

# Essai interlaboratoires pour l'analyse des composés volatils dans les sols dans le domaine des sites et sols pollués

Rapport final

BRGM/RP-64857-FR

Août 2015



Géosciences pour une Terre durable

**brgm**



# Essai interlaboratoires pour l'analyse des composés volatils dans les sols dans le domaine des sites et sols pollués

Rapport final

**BRGM/RP-64857-FR**

Août 2015

Étude réalisée dans le cadre des opérations  
de Service public du BRGM 2014-2015

**P. Moreau**

Avec la collaboration de

**L. Amalric**

**Vérificateur :**

Nom : GHESTEM Jean-Philippe

Fonction : Chef de projet

Date : 24/08/2015

Signature : **original signé**

**Approbateur :**

Nom : GABORIAU Hervé

Fonction : Directeur

Date : 26/08/2015

Signature : **original signé**

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



Géosciences pour une Terre durable

**brgm**

**Mots-clés** : Composés organiques volatils, Sols pollués, Analyse chimique, Essai interlaboratoires, COHV, BTEX, Solvants chlorés, Gestion des sites et sols pollués.

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

**Moreau P. et Amalric L** (2015) – Essai interlaboratoires pour l'analyse des composés volatils dans les sols en contexte sites et sols pollués. Rapport final. BRGM/RP-64857-FR, 63 p., 7 fig., 16 tabl., 5 ann.

© BRGM, 2015, 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 MEDDE 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 Laboratoire 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 intercomparabilité. 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. Il a été constaté l'absence d'essais interlaboratoires pour la quasi-totalité des composés dans la matrice sol, en France ou à l'étranger, ce qui empêche les laboratoires d'évaluer leur méthode et leur aptitude, et les donneurs d'ordre d'estimer la fiabilité des résultats obtenus.

Dans ce contexte, le BRGM a organisé en 2014 un essai interlaboratoires dans les sols portant sur 26 paramètres organiques volatils. Cet essai a réuni 14 participants, issus de trois pays européens. Trois échantillons ont été distribués, une solution de contrôle et deux échantillons de sol, avec obligation d'appliquer la norme d'analyse NF EN ISO 22155.

Au travers de l'analyse de la solution étalon, cet essai a montré que les laboratoires maîtrisent leur outil d'analyse. Pour les sols, la dispersion des résultats entre les laboratoires s'étend de 20 à 50 % selon les molécules et les échantillons. Les résultats obtenus pour un des deux échantillons de sol montrent une dispersion systématiquement plus élevée que pour l'autre, sans qu'une explication ne puisse être apportée. Ces dispersions semblent assez élevées pour certains composés, compte tenu du mode de préparation des échantillons, mais elles sont du même ordre que celles indiquées dans la norme NF EN ISO 22155 pour les 11 molécules communes.

Les performances de chaque laboratoire ont été évaluées par détermination des z-scores (biais du laboratoire) et des  $\zeta$ -scores (prise en compte l'incertitude du laboratoire). Peu de laboratoires présentent des résultats avec des signaux « d'avertissement » ou « d'alerte », mais cette conclusion optimiste doit être atténuée compte tenu de la dispersion importante de certains résultats ; plus la dispersion entre les résultats des participants est élevée, moins il y a de laboratoires avec des résultats en « avertissement » ou en « alerte ». Ainsi, pour le chlorobenzène qui est un cas extrême, les résultats de 2 laboratoires pourront être compris entre 0,27 et 5,07 mg/kg ( $2,67 \pm 2,40$  mg/kg) sans que les performances des laboratoires ne soient remises en cause du point de vue des méthodes statistique d'exploitation des essais interlaboratoires.

L'étude de « l'effet laboratoire » montre que des améliorations sont possibles pour abaisser la dispersion des résultats pour les sols, pour au moins 57 % des molécules analysées, d'autant que l'on constate que la majorité des laboratoires produisent tous leurs résultats avec la même tendance, au-dessous ou au-dessus de la valeur moyenne. Cependant tous les participants retenus pour les calculs statistiques ont appliqué la norme préconisée, NF EN ISO 22155.

Pour un donneur d'ordre, cet essai permet de connaître les écarts potentiels auxquels il peut s'attendre entre des résultats rendus par 2 laboratoires pour l'analyse d'un échantillon produit dans les meilleures conditions. En effets, pour cet essai, les écarts entre résultats ne prennent pas en compte l'effet terrain car les échantillons ont été préparés dans des conditions de laboratoires. En conditions réelles, prenant en compte les étapes de prélèvement, des dispersions plus importantes sont donc prévisibles.



## Sommaire

<b>1. Objectifs</b> .....	<b>9</b>
<b>2. Conception de l'essai</b> .....	<b>11</b>
<b>3. Étude préliminaire de faisabilité</b> .....	<b>13</b>
3.1. MISE AU POINT DU PROTOCOLE DE DOPAGE .....	13
3.2. ESTIMATION DE L'HOMOGENÉITÉ ET DE LA STABILITÉ LORS DES ÉTUDES PRÉLIMINAIRES .....	13
3.2.1. Détermination de l'écart-type inter-échantillon .....	13
3.2.2. Estimation de l'homogénéité .....	14
3.2.3. Estimation de la stabilité .....	14
3.3. DISPOSITIONS PRATIQUES POUR LES ÉTUDES PRÉLIMINAIRES.....	15
3.4. ÉTUDE PRÉLIMINAIRE N° 1 .....	16
3.4.1. Description.....	16
3.4.2. Résultats.....	16
3.5. ÉTUDE PRÉLIMINAIRE N° 2.....	16
3.5.1. Description.....	16
3.5.2. Résultats.....	16
3.6. ÉTUDE PRÉLIMINAIRE N° 3.....	17
3.6.1. Description.....	17
3.6.2. Résultats.....	17
3.7. PROTOCOLE DÉFINITIF POUR LE DOPAGE DES ÉCHANTILLONS DE L'ESSAI .....	17
<b>4. Organisation de l'essai</b> .....	<b>19</b>
4.1. SOLLICITATION DES LABORATOIRES .....	19
4.2. DESCRIPTION DES ÉCHANTILLONS .....	19
4.2.1. Solution de contrôle : échantillon C.....	19
4.2.2. Échantillons de sol : échantillons A et B.....	19
4.2.3. Récapitulatif de l'essai .....	20
4.3. ASPECTS SÉCURITAIRES CONCERNANT L'ENVOI DES ÉCHANTILLONS PAR VOIE POSTALE .....	21
4.4. CONTRÔLES DE LOT PENDANT L'ESSAI.....	22
4.4.1. Vérification de l'homogénéité et de la stabilité des échantillons de sol (échantillons A et B).....	22
4.4.2. Traitement complémentaire avec les résultats des participants pour conclure sur la stabilité de certains paramètres .....	22
4.4.3. Élargissement de la période raisonnable d'analyse dans le cas de l'échantillon A.....	24
<b>5. Méthodes mises en œuvre par les laboratoires</b> .....	<b>25</b>
<b>6. Résultats de l'essai</b> .....	<b>27</b>

6.1. RÉSULTATS POUR L'ANALYSE DE LA SOLUTION MÉTHANOLIQUE (ÉCHANTILLON C).....	28
6.2. RÉSULTATS POUR L'ANALYSE DES ÉCHANTILLONS DE SOL (ÉCHANTILLONS A ET B).....	33
6.3. COMMENTAIRES.....	43
6.3.1. Répétabilité des laboratoires.....	43
6.3.2. Dispersion des résultats.....	43
<b>7. Conclusions.....</b>	<b>45</b>
<b>8. Bibliographie .....</b>	<b>47</b>

### Liste des tableaux

Tableau 1 : Nom et code SANDRE des paramètres de l'essai interlaboratoires « composés organiques volatils dans les sols » .....	11
Tableau 2 : Composition physico-chimique du sol utilisé pour l'essai .....	20
Tableau 3: Récapitulatif des échantillons envoyés lors de l'essai interlaboratoires « composés organiques volatils dans les sols » .....	21
Tableau 4 : Nombre d'étalons internes ajoutés par les laboratoires pour l'analyse des composés organiques volatils dans les sols.....	25
Tableau 5 : Liste des étalons internes employés pour l'analyse des composés organiques volatils dans les sols et nombre de laboratoires utilisant chaque étalon interne. ....	25
Tableau 6 : Nombre de laboratoires réalisant l'analyse de chacun des 26 paramètres pour les trois échantillons A, B, et C .....	27
Tableau 7 : Performances générales des laboratoires pour l'échantillon de solution méthanolique C. Dans la colonne $CV_R$ , les cases en rouges sont celles pour lesquelles $CV_R \geq 30\%$ , les cases en jaunes sont celles pour lesquelles $30\% \geq CV_R \geq 20\%$ . Dans la colonne « écart $x_{dopage}/X$ (%) », les cases en rouges sont celles pour lesquelles l'écart entre la cible et la valeur moyenne est supérieur à 10 %.....	29
Tableau 8 : Échantillon de solution méthanolique C, moyennes des 2 réplicats et z-scores des laboratoires. Les cases jaunes correspondent à $2 \leq  z\text{-score}  \leq 3$ , les cases rouges correspondent à $ z\text{-score}  > 3$ .....	30
Tableau 9 : Échantillon de solution méthanolique C, $\zeta$ -scores des laboratoires participants (pour ceux ayant rendu une incertitude). Les cases jaunes correspondent à $2 \leq  \zeta\text{-score}  \leq 3$ , les cases rouges correspondent à $ \zeta\text{-score}  > 3$ .....	31
Tableau 10 : Performances générales des laboratoires pour l'échantillon de sol A. Dans la colonne $CV_R$ , les cases en rouges sont celles pour lesquelles $CV_R \geq 45\%$ , les cases en jaunes sont celles pour lesquelles $35\% \leq CV_R \leq 45\%$ . Dans la colonne « écart $x_{dopage}/X$ (%) », les cases en rouges sont celles pour lesquelles l'écart entre la cible et la valeur moyenne est supérieur à 20 %.....	33
Tableau 11 : Échantillon de sol A : moyennes et z-scores des laboratoires. Les cases jaunes correspondent à $2 \leq  z\text{-score}  \leq 3$ , les cases rouges correspondent à $ z\text{-score}  > 3$ .....	35
Tableau 12 : Échantillon de sol A, $\zeta$ -scores des laboratoires participants (pour ceux ayant rendu une incertitude). Les cases jaunes correspondent à $2 \leq  \zeta\text{-score}  \leq 3$ , les cases rouges correspondent à $ \zeta\text{-score}  > 3$ .....	35
Tableau 13 : Performances générales des laboratoires pour l'échantillon de sol B. Dans la colonne $CV_R$ , les cases en rouges sont celles pour lesquelles $CV_R \geq 45\%$ , les cases en jaunes sont celles pour lesquelles $35\% \leq CV_R \leq 45\%$ . Dans la colonne « écart $x_{dopage}/X$ (%) », les cases en rouges sont celles pour lesquelles l'écart entre la cible et la valeur moyenne est supérieur à 20 %.....	37

Tableau 14 :	Échantillon B, moyennes et z-scores des laboratoires. Les cases jaunes correspondent à $2 \leq  z\text{-score}  \leq 3$ , les cases rouges correspondent à $ z\text{-score}  > 3$ .	39
Tableau 15 :	Échantillon B, $\zeta$ -scores des laboratoires participants (pour ceux ayant rendu une incertitude). Les cases jaunes correspondent à $2 \leq  \zeta\text{-score}  \leq 3$ , les cases rouges correspondent à $ \zeta\text{-score}  > 3$ .	40
Tableau 16 :	Résultats issus de l'annexe C de la norme NF EN ISO 22155 [3] relatifs à un échantillon de sol recouvert de méthanol et pour une gamme de concentration identique à celle utilisée dans l'essai décrit dans ce document, comparaison avec les résultats obtenus. (*) = SR : coefficient de variation de reproductibilité (%)	44

## Liste des Figures

Figure 1 :	Présentation du colis pour envoi des échantillons contenant du méthanol	21
Figure 2 :	Légende des Figure 3 à Figure 5	23
Figure 3 :	Stabilité du chlorure de vinyle : répartition des résultats des participants en fonction des dates de début de traitement des échantillons	23
Figure 4 :	Stabilité du 1,2,4-triméthylbenzène : répartition des résultats des participants en fonction des dates de début de traitement des échantillons	23
Figure 5 :	Stabilité du tétrachloroéthylène : répartition des résultats des participants en fonction des dates de début de traitement des échantillons	24
Figure 6 :	Échantillon A : z-scores de l'ensemble des participants pour toutes les molécules	37
Figure 7 :	Échantillon B : z-scores de l'ensemble des participants pour toutes les molécules	41

## Liste des annexes

Annexe 1 :	Outils statistiques	49
Annexe 2 :	Résultats complets des études préliminaires d'homogénéité et de stabilité	53
Annexe 3 :	Résultats des contrôles de lots réalisés au BRGM	57
Annexe 4 :	Formulaire d'inscription transmis aux participants	59
Annexe 5 :	Formulaire de consignes transmis aux participants	61

## Glossaire

EIL : Essai interlaboratoires

SSP : Sites et sols pollués

n : nombre de laboratoires ayant transmis leurs résultats

$CV_r$  : coefficient de variation intra-échantillon

X : valeur moyenne (en mg/kg MS pour les échantillons A et B, et en mg/L pour l'échantillon C)

$\sigma$  : écart-type pour l'évaluation de l'aptitude (en mg/kg MS pour les échantillons A et B, et en mg/L pour l'échantillon C)

$CV_R$  : coefficient de variation de reproductibilité (en %)

$u_x$  : incertitude type sur la valeur moyenne (en mg/kg MS pour les échantillons A et B, et en mg/L pour l'échantillon C)

R : limite de reproductibilité (en mg/kg MS pour les échantillons A et B, et en mg/L pour l'échantillon C)

$x_{\text{dopage}}$  : concentration cible de dopage (en mg/kg MS pour les échantillons A et B, et en mg/L pour l'échantillon C)

$u_{\text{dopage}}$  : incertitude (à  $k=1$ ) sur la concentration cible de dopage, incertitude (en mg/kg MS pour les échantillons A et B, et en mg/L pour l'échantillon C)

m : moyenne des laboratoires (en mg/kg MS pour les échantillons A et B, et en mg/L pour l'échantillon C)

z : z-scores des laboratoires

NR : le laboratoire n'a pas rendu de résultats pour la molécule concernée

INC : incertitude non communiquée

# 1. Objectifs

Le Ministère en charge de l'écologie 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 [1]. Elle a conclu à un besoin de révision et mise à jour des textes normatifs dus à l'obsolescence ou aux lacunes des référentiels existant compte tenu des évolutions techniques, technologiques, méthodologiques et réglementaires, tant dans le domaine analytique que dans la méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués. Plus précisément pour les méthodes d'analyses, cette étude a mis en lumière le besoin de i) renforcer les exigences sur les étapes de validation des méthodes dans les laboratoires d'analyse et ii) mettre à disposition des laboratoires des outils de contrôles analytiques tels que les essais interlaboratoires et les matériaux de référence couvrant l'ensemble des paramètres et matrices analysés (sol, eau, gaz) afin de garantir la comparaison des résultats et leur fiabilité. Pour la démarche nationale de gestion des sites et sols pollués, il ressort notamment de l'étude la nécessité de i) réaliser une veille technologique pour accompagner les développements et ii) réviser les textes relatifs aux méthodes de screening, d'analyse de gaz des sols et d'analyse d'air.

Pour répondre aux besoins identifiés par ces travaux, 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 l'Écologie du Développement durable et de l'Énergie (MEDDE) et animé par le BRGM. L'objectif de ce groupe de travail baptisé « Groupe de Travail des Laboratoires » est d'harmoniser 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 [2]. De plus le constat du faible nombre d'essais interlaboratoires dédiés aux analyses dans la matrice sol a également été établi ; très peu de paramètres (hormis métaux, PCB et HAP) sont couverts par les essais existants auprès des organismes nationaux (AGLAE et BIPEA) ou internationaux. Parmi les composés demandés dans les analyses de sites et sols pollués le cas le plus critique est celui des composés volatils, qui n'ont fait l'objet d'aucun essai interlaboratoires depuis environ une dizaine d'années en France. Il existe deux circuits d'intercomparaison à l'étranger, mais qui ne portent que sur 7 composés benzéniques (benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes) et auxquels ne participent généralement pas les laboratoires nationaux. Les essais interlaboratoires sont des éléments importants de la fiabilité des données. Ils permettent non seulement aux laboratoires de s'intercomparer sur des échantillons identiques et homogènes, mais également aux donneurs d'ordre de disposer des données de performances ou de fiabilité des analyses demandées.

Pour pallier cette lacune, le BRGM a donc organisé au sein du Groupe de Travail des Laboratoires un essai interlaboratoires pour l'analyse des composés organiques volatils dans les sols en 2014 et 2015, afin de disposer de données récentes sur la performance des laboratoires et la fiabilité des données d'analyse, dans le cadre de sa convention avec le MEDDE/DGPR. Cela fait l'objet du présent rapport.



## 2. Conception de l'essai

Sur la base des travaux du Groupe de Travail des Laboratoires [2], la norme d'analyse retenue pour les composés organiques volatils dans les sols est la norme NF EN ISO 22155 [3]. L'essai devait reproduire les conditions du § 6.3 de la norme, à savoir la réception par le laboratoire d'analyse d'un échantillon de sol recouvert de méthanol conditionné en flacon verre.

La liste des composés à rechercher comprenait la totalité des composés organiques volatils à analyser dans les sols en contexte sites et sols pollués, soit 26 paramètres (tableau 1).

Paramètre	Code SANDRE
Benzène	1114
Tribromométhane	1122
Trichlorométhane	1135
1,2 - Dichloroéthane	1161
1,3- Dichlorobenzène	1164
1,2- Dichlorobenzène	1165
1,4- Dichlorobenzène	1166
Dichlorométhane	1168
Tétrachloroéthylène	1272
Tétrachlorométhane	1276
Toluène	1278
1,1,1- Trichloroéthane	1284
Trichloroéthylène	1286
o- Xylène	1292
1,2- Dichloroéthylène cis	1456
Chlorobenzène	1467
Ethylbenzène	1497
1,3,5- Triméthylbenzène	1509
MTBE	1512
Naphtalène	1517
1,2,4-Triméthylbenzène	1609
1,2-Dichloroéthylène trans	1727
Chlorure de vinyle	1753
ETBE	2673
m + p Xylènes	2925
DIPE	5264

Tableau 1 : Nom et code SANDRE des paramètres de l'essai interlaboratoires « composés organiques volatils dans les sols ».

Dans le cadre de la mise en place d'un essai interlaboratoires, l'idéal est de disposer d'un matériau naturellement contaminé par les paramètres cibles, puis de l'homogénéiser afin d'envoyer aux participants des échantillons identiques. Ces deux conditions rendent difficiles un tel fonctionnement pour les composés organiques volatils. En effet, d'une part, il est peu probable d'identifier un sol qui contiendrait l'ensemble des 26 paramètres à rechercher. D'autre part, les étapes de préparation et d'homogénéisation des sols, indispensables pour la préparation des échantillons pour EIL, augmentent très fortement les risques de perte des composés les plus volatils. En raison de ces difficultés, il a été choisi de procéder au dopage d'un sol par une solution contenant tous les paramètres, dans chaque flacon.

Le protocole de dopage a été optimisé préalablement à la mise en œuvre de l'essai ; cela est décrit dans le § 3.1.

La composition de l'essai a été établie sur la base des critères suivants afin de disposer des conditions optimales pour limiter la variabilité de ce premier essai :

- envoyer aux participants deux échantillons de sol et une solution dans le méthanol destinée à vérifier la justesse de l'étalonnage ;
- utiliser le même sol pour les deux échantillons ;
- préparer des échantillons homogènes par ajout d'une concentration maîtrisée des contaminants dans chaque flacon ;
- faire varier les teneurs individuelles de chaque paramètre entre les 2 échantillons ;
- utiliser des concentrations de l'ordre de 10 fois supérieures aux limites de quantification, et sans grands écarts entre les concentrations des différents paramètres, afin d'éviter les dilutions qui pourraient entraîner une variabilité importante et de limiter les variations importantes entre les laboratoires ;
- ne pas utiliser de concentrations fortes pour certains composés afin d'éviter des co-élutions lors de l'analyse et limiter les difficultés analytiques.

### 3. Étude préliminaire de faisabilité

#### 3.1. MISE AU POINT DU PROTOCOLE DE DOPAGE

Le protocole de dopage par flacons comporte une succession d'étapes, qui ont été optimisées pour assurer la préparation d'un lot homogène et stable pour l'essai d'aptitude. Au cours des études préliminaires, les dispositions présentées dans l'annexe B de la norme NF ISO 13528 [4] ont été suivies. Elles sont rappelées dans la partie 3.2.

#### 3.2. ESTIMATION DE L'HOMOGENÉITÉ ET DE LA STABILITÉ LORS DES ÉTUDES PRÉLIMINAIRES

##### 3.2.1. Détermination de l'écart-type inter-échantillon

Conformément à l'annexe B de la norme NF ISO 13528 [4] l'écart type inter-échantillon  $S_s$ , pour chaque molécule est déterminé par calcul des composantes suivantes :

Concentration moyenne par flacon :

$$x_t = \frac{x_{t1} + x_{t2}}{2}$$

où  $x_{t1}$  et  $x_{t2}$  sont les concentrations mesurées pour le flacon  $t$ , pour les répétitions 1 et 2 respectivement.

