

Document public

Essai interlaboratoires pour l'analyse des hydrocarbures volatils (C5-C10) dans les sols en contexte sites et sols pollués

Rapport final

BRGM/RP-69191-FR

Septembre 2019



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Document public

Essai interlaboratoires pour l'analyse des hydrocarbures volatils (C5-C10) dans les sols en contexte sites et sols pollués

Rapport final

BRGM/RP-69191-FR
Septembre 2019

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

P. Moreau, L. Amalric

Vérificateur :

Nom : S. Favereaux

Fonction : Chef de projet

Date : 05/12/2019

Signature :



Approbateur :

Nom : E. Frejafon

Fonction : Directeur adjoint

Date : 06/01/2020

Signature :



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

Contact : qualite@brgm.fr



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Mots-clés : Analyse, Hydrocarbures volatils, Essai interlaboratoires, Sol, Fraction hydrocarbures aliphatiques volatils, Fraction hydrocarbures aromatiques volatils, NF EN ISO 16558-1.

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

Moreau P., Amalric L. (2019) - Essai interlaboratoires pour l'analyse des hydrocarbures volatils (C5-C10) dans les sols en contexte sites et sols pollués. Rapport final. BRGM/RP-69191-FR, 49 p., 3 fig., 21 tab., 1 ann.

Synthèse

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

Dans le contexte de la gestion des sites et sols pollués, un groupe de travail a été mis en place dès 2013 afin d'harmoniser les pratiques des laboratoires d'analyses et de clarifier les rôles et responsabilités entre laboratoires et commanditaires, dans le but d'améliorer la qualité des données et leur inter comparabilité. Les méthodes d'analyses les plus appropriées pour les composés à doser dans les sols ont été identifiées et recensées parmi celles que propose la normalisation française ou internationale. Il a été constaté l'absence d'essais interlaboratoires pour de nombreux 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 plusieurs essais interlaboratoires : le premier en 2015 [1] portait sur l'analyse des composés volatils dans les sols selon la norme NF EN ISO 22155 [2] et le second en 2017 [3] portait sur l'analyse des hydrocarbures (C10-C40) et des fractions aromatiques et aliphatiques dans les sols en application de la norme XP CEN ISO/TS 16558-2 [4]. En 2018, un troisième essai a été proposé, portant sur l'analyse des fractions aliphatiques et aromatiques d'hydrocarbures légères, entre C5 et C10, selon la norme NF EN ISO 16558-1 [5]. Cet essai fait l'objet du présent rapport.

Huit échantillons de sol recouvert de méthanol ont été envoyés en un seul envoi aux six laboratoires du GT Laboratoires, avec deux flacons par échantillon et la consigne de réaliser les analyses en double pour chaque flacon. Il s'agissait d'échantillons ayant des caractéristiques différentes en termes de type de sol (sableux, limoneux), de type de pollution (solution à façon, essence), de concentration cible en hydrocarbures $\geq$ C5-C10 (80 à 769 mg/kg), d'interférents (composés organiques volatils halogénés, MTBE, TAME, HAP ou pas d'interférent), de répartition entre aromatiques et aliphatiques, et de préparation (échantillon préparé au BRGM, matériau de référence certifié). L'objectif était de vérifier la performance des laboratoires et la fiabilité des données pour l'analyse dans les sols des hydrocarbures volatils ($\geq$ C5-C10) d'une part, et des fractions aromatiques et aliphatiques d'autre part, en appliquant la norme NF EN ISO 16558-1.

L'homogénéité des échantillons préparés a été vérifiée avec les résultats des laboratoires au moyen de l'envoi en aveugle de deux échantillons identiques.

En ce qui concerne l'analyse des BTEX et du styrène, cinq laboratoires sur les six du GT ont rendu des résultats. Une bonne répétabilité a été mise en évidence et la valeur de dopage est bien retrouvée par les participants. Pour ces substances, quel que soit le type de sol, le type de pollution et la concentration en hydrocarbures, les coefficients de variabilité interlaboratoires (CV_R) sont faibles, inférieurs ou égaux à 25 % sauf pour le styrène à faible concentration (1 mg/kg) qui atteint 40 %. Cette analyse des composés monoaromatiques volatils individuels (benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes, styrène) qui relève à la fois de la norme NF EN ISO 22155 et de la norme NF EN ISO 16558-1, puisqu'elles décrivent le même protocole, est donc considérée comme bien maîtrisée par les laboratoires.

Pour les fractions d'hydrocarbures aliphatiques ($\geq$ C5-C10) et aromatiques ($\geq$ C6-C10), quatre laboratoires sur les six ont rendu des résultats. Pour la fraction d'hydrocarbures aromatiques $\geq$ C6-C10, en considérant l'ensemble des échantillons et leur complexité respective, il n'est pas possible de dégager des effets nature d'échantillon ou concentration ou interférences, sur la qualité des résultats. La variabilité maximale est de 30 %. Pour les deux fractions qui composent la fraction $\geq$ C6-C10 ($\geq$ C6-C9 et >C9-C10), on constate une différence de pratique pour un laboratoire, entraînant une variabilité plus importante. Les échanges en GT ont permis de clarifier ce point et le laboratoire a depuis modifié sa pratique pour respecter la norme. La variabilité est plus importante pour les fractions aliphatiques que pour les fractions aromatiques. En particulier, la fraction $\geq$ C5-C6 est celle pour laquelle les coefficients de variabilité interlaboratoires sont les plus élevés (jusqu'à 76 %). Il n'a pas été observé d'effet laboratoire systématique, en revanche, la présence d'interférents semble augmenter la variabilité des résultats pour cette fraction en particulier, mais n'induit pas d'augmentation de la moyenne générale des résultats des laboratoires. Les autres fractions (>C6-C8 et >C8-C10) semblent moins impactées par la présence d'interférents.

Un problème de la qualité du matériau de référence certifié utilisé (CRM 513) a été mis en évidence. L'exploitation des résultats obtenus avec cet échantillon n'a pas été possible en raison de l'hétérogénéité des flacons fournis par le fournisseur. En effet, la dispersion des résultats observée sur les BTEX est due à la dispersion inter-flacons, ce qui n'était pas le cas pour les autres échantillons. Le fournisseur a été contacté et des informations complémentaires lui ont été fournies, mais à ce jour aucune réponse correcte permettant de justifier cette différence entre flacons n'a été obtenue. Cela constitue une difficulté pour les laboratoires qui souhaiteraient disposer de cet échantillon de référence pour valider et évaluer leurs méthodes, d'autant que peu de matériaux de référence certifiés existent pour ces composés volatils.

