

Document public

Essai interlaboratoires pour l'analyse des composés organiques (HAP, PCB, COV, C10-C40) dans un échantillon de sol brut très chargé en hydrocarbures

Rapport final

BRGM/RP-70987-FR

Novembre 2021



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Document public

Essai interlaboratoires pour l'analyse des composés organiques (HAP, PCB, COV, C10-C40) dans un échantillon de sol brut très chargé en hydrocarbures

Rapport final

BRGM/RP-70987-FR

Novembre 2021

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

P. Moreau, L. Amalric

Vérificateur :

Nom : S Favereaux

Fonction : Chef de projet

Date : 27/08/2021

Signature :



Approbateur :

Nom : Ph Négrel

Fonction : Directeur Adjoint DEPA

Date : 17/11/20221

Signature :



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 : analyse – essai interlaboratoires - sol - Composés organiques volatils – HAP – PCB – hydrocarbures C10-C40

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

Moreau P., Amalric L. (2021) – Essai interlaboratoires pour l'analyse des composés organiques (HAP, PCB, COV, C10-C40) dans un échantillon de sol brut très chargé en hydrocarbures. Rapport final. BRGM/RP-70987-FR, 45 p., 4 fig., 16 tabl., 0 ann.

© BRGM, 2021, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

Cette étude s'inscrit dans le cadre de la subvention entre le Ministère en charge de l'écologie (MTES) et le BRGM relative à des investigations en matière de protection de l'environnement dans le domaine des sites et sols pollués, action appelée « Animation d'un GT Laboratoires SSP ».

Dans le contexte de la gestion des sites et sols pollués, un groupe de travail a été mis en place dès 2013 afin d'harmoniser les pratiques des laboratoires d'analyses et de clarifier les rôles et responsabilités entre laboratoires et commanditaires, dans le but d'améliorer la qualité des données et leur inter comparabilité. Les méthodes d'analyses les plus appropriées pour les composés à doser dans les sols ont été identifiées et recensées parmi celles que propose la normalisation française ou internationale. Au cours de 5 dernières années, le BRGM a organisé plusieurs essais interlaboratoires dans les sols pour lesquels il n'existait pas d'essai de routine (composés organiques volatils, fractions aliphatiques et aromatiques C10-C40, hydrocarbures volatils C5-C10).

En 2020, un essai interlaboratoires a été réalisé sur un échantillon de sol brut prélevé sur un site pollué. Cet échantillon n'a pas été séché ni broyé avant envoi aux participants. Les analytes ciblés étaient des composés organiques : HAP, PCB, hydrocarbures C10-C40, composés organiques volatils, ainsi que le carbone organique total (COT) et la matière sèche (MS). Le but était de mesurer la dispersion obtenue pour l'analyse d'un même échantillon de sol brut très chargé en hydrocarbures par 7 laboratoires différents.

La mise en flacon a été réalisée au BRGM. En amont, le sol a été homogénéisé manuellement et les éléments grossiers (> 5 mm) ont été retirés. 42 flacons ont été préparés. L'homogénéité des échantillons a été vérifiée avec les analyses des composés organiques volatils, PCB et HAP.

Une moyenne de 108 g/kg a été mesurée pour les hydrocarbures C10-C40, avec un CV_R de 30%, ce qui est du même ordre de grandeur que ceux obtenus sur des échantillons préparés. Mais deux populations de laboratoires se distinguent ($[C]_{moy}$ de 70 000 mg/kg MS et $[C]_{moy}$ de 130 000 mg/kg MS). Il y a pratiquement un facteur 2 entre les résultats et cela peut avoir des conséquences sur la gestion et le traitement des terres polluées et sur le coût financier de l'opération. Des investigations complémentaires auprès des laboratoires ont montré une diversité dans les méthodes mises en œuvre (préparation, extraction) et l'écart observé ne vient pas de la répartition des coupes car le profil est similaire pour tous les laboratoires (répartition obtenue à partir du chromatogramme).

Les concentrations mesurées pour les HAP et PCB sont également plus élevées que celles généralement testées dans les essais interlaboratoires de routine sur des matériaux préparés (c'est à dire des échantillons séchés et broyés avant d'être envoyés aux participants). Pour ces paramètres, les CV_R obtenus dans cet essai sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus dans les essais interlaboratoires sur matériaux préparés. Cela peut se traduire par des écarts d'un facteur 2 à 3 entre les laboratoires pour ces paramètres. Pour réaliser ces analyses, les laboratoires ont dû adapter leurs méthodes de préparation du fait de la teneur forte en hydrocarbures et des difficultés de préparation que cela a engendré. Cela a aussi conduit certains laboratoires à augmenter les limites de quantification. Pour ces paramètres, tous les résultats conduiraient à un mode de gestion similaire des terres polluées.

En ce qui concerne l'analyse du naphthalène, les pratiques diffèrent toujours, malgré les recommandations du GT laboratoires. En effet, il est recommandé d'analyser ce composé dans

la filière des composés organiques volatils, mais deux laboratoires ont réalisé l'analyse dans la filière des HAP. Les résultats sont assez dispersés. Les concentrations mesurées avec l'autre filière ont été demandés aux laboratoires. Cela met en évidence une dispersion plus faible lorsque les analyses sont réalisées en filières COV. Les 2 laboratoires ayant rendu les résultats en filière HAP ont des résultats plus faibles en filière COV.

Les CV_R obtenus lors de l'analyse des composés organiques volatils ont été comparés à ceux obtenus lors des essais précédents (réalisés sur des kits méthanol). Pour les BTEX, les CV_R sont du même ordre de grandeur (15 à 20% selon les substances). En revanche, des CV_R plus élevés ont été obtenus pour certains composés aromatiques volatils et pour les trichlorobenzènes.

La dispersion obtenue sur la matière sèche est très faible. Celle obtenue sur le COT paraît élevée en comparaison aux dispersions usuellement obtenues dans les essais interlaboratoires sur des échantillons préparés. Cela serait lié au besoin de diminuer la prise d'essai du fait des très fortes concentrations en hydrocarbures.

Cet essai met en évidence une bonne maîtrise de la part des laboratoires, d'autant qu'il s'agit du premier essai réalisé sur un échantillon de sol brut prélevé sur un site pollué, avec des concentrations aussi élevées en hydrocarbures. L'échantillon était difficile à analyser du fait des fortes teneurs pouvant induire des interférences sur de nombreux paramètres et ainsi conduire à augmenter les limites de quantification.

Sommaire

1. Objectif	9
2. Organisation de l'essai	11
2.1. LISTE DES PARAMETRES	11
2.2. CONSIGNES POUR LES LABORATOIRES	11
2.3. PREPARATION DE L'ECHANTILLON BRUT ENVOYE AUX LABORATOIRES	12
2.4. VERIFICATION DE L'HOMOGENEITE	12
2.4.1. Etude préliminaire à l'envoi des flacons	12
2.4.2. Informations issues des résultats des participants	14
3. Résultats	17
3.1. PREPARATION DES ECHANTILLONS AVANT ANALYSE	17
3.2. HYDROCARBURES C10-C40	17
3.3. PCB 21	
3.4. HAP 24	
3.4.1. Naphtalène	27
3.4.2. Somme des HAP	29
3.5. COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS	30
3.5.1. BTEX	30
3.5.2. Composés aromatiques volatils	32
3.5.3. Composés organiques volatils chlorés	34
3.5.4. Chlorobenzènes.....	36
3.5.5. Conclusion sur les composés organiques volatils	37
3.6. COT ET MATERE SECHE	37
4. Conclusion	39
5. Bibliographie	41

Liste des tableaux

Tableau 1 : Résultats des tests d'homogénéité pour 26 molécules (HAP, PCB et composés organiques volatils)	14
Tableau 2 : Etapes de préparation physique des échantillons réalisées par les laboratoires avant analyse	17
Tableau 3 : Résultats bruts, moyennes et variabilités obtenus pour le paramètre hydrocarbure C10-C40.....	18
Tableau 4 : Métadonnées pour l'analyse de l'indice hydrocarbure C10-C40. Les lignes en bleu correspondent aux laboratoires dont les concentrations mesurées sont autour de 70 000 mg/kg. les lignes blanches correspondent aux laboratoires dont les concentrations mesurées sont autour de 130 000 mg/kg.....	21
Tableau 5 : Résultats bruts, moyennes et variabilités obtenus pour les PCB (en orange : non calculable car résultats <LQ)	22
Tableau 6 : Calcul des sommes de PCB pour chaque laboratoire	24
Tableau 7 : Résultats bruts, moyennes et variabilités obtenus pour les HAP (en orange : non calculable car résultats <LQ) – tableau en 2 parties	26
Tableau 8 : Résultats bruts, moyennes et variabilités obtenus pour le naphthalène (en gris : les mesures ont été réalisées lors de l'analyse des HAP)	28
Tableau 9 : Comparaison des concentrations mesurées en naphthalène selon que l'analyse est réalisée en « filière HAP » ou en « filière COV ». En orange, le résultat rendu pour l'essai, fourni dans le Tableau 8.	29
Tableau 10 : Calcul des sommes de HAP pour chaque laboratoire	30
Tableau 11 : Résultats bruts, moyennes et variabilités obtenus pour les BTEX.....	32
Tableau 12 : Calcul des sommes des BTEX pour chaque laboratoire.....	32
Tableau 13 : Résultats bruts, moyennes et variabilités obtenus pour les Composés aromatiques volatils (NA : Non Analysé)	33
Tableau 14 : Résultats bruts, moyennes et variabilités obtenus pour les Composés organiques volatils chlorés.....	35
Tableau 15 : Résultats bruts, moyennes et variabilités obtenus pour les chlorobenzènes	36
Tableau 16 : Résultats bruts, moyennes et variabilités obtenus pour matière sèche et COT	38

Liste des figures

Figure 1 : Photographies de l'échantillon brut lors du malaxage (à gauche), au début de la mise en flacon à la spatule (au milieu), d'un flacon rempli sans espace de tête (à droite)12	
Figure 2 : Effet des facteurs « laboratoire », « flacon » et « répétabilité de mesure » pour le dichlorométhane (gauche) et o-xylène (droite)	15
Figure 3 : Concentrations mesurées par les laboratoires pour l'indice hydrocarbure C10-C40 . 19	
Figure 4 : Répartition des coupes obtenues à partir des chromatogrammes C10-C40.....	20

Glossaire

BTEX : Benzène, Toluène, éthylbenzène, xylènes

CV_R : coefficient de variation de reproductibilité (en %)

CV_r : coefficient de variation de répétabilité (en %)

EIL : essai interlaboratoires

HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques

LQ : limite de quantification

MS : matière sèche

PCB : Polychlorobiphényles

SSP : Sites et sols pollués

1. Objectif

Le Ministère en charge de l'écologie (MTES) a engagé depuis plusieurs années la révision de l'ensemble des outils techniques de gestion et d'évaluation des sites et sols potentiellement pollués, dans le cadre de la démarche nationale sur la gestion des sites et sols pollués.

Dans ce contexte, une étude ayant pour but de recenser les normes existantes et mises en œuvre en France en contexte sites et sols pollués a été confiée au BRGM en 2011 [2]. Elle a permis d'identifier des axes de travail dans le contexte des sites et sols pollués. Pour y répondre, un groupe de travail regroupant les laboratoires et les bureaux d'études a été créé dès 2013, sous couvert de la direction générale de la prévention des risques (DGPR) du Ministère de la transition écologique et solidaire (MTES) et animé par le BRGM. L'objectif de ce groupe de travail, baptisé « Groupe de Travail des Laboratoires » (dénommé dans la suite « GT Laboratoires »), est d'harmoniser, en contexte sites et sols pollués (SSP), les pratiques des laboratoires d'analyses environnementales et de clarifier les rôles et responsabilités entre les laboratoires et les bureaux d'étude, dans le but d'améliorer la qualité des données d'analyse et leur intercomparabilité.

Les premiers travaux de ce groupe de travail ont concerné les méthodes d'analyse dédiées aux sols. Ils ont permis d'identifier les normes d'analyses les plus pertinentes pour la matrice sol et de restreindre le nombre de pratiques, notamment pour la préparation de l'échantillon de sol [3]. De plus, certains manques ont été identifiés dans les essais interlaboratoires sur la matrice sol proposés aux laboratoires par les organismes nationaux (OCILs), AGLAE et BIPEA, ou internationaux. Or les essais inter laboratoires sont des éléments importants de la fiabilité des données. Ils permettent non seulement aux laboratoires de s'inter-comparer sur des échantillons identiques et homogènes, mais également aux donneurs d'ordre de disposer des données de performances ou de fiabilité des analyses demandées. Dans ce contexte, trois essais ont été organisés à ce jour dans des sols :

- en 2015, sur l'analyse des composés organiques volatils [4]
- en 2017, sur l'analyse des hydrocarbures C10-C40 et les fractions aliphatiques et aromatiques [5].
- en 2018, sur l'analyse des hydrocarbures volatils C5-C10 [6] selon la norme NF EN ISO 16558-1 [1].

