), il apparaît peu utile de chercher à mettre en place des procédures lourdes de nettoyage uniquement pour ces 2 éléments. Des recommandations seront faites en conclusion du rapport pour l'adaptation des LQ de l'avis agrément pour ces 2 éléments.

4.2. RESULTATS SUR LE MATERIAU CLEAN SEDIMENT

Les analyses des 6 x 2 essais sur le matériau Clean sédiment ont été exploitées pour obtenir la moyenne de la concentration mesurée, l'écart-type de fidélité intermédiaire (illustration 4). Comme indiqué précédemment, aucune valeur de référence n'est disponible pour ces éléments à ces concentrations (il faut également noter que les valeurs moyennes obtenues sont très légèrement supérieures aux LQ de l'avis agrément pour Ag et Sb).

L'exploitation de l'exactitude s'est donc uniquement faite sur la base de la concentration moyenne des résultats et de l'écart-type de fidélité intermédiaire. Cette exploitation ne peut donc pas être considérée comme compatible avec les recommandations du protocole [6]. Elle permet simplement de tester la fidélité de la méthode à des niveaux proches de la LQ pour ces 4 éléments. D'un point de vue opérationnel pour les validations dans un cadre d'accréditation ou d'agrément, l'emploi d'un tel matériau sans valeur de référence (certifiée ou par dopage) n'apporterait donc pas de résultat utilisable.

Elément	LQ agrément (µg/kg)	Valeur moyenne (µg/kg)	2*Ecart-type de fidélité intermédiaire (%)	Ecart Maximum Admissible suivant [6] (%)
Ag	100	152	32	60
Be	200	188	9	60
Sb	200	266	12	60
Sn	500	331	21	60

Illustration 4 : Synthèse des données de performance calculées à partir des résultats des essais avec le matériau Clean sediment.

Ces résultats montrent cependant qu'en terme de fidélité intermédiaire et sur un échantillon de sédiment « réel », les performances sont compatibles avec un écart maximum acceptable (EMA) de 60% (vérification des inégalités du § 2.4), et une bonne fidélité intermédiaire de la méthode pour ces éléments à ces niveaux de concentration.

4.3. RESULTATS SUR LE MATERIAU SABLE ENRICHI

Les plans d'essai ont été appliqués sur l'échantillon de sable enrichi, avec un dopage réalisé au niveau de la LQ réglementaire pour les 23 éléments considérés, avant la mise en solution à l'eau régale (cf. §3.3). La même estimation des données de performance que pour le Clean sediment a été réalisée (Illustration 5). Dans le cas du sable enrichi, la valeur de référence correspond à la valeur de dopage.

Elément	LQ agrément (µg/kg)	Valeur de Dopage (µg/kg)	Valeur Moyenne (µg/kg)	2*ET fidélité intermédiaire (%)	Recouvrement (%)
As	500	500	474	40	95
Be	200	200	199	15	99
Cd	100	100	129	19	129
Cr	500	500	436	48	87
Cu	500	500	498	41	100
Li	1000	1000	1198	16	120
Mo	200	200	219	22	109
Pb	1000	1000	1123	7	112
Sb	200	200	236	22	118
Se	200-500	200	232	32	116
Sn	500	500	596	20	119
Tl	200	200	194	5	97
U	200	200	235	3	114

Illustration 5 : Synthèse des données de performance calculées pour 13 éléments à partir des résultats des essais avec le sable enrichi.

Pour les 13 éléments de l'illustration 5, les critères d'acceptabilité du protocole de validation [6] (§2.4) sont respectés et permettent de considérer la LQ ciblée comme validée.

Pour les éléments As, Cu, Li, Mo et Pb, les résultats sur le blanc sable (§3.2) ont donné des résultats positifs engendrant un léger biais positif par rapport à la valeur de dopage. Les concentrations obtenues étant faibles (mais mesurables compte tenu de la sensibilité de la technique analytique) et toutes inférieures à la valeur de la LQ ciblée, il a été décidé de corriger tous les résultats de la valeur de ce témoin avant de calculer les données de performance de l'illustration 5. Ces résultats représentaient 0,6 (As), 0,5 (Cu), 0,2 (Li), 0,2 (Mo) et 0,3 (Pb) fois la LQ cible. L'argument développé pour effectuer cette correction est que, compte tenu de l'amplitude faible de la correction, les données de fidélité intermédiaire ne devraient pas être impactées et que la correction permet d'éliminer un biais non représentatif. Il sera cependant indispensable de vérifier que cette correction est bien liée à la présence de l'élément et non à une interférence non résolue. Ce sera l'objet du §4.5.