Étendue entre les prises d'essai par flacon :

$$w_t = |x_{t1} - x_{t2}|$$

Moyenne générale sur l'ensemble des flacons :

$$\bar{x} = \sum_t \frac{x_t}{g}$$

où  $g$  est le nombre de flacons analysés.

Écart type de la moyenne des échantillons :

$$S_x = \sqrt{\sum_t \frac{(x_t - \bar{x})^2}{g - 1}}$$

Écart type intra échantillon :

$$S_w = \sqrt{\sum_t \frac{w_t^2}{2g}}$$

Écart type inter-échantillon :

$$S_s = \sqrt{S_x^2 - \frac{S_w^2}{2}}$$

### 3.2.2. Estimation de l'homogénéité

Pour estimer l'homogénéité d'un lot d'échantillons, le protocole (annexe B de la norme NF ISO 13528 [4]) consiste à préparer l'intégralité du lot, et réaliser, le jour même, l'analyse d'au moins 10 flacons pris au hasard avec deux répétitions par flacons. Le jour de la préparation des échantillons est appelé « J0 ».

Une fois les analyses terminées, l'écart-type inter-échantillon  $S_s$  est déterminé pour chaque paramètre, comme présenté précédemment. Puis  $S_s$  est comparé à l'écart-type pour l'essai d'aptitude dans le cadre d'un essai interlaboratoires. ( $\sigma$ , voir Annexe 1) C'est-à-dire, que le lot est considéré homogène si :

$$S_s \leq 0,3 \sigma$$

où  $\sigma$  est l'écart type pour l'évaluation de l'essai d'aptitude (voir Annexe 1).

Au cours des études préliminaires réalisées, ne disposant pas de la valeur de l'écart-type interlaboratoires, c'est une estimation de  $\sigma$  ( $\sigma_{\text{estimé}}$ ) qui a été utilisée.

$$\sigma_{\text{estimé}} = 0,3 \cdot C^{\circ}_{\text{cible}}$$

où  $C^{\circ}_{\text{cible}}$  est la concentration ciblée par dopage.

### 3.2.3. Estimation de la stabilité

Après préparation des échantillons à J0, les flacons non utilisés sont stockés dans des conditions contrôlées jusqu'à la date de contrôle de la stabilité. Pour réaliser le contrôle de la stabilité, 3 flacons au moins sont pris au hasard et analysés en double.

La stabilité est évaluée par comparaison des moyennes des concentrations obtenues à J0 et après une durée de stockage définie ( $J_n$ ).

La stabilité est vérifiée si  $|C_{J0} - C_{Jn}| \leq 0,3$

Où  $C_{J0}$  est la moyenne des concentrations obtenue à J0 et  $C_{Jn}$  est la moyenne des concentrations obtenues après n jours de stockage.

Pour des questions pratiques, dans la suite du rapport, on introduit la variable S :

$$S = \frac{|C_{J0} - C_{Jn}|}{0,3 \sigma}$$

De même que pour l'estimation de l'homogénéité, la valeur de  $\sigma$  n'étant pas disponible, c'est l'estimation précédemment définie de cet écart-type qui a été utilisée ( $\sigma_{\text{estimé}}$ ).

### 3.3. DISPOSITIONS PRATIQUES POUR LES ÉTUDES PRÉLIMINAIRES

Les études préliminaires ont été réalisées avec le même échantillon de sol que celui qui a été envoyé aux participants (voir § 4.2.2).

Dans ces études, la stabilité est contrôlée après 4 jours de préparation, et 7 jours dans le cas de la première étude de stabilité. Les flacons sont stockés à  $5 \pm 3$  °C.

Pour réaliser les dopages pour les études préliminaires et pour la préparation des échantillons d'essai, deux solutions commerciales, fabriquées à façon par un fournisseur, ont été achetées. Au cours des études préliminaires, les deux solutions ont été testées. Il a été demandé au fabricant de fournir plusieurs flacons pour chacune des solutions afin de ne pas ouvrir l'intégralité de la solution et risquer des pertes de composés. Pour chaque étude de faisabilité, et le jour de la préparation des échantillons pour envois aux participants, des flacons neufs, jamais ouverts ont été utilisés.

D'un point de vue schématique, pour tous les dopages, les étapes successives sont les suivantes :

- humidification du sol ;
- ajout de méthanol ;
- dopage du méthanol.

Chaque étape est réalisée flacon par flacon.

Comme cela est décrit dans les parties 1.1 à 3.6, les optimisations sur le protocole de dopage ont porté sur :

- le matériel utilisé pour réaliser le dopage :
  - seringue ou pipette à déplacement positif ;
- la gestion de la solution de dopage commerciale au moment du dopage :
  - prélèvement directement dans le flacon délivré par le fournisseur, ou aliquotage dans des flacons intermédiaires,
  - réfrigération ou non de la solution de dopage commerciale au moment du dopage ;
- réfrigération des flacons contenant le sol au cours des différentes étapes, ou maintien à température ambiante.

### **3.4. ÉTUDE PRÉLIMINAIRE N° 1**

#### **3.4.1. Description**

La première étude de faisabilité a été réalisée par utilisation d'une des solutions commerciales de dopage, par prélèvement direct dans le flacon délivré par le fournisseur, sans réfrigération de la solution de dopage au moment du dopage. Les dopages ont été réalisés avec une pipette à déplacement positif. De plus, au cours de cette étude, les flacons contenant le sol n'ont pas été réfrigérés entre l'humidification et la fin du protocole de dopage.

#### **3.4.2. Résultats**

Les résultats complets de cette étude sont donnés dans le tableau A. 1, en annexe 2.

Pour cette première étude de faisabilité, selon les critères définis en 3.2 l'homogénéité était vérifiée pour tous les paramètres.

En revanche, après 4 jours de stockage le critère de stabilité n'était pas vérifié pour :

- 1,1,1-trichloroéthane, avec  $S = 1,3$ . On note cependant que la stabilité est vérifiée après 7 jours de stockage pour cette molécule ;
- chlorure de vinyle, avec  $S = 1,7$ . Après 7 jours de stockage,  $S = 3,2$ .

Pour tous les autres paramètres, le critère de stabilité fixé en 3.2 était vérifié après 4 jours de stockage.

On peut noter que pour les trois molécules MTBE, naphtalène et tétrachlorométhane, le critère de stabilité est vérifié après 4 jours de stockage, et n'est plus vérifié après 7 jours de stockage, laissant supposer une instabilité pour ces trois molécules.

Avec ces résultats, il a été décidé de fixer le délai raisonnable d'analyse par les laboratoires à 4 jours. Les études préliminaires suivantes pour la mise au point du protocole de dopage ne comportent donc plus de données au-delà de 4 jours de stockage.

### **3.5. ÉTUDE PRÉLIMINAIRE N° 2**

#### **3.5.1. Description**

La seconde étude de faisabilité a été réalisée par utilisation de la seconde solution commerciale de dopage. Les prélèvements n'ont pas eu lieu directement dans le flacon délivré par le fournisseur, mais après une répartition de la solution dans des flacons à septum de 1,5 mL. Au cours des dopages, les flacons de 1,5 mL contenant la solution de dopage ont été réfrigérés à l'aide d'un support froid. Les dopages ont été réalisés avec une seringue, par percée du septum des flacons de 1,5 mL. Comme lors de la première étude de faisabilité, les flacons contenant le sol n'ont pas été réfrigérés entre l'humidification et la fin du protocole de dopage.

#### **3.5.2. Résultats**

Les résultats complets de cette étude sont donnés dans le tableau A. 2, en annexe 2.

Pour cette seconde étude de faisabilité, selon les critères définis en 3.2, l'homogénéité était vérifiée pour tous les paramètres.

En revanche, la stabilité n'était pas vérifiée pour :

- chlorure de vinyle, avec  $S = 1,5$ . Cette étude présente néanmoins une amélioration par rapport à la première étude ;
- naphthalène, avec  $S = 1,2$ .

Le critère de stabilité était à la limite acceptable pour ETBE. Pour tous les autres paramètres, le critère de stabilité fixé en 3.2 était vérifié.

### **3.6. ÉTUDE PRÉLIMINAIRE N° 3**

#### **3.6.1. Description**

La troisième étude de faisabilité a été réalisée par utilisation de la première solution commerciale de dopage. Il s'agit du protocole définitif. Les prélèvements n'ont pas eu lieu directement dans le flacon délivré par le fournisseur, mais une répartition de la solution dans des flacons à septum de 1,5 mL a été réalisée. Au cours des dopages, les flacons de 1,5 mL contenant la solution de dopage ont été réfrigérés à l'aide d'un support froid. Les dopages ont été réalisés avec une seringue, par percée du septum des flacons de 1,5 mL. Les flacons contenant le sol ont été réfrigérés à  $5 \pm 3$  °C après avant et après ajout du méthanol, afin de réaliser l'ajout de la solution de dopage dans un milieu frais.

#### **3.6.2. Résultats**

Les résultats complets de cette étude sont donnés dans le tableau A. 3, en annexe.

Pour la troisième étude de faisabilité, selon les critères définis en 3.2, l'homogénéité était vérifiée pour tous les paramètres.

La stabilité était vérifiée pour tous les paramètres ayant présenté des problèmes de stabilité lors des études préliminaires précédentes ; en particulier pour le chlorure de vinyle et le naphthalène.

En revanche, on peut noter que la stabilité n'a pas été vérifiée pour le tétrachlorométhane, avec  $S = 1,4$ .

Ce protocole est néanmoins celui qui est validé pour la préparation des matériaux d'essai. En effet, il a apporté des améliorations sur la stabilité de plusieurs substances, notamment celle du chlorure de vinyle, qui est le composé le plus volatil parmi les 26 paramètres de l'essai.

### **3.7. PROTOCOLE DÉFINITIF POUR LE DOPAGE DES ÉCHANTILLONS DE L'ESSAI**

Suite aux études préliminaires, le protocole définitif pour le dopage des échantillons pour l'essai interlaboratoires est le suivant :

- pesée d'une quantité de sol sec ;
- humidification du sol ;
- homogénéisation à température ambiante ;
- mise au réfrigérateur pendant 30 minutes ;
- ajout de 25 mL de méthanol à la burette ;
- mise au réfrigérateur pendant 30 minutes ;
- ajout des molécules à la seringue dans chaque flacon ;
  - stockage de la solution mère au congélateur avant utilisation,

- répartition de la solution mère dans des flacons de 1,5 mL,
  - pas d'ouverture du flacon contenant la solution mère mais percée du septum avec la seringue pour réaliser chaque dopage,
  - maintien au frais de la solution de dopage par utilisation d'un support froid pendant les dopages,
  - ajout de la solution de dopage sous la surface du méthanol,
  - fermeture immédiate du flacon après dopage, agitation manuelle douce,
- répartition des flacons dans les colis et envoi des colis ;
  - mise au réfrigérateur des flacons supplémentaires.

## 4. Organisation de l'essai

### 4.1. SOLLICITATION DES LABORATOIRES

La participation du plus grand nombre possible de laboratoires pour un essai interlaboratoires permet d'augmenter la représentativité de l'essai. En effet, les tests statistiques sont d'autant plus puissants que la population est importante. La sollicitation de laboratoires susceptibles d'intervenir en contexte sites et sols pollués a été réalisée grâce aux réseaux suivants :

- laboratoires membres du Groupe de Travail des Laboratoires ;
- commission de normalisation T91M ;
- contacts directs de laboratoires accrédités par le Cofrac pour l'analyse des composés organiques volatils dans les sols recensés sur le site du Cofrac et absents des réseaux cités ci-dessus.

Quatorze laboratoires ont fait acte de candidature (formulaire d'inscription donné en Annexe 4). Il s'agissait de laboratoires français, néerlandais et belges.

### 4.2. DESCRIPTION DES ÉCHANTILLONS

#### 4.2.1. Solution de contrôle : échantillon C

Une solution contenant l'ensemble des molécules dans le méthanol a été préparée à façon par un fournisseur, spécifiquement pour cet essai. Vingt flacons sertis de 1 mL ont été réceptionnés au BRGM, et n'ont fait l'objet d'aucune manipulation après leur réception. Chaque participant a reçu un flacon serti, à analyser en double, nommé échantillon C.

Il a été envoyé le 23/02/2015.

#### 4.2.2. Échantillons de sol : échantillons A et B

##### ***Préparation des échantillons par dopage***

Ces échantillons étaient composés de 25 g de sol humide (préalablement tamisé à 2 mm et homogénéisé) recouvert de 25 mL de méthanol. Le dopage avec les composés a été réalisé flacon par flacon, dans la fraction de méthanol, comme décrit en 3.7.

Les deux échantillons A et B diffèrent par les concentrations de chacun des paramètres. Les masses exactes de sol (en matière sèche) et d'eau contenus dans les flacons ont été communiquées aux participants lors des envois des échantillons.

Pour chacun des échantillons A et B, chaque participant a reçu 3 flacons du même lot, à analyser en double.

Les échantillons A ont été préparés et envoyés le 23/02/2015. Les échantillons B ont été préparés et envoyés le 09/03/2015.

Les caractéristiques du sol brut utilisé pour cet essai figurent dans le tableau 2.

Teneur en carbone organique		
1.40%		
pH		
6.80		
Analyse granulométrique		
<b>Classe</b>	<b>Granulométrie</b>	<b>Composition (%)</b>
Galets-Graviers	> 2mm	55
Sables grossiers	0,2-2mm	0
Sables fins	50-200µm	12.2
Limons grossiers	20-50µm	6
Limons fins	2-20µm	18.8
Argiles	< 2µm	8

Tableau 2 : Composition physico-chimique du sol utilisé pour l'essai.

Afin de préparer des flacons homogènes, le sol prélevé a subi les étapes successives de traitement suivantes :

- concassage grossier ;
- séchage à 38 °C (72 h) ;
- tamisage 2 mm ;
- mise en flacons en verre, fermés à vis par répartiteur automatique ;
- stockage à température ambiante en flacon.

#### 4.2.3. Récapitulatif de l'essai

Pour les laboratoires participants, les étapes à réaliser étaient les suivantes :

- réception du colis ;
- vérification de l'intégrité des flacons ;
- agitation des flacons ;
- prélèvement d'un volume de solution méthanolique ;
- injection pour analyse.

Un tableau récapitulatif du déroulement de l'essai et des analyses à réaliser est donné dans le tableau 3.

Échantillons	Nombre de flacons	Nombre de mesures à réaliser par flacon	Description de l'échantillon	Date d'envoi
A	3	2	Sol humide recouvert de méthanol contenant les molécules cibles	23/02/2015
B	3	2	Sol humide recouvert de méthanol contenant les molécules cibles	09/03/2015
C	1	2	Solution de méthanol contenant les molécules cibles préparée à façon par un fournisseur	23/02/2015

Tableau 3 : Récapitulatif des échantillons envoyés lors de l'essai interlaboratoires « composés organiques volatils dans les sols ».

#### 4.3. ASPECTS SÉCURITAIRES CONCERNANT L'ENVOI DES ÉCHANTILLONS PAR VOIE POSTALE

Les trois échantillons contiennent du méthanol. Des dispositions particulières sont donc à prendre pour l'envoi de tels échantillons. Les volumes de méthanol envoyés le 23/02/2015 et 09/03/2015 sont sensiblement les mêmes (seul la présence d'un flacon C de 1 mL diffère entre les deux envois). Chaque envoi contient 125 mL de méthanol. Dans la législation ADR, cette quantité est « limitée » et peut être transportée par voie postale, moyennant une information du transporteur, un emballage et un étiquetage adéquats.

Les échantillons envoyés lors de cet essai étaient emballés comme cela est présenté sur la figure 1 :

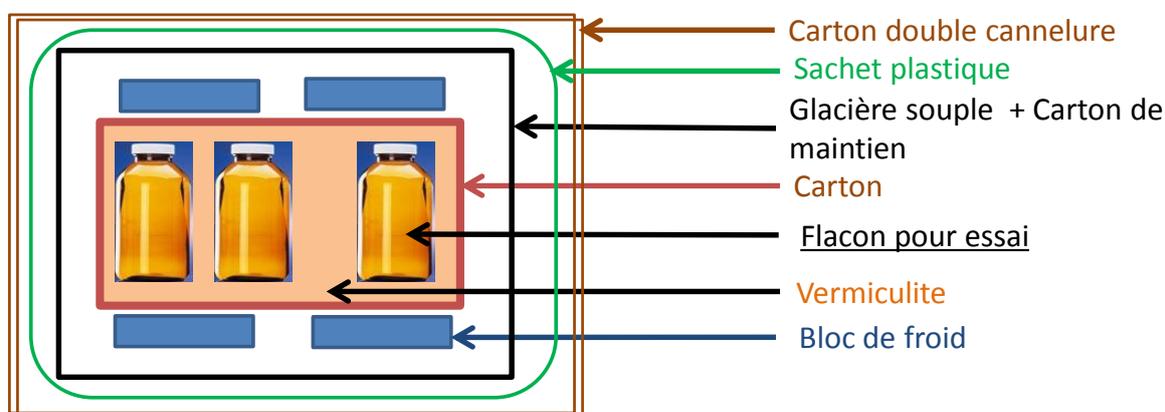


Figure 1 : Présentation du colis pour envoi des échantillons contenant du méthanol.

Les colis ont été préparés et expédiés le jour du dopage des échantillons. Ils ont été réceptionnés le lendemain des envois. Aucun flacon n'a été cassé pendant le transport, tous les colis et flacons ont été livrés intègres.

## **4.4. CONTRÔLES DE LOT PENDANT L'ESSAI**

### **4.4.1. Vérification de l'homogénéité et de la stabilité des échantillons de sol (échantillons A et B)**

Pour chaque envoi, des contrôles de lot ont été réalisés au BRGM sur les échantillons A et B, afin de vérifier l'homogénéité et la stabilité des échantillons envoyés aux laboratoires participants.

Les vérifications de l'homogénéité et de la stabilité ont été réalisées selon les protocoles présentés en 3.2. Les données calculées, écart-type inter-flacon  $S_s$  et variable  $S$ , ont été comparées à l'écart-type interlaboratoires de l'essai ( $\sigma$ ).

Les résultats des contrôles de lot des échantillons A et B sont donnés respectivement dans les tableaux A. 4 et A.5, en Annexe 3.

Pour l'échantillon A, le naphtalène et le chlorure de vinyle semblent présenter une inhomogénéité. Le facteur  $S_s$  doit donc pris en compte dans le calcul de l'écart-type pour l'évaluation d'aptitude pour ces paramètres, comme indiqué dans les outils statistiques détaillés en Annexe 1.

De plus, six paramètres ne semblent pas stables sur la période considérée. Il s'agit du 1,2,4-triméthylbenzène, 1,3,5-triméthylbenzène, 1,4-dichlorobenzène, chlorure de vinyle, tétrachloroéthylène, tribromométhane. Or, lors des essais préliminaires présentés en 3.1, ces molécules étaient stables. Aussi, les résultats des laboratoires seront pris en compte afin d'établir si l'instabilité sur ces paramètres est confirmée. Ce traitement est détaillé dans la partie 4.4.2.

L'échantillon B est homogène et stable (sur 4 jours au moins) pour toutes les molécules ciblées.

Aucun contrôle de lot n'a été réalisé sur l'échantillon C par le BRGM, étant donné qu'il s'agit d'un produit commercial ayant été conservé comme indiqué par le fournisseur et dont la validité était en cours au moment de l'envoi.

### **4.4.2. Traitement complémentaire avec les résultats des participants pour conclure sur la stabilité de certains paramètres**

Afin d'étudier la stabilité de l'échantillon A, pour lequel certains paramètres sont jugés instables lors du contrôle de lot, la répartition des résultats des participants en fonction de la date de début de traitement des échantillons déclarées a été réalisée. Les résultats de tous les laboratoires sont pris en compte pour cette observation.

La Figure 3 présente les résultats obtenus pour le chlorure de vinyle pour l'ensemble des participants. Les résultats relatifs au 1,2,4-triméthylbenzène et au tétrachloroéthylène sont présentés sur respectivement sur les Figures 4 et 5. La légende commune aux trois figures est donnée sur la Figure 2.

Les résultats obtenus pour les autres molécules concernées par cette instabilité supposée, citées en 4.4.1, sont similaires.

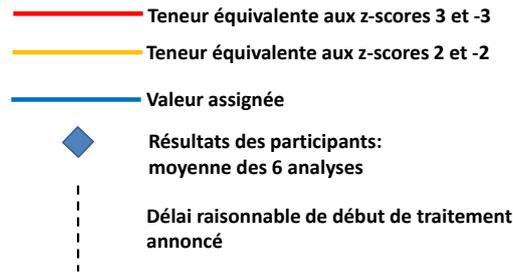


Figure 2 : Légende des Figure 3 à Figure 5.

