



Agence de l'eau
Rhin-Meuse



Intercomparaison de techniques de minéralisation

Etude réalisée pour le compte de l'agence de l'eau Rhin-Meuse

Auteurs : Christophe Breuzin, agence de l'eau Rhin-Meuse et Christophe Mourey,
centre d'analyse et de recherches

76, route du Rhin

BP 24

6740 ILLKIRCH

avec la participation de Patrick Thomas de l'institut Pasteur de Lille

Editeur : Agence de l'eau Rhin-Meuse

Juin 1998

40 exemplaires

100 francs

© 1998 - Agence de l'eau Rhin-Meuse

SOMMAIRE

Remerciements	page 3
Résumé de l'étude	page 4
I) Objet de l'étude	page 5
1.1) Problématique	
1.2) Cadre de l'étude	
II) Modalité de l'essai	page 5
II. 1) Préparation des matériaux	
II.2) Echantillonnage et conditionnement	
II.3) Expédition des matériaux	
III) Analyse statistique	page 7
IV) Techniques de minéralisation et d'analyse	page 8
IV. 1) Cadmium, Chrome, Cuivre, Nickel, Plomb, Zinc	
IV.2) Arsenic	
IV. 3) Mercure	
V) Exploitation	page 9
VI) Conclusions	page 16
Références	page 17
Annexes	page 18

REMERCIEMENTS

Cette étude a été financée par l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse et réalisée par le Centre d'analyses et de Recherches d'Illkirch-Graffenstaden

Nous tenons à remercier tous les laboratoires qui ont participé à cette étude et plus particulièrement :

Mlle Rodriguez : Institut de Recherches en Hydrologie à Nancy

Mlle Muller : Anjou Recherches à **Maisons-Laffites**

Mme Val : Centre d'analyses et de Recherches à Illkirch-Graffenstaden

Mr Thomas : Service Eaux et Environnement de l'Institut Pasteur de Lille

Mr Meyer : Centre de Recherches Nucléaires à Cronembourg

Mr Wittkotter : **LUA** de Dusseldorf

Mr Mantsi : Elf Atochem à Levallois

Mr Brauch : Technologiezentrum Wasser (TZW) à Karlsruhe

ainsi que leurs équipes pour toutes les analyses réalisées.

RESUME DE L'ETUDE

1) LES OBJECTIFS

Le dosage des métaux sur sédiments ou plus généralement sur tout support solide, pose certains problèmes, liés notamment au traitement préalable de l'échantillon avant l'analyse proprement dite. Il s'agissait d'évaluer la dispersion des résultats en fonction des différentes méthodes de mise en solution utilisées dans le cadre de l'analyse des sédiments de rivières.

2) LA DEMARCHE

Une comparaison interlaboratoires a été menée avec 8 laboratoires et 3 types d'échantillons (sédiment de rivière du Bassin Rhin-Meuse, sédiment de rivière certifié n°GBW 08301), minéralisat de l'échantillon de sédiment de rivière).

3) LES PRINCIPAUX RESULTATS

Cet essai montre que les laboratoires maîtrisent, d'une façon générale, leurs protocoles analytiques et que ces derniers sont aptes à fournir une réponse relativement constante, de 1% en moyenne pour le cuivre à 10 % en moyenne pour le mercure.

Compte tenu du type de matrice, de la disparité des couples **minéralisation/analyse** et du niveau de concentration testé, on constate que la reproductibilité reste analytiquement acceptable. Les coefficients de variation s'étalent de 8 % pour le zinc à environ 35 % pour le mercure, chrome et cadmium. Il n'y a pas de différence majeure entre le sédiment certifié et l'échantillon réel.

La minéralisation reste la source de dispersion principale. Il n'en est pas moins vrai que les méthodes de dosage et l'effet laboratoire interviennent également. Les objectifs que nous avons fixés à cette étude et par conséquent les moyens mis en oeuvre pour y répondre ne peuvent pas apporter plus d'informations quant à la part de chacun dans la dispersion des résultats.

Les attaques aux acides classiques ne semblent pas être **suffisantes** pour le dosage du chrome. Pour cet élément, il est parfaitement **connu** que la chromite est très difficile à mettre en solution même avec une digestion utilisant le mélange **HF/HClO4**. Seule une fusion alcaline permet de se rapprocher de la valeur du chrome total. Il est du ressort des commanditaires d'analyses de décider s'ils souhaitent connaître la teneur en chrome total sachant qu'une proportion non négligeable n'est que **très** peu biodisponible.

La technique micro-ondes est maintenant largement utilisée. Elle donne des résultats satisfaisants et permet, pour au moins 3 laboratoires, d'utiliser la même minéralisation pour l'ensemble des métaux en utilisant un mélange **HCl/HNO3**.

I) OBJET DE L'ETUDE

1.1) Problématique

Les micropolluants organiques et les éléments traces sont généralement présents dans le milieu aquatique à des concentrations très faibles. L'évolution de l'instrumentation analytique et des méthodes d'analyses qui en découlent, permettent d'abaisser considérablement les seuils de **quantification**. Toutefois l'analyse doit être perçue comme une chaîne constituée de différents maillons représentatifs d'une suite d'opérations successives qui vont de l'échantillonnage à la fourniture de résultats. La nature des technologies mises **en oeuvre**, du type de matrice à traiter, des composés à rechercher et de leur niveau de concentration impliquent des opérations **de** préparation de l'échantillon. Ces étapes ne doivent en aucun cas être négligées pour au moins une raison essentielle : ce sont à leur niveau que se situe la majeure partie de l'erreur analytique due principalement à une perte de l'analyte, à l'apport de contaminant et dans le cas des sédiments de la fraction granulométrique que l'on analyse.

1.2) Cadre de l'étude

De part leur caractère potentiellement toxique, les éléments traces sont recherchés tant sur eau que sur divers supports solides tels que les matières en suspension, les sédiments, les boues, les bryophytes, etc.

Les supports solides sont des matrices complexes nécessitant de nombreux traitements avant leur analyse finale. De nombreuses techniques de minéralisation et d'analyse, parfois très différentes, sont utilisées par les laboratoires. L'Agence de l'Eau Rhin-Meuse, commanditaire de nombreuses analyses de ce type auprès de différents laboratoires, a souhaité évaluer la dispersion des résultats. **L'objectif de ces travaux n'est donc pas de valider, ni même d'apporter un jugement qualitatif sur telle ou telle méthode, mais de faire le point sur les techniques les plus courantes et de réaliser un essai interlaboratoire visant à évaluer l'influence de ces modes opératoires sur les résultats finaux.**

II) MODALITES DE L'ESSAI

L'essai s'est déroulé en juin 1996 et porte sur l'analyse de l'arsenic, du cadmium, du chrome, du cuivre, du mercure, du nickel, du plomb et du zinc.

8 laboratoires ont participé à cet essai, chacun utilisant ses propres techniques de minéralisation et d'analyse.

3 échantillons ont été testés :

A1 : échantillon réel préalablement préparé selon II-1),

A2 : échantillon certifié,

B : minéralisat de l'échantillon A1.

Chaque laboratoire réalisera 3 minéralisations des échantillons A1 et A2 et 3 mesures par minéralisat A1, A2, B.

II. 1) Préparation des matériaux

-échantillon A1:

Afin de s'assurer que les échantillons reçus par l'ensemble des laboratoires soient homogènes, le sédiment de rivière utilisé a subi une préparation préalable. Des sources d'erreur ont donc été éliminées.

L'échantillon A1 est un sédiment de rivière, assez chargé en matières organiques et minérales.

Le volume de sédiment de départ était de 15 l et sa teneur en eau voisine de 50%.

L'échantillon a été préparé de la façon suivante:

- séchage sous hotte à 25°C (pendant environ une semaine)
- tamisage à 4 mm pour éliminer les gros débris végétaux et les cailloux
- tamisage à 200 et 630 μm
- élimination de la fraction supérieure à 630 μm
- broyage de la fraction comprise entre 200 et 630 μm
- conditionnement de la fraction inférieure à 200 μm dans des flacons de 21 en polypropylène (en attendant l'échantillonnage)

-échantillon A2:

l'échantillon A2 est un sédiment de rivière certifié et référencé GBW 08301,

-échantillon B (liquide):

l'échantillon B est l'échantillon A1 minéralisé selon le protocole suivant:

- calcination à 450°C
- récupération du résidu à l'aide d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique concentrés (chauffage sur un bain de sable).
- filtration sur filtre papier Whatman 541

L'échantillon est dopé à 1 $\mu\text{g/l}$ à l'aide d'une solution de mercure à 1 g/l .

11.2) Echantillonnage et conditionnement

Les échantillons A1 et B ont été répartis dans des tubes en polypropylène de 50 ml de marque COSTAR.

L'échantillon A2 a été séparé en différentes fractions réparties dans des piluliers en verre (nettoyés par trempage dans un bain d'acide nitrique à 10% pendant 72 heures, rinçage à l'eau ultra-pure et séchage).

Les échantillons A1 et B ont été fractionnés dans 15 tubes.

L'échantillon A2 a été séparé en 10 fractions de masses voisines.

II.3/ Expédition des matériaux

Les colis comportaient 2 tubes, un pilulier et un formulaire de résultats.

III) ANALYSE STATISTIQUE (cf annexe 3)

Compte tenu du nombre relativement faible de participants, il n'est pas utile de réaliser une étude statistique très pointue dont les résultats seraient difficilement exploitables.

Sur la base de la norme ISO 5725 [1], la dispersion des résultats pour chaque élément est exprimée par les grandeurs suivantes :

* Pour chaque laboratoire :

- Ecart type de répétabilité : Moyenne des écarts type de chaque essai.
- Ecart type de reproductibilité : Ecart type des mesures de l'ensemble des essais.
- Moyenne : Moyenne de chaque essai et moyenne générale

* Pour l'ensemble des laboratoires

- Moyenne générale
- Ecart type inter laboratoire
- Coefficient de variation

Ces résultats sont illustrés par des graphiques représentant pour chaque laboratoire la moyenne des mesures associée à leur écart-type. Sont indiquées également la moyenne des résultats (en gras), la moyenne +/- 1 et 2 écart-type (en pointillés) et la valeur certifiée pour l'échantillon A2 (en pointillés fins).

IV) TECHNIQUES DE MINÉRALISATION ET D'ANALYSES EMPLOYÉES

Les différentes techniques sont détaillées aux annexes 1 et 2.

10 méthodes de minéralisation et 9 méthodes d'analyses ont été employées

IV. 1) Cadmium, Chrome, Cuivre, Nickel, Plomb, Zinc

4 méthodes de minéralisation et d'analyses* sont utilisées, toutefois seul deux laboratoires emploient le même couple **minéralisation/analyse**

MINÉRALISATION		ANALYSE	
Type	Nombre	Type	Nombre
1	3	1	1
5	2	2	2
9	1	3	3
10	1	4	1

IV. 2) Arsenic

5 méthodes de minéralisation sont employées pour 6 méthodes d'analyses*. Il y a également 2 laboratoires qui utilisent le même couple.

MINÉRALISATION		ANALYSE	
Type	Nombre	Type	Nombre
1	2	1	1
2	1	2	1
5	2	3	1
9	1	5	1
10	1	6	2
		7	1

IV.3) Mercure

6 méthodes de minéralisation pour 2 méthodes d'analyses*

MINÉRALISATION		ANALYSE	
Type	Nombre	Type	Nombre
1	1	5	6
3	2	9	1
4	1		
8	1		
9	1		
10	1		

A l'exception du mercure pour lequel la minéralisation classique par plaques chauffantes reste largement employée, la minéralisation par micro-ondes devient prépondérante. On constate également que 3 laboratoires utilisent la même méthode de minéralisation quelque soit l'élément à doser sans qu'il y ait d'implication sur les résultats, notamment pour l'arsenic et le mercure.

Compte tenu de la multiplicité des couples **minéralisation/analyse**, il est très difficile d'apporter des conclusions quant à l'opportunité de tel ou tel couple. Il faut également garder en mémoire que l'on a deux grands types de minéralisation ; les minéralisations partielles (sans HF) et les minéralisations totales (avec HF)

*** L'analyse par activation neutronique n'a pas été comptabilisée, compte tenu de sa non utilisation par les laboratoires d'analyse de l'eau.**

V) EXPLOITATION DES RESULTATS

1) D'une manière générale, la répétabilité au sein de chaque laboratoire est bonne (cf tableau 1, page 10). Les laboratoires maîtrisent donc leurs protocoles.'

Le mercure et le cadmium présentent les dispersions les plus élevées..

2) Les coefficients de variation relatifs à l'ensemble des résultats (par éléments) sont également acceptables eu égard au type de matrice (cf graphique 1, page 11). Les essais réalisés sur la norme AFNOR NF X 3 1-147 [2] (calcination à 450 °C puis traitement par un mélange HF/HClO4) par H.Ciesielski [3] donnent des coefficients de variation similaires pour le chrome et le cuivre (respectivement 22 et 23 % contre 19 et 28%) et des coefficients supérieurs pour le plomb et le zinc (respectivement 28 et 13 % contre 9 et 8%).

Les dispersions les plus importantes sont notées pour le cadmium, le chrome et le mercure. Il faut rappeler que pour des questions d'homogénéité de l'échantillon A1, celui ci était au préalable séché et broyé. Ces deux étapes sont également sources d'erreurs (contamination, perte de produit, etc.).

3) L' analyse des résultats des mesures réalisées sur l'échantillon de sédiment certifié (tableau 2, page 1 1), nous permet d'étudier les taux de récupération obtenus pour les différents éléments. Il ressort que le chrome est l'élément dont le taux de récupération est le plus faible, ce résultat est à rapprocher des travaux de **JB. Fournier** [4] qui présentent un taux de récupération de 33 % (sédiment CRM 230) pour une attaque **HNO3/HCl**, attaque également réalisée dans le cadre de cette étude. Le laboratoire n°4 a réalisé en parallèle une attaque par HF qui donne des résultats plus proches de la valeur **certifiée**. En première approche, mais sans qu'il soit possible de l'affirmer avec certitude, la méthode n°5 (**HNO3/HCl**; plaque chauffante) présente des taux d'extraction inférieurs à ceux obtenus par une minéralisation avec les mêmes acides mais avec un appareillage **micro-**ondes.

4) Dans le cas de l'échantillon certifié, on remarque qu'à l'exception du chrome, du cuivre et du nickel, les valeurs sont réparties autour de la valeur certifiée. Pour ces trois éléments, la majorité des résultats sont en déca de la valeur certifiée. Il conviendrait de le vérifier sur d'autres échantillons certifiés.

5) Dans l'hypothèse où la minéralisation s'avère être le facteur prépondérant de la dispersion des résultats de mesure, on peut penser que l'allure des courbes des échantillons A1 et A2 doit être différente de celle de l'échantillon B préalablement minéralisé par un seul laboratoire. On constate , d'après les courbes des pages 12 et 13, que pour chaque élément le profil des résultats est similaire quelle que soit la nature de l'échantillon.

Par ailleurs nous avons tracé pour chaque échantillon et chaque laboratoire les courbes représentant en ordonnée le rapport entre la moyenne des résultats (par laboratoire et par élément) et la moyenne générale (pages 14 et 15). L'allure générale des courbes est identique, néanmoins le profil obtenu pour les résultats de l'échantillon B est plus "plat" que ceux des échantillons A1 et A2.

On peut conclure que d'autres phénomènes interviennent pour partie dans la dispersion des résultats. Cette part est suffisante pour que les profils des écarts soient semblables, mais la source de dispersion prépondérante reste l'étape de minéralisation. Ces sources d'erreurs supplémentaires sont bien évidemment dues, à l'utilisation de techniques analytiques différentes, mais en analysant les résultats de l'échantillon B, on peut noter (à l'exception du As, Cd, Hg) que pour une même technique d'analyse, les résultats peuvent diverger d'une façon notable, mais aussi à l'utilisation de différents matériels et à des pratiques différentes au sein de chaque laboratoire.