Le dopage du sable avec les différents sels censés représenter les éléments majeurs présents dans les sédiments naturels induit donc des contaminations gênantes pour l'exploitation des plans d'essai. Compte tenu des faibles teneurs, des corrections ont été effectuées pour As, Cu, Li, Mo et Pb. En revanche, pour Ti, Co, Zn, Ni, Mn et Ba, les concentrations en métaux du matériau d'essai avant dopage étaient supérieures à la LQ et il a été décidé de ne pas effectuer de correction. L'exploitation de cet essai n'est donc pas possible pour ces éléments. Il faut préciser que les sels utilisés pour préparer le sable enrichi ne sont pas des sels de haute pureté mais des sels classiquement utilisés au laboratoire. Ces sels ont été utilisés à la place de solutions étalon compte tenu des fortes concentrations ciblées et des volumes importants de solutions étalon à utiliser.

Afin de contourner cette difficulté liée à l'ajout d'éléments majeurs et aux risques de contaminations en métaux trace, il pourrait être proposé aux laboratoires, comme c'est le cas pour les analyses de métaux dans l'eau par ICPMS, de constituer une « solution de contrôle d'interfèrent » spécifique de l'ICPMS (ou des autres techniques potentiellement utilisables) et de la matrice sédiment. Cette solution n'aurait pas à subir de minéralisation. En conséquence les dopages en ces éléments pourraient être faits avant l'analyse ICPMS et notamment sur la solution diluée le cas échéant. Des propositions sont faites en ce sens dans le paragraphe 5 de ce rapport.

4.4. RESULTATS SUR LA SOLUTION DE MINERALISATION DOPEE

Pour les éléments dont les LQ n'ont pu être validées dans les conditions des paragraphes 4.2 et 4.3, un plan d'essai a été effectué sur la solution de minéralisation d'eau régale dopée avant minéralisation par microonde. Ce plan d'essai permet de préciser :

- les pertes ou contaminations sur l'ensemble de la méthode,
- les interférences éventuellement liées à la solution de minéralisation eau régale (mais les solutions d'étalonnage sont faites dans le même milieu que les échantillons),
- la fidélité de la méthode sur un échantillon de solution de minéralisation.

Ce plan d'essai ne permet pas de tester les interférences potentielles liées à la présence des éléments majeurs de la matrice.

Les données de performance sont présentées dans l'illustration 6.

Elément	LQ agrément (µg/kg)	Valeur de Dopage (µg/kg)	Valeur Moyenne (µg/kg)	2*Ecart-type de fidélité intermédiaire (%)	Recouvrement (%)
Ag	100	100	93	13	93
Al	5000	5000	4528	24	90
Ba	1000	1000	965	4	96
Co	200	200	197	9	99
Fe	5000	5000	4759	11	95
Mn	2000	2000	1972	8	99
Ni	500	500	492	9	98
Ti	1000	1000	987	8	99
V	1000	1000	1206	28	120
Zn	2000	2000	1923	4	96

Illustration 6 : Synthèse des données de performance calculées pour 10 éléments à partir des résultats des essais réalisés avec la solution de minéralisation dopée.

Les résultats montrent que les critères [6] sont remplis pour ce matériau, cependant une solution de minéralisation n'est pas représentative d'un sédiment. Les résultats des éléments Al et Fe de ce plan d'essais sont exploités ; ils permettent de confirmer que pour l'étape d'analyse par ICPMS (sans tenir compte des difficultés de blanc précisées au § 4.1), les critères de validation sont atteints.

4.5. ETUDE DES INTERFERENCES

Dans les paragraphes précédents, plusieurs difficultés ont été identifiées à la fois :

- pour la recherche d'un sédiment non contaminé (concentrations < LQ ciblée) utilisable pour un nombre important d'éléments trace,
- ou bien pour la préparation de solutions synthétiques « mimant » la composition de sédiments naturels.