Ces essais ont été réalisés sur des sols préparés, c'est-à-dire séchés et tamisés avant envoi aux participants. Pour les laboratoires, seules les étapes d'extraction et analyse ont été évaluées. Pourtant, l'étape de préparation des échantillons de sol peut avoir un impact sur le résultat et doit être pris en compte.

En 2017, l'association AGLAE a réalisé un essai interlaboratoires portant sur l'influence du prétraitement des échantillons pour l'analyse de métaux et de HAP dans un sol de friche industrielle (non complétement par dopage) [7]. Il était demandé aux participants de réaliser une analyse en double. Le rapport conclut qu'il est plus difficile d'avoir un matériau homogène lorsque l'échantillon n'est pas prétraité. De plus, pour les HAP, la reproductibilité des résultats a tendance à être plus élevée sur le lot brut. Cette tendance est statistiquement significative et représente en moyenne une dispersion supplémentaire de 17,5%. Les auteurs concluent que la majorité des mauvais résultats mis en évidence sont dus à la partie analytique et non à la partie prétraitement et qu'il faut surtout contrôler la partie analyse. Des éléments sur les méthodes de prétraitement mises en œuvre par les laboratoires sont fournies dans le rapport mais certaines informations manquent comme par exemple la masse mise à sécher ou le protocole pour le sous échantillonnage des 2 prises d'essai (puisque une analyse en double était demandée).

Afin de compléter les données concernant la comparabilité des résultats obtenus par différents laboratoires sur l'analyse d'un même échantillon de sol, un essai a été organisé dans le cadre du GT laboratoires en 2020 sur un sol brut très chargé en hydrocarbures prélevé sur un site pollué. Ce type d'échantillon représente ce que peuvent recevoir les laboratoires en routine en contexte SSP. Il a porté sur l'analyse de composés organiques HAP, PCB, hydrocarbures C10-C40 et composés organiques volatils (BTEX, CAV, COHV, chlorobenzènes). L'objectif de cet essai inter-laboratoires est d'estimer la contribution des étapes de préparation dans la dispersion des résultats pour les paramètres précédemment cités. Les HAP, PCB et hydrocarbures C10-C40 sont des paramètres pour lesquels le GT Laboratoires recommande une préparation physique (séchage et broyage) avant extraction, conformément à la norme NF EN 16179 [8]. Aussi, pour ces paramètres, une seule analyse par flacon était à réaliser afin de rester en condition réelle de routine et ne pas demander aux laboratoires de réaliser un quartage de l'échantillon brut avant la préparation si cela n'est jamais réalisé en routine. En revanche, pour les composés organiques volatils, il y a nécessairement un sous échantillonnage lorsque le laboratoire reçoit un flacon de sol brut, donc 2 prises d'essai ont été demandées aux laboratoires dans le cadre de cet essai.

2. Organisation de l'essai

2.1. LISTE DES PARAMETRES

Pour cet essai, il était demandé d'appliquer les méthodes de préparation physique et d'analyse mises en œuvre en routine en contexte sites et sols pollués pour les composés listés ci-dessous, exprimés en mg/kg de matière sèche:

- COT
- Matière sèche
- Hydrocarbures C10-C40
- Famille PCB (7 congénères 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180)
- Famille HAP (Naphthalène, Acénaphthylène, Acénaphène, Fluorène, Phénanthrène, Anthracène, Fluoranthène, Pyrène, Benzo(a)anthracène, Chrysène, Benzo(b)fluoranthène, Benzo(k)fluoranthène, Benzo(a)pyrène, Dibenzo(ah)anthracène, Benzo(ghi)pérylène, Indéno(123-cd)pyrène)
- Composés organiques volatils
 - BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène, o-Xylène, m-, p-Xylène)
 - CAV : isopropylbenzène, m-, p-Ethyltoluène, 1,3,5-triméthylbenzène, o-Ethyltoluène, 1,2,4-triméthylbenzène
 - COHV : 1,1-Dichloroéthane, 1,1-Dichloroéthylène, Dichlorométhane, Tétrachloroéthylène, 1,1,1-Trichloroéthane, Tétrachlorure de carbone, Trichlorométhane, Trichloroéthylène, Chlorure de vinyle, cis-1.2-Dichloroéthylène, trans-1.2-Dichloroéthylène
 - Chlorobenzènes : Chlorobenzène, 1,3-Dichlorobenzène, 1,4-Dichlorobenzène
 - 1,2-Dichlorobenzène, 1,2,3-Trichlorobenzène, 1,2,4-Trichlorobenzène, 1,3,5-Trichlorobenzène

Cet essai était ouvert aux 7 laboratoires du GT Laboratoires uniquement. L'objectif était de faire un état des lieux de la dispersion entre les laboratoires les plus impliqués en contexte SSP, pour l'analyse d'un échantillon de sol brut.

2.2. CONSIGNES POUR LES LABORATOIRES

Chaque participant a reçu 4 flacons identiques, pris aléatoirement dans le lot de 42 flacons préparés par le BRGM, comme décrit en 2.3.

Les HAP, PCB et hydrocarbures C10-C40 sont des paramètres pour lesquels le GT Laboratoires recommande une préparation physique avant extraction (séchage, broyage) conformément à la norme NF EN 16179 [8]. Aussi, pour ces paramètres, une seule analyse par flacon était à réaliser afin de rester en condition réelle de routine et ne pas demander aux laboratoires de réaliser un quartage de l'échantillon brut avant la préparation si cela n'est jamais réalisé. 2 flacons étaient dédiés à l'analyse de ces composés (PCB, HAP, hydrocarbures C10-C40, COT et matière sèche), soit 2 résultats à rendre pour les 2 flacons.

En revanche, pour les composés organiques volatils, il n'y a pas de préparation de l'échantillon, mais il y a nécessairement un sous-échantillonnage dans le flacon réalisé au laboratoire pour obtenir la prise d'essai pour analyse. Deux prises d'essai par flacon ont donc été demandées dans le cadre de cet essai. Deux flacons étaient dédiés à l'analyse des composés organiques

volatils ; 2 mesures par flacon étaient à réaliser pour ces composés ; soit 4 résultats à rendre pour les 2 flacons.

Pour tous les composés, il était demandé aux laboratoires de rendre les résultats en mg/kg MS pour pouvoir les comparer entre eux. Des compléments concernant les méthodes de préparation et d'analyse mises en œuvre ont également été demandés aux participants.

2.3. PREPARATION DE L'ÉCHANTILLON BRUT ENVOYÉ AUX LABORATOIRES

L'essai comportait un échantillon de sol brut très chargé en hydrocarbures prélevé sur site pollué.

Avant mise en flacon, le sol prélevé (poids total 14kg, voir Figure 1, gauche) a été versé dans un grand plateau inox sous hotte. Les éléments grossiers et étrangers au sol (plastique, verre, métal) ont été retirés, représentant 600 g. Un démottage manuel et un malaxage à la main ont été réalisés pour homogénéiser le sol. Puis un tas a été formé pour permettre la répartition dans les flacons. Les prélèvements ont été réalisés avec une spatule en prélevant de façon aléatoire sur le tas (voir Figure 1 milieu).

42 flacons de 300g (bocaux type le parfait de 250ml) ont été préparés par le BRGM. Ces flacons ne comportaient pas d'espace de tête pour conserver les composés organiques volatils. Les flacons ont été fermés avec un joint hermétique orange neuf (voir Figure 1, droite).



Figure 1 : Photographies de l'échantillon brut lors du malaxage (à gauche), au début de la mise en flacon à la spatule (au milieu), d'un flacon rempli sans espace de tête (à droite)

2.4. VERIFICATION DE L'HOMOGENEITE

2.4.1. Etude préliminaire à l'envoi des flacons

L'étude d'homogénéité a été réalisée sur les HAP, PCB et composés organiques volatils.

7 flacons ont été prélevés de façon aléatoire pour les analyses de HAP et PCB et 7 flacons ont été prélevés de façon aléatoire pour les analyses des composés organiques volatils.

Pour les composés organiques volatils, le jour de la préparation, deux sous échantillonnages de 25 g ont été réalisés dans chaque flacon et déposés dans 25 ml de méthanol afin de préserver les composés organiques volatils. Pour prélever 25 g, 3 à 5 carottages ont été réalisés à différents endroits du flacon, à l'aide d'une petite seringue coupée. Les analyses de ces composés ont été sous-traitées à un laboratoire extérieur au GT laboratoires (La Drôme laboratoire).

Pour préparer les échantillons avant analyses pour les composés HAP, PCB et hydrocarbures C10-C40, un séchage en étuve de 48h a été réalisé. Mais du fait de la présence d'une grande quantité d'hydrocarbures dans l'échantillon, cela n'a pas permis de sécher complètement l'échantillon. Une lyophilisation¹ a donc été réalisée, mais la structure goudronneuse du sol n'a pas permis ensuite de réaliser de broyage en bol d'agate. Le laboratoire du BRGM, pour le contrôle d'homogénéité a donc reçu un échantillon lyophilisé mais non broyé. Aucun élément du sol n'a été retiré pour l'analyse.

Pour les analyses des PCB et HAP, une extraction liquide / solide avec acétone / éther de pétrole a été réalisée comme cela est décrit dans les normes NF EN 17322 (PCB) [9] et NF ISO 18287 (HAP) [10].

Pour contrôler l'homogénéité, comme décrit dans le protocole de la norme NF ISO 13528 [11], l'écart type inter-échantillon (Ss) obtenu lors de ce contrôle est comparé à l'écart type obtenu lors de l'essai (σ) par les participants. En toute rigueur, le critère d'homogénéité tel que défini dans la norme NF ISO 13528 est : $Ss < 0,3 \sigma$.

Dans cette étude, pour chaque molécule, l'écart type interflacon (= écart type inter-échantillon) a été calculé. Les résultats sont reportés dans le Tableau 1. L'évaluation de l'homogénéité se fait a posteriori selon la norme NF ISO 13528, mais les valeurs d'écart types obtenues ont permis de valider l'homogénéité du lot préparé.

Pour les composés organiques volatils qui ne sont pas dans le Tableau 1 (chlorobenzène, chlorure de vinyle, tétrachlorure de carbone, dichlorobenzène 1,3, Dichloroéthane 1,1, Dichloroéthylène 1,1, Dichloroéthylène 1,2 Trans, Trichlorobenzène 1,3,5), les résultats sont inférieurs à la limite de quantification du laboratoire pour tous les flacons.

¹ La lyophilisation (ou anciennement cryodessiccation) est la dessiccation d'un produit préalablement congelé, par sublimation

famille	molécule	concentration moyenne (mg/kg)	CV interflacon (%)
HAP	phénanthrène	22	0
	Fluoranthène	6.6	0
PCB	PCB 101	0.37	0
	PCB 118	0.16	1
	PCB 138	0.40	0
	PCB 153	0.54	0
BTEX	Benzène	0.27	3
	Toluène	5.8	9
	éthylbznène	2.3	8
	xylène ortho	5.1	7
	Xylène méta	5.8	11
	xylène para	3.0	0
CAV	isopropylbenzène	0.3	5
	m+p éthyltoluène	13	6
	o-éthyltolène	3.6	7
	Trimethylbenzene 1,2,4	17	0
	Trimethylbenzene 1,3,5	4.1	5
COV Chlorés	dichlorométhane	5.4	8
	tétrachloroéthylène	0.07	3
	Trichloroethane 1,1,1	0.19	3
	trichlorométhane	0.01	8
	trichloroéthylène	4.3	10
	dichloroéthylène cis 1,2	0.02	6
Chlorobenzènes	dichlorobenzène 1,4	0.04	0
	dichlorobenzène 1,2	0.82	5
	Trichlorobenzene 1,2,3	0.05	6
	Trichlorobenzene 1,2,4	0.55	9

Tableau 1 : Résultats des tests d'homogénéité pour 26 molécules (HAP, PCB et composés organiques volatils)

Les échantillons ont été envoyés aux laboratoires le 12/11/2020. Trois colis ont été livrés en France métropolitaine le 13/11/2020. 2 colis pour la France ont subi un retard et ont été livrés le 14/11/2020. Les colis expédiés à l'étranger ont été livrés le 16/11/2020 et le 18/11/2020 malgré la souscription du BRGM aux modes de livraison les plus rapides. D'après les transporteurs, ce retard est imputable aux difficultés liées à la crise sanitaire du COVID.