TABLEAU 1

COEFFICIENTS DE VARIATION									
ARSENIC					CADMIUM				
Laboratoire	A1	A1	A2	A2	Laboratoire	A1	A1	A2	A2
	répétabilité	Reproduct.	répétabilité	Reproduct.		répétabilité	Reproduct.	répétabilité	Reproduct.
1	2	4	1	3	1	24	22	13	12
2	4	2	3	2	2	5	5	2	1
3	2	7	3	3	3	*	*	*	*
4	4	3	5	2	4	8	3	6	3
5	1	2	3	2	5	5	14	5	4
6	3	2	2	0	6	2	4	2	1
7	2	2	1	1	7	*	*	*	*
8	2	14	3	2	8	3	1	5	14
moyenne	2	5	3	2	moyenne	8	8	6	6
CHROME					CUIVRE				
Laboratoire	A1	A1	A2	A2	Laboratoire	A1	A1	A2	A2
	répétabilité	Reproduct.	répétabilité	Reproduct.		répétabilité	Reproduct.	répétabilité	Reproduct.
1	1	2	2	2	1	2	8	2	3
2	2	1	3	6	2	2	2	3	1
3	1	11	1	1	3	2	3	1	1
4	4	1	2	1	4	2	2	3	1
5	1	6	3	1	5	0	10	2	2
6	1	0	1	1	6	1	3	1	1
7	1	4	2	3	7	*	*	*	*
8	1	1	1	2	8	0	4	0	2
moyenne	1	3	2	2	moyenne	1	4	2	1
MERCURE					NICKEL				
Laboratoire	A1	A1	A2	A2	Laboratoire	A1	A1	A2	A2
	répétabilité	Reproduct.	répétabilité	Reproduct.		répétabilité	Reproduct.	répétabilité	Reproduct.
1	0	32	*	*	1	12	1	9	7
2	7	4	*	*	2	5	1	5	2
3	4	9	14	31	3	1	5	3	3
4	7	5	8	5	4	3	1	5	3
5	5	16	*	*	5	2	5	1	0
6	1	6	3	5	6	3	1	2	0
7	15	1	*	*	7	10	3	6	6
8	7	10	15	20	8	2	1	1	2
moyenne	6	10	10	15	moyenne	5	2	4	3
PLOMB					ZINC				
Laboratoire	A1	A1	A2	A2	Laboratoire	A1	A1	A2	A2
	répétabilité	Reproduct.	répétabilité	Reproduct.		répétabilité	Reproduct.	répétabilité	Reproduct.
1	4	4	10	6	1	1	1	1	0
2	2	1	1	1	2	2	1	2	2
3	*	12	*	4	3	1	6	2	2
4	4	1	4	2	4	2	1	3	4
5	1	5	4	1	5	0	2	1	1
6	1	3	2	3	6	0	2	0	0
7	*	*	*	*	7	1	2	3	1
8	1	2	1	3	8	4	1	4	1
moyenne	2	4	4	3	moyenne	1	2	2	1

GRAPHIQUE 1

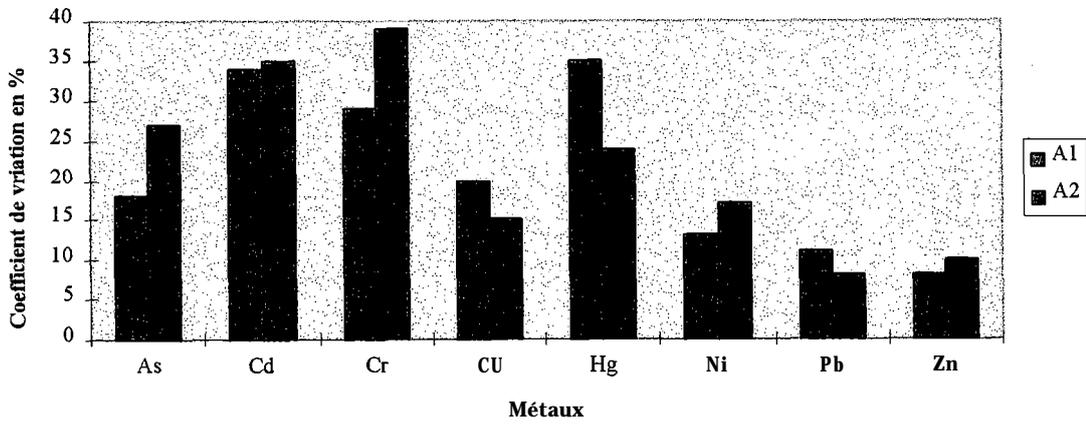
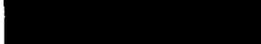
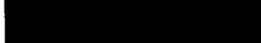
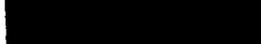
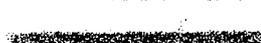
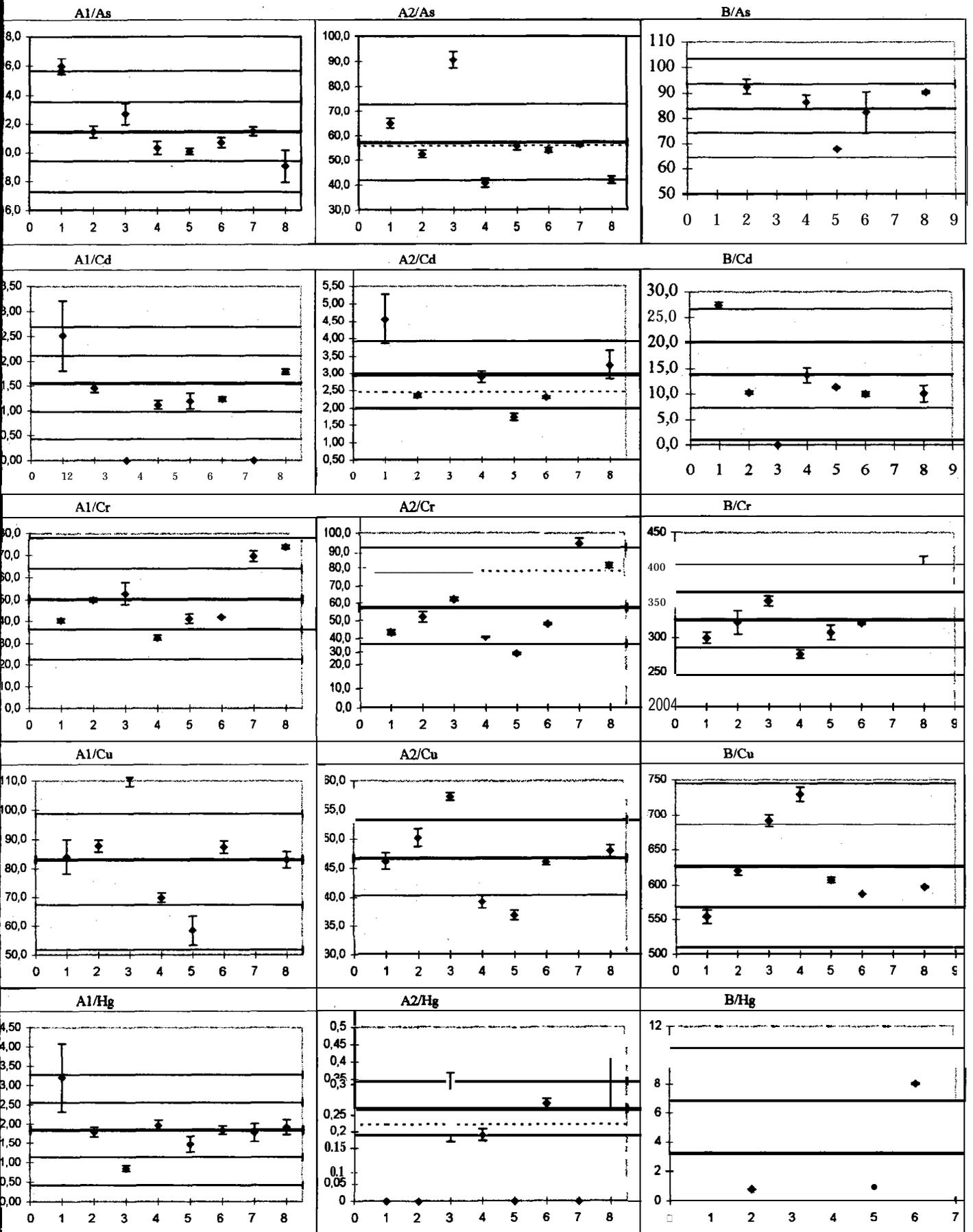


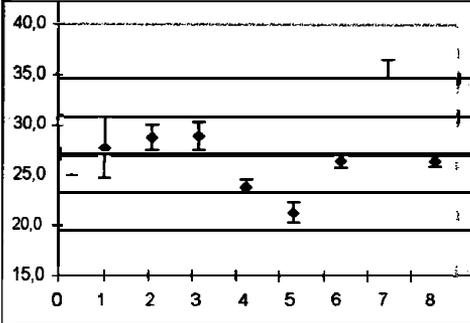
TABLEAU 2

<i>TAUX DE RECUPERATION EN %</i>								
Laboratoires	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
1		186	47	87	-	69	89	96
2	94	96	57	95	-	83	108	108
3	162	-	68	108	109	102	102	114
4					86			
5					-			
6								
7								
8								
Coefficient de variation	27	35	40	15	24	17	8	10

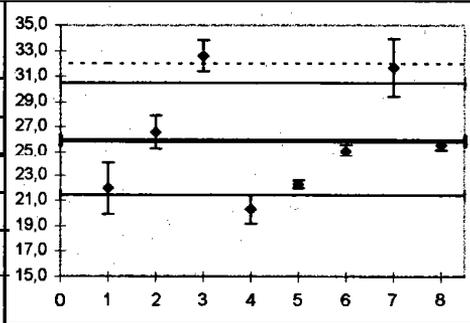
-  minéralisation 2 / Plaque
-  minéralisation 1 / micro-ondes
-  minéralisation 5 / Plaque
-  minéralisation 9 / micro-ondes
-  Activation neutronique
-  minéralisation 10 / micro-ondes
-  minéralisation 3 / plaque
-  minéralisation 8 / attaque à froid
-  minéralisation 4 / attaque à froid



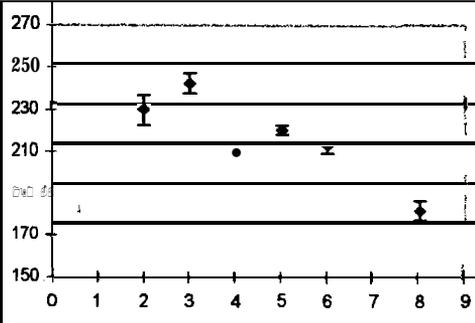
A1/Ni



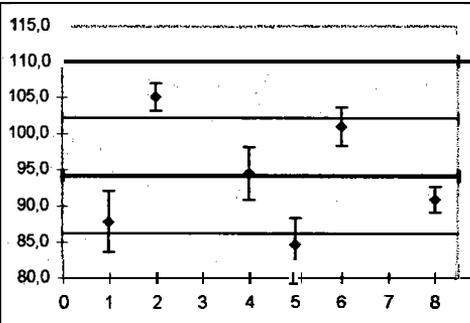
A2/Ni



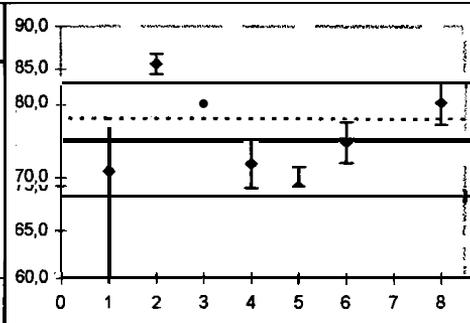
B/Ni



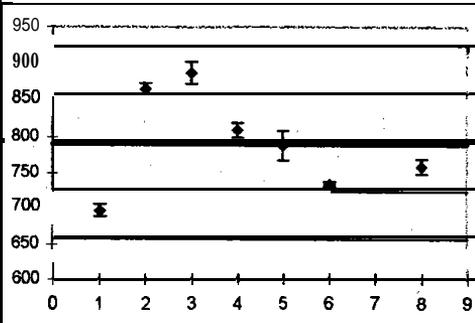
A1/Pb



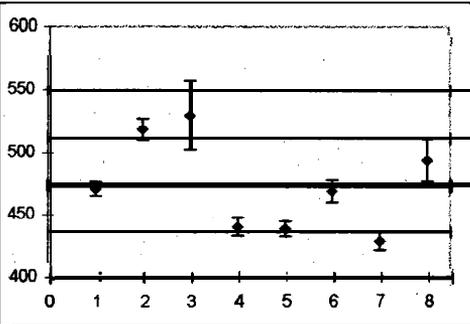
A2/Pb



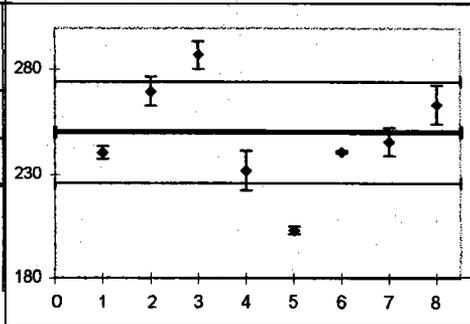
B/Pb



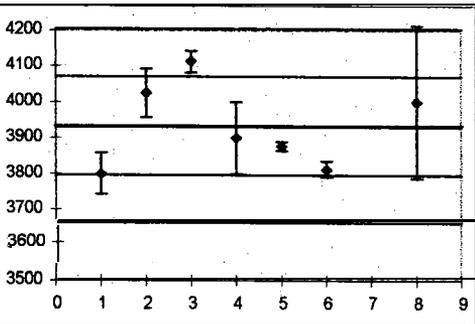
A1/Zn



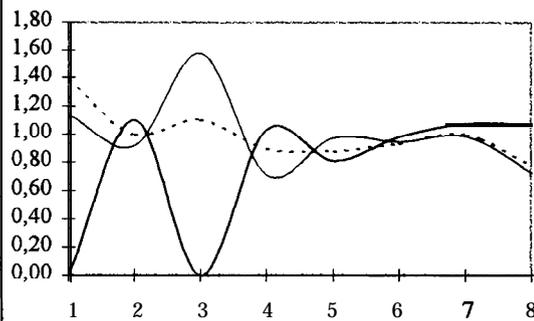
A2/Zn



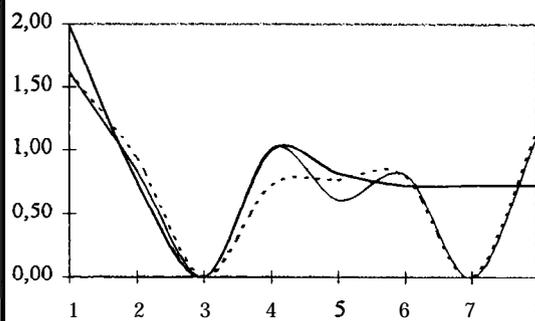
B/Zn



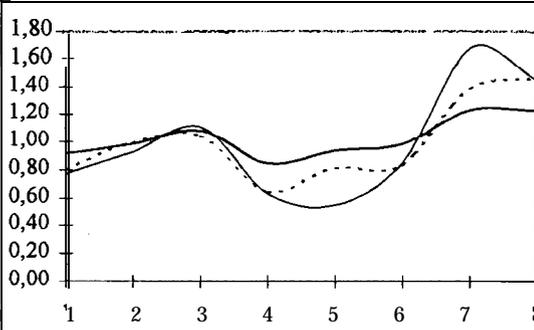
Labo	As			Cd			Cr			Cu		
	A1	A2	B									
1	1,39	1,14	-	1,62	1,60	1,98	0,80	0,77	0,92	1,01	1,00	0,88
2	1,00	0,92	1,10	0,94	0,83	0,75	1,00	0,93	0,99	1,06	1,09	0,99
3	1,11	1,58	-	-	-	-	1,05	1,11	1,08	1,34	1,24	1,10
4	0,90	0,72	1,03	0,72	1,01	0,99	0,65	0,63	0,85	0,84	0,85	1,16
5	0,88	0,98	0,81	0,77	0,61	0,82	0,82	0,56	0,94	0,70	0,80	0,97
6	0,93	0,95	0,98	0,80	0,81	0,73	0,83	0,86	0,98	1,05	0,99	0,94
7	1,00	0,99	1,08	-	-	0,73	1,38	1,68	1,23	-	-	0,95
8	0,79	0,73	1,08	1,15	1,13	0,73	1,47	1,45	1,23	1,00	1,04	0,95



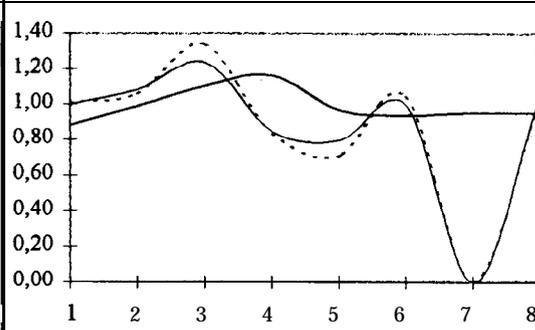
- - - - As
 A1
 ——— As
 A2
 - - - - As
 B