Compte tenu de ces difficultés, et contrairement aux exigences normatives, des choix ont été faits dans les paragraphes précédents vers des matrices plus simples que des « sédiments naturels ». En complément, il est donc nécessaire, de mener une réflexion sur les interférences potentielles liées aux éléments constitutifs de la matrice et sur leur maîtrise. L'illustration 7 propose pour chaque élément potentiellement impacté à la lecture des résultats des paragraphes 4.2 à 4.4, une synthèse normative des interférences sur la technique ICPMS (les interférences citées sont issues des normes NF EN ISO 17294-1 et -2 [11-12]) et une réflexion sur leur importance ou pas dans cette étude sur les sédiments. Certains commentaires font référence à des contrôles d'interférence réalisés sur la matrice « eaux » dans le cadre des exigences de la norme NF EN ISO 17294-2 ou bien à des contrôles identiques mais adaptés en termes de concentrations d'éléments interférents. Ces contrôles consistent à analyser des solutions d'éléments potentiellement interférents (Ca, Cl, Mg, ...) et à vérifier que les résultats obtenus sur les éléments interférés sont inférieurs aux LQ.

Elément	Principales interférences potentielles	Commentaire
Li7	so	Pas d'interférence
Ti47	PO	Contrôle sur l'isotope 49. Ti en général beaucoup plus concentré que P.
Ti49	SOH	Contrôle sur l'isotope 47. Ti en général beaucoup plus concentré que S
Mn55	ArNH	Mn fait partie des éléments majeurs. Risque négligeable
Ni58	Fe	Isotope à proscrire pour la matrice sédiment au profit de l'isotope 60.
Co59	CaO, CaOH, MgCl	Des études au laboratoire ont été réalisées sur une solution de Ca à 200 mg/L et une solution de Mg à 50mg/L en présence de 2% HCl : aucune interférence identifiée.
Ni60	CaO, MgCl	Mêmes vérifications que pour Co59
Cu63	ArNa, MgCl	Contrôle possible avec l'isotope 65. Les contrôles d'interférence effectués dans le contexte d'analyse d'eau au laboratoire testent l'interférence principale ArNa à une concentration de 100 mg/L de Na ce qui est suffisant dans le contexte de la matrice « sédiment »
Zn 64	TiO, SO2, ArMg	Pour les essais réalisés, la cohérence des résultats sur les isotopes 64/66 et 68 a été vérifiée. Au laboratoire des contrôles d'interférence sont réalisés en routine pour S, Mg et Ti à 100, 50 et 1 mg/l dans le contexte des analyses d'eau. Compte tenu des compositions mentionnés des sédiments ils semblent suffisants hormis pour Ti, élément pour lequel des concentrations supérieures devront être testées (jusqu'à environ 10 mg/l) en cas d'incohérence entre les 3 isotopes du zinc.
Cu65	SOOH	Contrôle possible avec l'isotope 63. Les contrôles d'interférence effectués dans le contexte d'analyse d'eau au laboratoire testent l'interférence avec S jusqu'à 100 mg/l.
Zn66	TiO,SO2	Pour les essais réalisés, vérification de la cohérence des résultats sur les isotopes 64/66 et 68. Au laboratoire des contrôles d'interférence sont réalisés en routine pour S, et Ti à 100 et 1 mg/l dans le contexte des analyses d'eau. Compte tenu des compositions mentionnés des sédiments ils semblent suffisants hormis pour Ti, élément pour lequel des concentrations supérieures devront être testées (jusqu'à environ 10 mg/l) en cas d'incohérence entre les 3 isotopes du zinc.

Zn68	Ba, ArSi	Pour les essais réalisés, vérification de la cohérence des résultats sur les isotopes 64/66 et 68. Pour cet isotope, un contrôle d'interférence avec Si est à envisager en cas d'incohérence entre les 3 isotopes du zinc.
As75	ArCl, CaCl	La matrice eau régale est prise en compte dans la préparation des étalons.
Mo98	Ru	Pas d'interférence notable
Ba138	La, Ce	Pas d'interférence notable
Pb206-207-208	so	Pas d'interférence

Illustration 7 : Synthèse pour les principaux éléments pour lesquels des difficultés ont été identifiées dans cette étude, des interférences potentielles pour la technique ICPMS (source NF EN ISO 17294-1 et-2) et commentaires associés concernant la gestion de ces interférences.