2.4.2. Informations issues des résultats des participants

L'homogénéité a également été contrôlée avec les résultats des participants en appliquant une ANOVA et en vérifiant si la variable « flacon » est significative, ce qui revient à vérifier si le lot de flacons préparé est homogène (analyse par un même laboratoire de 2 flacons). Pour ce traitement, la puissance statistique du test est meilleure lorsqu'il y a un plus grand nombre de données. Aussi, il a été décidé d'appliquer ce test uniquement aux molécules pour lesquelles les résultats de 7 laboratoires sont disponibles. Cela signifie qu'aucun laboratoire n'a rendu de résultat inférieur à la limite de quantification (LQ).

Pour les volatils, 10 molécules ont été testées (Benzène, Toluène, Ethylbenzène, o-Xylène, m-, p-Xylène, 1,2,4-triméthylbenzène, 1,3,5-triméthylbenzène, Dichlorométhane, Trichloroéthylène, 1,2-Dichlorobenzène). Pour ces molécules, 3 facteurs ont été testés : « laboratoire », « flacon » et « répétabilité de mesure » :

- le facteur « laboratoire » correspond à l'écart de mesure entre 2 laboratoires,
- le facteur « flacon » correspond à l'écart de mesure entre 2 flacons par un laboratoire,
- le facteur « répétabilité de mesure » correspond à l'écart entre les 2 mesures réalisées dans un flacon puisque 2 mesures par flacon ont été demandées pour les composés organiques volatils.

Le facteur « répétabilité de mesure » ne sera pas testé pour les autres paramètres.

Le facteur le plus influent pour les 10 molécules est le facteur « laboratoire » et il est significatif pour les 10 molécules. Pour compléter ces résultats, la feuille de calcul RANOVA² a été utilisée. Cette feuille de calcul a été réalisée par la *Royal Society of Chemistry*. Elle est disponible en accès libre sur leur site internet. Il s'agit d'un programme autonome, fonctionnant sous MicrosoftTM Excel, pour exécuter une analyse robuste et classique de la variance avec des données imbriquées et convient à la fois aux conceptions équilibrées (jusqu'à 8 échantillons par cible et 8 analyses par échantillon) et aux conceptions non équilibrées (2 échantillons mais avec 2 analyses sur un seul échantillon). Cette analyse montre que l'effet laboratoire est largement prépondérant et que l'effet flacon est uniquement présent pour trichloroéthylène et dichlorométhane et explique seulement 5% de la variabilité, comme cela est présenté dans la Figure 2 (gauche) pour le dichlorométhane. Les autres molécules testées ont des résultats similaires à ceux obtenus pour o-xylène (Figure 2, droite).

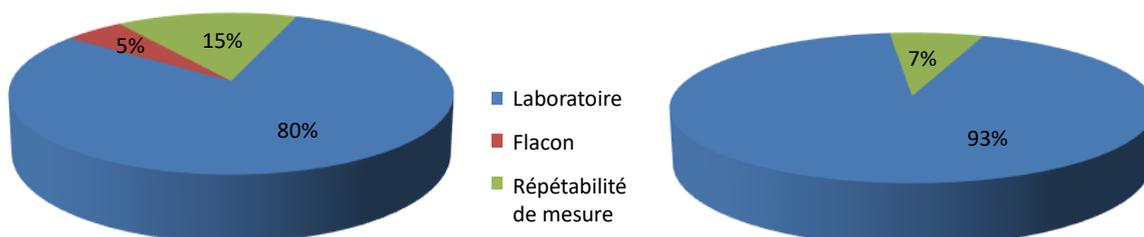


Figure 2 : Effet des facteurs « laboratoire », « flacon » et « répétabilité de mesure » pour le dichlorométhane (gauche) et o-xylène (droite)

Pour les autres familles (hydrocarbures C10-C40, HAP, PCB), 7 paramètres ont été testés (hydrocarbures C10-C40, Fluorène, Phénanthrène, PCB 101, PCB 138, PCB 153, PCB 180). Une seule mesure par flacons était à réaliser, il n'y a donc que 2 facteurs pris en compte pour l'ANOVA : « laboratoire » et « flacon ». Pour les 7 paramètres, le facteur « flacon » n'est pas significatif et le facteur « laboratoire » est systématiquement le plus influent. Il est significatif pour 3 paramètres (hydrocarbures C10-C40, fluorène et PCB 153). L'utilisation de la feuille de calcul RANOVA2 n'est pas possible dans ce cas.

Ces résultats permettent de valider l'homogénéité du lot de flacons envoyé.

² Disponible gratuitement sur <https://www.rsc.org/membership-and-community/connect-with-others/through-interests/divisions/analytical/amc/software/>

3. Résultats

Ce chapitre présente les résultats obtenus par les 7 laboratoires du GT lors de l'essai pour les substances citées en 2.1. Les étapes de préparation avant extraction réalisées par les laboratoires sont détaillées dans le chapitre 3.1 et les résultats sont présentés et commentés dans les paragraphes 3.2 à 3.56.

3.1. PREPARATION DES ECHANTILLONS AVANT ANALYSE

En raison de la matrice très chargée en hydrocarbures, les laboratoires ont indiqué des difficultés de préparation physique des échantillons de sol. Le Tableau 2 donne les étapes de préparation réalisées par les laboratoires avant analyse de l'échantillon pour les Hydrocarbures C10-C40 et HAP/PCB.

	Extraction sur échantillon brut	Extraction sur échantillon séché	Extraction sur échantillon séché et broyé
Hydrocarbures C10-C40	Labos 1 / 3 / 4 / 5 / 7	Labos 2 / 6	
HAP / PCB	Labos 3 / 4 / 5 / 7	Labos 2 / 6	Labo 1

Tableau 2 : Etapes de préparation physique des échantillons réalisées par les laboratoires avant analyse

Parmi les 3 laboratoires qui ont réalisé un séchage, 2 ont utilisé une étuve à 40°C et un a utilisé un lyophilisateur. Concernant le broyage, 2 laboratoires ont en outre indiqué des tentatives de broyage qui n'ont pas pu aboutir (laboratoires 2 et 6); les analyses ont donc été réalisées sur l'échantillon non broyé pour ces 2 laboratoires. Le laboratoire 1 a pu réaliser un broyage à 250 µm pour les HAP et PCB.

4 laboratoires avaient d'emblée prévu une analyse sur échantillon brut.

Nous rappelons que lorsque l'analyse est réalisée sur l'échantillon brut, un sous-échantillonnage dans le flacon de sol brut est indispensable car il n'est pas possible de travailler avec l'intégralité du flacon. Cette étape n'est pas anodine et peut induire des biais ou des effets de « pépète » selon l'homogénéisation préalablement réalisée.

Pour cet essai, il n'y avait pas de consignes concernant le mode de préparation physique des échantillons. Il était demandé aux laboratoires de traiter l'échantillon comme il est traité en routine afin de comparer les pratiques.

3.2. HYDROCARBURES C10-C40

Le Tableau 3 présente les résultats obtenus par les laboratoires pour le paramètre hydrocarbures C10-C40. Chaque laboratoire a analysé 2 flacons une fois chacun.

Concentrations mesurées (mg/kg MS)		
Lab n°	Flacon	Indice hydrocarbure C10-C40
1	Flacon 1	63 000
1	Flacon 2	74 000
2	Flacon 1	130 828
2	Flacon 2	143 717
3	Flacon 1	138 490
3	Flacon 2	128 369
4	Flacon 1	128 919
4	Flacon 2	130 628
5	Flacon 1	139 000
5	Flacon 2	130 000
6	Flacon 1	74 500
6	Flacon 2	73 900
7	Flacon 1	93 063
7	Flacon 2	67 568
moyenne par participant	Labo 1	68 500
	Labo 2	137 273
	Labo 3	133 430
	Labo 4	129 773
	Labo 5	134 500
	Labo 6	74 200
	Labo 7	80 315
moyenne générale X		108 284
nombre de labos avec valeurs > LQ		7
CV _R %		30
CV _r % (7 labos)		8

Tableau 3 : Résultats bruts, moyennes et variabilités obtenus pour le paramètre hydrocarbure C10-C40

La moyenne générale est très élevée (108 g/kg MS). Cette valeur est en cohérence avec les indications données dans les consignes : « sol très chargé en hydrocarbures ». Les LQ des laboratoires sont comprises entre 10 et 100 mg/kg. On note une très bonne répétabilité, avec toutefois un écart plus important entre les 2 mesures réalisées par le laboratoire 7. Les flacons fournis étant homogènes (cf. 2.3), la variabilité pour ce laboratoire semble due à une homogénéisation insuffisante de chaque flacon avant le sous échantillonnage de la portion brute ; ou à une variabilité importante de sa méthode d'analyse.

Le CV_R est faible (30%). Pour autant, le traitement par ANOVA identifie un effet « laboratoire » significatif. Cela est lié au fait que deux populations semblent se dégager (Figure 3) : 3 laboratoires ont des résultats de l'ordre de 70 000 mg/kg tandis que 4 laboratoires ont des résultats de l'ordre de 130 000 mg/kg. Il y a pratiquement un facteur 2 entre les résultats et cela

peut avoir un impact en termes de gestion de la pollution. Le type de traitement des terres polluées pourrait en effet différer selon que le laboratoire a rendu 70 000 mg/kg MS ou 130 000 mg/kg MS et avoir des conséquences sur le coût du traitement et sur la logistique. En effet, selon les données actuellement disponibles sur les filières de traitement hors site des terres polluées, les seuils d'admission pour ce paramètre vont de 2 000 à 150 000 mg/kg MS, selon le type de traitement. Par exemple, les seuils d'entrée sur sol brut couramment utilisés en traitement biologique et désorption thermique sont fixés à 50 000 et 100 000 mg/kg MS.

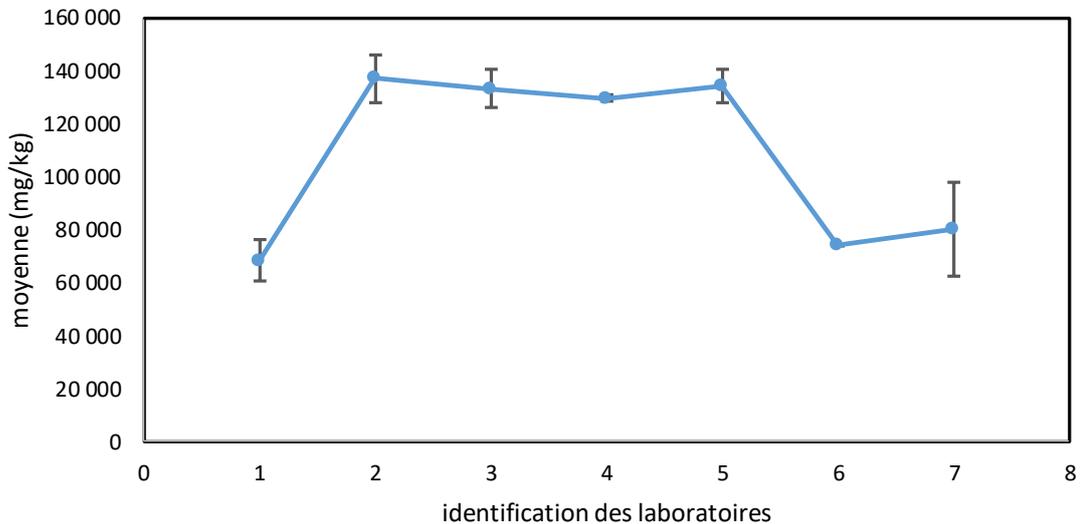


Figure 3 : Concentrations mesurées par les laboratoires pour l'indice hydrocarbure C10-C40

Les différences observées ne peuvent pas être attribuées à un effet de pépité de la pollution dans les flacons. En effet, les réplicats des laboratoires sont cohérents, aucun laboratoire n'a rendu de résultat variant du simple au double entre ses deux mesures (cf. Tableau 3).

Afin d'approfondir les résultats obtenus par les laboratoires, il a été demandé aux laboratoires de fournir les concentrations calculées pour chaque coupe (>C10 - C12 ; > C12 à C16 ; > C16 à C21 ; > C21 à C35 ; > C35 à < C40) à partir des chromatogrammes. Les résultats sont donnés dans la Figure 4. Le laboratoire 4 n'a pas envoyé ses résultats. Les profils obtenus sont très similaires entre tous les laboratoires. Les 2 populations observées ne sont donc pas dues à un problème d'identification des coupes. La fraction C21-C35 est la fraction principale pour tous les laboratoires (67 à 75%).