- - - - Cd
 A1
 ——— Cd
 A2
 - - - - Cd
 B

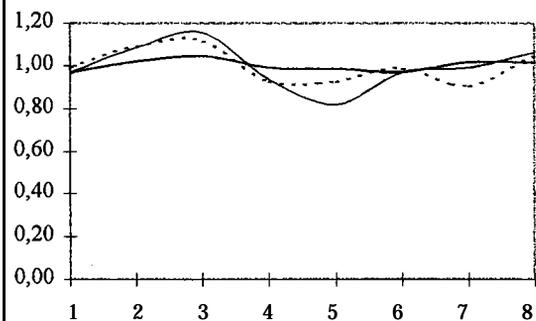
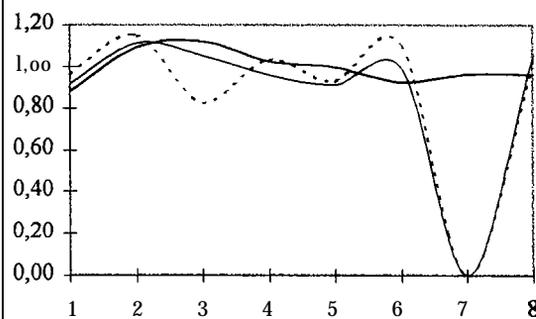
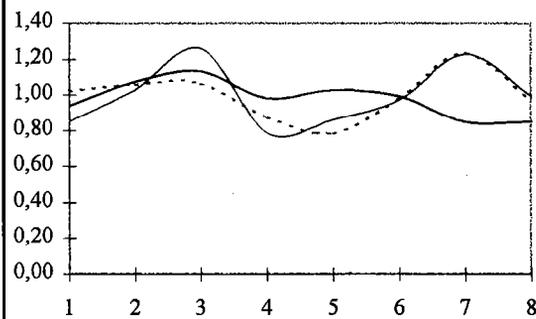


- - - - Cr
 A1
 ——— Cr
 A2
 - - - - Cr
 B



- - - - Cu
 A1
 ——— Cu
 A2
 - - - - Cu
 B

Labo	Hg			Ni			Pb			Zn		
	A1	A2	B	A1	A2	B	A1	A2	B	A1	A2	B
1	1,73			1,02	0,85	0,94	0,96	0,92	0,88	0,99	0,97	0,9
2	0,97			1,06	1,03	1,07	1,15	1,11	1,09	1,05	1,09	1,02
3	0,46			1,07	1,26	1,13	0,831	1,051	1,121	1,121	1,161	1,0
4	1,06			0,88	0,79	0,913	1,031	0,961	1,02	0,93	0,94	0,99
5	0,79			0,78	0,871	1,03	0,93	0,91	1,00	0,93	0,82	0,99
6	1,001			0,98	0,97	0,99	1,11	0,99	0,92	0,99	0,97	0,97
7	0,961			1,241	1,23	0,85	-	-	-	0,961	0,91	0,991
8	1,04			0,971	0,99	0,85	0,99	1,05	0,96	1,04	1,06	1,0



VI) CONCLUSIONS

Il faut garder à l'esprit que cet essai ne prend pas en compte les erreurs dues à l'homogénéité du prélèvement du sédiment ni au traitement avant **minéralisation** de ce dernier.

1) Cet essai montre que les laboratoires maîtrisent, d'une façon générale, leurs protocoles analytiques et que ces derniers sont aptes à fournir une réponse relativement constante.

2) Compte tenu du type de matrice, de la disparité des couples **minéralisation/analyse** et du niveau de concentration testé, on constate que les coefficients de variation restent analytiquement acceptables.

3) La minéralisation reste la source de dispersion principale. Il n'en est pas moins vrai que les méthodes de dosage et l'effet laboratoire interviennent également. Les objectifs que nous avons fixés à cette étude et par conséquent les moyens mis en oeuvre pour y répondre ne peuvent pas apporter plus d'informations quant à la part de chacun dans la dispersion des résultats. Pour cela il aurait été nécessaire, par exemple, que chaque laboratoire teste l'ensemble des méthodes de **minéralisation** et que les dosages à proprement dit soient réalisés par un seul laboratoire. L'effet **minéralisation** aurait alors pu être évalué plus précisément pour chaque méthode.

4) Les attaques par le mélange **HCl/HNO₃** ne semblent pas être suffisantes pour le dosage du chrome et ce quelle que soit la méthode de chauffage.

5) La technique micro-ondes ouvert ou fermé est maintenant largement utilisée. Elle donne des résultats satisfaisants. 3 laboratoires peuvent à l'aide de ce système utiliser la même **minéralisation** (mélange **HCl/HNO₃**) pour l'ensemble des métaux. Il faut rappeler qu'en système ouvert avec une utilisation d'un mélange **HF/HClO₄**, il y a des pertes de volatils (As, Hg).

6) Le commanditaire d'analyses doit orienter le laboratoire vers un extractant (mélange **HCl/HNO₃** ou **HF/HClO₄** . ..) en fonction de l'objectif qu'il s'est fixé et des informations qu'il souhaite obtenir en matière de risque. Par exemple est-il utile de rechercher le chrome total sachant qu'une proportion non négligeable n'est que très peu biodisponible ? Autrement, il faut obliger à faire du total comme cela est pratiqué depuis des années dans le cadre du milieu marin.

REFERENCES

[1] : *NF ISO 5725, Fidélité des méthodes d'essai*, 1987

[2]: *AFNOR NF X 31-147, sols, sédiment. Mise en solution totale par attaque acide*, 1996

[3] : H. Ciesielski, N. Proix, T. Steckerman, *Détermination des incertitudes liées à une méthode de mise en solution des sols et sédiments par étude inter-laboratoire*, *Analisis*, 1997, 25, 188-192

[4] : JB. Fournier, V. Vignier, P. Renaud, GJ Martin, *Element analysis carried out on reference sample. Comparison between five digestion techniques using wet and dry processes*, *Analisis*, 1997, 25, 196-201

ANNEXES

ANNEXE 1

Méthodes de minéralisation

méthode 1 :

Minéralisation au micro-onde (**gradient**)

- prise d'essai de **0,3 g MS**
- 2ml d'eau desionisée
- 3ml d'acide chlorhydrique concentré
- 1ml** d'acide nitrique concentré
- chauffage par micro-ondes

méthode 2 :

Minéralisation sur plaque chauffante (As)

- prise d'essai **0,4g MS**
- 5ml d'acide nitrique concentré
- 5ml d'acide nitrique concentré
- 50ml** d'eau desionisée
- chauffage à **80°C** pendant 2 heures
- 1ml** de solution de **KI** avant analyse

méthode 3 :

Minéralisation sur plaque chauffante (Hg)

- prise d'essai **0,4g MS**
- 5ml d'acide nitrique concentré
- 5ml d'acide nitrique concentré
- 50ml** d'eau desionisée
- chauffage à **80°C** pendant 2 heures
- remise en fiole de **100ml**
- ajout de **1ml** de permanganate de potassium à 5%
- avant analyse, décoloration au chlorure d'hydroxylamine (neutralisation de **KMnO₄**)

méthode 4 :

Minéralisation à froid en milieu oxydant

méthode 5 :

Protocole Agence de 1980

- prise d'essai d'environ **1g**
- calcination à **450°C** en présence de **NH₄NO₃**
- reprise avec un mélange **HCl/HNO₃**
- évaporation à sec

- reprise HCl dilué
- filtration sur papier Whatman 2V et qsp 100ml

méthode 6 :

Méthode micro-ondes focalisés ouverte (PROLABO M)

- prise d'essai 1g
- attaque HCl/HNO₃ (« eau régale »)
- reprise H₂O
- filtration sur papier Whatman 2V et qsp 100ml

méthode 7:

Méthode attaque « HF » en bécher TEFLON

- prise d'essai 1g
- attaque HClO₄/HF
- évaporation « near to dryness »
- reprise HCl concentré
- filtration sur papier Whatman 2V et qsp 100ml

méthode 8 :

Digestion pour le mercure

- prise d'essai 0,5g
- attaque à froid en tube fermé par un mélange H₂SO₄/HNO₃/KMnO₄ pendant 24 heures

méthode 9 :

méthode DIN 38414.S7

- prise d'essai : 0,5 g
- 1ml d'acide nitrique concentré
- 3ml d'acide chlorhydrique concentré
- chauffage par micro-ondes

méthode 10 :

Méthode micro-ondes en vase clos et sous pression

- prise d'essai 0,5g
- 2ml d'acide nitrique concentré
- 5ml d'acide chlorhydrique concentré
- chauffage par micro-ondes

ANNEXE 2

Méthode d'analyse

Méthode 1 : Spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme (**FAAS**)

Méthode 2 : **Spectrophotométrie** d'absorption atomique avec four graphite (GFAAS)

Méthode 3 : Spectrophotométrie d'émission atomique à l'aide d'un générateur inductif de plasma (ICP)

Méthode 4 : Spectrophotométrie d'émission atomique à l'aide d'un générateur inductif de plasma associée à un spectromètre de masse (**ICP/MS**)

Méthode 5 : Spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme par la technique dite des "vapeurs froides" (CVAAS)

Méthode 6 : **Spectrophotométrie** d'absorption atomique avec génération d'hydrures (GHSAA)

Méthode 7 : Génération d'hydrures avec détection par fluorescence X (HGAF)

Méthode 8 : Activation neutronique (**AAN**)

Méthode 9 : Technique des vapeurs froides et détection par fluorescence X (CVAF)

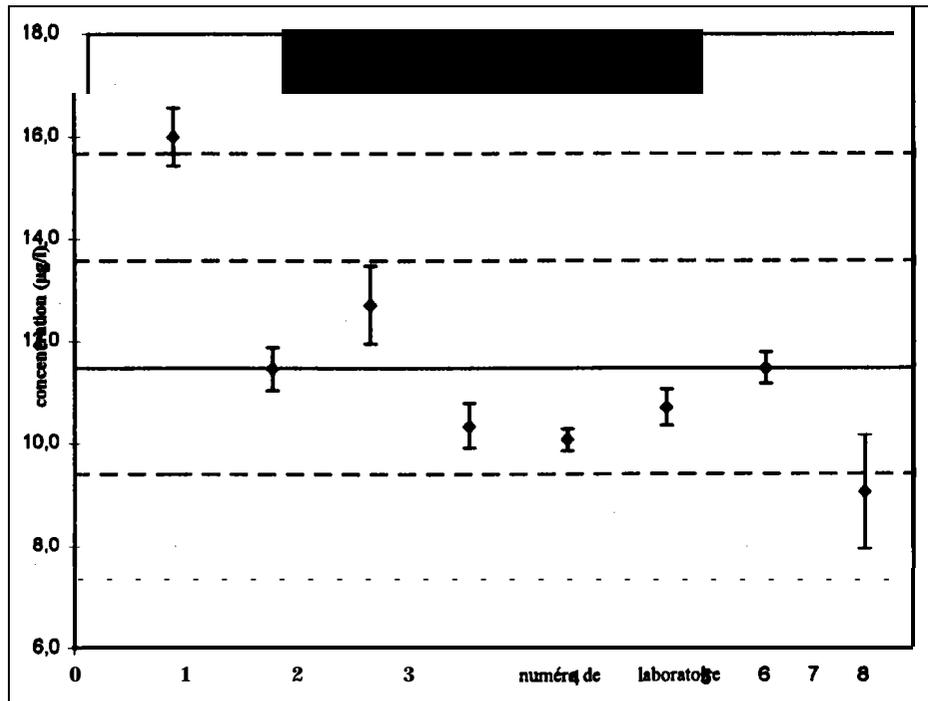
RESULTATS
ANNEXE 3

ECHANTILLON

A1

Elément: As

Laboratoire	essai 1			essai 2			essai 3			moyenne essai 1	moyenne essai 2	moyenne essai 3	moyenne	écart-type révét.	écart-type reprod.	méthode inéralis	méthode dosage
	mes 1	mes 2	mes 3	mes 1	mes 2	mes 3	mes 1	mes 2	mes 3								
1	15,5	15,0	15,5	16,5	16,0	16,5	16,5	16,0	16,5	15,3	16,3	16,3	16,0	0,289	0,577	2	1
2	11,7	11,3	12,2	11,2	11,6	11,1	11,9	11,1	11,1	11,8	11,3	11,4	11,5	0,479	0,243	1	6
3	13,3	13,8	13,6	12,9	12,7	12,6	12,1	11,9	11,6	13,6	12,7	11,9	12,7	0,224	0,850	1	6
4	10,2	10,8	11,2	9,8	10,0	10,5	10,0	10,2	10,6	10,7	10,1	10,3	10,4	0,399	0,328	5	HGAF
5	10,2	10,4	10,1	10,2	10,2	10,2	10,0	9,7	9,8	10,2	10,2	9,83	10,1	0,126	0,222	5	6
6	10,9	11,1	10,8	11,2	10,8	10,4	10,3	10,2	10,8	10,9	10,8	10,4	10,7	0,309	0,259	9	3
7	11,5	11,4	11,6	11,0	11,0	11,6	11,8	11,8	11,7	11,5	11,2	11,8	11,5	0,211	0,283		AAN
8	8,12	8,07	8,15	8,45	8,49	8,78	10,6	10,2	10,7	8,11	8,57	10,5	9,07	0,190	1,27	10	2



Moyenne des moyennes: 11,5
 Ecart-type inter-laboratoire: 2,09
 Coeffkient de variation 18

Essai complémentaire effectué par le laboratoire n°4

Mes. 1	Mes.2	Mes.3	Moyen.	Mineral.	Dosage
9,8	10,0	9,5	9,8	6	HGAF

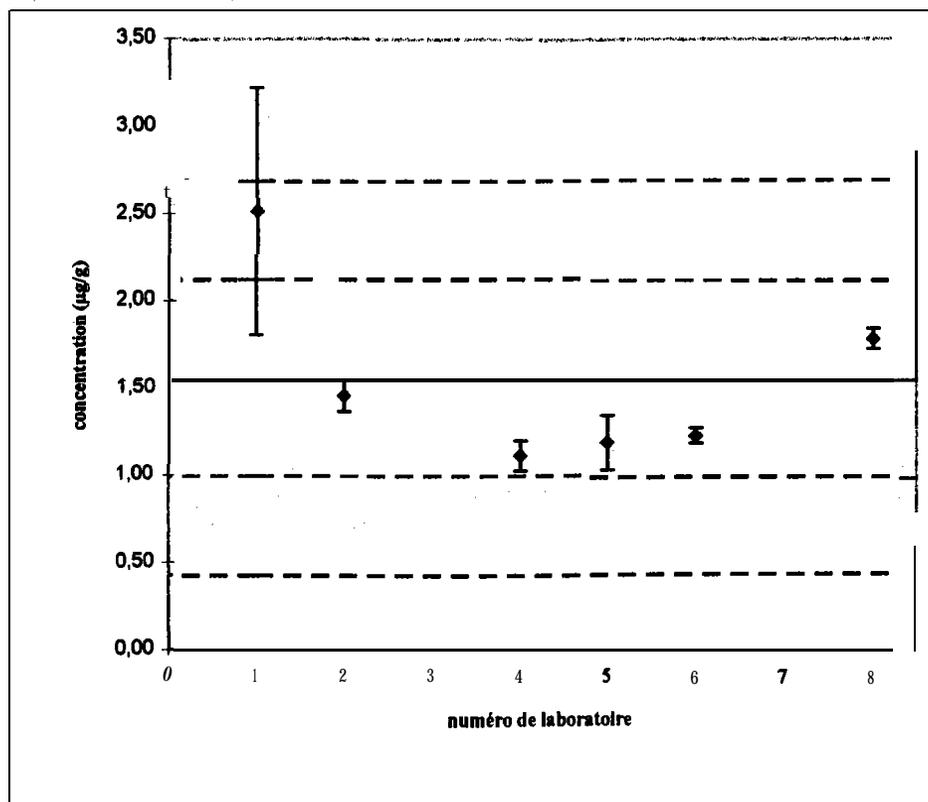
Elément: Cd

Laboratoire	essai 1			essai 2			essai 3			moyenne	moyenne	moyenne	moyenne	écart-type	écart-type	méthode	méthode
	mes1	mes2	mes3	mes1	mes2	mes3	mes1	mes2	mes3	essai 1	essai 2	essai 3		répét.	reprod.	inéalisis	dosage
1	1,90	2,00	1,80	1,80	2,90	3,40	2,20	3,40	3,20	1,90	2,70	2,93	2,51	0,604	0,542	1	3
2	1,47	1,45	1,67	1,5	1,47	1,42	1,41	1,41	1,35	1,53	1,46333	1,39	1,46	0,077	0,070	1	4
3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1	3
4	1,00	1,10	1,20	1,10	1,20	1,00	1,20	1,20	1,10	1,10	1,10	1,17	1,12	0,088	0,038	5	2
5	1,06	0,98	0,98	1,27	1,37	1,37	1,17	1,27	1,27	1,00	1,34	1,24	1,19	0,055	0,171	5	1
6	1,29	1,31	1,26	1,22	1,21	1,25	1,2	1,19	1,2	1,29	1,23	1,20	1,24	0,079	0,046	9	3
7	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm		AAN
8	1,84	1,86	1,73	1,77	1,86	1,77	1,76	1,71	1,83	1,81	1,80	1,77	1,79	0,061	0,023	10	2

