



RE.CO.R.D.

ETUDE N° 01-0119/1A

SYNTHESE DE L'ETUDE

FRANÇAIS / ANGLAIS

**REALISATION ET CERTIFICATION DE MATERIAUX
DE REFERENCE EN VUE DU CONTROLE
LORS DE L'ANALYSE CHIMIQUE DES DECHETS**

mai 2004

J. CARIGNAN, J. MOREL - CNRS - CRPG

1. Contexte de l'étude

Certains membres de l'association RE.CO.R.D. ont exprimé le besoin d'acquérir des matériaux de référence pour la validation de leurs analyses chimiques en laboratoires. Les matériaux à analyser possèdent généralement des matrices particulières, parfois très enrichies en métaux ou autres éléments comme le sodium ou la matière organique. Or, dans la mesure du possible, les matériaux de référence doivent posséder une matrice de composition similaire à celle des échantillons, afin de présenter les mêmes conditions expérimentales. Les matériaux de référence correspondant aux besoins des membres de RE.CO.R.D. sont spécifiques et ne sont pas disponibles auprès d'organismes fabricant de tels matériaux. En réponse à l'appel d'offre, le Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) du CNRS au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG, UPR 2300) proposa la préparation et la caractérisation chimique de deux matériaux de référence à matrice adaptée. Après entente avec les membres de RE.CO.R.D., les matrices d'un mélange de MIDI-REFIDI et de fines de battitures furent retenues pour le projet. Pour chaque matériaux, les éléments chimiques à caractériser ont été sélectionnés selon les besoins des membres RE.CO.R.D.

2. Objectif et plan de l'étude

L'objectif de cette étude est de définir des valeurs de concentrations élémentaires avec leurs incertitudes pour deux matériaux préalablement déterminés en accord avec les membres de RE.CO.R.D. Ces matériaux, servant au contrôle de l'analyse de routine, sont sous forme de poudre et sont homogènes et en quantité suffisante pour une distribution aux laboratoires pendant plusieurs années. Le déroulement de l'étude s'est effectué de la façon suivante:

- entente avec les membres de RE.CO.R.D. sur les matrices des matériaux
- fourniture des matériaux par les laboratoires concernés par l'étude
- préparation des matériaux par le SARM (broyage, mélange, homogénéisation, analyses préliminaires)
- discussion des résultats préliminaires avec les membres de RE.CO.R.D. et validation avant la campagne de caractérisation inter-laboratoires
- conditionnement des échantillons dans des sachets de 30 grammes
- envoi des échantillons dans six laboratoires indépendants d'Amérique du Nord et d'Europe. Les échantillons RE.CO.R.D. sont accompagnés d'un échantillon de référence à matrice similaire (MATREF-1) pour validation des résultats
- réception et traitements statistiques des données par le SARM
- définition des valeurs de travail, valeurs indicatives et autres valeurs pour tous les éléments analysés et pour les deux matériaux
- rédaction du rapport final par le SARM

3. Les principaux résultats

Les éléments retenus pour analyse sur chacun des échantillons sont les suivant:

RE.CO.R.D.-1 (mélange MIDI-REFIDI)

éléments majeurs

Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, Ti, H₂O après séchage 105°C, C total, C organique, S total

éléments traces

Cl, F, I, Br, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, V, Zn, Hg, Se, Te, Tl

RE.CO.R.D-2 (fines de battitures)

éléments majeurs

Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca (pour information), Na, K, Ti, S total

éléments traces

As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, V, W, Se, Tl

Des analyses sur trois prises d'essai différentes ont été faites par chaque laboratoire et pour les deux échantillons RE.CO.R.D. alors que l'échantillon de contrôle MATREF-1 ne fut analysé qu'une seule fois. Les résultats obtenus sur ce dernier sont globalement satisfaisant et ne montrent aucun biais systématique, ni de laboratoire, ni de méthodes d'analyses. Il est certain qu'on ne peut juger de la qualité des analyses d'un laboratoire à partir d'une seule analyse. Par exemple, le laboratoire 4 a obtenu une concentration en Cr de 22% inférieure à la valeur recommandée du MATREF-1, sans pour autant que celles obtenues sur RE.CO.R.D. 1 et 2 soient significativement différentes de celles obtenues par les autres laboratoires.