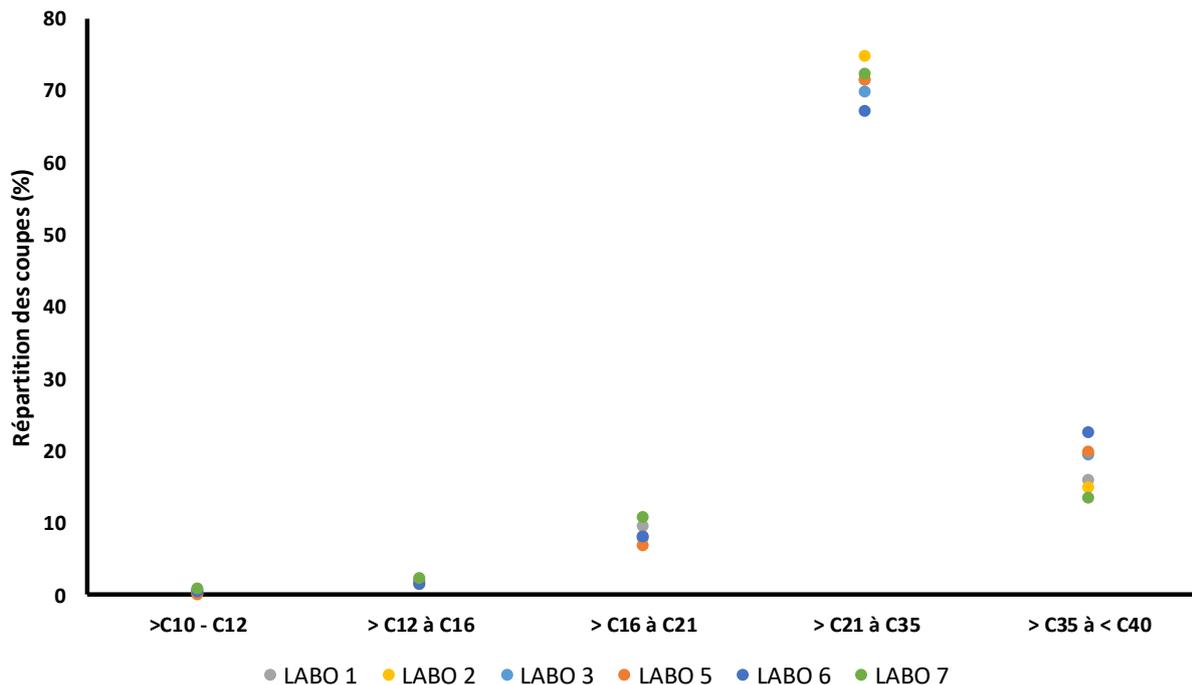


Figure 4 : Répartition des coupes obtenues à partir des chromatogrammes C10-C40

Des compléments sur les méthodes mises en œuvre pour cette analyse ont également été demandés. Les métadonnées sont regroupées dans le Tableau 4. Il s'agit des méthodes de routine, sauf pour le laboratoire 2 qui a divisé sa prise d'essai par 2 pour cet essai. On constate donc une hétérogénéité des pratiques. Ces pratiques peuvent être comparées aux exigences de la norme NF EN ISO 16703 [12]. La prise d'essai doit être de 20 g environ, avec une possibilité d'adapter entre 5 à 30 g selon les échantillons. L'extraction doit être réalisée avec un mélange acétone / hexane (volumes 40 / 20 ml) par agitation mécanique ou traitement aux ultrasons. Les laboratoires 1 et 6 respectent ces exigences et leurs résultats sont cohérents entre eux, autour de 70 000 mg/kg MS. Le laboratoire 3 a modifié les volumes et proportions des solvants d'extraction. Il mesure une concentration autour de 130 000 mg/kg MS. Le laboratoire 5 a une prise d'essai très faible (0,5 g) et les proportions des solvants d'extraction ne sont pas les mêmes que ceux de la norme et mesure une concentration de l'ordre de 130 000 mg/kg MS. Le laboratoire 2 a utilisé une méthode à chaud sous pression avec un solvant dichlorométhane. La concentration mesurée est autour de 130 000 mg/kg MS.

Concernant les facteurs de dilutions utilisés par les laboratoires, 4 laboratoires sur les 6 qui ont envoyé leurs métadonnées ont dilué l'échantillon 100 fois. Un laboratoire ne l'a pas dilué et un laboratoire a dilué 20 fois.

Les investigations menées auprès des laboratoires sur leurs méthodes analytiques n'ont pas permis d'identifier une explication pour les 2 populations observées pour ce paramètre. Rappelons que le nombre de laboratoires est faible et limite ainsi le traitement statistique.

	Prise d'essai (masse, g)	solvant d'extraction (type et volume)	type d'extraction	facteur de dilution de l'extrait avant injection
Labo 1	10	Acétone /n-hexane (40 / 20mL)	ultrasons	D100
labo 2	1	Dichlorométhane (25-30 ml environ)	à chaud sous pression	D100
Labo 3	10	Acétone / Hexane (49 / 15.5 ml)	Agitation mécanique	D1
Labo 4	métadonnées non transmises			
Labo 5	0.5	acétone / hexane (10 / 10 ml)	ultrasons	D100
Labo 6	20	Acétone / hexane (40 /20ml)	agitation	D100
Labo 7	10	éther de pétrole (10 ml)	agitation horizontale	D20

Tableau 4 : Métadonnées pour l'analyse de l'indice hydrocarbure C10-C40. Les lignes en bleu correspondent aux laboratoires dont les concentrations mesurées sont autour de 70 000 mg/kg. les lignes blanches correspondent aux laboratoires dont les concentrations mesurées sont autour de 130 000 mg/kg.

D'un point de vue des pratiques de préparation des échantillons avant analyse, la norme NF EN ISO 16703 [12] décrit des analyses sur échantillon brut ou préparé (séché, broyé), mais dans le cadre du GT Laboratoire, il avait été établi, qu'il était préférable de travailler sur échantillon préparé pour harmoniser les pratiques. Dans cet essai, deux laboratoires ont séché l'échantillon : le laboratoire 2 par lyophilisation et le laboratoire 6 par séchage à l'étuve. Il n'y a pas eu de séchage chimique. Les 5 autres laboratoires ont travaillé sur échantillon brut. Dans cet essai, il n'y a pas d'effet lié au séchage de l'échantillon qui se dégage, mais cela est à relativiser du fait du faible nombre de laboratoires ayant participé à l'essai.

Ces résultats peuvent être comparés à ceux obtenus dans le cadre d'essai interlaboratoires de routine sur des échantillons préparés (séchés, broyés) avant envois aux participants. Les écarts types sont du même ordre de grandeur mais il est important de rappeler que les concentrations testées dans les EIL sur échantillons préparés sont généralement beaucoup plus faibles (d'un facteur 1000 environ).

Cet essai a permis de tester les laboratoires d'une part sur un échantillon de sol brut et d'autre part, avec une concentration très forte en hydrocarbures C10-C40.

3.3. PCB

Les 7 laboratoires ont rendu des résultats pour les 7 PCB congénères (28, 52, 101, 118, 138, 153, 180). Les résultats et exploitations statistiques sont compilés dans le Tableau 5.

Concentrations mesurées (mg/kg MS)								
Lab n°	Flacon	PCB n° 28	PCB n° 52	PCB n° 101	PCB n° 118	PCB n° 138	PCB n° 153	PCB n° 180
1	Flacon 1	<0.10	0.20	0.41	0.20	0.85	0.62	0.66
1	Flacon 2	<0.10	0.28	0.44	0.21	0.84	0.64	0.69
2	Flacon 1	0.07	0.15	0.39	0.17	0.98	1.00	0.82
2	Flacon 2	0.06	0.16	0.40	0.19	1.03	1.06	0.79
3	Flacon 1	0.19	0.19	0.55	0.18	1.06	0.93	0.89
3	Flacon 2	0.20	0.18	0.43	0.18	0.83	0.86	0.78
4	Flacon 1	<0.1	<0.1	0.42	<0.2	1.01	0.88	0.72
4	Flacon 2	<0.1	<0.2	0.60	<0.2	0.93	0.99	0.89
5	Flacon 1	<0.01	0.17	0.33	0.09	1.09	0.60	0.76
5	Flacon 2	<0.01	0.19	0.32	0.08	0.94	0.60	0.68
6	Flacon 1	<0.10	0.14	0.26	0.10	0.70	0.84	0.63
6	Flacon 2	<0.09	0.13	0.23	0.10	0.58	0.75	0.52
7	Flacon 1	<0.07	0.24	0.37	0.17	0.76	0.55	0.62
7	Flacon 2	<0.04	0.28	0.60	0.14	1.29	0.85	1.02
moyenne par participant	Labo 1		0.24	0.43	0.21	0.85	0.63	0.68
	Labo 2	0.1	0.15	0.39	0.18	1.00	1.03	0.81
	Labo 3	0.2	0.19	0.49	0.18	0.95	0.89	0.83
	Labo 4			0.51		0.97	0.94	0.81
	Labo 5		0.18	0.32	0.08	1.02	0.60	0.72
	Labo 6		0.14	0.25	0.10	0.64	0.80	0.58
	Labo 7		0.26	0.49	0.16	1.03	0.70	0.82
moyenne générale X		NC	0.19	0.41	0.15	0.92	0.80	0.75
nombre de labos avec valeurs > LQ		2	6	7	6	7	7	7
CV _R %		NC	27	28	32	20	22	17
CV _r % (7 labos)		NC	14	21	7	18	12	17
CV _r % (sans labo 7)		NC	15	16	5	10	6	10
moyenne min		0.06	0.14	0.25	0.08	0.64	0.60	0.58
moyenne max		0.19	0.26	0.51	0.21	1.03	1.03	0.83

Tableau 5 : Résultats bruts, moyennes et variabilités obtenus pour les PCB (en orange : non calculable car résultats <LQ)

Les concentrations mesurées pour chaque PCB sont comprises entre 0.1 et 1.29 mg/kg MS, ce qui équivaut à des concentrations 10 à 100 fois supérieures aux LQ des laboratoires. 5 laboratoires annoncent une LQ de 0.01 mg/kg pour ces substances et 2 laboratoires une LQ de 0.001 mg/kg.

Comme pour le paramètre « hydrocarbures C10-C40 », les laboratoires 1 à 6 présentent une très bonne répétabilité, tandis que les 2 mesures du laboratoire 7 présentent plus d'écart. Cela ne semble pas dû à un effet flacon (inhomogénéité) car les mesures des PCB 52 et 118 sont très proches pour les 2 flacons pour le laboratoire 7. Sans prendre en compte ce laboratoire, la répétabilité moyenne est de 5 à 10% pour les moyennes générales de 0.7 à 0.9 mg/kg et de 15% environ pour les concentrations plus faibles.

Pour le PCB 28, 5 laboratoires sur 7 ont rendu des résultats <LQ. La limite de quantification du laboratoire 5 est très faible (0.01 mg/kg), en comparaison aux autres laboratoires. En conséquence pour ce paramètre, les résultats sont dispersés puisqu'ils vont de <0.01 à 0.2 mg/kg MS.

On peut noter que 2 laboratoires ont rendu 2 LQ différentes pour les 2 flacons qu'ils ont analysés (le labo 4 pour le PCB 52 et le labo 7 pour le PCB 28). Les laboratoires justifient cela par la forte teneur en hydrocarbures / huile minérale qui crée des interférences. Cela peut paraître étonnant du fait qu'il s'agit du même échantillon mais les interférences semblent pouvoir différer légèrement d'un échantillon à l'autre.

Les CV_R sont faibles, autour de 20% pour les moyennes générales de 0.7 à 0.9 mg/kg MS et autour de 30% pour les moyennes générales plus faibles (0.2 à 0.4 mg/kg MS). Le traitement par ANOVA montre que pour 5 PCB, le facteur « laboratoire » est le plus influent et un effet statistique de ce facteur est mise en évidence pour les PCB 52, 118 et 153.

Pour cet échantillon complexe, on peut noter que les LQ des laboratoires ne peuvent être tenues du fait de la nécessité de diluer les extraits avant injections. Cela devrait constituer un point de vigilance pour les donneurs d'ordre lors de l'envoi d'échantillons très chargés de ce type.

Les CV_R obtenus dans cet essai ont été comparés à ceux récemment obtenus dans le cadre des essais interlaboratoires de routine sur des échantillons secs et préparés, pour des concentrations du même ordre de grandeur. Les CV_R sont du même ordre de grandeur. L'analyse d'un échantillon brut ne semble donc pas augmenter la dispersion de façon importante. Il faut cependant noter que le nombre de laboratoires entre cet essai et les essais de routine n'est pas le même (20 à 30 participants en routine), ce qui peut affecter les calculs statistiques.