Moyenne des moyennes: **1,55**
 Ecart-type inter-laboratoire: 0,565
 Coefficient de variation 36

Essais complémentaires effectués par le laboratoire n°4

Mes. 1	Mes. 2	Mes. 3	Moyen.	Mineral.	Dosage
1,4	1,2	1	1,3	7	3
1,0	1,2	1,5	1,23	6	2



Elément: Cr

Laboratoire	essai 1			essai 2			essai 3			mo	mo	mo	mo	écart-type	écart-type	méthode	méthode
	mes1	mes2	mes3	mes1	mes2	mes3	mes1	mes2	mes3	essai 1	essai 2	essai 3		répét.	reprod.	inér	dosage
1	40,0	40,0	40,0	39,0	40,0	40,0	41,0	42,0	41,0	40,0	39,7	41,3	40,3	0,471	0,882	1	3
2	49,6	50,2	50,1	49,9	47,8	50,5	51,4	49,8	50,7	50,0	49,4	50,6	50,0	0,959	0,617	1	4
3	58,3	58,4	58,4	52,6	53,6	52,8	46,8	41,5	47,7	58,4	53,0	47,0	52,8	0,474	5,686	1	3
4	32,0	32,0	34,0	34,0	32,0	31,0	32,0	34,0	32,0	32,7	32,3	32,7	32,6	1,291	0,192	5	3
5	43,6	43,4	42,6	41,4	41,6	41,7	38,3	38,8	38,5	43,2	41,6	38,5	41,1	0,350	2,37	5	1
6	41,4	41,8	41,7	41,9	41,7	41,9	42,2	42,3	41,5	41,6	41,8	42,0	41,8	0,287	0,184	9	3
7	65,0	66,7	67,3	71,3	71,2	71,1	70,2	70,8	71,4	66,3	71,2	70,8	69,4	0,773	2,70		AAN
8	75,1	74,1	74,0	73,2	72,7	74,0	73,0	73,4	74,4	74,4	73,3	73,6	73,8	0,671	0,576	10	2

Moyenne des moyennes: **50,2**

Ecart-type inter-laboratoire: **13,9**

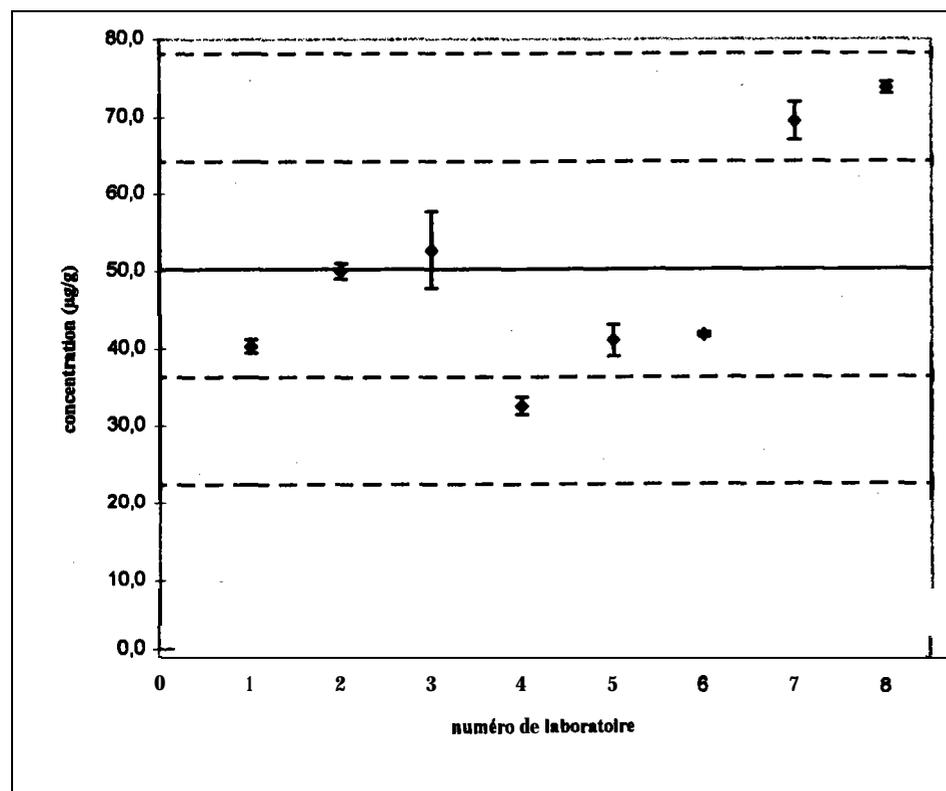
Coefficient de variation **28**

Essais complémentaires effectués par le laboratoire n°4

Mes. 1	Mes. 2	Mes. 3	Moyen.	Mineral.	Dosage
30,0	32,0	30,0	30,7	6	3
52,0	50,0	55,0	52,3	7	3

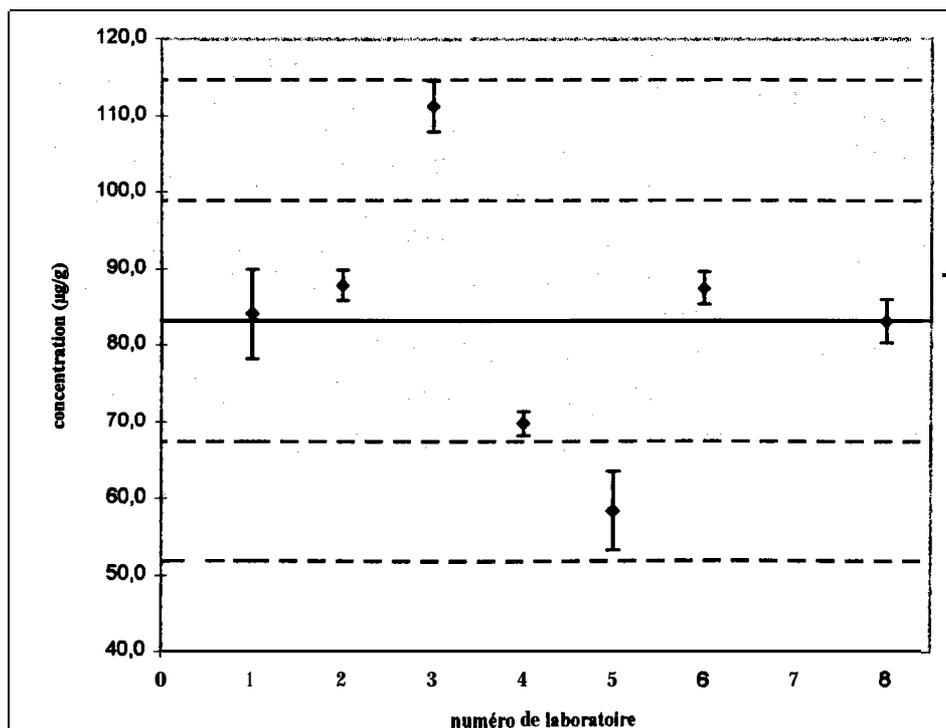
Analyse semi-quantitative effectuée en fluorescence X

84 µg/g



Elément: Cu

Laboratoire	essai 1			essai 2			essai 3			moyenne essai 1	moyenne essai 2	moyenne essai 3	moyenne	écart-type répét.	écart-type reprod.	méthode inéralis	méthode dosage
	mes 1	mes2	mes3	mes1	mes2	mes3	mes1	mes2	mes3								
1	90,0	88,0	89,0	74,0	77,0	79,0	87,0	86,0	87,0	89,0	76,7	86,7	84,1	1,599	6,55	1	3
2	89,2	87,4	86,6	88,1	84,1	86,4	90,7	88,0	90,2	87,7	86,2	89,6	87,9	1,620	1,72	1	4
3	112	115	111	111	106	107	114	115	110	112,7	108,0	113,0	111,2	2,472	2,80	1	3
4	68,0	70,0	72,0	70,0	71,0	72,0	70,0	68,0	68,0	70,0	71,0	68,7	69,9	1,453	1,17	5	1&3
5	63,7	63,7	63,7	59,4	59,5	59,5	52,1	52,1	52,2	63,7	59,5	52,1	58,4	0,047	5,85	5	1
6	86,8	87,4	87,3	84,1	85,6	85,6	90,4	90,0	89,5	87,2	85,1	90,0	87,4	0,593	2,44	9	3
7	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm		AAN
8	86,0	85,6	86,0	79,6	79,5	79,7	84,2	83,4	84,0	85,9	79,6	83,9	83,1	0,300	3,20	10	1



Moyenne des moyennes: 83,2

Ecart-type inter-laboratoire: 15,7

Coeffkient de variation 19

Essais complémentaires effectués par le laboratoire n°4

Mes. 1	Mes.2	Mes.3	Moyen.	Mineral.	Dosage
90,0	87,0	93,0	90,0	6	1&3
90,0	95,0	105	96,7	7	1&3

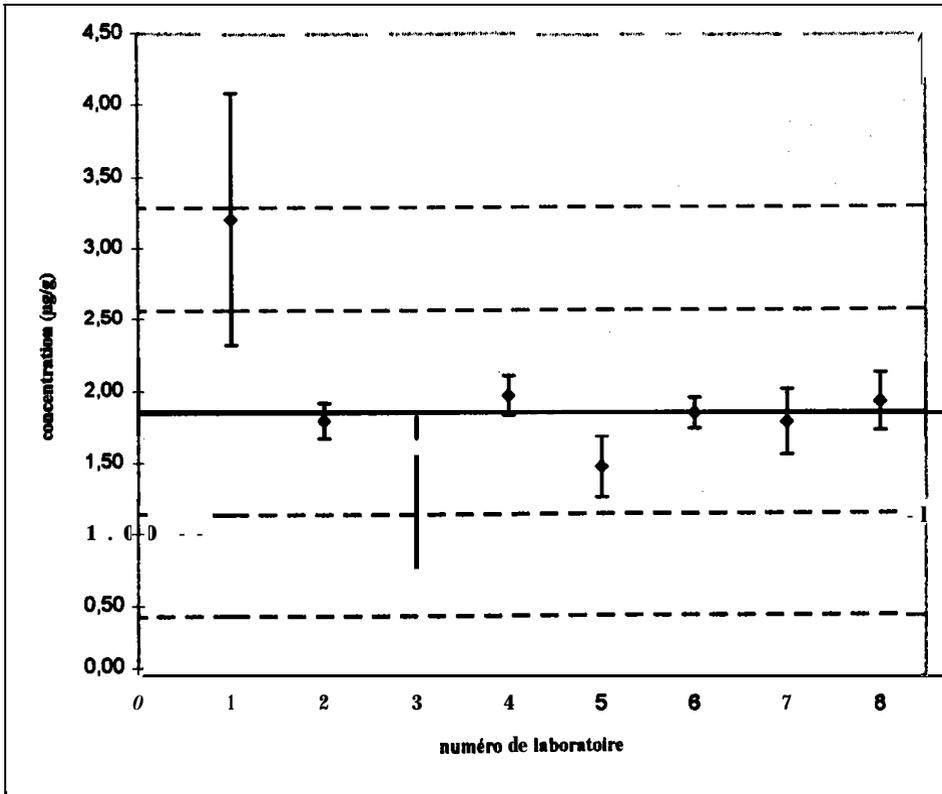
4nalvse semi-quantitative effectuée en fluorescence X

151 µg/g

Elément: Hg

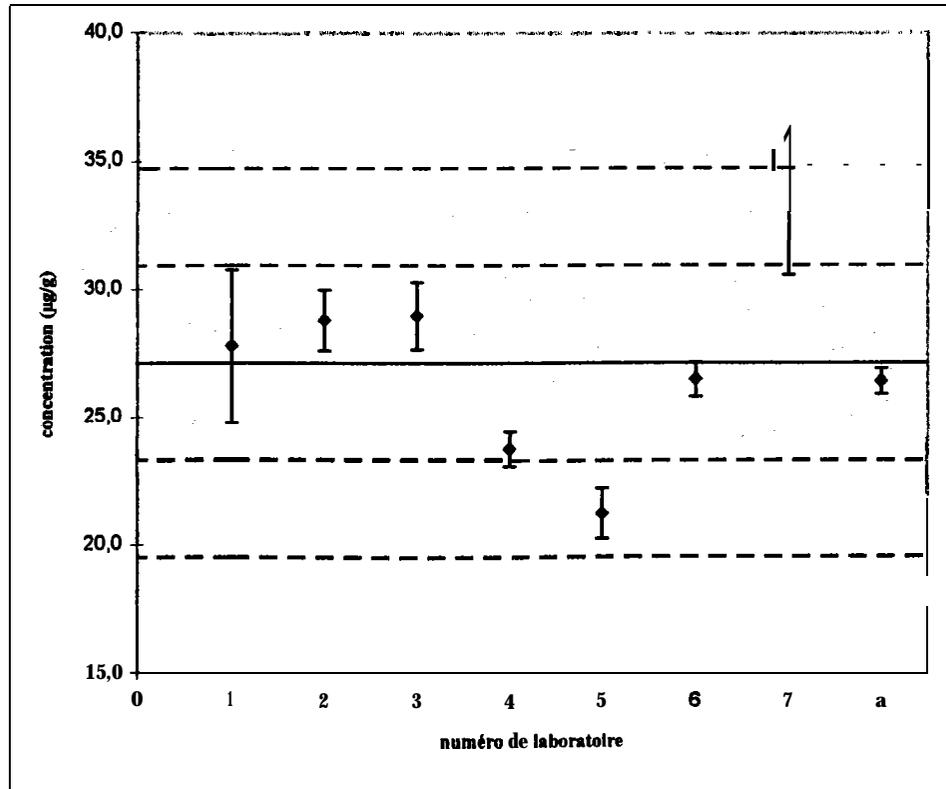
Laboratoire	essai 1			essai 2			essai 3			moyenne	moyenne	moyenne	moyenne	écart-type	écart-type	méthode	méthode
	mes1	mes2	mes3	mes1	mes2	mes3	mes 1	mes2	mes3	essai 1	essai 2	essai 3		répét.	reprod.	inéalisis	dosage
1	2,10	2,10	2,10	3,40	3,40	3,40	4,10	4,10	4,10	2,10	3,40	4,10	3,20	0,000	1,01	3	5
2	1,68	2,03	1,86	1,71	1,9	1,78	1,63	1,83	1,72	1,85667	1,79667	1,72667	1,79333	0,129	0,065	1	5
3	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	1	0,9	0,9	0,8	0,8	0,93333	0,84444	0,033	0,077	4	5
4	1,80	1,90	2,00	1,90	2,00	2,20	nm	nm	nm	1,90	2,03	nm	1,97	0,129	0,094	8	CVAF
5	1,57	1,47	1,31	1,71	1,70	1,71	1,25	1,24	1,25	1,45	1,71	1,25	1,47	0,076	0,231	3	5
6	1,91	1,88	1,85	1,72	1,69	1,72	1,91	1,94	1,97	1,88	1,71	1,94	1,84	0,026	0,119	9	5
7	1,43	1,80	2,10	1,49	2,03	1,79	1,62	1,92	1,84	1,78	1,77	1,79	1,78	0,265	0,012		AAN
8	2,13	2,15	2,09	1,82	1,66	1,82	2,10	1,67	1,85	2,12	1,77	1,87	1,92	0,137	0,183	10	5

Moyenne des moyennes: **1,85**
 Ecart-type inter-laboratoire: **0,714**
 Coefficient de variation: **39**