5. Conclusion et recommandations

Cette étude avait deux objectifs :

- Mettre en application et tester un protocole de validation d'une limite de quantification pour la matrice sédiment, et ainsi, soit confirmer l'applicabilité du protocole, soit conduire à des recommandations pour son adaptation. Le protocole de validation est celui proposé par AQUAREF en 2014 [6] et actuellement porté en normalisation au sein de la commission AFNOR ENV. La famille des métaux a été choisie dans cette étude.
- Confirmer que les limites de quantification de l'avis agrément du 18 avril 2018 pour les métaux dans les sédiments sont accessibles.

Il est également important de préciser que cette étude, en accord avec les dispositions de l'avis agrément et les recommandations du guide sédiment Aquaref, a été réalisée suivant un protocole de minéralisation spécifique : minéralisation par micro-onde et eau régale suivant une des normes précisées dans l'avis agrément (NF EN 16174). Pour ce type de méthodes, le résultat est défini par le protocole lui-même et il n'a pas pour objectif de rendre compte de la concentration totale de l'élément considéré dans le sédiment.

Concernant l'objectif de vérification des LQ ciblées dans l'avis agrément, cette étude montre que pour tous les éléments testés, les LQ mentionnées dans l'avis agrément ont pu être validées (suivant le protocole et compte tenu des difficultés d'application précisées ci-dessous) hormis pour les éléments suivants :

- Le **fer** et l'**aluminium** : ces 2 éléments font partie des éléments constitutifs de la matrice sédiment. Les LQ de l'avis sont atteignables sur le plan de la sensibilité analytique. Cependant, compte tenu des concentrations très élevées à rechercher, l'atteinte de ces LQ en condition de routine nécessite des précautions importantes en termes de maîtrise des blancs. Ces précautions ne semblent pas justifiées et cette étude amène à proposer de reconsidérer les valeurs de LQ de l'avis agrément. Sur la base de l'exploitation des données de surveillance des Agences de l'Eau, AQUAREF recommande de fixer la LQ pour ces 2 éléments à 500 mg/kg.

Concernant le protocole de validation des LQ, les métaux posent des questions spécifiques car ils sont présents dans les sédiments de façon « naturelle » ou anthropique. Ainsi compte-tenu de la recommandation du protocole de validation de travailler sur des échantillons « réels » afin de prendre en compte la complexité de la matrice, cette famille de contaminants pose des difficultés particulières.

En premier lieu, il a été impossible de trouver un jeu de quelques échantillons réels respectant à la fois les critères de concentration en COT et de concentration en argile (mentionnés dans le protocole de validation [6]) et en même temps de concentrations négligeables pour les éléments métalliques dont les LQ sont à valider. Ce jeu d'échantillons pourrait être identifié mais au prix de recherches complémentaires longues et qui aboutiraient sans doute à utiliser plusieurs échantillons, chacun étant spécifique de seulement quelques éléments métalliques sur la liste des 24 dont les LQ sont à valider.

Un matériau de référence sédiment (RTC-CLNSED2-Clean Sediment#2) a tout de même été utilisé et a permis de vérifier la fidélité de la méthode pour 4 éléments (Sb, Ag, Be, Sn).

La difficulté de trouver des échantillons naturels adéquats a été contournée en travaillant sur un échantillon synthétique composé de sable de Fontainebleau enrichi avec les principaux éléments constitutifs de la matrice (Al, Fe, C,) puis dopés avec les éléments métalliques. La plupart des LQ ont pu être validées sur cet échantillon. Cependant, des difficultés sont apparues lors de la constitution du sable enrichi, liées à l'ajout des éléments constitutifs à des concentrations très importantes, en amont de la minéralisation. Les ajouts ont été faits à l'aide de sels classiquement utilisées au laboratoire mais dont la pureté s'est révélée insuffisante pour ces plans d'essais compte tenu des niveaux faibles visés. L'intérêt de recommander de se procurer des réactifs de très haute pureté pour cette application semble faible. Quelques recommandations ci-dessous, concernant des solutions de vérification d'interférences, permettraient de contourner cette difficulté.