Cet échantillon étant très chargé en hydrocarbures, son admission en ISDI n'est pas envisageable. Néanmoins, les seuils d'admission en ISDI sont utilisés ici à titre de comparaison. Indépendamment de la concentration très élevée en hydrocarbures et en ne considérant que les PCB, le critère d'admission porterait sur la somme des 7 congénères, qui ne doit pas dépasser 1 mg/kg pour un envoi en ISDI. En ne considérant que ce critère, dans cet essai, les 7 laboratoires conduisent à la même conclusion de dépassement du seuil, comme cela est présenté dans le Tableau 6. Les sommes calculées vont de 2.6 à 3.7 mg/kg MS. Pour ce calcul, les valeurs < LQ ont été prises égales à la LQ, comme cela est couramment pratiqué dans la profession des SSP. Les seuils pour l'acceptation en ISDND et ISDD sont respectivement de 10 et 50 mg/kg MS. Tous les résultats obtenus dans cet essai conduiraient à une démarche de gestion similaire. A noter que la gestion de terres polluées par des PCB peut être problématique pour les maîtres d'ouvrage (peu de filières de traitement, coûts importants, ...), d'où l'importance d'avoir des données fiables et exploitables de la part du laboratoire.

Laboratoire	somme PCB (mg/kg MS)
Labo 1	3.1
Labo 2	3.6
Labo 3	3.7
Labo 4	3.7
Labo 5	2.9
Labo 6	2.6
Labo 7	3.5

Tableau 6 : Calcul des sommes de PCB pour chaque laboratoire

Cet essai constitue le 1^{er} essai de comparaison interlaboratoires sur un échantillon de sol brut pour l'analyse des PCB.

3.4. HAP

Les 7 laboratoires ont rendu des résultats pour les HAP (15 molécules, hors naphthalène). Les résultats et exploitations statistiques sont compilés dans le Tableau 7, en 2 parties.

EIL composés organiques dans un échantillon de sol non préparé

Concentrations mesurées (mg/kg MS)											
Lab n°	Flacon	Phénanthrène	Fluoranthène	Fluorène	Pyrène	Chrysène	Anthracène	Benzo(b) fluoranthène	Benzo(a) anthracène	Acénaphthène	Acénaphthylène
1	Flacon 1	34.0	7.8	5.7	4.2	3.6	1.4	2.9	1.2	0.57	0.53
1	Flacon 2	35.0	8.5	5.7	4.5	3.8	2.2	3.1	1.3	0.50	0.58
2	Flacon 1	15.2	5.6	3.8	3.0	4.1	2.0	1.8	1.2	0.77	1.14
2	Flacon 2	15.4	5.6	3.6	3.0	4.0	1.9	1.7	1.2	0.78	1.30
3	Flacon 1	34.7	7.6	8.5	4.7	3.1	4.0	1.3	1.4	0.35	1.26
3	Flacon 2	31.3	7.3	7.9	4.4	3.1	3.6	1.3	1.3	0.29	1.03
4	Flacon 1	25.6	<5	3.9	<2	<3	<0.5	<2	<4	<0.5	<0.5
4	Flacon 2	19.5	<3	3.0	<2	<3	<0.5	1.2	<3	<0.5	<0.5
5	Flacon 1	21.1	5.9	4.6	3.4	2.3	2.6	2.1	1.0	1.46	0.23
5	Flacon 2	21.5	5.7	4.8	3.6	2.3	2.5	2.0	1.0	1.29	0.19
6	Flacon 1	24.0	6.2	4.0	2.7	0.9	2.3	1.9	0.78	1.60	0.45
6	Flacon 2	23.0	6.2	3.8	2.6	1.0	2.7	2.0	0.85	1.70	0.44
7	Flacon 1	22.3	5.4	4.5	2.8	2.2	<0.72	1.8	0.84	1.57	<0.5
7	Flacon 2	38.6	9.1	7.2	4.5	3.9	<2.2	3.4	1.4	<1.6	<0.5
moyenne par participant	Labo 1	34.5	8.2	5.7	4.4	3.7	1.8	3.0	1.3	0.54	0.56
	Labo 2	15.3	5.6	3.7	3.0	4.1	1.9	1.7	1.2	0.78	1.22
	Labo 3	33.0	7.4	8.2	4.5	3.1	3.8	1.3	1.4	0.32	1.14
	Labo 4	22.5		3.4				1.2			
	Labo 5	21.3	5.8	4.7	3.5	2.3	2.6	2.1	1.0	1.38	0.21
	Labo 6	23.5	6.2	3.9	2.7	1.0	2.5	2.0	0.82	1.65	0.45
	Labo 7	30.4	7.3	5.8	3.6	3.0		2.6	1.1		
moyenne générale X		25.8	6.7	5.1	3.6	2.9	2.5	2.0	1.1	0.99	0.72
nombre de labos avec valeurs > LQ		7	6	7	6	6	5	7	6	5	5
CV _R %		30	19	35	23	41	33	33	21	61	63
CV _r % (7 labos)		18	16	16	14	17	13	20	16	7	12
CV _r % (sans labo 7)		8	4	7	4	3	13	4	6	7	12
moyenne min		15.3	5.6	3.4	2.7	1.0	1.8	1.2	0.82	0.32	0.21
moyenne max		34.5	8.2	8.2	4.5	4.1	3.8	3.0	1.4	1.7	1.2
LQ min		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
LQ MAX		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05

Concentrations mesurées (mg/kg MS)						
Lab n°	Flacon	Benzo(ghi) pérylène	Benzo(k) fluoranthène	Benzo(a)pyrène	Dibenzo(ah) anthracène	Indéno(123-cd) pyrène
1	Flacon 1	0.45	0.30	0.40	0.19	0.21
1	Flacon 2	0.42	0.27	0.34	0.30	0.29
2	Flacon 1	0.46	0.18	0.22	0.16	0.23
2	Flacon 2	0.47	0.20	0.23	0.16	0.23
3	Flacon 1	0.71	0.67	0.55	0.35	0.32
3	Flacon 2	0.65	0.64	0.52	0.28	0.31
4	Flacon 1	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
4	Flacon 2	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
5	Flacon 1	0.30	0.18	0.28	0.11	0.17
5	Flacon 2	0.32	0.17	0.25	0.12	0.18
6	Flacon 1	<0.34	<0.31	<0.29	<0.33	<0.33
6	Flacon 2	<0.33	<0.3	<0.28	<0.32	<0.33
7	Flacon 1	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
7	Flacon 2	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
moyenne par participant	Labo 1	0.44	0.29	0.37	0.25	0.25
	Labo 2	0.47	0.19	0.23	0.16	0.23
	Labo 3	0.68	0.66	0.54	0.31	0.32
	Labo 4					
	Labo 5	0.31	0.17	0.27	0.11	0.17
	Labo 6					
	Labo 7					
moyenne générale X		0.47	0.33	0.35	0.21	0.24
nombre de labos avec valeurs > LQ		4	4	4	4	4
CV _R %		33	69	40	46	26
CV _r % (7 labos)		5	5	8	23	12
CV _r % (sans labo 7)		5	5	8	23	12
moyenne min		0.31	0.17	0.23	0.11	0.17
moyenne max		0.68	0.66	0.54	0.31	0.32
LQ min		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
LQ MAX		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05

Tableau 7 : Résultats bruts, moyennes et variabilités obtenus pour les HAP (en orange : non calculable car résultats <LQ) – tableau en 2 parties

Comme pour les PCB et hydrocarbures C10-C40, la répétabilité est très bonne, sauf pour le laboratoire 7 qui a des écarts plus importants entre ses 2 mesures. En ne prenant pas en compte ce laboratoire 7 pour le calcul de la répétabilité, le CV_r est de l'ordre de 5% à 10% pour la majorité des HAP. Cette faible répétabilité est à corrélérer avec la nécessité de faire un sous échantillonnage dans le flacon au laboratoire. En effet, bien que les laboratoires réalisent cette étape, car ils n'utilisent pas l'intégralité des flacons reçus, les écarts entre les 2 mesures sont faibles.

En revanche, la reproductibilité est peu impactée par le laboratoire 7 car, bien qu'étant un peu différentes, ses 2 mesures sont cohérentes avec celles réalisées par les autres laboratoires. Les CV_R sont particulièrement élevés pour acénaphène (61%), acénaphylène (63%), benzo(k)fluoranthène (69%). Pour le benzo(k)fluoranthène, cela vient essentiellement de la moyenne élevée du laboratoire 3. De plus, pour ces 3 molécules, les concentrations sont assez faibles.

Pour les autres molécules, les CV_R vont environ de 20 à 40%. En pratique, cela se traduit par un facteur 2 à 4 pour ces molécules entre la moyenne la plus élevée et la moyenne la plus faible.

Le traitement par ANOVA montre que pour les 7 HAP ayant au maximum un laboratoire qui rend des résultats < LQ, la variable « laboratoire » est la plus influente. De plus, un effet statistique de la variable « laboratoire » est mis en évidence pour le chrysène et fluorène.

Pour phénanthrène et fluoranthène, on note que les moyennes obtenues par les participants sont cohérentes avec les moyennes obtenues lors de l'étude d'homogénéité (22 mg/kg MS pour phénanthrène et 6.6 m/kg MS pour fluoranthène).

Lors de l'essai mené par l'association Aglae sur un sol brut en 2018, les concentrations étaient, pour la plupart des HAP, bien plus faibles que celles de cet essai. Pour de nombreuses molécules, les CV_R sont assez proches en particulier pour celles dont les concentrations sont du même ordre de grandeur. En ce qui concerne les essais de routine sur des échantillons préparés avant envoi aux participants, ils sont généralement réalisés à des concentrations plus basses que celles de cet essai. Les CV_R vont généralement de 20 à 30% pour les HAP. Les CV_R obtenus dans cet essai sont assez proches de ces valeurs. Cela met en évidence une bonne maîtrise de la part des laboratoires, malgré des concentrations plus fortes et un échantillon difficile du point de vue de la préparation.

Pour cet échantillon complexe, comme pour les PCB, les LQ des laboratoires ne peuvent être tenues du fait de la nécessité de diluer les extraits avant injections. Cela ne constitue pas une défaillance du laboratoire. De plus, comme dans le cas des PCB, on peut noter que dans certains cas, les laboratoires rendent 2 LQ différentes pour les 2 flacons qu'ils analysent (par exemple, le laboratoire 4 pour le fluoranthène et le laboratoire 7 pour l'anthracène). Les laboratoires justifient cela par la forte teneur en hydrocarbures totaux / huile minérale qui crée des interférences. Cela peut paraître étonnant du fait qu'il s'agit du même échantillon mais les interférences semblent pouvoir différer d'un échantillon à l'autre.

3.4.1. Naphtalène

Deux laboratoires ont analysé le naphtalène dans la filière « HAP » selon la norme NF ISO 18287 [10] (laboratoires 3 et 5) et quatre l'ont analysé dans la filière « composés organiques volatils » selon la norme NF EN ISO 22155 [13], comme cela est recommandé par le GT laboratoires. Il n'est pas possible de calculer de CV_r ni de CV_R dans ce cas du fait du déséquilibre du plan d'essai. L'examen des concentrations moyennes des laboratoires (Tableau 8) montre des résultats allant de 9 à 39 mg/kg, soit un facteur 4 entre la plus petite et la plus forte valeur ; les concentrations mesurées dans la filière HAP étant supérieures à celles mesurées dans la filière COV. Ces résultats ont été obtenus avec un faible nombre de laboratoires. En prenant uniquement en compte les 5 laboratoires ayant réalisé l'analyse dans la « filière COV », la moyenne est de 14 mg/kg, le CV_r est de 14% et le CV_R de 34%. La moyenne pour les 2 laboratoires ayant réalisé l'analyse du naphtalène dans la « filière HAP » est de 30.5 mg/kg. Cela représente un facteur 2 entre les deux moyennes. Les 2 laboratoires ont réalisé l'extraction sur l'échantillon brut (ni séché ni broyé).