Sommaire

1. Objectif.....	9
2. Organisation de l'essai	11
2.1. PRÉSENTATION DE LA NORME NF EN ISO 16558-1	11
2.2. LISTE DES PARAMÈTRES	13
2.3. DESCRIPTION DES ÉCHANTILLONS	14
2.4. PRÉPARATION ET ENVOI DES ÉCHANTILLONS	15
2.5. ÉTUDE D'HOMOGENÉITÉ.....	20
2.6. TRAITEMENT STATISTIQUE POUR LES DONNÉES.....	21
3. Résultats des BTEX et du styrène.....	23
3.1. RÉPÉTABILITÉ INTRALABORATOIRE POUR LES COMPOSÉS MONOAROMATIQUES VOLATILS (BTEX, STYRENE)	23
3.2. LIMITE DE QUANTIFICATION DES COMPOSÉS MONOAROMATIQUES VOLATILS (BTEX, STYRENE)	24
3.3. PERFORMANCE DES LABORATOIRES POUR LES COMPOSÉS MONOAROMATIQUES VOLATILS (BTEX, STYRENE)	24
3.4. COMPARAISON AVEC LES RÉSULTATS DE L'EIL DE 2015	26
4. Résultats des fractions aliphatiques et aromatiques	27
4.1. RÉPÉTABILITÉ INTRALABORATOIRE POUR LES FRACTIONS D'HYDROCARBURES ALIPHATIQUES ET AROMATIQUES.....	27
4.2. LIMITE DE QUANTIFICATION DES FRACTIONS D'HYDROCARBURES ALIPHATIQUES ET AROMATIQUES	28
4.3. PERFORMANCE DES LABORATOIRES POUR LES FRACTIONS AROMATIQUES	28
4.4. PERFORMANCE DES LABORATOIRES POUR LES FRACTIONS ALIPHATIQUES.....	34
5. Cas du matériau de référence certifié, échantillon H.....	39
6. Conclusion.....	41
7. Bibliographie	45

Liste des tableaux

Tableau 1 :	Tableau reproduit de la norme NF EN ISO 16558-1 [5], détaillant les fractions aliphatiques et aromatiques volatiles, par domaine d'ébullition.....	11
Tableau 2 :	Paramètres à analyser par les laboratoires dans les échantillons de l'essai, tels qu'indiqués dans la norme NF EN ISO 16558-1.....	13
Tableau 3 :	Description des échantillons de sol (A à H) préparés pour l'essai interlaboratoires.	14
Tableau 4 :	Liste des molécules dans la solution de dopage pour les échantillons A à E et G, avec leur numéro CAS, leur appartenance à la fraction aliphatique ou aromatique, leur nombre de carbones et leur température d'ébullition. Les molécules sont classées par fraction (aliphatique ou aromatique) puis par température d'ébullition croissante.....	16
Tableau 5 :	Composition générale d'une essence, utilisée pour doper l'échantillon H.	17
Tableau 6 :	Compositions générales de différents carburants [8].	17
Tableau 7 :	Composés « interférents » ajoutés dans l'échantillon D.....	18
Tableau 8 :	Composés « interférents » ajoutés dans l'échantillon E et leur concentration dans le sol. Ils sont classés par température d'ébullition croissante – en orange, les composés ayant une température d'ébullition correspondant à la fraction aliphatique C5-C6 ; en bleu, ceux dont la température d'ébullition correspond à la fraction aliphatique C6-C8 et en vert, ceux dont la température d'ébullition correspond à la fraction aliphatique C8-C10.	19
Tableau 9 :	Échantillon H, analytes certifiés par le fournisseur (voir certificat complet en Annexe 1).....	20
Tableau 10 :	Étude de la répétabilité pour l'analyse des BTEX et du styrène, avec les concentrations en mg/kg obtenues par chaque laboratoire (1 à 4 et 6) pour chaque composé aromatique volatil (BTEX et styrène) et la valeur du coefficient de répétabilité (CV_r) correspondante ; cas de l'échantillon G (sable de Fontainebleau, 80 mg/kg en hydrocarbures C ₅ -C ₁₀ , répartition aromatiques/aliphatiques 50/50).	23
Tableau 11 :	Limites de quantification (en mg/kg) fournies par les laboratoires dans le fichier de résultats pour les BTEX et le styrène.	24
Tableau 12 :	Résultats des analyses des BTEX et du styrène pour les six échantillons (A et B sont regroupés car ce sont les mêmes échantillons) préparés au BRGM, avec la concentration cible, la moyenne pour chaque participant, la moyenne générale, et le coefficient de variabilité interlaboratoires (CV_R) ; en rouge sont indiqués les $CV_R > 30\%$	25
Tableau 13 :	Résultats obtenus lors de l'EIL 2015 pour l'analyse des BTEX (échantillon A) par les laboratoires ayant participé à l'essai de 2018, retraités spécifiquement, avec la concentration cible, la moyenne pour chaque participant, la moyenne générale, et le coefficient de variabilité interlaboratoires (CV_R).....	26
Tableau 14 :	Résultats détaillés pour l'échantillon G avec les deux répliqués (R) par flacon (G1 et G2) pour les fractions aliphatiques et aromatiques. Les couleurs vertes et blanches servent à faciliter la lecture. NA non analysé.	27
Tableau 15 :	Limites de quantification fournies par les laboratoires dans le fichier de résultats pour les fractions aromatiques et aliphatiques ; NC : non communiqué.	28
Tableau 16 :	Résultats des analyses des fractions aromatiques pour les six échantillons (A et B sont regroupés car ce sont les mêmes échantillons) préparés au BRGM, avec la concentration cible, la moyenne pour chaque participant, la moyenne générale, et le coefficient de variabilité interlaboratoires (CV_R) ; en rouge sont indiqués les $CV_R > 30\%$	30