Pour les deux matériaux RE.CO.R.D., les éléments ont été subdivisés en 3 classes, selon le pourcentage que représente l'intervalle de confiance sur la moyenne d'une part et selon le nombre de laboratoires participants à une série d'analyse pour un élément donné. C'est ainsi que sont définis les éléments de la classe 1 (valeur de travail recommandée), possédant un intervalle de confiance représentant moins de 10% de la valeur moyenne et plus de 4 laboratoires ayant travaillé avec des méthodes d'analyses différentes; les éléments de la classe 2 (valeur indicative) possédant un intervalle de confiance représentant moins de 15% de la valeur moyenne et pour laquelle au moins trois laboratoires ont participé aux séries d'analyses; les éléments de la classe 3 (autres valeurs) sont celles pour lesquelles l'intervalle de confiance est supérieur à 15% de la valeur moyenne ou pour lesquelles moins de trois laboratoires ont participé aux séries d'analyses, indépendamment de l'intervalle de confiance.

Les moyennes des concentrations représentent la moyenne arithmétique de la moyenne de chacun des laboratoires sur trois analyses de l'échantillon. Les intervalles de confiance associés sont calculés selon la méthode de Student:

$$IC = t*s/\sqrt{n}$$

où s est l'écart type sur la moyenne des séries d'analyses, n est le nombre de séries (nombre de laboratoires participants ou de méthodes d'analyses utilisées) et t est le coefficient de Student à 95% de confiance.

De tous les éléments demandés pour analyse, seul la concentration en thallium de l'échantillon RE.CO.R.D.-2 n'a pu être rapportée. En effet, seulement deux laboratoires ont analysé Tl et les teneurs étaient inférieures aux limites de détermination pour les fines de battitures. Neuf éléments majeurs (Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Ti, P) et sept éléments traces (Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) possèdent des valeurs de travail classe 1 pour l'échantillon RE.CO.R.D.-1 alors que seulement quatre majeurs (Si, Al, Fe, Mn) et huit traces (As, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Sb, V) sont en classe 1 pour l'échantillon RE.CO.R.D.-2. Six et cinq éléments possèdent des valeurs indicatives de classe 2 respectivement pour les échantillons RE.CO.R.D.-1 et RE.CO.R.D.-2. Des valeurs de concentrations en classe 3 sont aussi rapportées pour onze et huit éléments respectivement pour les échantillons RE.CO.R.D.-1 et RE.CO.R.D.-2.

4. Analyse et commentaire des résultats

La préparation et l'analyse de deux matériaux environnementaux nous a permis de caractériser ces deniers pour 33 éléments (RE.CO.R.D.-1) et 25 éléments (RE.CO.R.D.-2). Parmi ces éléments, 16 présentent des concentrations homogènes à mieux de 10% pour RE.CO.R.D.-1, 12 éléments pour RE.CO.R.D.-2. Les résultats pour les autres éléments présentent des hétérogénéités plus importantes (15%) mais peuvent être considérés comme valeurs indicatives. Il faut toutefois noter que pour certains éléments, des exclusions de valeurs ont été réalisées à partir du jugement de la personne ayant fait le traitement statistique des résultats. Un des critères majeur fut de travailler, dans la mesure du possible, avec une population "normale", cette dernière étant estimée par comparaison entre la moyenne arithmétique et la médiane. Etant donné le nombre restreint de série d'analyses, des traitements statistiques exhaustifs n'ont pas été utilisés.

La préparation de tels matériaux environnementaux de référence pour l'analyse chimique est très importante pour la traçabilité des analyses de routine en laboratoire de contrôle travaillant sur des échantillons possédant des matrices similaires. Bien que l'incertitude rapportée pour certaines valeurs de concentrations soit un peu élevée, ces matériaux pourront pleinement être utilisés par les laboratoires des membres de l'association RE.CO.R.D.

English version

1. Rational of the study

Members of the RE.CO.R.D. association expressed their need for reference materials in order to evaluate the accuracy of the measurements in their laboratory. Samples to analyse have generally special matrices (metals, Na, organic matter, etc...) which need to be matched by reference materials. Appropriate materials are not readily available from certification Institutions so that the Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) of CNRS located at the Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG, UPR 2300) in Vandoeuvre-lès-Nancy answered the "call for proposition" done by RE.CO.R.D. The SARM proposed to prepare and characterise two reference materials which were, after agreement with RE.CO.R.D., a mixed "MID-REFIDI" and a "fines de battitures" matrix materials.