Elément: Ni

Laboratoire	essai 1			essai 2			essai 3			moyenne	moyenne	moyenne	moyenne	écart-type	écart-type	méthode	méthode
	mes1	mes2	mes3	mes1	mes2	mes3	mes1	mes2	mes3	essai 1	essai 2	essai 3		répét.	reprod.	inéralis	dosage
1	28,0	24,0	31,0	24,0	29,0	31,0	24,0	30,0	29,0	27,7	28,0	27,7	27,8	3,448	0,192	1	3
2	28,3	28,0	29,3	28,6	27,0	30,3	29,7	27,5	30,3	28,5	28,6	29,2	28,8	1,337	0,340	1	4
3	29,9	29,9	30,0	29,6	29,6	29,9	26,7	27,5	27,5	29,9	29,7	27,2	29,0	0,287	1,496	1	3
4	24,0	24,0	23,0	24,0	23,0	24,0	24,0	23,0	25,0	23,7	23,7	24,0	23,8	0,745	0,192	5	3
5	22,2	22,9	22,0	21,5	20,6	21,2	20,8	20,3	20,0	22,4	21,1	20,4	21,3	0,446	1,01	5	1
6	27,1	26,6	26,7	26,1	27,1	25,1	27,0	26,7	25,7	26,8	26,1	26,5	26,5	0,715	0,350	9	3
7	29,4	35,7	34,5	36,2	31,7	35,9	28,7	33,2	36,2	33,2	34,6	32,7	33,5	3,254	0,985		AAN
8	26,0	27,0	26,2	25,7	26,3	26,2	26,6	26,2	27,2	26,4	26,1	26,7	26,4	0,471	0,305	10	1



Moyenne des moyennes: 27,1
 Ecart-type inter-laboratoire: 3,80
 Coefficient de variation 14

Essais complémentaires effectués par le laboratoire n°4

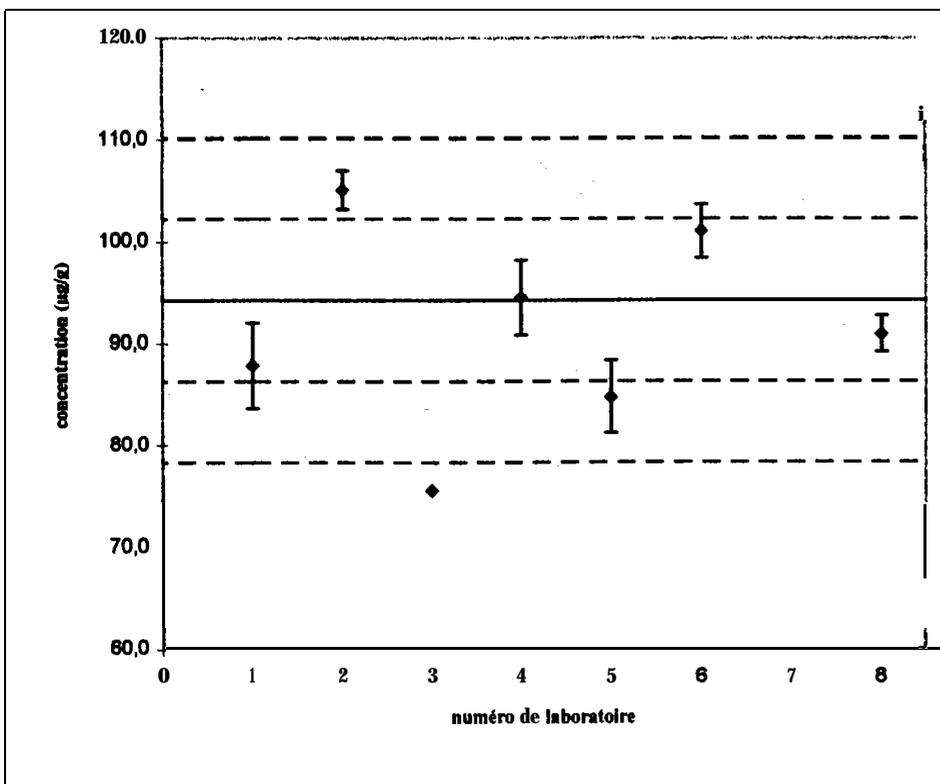
Mes.1	Mes.2	Mes.3	Moyen.	Mineral.	Dosage
22,0	20,0	20,0	20,7	6	3
28,0	30,0	29,0	29,0	7	3

Analyse semi-quantitative effectuée en fluorescence X

43µg/g

Elément: Pb

Laboratoire	essai 1			essai 2			essai 3			moyenne essai 1	moyenne essai 2	moyenne essai 3	moyenne	écart-type répét.	écart-type reprod.	méthode inéralis	méthode dosage
	mes1	mes2	mes3	mes1	mes2	mes3	mes1	mes2	mes3								
1	87,0	79,0	86,0	89,0	90,0	91,0	92,0	85,0	92,0	84,0	90,0	89,7	87,9	3,480	3,37	1	3
2	104	105	103	104	109	106	106	106	104	104	106	105	105	1,806	1,23	1	4
3	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	86	68	73	76	nd	9,29	1	3
4	90,0	97,0	96,0	100	96,0	90,0	95,0	90,0	97,0	94,3	95,3	94,0	94,6	4,190	0,694	5	3 t
5										84,5	89,0	80,0	84,8	0,491	4,12	5	1
6	83,9	84,8	84,8	89,2	88,7	89,2	81,2	80,1	81,2	98	103	102	101	1,390	2,67	9	3
7	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm		AAN
8	92,0	92,8	92,9	88,9	89,3	89,9	ab	ab	ab	92,5	89,4	ab	90,9	0,478	2,24	10	1



Moyenne des moyennes: **91,4**
 Ecart-type inter-laboratoire: **7,95**
 Coefficient de variation: **9**

Essais complémentaires effectués par le laboratoire n°4

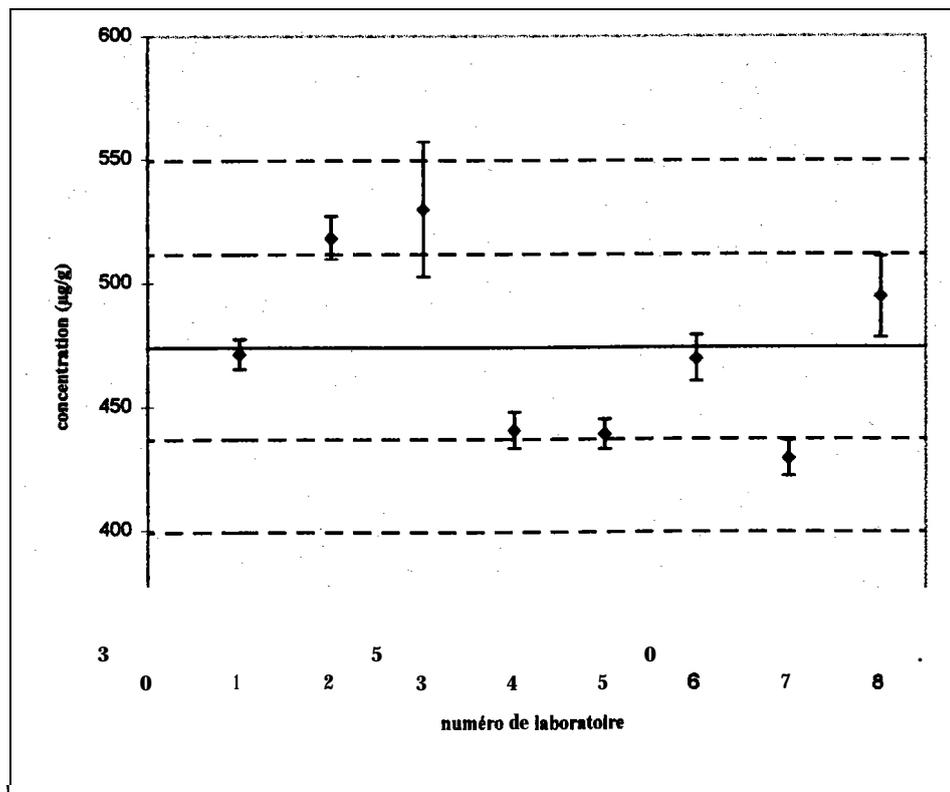
Mes. 1	Mes. 2	Mes. 3	Moyen.	Mineral.	Dosage
90,0	80,0	92,0	87,3	6	3
90,0	100	95,0	95,0	7	3

Analyse semi-quantitative effectuée en fluorescence X

112µg/g

Elément: Zn

Laboratoire	essai 1			essai 2			essai 3			moyenne	moyenne	moyenne	moyenne	écart-type	écart-type	méthode	méthode
	mes1	mes2	mes3	mes1	mes2	mes3	mes1	mes2	mes3	essai 1	essai 2	essai 3		répét.	reprod.	inéralis	dosage
1	475	482	475	473	470	474	466	465	463	477	472	465	471	2,769	6,38	1	3
2	532	532	536	523	520	510	524	512	512	520	524	515	518	2,000	4,58	1	4
3	566	575	555	505	515	520	509	510	515	565	513	511	530	7,506	30,62	1	3
4	440	430	440	440	450	445	430	440	450	437	445	440	441	7,265	4,19	5	1&3
5	438	440	437	447	445	446	435	432	431	438	446	433	439	1,599	6,69	5	1
6	477	476	483	473	472	471	458	457	458	479	472	458	469	2,285	10,7	9	3
7	474	477	418	479	476	433	438	434	438	421	429	437	429	3,000	7,67		AAN
8	491	484	494	491	501	493	482	479	535	490	495	499	495	18.669	4.61	10	1



Moyenne des moyennes: 474
 Ecart-type inter-laboratoire: 37,6
 Coefficient de variation 8

Essais complémentaires effectués par le laboratoire n°4

Mes. 1	Mes.2	Mes.3	Moyen.	Mineral.	Dosage
420	410	380	403	6	1&3
430	470	460	453	7	1&3

Analvse **semi-quantitative** effectuée en fluorescence X

530µg/g

ECHANTILLON
A2

Elément: As

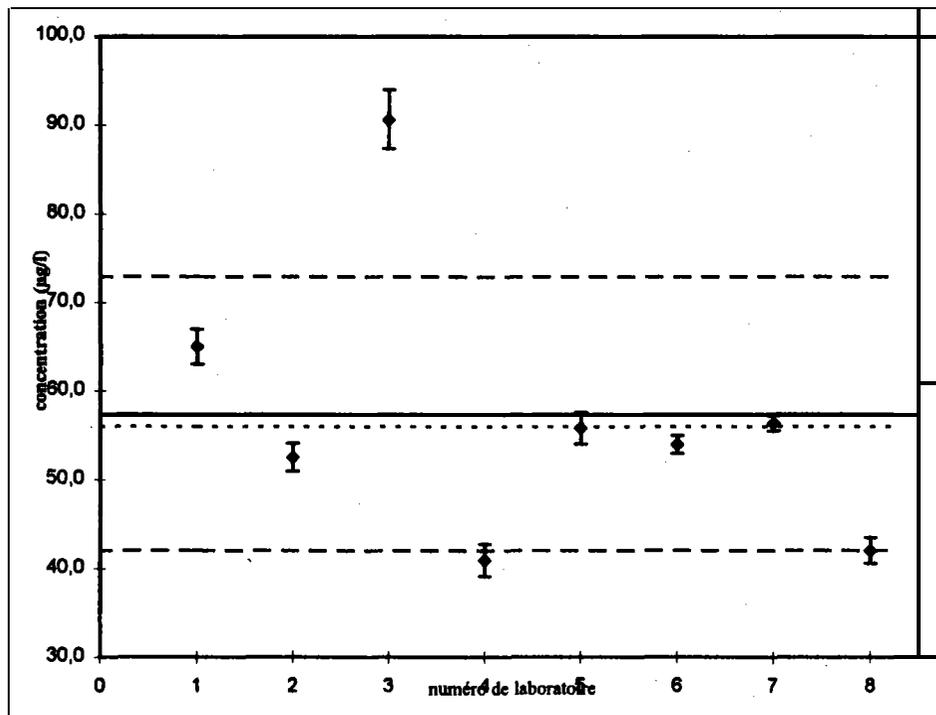
Laboratoire	essai 1			essai 2			essai 3			moyenne essai 1	moyenne essai 2	moyenne essai 3	moyenne	écart-type répét.	écart-type reprod.	méthode inéralis	méthode dosage
	mes1	mes2	mes3	mes1	mes2	mes3	mes1	mes2	mes3								
1	68,0	66,0	68,0	65,0	65,0	65,0	63,0	63,0	63,0	67,3	65,0	63,0	65,1	0,667	2,17	2	1
2	54,2	55,0	50,6	52,2	51,7	50,7	53,0	51,8	54,1	53,3	51,5	53,0	52,6	1,571	0,926	1	6
3	90,6	93,1	97,0	87,1	90,3	87,7	93,5	88,4	87,8	93,6	88,4	89,9	90,6	2,775	2,672	1	6
4	40,0	39,0	44,0	40,0	42,0	43,0	39,0	42,0	40,0	41,0	41,7	40,3	41,0	1,972	0,667	5	HGAF
5	55,6	58,4	56,1	57,2	53,5	54,6	n m	n m	n m	56,7	55,1	nm	55,9	1,709	1,13	5	6
6	54,8	52,5	55,3	54,1	53,4	54,4	n m	n m	n m	54,2	54,0	nm	54,1	1,117	0,165	9	3
7	54,8	55,5	56,4	57,5	56,9	57,2	56,6	56,8	56,2	55,6	57,2	56,5	56,4	0,525	0,821		AAN
8	43,0	39,9	40,0	42,6	42,8	41,3	42,4	42,2	44,3	41,0	42,2	43,0	42,1	1,292	1,02	10	2

Moyenne des moyennes: **57,2**
 Ecart-type inter-laboratoire: **15,45**
 Coefficient de variation **27**

teneur en As certifiée: **56±10 µg/g**

Essai complémentaire effectué par le laboratoire n°4

Mes. 1	Mes.2	Mes.3	Moyen.	Mineral. (Dosage
42	44	42	42.7	6 HGAF



Elément: Cd

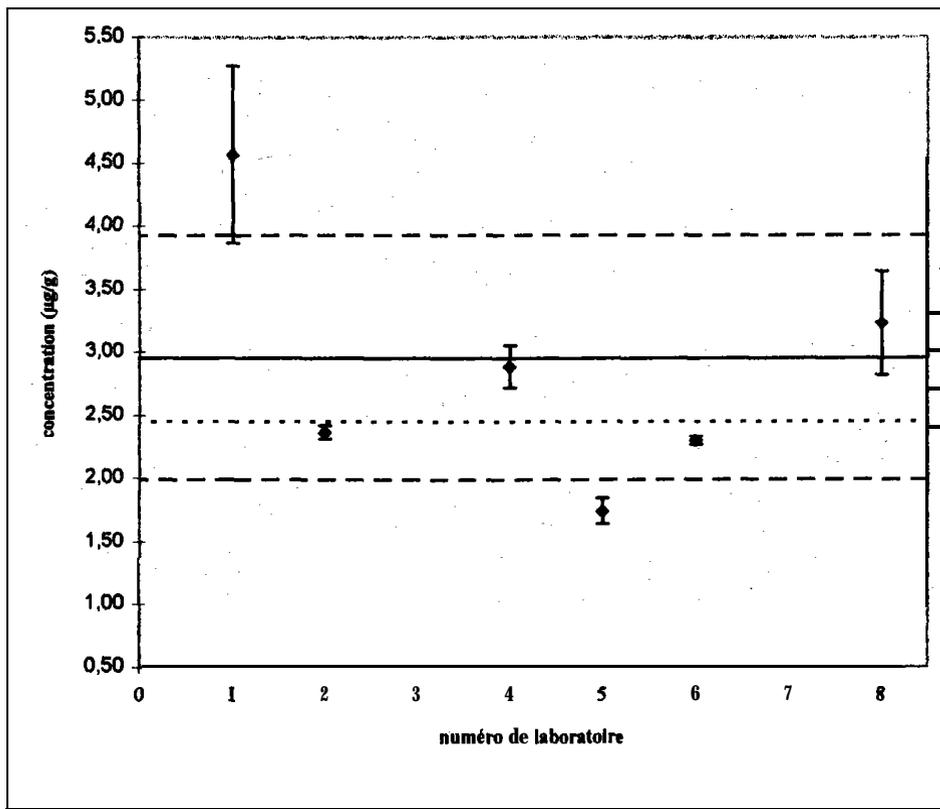
Laboratoire	essai 1			essai 2			essai 3			moyenne	moyenne	moyenne	moyenne	écart-type	écart-type	méthode	méthode
	mes.1	mes.2	mes.3	mes.1	mes.2	mes.3	mes.1	mes.2	mes.3	essai 1	essai 2	essai 3		répét.	reprod.	inéalisis	dosage
1	4,70	4,00	3,50	4,50	5,20	5,70	4,80	3,80	4,90	4,07	5,13	4,50	4,57	0,605	0,536	1	3
2	2,40	2,40	2,39	2,36	2,39	2,29	2,39	2,41	2,25	2,40	2,35	2,35	2,36	0,058	0,028	1	4
3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1	3
4	2,80	3,00	2,90	2,80	2,60	3,00	2,90	2,80	3,20	2,90	2,80	2,97	2,89	0,176	0,084	5	3
5	1,56	1,74	1,77	1,79	1,86	1,74	mn	mn	mn	1,69	1,80	mn	1,74	0,091	0,075	5	1
6	2,34	2,28	2,30	2,34	2,26	2,27	mn	mn	mn	2,31	2,29	mn	2,30	0,038	0,012	9	3
7	mn	mn	nm	nm	mn	mn	nm	mn	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm		AAN
8	3,82	3,86	3,41	3,25	3,14	3,19	2,83	2,66	2,93	3,70	3,19	2,81	3,23	0,167	0,446	10	2