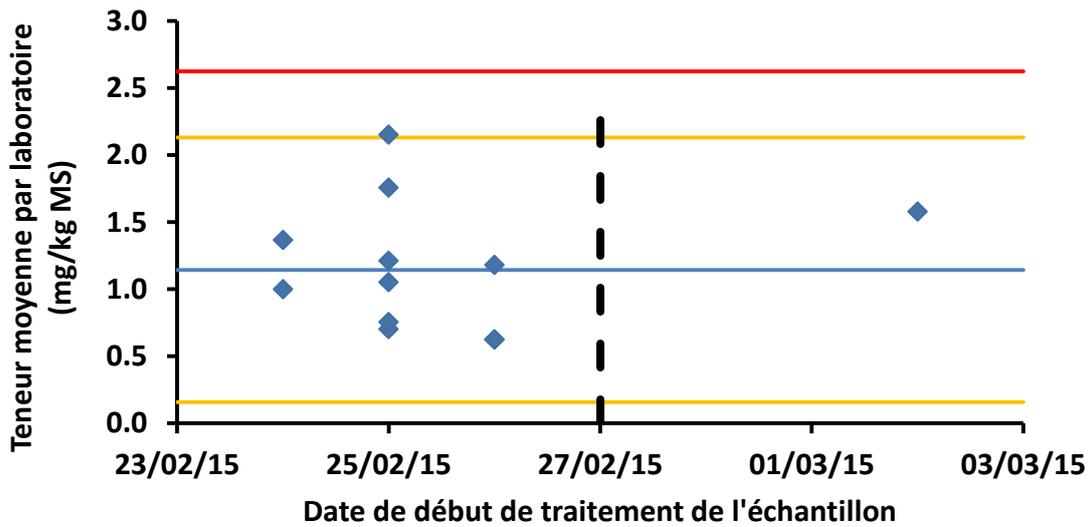


Figure 3 : Stabilité du chlorure de vinyle : répartition des résultats des participants en fonction des dates de début de traitement des échantillons.

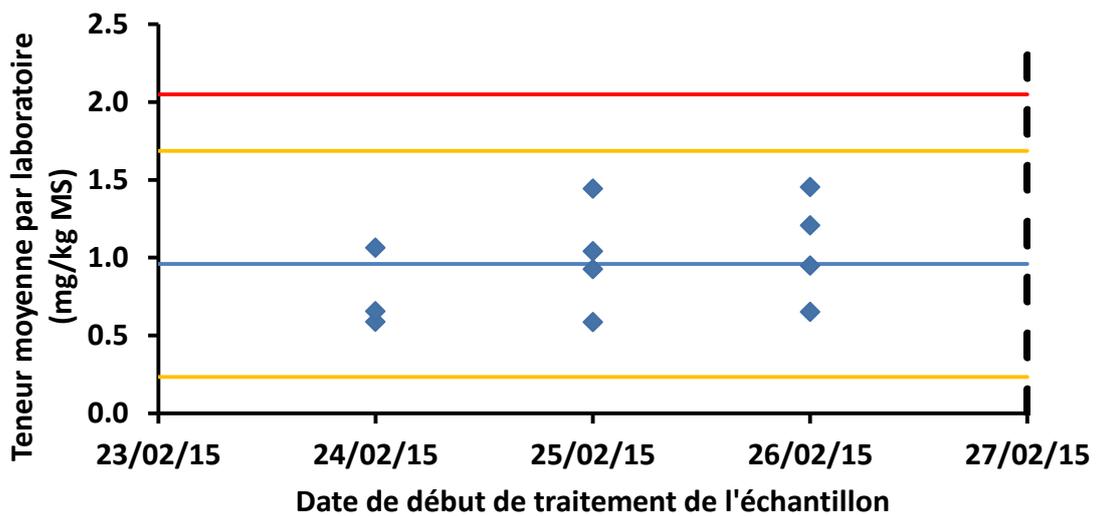


Figure 4 : Stabilité du 1,2,4-triméthylbenzène : répartition des résultats des participants en fonction des dates de début de traitement des échantillons.

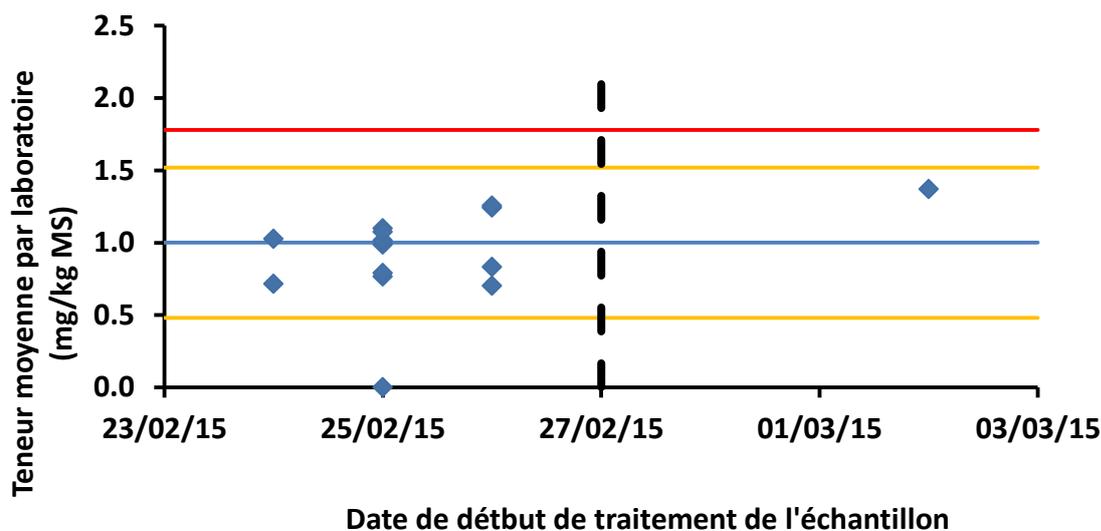


Figure 5 : Stabilité du tétrachloroéthylène : répartition des résultats des participants en fonction des dates de début de traitement des échantillons.

Les résultats des laboratoires (figures 3 à 5) montrent que les instabilités des molécules suspectées lors des contrôles de lot réalisés au BRGM ne sont pas justifiées. Tous les paramètres ciblés dans l'échantillon A sont considérés comme stables pendant la période raisonnable d'analyse déclarée (4 jours).

#### 4.4.3. Élargissement de la période raisonnable d'analyse dans le cas de l'échantillon A

Pour l'analyse de l'échantillon A, un laboratoire a commencé le traitement après 7 jours au lieu du délai de 4 jours prescrit dans les consignes.

Une démarche similaire à celle réalisée en 4.4.2 a consisté à étudier la répartition des résultats des laboratoires en fonction de la date de début de traitement. Les résultats du laboratoire ayant commencé le traitement avec quelques jours de retard sont comparés à ceux des autres laboratoires afin de voir si ce laboratoire présente des résultats significativement plus faibles que les autres.

Un exemple est présenté sur la figure 3 pour le chlorure de vinyle et sur la figure 5 pour le tétrachloroéthylène. Les résultats du laboratoire ayant commencé le traitement des échantillons avec quelques jours de retard sont du même ordre de grandeur que ceux des autres laboratoires. Pour toutes les molécules analysées par ce laboratoire, les tendances sont similaires à celle présentées pour le chlorure de vinyle et le tétrachloroéthylène. Cela permet de ne pas exclure les résultats de ce laboratoire pour les traitements statistiques (voir Annexe 1).

## 5. Méthodes mises en œuvre par les laboratoires

Dans le document de consignes transmis aux laboratoires (Annexe 5), il était demandé de réaliser l'analyse selon la norme NF EN ISO 22155 [3]. Afin d'apporter un complément sur les méthodes mises en œuvre, certaines informations ont été demandées aux laboratoires participant.

Les 14 laboratoires déclarent utiliser une méthode unique pour l'analyse simultanée des 26 paramètres. Treize laboratoires utilisent la chromatographie en phase gazeuse en mode espace de tête, méthode décrite dans la norme NF EN ISO 22155. Un laboratoire utilise la méthode de « purge et piégeage » (ou « purge and trap ») avant injection dans le chromatographe en phase gazeuse, méthode qui ne relève pas de la NF EN 22155.

Concernant l'utilisation d'étalon(s) interne(s) pour l'analyse, le nombre et la nature des molécules utilisées sont assez variables, comme le montrent respectivement les tableaux 4 et 5.

nombre d'étalons internes	nombre de labos
0	1
1	4
2	5
3	2
4	2

Tableau 4 : Nombre d'étalons internes ajoutés par les laboratoires pour l'analyse des composés organiques volatils dans les sols.

liste des étalons internes	nombre de laboratoires utilisant l'étalon interne
toluène D8	7
1,2-dichloroéthane D4	4
4-bromofluorobenzène	2
fluorobenzène	2
$\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotoluène	2
dibromofluorométhane	1
2-fluorotoluène	1
1,2,3-trichloropropane D5	1
1,2-dichlorobenzène D4	1
2-bromo-1-chloropropane	1
bromoéthane D5	1
1,3,5-triméthylbenzène D12	1
chlorobenzène D5	1
éthylbenzène D10	1
cis-1,3-dichloropropène D4	1
trans-1,3-dichloropropène D4	1

Tableau 5 : Liste des étalons internes employés pour l'analyse des composés organiques volatils dans les sols et nombre de laboratoires utilisant chaque étalon interne

.La norme NF EN ISO 22155 [3] présente une exigence sur l'emploi d'étalon interne :

- dans le § 3 il est indiqué que « l'identification et la quantification s'effectuent par comparaison des temps de rétention et des hauteurs de pics (ou des aires de pics) par rapport à un étalon interne ajouté » ;
- les consignes énoncées en § 4.2.1 et § 4.2.2 sont :
  - « 2 étalons internes doivent être choisis de préférence pour le dosage des hydrocarbures aromatiques volatils »,
  - « 2 étalons internes doivent être choisis de préférence pour le dosage des hydrocarbures halogénés volatils ».

Concernant la nature des étalons interne, ces paragraphes donnent des exemples d'étalons internes : toluène-D8, éthylbenzène-D10, 2-bromofluorobenzène (pour les hydrocarbures aromatiques volatils) et 1,4-dichlorobutane,  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotoluène, 2-bromofluorobenzène (pour les hydrocarbures halogénés volatils).

Cependant la rédaction de cette norme présente une ambiguïté sur le nombre d'étalons internes à employer. En effet, il est indiqué dans le paragraphe 7.4.2 « Déterminer ensuite, pour tous les hydrocarbures aromatiques volatils, la réponse relative par rapport à l'étalon interne éthylbenzène-D10 ou à un autre composé [...] et pour tous les hydrocarbures halogénés volatils, la réponse relative par rapport à l'étalon interne 1,4-dichlorobutane ou à un autre composé [...] ».

Cela laisse donc penser qu'il faut 2 étalons internes minimum, l'un pour les hydrocarbures aromatiques volatils et l'autre pour les hydrocarbures halogénés volatils. Cependant puisque certains étalons internes cités dans le paragraphe 4.2 sont communs aux hydrocarbures aromatiques volatils et aux hydrocarbures halogénés volatils et que l'analyse des 2 familles est simultanée, l'interprétation d'un minimum d'un seul étalon interne peut être faite.

Compte tenu de la diversité des substances dans les 2 familles à analyser, un minimum de 2 étalons internes est plus approprié, et c'est l'interprétation que nous retenons.

Concernant l'emploi d'étalon interne, un laboratoire ne respecte donc pas strictement la norme NF EN ISO 22155, car il n'utilise pas d'étalon interne. Il s'agit du laboratoire 14.

## 6. Résultats de l'essai

Les quatorze laboratoires inscrits à l'essai ont transmis leurs résultats. Certains laboratoires n'ont pas quantifié tous les paramètres présents dans l'échantillon. Cela vient du fait que  $\frac{3}{4}$  seulement d'entre eux travaillent en contexte sites et sols pollués. Pour chaque paramètre, le nombre de laboratoires ayant réalisé l'analyse est indiqué dans le tableau 6.

molécule	code SANDRE	nombre de laboratoires réalisant l'analyse échantillons A et C	nombre de laboratoires réalisant l'analyse échantillon B
Benzène	1114	14	14
Tribromométhane	1122	13	13
Trichlorométhane (chloroforme)	1135	14	14
1,2 - Dichloroéthane	1161	14	14
1,3- Dichlorobenzène	1164	12	12
1,2- Dichlorobenzène	1165	13	13
1,4- Dichlorobenzène	1166	13	13
Dichlorométhane	1168	14	14
Tétrachloroéthylène (PCE)	1272	14	14
Tétrachlorométhane	1276	13	14
Toluène	1278	14	14
1,1,1- Trichloroéthane	1284	14	14
Trichloroéthylène (TCE)	1286	14	14
o- Xylène	1292	14	14
1,2- Dichloroéthylène CIS	1456	14	14
Chlorobenzène	1467	14	14
Ethylbenzène	1497	14	14
1,3,5- Triméthylbenzène	1509	11	11
MTBE	1512	8	8
Naphtalène	1517	9	9
1,2,4- Triméthylbenzène	1609	11	11
1,2- Dichloroéthylène TRANS	1727	14	14
Chlorure de vinyle	1753	12	12
ETBE	2673	7	7
m + p Xylène	2925	14	14
DIPE	5264	5	5

Tableau 6 : Nombre de laboratoires réalisant l'analyse de chacun des 26 paramètres pour les trois échantillons A, B, et C.

Sur les vingt-six paramètres, vingt-trois sont analysés par au moins neuf laboratoires. Trois paramètres sont analysés par moins de neuf laboratoires : il s'agit des trois éthers additifs d'essence : DIPE (éther di-isopropylique), ETBE (éthyl-tertbutyléther) et MTBE (méthyl-tertbutyléther). Ainsi, dans la suite du rapport, les performances de z-scores et de  $\zeta$ -scores sont à prendre avec précautions pour ces paramètres, en raison du faible nombre de réponses. C'est également le cas du naphtalène (9 participants), dans une moindre mesure.

Pour chaque échantillon (A, B ou C), les traitements statistiques ont été réalisés en utilisant les outils présentés en Annexe 1, qui reprend également certains aspects d'interprétation pour les résultats statistiques. Les résultats sont présentés pour chaque échantillon dans les tableaux 7 à 15. Ils récapitulent, par paramètre, les informations issues des traitements statistiques et les performances des laboratoires participants.

Deux laboratoires ont appliqué des méthodes qui ne relèvent pas de la norme NF EN ISO 22155 [3], leurs résultats ne sont donc pas pris en compte pour la détermination des valeurs robustes ( $X$ ,  $\sigma$ ,  $CV_R$ ,  $u_x$ ). Il s'agit des laboratoires 11 et 14 (voir détails § 1) ; cela est indiqué dans les tableaux de résultats des § 6.1 et 6.2.

De plus, après envoi du document récapitulatif des résultats aux laboratoires participants, un laboratoire a signalé avoir commis une erreur de calcul pour les échantillons de sol A et B. Malgré la transmission de données « recalculées » par le laboratoire 13, il a été décidé de retirer l'ensemble des résultats du laboratoire 13 pour les échantillons de sol A et B, par équité envers les autres laboratoires.

**Pour l'interprétation des résultats et l'utilisation ultérieure de leurs z-scores, nous attirons l'attention des laboratoires participants sur les points suivants :**

- il est recommandé au laboratoire de ne pas considérer uniquement ses valeurs de z-scores, mais de porter une attention particulière à l'examen des coefficients de variation ( $CV_R$ ) et des écarts éventuels de ses résultats par rapport à la valeur moyenne associée à son écart type ( $X \pm \sigma$ ), en raison de la forte dispersion observée pour de nombreux paramètres ( $CV_R > 40\%$ ) ;
- les résultats pour les éthers DIPE, ETBE et MTBE sont à prendre avec précaution en raison du faible nombre de réponses pour ces 3 substances (moins de 9 réponses sur 14 participants) ;
- pour certaines molécules, des laboratoires possèdent de « bons » z-scores et de « mauvais »  $\zeta$ -scores, il est recommandé au laboratoire de reconsidérer chaque étape de son mode opératoire, et de réexaminer le bilan d'incertitudes au cours de chacune des étapes.

### **6.1. RÉSULTATS POUR L'ANALYSE DE LA SOLUTION MÉTHANOLIQUE (ÉCHANTILLON C)**

Les valeurs de fidélité pour chaque paramètre de la solution méthanolique sont présentées dans le tableau 7. Les résultats de chaque laboratoire (moyenne des 2 mesures) et leur positionnement par rapport à la valeur moyenne (z-score) sont présentés dans le tableau 8. La pertinence de l'estimation de l'incertitude de mesure associée au résultat ( $\zeta$ -score) de chaque laboratoire est indiquée dans le tableau 9.

	n	CVR %	Test Cochran		Test Grubbs		méthodes non mentionnées dans NFEN ISO 22155	X mg/L	σ mg/L	CVR %	u <sub>x</sub> mg/L	R mg/L	σ/s <sub>r</sub>	X <sub>dopage</sub> mg/L	u <sub>dopage</sub> mg/L	la valeur cible est elle retrouvée?	écart X <sub>dopage</sub> / X (%)
			Nb de résultats aberrants ou suspects (laboratoire)	Nb de résultats aberrants (laboratoire)	Nb de résultats aberrants (laboratoire)	Nb de résultats aberrants (laboratoire)											
1,1,1,1 trichloroéthane	14	5	0	0	0	11 / 14	5.07	1.03	20	0.37	2.9	3.9	5.5	0.19	oui	8	
1,2,4 triméthylbenzène	11	7	0	0	0	11	2.77	0.53	19	0.21	1.5	3.1	3	0.11	oui	8	
1,2 dichlorobenzène	13	4	0	0	1(3)	11 / 14	1.55	0.22	14	0.09	0.6	3.4	1.5	0.06	oui	-3	
1,2 dichloroéthane	14	4	0	0	0	11 / 14	2.73	0.39	14	0.14	1.1	3.5	3	0.11	oui	9	
1,2 dichloroéthylène cis	14	5	0	0	0	11 / 14	1.39	0.29	21	0.10	0.8	4.1	1.5	0.06	oui	7	
1,2 dichloroéthylène trans	14	4	0	0	0	11 / 14	1.68	0.34	20	0.12	1.0	4.6	2	0.08	non	16	
1,3,5 triméthylbenzène	11	4	0	0	1(3)	11	3.64	0.43	12	0.18	1.2	3.3	4	0.15	oui	9	
1,3 dichlorobenzène	12	6	1(11)	0	0	11	2.38	0.32	13	0.12	0.9	3.3	2.5	0.09	oui	5	
1,4 dichlorobenzène	13	4	0	0	0	11 / 14	3.89	0.49	13	0.18	1.4	2.5	4	0.15	oui	3	
benzène	14	3	0	0	1(3)	11 / 14	4.31	0.40	9	0.15	1.1	2.3	4.5	0.17	oui	4	
chlorobenzène	14	4	0	0	1(3)	11 / 14	3.47	0.29	8	0.11	0.8	1.6	3.5	0.13	oui	1	
chlorure de vinyle	12	6	0	0	0	11	2.83	0.89	31	0.33	2.5	4.2	4	0.15	non	29	
dichlorométhane	14	5	0	0	0	11 / 14	3.67	0.77	21	0.28	2.2	4.3	3.5	0.13	oui	-5	
DIPE	5	2	0	0	0		2.29	0.49	21	0.27	1.4	8.9	2.5	0.09	oui	8	
ETBE	7	3	0	0	0	11	3.39	0.44	13	0.22	1.2	4.5	3.5	0.13	oui	3	
éthylbenzène	14	3	0	0	1(3)	11 / 14	4.66	0.45	10	0.17	1.3	2.7	5	0.19	oui	7	
m-p-xylène	14	3	0	0	1(3)	11 / 14	3.83	0.49	13	0.19	1.4	3.2	4	0.15	oui	4	
MTBE	8	2	1(10)	0	0		4.19	0.50	12	0.22	1.4	4.8	4.5	0.17	oui	7	
naphtalène	9	5	1(3)	0	0		4.43	1.00	23	0.42	2.8	4.0	5	0.19	oui	11	
o-xylène	14	3	0	0	1(3)	11 / 14	3.30	0.29	9	0.11	0.8	2.3	3.5	0.13	oui	6	
tétrachloroéthylène	14	4	0	0	0	11 / 14	2.83	0.54	19	0.20	1.5	3.9	3	0.11	oui	6	
tétrachlorométhane	13	3	0	0	0	11 / 14	4.87	1.19	24	0.45	3.3	6.3	5	0.19	oui	3	
toluène	14	3	0	0	1(3)	11 / 14	4.82	0.40	8	0.15	1.1	2.1	5	0.19	oui	4	
tribromométhane	13	4	1(2)	0	0	11 / 14	2.73	0.78	29	0.30	2.2	4.8	3	0.11	oui	9	
trichloroéthylène	14	4	0	0	0	11 / 14	5.22	1.22	23	0.44	3.4	5.1	5.5	0.21	oui	5	
trichlorométhane	14	4	1(12)	0	0	11 / 14	1.90	0.30	16	0.11	0.9	2.3	2	0.08	oui	5	

Tableau 7 : Performances générales des laboratoires pour l'échantillon de solution méthanolique C. Dans la colonne CV<sub>R</sub>, les cases en rouges sont celles pour lesquelles CV<sub>R</sub> ≥ 30 %, les cases en jaunes sont celles pour lesquelles 30 % ≥ CV<sub>R</sub> ≥ 20 %. Dans la colonne « écart X<sub>dopage</sub>/X (%) », les cases en rouges sont celles pour lesquelles l'écart entre la cible et la valeur moyenne est supérieur à 10 %.