Tableau 17 : Calcul du ratio entre la fraction aromatique C _{≥6} -C ₉ ou C ₉ -C ₁₀ et la fraction aromatique totale, pour l'échantillon A&B.	31
Tableau 18 : Comparaison des résultats de la sous-fraction $\geq$ C ₆ -C ₉ transmis par les laboratoires, avec la somme mathématique des résultats des BTEX et du styrène obtenus lors de leur analyse isolée (§ 3.3) calculée a posteriori par le BRGM, pour chaque analyse des échantillons A à G.	32
Tableau 19 : Résultats des analyses des fractions aliphatiques pour les six échantillons (A et B sont regroupés car ce sont les mêmes échantillons) préparés au BRGM, avec la concentration cible, la moyenne pour chaque participant, la moyenne générale, et le coefficient de variabilité interlaboratoires (CV _R) ; en rouge sont indiqués les CV _R > 30 %.	35
Tableau 20 : Description des échantillons A à G : concentrations des composés aromatiques $\geq$ C ₆ -C ₁₀ et aliphatiques C _{≥5} -C ₁₀ , interférents (nature, concentration, fraction interférée).	36
Tableau 21 : Résultats des analyses des BTEX pour l'échantillon H, matériau de référence certifié pour valeurs des BTEX et des hydrocarbures de pétrole volatils totaux (C ₅ -C ₁₀) commercialisé, avec la concentration certifiée, les résultats de chaque participant, et le coefficient de variabilité intralaboratoires (CV _r).	40

Liste des figures

Figure 1 : Résultats du contrôle de l'homogénéité par ANOVA robuste qui illustre la proportion des trois effets (intralaboratoire ou répétabilité, interflacons ou homogénéité et effet interlaboratoires) sur la variance totale ; cas de l'éthylbenzène et du benzène.	21
Figure 2 : Coefficients de variation interlaboratoires (CV _R) obtenus pour l'analyse des fractions aromatiques des échantillons A à G par les quatre laboratoires.	33
Figure 3 : Coefficients de variation interlaboratoires (CV _R) obtenus pour l'analyse des fractions aliphatiques des échantillons A à G par les quatre laboratoires.	38

Liste des annexes

Annexe 1 : Certificat d'analyse du matériau de référence certifié MRC 13, correspondant à l'échantillon H.	47
---	----

Glossaire

SSP : sites et sols pollués

BTEX : benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes

BTEX + Styène : benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes, styrène

HCT (indice) : indice hydrocarbure C10-C40

CV_R : coefficient de variation de reproductibilité (en %)

CV_r : coefficient de variation de répétabilité (en %)

LQ : limite de quantification

EIL : essai interlaboratoires

n : nombre de laboratoires ayant transmis leurs résultats

X : valeur assignée (en mg/kg de sol sec)

σ : écart-type pour l'évaluation de l'aptitude (en mg/kg de sol sec)

EC (issu de la norme NF EN ISO 16558-1 [1]) : nombre de carbones des n-alcanes

1. Objectif

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

Les premiers travaux de ce groupe de travail ont concerné les méthodes d'analyse dédiées aux sols. Ils ont permis d'identifier les normes d'analyses les plus pertinentes pour la matrice sol et de restreindre le nombre de pratiques, notamment pour la préparation de l'échantillon de sol [7]. De plus, le constat du faible nombre d'essais interlaboratoires dédiés aux analyses dans la matrice sol a également été établi ; peu de paramètres (hormis métaux, PCB et HAP) sont couverts par les essais existants proposés par les organismes nationaux, AGLAE et BIPEA, ou internationaux. Or 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. Dans ce contexte, un premier essai interlaboratoires a été réalisé en 2015 sur l'analyse des composés organiques volatils dans les sols [1], puis en 2017 un second essai interlaboratoires a été organisé portant sur les hydrocarbures C10-C40 et les fractions aliphatiques et aromatiques [3]. Un nouvel essai a été réalisé en 2018, portant sur les hydrocarbures volatils $\geq$ C5-C10 analysés selon la norme NF EN ISO 16558-1 [5].

L'objectif de cet essai interlaboratoires 2018 est d'obtenir des données sur la performance des laboratoires et la fiabilité des données pour l'analyse des hydrocarbures volatils ($\geq$ C5-C10, dont les BTEX) et des fractions aromatiques et aliphatiques dans les sols en appliquant la norme NF EN ISO 16558-1 prescrite par le GT Laboratoires. Plusieurs échantillons de sols, avec des teneurs en hydrocarbures différentes et des contaminations variables ont été conçus, pour avoir un maximum d'informations sur la justesse et la fidélité des résultats des laboratoires.

2. Organisation de l'essai

2.1. PRÉSENTATION DE LA NORME NF EN ISO 16558-1

La norme d'analyse NF EN ISO 16558-1 [5] permet le dosage quantitatif des fractions aliphatiques et aromatiques volatiles d'hydrocarbures $\geq C_5$ -C10. Dans la norme, l'intitulé exact des paramètres à analyser est : « *fractions aliphatiques et aromatiques volatiles extractibles totales des hydrocarbures de pétrole* ».

Dans son domaine d'application, la norme indique que tous les hydrocarbures ayant une température d'ébullition comprise entre 36 et 184 °C, les n-alcanes de C_5H_{12} à $C_{10}H_{22}$, les isoalcanes, les cycloalcanes, les BTEX et les composés de di- et trialkylbenzène, sont dosés sous forme d'hydrocarbures de pétrole volatils totaux C5 à C10. Les fractions aliphatiques et aromatiques volatiles sont spécifiées. Les sous-fractions proposées dans la norme (Tableau 1) sont adaptées aux études d'évaluation des risques mais d'autres sous-fractions peuvent être dosées.

Type de structure	Gamme de nombres EC Nombre de carbones des <i>n</i> -alcanes	Domaine d'ébullition °C	Exemples de composés
Composés aliphatiques	5 à 6	≥ 36 à 69	Pentane, 2- et 3-méthylpentane, 2,2- et 2,3-diméthylbutane, cyclopentane, 2,3-diméthylbutadiène, hexane
	> 6 à 8	> 69 à 128	Cyclohexane, méthylcyclopentane, diméthylcyclopentane, méthyl- et diméthylcyclohexane, alcane ramifié en C ₇ et C ₈
	> 8 à 10	> 128 à 175	<i>n</i> -nonane, 2-méthylnonane, 1,1,3-triméthylcyclohexane, 2,3-diméthylheptane, <i>n</i> -décane
Composés aromatiques	> 6 à 9	> 69 à 151	Composés BTEX individuels, styrène
	> 9 à 10	> 151 à 184	Allylbenzène, <i>i</i> - et <i>n</i> -propylbenzène, 2-, 3- et 4-éthyltoluène, 1,2- et 1,3-diéthylbenzène, 1,2,3-, 1,2,4- et 1,3,5-triméthylbenzène, isopropenylbenzène

Tableau 1 : Tableau reproduit de la norme NF EN ISO 16558-1 [5], détaillant les fractions aliphatiques et aromatiques volatiles, par domaine d'ébullition.