Concernant le protocole de validation, les points suivants peuvent également faire l'objet de commentaires:

- Le temps de contact entre un échantillon naturel de sédiment et les éléments à tester n'a pas été respecté dans le cas de l'utilisation d'un sable de Fontainebleau. Cette disposition n'est pas actuellement précisée dans le protocole [6]. Ce temps de contact semble de peu d'intérêt concernant un sable et il est proposé d'ajouter au protocole de validation une disposition en ce sens. La conséquence est que les dopages pourraient être réalisés directement dans la solution de minéralisation et non sur le sable lui-même.
- L'intérêt de prendre en compte la concentration en carbone comme élément constitutif de la matrice impactant potentiellement les résultats de la méthode serait à préciser. En effet, la méthode de mise en solution à l'eau régale est censée éliminer une grande partie voire la totalité de la matière organique.
- Compte tenu des difficultés à se procurer des échantillons naturels représentatifs, le protocole de validation à la LQ s'oriente vers l'analyse d'un seul échantillon, dans 6 séries. En contrepartie, le plan d'essai est complété avec des échantillons à des niveaux de concentration plus élevés que la LQ, pour réaliser une étude de validation sur une gamme de concentration. Pour ces niveaux supérieurs à la LQ, des échantillons naturels représentatifs seront plus facile à trouver. Les évolutions récentes du document normatif au sein de la commission AFNOR ENV vont dans ce sens.

Compte tenu de l'ensemble de ces éléments, les principales recommandations issues de ce rapport sont :

- Malgré le caractère représentatif de ces matériaux, de ne pas exiger l'utilisation de matériau de référence sédiment ou sédiment naturel pour la vérification des LQ pour les métaux. Cependant, et comme envisagé actuellement dans le projet de document normatif (cf §1.2), une vérification de l'exactitude de la méthode à d'autres niveaux de concentration et sur des échantillons réels représentatifs (matériaux de référence, sédiments dopés), devrait être exigée.
- De recommander pour le niveau de la LQ l'application des plans d'essai de vérification de l'exactitude uniquement sur des solutions de minéralisation auxquelles seraient ajoutés après l'étape de minéralisation, les principaux éléments constitutifs de la matrice.

Sur ce dernier point, des données bibliographiques complémentaires pourraient être utilisées. Il s'agit des résultats d'une étude du FOREGS sur la géochimie des sédiments européens ([13] et annexe 2). Ces données permettent de définir une composition type de solution, destinée à tester les interférences potentielles apportées par la matrice sédiment, dans le cas spécifique des métaux et de techniques de type ICPMS ou ICPAES.

A titre d'exemple et moyennant les 3 conditions ci-dessous :

- prise en compte du 3^{ème} quartile des données de composition des sédiments (annexe 2),
- hypothèse d'une méthode de mise en solution portant sur 1 g de sédiment minéralisé puis enfiolé dans 50 mL et dilué au 1/10 avant analyse,
- hypothèse d'une mise en solution totale de tout le sédiment (hypothèse non vérifiée notamment pour des éléments comme Si, Al, Ti pour lesquels une mise en solution eau régale est très partielle). Les recommandations pourraient être précisées en obtenant quelques informations plus précises sur les concentrations réellement obtenues pour ces éléments en milieu eau régale (par exemple dans le cadre de certains essais interlaboratoires),

une solution de vérification des interférences pour la matrice sédiment sur le modèle des solutions citées dans la norme NF EN ISO 17294-2 [12] pourrait être composée de la façon suivante (Illustration 8).

Si	Al	Na	Mg	P	K	Ca	Ti	Mn	Fe	S
mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
690	141	20	12	1	42	113	10	1	59	2

Illustration 8 : Proposition d'éléments potentiellement interférents et de concentrations à tester dans le cas d'une validation de méthode d'analyse de métaux par minéralisation eau régale et analyse par ICPMS.

Ces conclusions et recommandations seront transmises au sein de la commission AFNOR ENV afin de contribuer à l'évolutions du document normatif.