	1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13		14		
	m	z	m	z	m	z	m	z	m	z	m	z	m	z	m	z	m	z	m	z	m	z	m	z	m	z	m	z	
1,1,1 trichloroéthane	5.011	-0.06	4.471	-0.55	2.760	-2.10	6.153	0.98	6.064	0.90	4.610	-0.42	5.345	0.25	5.153	0.07	4.150	-0.84	5.442	0.33	4.650	-0.39	7.200	1.93	4.340	-0.67	1.380	-3.36	
1,2,4 triméthylbenzène	2.742	-0.04	2.804	0.07	1.014	-3.10	2.736	-0.06	3.408	1.13	3.890	1.98	2.575	-0.34	2.292	-0.84	2.700	-0.12	2.878	0.20	3.550	1.38	NR	NR	NR	NR	NR	NR	
1,2 dichlorobenzène	1.493	-0.25	1.546	-0.02	0.549	-4.28	1.817	1.14	1.488	-0.27	1.877	1.40	1.295	-1.09	1.278	-1.16	1.550	0.00	1.526	-0.10	1.730	0.77	1.633	0.35	NR	NR	1.475	-0.32	
1,2 dichloroéthane	2.837	0.25	2.686	-0.12	1.620	-2.69	3.650	2.21	2.335	-0.96	2.976	0.58	2.715	-0.05	2.296	-1.06	2.700	-0.08	2.946	0.51	2.990	0.62	3.117	0.92	2.739	0.01	2.416	-0.77	
1,2 dichloroéthylène cis	1.427	0.11	1.318	-0.25	0.698	-2.28	1.936	1.78	1.361	-0.11	1.554	0.52	1.430	0.12	1.391	-0.01	1.150	-0.80	1.429	0.11	1.240	-0.50	1.783	1.27	1.099	-0.97	1.271	-0.40	
1,2 dichloroéthylène trans	1.685	0.02	1.556	-0.34	0.950	-2.02	2.269	1.63	1.591	-0.24	1.894	0.59	1.715	0.10	1.675	0.10	1.400	-0.77	1.720	0.11	1.380	-0.83	2.167	1.35	1.393	-0.79	1.429	-0.69	
1,3 triméthylbenzène	3.499	-0.30	3.803	0.35	1.330	-4.98	3.101	-1.16	4.396	1.63	3.808	0.36	3.695	0.12	3.073	-1.22	3.650	0.02	3.839	0.43	4.050	0.89	NR	NR	NR	NR	NR	NR	
1,3 dichlorobenzène	2.374	-0.03	2.371	-0.04	0.887	-4.37	2.737	1.03	2.502	0.34	3.008	1.82	2.105	-0.81	2.090	-0.86	2.300	-0.24	2.435	0.15	3.330	2.76	2.542	0.46	NR	NR	NR	NR	
1,4 dichlorobenzène	3.934	0.08	3.896	0.00	1.535	-4.52	4.183	0.55	4.050	0.30	5.685	3.43	3.710	-0.35	3.191	-1.35	3.900	0.01	3.911	0.03	4.220	0.62	4.275	0.73	NR	NR	2.320	-3.01	
benzène	4.211	-0.24	3.803	-1.19	2.230	-4.85	4.799	1.13	4.188	-0.29	4.710	0.92	4.395	0.19	4.022	-0.68	4.200	-0.26	4.210	-0.24	4.590	0.64	4.917	1.40	3.996	-0.74	3.834	-1.12	
chlorobenzène	3.577	0.34	3.414	-0.19	1.675	-5.86	3.263	-0.68	3.667	0.63	3.729	0.84	3.325	-0.48	3.195	-0.90	3.550	0.25	3.530	0.19	3.970	1.62	3.950	1.56	2.963	-1.66	3.110	-1.18	
chlorure de vinyle	2.550	-0.29	1.678	-1.21	1.725	-1.16	4.127	1.37	2.787	-0.04	NR	NR	3.335	0.54	2.433	-0.41	3.500	0.71	3.537	0.75	2.700	-0.13	3.158	0.35	2.252	-0.61	NR	NR	
dichlorométhane	3.764	0.11	3.752	0.09	2.260	-1.73	5.137	1.79	3.347	-0.40	2.498	-1.44	3.710	0.04	4.208	0.65	3.800	0.15	3.783	0.13	3.600	-0.09	4.433	0.93	3.432	-0.30	3.236	-0.54	
DIPE	2.241	-0.09	2.440	0.27	NR	NR	2.938	1.16	NR	NR	NR	NR	1.830	-0.82	NR	NR	2.000	-0.52	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
ETBE	3.257	-0.27	3.440	0.10	NR	NR	3.934	1.11	NR	NR	NR	NR	3.530	0.29	NR	NR	2.750	-1.30	3.423	0.07	3.100	-0.59	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
éthylbenzène	4.579	-0.17	4.765	0.21	2.060	-5.43	4.041	-1.30	5.240	1.21	4.957	0.62	4.655	-0.01	4.369	-0.61	4.400	-0.55	4.795	0.28	5.170	1.06	5.267	1.26	4.214	-0.94	3.974	-1.44	
m-p-xylène	3.566	-0.49	3.954	0.24	1.315	-4.78	4.868	1.99	4.264	0.84	4.036	0.40	3.430	-0.75	3.410	-0.79	3.200	-1.19	3.907	0.16	4.130	0.58	4.250	0.81	3.500	-0.62	3.024	-1.53	
MTBE	4.175	-0.03	4.451	0.47	NR	NR	5.074	1.62	NR	NR	3.908	-0.52	4.490	0.55	NR	NR	3.650	-0.99	4.240	0.09	NR	NR	NR	NR	3.682	-0.94	NR	NR	
naphthalène	5.321	0.82	5.049	0.57	2.795	-1.51	3.802	-0.58	3.257	-1.08	4.572	1.13	5.055	0.58	NR	NR	4.750	0.30	5.139	0.65	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
o-xylène	3.204	-0.30	3.386	0.29	1.220	-6.69	3.005	-0.94	3.715	1.35	3.671	1.21	3.170	-0.41	3.051	-0.79	3.100	-0.63	3.430	0.43	3.570	0.88	3.492	0.63	3.034	-0.85	2.640	-2.11	
tétrachloroéthylène	2.844	0.03	2.737	-0.15	1.310	-2.63	3.564	1.28	3.533	1.23	2.661	-0.29	2.755	-0.12	2.864	0.07	2.300	-0.91	2.969	0.25	2.060	-1.33	3.317	0.85	2.352	-0.82	2.508	-0.55	
tétrachlorométhane	4.588	-0.22	4.072	-0.63	2.390	-1.96	6.148	1.01	5.902	0.82	6.356	1.17	4.925	0.04	5.599	0.58	3.950	-0.73	4.925	0.04	4.360	-0.40	NR	NR	4.003	-0.68	3.982	-0.70	
toluène	4.757	-0.14	4.695	-0.29	2.345	-5.72	4.219	-1.39	5.214	0.91	5.152	0.77	4.925	0.24	4.551	-0.62	4.650	-0.39	4.963	0.33	5.150	0.76	5.425	1.40	4.460	-0.83	4.266	-1.28	
tribromométhane	2.970	0.28	3.539	0.96	1.365	-1.63	3.972	1.48	1.999	-0.88	3.023	0.35	2.865	0.16	2.150	-0.70	2.250	-0.58	3.033	0.36	3.960	1.47	NR	NR	2.755	0.03	2.458	-0.33	
trichloroéthylène	5.602	0.29	5.285	0.05	2.560	-2.06	5.950	0.56	6.506	0.99	4.334	-0.69	5.765	0.42	5.882	0.51	2.750	-1.91	5.639	0.32	4.550	-0.52	6.425	0.93	4.490	-0.57	4.446	-0.60	
trichlorométhane	1.816	-0.25	1.810	-0.26	1.009	-2.74	2.515	1.91	1.958	0.19	1.946	0.16	1.890	-0.02	2.025	0.40	1.600	-0.91	1.868	-0.08	1.650	-0.76	2.383	1.51	1.689	-0.64	1.714	-0.56	

Tableau 8 : Échantillon de solution méthanolique C, moyennes des 2 réplicats et z-scores des laboratoires. Les cases jaunes correspondent à  $2 \leq |z\text{-score}| \leq 3$ , les cases rouges correspondent à  $|z\text{-score}| > 3$ .

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1,1,1 trichloroéthane	-0.62	-4.55	1.08	1.82	-0.47	0.35	0.15	-1.57	0.63	-0.86			-0.95	-7.96
1,2,4 triméthylbenzène	0.06	-7.19	-0.07	2.93	1.39	-0.50	-1.76	-0.15	0.39	2.42			NR	NR
1,2 dichlorobenzène	-0.01	-9.11	0.93	-0.67	0.85	-1.39	-2.11	0.00	-0.21	0.75			NR	-0.44
1,2 dichloroéthane	-0.07	-4.52	1.62	-2.54	0.39	-0.05	-1.97	-0.07	0.59	1.12			0.01	-1.14
1,2 dichloroéthylène cis	-0.24	-5.14	1.76	-0.27	0.49	0.17	-0.02	-1.38	0.22	INC			-1.02	-0.57
1,2 dichloroéthylène trans	-0.33	-4.27	1.63	-0.55	0.54	0.14	-0.03	-1.27	0.24	-0.91			-0.94	-1.01
1,3,5 triméthylbenzène	0.19	-9.47	-1.08	3.21	0.22	0.11	0.11	-1.94	0.02	0.79			NR	NR
1,3 dichlorobenzène	-0.02	-9.13	0.82	0.86	1.02	-0.96	-1.48	-0.27	0.29	2.45			NR	NR
1,4 dichlorobenzène	0.00	-8.87	0.44	0.71	1.55	-0.37	-2.33	0.01	0.06	0.71			NR	-3.15
benzène	-0.66	-6.57	0.66	-0.43	0.41	0.14	-0.86	-0.19	-0.33	0.52			-0.50	-0.95
chlorobenzène	-0.08	-7.63	-0.42	1.49	0.34	-0.34	-1.06	0.20	0.28	0.69			-1.42	-0.90
chlorure de vinyle	-2.42	-2.77	1.46	-0.10	NR	0.95	-1.03	1.17	1.15	-0.27			-1.25	NR
dichlorométhane	0.08	-3.57	1.78	-0.93	-2.06	0.06	1.27	0.12	0.23	-0.19			-0.52	-0.62
DIPE	0.24	NR	1.25	NR	NR	-1.29	NR	-0.65	NR	NR			NR	NR
ETBE	0.06	NR	0.86	NR	NR	0.28	NR	-1.60	0.10	-0.93			NR	NR
éthylbenzène	0.09	-8.45	-0.99	2.15	0.29	-0.01	-0.79	-0.44	0.46	1.64			-0.61	-1.11
m+p-xylène	0.18	-10.14	1.38	1.95	0.25	-0.85	-1.32	-1.33	0.29	0.50			-0.62	-1.27
MTBE	0.25	NR	1.11	NR	-0.35	0.49	NR	-0.78	0.13	NR			-1.00	NR
naphtalène	0.51	-3.01	-0.89	-2.63	0.14	0.83	NR	0.40	1.25	NR			NR	NR
o-xylène	0.12	-11.06	-0.63	2.46	0.50	-0.31	-0.97	-0.44	0.60	1.31			-0.62	-1.22
tétrachloroéthylène	-0.17	-5.94	1.30	3.30	-0.29	-0.18	0.13	-1.01	0.42	-3.00			-1.21	-0.75
tétrachlorométhane	-0.86	-4.61	1.25	2.04	1.10	0.07	1.19	-1.44	0.08	-1.06			-1.06	-1.19
toluène	-0.17	-7.49	-0.92	1.41	0.32	0.17	-0.72	-0.27	0.55	0.68			-0.58	-0.84
tribromométhane	0.87	-4.01	1.87	-2.37	0.43	0.29	-1.73	-1.12	0.59	2.20			0.06	-0.71
trichloroéthylène	0.05	-4.90	0.73	2.18	-0.92	0.64	1.06	-4.37	0.73	-1.06			-1.00	-0.87
trichlorométhane	-0.18	-5.30	1.58	0.39	0.13	-0.02	0.69	-1.29	-0.16	-1.66			-0.99	-0.50

Tableau 9 : Échantillon de solution méthanolique C, ζ-scores des laboratoires participants (pour ceux ayant rendu une incertitude). Les cases jaunes correspondent à  $2 \leq |\zeta\text{-score}| \leq 3$ , les cases rouges correspondent à  $|\zeta\text{-score}| > 3$ .

Cet échantillon permet d'évaluer la compétence des laboratoires pour analyser une solution commerciale de composés organiques volatils, en dehors de toute difficulté liée à la matrice. C'est l'équivalent d'une solution étalon que manipulent en routine les laboratoires.

Les conclusions générales suivantes peuvent être apportées :

- il y a peu de résultats aberrants (selon le test de Cochran) ;
- les coefficients de répétabilité ( $CV_r$ ) sont très faibles (< 5 %), mettant en évidence une bonne répétabilité des mesures pour chaque participant ;
- les coefficients de reproductibilité ( $CV_R$ ) sont globalement assez faibles :
  - le  $CV_R$  peut être qualifié de « faible » pour 60 % des molécules analysées puisqu'il est inférieur à 20 %,
  - le  $CV_R$  peut être considéré « correct », pour 35 % des molécules analysées, puisqu'il vérifie  $20 \% \leq CV_R \leq 30 \%$ ,
  - on note néanmoins des valeurs élevées de  $CV_R$  pour 2 molécules : le tribromométhane ( $CV_R = 29 \%$ ), pour lequel un fractionnement dans le détecteur (spectromètre de masse) pourrait entraîner une perte du signal et le chlorure de vinyle ( $CV_R = 31 \%$ ), en raison de très grande volatilité qui rend son analyse plus délicate à maîtriser.
- généralement, la concentration cible est retrouvée par l'ensemble des participants :
  - les écarts entre la valeur moyenne et la valeur cible sont inférieurs à 10 % pour 88 % des molécules,
  - on peut toutefois noter que la valeur moyenne est généralement plus faible que la valeur cible,
  - un écart significatif par rapport à la valeur cible est observé pour 3 substances : le chlorure de vinyle (29 %) et le 1,2-dichloroéthylène trans (16%) qui font partie des molécules les plus volatiles du mélange, et, dans une moindre mesure, le naphthalène (11 %) qui est la molécule la moins volatile du mélange ;
- 61 % des molécules présentent un ratio  $\sigma/S_r$  (annexe 1) inférieur à 4, ce qui montre que l'analyse est maîtrisée par les laboratoires. On peut toutefois noter que deux molécules ont des  $\sigma/S_r$  particulièrement élevés, MTBE ( $\sigma/S_r = 8,9$ ) et tétrachlorométhane ( $\sigma/S_r = 6,3$ ), mettant en évidence une amélioration possible pour ces 2 composés ;
- les z-scores sont globalement bons pour tous les laboratoires, sauf pour un laboratoire (code 3) qui sous-estime systématiquement les concentrations. En dehors du laboratoire 3, seulement quelques signaux d'alerte ou d'avertissement sont présents. Ces bons z-scores sont à mettre en regard des valeurs relativement faibles de  $CV_R$ , mettant en évidence la bonne maîtrise de la profession pour l'analyse de la solution étalon ;
- de façon générale, les  $\zeta$ -scores obtenus par les laboratoires sont bons, cela permet d'apprécier la qualité du bilan d'incertitudes des laboratoires à recouvrir la valeur vraie (annexe 1) ;

Ces résultats mettent en évidence la bonne aptitude des laboratoires à analyser une solution étalon des 26 composés volatils, dans une gamme de concentration assez faible, identique à celle utilisée pour les échantillons de sol (voir 6.2). Les laboratoires ont une bonne maîtrise de leur outil d'analyse, en dehors de difficultés liées à la présence d'une matrice. Il est important de garder en mémoire que cet échantillon est une solution commerciale, similaire à celles couramment utilisées par les laboratoires pour les étalonnages et les contrôles qualités. Le chlorure de vinyle et le tribromométhane présentent cependant des dispersions plus importantes ( $CV_R$  de l'ordre de 30 %).

## **6.2. RÉSULTATS POUR L'ANALYSE DES ÉCHANTILLONS DE SOL (ÉCHANTILLONS A ET B)**

Les valeurs de fidélité pour chaque paramètre de l'échantillon de sol A sont présentées dans le tableau 10. Les résultats de chaque laboratoire (moyenne des 6 mesures) et leur positionnement par rapport à la valeur moyenne (z-score) sont présentés dans le tableau 11. La pertinence de l'estimation de l'incertitude de mesure associée au résultat ( $\zeta$ -score) de chaque laboratoire est indiquée dans le tableau 12. Les z-scores de l'ensemble des participants, pour l'intégralité des molécules sont représentés sur la figure 6.

Les valeurs de fidélité pour chaque paramètre de l'échantillon de sol B sont présentées dans le tableau 13. Les résultats de chaque laboratoire (moyenne des 6 mesures) et leur positionnement par rapport à la valeur moyenne (z-score) sont présentés dans le tableau 14. La pertinence de l'estimation de l'incertitude de mesure associée au résultat ( $\zeta$ -score) de chaque laboratoire est indiquée dans le tableau 15. Les z-scores de l'ensemble des participants, pour l'intégralité des molécules sont représentés sur la figure 7.

	n	CVr %	S <sub>k</sub> / S <sub>t</sub>		Test Cochran		Test Grubbs Nombre de résultats aberrants (laboratoire)	retrait par avis d'expert	X mg/kg MS	σ mg/kg MS	CVR %	u <sub>x</sub> mg/kg MS	R mg/kg MS	R (%)	σ/Sr	X <sub>dopage</sub> mg/kg MS	u <sub>dopage</sub> mg/kg MS	la valeur cible est elle retrouvée?	écart X <sub>dopage</sub> / X (%)
			nb de résultats aberrants ou suspects	laboratoire															
1,1,1 trichloroéthane	13	6	3.9	/	7	1	11/14/13	1.18	0.27	23	0.10	0.75	64	2.5	1.52	0.06	non	22	
1,2,4 triméthylbenzène	11	5	5.0	/	/	0	11	0.90	0.31	35	0.12	0.88	97	5.1	1.22	0.05	non	26	
1,2 dichlorobenzène	13	5	6.1	/	/	0	11/14	2.52	0.91	36	0.34	2.55	101	5.1	3.04	0.12	oui	17	
1,2 dichloroéthane	13	7	8.9	/	5/7	2	11/14/13	1.27	0.36	28	0.14	1.00	79	3.4	1.52	0.06	oui	16	
1,2 dichloroéthylène cis	13	5	26.5	/	5/11	2	11/14/13	2.03	0.63	31	0.25	1.77	87	5.5	2.43	0.10	oui	16	
1,2 dichloroéthylène trans	13	7	2.8	/	7/11	2	11/14/13	1.18	0.29	25	0.11	0.81	69	2.7	1.52	0.06	non	23	
1,3,5 triméthylbenzène	11	6	6.0	/	/	0	11	1.32	0.47	36	0.19	1.32	100	5.8	1.82	0.07	non	27	
1,3 dichlorobenzène	12	5	6.1	/	/	0	11	2.66	0.97	36	0.36	2.71	102	5.3	3.35	0.13	oui	21	
1,4 dichlorobenzène	13	6	4.9	/	7/12	2	11/14	1.54	0.55	36	0.21	1.54	100	4.3	1.82	0.07	oui	16	
benzène	13	5	5.4	/	/	0	11/14/13	2.98	0.84	28	0.32	2.34	78	4.7	3.65	0.15	oui	18	
chlorobenzène	13	5	5.7	/	/	0	11/14/13	2.67	0.86	32	0.32	2.40	90	5.1	3.35	0.13	oui	20	
chlorure de vinyle	11	7	3.5	/	/	0	11/13	1.01	0.39	39	0.15	1.09	108	3.4	2.13	0.08	non	53	
dichlorométhane	13	6	12.5	/	5/7/4	3	11/14/13	1.10	0.26	23	0.10	0.72	65	2.7	1.22	0.05	oui	10	
DIPE	5	6	4.1	/	/	0		2.57	0.79	31	0.44	2.22	86	4.6	3.04	0.12	oui	15	
ETBE	7	4	5.0	/	11	1	11	2.12	0.74	35	0.38	2.07	98	6.8	2.43	0.10	oui	13	
éthylbenzène	13	6	3.3	/	7/12/6/4	4	11/14/13	1.25	0.42	33	0.16	1.17	93	3.1	1.52	0.06	oui	18	
m-p-xylène	13	5	4.9	/	7/4	2	11/14/13	2.80	0.95	34	0.36	2.65	95	4.7	3.35	0.13	oui	17	
MTBE	7	3	4.8	/	/	0	13	2.79	1.02	37	0.48	2.85	102	5.4	3.04	0.12	oui	8	
naphthalène	9	5	3.5	/	7	1		1.93	0.60	31	0.22	1.69	87	4.3	2.74	0.11	non	30	
o-xylène	13	5	3.9	/	7/6/12/4	4	11/14/13	1.02	0.31	31	0.12	0.88	87	3.3	1.22	0.05	oui	17	
tétrachloroéthylène	13	6	2.7	/	7	1	11/14/13	1.00	0.26	26	0.10	0.73	73	2.8	1.22	0.05	oui	18	
tétrachlorométhane	12	7	3.1	/	5	1	11/14/13	2.87	0.82	28	0.32	2.29	80	2.8	3.65	0.13	non	21	
toluène	13	4	4.4	/	12/3	2	11/14/13	2.01	0.64	32	0.24	1.80	90	4.0	2.43	0.10	oui	17	
tribromométhane	12	7	5.1	/	2/11/4/7/3/5/6	7	11/14/13	1.99	0.93	47	0.37	2.62	132	4.9	2.74	0.11	oui	27	
trichloroéthylène	13	6	25.1	/	5	1	11/14/13	1.19	0.42	35	0.16	1.17	98	3.9	1.52	0.06	oui	22	
trichlorométhane	13	6	5.6	/	5	1	11/14/13	1.88	0.60	32	0.24	1.69	90	4.3	2.13	0.08	oui	12	

Tableau 10 : Performances générales des laboratoires pour l'échantillon de sol A. Les laboratoires retirés pour le traitement statistique en raison d'erreur de calcul (13) ou non respect de la norme NF EN ISO 22155 (11 et 14) sont indiqués dans la colonne « retrait par avis d'expert ». Dans la colonne CV<sub>R</sub>, les cases en rouges sont celles pour lesquelles CV<sub>R</sub> ≥ 45 %, les cases en jaunes sont celles pour lesquelles 35% ≤ CV<sub>R</sub> ≤ 45%. Dans la colonne « écart x<sub>dopage</sub> / X (%) », les cases en rouges sont celles pour lesquelles l'écart entre la cible et la valeur moyenne est supérieur à 20 %.