La norme donne les définitions des paramètres à analyser, à savoir :

- **teneur totale en fractions d'hydrocarbures de pétrole volatils** : *ensemble des composés extractibles avec du méthanol qui peuvent être mesurés par chromatographie en phase gazeuse avec espace de tête avec un détecteur spectrométrique de masse et élués sur une colonne capillaire non polaire avec des temps de rétention compris entre ceux du *n*-pentane (C_5H_{12}) EC5 et de l'hexane (C_6H_{14}) EC 6, entre ceux de l'EC 6 et du *n*-octane (C_8H_{18}) EC 8 et entre ceux de l'EC 8 et du 1,2-diéthylbenzène ($C_{10}H_{14}$) EC10. Les substances répondant à cette définition sont principalement des hydrocarbures oléfiniques, alicycliques, aliphatiques à chaîne courte ou ramifiés et du BTEX ou des hydrocarbures aromatiques substitués alkylés ;*

- **composés aromatiques volatils et fraction entre EC9 et 10 des hydrocarbures de pétrole** : composés *BTEX monoaromatiques individuels et fraction entre EC 9 à 10 contenant des composés aromatiques di et trialkylés, qui peuvent être mesurés par chromatographie en phase gazeuse avec espace de tête avec un détecteur spectrométrique de masse (des exemples de composés sont donnés dans le Tableau 1) ;*
- **fractions aliphatiques volatiles d'hydrocarbures de pétrole** : *valeurs quantitatives pour les fractions aliphatiques des hydrocarbures de pétrole volatils (hydrocarbures oléfiniques, alicycliques ramifiés et paraffiniques à chaîne courte) entre EC 5 à 6, 6 à 8 et 8 à 10, qui peuvent être mesurées par chromatographie en phase gazeuse avec espace de tête avec un détecteur spectrométrique de masse (des exemples de composés sont donnés dans le Tableau 1).*

On peut donc constater :

- que les composés à prendre en compte pour la teneur totale en fractions d'hydrocarbures de pétrole volatils sont compris entre deux marqueurs : le n-pentane (C₅H₁₂) de température d'ébullition 36 °C, qui est un n-alcane et le 1,2-diéthylbenzène (C₁₀H₁₄) de température d'ébullition 184.0 °C, qui est un hydrocarbure mono-aromatique. Tous les composés (aliphatiques, aromatiques, linéaires ou ramifiés) dont le temps de rétention se situe entre ces deux composés, c'est-à-dire avec une température d'ébullition $\geq 36^\circ$ et $\leq 184^\circ$ °C, sont intégrés à la mesure globale C5-C10 ;
- que la norme n'impose pas le découpage des sous-fractions aliphatiques ou aromatiques mais propose juste celles qui sont le mieux adaptées à la gestion des risques ;
- que la température d'ébullition du 1,2-diéthylbenzène mentionnée dans l'annexe A est différente de celle mentionnée dans le corps du texte (180.8 au lieu de 184 °C). Selon les sources, on trouve des valeurs différentes pour ce composé (par exemple: 183,5 °C¹, 183,0 °C², 182,8 °C (moyenne de 15 valeurs³)).

Dans son principe d'analyse, la norme NF EN ISO 16558-1 est exactement celle de la norme NF EN ISO 22155 [2], à savoir extraction du sol brut par agitation avec du méthanol, transfert d'une partie de la phase méthanolique dans un flacon à espace de tête contenant de l'eau, puis injection par la technique de l'espace de tête en chromatographie gazeuse. Par conséquent, le dosage des différents composés aromatiques se fait de la même façon et la norme NF EN ISO 16558-1 renvoie d'ailleurs à la norme NF EN ISO 22155 (« *Le mode opératoire décrit dans l'ISO 22155 est suivi pour doser les différents composés aromatiques.* ») où ces composés (BTEX et styrène) mais aussi le naphthalène sont dosés individuellement.

La norme NF EN ISO 16558-1 décrit ensuite le dosage des différentes fractions. Pour les fractions aromatiques ; notons que cette norme ne prend pas en compte le naphthalène (C₁₀H₈, température d'ébullition 218°C⁴) élué au-delà du 1,2-diéthylbenzène. Les fractions aromatiques correspondent donc :

- pour $\geq C_6$ à C₉, à la somme mathématique des concentrations des BTEX et du styrène mesurées chacune avec une droite d'étalonnage, par rapport à leur masse (m/z) correspondante (78 pour le benzène, 91 pour le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes) ;

¹ Weast, Robert C. (1965). CRC Handbook of Chemistry and Physics (46th ed.). pub The Chemical Rubber CO.

² <https://comptox.epa.gov/dashboard/dsstoxdb/results?search=DTXSID6052742>

³ <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C135013&Type=TBOIL>

⁴ <https://en.wikipedia.org/wiki/Naphthalene> / Lide, David R., ed. (2009). CRC Handbook of Chemistry and Physics (90th ed.). Boca Raton, Florida: CRC Press. ISBN 978-1-4200-9084-0

- pour >C9 à C10, à la somme des aires des pics identifiés grâce aux masses 91+105+117+118+19+120+134 et quantifiée avec une droite d'étalonnage globale (une droite correspondant à l'ensemble des masses indiquées).

Les fractions aliphatiques sont obtenues par la somme des aires des pics identifiés grâce aux masses 41+43+55+56+57+69+70+71 ; le découpage se fait avec la température d'ébullition de marqueurs, par exemple du pentane inclus à l'hexane inclus ($\geq$ C5-C6), entre l'hexane et jusqu'à l'octane inclus (>C6-C8) et entre l'octane et jusqu'au décane (>C8-C10), avec une droite d'étalonnage globale par fraction.