Concentrations mesurées (mg/kg MS)		
Lab n°	Flacon - répétition de mesure	Naphtalène
1	flacon 1 - R1	10.8
	flacon 1 - R2	11.4
	flacon 2 - R1	11.3
	flacon 2 - R2	12.0
2	flacon 1 - R1	25.7
	flacon 1 - R2	20.3
	flacon 2 - R1	19.8
	flacon 2 - R2	16.1
3	flacon 1 - R1	39.4
	flacon 1 - R2	
	flacon 2 - R1	36.6
	flacon 2 - R2	
4	flacon 1 - R1	16.3
	flacon 1 - R2	14.6
	flacon 2 - R1	16.1
	flacon 2 - R2	15.6
5	flacon 1 - R1	23.6
	flacon 1 - R2	
	flacon 2 - R1	22.9
	flacon 2 - R2	
6	flacon 1 - R1	12.0
	flacon 1 - R2	12.0
	flacon 2 - R1	15.0
	flacon 2 - R2	14.0
7	flacon 1 - R1	9.1
	flacon 1 - R2	9.1
	flacon 2 - R1	8.4
	flacon 2 - R2	9.3
moyenne par participant	Labo 1	11.4
	Labo 2	20.5
	Labo 3	38.0
	Labo 4	15.6
	Labo 5	23.3
	Labo 6	13.3
	Labo 7	9.0
moyenne générale X_C		16.7
nb labos avec résultats >		7

Tableau 8 : Résultats bruts, moyennes et variabilités obtenus pour le naphtalène (en gris : les mesures ont été réalisées lors de l'analyse des HAP)

Du fait des variabilités observées, il a été demandé aux laboratoires qui avaient fait l'analyse du naphthalène dans les 2 filières de transmettre les résultats obtenus dans les 2 filières. 5 laboratoires ont pu fournir des résultats. Le laboratoire 7 n'a pas fait de mesure du naphthalène en filière HAP. Le laboratoire 4 n'a pas répondu à la sollicitation. Les résultats sont consignés dans le Tableau 9.

	COV	HAP	tendance
labo 1	11.4	9.5	cohérence
labo 2	20.5	18.9	cohérence
labo 3	15.3	38.0	plus faible en COV
labo 4	15.6	non rendu	
labo 5	10.5	23.3	plus faible en COV
labo 6	13.3	8.5	cohérence
labo 7	9.0	non mesuré	
min	9.0	8.5	
max	20.5	38.0	
facteur	2	4	

Tableau 9 : Comparaison des concentrations mesurées en naphthalène selon que l'analyse est réalisée en « filière HAP » ou en « filière COV ». En orange, le résultat rendu pour l'essai, fourni dans le Tableau 8.

On peut noter que la dispersion entre les laboratoires est plus faible lorsque la mesure est réalisée en « filière COV ». Dans ce cas, il y a un facteur 2 entre la plus petite et la plus grande valeur. Tandis que pour les mesures réalisées en « filière HAP », les concentrations varient d'un facteur 4 entre la plus grande et la plus petite valeur. Les 3 laboratoires qui avaient rendu les résultats en « filière COV » ont des résultats cohérents avec leur mesure réalisée en « filière HAP ». En revanche, les laboratoires 3 et 5, qui avaient rendu leurs résultats en « filière HAP » ont des résultats plus élevés, d'un facteur 2 environ lorsque les mesures sont réalisées en « filière COV ».

Ces remarques justifient les recommandations du GT laboratoires de réaliser l'analyse du naphthalène en « filière COV ».

3.4.2. Somme des HAP

Cet échantillon étant très chargé en hydrocarbures, son admission en ISDI n'est pas envisageable. Néanmoins, les seuils d'admission en ISDI sont utilisés ici à titre de comparaison. Indépendamment de la concentration très élevée en hydrocarbure et en ne considérant que les HAP, le critère d'admission porterait sur la somme des 16 molécules, qui ne doit pas dépasser 50 mg/kg MS ou 100 mg/kg MS pour un envoi respectivement en ISDI ou ISDND. En ne considérant que ce critère, dans cet essai, les 7 laboratoires conduisent à la même conclusion de dépassement du seuil ISDI, comme cela est présenté dans le Tableau 10. Pour la somme des HAP, comme pour les PCB, les valeurs < LQ ont été prises égales à la LQ, comme cela est couramment pratiqué dans la profession des SSP. Les sommes calculées vont de 58 à 105 mg/kg MS. Hormis pour le labo 3, pour lequel il y a un dépassement du seuil ISDND, les résultats obtenus dans cet essai conduiraient à une démarche de gestion similaire des terres polluées.

Laboratoire	somme HAP (mg/kg MS)
Labo 1	76
Labo 2	60
Labo 3	105
Labo 4	58
Labo 5	69
Labo 6	59
Labo 7	68

Tableau 10 : Calcul des sommes de HAP pour chaque laboratoire

3.5. COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS

3.5.1. BTEX

Les résultats et exploitations statistiques pour les BTEX sont compilés dans le Tableau 11.

Pour les BTEX, une excellente répétabilité est obtenue, de l'ordre de 5%, sauf pour le benzène pour lequel le CV_r est de 10%. Cela est sans doute lié à la concentration faible pour cette molécule. Les CV_R sont de l'ordre de 15 à 20%. Ces variabilités sont du même ordre de grandeur que celles obtenues lors de l'essai d'intercomparaison réalisé dans le cadre du GT laboratoire en 2018 [6] pour lequel les laboratoires avaient reçu des kits méthanol. On aurait pu s'attendre à un effet « répétabilité » dans cet essai du fait que l'échantillon reçu était un sol brut. Mais les échantillons ont été homogénéisés avant envoi, ce qui favorise la répétabilité lors des sous échantillonnages dans le flacon de sol brut. Dans cet essai, l'objectif n'était pas de tester la répétabilité de du sous échantillonnage réalisé au laboratoire. Cette étape est néanmoins importante dans le cas où le laboratoire reçoit un flacon de sol brut non homogénéisé, comme cela est le cas en routine.

Concentrations mesurées (mg/kg MS)						
Lab n°	Flacon - répétition de mesure	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	o-Xylène	m- p-Xylène
1	flacon 1 - R1	0.24	5.1	1.8	4.5	7.9
	flacon 1 - R2	0.25	5.2	1.9	4.7	8.2
	flacon 2 - R1	0.28	5.6	2.0	4.9	8.7
	flacon 2 - R2	0.28	5.7	2.0	4.9	8.6
2	flacon 1 - R1	0.37	7.3	3.1	8.1	13.9
	flacon 1 - R2	0.41	8.2	3.4	8.4	14.8
	flacon 2 - R1	0.41	8.5	3.6	9.0	15.6
	flacon 2 - R2	0.36	7.3	3.1	7.6	13.3
3	flacon 1 - R1	0.34	7.3	3.0	6.4	11.5
	flacon 1 - R2	0.37	7.5	3.0	6.5	11.6
	flacon 2 - R1	0.37	7.7	3.1	6.8	11.9
	flacon 2 - R2	0.35	6.8	2.7	6.0	10.5
4	flacon 1 - R1	0.38	7.7	2.8	6.7	12.2
	flacon 1 - R2	0.36	7.4	2.7	6.4	11.6
	flacon 2 - R1	0.35	7.2	2.6	6.5	11.5
	flacon 2 - R2	0.35	7.4	2.6	6.3	11.4
5	flacon 1 - R1	0.33	6.4	2.3	5.7	10.8
	flacon 1 - R2	0.35	6.7	2.5	6.0	11.2
	flacon 2 - R1	0.33	6.3	2.4	5.7	10.6
	flacon 2 - R2	0.34	6.5	2.5	6.1	10.8
6	flacon 1 - R1	0.41	7.2	2.5	6.1	10.6
	flacon 1 - R2	0.37	6.6	2.4	5.7	9.9
	flacon 2 - R1	0.32	7.0	2.3	5.4	9.5
	flacon 2 - R2	0.32	7.1	2.4	5.2	9.1
7	flacon 1 - R1	0.39	6.3	2.1	5.1	9.4
	flacon 1 - R2	0.39	6.3	1.9	5.2	8.8
	flacon 2 - R1	0.26	5.5	1.8	4.6	8.0
	flacon 2 - R2	0.38	6.2	2.0	5.2	8.4
moyenne par participant	Labo 1	0.26	5.4	1.9	4.8	8.3
	Labo 2	0.39	7.8	3.3	8.3	14.4
	Labo 3	0.36	7.3	3.0	6.4	11.4
	Labo 4	0.36	7.4	2.7	6.5	11.7
	Labo 5	0.34	6.5	2.4	5.9	10.9
	Labo 6	0.36	6.9	2.4	5.6	9.8
	Labo 7	0.36	6.1	2.0	5.0	8.6
moyenne générale X_C		0.35	6.8	2.5	6.1	10.7
nb labos avec résultats >		7	7	7	7	7
CV_R %		14	13	21	20	20
CV_r %		10	5	5	6	6

Tableau 11 : Résultats bruts, moyennes et variabilités obtenus pour les BTEX

Cet échantillon étant très chargé en hydrocarbures, son admission en IDSI n'est pas envisageable, mais, dans ce rapport, les seuils de ces centres sont utilisés à titre de comparaison. Indépendamment de la concentration très élevée en hydrocarbures et en ne considérant que les BTEX, le critère d'admission porterait sur la somme qui ne doit pas dépasser 6 mg/kg [14]. En ne considérant que ce critère, dans cet essai, les 7 laboratoires conduisent à la même conclusion de dépassement du seuil, comme cela est présenté dans le Tableau 12. Les sommes calculées vont de 21 à 34 mg/kg MS ; tous les résultats obtenus dans cet essai conduiraient à une démarche de gestion similaire des terres polluées.

Laboratoire	somme BTEX, mg/kg MS
Labo 1	21
Labo 2	34
Labo 3	28
Labo 4	29
Labo 5	26
Labo 6	25
Labo 7	22

Tableau 12 : Calcul des sommes des BTEX pour chaque laboratoire

3.5.2. Composés aromatiques volatils

Les résultats et exploitations statistiques pour les composés aromatiques volatils sont compilés dans le Tableau 13.

Concentrations mesurées (mg/kg MS)						
Lab n°	Flacon - répétition de mesure	Isopropyl benzène	m- p- Ethyltoluène	o-Ethyltoluène	1.2.4- triméthylbenzène	1.3.5- triméthylbenzène
1	flacon 1 - R1	0.26	NA	NA	16.2	3.7
	flacon 1 - R2	0.28	NA	NA	16.0	3.7
	flacon 2 - R1	0.30	NA	NA	16.9	3.9
	flacon 2 - R2	0.29	NA	NA	16.8	3.9
2	flacon 1 - R1	0.64	25.3	6.1	28.9	7.9
	flacon 1 - R2	0.68	25.1	6.1	25.1	7.7
	flacon 2 - R1	0.76	26.6	6.3	24.0	8.0
	flacon 2 - R2	0.63	22.3	5.2	20.9	6.7
3	flacon 1 - R1	0.46	12.6	4.2	21.4	5.3
	flacon 1 - R2	0.45	12.7	4.3	22.0	5.3
	flacon 2 - R1	0.49	13.2	4.6	23.4	5.6
	flacon 2 - R2	0.45	11.7	4.0	20.4	4.9
4	flacon 1 - R1	<0.1	14.1	4.4	25.3	6.2
	flacon 1 - R2	<0.1	12.9	4.2	23.6	5.4
	flacon 2 - R1	<0.1	13.5	4.3	24.4	5.8
	flacon 2 - R2	<0.1	13.2	4.2	23.8	5.6
5	flacon 1 - R1	0.39	11.2	3.6	21.2	4.9
	flacon 1 - R2	0.39	11.0	3.5	22.3	5.1
	flacon 2 - R1	0.39	10.8	3.5	20.8	4.9
	flacon 2 - R2	0.38	11.2	3.5	21.1	4.8
6	flacon 1 - R1	0.40	5.8	3.1	15.2	4.9
	flacon 1 - R2	0.39	4.7	3.0	14.8	4.0
	flacon 2 - R1	0.35	4.7	3.2	13.3	3.1
	flacon 2 - R2	0.33	3.9	3.1	12.2	3.0
7	flacon 1 - R1	0.39	8.0	2.7	14.1	3.2
	flacon 1 - R2	0.39	7.4	2.5	12.6	2.9
	flacon 2 - R1	0.39	7.3	2.5	12.5	2.9
	flacon 2 - R2	0.38	7.8	2.6	13.9	3.2
moyenne par participant	Labo 1	0.28	NA	NA	16.5	3.8
	Labo 2	0.68	24.9	5.9	24.7	7.6
	Labo 3	0.46	12.6	4.3	21.8	5.3
	Labo 4	<0.1	13.4	4.3	24.3	5.7
	Labo 5	0.38	11.0	3.5	21.3	4.9
	Labo 6	0.37	4.8	3.1	13.9	3.7
	Labo 7	0.39	7.6	2.6	13.3	3.0
moyenne générale X_C		0.43	12.4	3.9	19.4	4.9
nb labos avec résultats >		6	6	6	7	7
CV_R %		33	56	30	26	33
CV_r %		7	7	6	8	9

Tableau 13 : Résultats bruts, moyennes et variabilités obtenus pour les Composés aromatiques volatils (NA : Non Analysé)

Les CV_r sont de l'ordre de 7-9%, c'est-à-dire faibles. La répétabilité est bonne.