	1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		14		
	m	z	m	z	m	z	m	z	m	z	m	z	m	z	m	z	m	z	m	z	m	z	m	z	m	z	
1,1,1 trichloroéthane	1.04	-0.51	1.38	0.68	0.81	-1.29	1.16	-0.09	1.36	0.62	1.30	0.41	1.25	0.21	0.92	-0.92	0.92	-0.92	1.30	0.40	1.66	1.65	2.02	2.90	0.51	-2.33	
1,2,4 triméthylbenzène	0.95	0.13	1.21	0.90	0.65	-0.75	0.59	-0.94	1.06	0.47	1.45	1.63	0.93	0.07	0.59	-0.95	0.66	-0.74	1.04	0.40	1.44	1.60	NR	NR	NR	NR	
1,2 dichlorobenzène	2.40	-0.12	3.35	0.86	1.56	-0.98	2.46	-0.06	2.73	0.22	4.91	2.46	1.87	-0.67	1.65	-0.90	1.60	-0.95	2.79	0.28	5.04	2.59	3.41	0.92	2.04	-0.49	
1,2 dichloroéthane	1.19	-0.21	1.49	0.57	0.92	-0.91	1.11	-0.43	23.97	58.99	1.97	1.82	1.29	0.04	0.82	-1.17	1.06	-0.56	1.39	0.31	1.83	1.46	1.64	0.97	0.96	-0.80	
1,2 dichloroéthylène cis	1.72	-0.45	2.49	0.67	1.22	-1.19	2.55	0.76	42.65	59.59	2.40	0.54	1.77	-0.38	1.56	-0.69	1.45	-0.85	2.23	0.29	2.85	1.19	2.92	1.31	1.59	-0.65	
1,2 dichloroéthylène trans	0.99	-0.61	1.50	1.05	0.84	-1.10	1.11	-0.20	1.06	-0.36	1.44	0.86	1.21	0.11	0.93	-0.81	0.96	-0.69	1.29	0.35	1.55	1.20	1.85	2.18	0.96	-0.70	
1,3,5 triméthylbenzène	0.38	0.11	1.82	0.98	0.90	-0.83	0.78	-1.07	1.46	0.26	2.08	2.08	1.27	-0.11	0.90	-0.85	1.10	-0.45	1.61	0.56	2.24	1.81	NR	NR	NR	NR	
1,3 dichlorobenzène	2.53	-0.12	3.65	0.95	1.72	-0.91	2.69	0.03	2.65	-0.01	5.04	2.30	2.01	-0.63	1.79	-0.84	1.56	-1.06	3.00	0.33	5.16	2.42	3.55	0.86	NR	NR	
1,4 dichlorobenzène	1.47	-0.12	1.96	0.73	1.01	-0.90	1.07	-0.79	1.87	0.57	2.51	1.66	1.51	-0.04	0.92	-1.05	1.04	-0.85	1.67	0.23	2.91	2.33	2.02	0.81	0.99	-0.92	
benzène	2.59	-0.44	3.73	0.83	1.93	-1.18	3.40	0.46	2.78	-0.23	4.01	1.15	2.59	-0.44	2.22	-0.85	2.29	-0.78	3.29	0.34	5.43	2.74	4.01	1.14	2.26	-0.81	
chlorobenzène	2.51	-0.18	3.58	1.00	1.85	-0.90	2.56	-0.12	2.96	0.31	3.48	0.88	2.32	-0.39	1.94	-0.80	1.43	-1.36	3.08	0.44	5.25	2.82	3.69	1.12	2.15	-0.58	
chlorure de vinyle	0.62	-0.93	1.18	0.42	0.63	-0.92	1.00	-0.02	0.70	-0.74	NR	NR	1.05	0.11	0.75	-0.61	1.37	0.86	1.21	0.49	1.76	1.81	1.58	1.37	NR	NR	
dichlorométhane	0.91	-0.70	1.22	0.43	0.91	-0.69	1.14	0.14	20.32	69.76	1.63	1.90	1.13	0.09	0.84	-0.94	0.90	-0.72	1.04	-0.21	1.77	2.41	1.44	1.21	0.45	-2.37	
DIPE	2.42	-0.17	3.37	0.88	NR	NR	3.22	0.71	NR	NR	NR	NR	2.07	-0.56	NR	NR	1.79	-0.86	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
ETBE	2.01	-0.13	2.70	0.71	NR	NR	2.79	0.81	NR	NR	NR	NR	1.87	-0.30	NR	NR	1.02	-1.33	2.32	0.24	2.75	0.76	NR	NR	NR	NR	NR
éthylbenzène	1.08	-0.40	1.64	0.85	0.83	-0.95	1.15	-0.24	1.20	-0.12	2.05	1.77	1.30	0.10	0.87	-0.86	0.78	-1.07	1.37	0.27	1.80	1.22	1.70	1.01	0.92	-0.76	
m+p-xylène	2.42	-0.37	3.73	0.93	1.84	-0.94	2.48	-0.32	3.23	0.43	3.57	0.76	2.64	-0.16	1.91	-0.87	1.67	-1.11	3.05	0.25	4.42	1.61	4.26	1.45	1.82	-0.96	
MTBE	2.20	-0.52	3.46	0.60	NR	NR	3.11	0.28	NR	NR	4.13	1.19	2.40	-0.34	NR	NR	1.38	-1.25	2.84	0.04	NR	NR	NR	NR	NR	NR	
naphthalène	2.29	0.57	2.64	1.11	1.19	-1.16	1.86	-0.11	1.46	-0.73	2.10	0.27	1.83	-0.15	NR	NR	1.61	-0.50	2.38	0.70	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
o-xylène	0.94	-0.23	1.27	0.76	0.69	-0.96	0.85	-0.48	1.20	0.56	1.70	2.03	1.03	0.05	0.69	-0.97	0.65	-1.10	1.10	0.24	1.60	1.74	1.26	0.73	0.76	-0.77	
tétrachloroéthylène	0.83	-0.61	1.24	0.87	0.70	-1.07	1.03	0.09	0.99	-0.05	1.26	0.92	1.02	0.05	0.77	-0.84	0.72	-1.03	1.10	0.35	1.08	0.27	1.37	1.34	0.79	-0.76	
tétrachlorométhane	2.57	-0.34	3.49	0.70	1.90	-1.11	4.05	1.34	2.51	-0.41	3.72	0.96	2.40	-0.54	2.59	-0.33	2.17	-0.80	3.34	0.53	4.28	1.60	NR	NR	2.03	-0.96	
toluène	1.83	-0.27	2.52	0.74	1.32	-1.00	2.02	0.01	1.96	-0.07	3.12	1.62	1.68	-0.49	1.44	-0.83	1.37	-0.94	2.23	0.31	3.35	1.96	2.79	1.14	1.51	-0.73	
tribromométhane	2.08	0.09	3.36	1.37	1.42	-0.57	3.01	1.02	1.64	-0.35	0.91	-1.08	2.34	0.35	1.35	-0.63	1.19	-0.80	2.60	0.60	4.15	2.15	NR	NR	1.82	-0.17	
trichloroéthylène	1.06	-0.29	1.60	0.92	0.81	-0.85	1.08	-0.24	33.16	71.38	1.36	0.37	1.28	0.19	0.97	-0.49	0.57	-1.40	1.40	0.46	1.70	1.13	1.79	1.33	0.85	-0.76	
trichlorométhane	1.57	-0.48	2.17	0.45	1.19	-1.07	2.46	0.89	37.95	55.69	2.35	0.73	1.42	-0.70	1.54	-0.53	1.40	-0.75	1.94	0.09	2.57	1.07	2.75	1.35	1.33	-0.85	

Tableau 11 : Échantillon de sol A : moyennes et z-scores des laboratoires. Les cases jaunes correspondent à  $2 \leq |z\text{-score}| \leq 3$ , les cases rouges correspondent à  $|z\text{-score}| > 3$

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14
1,1,1 trichloroéthane		0.67	-1.93	-0.11	0.55	0.42	0.33	-1.55	-1.88	0.68	3.08		-4.64
1,2,4 triméthylbenzène		1.02	-1.41	-1.97	1.26	1.74	0.14	-2.10	-1.73	0.78	3.38		NR
1,2 dichlorobenzène		1.01	-2.06	-0.11	0.51	2.30	-1.57	-2.07	-2.35	0.67	3.41		-1.20
1,2 dichloroéthane		0.55	-1.51	-0.69	10.00	1.67	0.08	-2.41	-0.94	0.59	3.13		-1.80
1,2 dichloroéthylène cis		0.74	-2.31	1.01	4.76	0.68	-0.77	-1.37	-1.88	0.61	2.03		-1.28
1,2 dichloroéthylène trans		0.91	-1.70	-0.28	-0.53	0.86	0.18	-1.41	-1.29	0.55	1.04		-1.21
1,3,5 triméthylbenzène		1.10	-1.63	-2.34	0.56	2.06	-0.23	-1.87	-0.86	1.05	2.80		NR
1,3 dichlorobenzène		1.10	-1.87	0.05	-0.02	2.22	-1.47	-1.93	-2.66	0.81	3.70		NR
1,4 dichlorobenzène		0.88	-1.84	-1.65	1.20	1.80	-0.09	-2.47	-2.04	0.58	3.84		-1.89
benzène		0.92	-2.13	0.61	-0.29	1.19	-0.87	-1.66	-1.54	0.73	3.62		-1.70
chlorobenzène		1.05	-1.68	-0.20	0.65	1.05	-0.82	-1.68	-3.49	1.02	2.58		-1.26
chlorure de vinyle		0.62	-1.99	-0.03	-1.34	NR	0.23	-1.37	1.52	0.49	2.92		NR
dichlorométhane		0.37	-0.91	0.17	7.24	1.54	0.14	-1.60	-0.74	-0.38	3.82	INC	-4.82
DIPE		0.91	NR	0.90	NR	NR	-0.99	NR	-1.45	NR	NR		NR
ETBE		0.82	NR	1.09	NR	NR	-0.56	NR	-2.78	0.41	1.49		NR
éthylbenzène		0.95	-1.84	-0.43	-0.25	1.81	0.20	-1.88	-2.69	0.67	3.01		-1.62
m+p-xylène		1.26	-1.87	-0.57	0.84	0.97	-0.33	-1.93	-2.69	0.60	2.28		-1.90
MTBE		0.74	NR	0.44	NR	1.40	-0.68	NR	-2.61	0.08	NR		NR
naphtalène		1.12	-2.29	-0.18	-1.77	0.37	-0.31	NR	-1.00	1.00	NR		NR
o-xylène		0.82	-1.78	-0.85	1.31	1.90	0.09	-2.07	-2.51	0.56	4.09		-1.34
tétrachloroéthylène		1.01	-1.74	0.13	-0.10	0.94	0.09	-1.55	-1.60	0.66	0.57		-1.37
tétrachlorométhane		0.80	-1.95	1.51	-0.69	1.05	-1.07	-0.57	-1.73	0.98	3.85		-1.91
toluène		1.14	-1.93	0.01	-0.15	1.66	-1.05	-1.77	-2.26	0.75	3.47		-1.50
tribromométhane		1.50	-1.23	1.59	-0.94	-2.64	0.75	-1.51	-1.98	1.45	3.48		-0.41
trichloroéthylène		1.04	-1.65	-0.44	5.62	0.53	0.37	-1.00	-3.47	0.99	2.14		-1.53
trichlorométhane		0.50	-2.06	1.18	7.45	0.90	-1.53	-1.03	-1.64	0.20	2.44		-1.54

Tableau 12 : Échantillon de sol A,  $\zeta$ -scores des laboratoires participants (pour ceux ayant rendu une incertitude). Les cases jaunes correspondent à  $2 \leq |\zeta\text{-score}| \leq 3$ , les cases rouges correspondent à  $|\zeta\text{-score}| > 3$ .

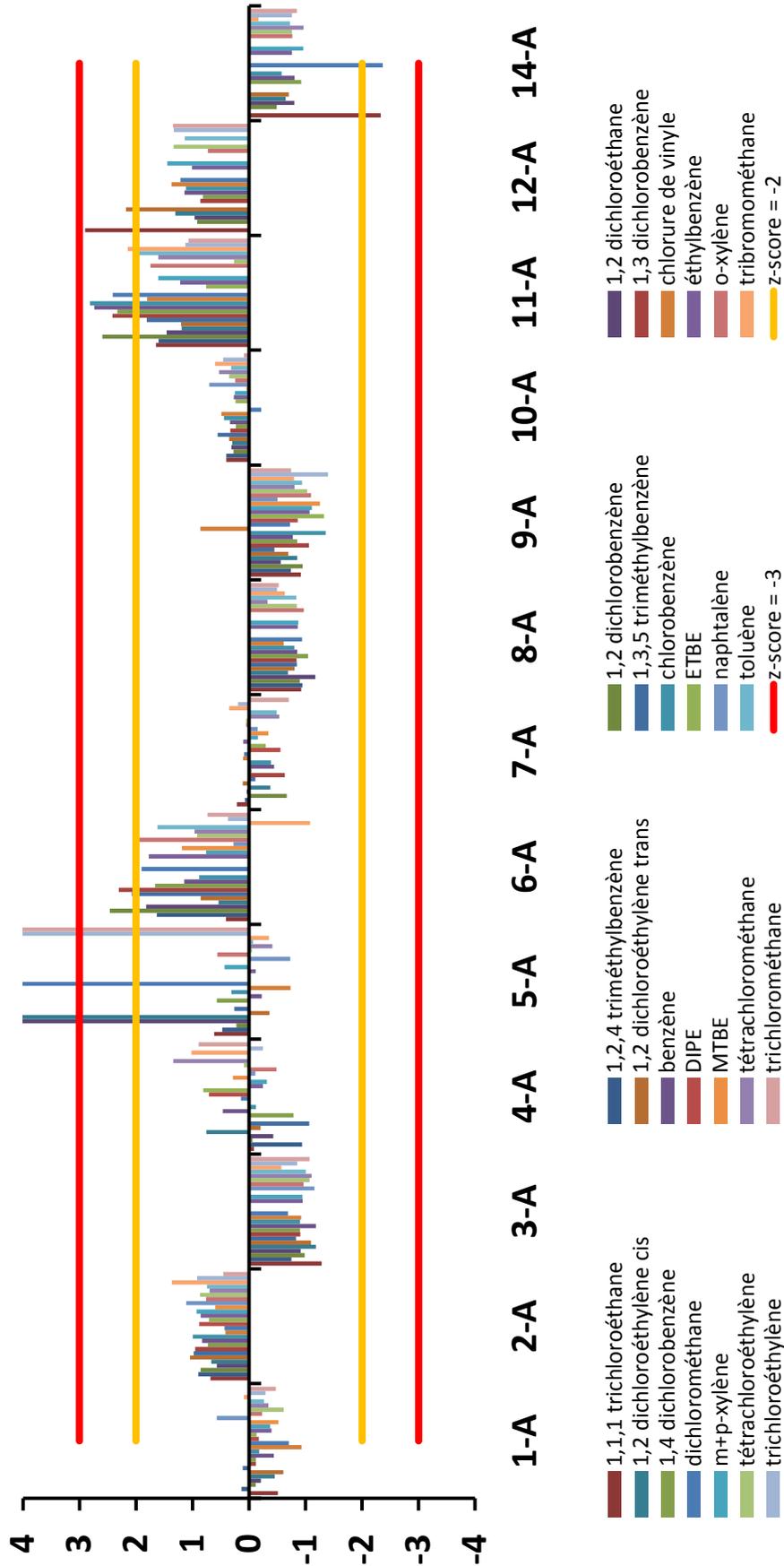


Figure 6 : Échantillon A : z-scores de l'ensemble des participants pour toutes les molécules.

	n	CvR %	Test Cochran		Test Grubbs Nombre de résultats aberrants (laboratoire)	retrait par avis d'expert	X mg/kg MS	σ mg/kg MS	CVR %	u <sub>x</sub> mg/kg MS	R mg/kg MS	σ/s <sub>r</sub>	x <sub>sdépage</sub> mg/kg MS	u <sub>dépage</sub> mg/kg MS	la valeur cible est elle retrouvée?	écart x <sub>sdépage</sub> / X (%)
			Nb de résultats aberrants ou suspects	laboratoire												
1,1,1 trichloroéthane	13	4	1	11		11/14/13	1.70	0.52	31	0.20	1.46	6.66	2.11	0.08	oui	19
1,2,4 triméthylbenzène	11	3	0	/		11	1.79	0.89	50	0.35	2.49	12.53	2.41	0.10	oui	26
1,2 dichlorobenzène	13	5	2	7/9		11/14	1.54	0.43	28	0.16	1.20	4.60	1.81	0.07	oui	15
1,2 dichloroéthane	13	4	2	5/11	1(5)	11/14/13	2.66	0.92	34	0.36	2.56	6.52	3.32	0.13	oui	20
1,2 dichloroéthylène cis	13	3	4	5/11/7/4	1(5)	11/14/13	1.51	0.55	37	0.20	1.55	7.07	1.81	0.07	oui	17
1,2 dichloroéthylène trans	13	5	4	11/6/7/4		11/14/13	2.35	0.67	29	0.25	1.88	4.11	3.01	0.12	non	22
1,3,5 triméthylbenzène	11	4	2	7/6		11	2.21	1.03	47	0.41	2.88	7.03	3.01	0.12	oui	27
1,3 dichlorobenzène	12	4	1	7		11	1.22	0.45	37	0.17	1.27	6.14	1.51	0.06	oui	19
1,4 dichlorobenzène	13	5	0	/		11/14	2.44	1.17	48	0.44	3.28	9.12	3.01	0.12	oui	19
benzène	13	3	3	6/7/4		11/14/13	0.94	0.41	43	0.15	1.14	6.64	1.21	0.05	oui	22
chlorobenzène	13	4	0	/		11/14/13	1.30	0.45	35	0.17	1.27	6.26	1.51	0.06	oui	14
chlorure de vinyle	11	4	2	11/7		11/13	1.51	0.55	36	0.22	1.53	4.01	3.01	0.12	non	50
dichlorométhane	13	4	5	5/11/6/7/4	1(5)	11/14/13	2.78	0.89	32	0.35	2.49	5.62	3.32	0.13	oui	16
DIPE	5	3	1	4		11/14/13	1.81	0.90	50	0.50	2.52	17.29	2.11	0.08	oui	14
ETBE	7	4	5	11/7/4/2/1		11	1.05	0.44	42	0.22	1.23	9.41	1.21	0.05	oui	13
éthylbenzène	13	3	4	11/7/6/12		11/14/13	2.06	0.88	43	0.33	2.45	9.19	2.71	0.11	oui	24
m-p-xylène	13	4	3	4/6/7		11/14/13	1.50	0.66	44	0.25	1.84	8.06	1.81	0.07	oui	17
MTBE	7	3	3	6/7/2		13	2.24	0.88	39	0.41	2.46	6.75	2.41	0.10	oui	7
naphthalène	9	4	0	/			1.24	0.58	47	0.24	1.62	9.15	1.81	0.07	non	32
o-xylène	13	3	2	7/6		11/14/13	2.11	0.88	42	0.33	2.47	9.11	2.71	0.11	oui	22
tétrachloroéthylène	13	4	3	11/4/7		11/14/13	1.90	0.58	30	0.22	1.61	6.15	2.41	0.10	non	21
tétrachlorométhane	13	4	3	11/7/4		11/14/13	1.27	0.43	34	0.16	1.19	7.29	1.51	0.06	oui	16
toluène	13	4	3	7/6/4		11/14/13	0.96	0.41	42	0.15	1.14	7.25	1.21	0.05	oui	21
tribromométhane	12	6	3	11/7/4		11/14/13	0.96	0.31	33	0.12	0.88	5.02	1.21	0.05	oui	21
trichloroéthylène	13	4	5	5/11/7/4/2	1(5)	11/14/13	1.56	0.61	39	0.24	1.72	6.63	2.11	0.08	non	26
trichlorométhane	13	3	2	5/11	1(5)	11/14/13	2.33	0.68	29	0.27	1.91	6.95	2.71	0.11	oui	14

Tableau 13 : performances générales des laboratoires pour l'échantillon de sol B. Les laboratoires retirés pour le traitement statistique en raison d'erreur de calcul (13) ou non respect de la norme NF EN ISO 22155 (11 et 14) sont indiqués dans la colonne « retrait par avis d'expert ». Dans la colonne CV<sub>R</sub>, les cases en rouges sont celles pour lesquelles CV<sub>R</sub> ≥ 45 %, les cases en jaunes sont celles pour lesquelles 35% ≤ CV<sub>R</sub> ≤ 45 %.