2.2. LISTE DES PARAMÈTRES

Pour cet essai, il était demandé d'appliquer la norme NF EN ISO 16558-1, prescrite par le GT Laboratoires lors des travaux précédents [7], pour l'analyse des hydrocarbures volatils et des fractions aliphatiques et aromatiques. La liste des paramètres demandés aux laboratoires est indiquée dans le Tableau 2. Il s'agit des composés mentionnés dans la norme NF EN ISO 16558-1 puisqu'elle permet de déterminer la concentration massique i) d'un composé aromatique volatil spécifique, ii) des fractions aliphatiques volatiles et iii) des fractions aromatiques volatiles.

Paramètres
Hydrocarbures de pétrole volatils totaux C5-C10
Fraction volatile aliphatique ($\geq$ C5-C10)
Fraction volatile aromatique ($\geq$ C6-C10)
Fraction aliphatique $\geq$ C5-C6
Fraction aliphatique >C6-C8
Fraction aliphatique >C8-C10
Fraction aromatique $\geq$ C6-C9
Fraction aromatique >C9-C10
Benzène
Toluène
Éthylbenzène
Styrène
m+p-Xylènes
o-Xylène

Tableau 2 : Paramètres à analyser par les laboratoires dans les échantillons de l'essai, tels qu'indiqués dans la norme NF EN ISO 16558-1.

Cet essai était ouvert aux six laboratoires du GT Laboratoires uniquement. L'objectif était de faire un état des lieux de la dispersion entre les laboratoires les plus impliqués en contexte SSP, pour l'analyse de différents échantillons de sols, avec des pollutions différentes. En effet, l'essai réalisé en 2015 portant sur les composés organiques volatils [1] et ouvert à des laboratoires extérieurs, et l'essai réalisé en 2017 sur les hydrocarbures C10-C40 [3], ont montré l'intérêt de restreindre certaines études aux membres du GT des Laboratoires pour disposer des laboratoires ayant une pratique de l'analyse des sols issus des sites et sols pollués.

2.3. DESCRIPTION DES ÉCHANTILLONS

L'essai comportait huit échantillons de sol (codés A à H), avec des teneurs en hydrocarbures différentes et des types de pollution variables, pour avoir un maximum d'informations sur la justesse et la fidélité des résultats. Il a été choisi de faire varier plusieurs paramètres :

- différentes natures de sols : sol naturel de type limon sableux, sable de fontainebleau ;
- différentes teneurs en hydrocarbures volatils totaux, 80 à 769 mg/kg ;
- différentes répartitions entre aromatiques et aliphatiques, de 50/50 à 70/30 % ;
- ajout d'interférents, HAP, huile minérale, éthers, composés organiques volatils chlorés.

Le Tableau 3 donne les caractéristiques des échantillons, leur préparation est détaillée au § 2.4.

Echantillon	Nature du sol	Fabrication (provenance)	Teneur C5-C10 ciblée (mg/kg)	Répartition aromatiques/aliphatiques (%)	Interférents ajoutés (teneur ciblée en mg/kg)
A+B	sol naturel séché et tamisé à 2 mm	dopage méthanol (BRGM)	500	50/50	-
C	sol naturel séché et tamisé à 2 mm	dopage méthanol (BRGM)	500	70/30	-
D	sol naturel séché et tamisé à 2 mm	dopage méthanol (BRGM)	500	70/30	- HAP : naphtalène + acénaphène (50 mg/kg) - Huile minérale (500 mg/kg)
E	sol naturel séché et tamisé à 2 mm	dopage méthanol (BRGM)	500	70/30	- Composés organiques volatils halogénés (50 mg/kg) - MTBE (10 mg/kg) - TAME (10 mg/kg)
F	sol naturel séché et tamisé à 2 mm	dopage méthanol (BRGM)	200	inconnue (dopage avec de l'essence)	-
G	sable de Fontainebleau (< 400 µm)	dopage méthanol (BRGM)	80	50/50	-
H	limon sableux tamisé à 149 µm	CRM 513 (Sigma-Aldrich)	769	inconnue	-

Tableau 3 : Description des échantillons de sol (A à H) préparés pour l'essai interlaboratoires.

L'Illustration 1 présente le sable de fontainebleau utilisé pour préparer l'échantillon G et le sol naturel (dont les caractéristiques ont été précédemment établies [1]) utilisé pour préparer les échantillons A à F.



Illustration 1 : Photographie du sable de Fontainebleau (à gauche) utilisé pour l'échantillon G et du sol naturel (à droite) utilisé pour les échantillons A à F.

2.4. PRÉPARATION ET ENVOI DES ÉCHANTILLONS

Les flacons utilisés pour cet essai sont les mêmes que ceux utilisés pour les précédents essais [1, 3]. Il s'agit de flacons en verre ambré de 125 ml.

Pour les échantillons A à G, le mode de préparation des échantillons est identique à celui qui avait été mis en œuvre lors de l'essai interlaboratoires de 2015 portant sur les composés organiques volatils (composés chlorés et BTEX) dans les sols [1]. Le protocole de préparation avait été éprouvé lors de cet essai et consistait à réaliser un dopage des molécules d'intérêt dans le méthanol recouvrant l'échantillon de sol. Le dopage a été réalisé dans des conditions contrôlées (température, durée, opérateur) et identique pour tous les flacons. Les échantillons étaient constitués de 25 g de sol (sable de Fontainebleau pour l'échantillon G) recouvert de 25 ml de méthanol dans lequel l'ajout d'une solution contenant les composés à analyser a été fait (quelques centaines de microlitres, à l'aide d'une micropipette). Le sol utilisé pour les échantillons A à F est le même que celui utilisé lors de l'essai de 2015. Il s'agit d'un sol naturel, tamisé à 2 mm et sec, constitué essentiellement de sables fins et de limons fins. L'échantillon G est constitué de sable de Fontainebleau.

Les échantillons A à E et G ont été dopés avec des solutions fabriquées à façon, contenant 37 molécules individuelles (18 molécules aliphatiques et 19 aromatiques, Tableau 4). Plusieurs solutions ont dû être préparées pour obtenir des concentrations et des répartitions aliphatiques / aromatiques différentes dans les échantillons.