6. Bibliographie

- [1] Arrêté du 7 août 2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement
- [2] Avis du 14/4/2018 relatif aux limites de quantification des couples «paramètre-matrice» de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques
- [3] Arrêté du 27 octobre 2011 portant modalités d'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques au titre du code de l'environnement
- [4] NF T90-210 - Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire - mai 2009, AFNOR, 2009
- [5] LAB GTA 05 - Guide Technique d'Accréditation - Analyses physico-chimiques des eaux, rev0, Cofrac
- [6] P. Moreau, J.P. Ghestem, E. Lionard, C. Margoum – Protocole pour la détermination de la limite de quantification d'une méthode d'analyse chimique d'un sédiment – programme Aquaref 2014 - Rapport BRGM/RP-64603-FR, Aquaref 2015
- [7] NF ISO 5725-2 - Application de la statistique - Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure - partie 2 : Méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée - Décembre 1994, AFNOR 1994
- [8] Viers J., Dupré B., Gaillardet J., Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database, Science of the Total Environment 407 (2009) 853 – 868
- [9] The Global Water Cycle Berner EK et Berner RA, (1936)
- [10] NF EN 16174 Boues, biodéchets traités et sols - Digestion des éléments solubles dans l'eau régale, AFNOR 2012
- [11] NF EN ISO 17294-1 - Qualité de l'eau - Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) - Partie 1 : lignes directrices générales, AFNOR 2007
- [12] NF EN ISO 17294-2 Qualité de l'eau - Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) - Partie 2 : dosage des éléments sélectionnés y compris les isotopes d'uranium, AFNOR 2016
- [13] Projet FOREGS - Salminen R. (Chief-editor), Batista M.J., Bidovec M., Demetriades A., De Vivo B., De Vos W., Duris M., Gilucis A., Gregorauskiene V., Halamic J., Heitzmann P., Lima A., Jordan G., Klaver G., Klein P., Lis J., Locutura J., Marsina K., Mazreku A., O'Connor P.J., Olsson S.Á., Ottesen R.-T., Petersell V., Plant J.A., Reeder S., Salpeteur I., Sandström H., Siewers U., Steenfelt A., Tarvainen T. Geochemical Atlas of Europe. Part 1 – Background Information, Methodology and Maps, 2005

Annexe 1

Concentrations moyennes des éléments majeurs et traces dans les sédiments de rivière, dans le monde (issue de *Viers J., Dupré B., Gaillardet J., Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database, Science of the Total Environment 407, p853-868, 2009*)

Table 1 – Average concentration of major and trace elements in the suspended sediment of World Rivers

	Unit	Suspended sediment average concentration	Standard deviation (σ)	n	Upper crust ¹	Martin and Meybeck ²	Savenko ³
Al	%	8.72	6.01	140	8.04	9.4	8.63
As	µg/g	36.3	27.0	40	–	5	14
Ba	µg/g	522	472	139	550	600	500
Bi	µg/g	0.85	1.29	20	0.127	–	0.3
Br	µg/g	21.5	17.3	5	–	5	9
Ca	%	2.59	2.80	118	3	2.15	2.60
Cd	µg/g	1.55	4.15	70	0.098	–	0.5
Ce	µg/g	73.6	38.4	110	64	95	68
Co	µg/g	22.5	19.6	82	10	20	19
Cr	µg/g	130	155	149	35	100	85
Cs	µg/g	6.25	4.68	71	3.7	6	5.2
Cu	µg/g	75.9	135	143	25	100	45
Dy	µg/g	4.25	2.07	90	3.5	–	4.5
Er	µg/g	2.23	1.00	90	2.3	–	2.6
Eu	µg/g	1.29	0.58	109	0.88	1.5	1.4
Fe	%	5.81	4.81	144	3.5	4.8	5.03
Ga	µg/g	18.1	4.97	33	17	25	20
Gd	µg/g	5.25	2.73	90	3.8	–	5.6
Ge	µg/g	1.23	0.36	18	–	–	1.4
Hf	µg/g	4.04	1.70	83	5.8	6	4.4
Ho	µg/g	0.88	0.34	78	0.8	–	0.9
K	%	1.69	1.04	119	2.8	2	2.15
La	µg/g	37.4	24.1	110	30	45	32
Li	µg/g	8.50	13.7	34	–	25	35
Lu	µg/g	0.35	0.23	75	0.32	0.5	0.4
Mg	%	1.26	1.40	93	1.33	1.18	1.44
Mn	µg/g	1679.00	5011	148	600	1050	1150
Mo	µg/g	2.98	4.53	49	–	3	1.8
Na	%	0.71	0.93	108	2.89	0.71	0.82
Nb	µg/g	13.5	7.44	35	25	–	13
Nd	µg/g	32.2	15.5	105	26	35	29
Ni	µg/g	74.5	100	164	20	90	50
P	µg/g	2010	3257	24	–	1150	1000
Pb	µg/g	61.1	91.2	132	20	100	25
Pr	µg/g	7.95	3.73	72	7.1	–	7.7
Rb	µg/g	78.5	53.9	126	112	100	77
Sb	µg/g	2.19	2.41	41	0.2	2.5	1.4
Sc	µg/g	18.2	9.30	47	–	18	14
Si	%	25.4	11.7	68	30.8	28.5	25.6
Sm	µg/g	6.12	2.76	108	4.5	7	5.8
Sn	µg/g	4.57	4.23	55	5.5	–	2.9
Sr	µg/g	187	272	135	350	150	150
Ta	µg/g	1.27	0.51	55	2.2	1.25	0.88
Tb	µg/g	0.82	0.41	98	0.64	1	0.79
Te	µg/g	0.54	0.23	22	–	–	7?
Th	µg/g	12.1	5.86	93	10.7	14	10
Ti	%	0.44	0.32	51	0.3	0.56	0.39
Tl	µg/g	0.53	0.24	14	0.75	–	0.56
Tm	µg/g	0.38	0.22	55	0.33	–	0.38
U	µg/g	3.30	3.09	122	2.8	3	2.4
V	µg/g	129	100	65	60	170	120
W	µg/g	1.99	2.13	15	–	–	1.4
Y	µg/g	21.9	9.40	70	22	30	25
Yb	µg/g	2.11	1.28	111	2.2	3.5	2.5
Zn	µg/g	208	237	134	71	250	130
Zr	µg/g	160	66.7	94	190	–	150