Dans la colonne « écart x<sub>sdépage</sub> / X (%) », les cases en rouges sont celles pour lesquelles l'écart entre la cible et la valeur moyenne est supérieur à 20 %.

	1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		14	
	m	z	m	z	m	z	m	z	m	z	m	z	m	z	m	z	m	z	m	z	m	z	m	z	m	z
1,1,1 trichloroéthane	1.55	-0.29	1.84	0.25	0.55	-2.07	2.27	1.01	1.85	0.27	2.12	0.74	1.64	-0.12	1.30	-0.74	1.13	-1.04	1.77	0.12	2.02	0.56	2.37	1.19	0.44	-2.28
1,2,4 triméthylbenzène	1.80	0.01	2.56	0.80	0.44	-1.42	2.40	0.46	2.00	0.22	3.08	1.35	1.60	-0.21	1.28	-0.54	0.86	-0.98	2.07	0.29	2.84	1.10	NR	NR	NR	NR
1,2 dichlorobenzène	1.47	-0.15	2.05	1.11	0.34	-2.60	1.40	-0.30	1.57	0.06	2.44	1.96	1.42	-0.25	1.08	-0.99	1.40	-0.30	1.66	0.27	2.52	2.14	1.79	0.55	0.98	-1.23
1,2 dichloroéthane	2.39	-0.27	4.00	1.35	0.94	-1.76	2.82	0.16	52.47	50.61	3.63	0.99	2.31	-0.36	1.86	-0.81	2.28	-0.39	2.99	0.33	3.84	1.20	3.05	0.40	1.67	-1.01
1,2 dichloroéthylène cis	1.36	-0.25	2.19	1.16	0.51	-1.69	1.50	-0.01	31.93	51.68	2.05	0.93	1.51	0.00	1.19	-0.54	1.03	-0.81	1.63	0.21	1.76	0.43	1.87	0.61	0.96	-0.93
1,2 dichloroéthylène trans	2.20	-0.21	3.36	1.40	0.99	-1.90	2.83	0.66	2.06	-0.41	2.41	0.08	2.34	-0.02	1.97	-0.53	1.71	-0.89	2.56	0.29	3.04	0.96	3.09	1.03	1.31	-1.45
1,3,5 triméthylbenzène	2.26	0.05	3.21	0.91	0.54	-1.51	2.21	0.01	2.28	0.06	4.36	1.95	2.26	0.05	1.61	-0.54	1.17	-0.94	2.65	0.40	3.65	1.31	NR	NR	NR	NR
1,3 dichlorobenzène	1.20	-0.03	1.75	1.10	0.30	-1.90	1.21	-0.01	1.16	-0.12	1.85	1.30	1.17	-0.09	0.90	-0.66	0.73	-1.00	1.37	0.31	2.00	1.61	1.51	0.60	NR	NR
1,4 dichlorobenzène	2.47	0.02	3.37	0.74	0.52	-1.54	2.48	0.03	3.00	0.45	4.30	1.48	2.11	-0.27	1.70	-0.60	0.99	-1.16	2.80	0.28	4.05	1.28	3.09	0.51	1.07	-1.10
benzène	0.87	-0.18	1.39	1.02	0.33	-1.41	0.97	0.06	0.89	-0.11	1.90	2.21	0.98	0.07	0.75	-0.45	0.45	-1.13	1.05	0.24	1.53	1.36	1.15	0.48	0.56	-0.89
chlorobenzène	1.19	-0.22	1.85	1.15	0.32	-2.02	1.42	0.25	1.31	0.01	1.98	1.42	1.21	-0.19	0.93	-0.76	0.91	-0.80	1.40	0.20	2.21	1.87	1.48	0.37	0.74	-1.15
chlorure de vinyle	1.20	-0.53	2.59	1.83	0.98	-0.89	1.25	-0.44	1.01	-0.86	NR	NR	1.84	0.56	1.06	-0.76	1.78	0.47	1.55	0.06	2.56	1.79	2.09	0.99	NR	NR
dichlorométhane	2.44	-0.35	3.87	1.14	1.58	-1.26	2.77	-0.01	55.01	54.71	4.06	1.34	2.73	-0.06	2.00	-0.81	2.20	-0.60	2.97	0.19	4.18	1.47	3.18	0.42	1.29	-1.56
DIPE	1.66	-0.15	3.06	1.21	NR	NR	2.02	0.20	NR	NR	NR	NR	1.31	-0.49	NR	NR	1.01	-0.78	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
ETBE	0.95	-0.20	1.64	1.19	NR	NR	1.13	0.14	NR	NR	NR	NR	1.03	-0.05	NR	NR	0.44	-1.25	1.14	0.17	1.25	0.39	NR	NR	NR	NR
éthylbenzène	2.08	0.02	3.34	1.36	0.52	-1.64	2.03	-0.04	2.00	-0.07	2.95	0.95	2.07	0.01	1.66	-0.43	0.90	-1.24	2.42	0.39	3.66	1.71	2.47	0.44	1.21	-0.91
m+p-xylène	1.39	-0.16	2.22	1.01	0.54	-1.36	1.90	0.57	1.66	0.23	2.36	1.21	1.41	-0.14	1.11	-0.56	0.61	-1.26	1.62	0.16	2.23	1.03	1.72	0.31	0.82	-0.97
MTBE	1.80	-0.45	3.25	1.04	NR	NR	2.49	0.26	NR	NR	2.99	0.77	1.96	-0.28	NR	NR	0.94	-1.33	2.22	-0.01	NR	NR	NR	NR	NR	NR
naphthalène	1.56	0.52	1.39	0.25	0.30	-1.50	1.67	0.69	0.99	-0.39	1.90	1.06	1.11	-0.20	NR	NR	0.60	-1.02	1.53	0.47	NR	NR	NR	NR	NR	NR
o-xylène	2.07	-0.04	3.38	1.34	0.52	-1.69	2.05	-0.07	2.52	0.44	3.03	0.97	1.97	-0.15	1.65	-0.49	0.98	-1.20	2.45	0.36	3.53	1.51	2.34	0.24	1.11	-1.06
tétrachloroéthylène	1.84	-0.09	2.38	0.78	0.50	-2.26	2.58	1.11	1.78	-0.18	2.19	0.48	1.84	-0.09	1.53	-0.60	1.13	-1.25	2.22	0.52	2.02	0.20	2.34	0.72	1.16	-1.20
tétrachlorométhane	1.04	-0.49	1.47	0.44	0.45	-1.80	1.95	1.50	1.07	-0.45	1.56	0.64	1.33	0.13	1.09	-0.40	0.87	-0.88	1.30	0.08	1.46	0.41	1.69	0.93	0.68	-1.30
toluène	0.87	-0.20	1.37	0.95	0.37	-1.35	1.08	0.27	0.93	-0.08	1.66	1.62	1.00	0.10	0.75	-0.48	0.42	-1.24	1.07	0.26	1.55	1.36	1.12	0.37	0.57	-0.89
tribromométhane	0.97	0.04	1.15	0.57	0.24	-2.13	1.10	0.41	0.90	-0.18	1.58	1.84	1.01	0.15	0.63	-0.96	0.75	-0.60	1.15	0.57	1.52	1.66	NR	NR	0.77	-0.55
trichloroéthylène	1.57	0.01	2.25	1.04	0.38	-1.80	1.64	0.12	44.02	64.25	1.96	0.60	1.52	-0.07	1.39	-0.26	0.69	-1.32	1.91	0.52	2.12	0.84	2.07	0.76	0.92	-0.98
trichlorométhane	2.09	-0.33	3.04	0.97	0.70	-2.21	2.59	0.35	51.55	67.00	3.22	1.21	2.19	-0.19	2.04	-0.39	1.62	-0.97	2.49	0.22	3.02	0.94	2.73	0.54	1.36	-1.32

Tableau 14 : Échantillon B, moyennes et z-scores des laboratoires. Les cases jaunes correspondent à  $2 \leq |z\text{-score}| \leq 3$ , les cases rouges correspondent à  $|z\text{-score}| > 3$ .

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14
1,1,1 trichloroéthane		0.33	-5.10	1.27	0.32	0.88	-0.23	-1.48	-2.52	0.25	1.30		-5.91
1,2,4 triméthylbenzène		1.13	-3.73	0.84	0.59	1.82	-0.49	-1.29	-2.58	0.64	2.59		NR
1,2 dichlorobenzène		1.05	-6.80	-0.47	0.13	1.75	-0.48	-1.98	-0.59	0.60	2.68		-2.98
1,2 dichloroéthane		1.25	-4.24	0.26	10.02	1.20	-0.76	-1.75	-0.72	0.67	2.75		-2.51
1,2 dichloroéthylène cis		1.28	-4.37	-0.01	4.76	1.19	0.00	-1.17	-1.97	0.49	0.91		-2.21
1,2 dichloroéthylène trans		1.26	-4.25	0.85	-0.67	0.11	-0.04	-0.98	-1.89	0.50	0.96		-3.25
1,3,5 triméthylbenzène		1.21	-3.97	0.01	0.15	2.24	0.11	-1.25	-2.29	0.86	2.42		NR
1,3 dichlorobenzène		1.24	-5.07	-0.02	-0.32	1.55	-0.19	-1.48	-2.51	0.78	2.81		NR
1,4 dichlorobenzène		1.05	-4.24	0.06	1.05	1.92	-0.65	-1.47	-3.18	0.73	2.68		-2.80
benzène		1.40	-3.66	0.12	-0.20	2.34	0.16	-1.04	-2.96	0.59	2.59		-2.29
chlorobenzène		1.23	-5.37	0.40	0.03	1.58	-0.41	-1.68	-1.98	0.49	2.10		-2.87
chlorure de vinyle		1.92	-1.80	-0.73	-1.52	NR	1.05	-1.68	0.85	0.07	2.80		NR
dichlorométhane	INC	1.06	-2.54	-0.02	7.27	1.45	-0.11	-1.68	-0.82	0.38	2.89	INC	-3.43
DIPE		1.47	NR	0.34	NR	NR	-0.95	NR	-1.51	NR	NR		NR
ETBE		1.36	NR	0.24	NR	NR	-0.10	NR	-2.68	0.31	0.79		NR
éthylbenzène		1.56	-4.44	-0.07	-0.15	1.32	0.02	-19	-3.38	1.01	4.24		-2.26
m+p-xylène		1.55	-3.54	0.96	0.51	1.60	-0.31	-1.33	-3.41	0.41	1.82		-2.30
MITBE		1.21	NR	0.42	NR	1.03	-0.57	NR	-2.89	-0.03	NR		NR
naphtalène		0.40	-3.78	1.15	-0.94	1.47	-0.46	NR	-2.49	0.85	NR		NR
o-xylène		1.53	-4.58	-0.14	1.10	1.33	-0.35	-1.11	-3.15	0.90	3.77		-2.50
tétrachloroéthylène		1.03	-5.83	1.37	-0.40	0.60	-0.18	-1.16	-2.40	1.03	0.45		-2.66
tétrachlorométhane		0.60	-4.44	1.81	-0.86	0.83	0.27	-0.80	-2.12	0.16	1.09		-3.12
toluène		1.61	-3.45	0.48	-0.19	1.92	0.22	-1.11	-3.36	0.66	2.84		-2.20
tribromométhane		0.62	-5.43	0.61	-0.45	1.83	0.28	-2.07	-1.25	1.28	2.54		-1.27
trichloroéthylène		1.22	-4.67	0.21	5.62	0.86	-0.14	-0.54	-3.36	1.15	1.72		-2.23
trichlorométhane		0.88	-5.34	0.49	7.48	1.27	-0.37	-0.71	-2.11	0.44	2.13		-2.52

Tableau 15 : Échantillon B, ζ-scores des laboratoires participants (pour ceux ayant rendu une incertitude). Les cases jaunes correspondent à  $2 \leq |\zeta\text{-score}| \leq 3$ , les cases rouges correspondent à  $|\zeta\text{-score}| > 3$ .

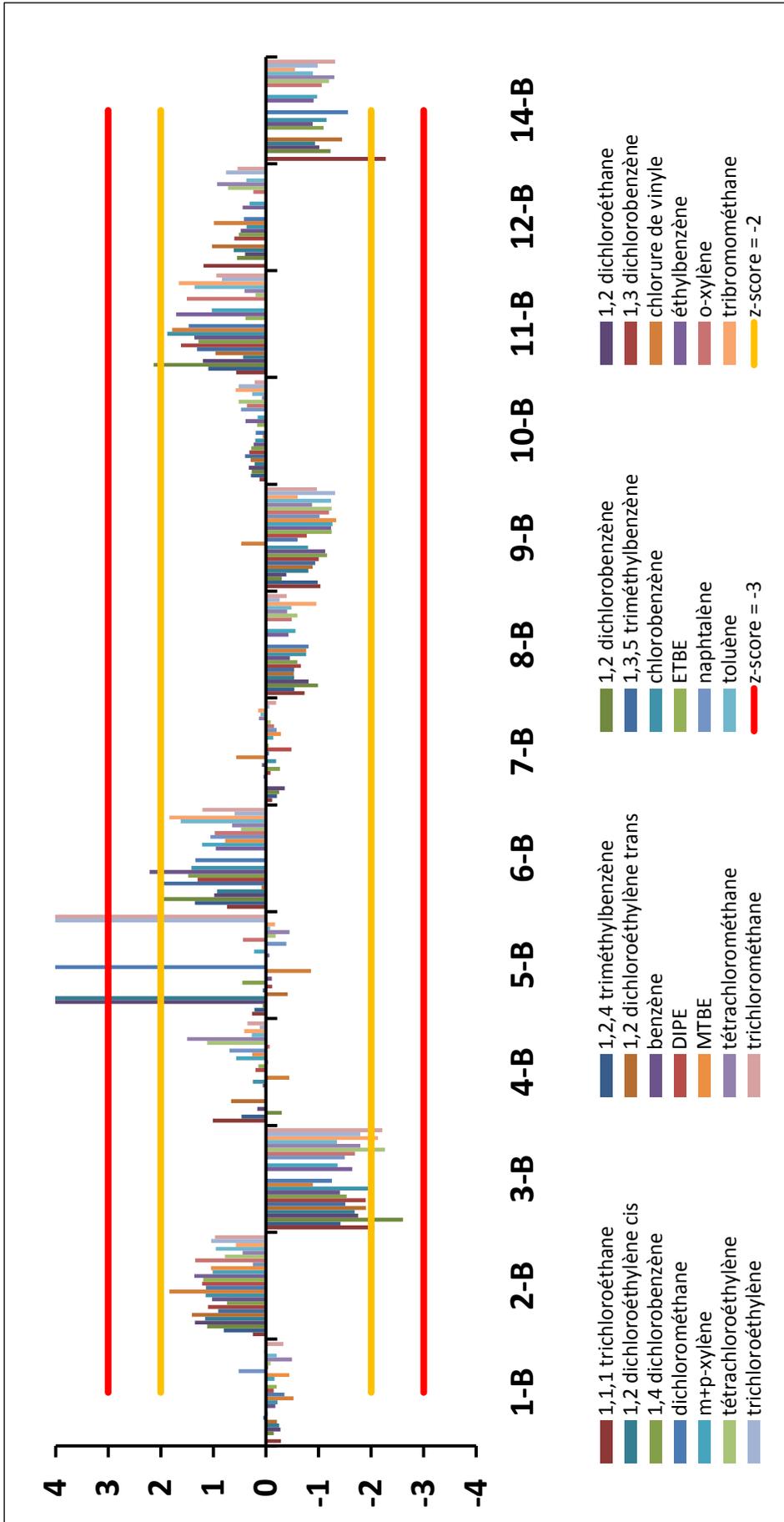


Figure 7 : Échantillon B : z-scores de l'ensemble des participants pour toutes les molécules.

Les conclusions relatives aux échantillons de sol sont les suivantes :

- le nombre de résultats aberrants (mises en évidence par le test de Grubbs, test portant sur les moyennes) est très faible voir quasi nul pour le sol A. Pour certaines substances de l'échantillon A, le test de Cochran fait ressortir plusieurs valeurs « aberrantes » ou « suspectes », données à titre indicatif pour les laboratoires participants. Cela indique que la variabilité interne de certains participants est élevée par rapport à celle du reste des laboratoires. Pour certaines molécules, ces informations sont à prendre avec précaution en raison du faible nombre de participants ;
- on constate une bonne répétabilité des mesures pour tous les laboratoires ( $CV_r$ ). Globalement, les coefficients de répétabilité sont légèrement plus faibles pour l'échantillon B ;
- pour l'échantillon A, les coefficients de reproductibilité ( $CV_R$ ) s'étendent de 23 à 39 % sauf pour le tribromométhane avec 47 %, ce qui correspond à une dispersion acceptable au regard des autres essais interlaboratoires pour composés organiques dans les sols (20 à 40%). Pour l'échantillon B, les  $CV_R$  s'étendent de 28 à 50 %, et 42 % des molécules présentent un  $CV_R$  supérieur à 40 %. Il n'a pas été possible d'avancer une explication pour cette différence constatée entre les 2 échantillons de sol. En effet, les échantillons sont réalisés avec le même sol, un taux d'humidité très proche, des concentrations pour chaque paramètre du même ordre de grandeur et un mode de préparation identique ;
- la concentration moyenne est généralement inférieure à la valeur cible. Les écarts sont compris entre 10 et 30 %, sauf pour le MTBE (8 %) et le chlorure de vinyle (écart le plus élevé de 50 % environ). Un écart supérieur à 20 % est constaté pour une dizaine de molécules (pour 11 paramètres dans le cas de l'échantillon A et pour 12 paramètres dans le cas de l'échantillon B) ; il s'agit aussi bien de molécules très volatiles (chlorure de vinyle, 1,2-dichloroéthylène trans) que de molécules les moins volatiles de l'essai (tribromométhane, 1,3,5-triméthylbenzène, 1,2,4-triméthylbenzène, 1,3-dichlorobenzène et naphthalène) ;
- une amélioration des résultats de mesure (rapport  $\sigma/S_r$ , voir Annexe 1) semble possible pour 57 % des molécules de l'échantillon A (11 molécules seulement présentent un ratio  $\sigma/S_r$  inférieur à 4). Pour l'échantillon B aucune molécule ne présente de rapport  $\sigma/S_r$  inférieur à 4 et, ce ratio est particulièrement élevé (supérieur à 8) pour les 8 molécules suivantes : 1,2,4-triméthylbenzène, 1,4-dichlorobenzène, DIPE, ETBE, éthylbenzène, m+p-xylènes, naphthalène et o-xylène. Cela s'explique par le fait que par rapport à l'échantillon A, les écarts types ( $\sigma$ ) sont plus élevés et les écarts types de répétabilité ( $S_r$ ) sont plus faibles. La différence entre les 2 échantillons est difficile à expliquer mais on retiendra globalement la mise en évidence d'un effet « laboratoire », indiquant qu'une marge de progrès est possible pour diminuer l'écart entre les résultats ;
- les performances de chacun des laboratoires sont bonnes (z-scores). Le laboratoire 5, pour lequel 5 molécules présentent des signaux « d'alerte » affirme avoir réalisé une erreur d'unité dans le rendu des résultats concernés par ces signaux « d'alerte ». Prenant en compte cette information, seuls quelques résultats renvoient des signaux « d'avertissement ». Néanmoins ces « bons » z-scores sont à nuancer pour l'échantillon B notamment du fait des dispersions élevées ; plus la dispersion entre les résultats des participants est élevée, moins il y a de laboratoires avec des résultats en « avertissement » ou en « alerte ». Par exemple dans le cas du 1,4-dichlorobenzène, des concentrations moyennes allant de 0,9 à 2,5 mg/kg ont été rendues par les laboratoires et sont considérées comme justes. C'est-à-dire qu'elles ne renvoient pas de signal « d'alerte » ou « d'avertissement ». Pourtant, il y a presque un facteur 3 entre ces 2 bornes, ce qui peut paraître élevé pour un client. Cela signifie que deux laboratoires dosant le même échantillon peuvent fournir des résultats entre 0,9 et 2,5 mg/kg, sans que leurs performances ne soient remises en cause du point de vue des méthodes statistique d'exploitation des EIL. Il en est de même pour le chlorobenzène, les résultats de 2

laboratoires pourront être compris entre 0,27 et 5,07 mg/kg ( $2,67 \pm 2,40$  mg/kg) sans que les performances des laboratoires ne soient remises en cause ( $|z\text{-score}| < 3$ ) ;

- peu de laboratoires présentent une répartition « aléatoire » des z-scores ; cela indique que les laboratoires ont plutôt tendance à surestimer ou sous-estimer l'ensemble des molécules. Cela peut mettre en évidence un effet laboratoire et constitue une source potentielle d'amélioration des résultats. Il n'est pas possible de vérifier statistiquement si le nombre d'étalons internes utilisé a une influence sur les résultats, car le nombre de laboratoires est trop faible (2 étalons pour 5 laboratoires, 3 étalons pour 2 laboratoires, 4 étalons pour 2 laboratoires). L'examen visuel des z-score indique que des laboratoires n'utilisant qu'un étalon interne ont des résultats tout à fait conformes (1, 3 et 4) tandis que d'autres laboratoires utilisant plus d'étalons internes (6 et 11) ont des résultats en « avertissement » ;
- l'estimation des incertitudes de mesure réalisées par les laboratoires est globalement correcte ( $\zeta$ -scores), excepté pour le laboratoire 11 qui présente plusieurs signaux « d'alerte » ou « d'avertissement » pour l'échantillon A et les laboratoires 3, 9 et 14 pour l'échantillon B.