Molécule	CAS	ALIPH/AROM	nombre de carbones	T°eb (°C)
pentane	109-66-0	ALIPHATIQUE	5	36
trans-pentadiène	2004-70-8	ALIPHATIQUE	5	42
cyclopentane	287-92-3	ALIPHATIQUE	5	49.2
2,3-diméthylbutane	79-29-8	ALIPHATIQUE	6	58
2-méthylpentane	107-83-5	ALIPHATIQUE	6	60.8
3-méthylpentane	96-14-0	ALIPHATIQUE	6	63.2
hexane	110-54-3	ALIPHATIQUE	6	68.7
méthylcyclopentane	96-37-7	ALIPHATIQUE	6	71.8
2,2-diméthylpentane	590-35-2	ALIPHATIQUE	7	79.1
cyclohexane	110-82-7	ALIPHATIQUE	6	80.7
heptane	142-82-5	ALIPHATIQUE	7	98.3
methylcyclohexane	108-87-2	ALIPHATIQUE	7	100.8
1,1-diméthylcyclohexane	590-66-9	ALIPHATIQUE	8	119.8
octane	111-65-9	ALIPHATIQUE	8	125.5
2,3 diméthyl heptane	3074-71-3	ALIPHATIQUE	9	140
nonane	111-84-2	ALIPHATIQUE	9	150.6
2-méthyl-nonane	871-83-0	ALIPHATIQUE	10	166
décane	124-18-5	ALIPHATIQUE	10	174
benzène	71-43-2	AROMATIQUE	6	80.1
toluène	108-88-3	AROMATIQUE	7	110.6
ethylbenzene	100-41-4	AROMATIQUE	8	136.1
m-xylène	108-38-3	AROMATIQUE	8	139.1
p-xylène	106-42-3	AROMATIQUE	8	139.1
o-xylène	95-47-6	AROMATIQUE	8	143.8
styrène	100-42-5	AROMATIQUE	8	145.8
Isopropylbenzene	98-82-8	AROMATIQUE	9	151.8
allylbenzene	300-57-2	AROMATIQUE	9	155.8
3-ethyltoluène	620-14-4	AROMATIQUE	9	161.3
4-ethyltoluène	622-96-8	AROMATIQUE	9	161.9
1,3,5 triméthylbenzene	108-67-8	AROMATIQUE	9	164.6
Isopropenylbenzene	98-83-9	AROMATIQUE	9	164.8
2-ethyltoluène	611-14-3	AROMATIQUE	9	165.1
1,2,4 triméthylbenzene	95-63-6	AROMATIQUE	9	168
sec-butylbenzene	135-98-8	AROMATIQUE	10	173.5
1,2,3 triméthylbenzene	526-73-8	AROMATIQUE	9	176
1,3 diethylbenzene	141-93-5	AROMATIQUE	10	182
1,2 diethylbenzene	135-01-3	AROMATIQUE	10	182.8

Tableau 4 : Liste des molécules dans la solution de dopage pour les échantillons A à E et G, avec leur numéro CAS, leur appartenance à la fraction aliphatique ou aromatique, leur nombre de carbones et leur température d'ébullition. Les molécules sont classées par fraction (aliphatique ou aromatique) puis par température d'ébullition croissante.

L'échantillon F a été dopé avec une solution étalon d'essence sans plomb. La teneur totale est donc connue, mais la répartition précise entre les fractions et les concentrations individuelles des BTEX ne sont pas disponibles. Les tableaux 5 et 6 présentent les compositions générales de différents carburants, dont l'essence.

Teneur	Composés	Fraction
20 à 30 %	Alcanes, hydrocarbures saturés de formule C_nH_{2n+2}	ALIPHATIQUE
5 %	Cycloalcanes, hydrocarbures saturés cycliques	ALIPHATIQUE
30 à 45 %	Alcènes, hydrocarbures insaturés	ALIPHATIQUE
30 à 45 %	Hydrocarbures aromatiques, de la famille du benzène, etc.	AROMATIQUE

Tableau 5 : Composition générale d'une essence, utilisée pour doper l'échantillon H⁵.

	Fresh Gasoline	Weathered Gasoline	Fresh Diesel	Weathered Diesel	Heavy Fuel Oil
<u>Aliphatic</u>					
AL >5-6	28.48%	2.64%	0.06%	0.003%	
AL >6-8	17.18%	14.13%	0.31%	0.12%	
AL >8-10	4.59%	9.94%	1.02%	0.91%	0.57%
AL >10-12	5.52%	13.81%	4.18%	4.19%	1.25%
AL >12-16			29.98%	30.46%	10.64%
AL >16-35			42.55%	43.28%	60.63%
<u>Aromatic</u>					
AR >8-10	5.52%	10.25%	0.75%	0.57%	
AR >10-12	9.22%	20.24%	3.53%	3.15%	0.57%
AR >12-16	6.62%	16.11%	9.67%	9.47%	0.83%
AR >16-21			7.60%	7.70%	4.48%
AR >21-35			0.07%	0.07%	21.03%
B	2.91%	0.13%	0.01%	0.0002%	
T	7.69%	2.00%	0.03%	0.004%	
E	1.70%	1.14%	0.02%	0.01%	
X	8.93%	6.43%	0.11%	0.04%	
Naphthalene	1.64%	3.20%	0.03%	0.02%	
	100.00%	100.00%	99.92%	100.00%	100.00%

Tableau 6 : Compositions générales de différents carburants [8].

Pour les échantillons avec des interférents (échantillons D et E), le dopage des interférents a été réalisé avant le dopage par les molécules d'intérêt. Les interférents ont été choisis car ils ont des nombres de carbone ou des températures d'ébullition proches de celles des composés d'intérêt et pourraient potentiellement interférer avec les molécules cibles ou perturber l'analyse. Certains sont explicitement cités dans la norme NF EN ISO 16558-1 au chapitre 4 (interférences).