Les CV_R obtenus sont plus élevés que pour les BTEX. Ils vont de 26 à 56% (pour m,p-éthyltoluène). Pratiquement pour cette molécule, cela signifie que les résultats vont de 4.8 mg/kg

à 24.9 mg/kg soit un facteur 5 entre la plus petite et la plus grande valeur. A noter tout de même que 3 laboratoires rendent des valeurs autour de 12 mg/kg.

On peut noter le résultat du laboratoire 4 pour l'isopropylbenzène (<0.1 mg/kg) n'est pas cohérent avec les autres laboratoires (moyenne 0.4 mg/kg).

3.5.3. Composés organiques volatils chlorés

Pour ces composés, les concentrations sont faibles. Sur les 11 molécules, seulement 3 ont été quantifiées par au moins 6 laboratoires (voir Tableau 14). Il s'agit du dichlorométhane, du 1,1,1 trichloéthane, et du trichloroéthylène. Pour ces 3 molécules, les répétabilités sont bonnes (5-8%) et les CV_R sont faibles (12-18%).

On peut noter les LQ très faibles de certains laboratoires pour ces substances (0.02 mg/kg). En particulier, les limites de quantification du laboratoire 4 sont faibles en comparaison à celles des autres laboratoires. Il y a une incohérence pour le 1,1,1-trichloroéthane car le laboratoire 4 rend < 0.05 mg/kg tandis que la moyenne des 6 autres laboratoires est 0.3 mg/kg.

EIL composés organiques dans un échantillon de sol non préparé

Concentrations mesurées (mg/kg MS)												
Lab n°	Flacon - répétition de mesure	1.1-Dichloroéthane	1.1-Dichloroéthylène	Dichlorométhane	Tétrachloroéthylène	1.1.1-Trichloroéthane	Tétrachlorure de carbone	Trichlorométhane	Trichloroéthylène	Chlorure de vinyle	cis-1.2-Dichloroéthylène	trans-1.2-Dichloroéthylène
1	flacon 1 - R1	<0.13	<0.13	5.0	<0.13	0.19	<0.13	<0.13	2.6	<1.13	<0.13	<0.13
	flacon 1 - R2	<0.13	<0.13	5.4	<0.13	0.20	<0.13	<0.13	2.7	<1.13	<0.13	<0.13
	flacon 2 - R1	<0.13	<0.13	5.5	<0.13	0.21	<0.13	<0.13	2.9	<1.13	<0.13	<0.13
	flacon 2 - R2	<0.13	<0.13	5.7	<0.13	0.21	<0.13	<0.13	3.0	<1.13	<0.13	<0.13
2	flacon 1 - R1	<0.02	<0.02	8.8	0.15	0.25	<0.02	<0.02	3.5	<0.1	0.02	<0.02
	flacon 1 - R2	<0.02	<0.02	8.4	0.16	0.28	<0.02	<0.02	4.1	<0.1	0.02	<0.02
	flacon 2 - R1	<0.02	<0.02	7.9	0.18	0.30	<0.02	<0.02	4.2	<0.1	0.02	<0.02
	flacon 2 - R2	<0.02	<0.02	6.6	0.15	0.27	<0.02	<0.02	3.7	<0.1	<0.02	<0.02
3	flacon 1 - R1	<0.24	<0.12	7.8	0.13	0.26	<0.18	<0.18	4.7	<0.12	<0.24	<0.18
	flacon 1 - R2	<0.25	<0.13	8.0	0.12	0.28	<0.19	<0.19	4.8	<0.13	<0.25	<0.19
	flacon 2 - R1	<0.26	<0.13	8.2	0.11	0.30	<0.20	<0.20	4.9	<0.13	<0.26	<0.20
	flacon 2 - R2	<0.23	<0.12	7.4	0.15	0.29	<0.18	<0.18	4.4	<0.12	<0.23	<0.18
4	flacon 1 - R1	< 0.1	< 0.1	6.4	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	4.4	< 0.02	<0.25	< 0.025
	flacon 1 - R2	< 0.1	< 0.1	7.1	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	4.4	< 0.02	<0.25	< 0.025
	flacon 2 - R1	< 0.1	< 0.1	6.5	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	4.2	< 0.02	<0.25	< 0.025
	flacon 2 - R2	< 0.1	< 0.1	6.7	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	4.2	< 0.02	<0.25	< 0.025
5	flacon 1 - R1	<0.16	<0.16	6.5	<0.16	0.24	<0.16	<0.16	3.8	<0.16	<0.16	<0.16
	flacon 1 - R2	<0.16	<0.16	6.7	<0.16	0.25	<0.16	<0.16	4.2	<0.16	<0.16	<0.16
	flacon 2 - R1	<0.16	<0.16	6.3	<0.16	0.24	<0.16	<0.16	3.7	<0.16	<0.16	<0.16
	flacon 2 - R2	<0.16	<0.16	6.6	<0.16	0.25	<0.16	<0.16	4.0	<0.16	<0.16	<0.16
6	flacon 1 - R1	<0.1	<0.1	6.9	0.10	0.25	<0.02	<0.02	3.8	<0.02	<0.1	<0.1
	flacon 1 - R2	<0.1	<0.1	6.4	0.09	0.24	<0.02	<0.02	3.7	<0.02	<0.1	<0.1
	flacon 2 - R1	<0.1	<0.1	6.4	0.07	0.23	<0.02	<0.02	2.7	<0.02	<0.1	<0.1
	flacon 2 - R2	<0.1	<0.1	5.4	0.06	0.24	<0.02	<0.02	2.7	<0.02	<0.1	<0.1
7	flacon 1 - R1	<0.1	<0.1	6.3	<0.1	0.26	<0.1	<0.1	4.0	<0.1	<0.1	<0.1
	flacon 1 - R2	<0.1	<0.1	6.9	<0.1	0.26	<0.1	<0.1	4.0	<0.1	<0.1	<0.1
	flacon 2 - R1	<0.1	<0.1	6.0	<0.1	0.26	<0.1	<0.1	3.5	<0.1	<0.1	<0.1
	flacon 2 - R2	<0.1	<0.1	6.2	<0.1	0.25	<0.1	<0.1	3.8	<0.1	<0.1	<0.1
moyenne par participant	Labo 1	<0.13	<0.13	5.4	<0.13	0.20	<0.13	<0.13	2.8	<1.13	<0.13	<0.13
	Labo 2	<0.02	<0.02	7.9	0.16	0.27	<0.02	<0.02	3.9	<0.1	0.02	<0.02
	Labo 3	<0.25	<0.13	7.9	0.13	0.28	<0.2	<0.2	4.7	<0.13	<0.25	<0.2
	Labo 4	<0.1	<0.1	6.7	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	4.3	<0.02	<0.25	<0.025
	Labo 5	<0.16	<0.16	6.5	<0.16	0.25	<0.16	<0.16	3.9	<0.16	<0.16	<0.16
	Labo 6	<0.1	<0.1	6.3	0.08	0.24	<0.02	<0.02	3.3	<0.2	<0.1	<0.1
	Labo 7	<0.1	<0.1	6.3	<0.1	0.26	<0.1	<0.1	3.8	<0.1	<0.1	<0.1
moyenne générale X _c	NC	NC	6.7	0.12	0.25	NC	NC	3.8	NC	NC	NC	
nb labos avec résultats >	0	0	7	3	6	0	0	7	0	1	0	
CV _R %	NC	NC	15	NC	12	NC	NC	18	NC	NC	NC	
CV _r %	NC	NC	8	NC	5	NC	NC	8	NC	NC	NC	

Tableau 14 : Résultats bruts, moyennes et variabilités obtenus pour les Composés organiques volatils chlorés

3.5.4. Chlorobenzènes

Les concentrations en chlorobenzène sont faibles pour 4 molécules (voir Tableau 15). Tous les laboratoires rendent des valeurs < LQ pour chlorobenzène, 1,3-dichlorobenzène et 1,3,5-trichlorobenzène. 4 laboratoires sur 7 ont rendu des résultats inférieurs à la LQ pour 1,4-dichlorobenzène,.

Pour les 3 molécules 1,2-dichlorobenzène, 1,2,3-trichlorobenzène et 1,2,4-trichlorobenzène, les CV_R sont respectivement de 34, 55 et 64%. Ils sont relativement élevés et traduisent un facteur 2.5 à 4 entre la plus petite et la plus grande valeur.

Concentrations mesurées (mg/kg MS)								
Lab n°	Flacon - répétition de mesure	Chlorobenzène	1.3-Dichlorobenzène	1.4-Dichlorobenzène	1.2-Dichlorobenzène	1.2.3-Trichlorobenzène	1.2.4-Trichlorobenzène	1.3.5-Trichlorobenzène
1	flacon 1 - R1	<0.13	<0.13	<0.13	0.89	0.27	0.75	<0.13
	flacon 1 - R2	<0.13	<0.13	<0.13	0.90	0.27	0.73	<0.13
	flacon 2 - R1	<0.13	<0.13	<0.13	0.92	0.30	0.80	<0.13
	flacon 2 - R2	<0.13	<0.13	<0.13	0.93	0.29	0.78	<0.13
2	flacon 1 - R1	<0.02	<0.1	0.20	2.39	0.93	2.46	<0.1
	flacon 1 - R2	<0.02	<0.1	0.19	2.16	0.71	2.10	<0.1
	flacon 2 - R1	<0.02	<0.1	0.20	2.21	0.74	2.15	<0.1
	flacon 2 - R2	<0.02	<0.1	0.18	1.88	0.60	1.91	<0.1
3	flacon 1 - R1	<0.20	<0.12	0.16	1.37	0.49	1.35	<0.20
	flacon 1 - R2	<0.20	<0.13	0.16	1.54	0.54	1.42	<0.20
	flacon 2 - R1	<0.20	<0.13	0.18	1.50	0.50	1.33	<0.20
	flacon 2 - R2	<0.20	<0.12	0.14	1.31	0.49	1.23	<0.20
4	flacon 1 - R1	<0.2	< 0.02	<0.02	1.58	<0.1	<0.1	< 0.1
	flacon 1 - R2	<0.2	< 0.02	<0.02	1.50	<0.1	<0.1	< 0.1
	flacon 2 - R1	<0.02	< 0.02	<0.02	1.52	<0.1	<0.1	< 0.1
	flacon 2 - R2	<0.02	< 0.02	<0.02	1.50	<0.1	<0.1	< 0.1
5	flacon 1 - R1	<0.16	<0.16	<0.16	0.94	0.23	0.58	<0.16
	flacon 1 - R2	<0.16	<0.16	<0.16	0.99	0.23	0.57	<0.16
	flacon 2 - R1	<0.16	<0.16	<0.16	0.98	0.21	0.53	<0.16
	flacon 2 - R2	<0.16	<0.16	<0.16	0.99	0.22	0.55	<0.16
6	flacon 1 - R1	<0.1	<0.1	0.11	1.17	0.22	0.58	<0.2
	flacon 1 - R2	<0.1	<0.1	0.10	1.11	0.22	0.58	<0.2
	flacon 2 - R1	<0.1	<0.1	0.14	1.05	<0.2	0.60	<0.2
	flacon 2 - R2	<0.1	<0.1	0.14	0.92	<0.2	0.55	<0.2
7	flacon 1 - R1	<0.1	<0.1	<0.1	1.16	0.26	0.64	<0.1
	flacon 1 - R2	<0.1	<0.1	<0.1	1.03	0.26	0.65	<0.1
	flacon 2 - R1	<0.1	<0.1	<0.1	1.04	0.26	0.65	<0.1
	flacon 2 - R2	<0.1	<0.1	<0.1	1.13	0.25	0.63	<0.1
moyenne par participant	Labo 1	<0.13	<0.13	<0.13	0.91	0.28	0.77	<0.13
	Labo 2	<0.02	<0.1	0.19	2.16	0.74	2.15	<0.1
	Labo 3	<0.2	<0.13	0.16	1.43	0.50	1.33	<0.2
	Labo 4	<0.2 / <0.02	<0.2	<0.02	1.53	<0.1	<0.1	<0.1
	Labo 5	<0.16	<0.16	<0.16	0.97	0.22	0.56	<0.16
	Labo 6	<0.1	<0.1	0.12	1.06	0.22	0.58	<0.2
	Labo 7	<0.1	<0.1	<0.1	1.09	0.26	0.64	<0.1
moyenne générale X _C	NC	NC	0.16	1.3	0.39	1.0	NC	
nb labos avec résultats >	0	0	3	7	6	6	0	
CV _R %	NC	NC	NC	34	55	64	NC	
CV _r %	NC	NC	NC	8	15	10	NC	

Tableau 15 : Résultats bruts, moyennes et variabilités obtenus pour les chlorobenzènes

Les limites de quantification du laboratoire 4 sont faibles en comparaison à celles des autres laboratoires. On peut toutefois noter que les valeurs de LQ rendues pour le chlorobenzène entre les 2 flacons diffèrent d'un facteur 10. Il y a une incohérence pour le 1,2,3-trichlorobenzène et

1,2,4-trichlorobenzène car le laboratoire 4 rend < 0.1 mg/kg pour ces 2 molécules tandis que les moyennes des 6 autres laboratoires sont respectivement 0.39 mg/kg et 1 mg/kg.