Moyenne des moyennes: **2,85**
 Ecart-type inter-laboratoire: 0,970
 Coefficient de variation 34

teneur en Cd certifiée: **2,45+/-0,3 µg/g**

Essais complémentaires effectués par le laboratoire n°4

Mes. 1	Mes. 2	Mes. 3	Moyen.	Mineral.	Dosage
2,8	3,0	2,9	2,9	7	3
2,6	2,8	2,9	2,8	6	3



Elément: Cr

Laboratoire	essai 1			essai 2			essai 3			moyenne essai 1	moyenne essai 2	moyenne essai 3	moyenne	écart-type répét.	écart-type reprod.	méthod inérali	méthode dosage
	mes1	mes2	mes3	mes1	mes2	mes3	mes1	mes2	mes3								
1	43	44	43	44	46	44	42	43	43	43,0	44,7	42,7	43,4	0,943	1,07	1	3
2	62	62	62	53	52	53	51	48	49	55,1	52,5	49,1	52,2	1,451	3,01	1	4
3				62	63	63	63	64	64	61,6	62,4	63,4	62,4	0,359	0,90	1	3
4	36	35	36	35	35	36	36	35	36	35,7	35,3	35,7	35,6	0,577	0,19	5	3
5	30	31	32	32	31	31	mn	nm	mn	31,1	31,4	nm	31,2	0,783	0,212	5	1
6	48	48	48	49	48	48	mn	mn	mn	47,9	48,6	mn	48,2	0,497	0,519	9	3
7	91	91	93	99	97	94	96	94	95	91,3	96,6	94,7	94,2	1,529	2,67		AAN
8	80	80	81	81	82	81	83	83	82	80,2	81,2	82,9	81,4	0,609	1,38	10	1

Moyenne des moyennes: **56,1**

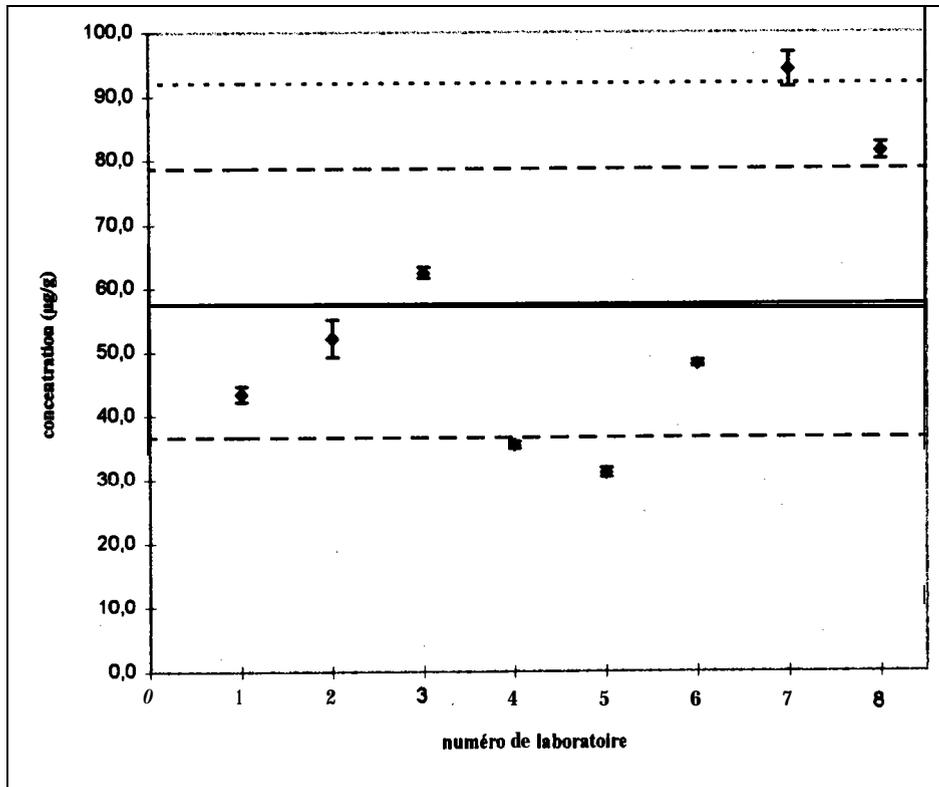
Ecart-type inter-laboratoire: **21,0**

Coefficient de variation **37**

teneur en Cr certifiée: **92+/-8 µg/g**

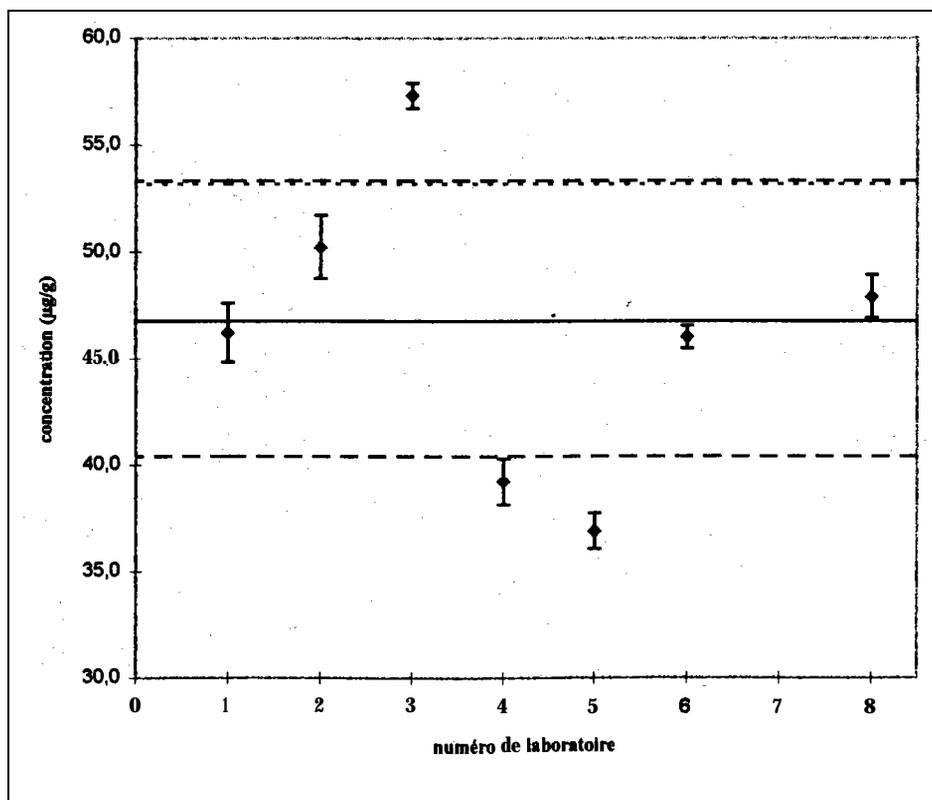
Essais complémentaires effectués par le laboratoire n°4

Mes. 1	Mes. 2	Mes. 3	Moyen.	Mineral.	Dosage
34,0	32,0	32,0	32,7	6	3
68,0	70,0	70,0	69,3	7	3



Elément: Cu

Laboratoire	essai 1			essai 2			essai 3			moyenne	moyenne	moyenne	moyenne	écart-type	écart-type	méthode	méthode
	mes1	mes2	mes3	mes1	mes2	mes3	mes1	mes2	mes3	essai 1	essai 2	essai 3		répét.	reprod.	inéalisis	dosage
1	47	48	47	48	45	46	44	45	46	47,3	46,3	45,0	46,2	1,106	1,17	1	3
2	53	49	51	50	49	50	51	48	51	51,0	49,9	49,9	50,2	1,601	0,654	1	4
3	56	57	57	58	57	57	58	58	58	56,9	57,3	57,8	57,3	0,507	0,45 1	1	3
4	38	39	40	39	40	38	38	41	40	39,0	39,0	39,7	39,2	1,202	0,385	5	1&3
5	37	36	37	37	39	37	nm	nm	nm	36,4	37,4	nm	36,9	0,708	0,684	5	1
6	47	46	45	46	47	46	nm	nm	nm	45,9	46,2	nm	46,0	0,554	0,236	9	3
7	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm		AAN
8	48	49	48	47	47	46	49	49	49	48,5	46,6	48,7	47,9	0,155	1,15	10	2



Moyenne des moyennes: **46,3**

Ecart-type inter-laboratoire: **6,39**

Coefficient de variation 14

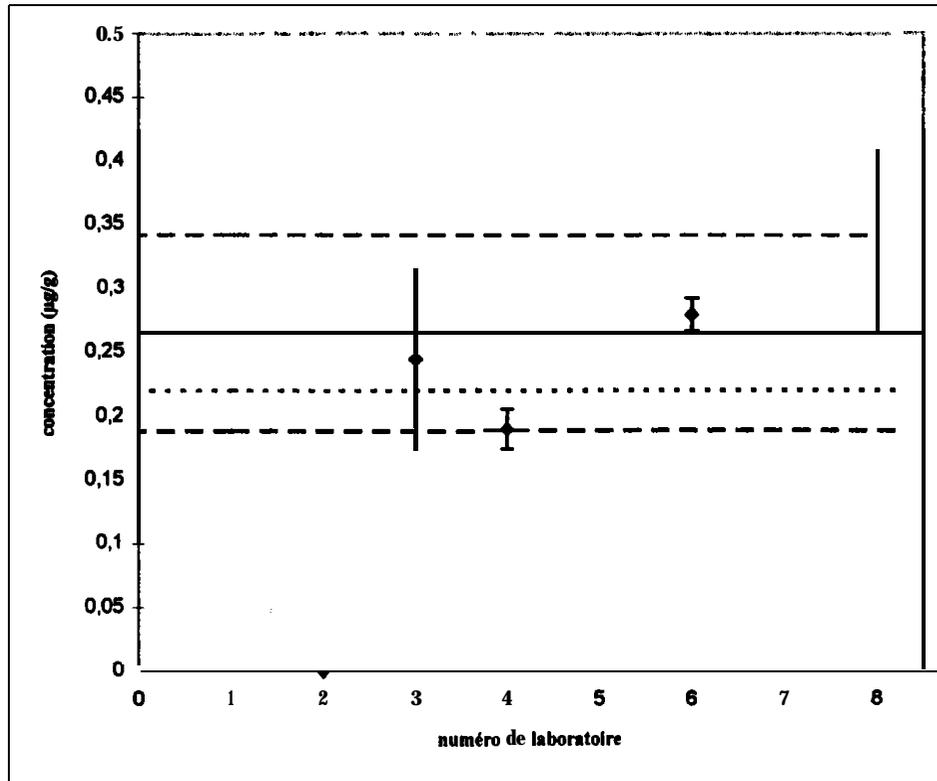
teneur en Cu certifiée: **53+/-6 µg/g**

Essais complémentaires effectués par le laboratoire n°4

Mes. 1	Mes.2	Mes.3	Moyen.	Mineral.	Dosage
48,0	50,0	52,0	50,0	6	1&3
55,0	60,0	55,0	56,7	7	1&3

Elément: Hg

Laboratoire	essai 1			essai 2			essai 3			mo	mo	mo	mo	écart-type	écart-type	méthode	méthode
	mes 1	mes 2	mes 3	mes 1	mes 2	mes 3	mes 1	mes 2	mes 3	essai 1	essai 2	essai 3		répét.	reprod.	intralis	dosage
1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3	5
2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1	5
3	0,2	0,2	0,2	0,4	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,20	0,33	0,20	0,24	0,033	0,077	4	5
4	0,18	0,17	0,2	0,21	0,2	0,18	nd	nd	nd	0,18	0,20	nd	0,19	0,015	0,009	8	CVAF
5	m n	m n	m n	m n	m n	m n	n n	n n	m n	m n	nm	nm	nm	nm	nm		
6	0,30	0,28	0,29	0,27	0,27	0,27	mn	mn	mn	0,29	0,27	nm	0,28	0,007	0,014	9	5
7	m n	m n	m n	m n	n m	m n	n m	m n	n m	m n	nm	nm	nm	nm	nm		AAN
8	0,3	0,2	mn	0,4	0,3	0,4	0,4	0,3	mn	0,26	0,39	0,37	0,34	0,052	0,068	10	5



Moyenne des moyennes: 0,263

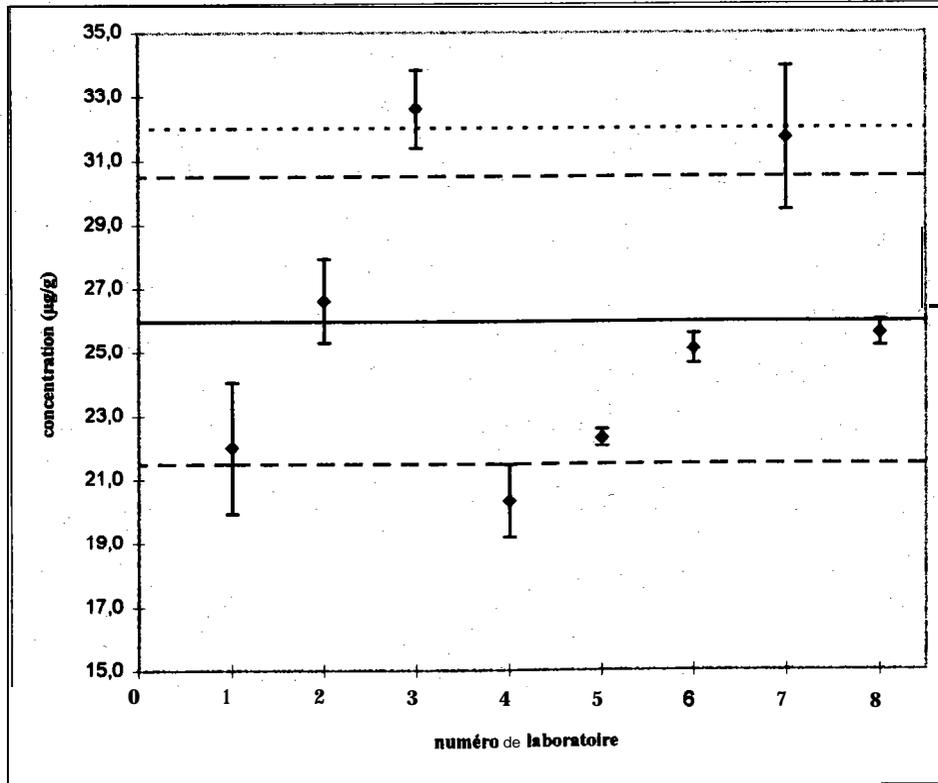
kart-type inter-laboratoire: 0,077

Coeffkient de variation 29

teneur en Hg certifiée: 0,22+/-0,04 µg/g

Elément: Ni

Laboratoire	essai 1			essai 2			essai 3			moyenne	moyenne	moyenne	moyenne	écart-type	écart-type	méthode	méthode
	mes1	mes2	mes3	mes1	mes2	mes3	mes1	mes2	mes3	essai 1	essai 2	essai 3		répét.	reprod.	inéralis	dosage
1	18	23	20	23	23	23	21	22	25	20,3	23,0	22,7	22,0	1,886	1,45	1	3
2	27	26	29	27	25	28	25	27	26	27,3	26,6	26,0	26,6	1,345	0,652	1	4
3	32	32	34	31	32	32	34	33	34	32,4	31,6	33,8	32,6	0,879	1,096	1	3
4	20	20	19	22	21	20	20	19	22	19,7	21,0	20,3	20,3	1,106	0,667	5	3
5	22	22	23	22	23	22	nm	nm	nm	22,3	22,3	nm	22,3	0,319	0,024	5	1
6	25	25	26	26	24	25	nm	nm	nm	25,2	25,1	nm	25,1	0,532	0,071	9	3
7	30	34	31	30	30	29	36	34	31	31,7	30,0	33,5	31,7	1,923	1,75		AAN
8	26	26	26	26	25	25	25	26	25	26,1	25,4	25,4	25,6	0,249	0,388	10	1