## 6.3. COMMENTAIRES

### 6.3.1. Répétabilité des laboratoires

Les coefficients de répétabilité ( $CV_r$ ) sont faibles pour les sols et la solution étalon, même s'ils sont légèrement plus élevés pour les sols. Il n'y a pas d'écart significatif entre les mesures réalisées par un même laboratoire sur 2 flacons différents.

Cela montre que les méthodes mises en œuvre par les laboratoires sont répétables. Cela montre également que les préparations qu'ils ont reçues sont homogènes.

### 6.3.2. Dispersion des résultats

Concernant les dispersions des résultats entre les laboratoires, les coefficients de reproductibilité ( $CV_R$ ) observés pour les sols sont plus élevés que pour la solution étalon. Les écarts entre la concentration retrouvée par l'ensemble des participants (valeur moyenne) et la concentration cible sont bien plus élevés pour les sols que pour la solution étalon.

La présence de la matrice sol entraîne une augmentation de la dispersion des résultats entre les laboratoires. Cela est prévisible ; des interférents sont également extraits du sol par le méthanol et peuvent entraîner un bruit de fond important lors de l'analyse ou des coélutions.

Globalement, la dispersion des résultats est comparable à celle obtenue pour d'autres essais sur des molécules organiques dans les sols (jusqu'à 35 – 40 %), mais un des 2 échantillons de sol présente cependant une dispersion très élevée (> 45 %) pour 20 % des molécules.

À titre de comparaison, l'annexe C de la norme NF EN ISO 22155 [3] présente des résultats obtenus dans le cadre des essais interlaboratoires de validation de la norme. Le tableau 16 présente les résultats issus de ce document comparables à l'essai réalisé, c'est-à-dire pour une gamme de concentration similaire et un échantillon constitué de sol recouvert de méthanol.

	norme NF EN ISO 22155		échantillon A		échantillon B	
	Tableau de l'annexe C de la norme NF EN ISO 22155 [1]	C° (mg/kg MS)	CV <sub>R</sub> (%)	X (mg/kg MS)	CV <sub>R</sub> (%)	X (mg/kg MS)
<b>1,1,1-trichloroéthane</b>	C.5	0.8	18	1.18	23	0.16
<b>Benzène</b>	C.1 (*)	4.48	37	2.98	28	0.12
	C.3	1.15	19			
<b>Dichlorométhane</b>	C.1 (*)	3.2	51	1.10	23	0.27
	C.5	1.16	27			
<b>Ethylbenzène</b>	C.3	1.57	23	1.25	33	0.26
<b>MTBE</b>	C.3	3.31	18	2.79	37	0.26
<b>o-xylène</b>	C.3	1.31	42	1.02	31	0.26
<b>Tétrachloroéthylène</b>	C.5	0.35	23	1.00	26	0.17
<b>Tétrachlorométhane</b>	C.5	0.28	42	2.87	28	0.13
<b>Toluène</b>	C.3	2.39	24	2.01	32	0.12
<b>Trichloroéthylène</b>	C.1 (*)	2.7	40	1.19	35	0.18
	C.5	0.23	22			
<b>Trichlorométhane</b>	C.5	1.2	24	1.88	32	0.20

Tableau 16 : Résultats issus de l'annexe C de la norme NF EN ISO 22155 [3] relatifs à un échantillon de sol recouvert de méthanol et pour une gamme de concentration identique à celle utilisée dans l'essai décrit dans ce document, comparaison avec les résultats obtenus. CV<sub>R</sub> : coefficient de variation de reproductibilité (%).

La variabilité observée pour la norme NF EN ISO 22155 avec des conditions de réalisation proches de celles de cet essai (en termes de nature d'échantillon, gamme de concentration, nombre de participants) est généralement du même ordre de grandeur que celle obtenue pour cet essai, avec cependant une dispersion plus faible pour le MTBE.

## 7. Conclusions

Les laboratoires participant à cet essai interviennent pour les  $\frac{3}{4}$  au moins dans le contexte des analyses environnementales sur sites et sols pollués. La très grande majorité des participants a appliqué la norme NF EN ISO 22155 [3] prescrite dans cet essai, à l'issue des travaux du Groupe de Travail des Laboratoires qui ont permis de définir les documents de référence pour domaine des sites et sols pollués [2]. Les laboratoires maîtrisent l'outil d'analyse pour la quantification des composés volatils dans les sols. En effet, une justesse satisfaisante et une faible dispersion des résultats ont été constatées dans le cas de l'analyse de la solution étalon. On peut néanmoins noter une dispersion plus importante de l'ordre de 30 % pour 2 molécules, chlorure de vinyle et tribromométhane, pour cette solution étalon.

De façon attendue la présence du sol entraîne une augmentation de la dispersion des résultats. Les dispersions s'étendent de 23 à 50 %, selon les composés et les échantillons. Compte tenu du mode de préparation des échantillons de sol, ces dispersions peuvent sembler assez élevés pour certains composés mais elles sont cependant similaires à celle de la norme NF EN ISO 22155 [3] pour les 11 molécules communes entre la norme et cet essai. Cependant du point de vue d'un donneur d'ordre ces dispersions entre laboratoires peuvent être considérées comme des écarts importants. Il est donc nécessaire de les prendre en compte dans l'interprétation des résultats.

Les performances de chaque laboratoire sont évaluées par calcul du z-score, qui est une mesure normalisée de son biais, et par calcul du  $\zeta$ -score qui évalue la pertinence de son bilan d'incertitude. On constate un nombre faible de résultats en « alerte » ou en « avertissement » mais cela est à modérer, en raison de dispersions élevées constatées dans certains cas.

L'étude de « l'effet laboratoire » montre que des améliorations sont possibles pour abaisser la dispersion des résultats pour les sols, pour au moins 57 % des molécules analysées. On constate que pour 11 des 13 laboratoires, leurs résultats sont toujours du même côté, au-dessus ou au-dessous de la valeur moyenne. Cela peut mettre en évidence un effet laboratoire. Tous les participants retenus pour les calculs statistiques ont appliqué la même norme dédiée à l'analyse des composés volatils dans les sols, NF EN ISO 22155. Cela conforte le sentiment qu'il n'est pas opportun d'élargir les méthodes possibles pour l'analyse des composés volatils dans les sols ou de déroger aux prescriptions des normes d'analyses. Ce constat est à mettre en regard des efforts d'harmonisation des pratiques des laboratoires initié depuis 2013 avec le Groupe de Travail des Laboratoires.

Afin de mieux cerner les difficultés des laboratoires, ce type d'essai pourrait être reconduit en modifiant certaines conditions telles que des écarts plus importants entre les concentrations des différentes molécules et l'utilisation de sols de natures différentes (teneurs en carbone organique, en eau, composition granulométrique différente).

Cet essai est riche d'enseignement à la fois pour les laboratoires d'analyses participant et pour les commanditaires d'analyses en contexte sites et sols pollués.

Les laboratoires, par l'examen détaillé de leur performance, pourront se situer par rapport à la profession. Il est recommandé au laboratoire de ne pas considérer uniquement ses valeurs de z-scores, mais de porter une attention particulière à l'examen des coefficients de variation et des écarts par rapport à la valeur moyenne associée, en raison de la forte dispersion observée pour de nombreuses molécules. Chaque participant pourra entreprendre le cas échéant une recherche des causes pour améliorer/corriger ses résultats et les mesures nécessaires pour mieux estimer son bilan d'incertitude.

Les donneurs d'ordre pourront se rendre compte des écarts auxquels ils peuvent s'attendre entre des résultats transmis par 2 laboratoires ou des échantillons ré-analysés, pour l'analyse des composés volatils dans les sols. Il s'agit d'écarts minimum, dans les meilleures conditions possibles de « production » d'un échantillon de sol. Les échantillons envoyés aux participants ont été préparés avec soin dans des conditions de laboratoires, à partir d'un sol tamisé, et sont parfaitement homogènes. Ils ne prennent pas en compte la variabilité du prélèvement sur le terrain. En conditions réelles de prélèvement d'échantillons, on peut donc s'attendre à des dispersions plus importantes. Cela devrait permettre aux commanditaires d'analyses de relativiser les dispersions entre leurs résultats. Une dispersion jusqu'à 40 % apparaît « normale » et attendue pour ce type d'analyse, et ne peut donc pas être systématiquement imputée à de mauvaises pratiques ou une méconnaissance des outils et des méthodes de la part des laboratoires.

## 8. Bibliographie

- [1] **D. Maton, C. Blanc, M.P. Boutin, J.P. Ghestem, and S. M.**, Normalisation dans le domaine des sites et sols pollués, (2012).
- [2] **L. Amalric**, Analyses des sols dans le domaine des sites et sols pollués - Synthèse des réunions du Groupe de Travail des Laboratoires, (2015).
- [3] **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).
- [4] **NF ISO 13528** - Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaison interlaboratoires - AFNOR, (2005).
- [5] **NF ISO 5725-2** - Application de la statistique - Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure - partie 2 : Méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée - (Décembre 1994, 1994).



## Annexe 1

### Outils statistiques

#### **Tests de valeurs aberrantes :**

Des tests de détection de valeurs aberrantes sont réalisés sur les résultats rendus par les participants. Il s'agit des tests de Cochran et de Grubbs, qui vérifient respectivement la dispersion des données d'un laboratoire et la moyenne d'un laboratoire par rapport à celle des autres participants. Ces tests sont décrits dans la norme NF ISO 5725-2 [5].

Important : dans le cadre de cet essai, un laboratoire dont la moyenne ressort comme « aberrante » par application du test de Grubbs est exclu pour l'application de l'algorithme A (pour la détermination des valeurs robustes). En revanche, les valeurs ressortant « aberrantes » ou « suspectes » par application du test de Cochran sont données à titre informatif mais ne sont pas retirées du jeu de données pour le traitement statistique robuste (Algorithme A).

#### **Test de Cochran**

Le but de ce test est de comparer la variabilité interne de chaque participant à celle de l'ensemble de la population. En pratique, il s'agit de tester l'écart-type le plus élevé par rapport à l'ensemble des écart-types des laboratoires. C'est un test itératif, qui supprime le laboratoire « aberrant » ou « suspect ». Le test se poursuit tant qu'un laboratoire « aberrant » ou « suspect » est mis en évidence.

Pour cet essai, aucune valeur « aberrante » ou « suspecte » n'a été retirée pour le traitement statistique robuste (Algorithme A), mais les valeurs identifiées « aberrantes » ou « suspectes » par application du test de Cochran sont indiquées dans le rapport.

#### **Test de Grubbs**

Le but de ce test est de repérer si le laboratoire ayant la moyenne la plus faible ou la plus forte présente une moyenne aberrante par rapport aux autres. C'est un test itératif, qui supprime le laboratoire « aberrant » ou « suspect ». Le test se poursuit tant qu'un laboratoire « aberrant » ou « suspect » est mis en évidence.

Lors de cet essai, les valeurs identifiées comme « aberrantes » par application du test de Grubbs ont été retirées pour le traitement statistique robuste (Algorithme A). Les retraits sont tracés dans le rapport.

#### **Valeur assignée X et incertitude type sur la valeur assignée :**

##### **Valeur assignée**

La valeur assignée X (ou valeur de consensus, appelée plus généralement « valeur moyenne ») est la valeur attribuée au paramètre de l'essai interlaboratoires. Elle est déterminée par application de l'Algorithme A décrit dans les normes NF ISO 13528 et NF ISO 5725-5. Elle correspond à la moyenne robuste des résultats fournis par l'ensemble des laboratoires participants à l'essai, déterminée à l'aide de l'Algorithme A, après exclusion des laboratoires pour lesquels la moyenne ressort comme « aberrante » par application du test de Grubbs, et des laboratoires n'ayant pas appliqué la norme NF EN ISO 22155.

### **Incertitude type de la valeur assignée**

L'incertitude type de la valeur assignée ( $u_x$ ) est estimée par :

$$u_x = \frac{1.25 \cdot s^*}{\sqrt{p}}$$

où  $p$  est le nombre de laboratoires pris en compte pour l'application de l'Algorithme A

$s^*$  est l'écart type robuste des résultats calculé à l'aide l'Algorithme A des normes NF ISO 13528 [4] et NF ISO 5725-5 [5].

Si  $u_x \leq 0,3 \sigma$  (voir la définition au paragraphe suivant), la norme NF ISO 13528 [4] (chapitre 4.2) précise que l'incertitude type de la valeur assignée est négligeable et ne nécessite pas d'être incluse dans l'interprétation des résultats de l'essai d'aptitude.

En revanche, l'équation  $u_x \leq 0,3 \sigma$  ne peut pas être vérifiée lorsque le nombre de participants à l'essai est inférieur à 16. Il convient alors de prendre en compte l'incertitude type de la valeur assignée dans l'interprétation des résultats de l'essai d'aptitude.

### **Écart-type pour l'évaluation de l'aptitude $\sigma$ :**

L'écart-type pour l'évaluation d'aptitude ( $\sigma$ ) mesure la dispersion des résultats rendus par les laboratoires participants à l'essai d'aptitude.

Cinq méthodes sont présentées dans la norme NF ISO 13528 [4]. Celle qui est retenue dans cet essai est la détermination de  $\sigma$  à partir des résultats des participants. L'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude est pris égale à l'écart-type robuste  $s^*$ , déterminé par application de l'Algorithme A, lorsque le matériau d'essai est homogène.

Si le matériau est inhomogène, une contribution de l'écart-type inter-échantillon ( $S_s$ ), déterminé, est à prendre en compte, comme cela est mentionné dans l'annexe B de la norme NF ISO 13528. L'écart-type inter-échantillon  $S_s$  est calculé par l'organisateur au moment des tests d'homogénéité et de stabilité. Alors, si le matériau d'essai est inhomogène,

$$\sigma = \sqrt{s^{*2} + S_s^2}$$

La limite de reproductibilité  $R$  représente l'écart maximum entre deux résultats obtenus par deux laboratoires avec un niveau de confiance de 95 %,

$$R = 2.8 \cdot \sigma$$

### **Coefficients de variation de reproductibilité ( $CV_R$ ) et de répétabilité ( $CV_r$ ) :**

Les coefficients de variation  $CV_R$  et  $CV_r$  permettent d'estimer, en pourcentage, les écart-types de fidélité par rapport à la moyenne. Ainsi,

$$CV_R = 100 \cdot \frac{\sigma}{\bar{X}}$$

$CV_r$  est calculé comme la moyenne des écart-types intra-échantillons des laboratoires. Les résultats de tous laboratoires sont pris en compte pour calculer  $CV_r$ , y compris ceux qui ont été retirés pour le traitement statistique robuste (Algorithme A). Il est exprimé en pourcentage.

**Z-score :**

Le z-score est un des outils permettant d'évaluer la performance des laboratoires. Il représente la mesure normalisée du biais du laboratoire.

Il est calculé pour chaque laboratoire, de la façon suivante :

$$z_i = \frac{\bar{x} - X}{\sigma}$$

où  $X$  et  $\sigma$  sont respectivement la valeur assignée et l'écart-type pour l'évaluation d'aptitude  $x$ ,  $\bar{x}$  est la moyenne du laboratoire (toutes les mesures réalisées par le laboratoire pour l'essai sont prises en compte)

Lorsque le nombre de participants est inférieur à 16, l'incertitude type associée à la valeur assignée ( $u_x$ ) est prise en compte et le z-score est calculé comme :

$$z_i = \frac{\bar{x} - X}{\sqrt{\sigma^2 + u_x^2}}$$

Un z-score supérieur à 3,0 ou inférieur à -3,0 donne lieu à un « signal d'action ». Un z-score supérieur à 2,0 ou inférieur à -2,0 donne lieu à un « signal d'avertissement » (norme NF ISO 13528, paragraphe 7.4.2). Les résultats pour lesquels  $|z\text{-score}| < 2$  sont considérés comme satisfaisants. En effet, ils ne diffèrent pas de l'ensemble des résultats des autres participants.

**Zêta-score :**

Il était demandé aux laboratoires de fournir l'incertitude de mesure. Le zêta-score ( $\zeta$ -score) est calculé comme suit :

$$\zeta = \frac{\bar{x} - X}{\sqrt{U_x^2 + u_x^2}}$$

où  $U_x$  est l'incertitude type du résultat du laboratoire déduite de l'incertitude élargie fournie par le participant. Pour les laboratoires n'ayant pas rendu de valeur d'incertitude, le  $\zeta$ -score ne peut pas être calculé.

Cet indicateur caractérise la qualité du bilan d'incertitude du laboratoire et la capacité, avec ce bilan, à recouvrir la valeur « vraie ». Il s'interprète par rapport aux valeurs critiques de 2 et 3.

L'interprétation est la suivante :

- si  $2 \leq |\zeta\text{-score}| < 3$  : l'incertitude du laboratoire ne permet pas d'expliquer l'écart entre son résultat et la valeur de consensus au risque de 5 % ;
- si  $|\zeta\text{-score}| \geq 3$  : l'incertitude du laboratoire ne permet pas d'expliquer l'écart entre son résultat et la valeur de consensus au risque de 1 %.

Il est possible qu'un laboratoire ait un « bon »  $\zeta$ -score et un « mauvais » z-score. Cela signifie qu'il a bien identifié et intégré dans ses calculs toutes les sources d'incertitude de son processus analytique, mais que son résultat est statistiquement différent des résultats rendus par les autres laboratoires.

En revanche, un laboratoire peut avoir un « mauvais »  $\zeta$ -score et un « bon » z-score. Cela signifie que le laboratoire a rendu un résultat statistiquement conforme aux résultats des autres participants mais que son incertitude ne permet pas de rendre compte de la valeur assignée de l'essai (en général il s'agit d'une sous-estimation de l'incertitude du laboratoire).

### **Comparaison entre valeur assignée et la valeur cible de dopage :**

Le calcul de J permet d'estimer si la valeur assignée est statistiquement différente de la valeur cible de dopage :

$$J = \frac{X_{\text{dopage}} - X}{\sqrt{U_{\text{dopage}}^2 + U_x^2}}$$

Lorsque  $J > 2$ , la valeur assignée est considérée comme statistiquement différente de la valeur cible de dopage. Cette information est retrouvée dans les tableaux de statistiques générales pour chaque échantillon, dans la colonne « la valeur cible est-elle retrouvée ? ».

### **Estimation de « l'effet laboratoire » :**

Le calcul du rapport  $\sigma/S_r$  des tableaux de valeurs de fidélité renseigne sur un éventuel effet « laboratoire ». Il s'agit du rapport de l'écart-type de reproductibilité  $\sigma$  sur l'écart-type de répétabilité  $S_r$ .  $S_r$  est l'écart type de répétabilité. Les laboratoires non pris en compte pour le calcul de  $\sigma$  ne sont pas pris en compte pour ce calcul de  $S_r$ .

En termes d'interprétation de ce rapport,

- $\sigma/S_r = 1$  signifie que la reproductibilité est réduite à la répétabilité ; il n'y a pas d'effet interlaboratoires ;
- $\sigma/S_r = 2$  (par exemple) signifie que les données sont deux fois plus dispersées entre laboratoires qu'au sein du même laboratoire.

Très empiriquement, on considère que globalement les valeurs de  $\sigma/S_r < 4$  sont des valeurs normales difficilement améliorables. Lorsque les valeurs sont plus élevées, il peut être intéressant de mener une intercalibration visant à homogénéiser les pratiques analytiques ; l'objectif est alors de réduire l'erreur systématique.