3.5.5. Conclusion sur les composés organiques volatils

Sur les volatils, on note que les concentrations historiques fournies par le gestionnaire du site sur lequel les sols ont été prélevés, les mesures réalisées pour l'homogénéité et les moyennes mesurées par les laboratoires sont très proches. Dans ce type d'échantillon, le malaxage et l'homogénéisation réalisée au BRGM n'a pas engendré de pertes de composés organiques volatils. Cela peut être lié au fait que ces étapes ont été rapides, mais également à la structure goudronneuse du sol qui « emprisonne » les composés organiques, même les volatils.

On identifie toutefois un laboratoire qui rend des LQ plus faibles que les autres et dans certains cas des incohérences sur ses résultats.

3.6. COT ET MATIERE SECHE

Les résultats pour le COT (Carbone Organique Total) et pour la matière sèche sont présentés dans le Tableau 16.

La dispersion obtenue pour la matière sèche est très faible puisque le CV_R est de 1%.

En revanche, pour le COT, les écarts sont plus importants. Le CV_R est de 21%, ce qui est très élevé pour ce paramètre. En particulier, il y a des écarts entre les 2 mesures réalisées par le laboratoire 1 (et le laboratoire 3 dans une moindre mesure). Les laboratoires ont confirmé leurs valeurs et le laboratoire 3 a justifié cet écart par le fait que l'échantillon était très chargé en hydrocarbures et difficile à sécher à 40°C. Ainsi il a été difficile pour le laboratoire d'homogénéiser davantage l'échantillon et un séchage à 105°C n'était pas possible car aurait conduit à perdre certains composés. De plus, étant donné les fortes concentrations, il a été nécessaire pour le laboratoire de prendre des prises d'essai plus faibles qui peuvent engendrer de plus grandes dispersions. Un laboratoire a mentionné qu'il a réalisé plusieurs prises d'essai mais qu'il a eu beaucoup de difficulté à être répétable. Les prises d'essai vont de 25 à 200 mg selon les laboratoires.

Si le laboratoire 1 n'est pas pris en compte, le CV_R passe de 21 % à 10% et CV_r de 21% à 9%.

Concernant la préparation des échantillons avant analyse pour ce paramètre, 5 laboratoires ont réalisé un séchage, 2 laboratoires ont broyé à 250 μm . Un laboratoire a réalisé l'analyse du COT sur un échantillon brut.

Concernant les méthodes d'analyse, 1 laboratoire a utilisé une oxydation sulfochromique selon la norme NF ISO 14235 [15], tandis que les autres laboratoires ont utilisé la combustion selon les normes NF ISO 10694 [16] et NF EN 13137 (§ 11.3.2) [17].

Les CV_R observés dans les essais interlaboratoires sur le COT sur les sols sont de cet ordre de grandeur mais ils portent généralement sur des concentrations plus faibles (facteur 10).

Concentrations mesurées (mg/kg MS)			
Lab n°	Flacon	COT	matière sèche
1	Flacon 1	164 100	80
1	Flacon 2	356 000	79
2	Flacon 1	289 360	77
2	Flacon 2	280 410	77
3	Flacon 1	304 620	78
3	Flacon 2	229 018	78
4	Flacon 1	283 250	77
4	Flacon 2	291 360	78
5	Flacon 1	264 000	78
5	Flacon 2	252 900	79
6	Flacon 1	299 000	78
6	Flacon 2	304 000	78
7	Flacon 1	260 000	76
7	Flacon 2	230 000	78
moyenne par participant	Labo 1	260 050	79
	Labo 2	284 885	77
	Labo 3	266 819	78
	Labo 4	287 305	77
	Labo 5	258 450	78
	Labo 6	301 500	78
	Labo 7	245 000	77
moyenne générale X		272 001	78
nombre de labos avec valeurs > LQ		7	7
CV _R %		21	1.1
CV _r % (7 labos)		21	0.7

Tableau 16 : Résultats bruts, moyennes et variabilités obtenus pour matière sèche et COT

4. Conclusion

A travers l'envoi d'un échantillon de sol brut très chargé en hydrocarbures aux laboratoires du GT laboratoires, cette étude avait pour objectif de déterminer la dispersion pour l'analyse de plusieurs familles de paramètres (hydrocarbures C10-C40, HAP, PCB, composés organiques volatils, COT, matière sèche) dans le contexte des sites et sols pollués. Cet essai est riche d'enseignement à la fois pour les laboratoires d'analyses participants et pour les commanditaires d'analyses en contexte sites et sols pollués. Cet échantillon représente un sol tel qu'il pourrait être reçu en routine par les laboratoires.

Après homogénéisation et contrôle de l'homogénéité du lot de flacons préparés, les laboratoires ont reçu 4 flacons identiques. Deux flacons étaient dédiés à l'analyse des composés organiques volatils (2 prises d'essai pour 1 analyse chacune) et deux flacons étaient dédiés pour l'analyse des autres paramètres (1 prise d'essai pour 1 analyse).

Les 7 laboratoires du GT ont participé à cet essai. Cet essai a permis de tester les laboratoires sur un échantillon de sol brut très chargé en hydrocarbures, puisque pour les hydrocarbures C10-C40, une moyenne de 108 g/kg MS a été mesurée par les laboratoires. Pour ce paramètre un CV_R de 30% a été calculé, ce qui est du même ordre de grandeur que ceux obtenus sur des échantillons préparés avant envoi dans le cadre des EIL réalisés en routine. Néanmoins, deux populations de laboratoires se distinguent : 3 laboratoires ont des résultats de l'ordre de 70 000 mg/kg MS tandis que 4 laboratoires ont des résultats de l'ordre de 130 000 mg/kg MS. Il y a pratiquement un facteur 2 entre les résultats et cela peut avoir des conséquences sur la gestion et le traitement des terres polluées, et de fait sur le coût financier des opérations de dépollution. Des investigations complémentaires menées auprès des laboratoires ont montré une diversité dans les méthodes mises en œuvre (préparation, extraction). De plus, l'écart observé ne vient pas de la répartition des coupes car le profil est similaire pour tous les laboratoires.

Ce sol étant très chargé en hydrocarbures C10-C40, il ne pourra pas être envoyé en ISDI. Néanmoins, pour vérifier si les résultats obtenus par les laboratoires de l'essai conduiraient à des gestions similaires ou différentes, les critères d'admission en ISDI ont été utilisés à titre de comparaison pour les HAP, PCB et BTEX.

Les concentrations mesurées pour les HAP et PCB sont également plus élevées que celles généralement testées dans les essais interlaboratoires de routine sur des matériaux préparés mais les CV_R obtenus sont du même ordre de grandeur. On peut noter toutefois que cela se traduit dans cet essai, par des écarts d'un facteur 2 à 4 entre la plus petite et la plus grande concentration. Dans cet essai, les laboratoires ont dû adapter leurs méthodes de préparation du fait de la teneur forte en hydrocarbures et des difficultés de préparation que cela a engendré. Cela a aussi conduit certains laboratoires à augmenter les limites de quantification. Pour ces paramètres, tous les résultats conduiraient à un mode de gestion similaire des terres polluées.

En ce qui concerne l'analyse du naphthalène, les pratiques diffèrent toujours, malgré les recommandations du GT laboratoires. En effet, il est recommandé d'analyser ce paramètre dans la filière des « composés organiques volatils » (COV), mais deux laboratoires ont réalisé l'analyse dans la filière des HAP. Les résultats étant dispersés, les concentrations mesurées avec l'autre filière ont été demandés aux laboratoires. Cela met en évidence des résultats moins dispersés lorsque les analyses sont réalisées en « filière COV ». Les 2 laboratoires ayant rendu les résultats en « filière HAP » ont des résultats plus faibles en « filière COV ».

Les CV_R obtenus lors de l'analyse des BTEX sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus lors des essais précédents dans le cadre du GT Laboratoires (réalisés sur des kits méthanol). Des CV_R plus élevés ont été obtenus pour certains composés aromatiques volatils et pour les trichlorobenzènes.

La dispersion obtenue sur la matière sèche est très faible. Celle obtenue sur le COT paraît élevée compte tenu de la forte concentration dans l'échantillon, et en comparaison aux dispersions usuellement obtenues dans les essais interlaboratoires de routine. Cette dispersion inattendue pourrait être liée au besoin de diminuer la prise d'essai habituelle, du fait de la forte teneur en COT.

Cet essai met en évidence une bonne maîtrise de la part des laboratoires, d'autant qu'il s'agit du premier essai réalisé sur un sol brut non préparé avant envoi aux laboratoires et avec des concentrations aussi élevées en hydrocarbures. L'échantillon était difficile à analyser du fait de la forte teneur en hydrocarbures qui peut induire des interférences sur de nombreux paramètres et ainsi conduire à augmenter les limites de quantification.

5. Bibliographie

1. **AFNOR**, "NF EN ISO 16558-1 - Qualité du sol - Hydrocarbures de pétrole à risques - Partie 1 : Détermination des fractions aliphatiques et aromatiques des hydrocarbures de pétrole volatils par chromatographie en phase gazeuse (méthode par espace de tête statique) - 30 octobre 2015 - AFNOR", (2015).
2. **D. Maton, C. Blanc, M. P. Boutin, J. P. Ghestem, and M. Scamps**, "Normalisation dans le domaine des sites et sols pollués", (2012).
3. **L. Amalric**, "Analyse des sols en contexte sites et sols pollués - Synthèse des réunions du groupe de travail Laboratoires -BRGM/RP-64749-FR", (2015).
4. **P. Moreau and L. Amalric**, "Essai interlaboratoire pour l'analyse des composés volatils dans les sols dans le domaine des sites et sols pollués - BRGM/RP - 64857-FR", (2015).
5. **P. Moreau and L. Amalric**, "Essai interlaboratoires pour l'analyse des hydrocarbures (C10-C40) dans les sols en contexte sites et sols pollués- rapport final. BRGM/RP-67826-FR, 70 p, 2 fig., 8 tabl., 4 ann.", (2018).
6. **P. Moreau and L. Amalric**, "Essai interlaboratoires pour l'analyse des hydrocarbures volatils (C5-C10) dans les sols en contexte sites et sols pollués - BRGM-RP-69191-FR", (2019), p. 49.
7. **L. Querio**, "Influence du prétraitement des échantillons lors des essais interlaboratoires sur matrices solides - AGLAE - note technique n°12", (2019).
8. "NF EN 16179 - Boues, bio-déchets traités et sols - Lignes directrices pour le prétraitement des échantillons", (2012).
9. "NF EN 17322 - Matrices solides environnementales - Dosage des polychlorobiphényles (PCB) par chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse (CG -SM) ou chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture d'électrons (CG-ECD) - Juillet 2020", (2020).
10. "NF ISO 18287- Qualité du sol - Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) - méthode par chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse (GC-MS) - Août 2006", (2006).
11. "NF ISO 13528 - Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaison interlaboratoires", (2015).
12. **AFNOR**, "NF EN ISO 16703 - Qualité du sol - Dosage des hydrocarbures de C10 à C40 par chromatographie en phase gazeuse - Aout 2011 - AFNOR", (2011).
13. "NF EN ISO 22155 - Qualité du sol - dosage des hydrocarbures aromatiques et halogénés volatils et de certains éthers par chromatographie en phase gazeuse - Méthode par espace de tête statique - AFNOR", (2013).
14. **Journal Officiel de la république Française**, "Arrêté du 12 décembre 2014 relatif aux conditions d'admission des déchets inertes dans les installations relevant des rubriques 2515,

2516, 2517 et dans les installations de stockage de déchets inertes relevant de la rubrique 2760 de la nomenclature des installations classées", (2014).

15. "NF ISO 14235 - Qualité du sol - Dosage du carbone organiques par oxydation sulfochromique - septembre 1998 - AFNOR", (1998).

16. "NF ISO 10694 - Qualité du sol - Dosage du carbone organique et du carbone total après combustion sèche (analyse élémentaire)", (1995).

17. "NF EN 13137 - Caractérisation des déchets - Dosage du carbone organique total (COT) dans les déchets, boues et sédiments - octobre 2001 - AFNOR", (2001).



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