Moyenne des moyennes: 25,8

Ecart-type inter-laboratoire: 4,51

Coefficient de variation: 18

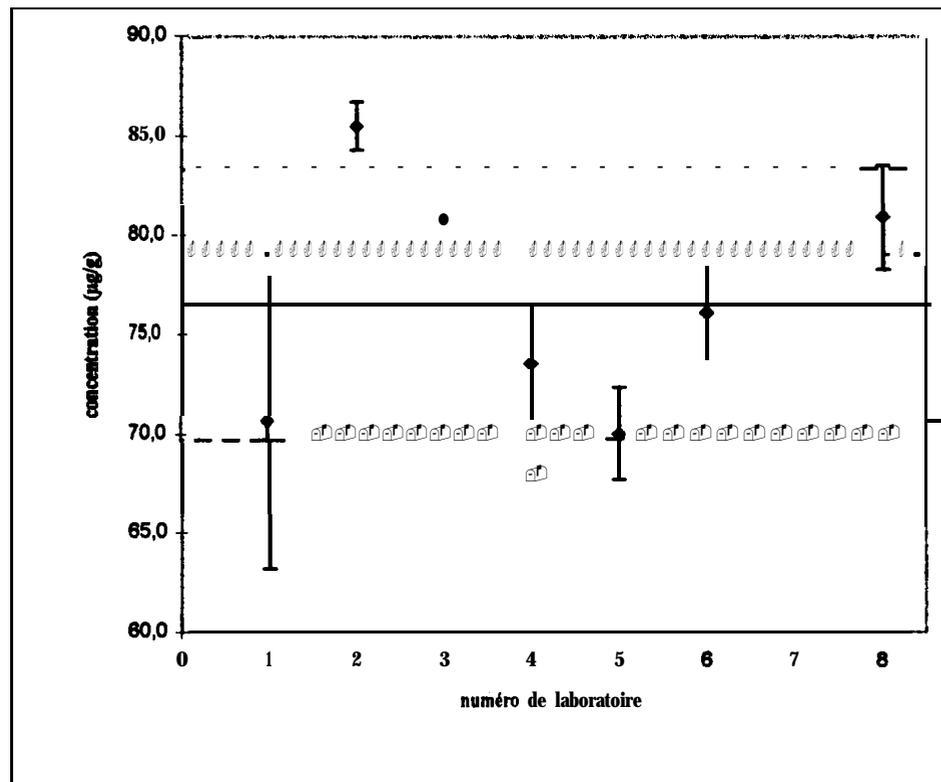
teneur en Ni non certifiée: 32 µg/g

Essais complémentaires effectués par le laboratoire n°4

Mes. 1	Mes.2	Mes.3	Moyen.	Mineral.	Dosage
18,0	20,0	19,0	19,0	6	3
28,0	27,0	29,0	28,0	7	3

Elément: Pb

Laboratoire	essai 1			essai 2			essai 3			moyenne	moyenne	moyenne	moyenne	écart-type	écart-type	méthode	méthode
	mes 1	mes 2	mes 3	mes 1	mes 2	mes 3	mes 1	mes 2	mes 3	essai 1	essai 2	essai 3		répét.	reprod.	inéralis	dosage
1	69,0	76,0	77,0	66,0	81,0	70,0	62,0	76,0	59,0	74,0	72,3	65,7	70,7	7,341	4,41	1	3
2	85,3	87,2	86,6	83,6	84,8	84,9	86,7	85,9	84,6	86,4	84,4	85,7	85,5	0,929	0,986	1	4
3	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	81,3	77,0	84,0	80,8	nd	3,53	1	3
4	71,0	72,0	74,0	75,0	71,0	78,0	71,0	72,0	78,0	72,3	74,7	73,7	73,6	3,109	1,171	5	3
5	69,3	69,5	72,5	72,4	66,3	70,0	mn	mn	mn	70,4	69,6	nm	70,0	2,516	0,613	5	1
6	74,3	74,6	73,9	80,1	77,8	76,0	mn	mn	mn	74,3	78,0	nm	76,1	1,474	2,62	9	3
7	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	mn	mn	nm	mn	mn	mn		M N
8	78,1	78,4	80,1	78,9	79,9	80,4	83,1	84,0	85,3	78,8	79,7	84,1	80,9	0,993	2,82	10	1



Moyenne des moyennes: **76,8**

Ecart-type inter-laboratoire: **6,79**

Coefficient de variation: **9**

teneur en Pb certifiée: **79 +/- 12 µg/g**

Essais complémentaires effectués par le laboratoire n°4

Mes. 1	Mes.2	Mes.3	Moyen.	Mineral.	Dosage
67,0	70,0	72,0	69,7	6	3
72,0	75,0	75,0	74,0	7	3

Elément: Zn

Laboratoire	essai 1			essai 2			essai 3			moyenne	moyenne	moyenne	moyenne	écart-type	écart-type	méthode	méthode
	mes1	mes2	mes3	mes1	mes2	mes3	mes1	mes2	mes3	essai 1	essai 2	essai 3		répét.	reprod.	inéralis	dosage
1	235	243	244	243	240	242	237	242	240	241	242	240	241	3,317	1,00	1	3
2	279	262	279	269	276	267	269	266	261	273	271	265	270	6,708	4,07	1	4
3	297	290	293	290	282	292	276	281	284	293	288	280	287	4,346	6,53	1	3
4	220	230	240	245	240	240	220	225	230	230	242	225	232	6,667	8,55	5	1&3
5	204	201	201	203	206	203	mn	mn	mn	202	204	mn	203	1,732	1,41	5	1
6	241	241	241	240	242	241	mn	mn	mn	241	241	mn	241	0,707	0,00	9	3
7	246	247	245	259	244	244	251	235	241	246	249	242	246	6,864	3,34		AAN
8	263	269	261	255	262	278	276	252	256	264	265	261	264	10,355	1,95	10	1

Moyenne des moyennes: 248

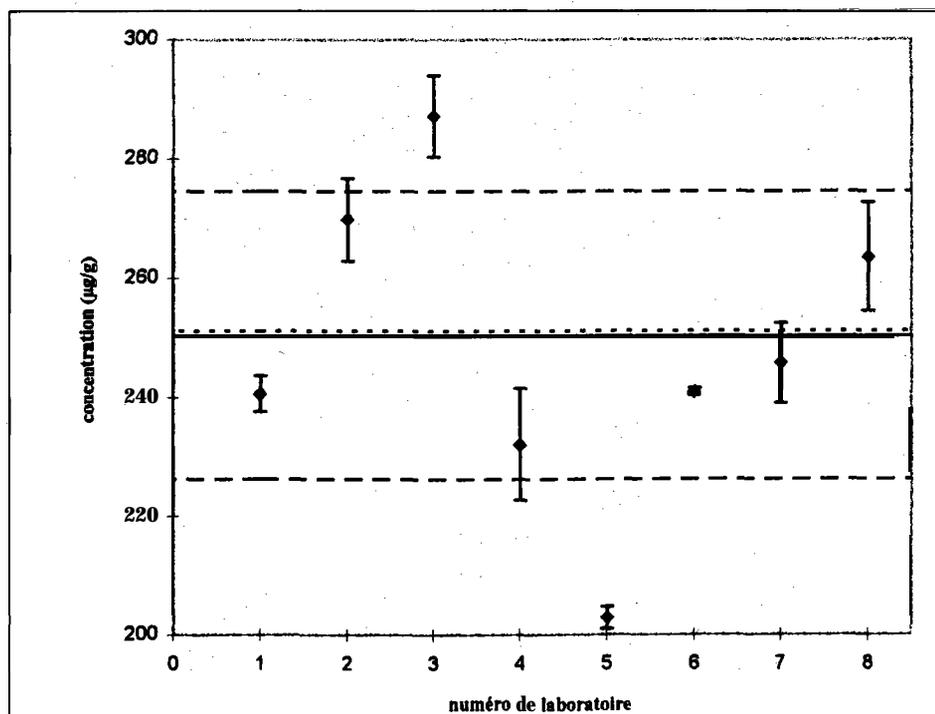
kart-type inter-laboratoire: 24,1

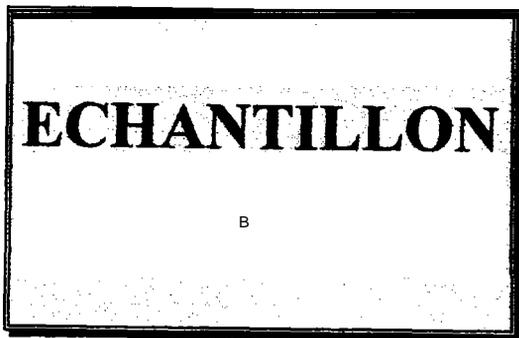
Coefficient de variation 10

teneur en Zn non certifiée: 251 µg/g

Essais complémentaires effectués par le laboratoire n°4

Mes. 1	Mes.2	Mes.3	Moyen.	Mineral.	Dosage
220	200	190	203	6	1&3
250	220	240	237	7	1&3





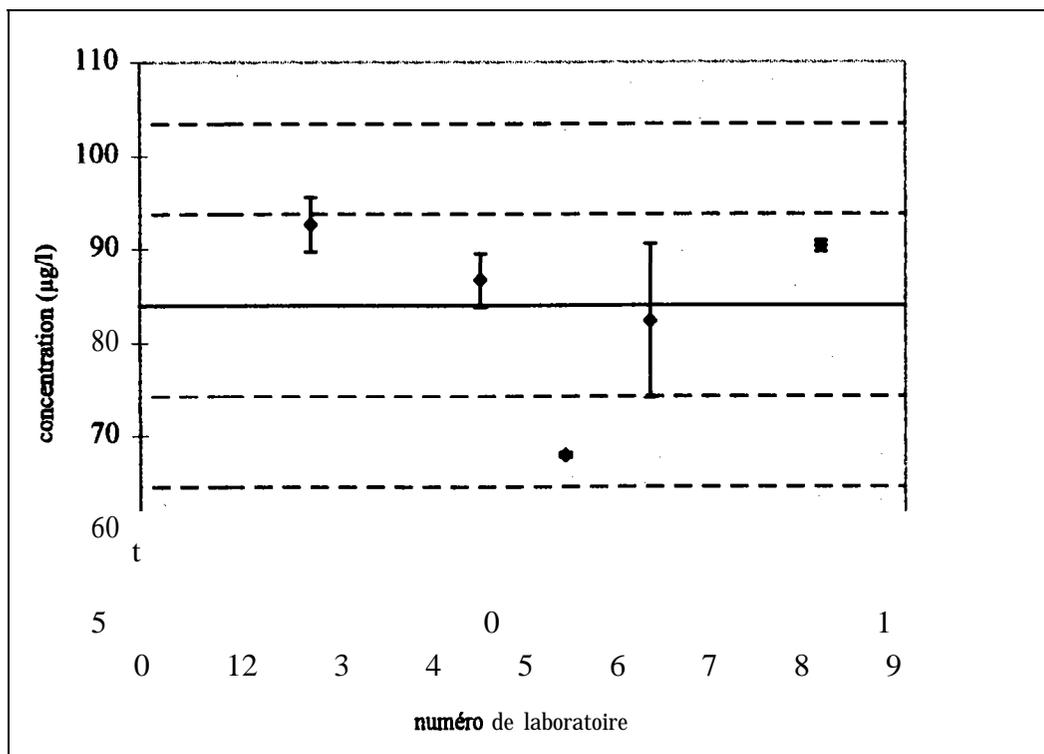
Elément: As

Laboratoire	mes. 1	mes. 2	mes. 3	moyenne	écart-type	méthode
					répét.	dosage
1	nm	nm	nm	nm	nm	1
2	96,0	91,0	91,0	92,7	2,89	6
3	nm	nm	nm	nm	nm	
4	85,0	90,0	85,0	86,7	2,89	HGAF
5	67,8	67,8	68,2	67,9	0,231	6
6	82,1	74,2	90,7	82,3	8,25	3
8	90,0	91,0	90,0	90,3	0,577	2

Moyenne des moyennes: 84,0

Ecart-type inter-laboratoire: **9,71**

coefficient de variation 12



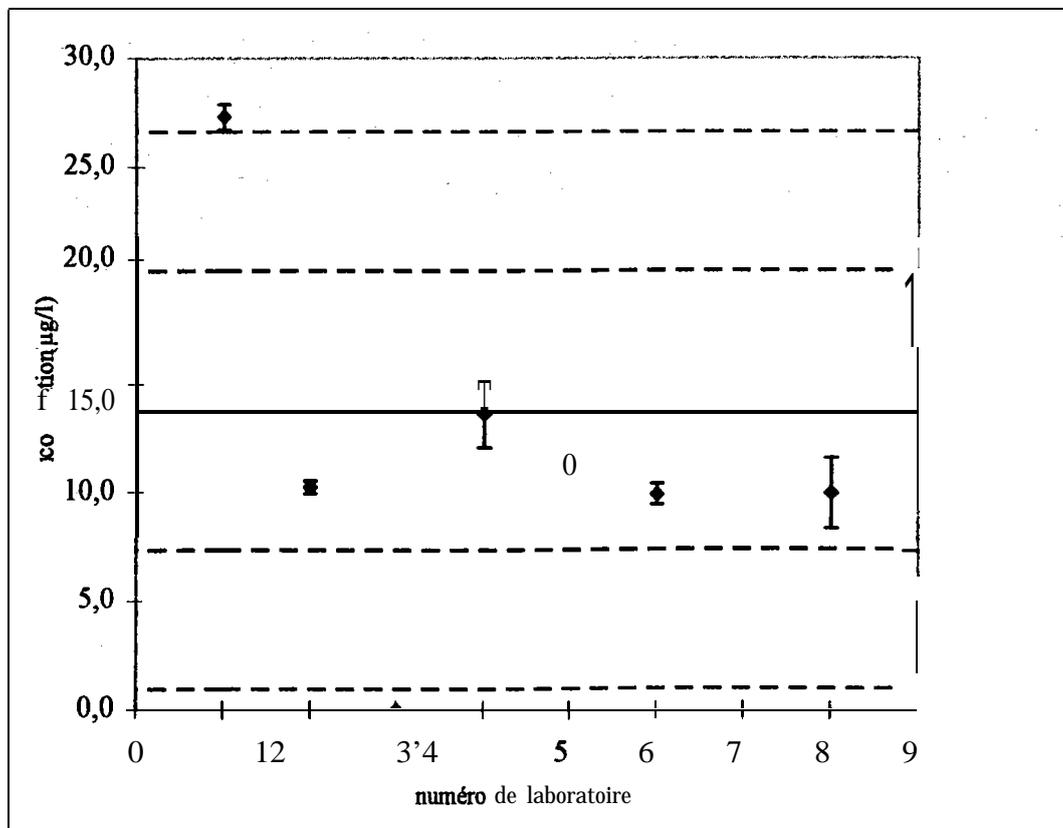
Elément: Cd

Laboratoire				moyenne	écart-type répét.	méthode dosage
	mes. 1	mes. 2	mes. 3			
1	27,0	28,0	27,0	27,3	0,577	3
2	10,4	10,5	10,0	10,3	0,265	4
3	nd	nd	nd	nd	nd	
4	12,0	14,0	15,0	13,7	1,53	2
5	11,4	11,1	11,3	11,3	0,153	1
6	9,5	10,2	10,3	10,0	0,459	3
8	11,9	9,1	9,2	10,1	1,59	2