2. Aim and preparation

The aim of the study was to define concentration values with the related uncertainty for two materials previously identified and provided by RE.CO.R.D. These materials are homogeneous powders and will be used for accuracy controls by members of the RE.CO.R.D. Association for several years. Following are the different steps of preparation and characterisation of the materials:

- agreement on material matrices
- provision of the materials to the SARM by the concerned members of RE.CO.R.D.
- materials preparation by the SARM (crushing, mixing, homogenisation, preliminary analyses)
- discussion with the members of RE.CO.R.D. on the preliminary results and agreement for the characterisation round including 6 independent laboratories

- samples (30 grams) packed and identified in plastic pockets
- samples sent to participating laboratories (Europe and North America) along with a reference material (MATREF-1) having a similar matrix for validation of the results
- collection of the results and statistics
- definition of the work values, indicative values and other values for all analysed elements and for both materials
- final report

3. Major results

Elements selected for analysis in both samples were as follow:

RE.CO.R.D.-1 (MIDI-REFIDI mixture)

Major elements

Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, Ti, H₂O on dried samples (105°C), C total, C organic, S total

Trace elements

Cl, F, I, Br, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, V, Zn, Hg, Se, Te, Tl

RE.CO.R.D.-2 (fines de battitures)

Major elements

Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca (for information), Na, K, Ti, S total

Trace elements

As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, V, W, Se, Tl

Analyses on three different preparations for both RE.CO.R.D. samples and only one analysis of the control sample (MATREF-1) were done by every participant laboratories. Results on MATREF-1 are globally satisfactory showing no systematic bias neither for laboratories nor analytical techniques. Of course, one can not judge on the quality of a laboratory based on a single analysis. For example, the laboratory #4 measured a Cr concentration in MATREF-1 which is lower by 22% the recommended value. However, this same laboratory reported Cr concentrations in the range of the ones reported by the other laboratories for both RE.CO.R.D. samples.

Three classes of results were defined according to both the reproducibility of the results from the different laboratories and the number of participant for a given element. Elements in class 1 (recommended working values) have an interval of confidence better than 10% with at least 4 contributing laboratories. Elements in class 2 (indicative values) have an interval of confidence better than 15% with at least 3 contributing laboratories. Elements in class 3 (other values) have an interval of confidence higher than 15% or less than 3 contributing laboratories independently of the interval of confidence.

Reported values are the average of the mean concentrations reported by the different laboratories. Intervals of confidence were calculated according to the Student method:

$$IC = t*s/\sqrt{n}$$

where **s** is the standard deviation from the average of the analytical series, **n** is the number of series (number of laboratories or different methods for a given element) and **t** is the Student coefficient at 95% confidence.

All the selected element for both samples were reported except for Thallium in RE.CO.R.D.-2 for which Tl was analysed only by 2 laboratories and the concentration was under the determination limits. Nine major elements (Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Ti, P) and seven trace elements (Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) have class 1 working values for sample RE.CO.R.D.-1 whereas only four major elements (Si, Al, Fe, Mn) and eight trace elements (As, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Sb, V) have class 1 working values for sample RE.CO.R.D.-2. Six and five elements have class 2 indicative values for samples RE.CO.R.D.-1 and RE.CO.R.D.-2 respectively. Other class 3 values (11 and 8 respectively) are also reported for both samples.

4. Comments on the results

The preparation and the analysis of two environmental materials made possible the proposition of reference concentration values for 33 elements (RE.CO.R.D.-1) and 25 elements (RE.CO.R.D.-2). From these elements, 16 have homogeneous concentrations with interval of confidence better than 10% for the RE.CO.R.D.-1 sample and 12 elements for the RE.CO.R.D.-2 sample. Results for other elements show a larger degree of heterogeneity ($\geq 15\%$) but most concentrations may be used as indicative values. Note however that for some elements, outliers were identified among the available results and were excluded from the final statistical calculations. Indeed, only normal distributions were considered, whenever possible, according to the restricted number of analytical series.

The preparation of these reference materials for chemical analysis is important for traceability and accuracy determination during routine analysis of such environmental matrix samples. Although the uncertainty for a number of concentration values is somewhat high, these two materials are suitable for laboratory controls of the RE.CO.R.D. Association members.