⁵ [https://fr.wikipedia.org/wiki/Essence_\(hydrocarbure\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Essence_(hydrocarbure))

Dans le flacon D ont été ajoutés des HAP (naphtalène et acénaphène) en solution dans le méthanol et de l'huile minérale (C10-C40) en solution dans l'acétone (Tableau 7). Cela permet de créer un échantillon complexe du type de ceux que l'on peut rencontrer en contexte SSP. Les deux HAP ont été choisis car il s'agit des HAP les plus volatils. Le naphtalène comporte 10 atomes de carbone ($C_{10}H_8$) avec une température d'ébullition de 218 °C⁶ ; l'acénaphène comporte 12 atomes de carbone ($C_{12}H_{10}$) avec une température d'ébullition de 278 °C⁷. Ces composés aromatiques ne devraient donc pas être pris en compte dans l'analyse des hydrocarbures volatils ($\geq C_5$ -C10) car leur température d'ébullition est supérieure à celle du 1,2-diéthylbenzène (184 °C). L'huile minérale, qui contient des composés avec au moins 15 atomes de carbone, ne devrait pas être prise en compte non plus. Son solvant de mise en solution (utilisé par le fournisseur d'étalons) est l'acétone (C_3H_6O), avec une température d'ébullition de 56,2 °C⁸ et comportant un fragment massique principal de masse 43 (fragment considéré pour déterminer les fractions aliphatiques dans la norme). L'acétone ne devrait pas être prise en compte dans les résultats car le temps de rétention ne coïncide pas avec ceux des fractions d'intérêt, et elle est peu sensible avec cette méthode d'analyse (l'acétone se dose avec une autre méthode d'analyse plus spécifique à ce composé). Cependant, sa concentration dans l'échantillon est extrêmement forte (18 g/kg) et peut potentiellement gêner les laboratoires.

Interfèrent	N° CAS	Concentration dans le sol (mg/kg)	Nombre de carbones	Température d'ébullition (°C)
Naphtalène	91-20-3	47	10	218
Acénaphène	83-32-9	47	12	278
White mineral oil	8042-47-5	475	>15	environ 300

Tableau 7 : Composés « interférents » ajoutés dans l'échantillon D.

Dans le flacon E ont été ajoutés des composés organiques volatils chlorés et des éthers (MTBE et TAME). Les composés ajoutés sont indiqués dans le Tableau 8, avec leur concentration, leur température d'ébullition et les quatre fragments principaux en spectrométrie de masse. Ces molécules ont été choisies car elles sont explicitement indiquées dans la norme NF EN ISO 16558-1 comme pouvant interférer avec les fractions aliphatiques : « Les composés non associés aux contaminations par les hydrocarbures de pétrole et ayant un point d'ébullition compris entre C_5 et C_{10} (par exemple, composés halogénés et éthers tels que MTBE et TAME) peuvent interférer avec les fractions aliphatiques ».

⁶ <https://en.wikipedia.org/wiki/Naphthalene> / Lide, David R., ed. (2009). CRC Handbook of Chemistry and Physics (90th ed.). Boca Raton, Florida: CRC Press. ISBN 978-1-4200-9084-0

⁷ Weast, Robert C. (1965). CRC Handbook of Chemistry and Physics (46th ed.). pub The Chemical Rubber CO.

⁸ Weast, Robert C. (1965). CRC Handbook of Chemistry and Physics (46th ed.). pub The Chemical Rubber CO

		C° réelle dans le sol (mg/kg)	formule brute	T° ébullition (°C)	4 principaux fragments en spectrométrie de masse
COV chloré	1,1 dichloroéthylène	2.7	C ₂ H ₂ Cl ₂	31.2	61 / 96 / 98 / 63
COV chloré	méthylène chloride	2.7	CH ₂ Cl ₂	39.8	49 / 84 / 86 / 51
COV chloré	trans 1,2 dichloroéthylène	2.7	C ₂ H ₂ Cl ₂	48	61 / 96 / 98 / 63
Ethers	MTBE	12.1	C ₅ H ₁₂ O	55	73 / 57 / 41 / 29
COV chloré	1,1 dichloroéthane	2.7	C ₂ H ₄ Cl ₂	57	63 / 27 / 65 / 83
COV chloré	1,1,1 trichloroéthane	2.7	C ₂ HCl ₃	74	97 / 61 / 99 / 117
COV chloré	Tétrachlorure de carbone	2.7	CCl ₄	76	117 / 119 / 121 / 82
COV chloré	1,2 dichloroéthane	2.7	C ₂ H ₄ Cl ₂	83	62 / 64 / 49 / 27
Ethers	TAME	12.1	C ₆ H ₁₄ O	85	73 / 43 / 55 / 87
COV chloré	trichloroéthylène	2.7	C ₂ HCl ₃	87	130 / 132 / 95 / 97
COV chloré	1,2 dichloropropane	2.7	C ₃ H ₆ Cl ₂	95	63 / 62 / 27 / 41
COV chloré	trans 1,3 dichloropropylène	2.6	C ₃ H ₄ Cl ₂	97	75 / 39 / 77 / 110
COV chloré	cis 1,3 dichloropropylène	2.9	C ₃ H ₄ Cl ₂	104	75 / 39 / 77 / 110
COV chloré	1,1,2 trichloroéthane	2.7	C ₂ H ₃ Cl ₃	110	97 / 83 / 61 / 99
COV chloré	tetrachloroéthylène	2.7	C ₂ Cl ₄	121	199 / 164 / 129 / 131
COV chloré	chlorobenzene	2.7	C ₆ H ₅ Cl	132	112 / 77 / 114 / 51
COV chloré	1,1, 2,2 tetrachloroéthane	2.7	C ₂ H ₂ Cl ₄	147	83 / 85 / 95 / 60
COV chloré	1,3 dichlorobenzène	2.7	C ₆ H ₄ Cl ₂	172	146 / 148 / 111 / 75
COV chloré	1,4 dichlorobenzène	2.7	C ₆ H ₄ Cl ₂	174	146 / 148 / 111 / 75
COV chloré	1,2 dichlorobenzène	2.7	C ₆ H ₄ Cl ₂	179	146 / 148 / 111 / 75

Tableau 8 : Composés « interférents » ajoutés dans l'échantillon E et leur concentration dans le sol. Ils sont classés par température d'ébullition croissante – en orange, les composés ayant une température d'ébullition correspondant à la fraction aliphatique C5-C6 ; en bleu, ceux dont la température d'ébullition correspond à la fraction aliphatique C6-C8 et en vert, ceux dont la température d'ébullition correspond à la fraction aliphatique C8-C10.