Moyenne des moyennes: **13,8**

Ecart-type inter-laboratoire: **6,43**

coefficient de variation **47**



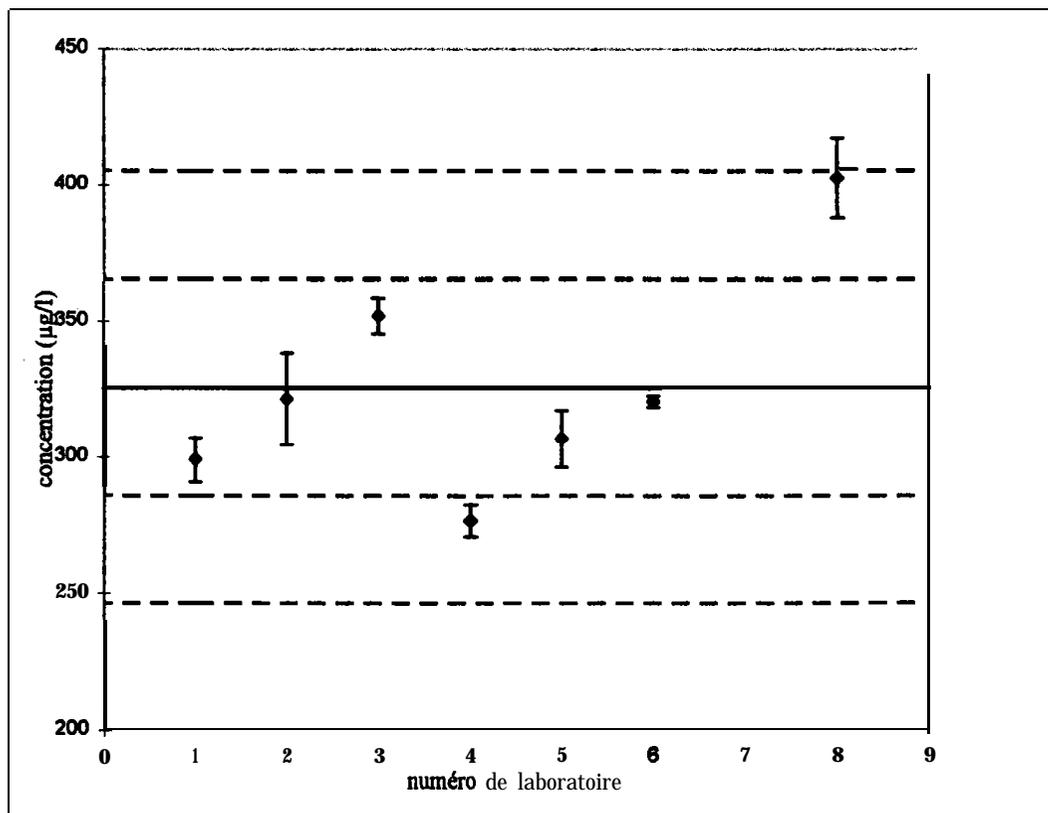
Elément: Cr

Laboratoire				moyenne	écart-type répét.	méthode dosage
	mes. 1	mes. 2	mes. 3			
1	307	291	300	299	8,02	3
2	341	310	314	322	16,9	4
3	359	346	351	352	6,56	3
4	270	280	280	277	5,77	3
5	295	314	312	307	10,4	1
6	319	323	320	321	2,08	3
8	390	418	398	402	14,4	1

Moyenne des moyennes: 326

Ecart-type inter-laboratoire: **39,7**

coefficient de variation 12



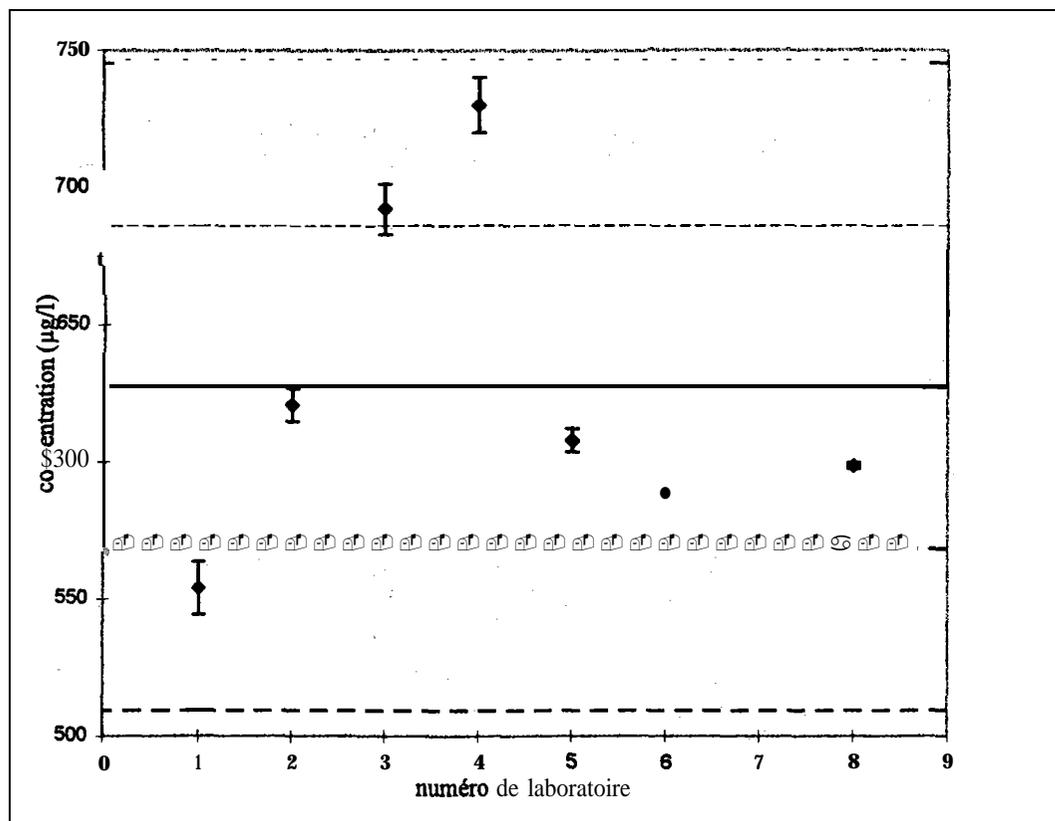
Elément: Cu

Laboratoire				moyenne	écart-type répét.	méthode dosage
	mes. 1	mes. 2	mes. 3			
1	543	561	558	554	9,64	3
2	617	617	627	620	5,77	4
3	683	692	701	692	9,00	3
4	720	730	740	730	10,00	3
5	603	611	608	607	4,04	1
6	588	588	588	588	0,00	3
8	597	599	598	598	1,00	1

Moyenne des moyennes: 627

Ecart-type inter-laboratoire: 59,0

coefficient de variation 9



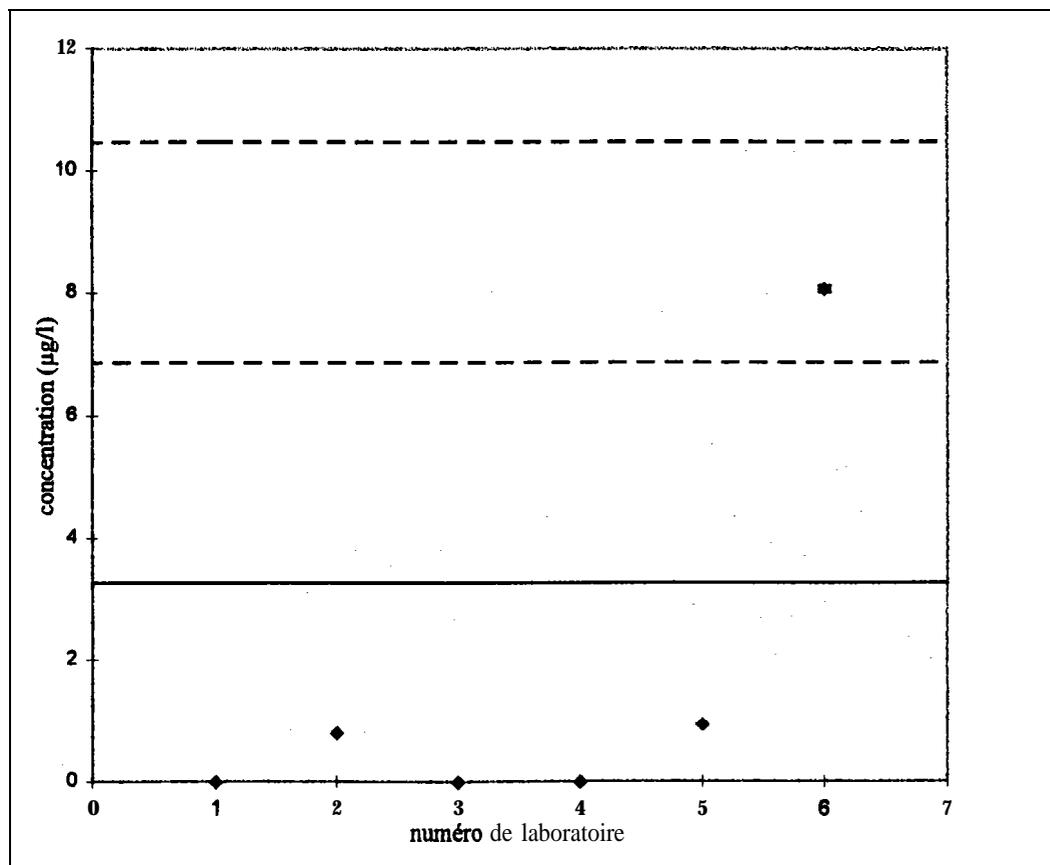
Elément: Hg

Laboratoire				moyenne	écart-type répét.	méthode dosage
	mes. 1	mes. 2	mes. 3			
1	nm	nm	nm	nm	nm	
2	0,800	0,800	0,800	0,800	0	6
3	nm	nm	nm	nm	nm	
4	nm	nm	nm	nm	nm	
5	0,900	0,900	1,000	0,933	0,058	5
6	8,20	8,10	7,90	8,07	0,153	5

Moyenne des moyennes: 3,27

Ecart-type inter-laboratoire: 3,60

coefficient de variation 110



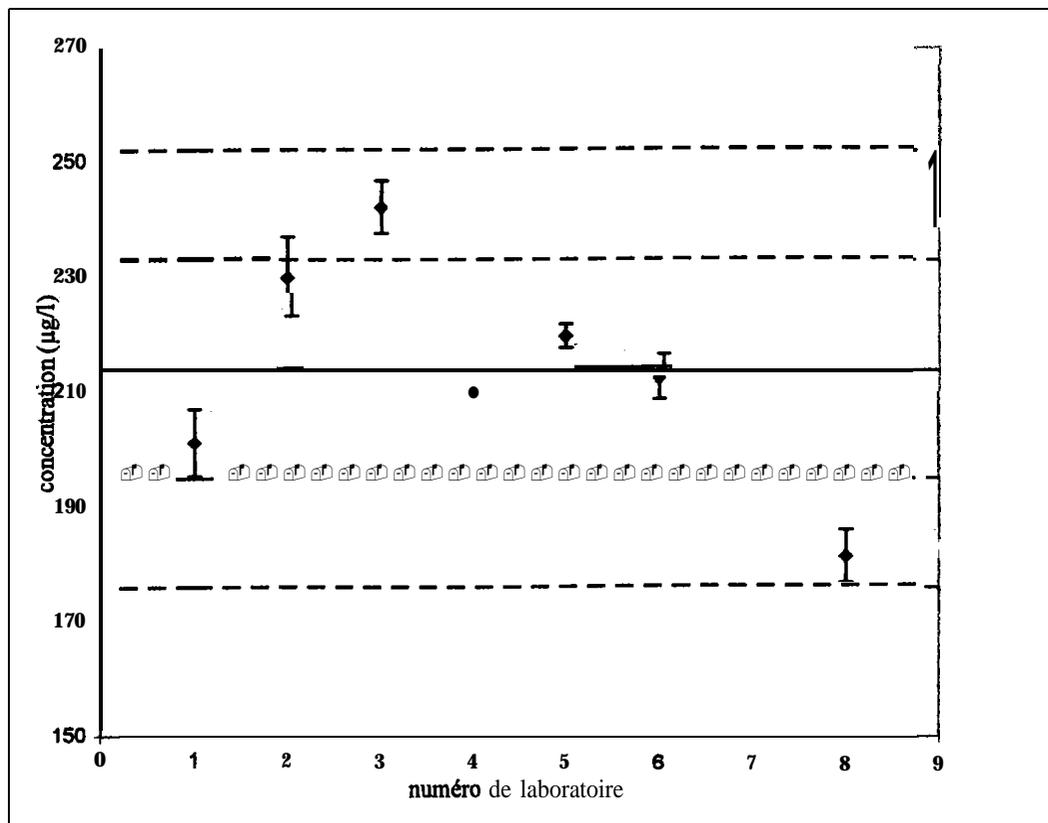
Elément: Ni

Laboratoire				moyenne	écart-type répét.	méthode dosage
	mes. 1	mes. 2	mes. 3			
1	198	208	198	201	5,77	3
2	227	238	225	230	7,00	4
3	247	238	242	242	4,51	3
4	210	210	210	210	0,00	3
5	220	218	222	220	2,00	1
6	209	213	216	213	3,51	3
8	182	186	177	182	4,51	1

Moyenne des moyennes: 214

Ecart-type inter-laboratoire: 19,0

coefficient de variation 9



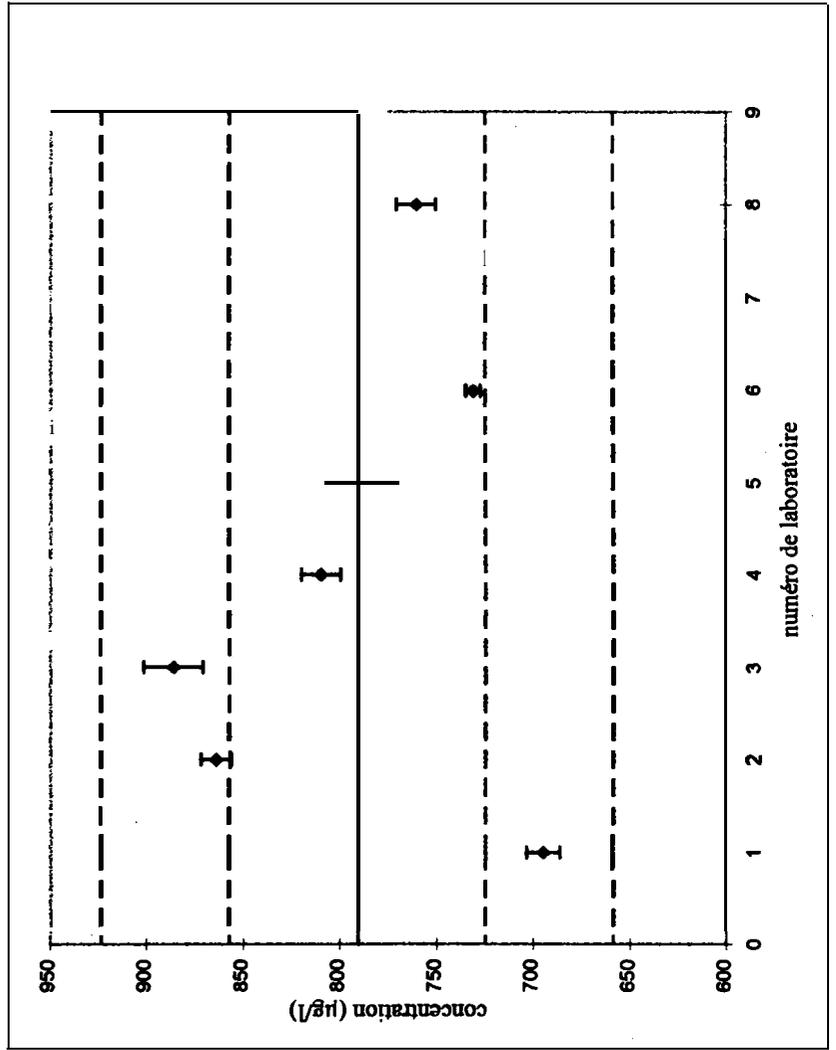
Elément: Pb

Laboratoire	moyenne			écart-type répét.	méthode dosage
	mes. 1	mes. 2	mes. 3		
1	703	686	696	8,54	3
2	873	863	858	7,64	4
3	895	869	895	15,0	3
4	800	820	810	10,0	3
5	775	812	780	20,1	1
6	732	734	727	3,61	3
8	761	770	750	10,0	1

Moyenne des moyennes: 791

Ecart-type inter-laboratoire: 66,3

coefficient de variation 8



Elément: Zn

Laboratoire				moyenne	écart-type répét.	méthode dosage
	mes. 1	mes. 2	mes. 3			
1	3858	3804	3742	3801	58,0	3
2	3948	4068	4057	4024	66,3	4
3	4111	4080	4142	4111	31,0	3
4	3800	3900	4000	3900	100	3
5	3890	3865	3875	3877	12,6	1
6	3830	3789	3822	3814	21,7	3
8	4080	3760	4160	4000	212	1

Moyenne des moyennes: 3932

Ecart-type inter-laboratoire: 136

coefficient de variation 3