For comparison, we report the composition of the continental crust proposed by Taylor and McLennan (1985) (2), as well as the chemical composition of riverine suspended sediments given by Martin and Meybeck (1979) (3) and Savenko (2006) (4).

^{1,2,3} are estimations of the chemical composition of the Upper Crust (Taylor and McLennan, 1985), of riverine suspended sediments by Martin and Meybeck (1979) and Savenko (1986), respectively.

Annexe 2

Données sédiment FOREGS

Le programme mondial de bases de référence géochimiques IUGS / IAGC vise à établir une base de référence géochimique globale pour plus de 60 éléments dans une large gamme de compartiments (eau, sols, sédiments) pour des applications environnementales par exemple. La contribution européenne au programme a été réalisée par des institutions gouvernementales de 26 pays sous les auspices du Forum des Services Géologiques Européens (FOREGS). Les principaux objectifs de cette étude européenne étaient les suivants :

- 1) Appliquer des méthodes normalisées d'échantillonnage, d'analyse chimique et d'analyse gestion des données afin de préparer une base géochimique à travers l'Europe ;
- 2) Utiliser ce réseau de référence pour harmoniser les jeux de données de base nationaux.

Des échantillons d'eau de cours d'eau, de sédiments de cours d'eau et de trois types de sol (couche supérieure organique, haut et sous-sol minérogéniques) ont été collectés sur 900 stations à travers l'Europe. Environ 120 stations ont été échantillonnées pour la France.

Les informations sur ce projet et les résultats sont disponibles sur le site <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/part2.php>

Une exploitation des données de sédiment pour les 120 stations françaises donne les informations suivantes. Hormis pour COT et S les données sont des résultats obtenus par fluorescence X. Pour S, il s'agit des concentrations sur un minéralisat d'eau régale.

	SiO2	Al2O3	Na2O	MgO	P2O5	K2O	CaO	TiO2	MnO	Fe2O3	COT	S (ER)
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	mg/kg
min	8,4	1,3	0,1	0,05	0,005	0,2	0,1	0,1	0,01	0,4	0,2	76
1er Quartile	54,4	6,0	0,3	0,05	0,05	1,1	0,8	0,5	0,034	1,9	0,9	285
Médiane	65,1	8,8	0,5	0,4	0,11	1,7	2,4	0,7	0,054	2,9	1,6	533
3eme quartile	74,0	13,3	1,4	1	0,19	2,6	7,9	0,8	0,089	4,2	2,7	813
Max	93,1	19,3	3,1	5,8	0,64	4,9	46,7	5,0	0,37	14,4	13,2	17294



Centre scientifique et technique
Direction des Laboratoires
3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34
www.brgm.fr