## Annexe 2

## Résultats complets des études préliminaires d'homogénéité et de stabilité

	concentration cible (mg/kg MS)	0.3 $\sigma_{est}$	homogénéité			stabilité après 4 jours		stabilité après 7 jours	
			moyenne homogénéité (mg/kg MS)	écart type inter-échantillon	comparaison $S_s$ et (0.3 $\sigma_{est}$ )	moyenne Stabilité (mg/kg MS)	comparaison $ C_{J0} - C_{J4} $ et (0.3 $\sigma_{est}$ )	moyenne Stabilité (mg/kg MS)	comparaison $ C_{J0} - C_{J7} $ et (0.3 $\sigma_{est}$ )
			$C_{J0}$	$S_s$	$S_s/(0.3 \sigma_{est})$	$C_{J4}$	$ C_{J0} - C_{J4}  / (0.3 \sigma_{est})$	$C_{J7}$	$ C_{J0} - C_{J7}  / (0.3 \sigma_{est})$
111 trichloroethane	2.11	0.19	2.16	0.07	0.35	1.91	1.33	2.02	0.74
124 trimethylbenzene	2.41	0.22	2.46	0.03	0.15	2.44	0.09	2.35	0.50
12 dichlorobenzene	1.81	0.16	2.06	0.02	0.14	2.00	0.35	1.95	0.62
12 dichloroethane	3.31	0.30	3.27	0.07	0.24	3.06	0.70	3.18	0.32
12 dichloroethylene cis	1.81	0.16	1.64	0.03	0.20	1.57	0.40	1.60	0.23
12 dichloroethylene trans	3.01	0.27	2.67	0.07	0.28	2.58	0.33	2.49	0.66
135 trimethylbenzene	3.01	0.27	2.90	0.04	0.15	2.90	0.02	2.81	0.34
13 dichlorobenzene	1.51	0.14	1.50	0.04	0.30	1.43	0.51	1.41	0.70
14 dichlorobenzene	3.01	0.27	3.16	0.06	0.24	3.08	0.28	3.01	0.56
benzene	1.2	0.11	1.11	0.03	0.26	1.06	0.43	1.06	0.43
chlorobenzene	1.51	0.14	1.47	0.03	0.25	1.39	0.63	1.36	0.84
chlorure de vinyle	3.01	0.27	1.81	0.23	0.84	1.34	1.73	0.94	3.23
dichloromethane	3.31	0.30	3.20	0.07	0.23	3.10	0.32	3.13	0.22
DIPE	2.11	0.19	2.29	0.04	0.22	2.13	0.82	2.10	0.98
ETBE	1.2	0.11	1.26	0.04	0.32	1.17	0.81	1.16	0.89
ethylbenzene	2.71	0.24	2.86	0.04	0.17	2.73	0.55	2.75	0.46
mp xylene	1.81	0.16	1.82	0.03	0.18	1.73	0.56	1.73	0.52
MTBE	2.41	0.22	2.34	0.10	0.48	2.14	0.96	2.06	1.32
naphtalène	1.81	0.16	2.28	0.14	0.84	2.14	0.86	2.06	1.38
o xylene	2.71	0.24	2.84	0.04	0.16	2.70	0.55	2.76	0.32
tetrachloroethylene	2.41	0.22	2.41	0.07	0.33	2.27	0.65	2.43	0.08
tetrachloromethane	1.51	0.14	1.54	0.06	0.42	1.41	0.98	1.37	1.24
toluene	1.2	0.11	1.17	0.03	0.28	1.10	0.61	1.12	0.42
tribromomethane	1.2	0.11	1.22	0.02	0.19	1.14	0.72	1.13	0.81
trichloroethylene	2.11	0.19	2.02	0.06	0.34	1.91	0.54	2.05	0.20
trichloromethane	2.71	0.24	2.71	0.04	0.17	2.68	0.11	2.75	0.16

A. 1 : Résultats de la première étude d'homogénéité et stabilité (après 4 jours et après 7 jours de stockage à  $5 \pm 3$  °C).

Essai interlaboratoires pour les composés volatils dans les sols en contexte sites et sols pollués

concentration cible (mg/kg MS)	0.3 $\sigma_{est}$	homogénéité			Stabilité après 4 jours		
		moyenne homogénéité (mg/kg MS)	écart type inter- échantillon	comparaison $S_s$ et (0.3 $\sigma_{est}$ )	moyenne Stabilité (mg/kg MS)	comparaison $ C_{j0} - C_{j4} $ et (0.3 $\sigma_{est}$ )	
		$C_{j0}$	$S_s$	$S_s/(0.3 \sigma_{est})$	$C_{j4}$	$ C_{j0} - C_{j4}  / (0.3 \sigma_{est})$	
111 trichloroethane	1.5	0.1	1.36	0.03	0.19	1.40	0.29
124 trimethylbenzene	1.2	0.1	1.05	0.00	0.00	1.09	0.38
12 dichlorobenzene	3	0.3	2.88	0.05	0.17	2.96	0.32
12 dichloroethane	1.5	0.1	1.50	0.03	0.22	1.46	0.29
12 dichloroethylene cis	2.4	0.2	2.19	0.06	0.29	2.23	0.21
12 dichloroethylene trans	1.5	0.1	1.33	0.03	0.20	1.39	0.42
135 trimethylbenzene	1.8	0.2	1.60	0.02	0.11	1.61	0.01
13 dichlorobenzene	3.3	0.3	3.14	0.04	0.12	3.06	0.26
14 dichlorobenzene	1.8	0.2	1.74	0.01	0.06	1.70	0.24
benzene	3.6	0.3	3.26	0.09	0.26	3.35	0.28
chlorobenzene	3.3	0.3	3.16	0.01	0.05	3.05	0.39
chlorure de vinyle	2.1	0.2	1.25	0.05	0.24	0.98	1.46
dichloromethane	1.2	0.1	1.14	0.04	0.36	1.20	0.55
DIPE	3	0.3	2.88	0.13	0.50	3.05	0.65
ETBE	2.4	0.2	2.28	0.10	0.44	2.51	1.03
ethylbenzene	1.5	0.1	1.45	0.03	0.19	1.44	0.09
mp xylene	3.3	0.3	3.15	0.06	0.19	3.09	0.19
MTBE	3	0.3	2.88	0.13	0.49	3.15	0.98
naphtalène	2.7	0.2	2.49	0.04	0.17	2.79	1.20
o xylene	1.2	0.1	1.12	0.02	0.19	1.11	0.14
tetrachloroethylene	1.2	0.1	1.08	0.03	0.29	1.10	0.25
tetrachloromethane	3.6	0.3	3.33	0.07	0.20	3.42	0.27
toluene	2.4	0.2	2.27	0.06	0.30	2.28	0.06
tribromomethane	2.7	0.2	2.49	0.06	0.24	2.56	0.27
trichloroethylene	1.5	0.1	1.37	0.02	0.17	1.49	0.89
trichloromethane	2.1	0.2	1.98	0.06	0.32	1.96	0.11

A. 2 : Résultats de la seconde étude d'homogénéité et stabilité (après 4 jours de stockage à  $5 \pm 3$  °C).

Essai interlaboratoires pour les composés volatils dans les sols en contexte sites et sols pollués

	concentration cible (mg/kg MS)	0.3 $\sigma_{est}$	homogénéité			Stabilité après 4 jours	
			moyenne homogénéité (mg/kg MS)	écart type inter-échantillon	comparaison $S_s$ et (0.3 $\sigma_{est}$ )	moyenne Stabilité (mg/kg MS)	comparaison $ C_{j0} - C_{j4} $ et (0.3 $\sigma_{est}$ )
			$C_{j0}$	$S_s$	$S_s/(0.3 \sigma_{est})$	$C_{j4}$	$ C_{j0} - C_{j4}  / (0.3 \sigma_{est})$
111 trichloroethane	2.14	0.2	2.12	0.07	0.39	1.95	0.9
124 trimethylbenzene	2.44	0.2	2.17	0.10	0.45	2.05	0.5
12 dichlorobenzene	1.83	0.2	1.88	0.10	0.58	1.88	0.0
12 dichloroethane	3.36	0.3	3.50	0.09	0.29	3.34	0.5
12 dichloroethylene cis	1.83	0.2	1.69	0.06	0.37	1.84	0.9
12 dichloroethylene trans	3.05	0.3	2.87	0.04	0.14	2.95	0.3
135 trimethylbenzene	3.05	0.3	2.83	0.11	0.40	2.89	0.2
13 dichlorobenzene	1.53	0.1	1.50	0.04	0.31	1.52	0.1
14 dichlorobenzene	3.05	0.3	3.08	0.06	0.21	2.95	0.5
benzene	1.22	0.1	1.15	0.04	0.32	1.11	0.4
chlorobenzene	1.53	0.1	1.51	0.04	0.32	1.41	0.7
chlorure de vinyle	3.05	0.3	1.72	0.14	0.50	1.53	0.7
dichloromethane	3.36	0.3	3.44	0.13	0.44	3.26	0.6
DIPE	2.14	0.2	1.90	0.08	0.40	1.96	0.3
ETBE	1.22	0.1	1.09	0.06	0.58	1.13	0.4
ethylbenzene	2.75	0.2	2.78	0.07	0.27	2.74	0.2
mp xylene	1.83	0.2	1.88	0.05	0.30	1.83	0.3
MTBE	2.44	0.2	2.18	0.09	0.41	2.23	0.2
naphtalène	1.83	0.2	1.94	0.10	0.62	1.90	0.2
o xylene	2.75	0.2	2.73	0.05	0.21	2.56	0.7
tetrachloroethylene	2.44	0.2	2.39	0.10	0.44	2.48	0.4
tetrachloromethane	1.53	0.1	1.58	0.03	0.23	1.39	1.4
toluene	1.22	0.1	1.22	0.02	0.21	1.23	0.1
tribromomethane	1.22	0.1	1.25	0.04	0.34	1.22	0.3
trichloroethylene	2.14	0.2	2.10	0.04	0.22	2.07	0.2
trichloromethane	2.75	0.2	2.80	0.05	0.22	2.55	1.0

A. 3 : Résultats de la troisième étude d'homogénéité et stabilité (après 4 jours de stockage à  $5 \pm 3$  °C).



## Annexe 3

## Résultats des contrôles de lots réalisés au BRGM

	homogénéité				Stabilité			Stabilité participants
	moyenne (mg/kg MS)	écart-type inter-échantillon	Comparaison $S_3$ et (0.3 $\sigma$ )	conclusion	moyenne (mg/kg MS)	Comparaison $ C_{10} - C_{14} $ et (0.3 $\sigma$ )	conclusion	
1,1,1 trichloroéthane	1.53	0.05	0.59	ok	1.50	0.32	ok	SO
1,2,4 triméthylbenzène	1.24	0.03	0.35	ok	1.11	1.39	non stable	ok
1,2 dichlorobenzène	2.95	0.15	0.54	ok	3.17	0.81	ok	SO
1,2 dichloroéthane	1.78	0.04	0.36	ok	1.71	0.68	ok	SO
1,2 dichloroéthylène cis	2.60	0.06	0.31	ok	2.71	0.58	ok	SO
1,2 dichloroéthylène trans	1.58	0.05	0.63	ok	1.61	0.37	ok	SO
1,3,5 triméthylbenzène	2.02	0.08	0.55	ok	1.81	1.49	non stable	ok
1,3 dichlorobenzène	3.58	0.10	0.34	ok	3.34	0.82	ok	SO
1,4 dichlorobenzène	1.99	0.08	0.49	ok	1.73	1.59	non stable	ok
benzène	3.93	0.06	0.24	ok	3.82	0.46	ok	SO
chlorobenzène	3.50	0.13	0.49	ok	3.21	1.10	non stable	SO
chlorure de vinyle	1.61	0.11	1.03	non homog	1.32	2.64	non stable	ok
dichlorométhane	1.41	0.03	0.34	ok	1.46	0.67	ok	SO
DIPE	3.22	0.06	0.24	ok	3.30	0.31	ok	SO
ETBE	2.64	0.01	0.07	ok	2.67	0.12	ok	SO
éthylbenzène	1.71	0.04	0.28	ok	1.62	0.66	ok	SO
m+p-xylène	3.77	0.07	0.23	ok	3.64	0.49	ok	SO
MTBE	3.41	0.10	0.31	ok	3.21	0.64	ok	SO
naphtalène	3.12	0.28	1.77	non homog	2.97	0.93	ok	SO
o-xylène	1.33	0.02	0.22	ok	1.24	0.92	ok	SO
tétrachloroéthylène	1.24	0.04	0.53	ok	1.13	1.38	non stable	ok
tétrachlorométhane	3.62	0.17	0.70	ok	3.42	0.81	ok	SO
toluène	2.73	0.03	0.18	ok	2.54	0.99	ok	SO
tribromométhane	3.12	0.10	0.35	ok	2.72	1.43	non stable	ok
trichloroéthylène	1.58	0.06	0.45	ok	1.44	1.11	non stable	ok
trichlorométhane	2.38	0.05	0.28	ok	2.53	0.83	ok	SO

A. 4 : Contrôles de lot réalisés sur l'échantillon A.

Essai interlaboratoires pour les composés volatils dans les sols en contexte sites et sols pollués

	homogénéité				Stabilité		
	moyenne (mg/kg MS)	écart-type inter- échantillon	Comparaison $S_s$ et $(0.3 \sigma)$	conclusion	moyenne (mg/kg MS)	Comparaison $ C_{J0} - C_{J4} $ et $(0.3 \sigma)$	conclusion
	$C_{J0}$	$S_s$	$S_s / (0.3 \sigma)$		$C_{J4}$	$ C_{J0} - C_{J4}  / (0.3 \sigma)$	
1,1,1 trichloroéthane	2.23	0.04	0.20	ok	2.14	-0.43	ok
1,2,4 triméthylbenzène	2.16	0.04	0.13	ok	2.26	0.37	ok
1,2 dichlorobenzène	1.72	0.01	0.08	ok	1.76	0.20	ok
1,2 dichloroéthane	3.61	0.02	0.07	ok	3.61	0.01	ok
1,2 dichloroéthylène cis	1.85	0.04	0.26	ok	1.85	0.00	ok
1,2 dichloroéthylène trans	3.18	0.09	0.41	ok	3.12	-0.27	ok
1,3,5 triméthylbenzène	2.95	0.08	0.22	ok	2.97	0.05	ok
1,3 dichlorobenzène	1.56	0.03	0.18	ok	1.59	0.19	ok
1,4 dichlorobenzène	2.78	0.09	0.23	ok	2.86	0.18	ok
benzène	1.36	0.04	0.27	ok	1.31	-0.27	ok
chlorobenzène	1.47	0.04	0.22	ok	1.47	-0.02	ok
chlorure de vinyle	1.88	0.10	0.46	ok	1.78	-0.43	ok
dichlorométhane	3.65	0.07	0.21	ok	3.64	-0.03	ok
DIPE	2.11	0.10	0.38	ok	2.06	-0.18	ok
ETBE	1.23	0.07	0.61	ok	1.18	-0.47	ok
éthylbenzène	2.94	0.03	0.09	ok	2.95	0.03	ok
m+p-xylène	1.98	0.05	0.24	ok	1.95	-0.12	ok
MTBE	2.38	0.13	0.39	ok	2.28	-0.32	ok
naphtalène	1.51	0.04	0.22	ok	1.62	0.62	ok
o-xylène	2.80	0.06	0.19	ok	2.84	0.14	ok
tétrachloroéthylène	2.13	0.07	0.35	ok	2.19	0.27	ok
tétrachlorométhane	1.38	0.11	0.69	ok	1.33	-0.33	ok
toluène	1.23	0.02	0.16	ok	1.23	0.03	ok
tribromométhane	1.22	0.03	0.27	ok	1.16	-0.47	ok
trichloroéthylène	1.95	0.01	0.06	ok	1.94	-0.07	ok
trichlorométhane	3.21	0.10	0.40	ok	3.15	-0.23	ok

A. 5 : Contrôles de lots réalisés sur l'échantillon B.

## Annexe 4

# Formulaire d'inscription transmis aux participants

Formulaire d'inscription EIL volatils



### Formulaire d'inscription pour l'essai interlaboratoires

## Composés organiques volatils dans les SOLS

Date limite d'inscription : 26/01/2015

Afin de formaliser votre demande d'inscription à l'essai interlaboratoires « analyse de composés organiques volatils dans les sols », nous vous prions de bien vouloir remplir le questionnaire ci-dessous et nous le retourner dûment daté et signé par mail (document scanné à [l.amalric@brgm.fr](mailto:l.amalric@brgm.fr) et [p.moreau@brgm.fr](mailto:p.moreau@brgm.fr))

Si vous souhaitez-vous qu'un autre laboratoire/site de votre groupe participe à cet essai, merci de renvoyer autant de formulaires que de laboratoires participants.

Coordonnées de votre laboratoire :

Raison Sociale : .....

Adresse : .....

Code postal : ..... Ville : ..... Pays : .....

Contact : Mme / Melle / M .....

Adresse de livraison des matériaux (si différente) :

.....

.....

.....

Contact : Mme / Melle / M .....

Téléphone : ..... Fax : .....

e-mail : .....

Formulaire d'inscription EIL volatils

**Engagement de votre laboratoire**

L'inscription à cet essai est gratuite. Les données seront traitées anonymement. En contrepartie, nous demandons aux participants qu'ils s'engagent sur plusieurs points :

- restituer les résultats observés, ceci en toute intégrité, sans falsification ni collusion,
- respecter le calendrier prévu,
- fournir les métadonnées associées qui seront demandées.

En remplissant et signant ce document, vous faites acte de candidature pour participer à l'essai interlaboratoires portant sur l'analyse de composés organiques volatils dans les sols, vous atteste la véracité des informations renseignées, vous déclarez avoir pris connaissance des conditions de participation et vous déclarez les accepter.

le        /        /

Cachet du laboratoire

Nom du signataire :

Fonction dans le laboratoire :

Signature :

document à retourner scanné à [l.amalric@brgm.fr](mailto:l.amalric@brgm.fr) et [p.moreau@brgm.fr](mailto:p.moreau@brgm.fr)

## Annexe 5

# Formulaire de consignes transmis aux participants

Formulaire de consignes EIL volatils



Formulaire de consignes  
pour l'essai interlaboratoires

### Composés organiques volatils dans les SOLS

Contacts	<a href="mailto:l.amalric@brgm.fr">l.amalric@brgm.fr</a> <a href="mailto:p.moreau@brgm.fr">p.moreau@brgm.fr</a>
----------	--

#### 1. Matériaux d'essai

Trois échantillons seront distribués en 2 envois : 2 sols et une solution étalon.

Echantillons	Nombre de flacons	Nombre de répliques à réaliser par flacon	Date d'envoi	Date de réception	Réception des résultats
A	3	2	16/02/2015	17/02/2015	16/03/2015
B	3	2	23/02/2015	24/02/2015	16/03/2015
C	1	2	16/02/2015	17/02/2015	16/03/2015

Les échantillons de sols (flacons A et B) sont constitués de 25g de sol brut (sol humide) et 25 mL de méthanol. Ils sont conditionnés dans des flacons en verre ambré. Aucune dilution n'est nécessaire avant analyse.

La solution étalon (flacon C) contenant les molécules d'intérêt est conditionnée dans un flacon serti. Pour l'analyse de cette solution aucune dilution n'est nécessaire. Le solvant de préparation de cette solution est le méthanol.

Formulaire de consignes EIL volatils

## 2. Liste des molécules

Les molécules à analyser sont répertoriées dans le tableau suivant.

Molécule	Code SANDRE
1,2,4- Triméthylbenzène	1609
1,3,5- Triméthylbenzène	1509
Benzène	1114
DIPE	5264
ETBE	2673
Ethylbenzène	1497
m + p Xylène	2925
MTBE	1512
Naphtalène	1517
o- Xylène	1292
Toluène	1278
1,2- Dichlorobenzène	1165
1,3- Dichlorobenzène	1164
1,4- Dichlorobenzène	1166
Chlorobenzène	1467
1,1,1- Trichloroéthane	1284
1,2 - Dichloroéthane	1161
1,2- Dichloroéthylène CIS	1456
1,2- Dichloroéthylène TRANS	1727
Chlorure de vinyle	1753
Dichlorométhane	1168
Tétrachloroéthylène (PCE)	1272
Tétrachlorométhane	1276
Tribromométhane	1122
Trichloroéthylène (TCE)	1286
Trichlorométhane (chloroforme)	1135

## 3. Réception et conservation des échantillons

Il est demandé au laboratoire d'accuser la bonne réception des échantillons en retournant l'accusé de réception qui sera joint aux échantillons.

Les échantillons sont à conserver dès réception au froid conformément à la norme NF EN ISO 22155 jusqu'à leur traitement.

Formulaire de consignes EIL volatils

#### **4. Instructions pour la réalisation de l'essai**

La méthode d'analyse doit suivre la norme NF EN ISO 22155.

Avant analyse des flacons A et B, agiter l'échantillon comme défini dans le mode opératoire suivi en routine par le laboratoire. Il n'est pas nécessaire de rajouter du méthanol pour l'extraction. Il est conseillé de prélever entre 50 et 200µL de solution méthanolique pour réaliser les analyses.

Chaque flacon doit être analysé en double de façon indépendante (2 répliques indépendantes par flacon => 2 échantillons de sol x 3 flacons x 2 répliques = 12 résultats à rendre au total). Ces analyses doivent être considérées comme des essais indépendants : toutes les opérations doivent être répétées, depuis le sous-échantillonnage jusqu'à l'expression du résultat.

Pour l'analyse du flacon C, il est conseillé de prélever entre 50 et 200µL de la solution à déposer dans 10mL d'eau ultrapure contenant les étalons internes avant de procéder à l'analyse. Cette solution est à analyser en double (2 résultats).

#### **5. Résultats**

Les résultats pour les flacons A et B sont à rendre en mg/kg de sol brut. Les masses de sol seront transmises avec les échantillons.

Les résultats pour le flacon C sont à rendre en µg/L.

Les laboratoires devront remplir le [formulaire de résultats](#) et renseigner les modalités de traitement des échantillons (onglet résultats et onglet méthode) et le retourner par mail.





**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](http://www.brgm.fr)