L'échantillon H est un matériau de référence certifié pour les BTEX et pour les hydrocarbures de pétrole volatils totaux (référence CRM-513-30G) directement obtenu auprès d'un fournisseur d'étalons. Les concentrations des composés présents et leur tolérance sont indiquées dans le Tableau 9. Le certificat complet est fourni en Annexe 1. Cet échantillon a été sélectionné pour appréhender la justesse des laboratoires grâce aux concentrations certifiées. Il s'agit d'un limon sableux broyé à 149 µm (100 mesh), sec. Le fournisseur indique qu'il a été stabilisé par ajout de méthanol pour limiter la dégradation bactérienne. Pour l'envoi aux laboratoires, le contenu de chaque flacon commercial reçu a été transféré dans un flacon en verre ambré de 125 mL afin de ne pas informer les participants sur l'origine de l'échantillon, puis recouvert de 25 mL de méthanol, comme pour les autres échantillons, au BRGM. Le poids de sol dans chaque flacon a été indiqué aux laboratoires. En toute rigueur, le ratio sol/méthanol préconisé dans la norme NF EN ISO 16558-1 (1/1) n'était pas respecté car la masse de sol était de 33 g et le volume de méthanol ajouté de 25 mL. Cela n'empêchera pas de comparer les résultats des laboratoires entre eux puisque les flacons H sont tous identiques.

Analyte	Concentration certifiée (mg/kg)
Gasoline C5-C10	769 ± 116
Benzène	23,5 ± 4,32
Ethylbenzène	17,3 ± 2,48
Toluène	84,2 ± 11,5
m+p-Xylènes	69,1 ± 7,37
o-Xylène	25,4 ± 3,19

Tableau 9 : Échantillon H, analytes certifiés par le fournisseur (voir certificat complet en Annexe 1).

Les échantillons ont été envoyés aux participants le lendemain de leur préparation, avec les mêmes précautions concernant le transport que celles qui avaient été mises en œuvre pour l'essai interlaboratoires de 2015 (emballages multiples, vermiculite, informations aux transporteurs) [1]. L'illustration 2 montre les flacons pour envoi et un exemple de colisage.



Illustration 2 : Photographies des flacons (à gauche) et des colis contenant les flacons et la vermiculite (à droite) pour l'envoi des échantillons.

2.5. ÉTUDE D'HOMOGENÉITÉ

Étant donné que le protocole de préparation des échantillons a été éprouvé lors de l'essai interlaboratoires de 2015 portant sur les composés organiques volatils [1], il a été jugé qu'il n'était pas nécessaire de réaliser une étude d'homogénéité aussi complète que celle demandée dans la norme NF ISO 13528 relative aux essais interlaboratoires [9]. Néanmoins, les laboratoires devant réaliser deux analyses pour chaque flacon, cela permet de mettre en évidence une éventuelle inhomogénéité, par exemple lorsque les résultats obtenus sur les deux flacons analysés par un même laboratoire ne sont pas cohérents. De plus, afin de confirmer l'homogénéité des lots d'échantillons préparés, il a été décidé d'envoyer aux participants, pour un des échantillons, deux flacons supplémentaires pour faire une « pseudo » étude d'homogénéité. Ainsi les flacons A et B reçus étaient identiques, ils ont été préparés simultanément avec les mêmes solutions. Chaque participant a donc analysé quatre flacons en double sans le savoir, fournissant ainsi huit résultats d'analyse pour chaque composé. Ces données peuvent être traitées en utilisant une ANOVA robuste afin d'identifier l'origine de la dispersion entre les participants : effet intralaboratoire (répétabilité), effet interflacons (homogénéité), effet interlaboratoires.

Cette étude a été menée uniquement pour les BTEX. En effet, en raison de différences de pratiques des laboratoires pour quantifier les fractions aliphatiques et aromatiques, il n'a pas été possible de vérifier l'homogénéité sur les fractions (voir chapitre 4).

Pour tous les BTEX, la contribution de l'effet interflacons est nulle (exemple de l'éthylbenzène, (Figure 1, à gauche) à l'exception du benzène pour lequel cette contribution contribue à 2 % de la variance totale (Figure 1, à droite). Cette contribution reste très faible et l'homogénéité des flacons préparés est confirmée.

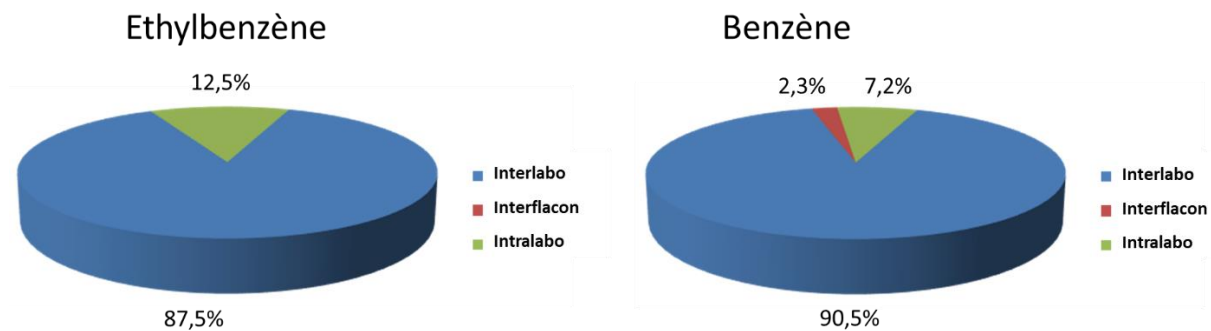


Figure 1 : Résultats du contrôle de l'homogénéité par ANOVA robuste qui illustre la proportion des trois effets (intralaboratoire ou répétabilité, interflacons ou homogénéité et effet interlaboratoires) sur la variance totale ; cas de l'éthylbenzène et du benzène.

Concernant l'échantillon H, du fait qu'il s'agit d'un matériau de référence certifié commercialisé et que tous les flacons étaient issus du même lot (chaque flacon était accompagné d'un certificat et tous les certificats étaient identiques), il n'a pas été mené d'étude d'homogénéité pour cet échantillon. Ils sont considérés comme homogènes.

2.6. TRAITEMENT STATISTIQUE POUR LES DONNÉES

Les laboratoires du GT sont codés pour rendre les résultats anonymes, le même code est utilisé pour tous les échantillons d'un participant. Étant donné le faible nombre de participants, six maximum, les données ne peuvent pas être traitées par application de statistiques robustes telles que décrites dans la norme NF ISO 13528 [9]. Initialement six participants étaient prévus, mais deux laboratoires ont rencontré des difficultés et n'ont pas pu rendre de résultats pour les hydrocarbures et les fractions C5-C10 ; il s'agit des laboratoires 5 et 6.

Le laboratoire 5 a indiqué que ses étalons pour l'analyse des hydrocarbures et fractions C5-C10 n'avaient pas été reçus à temps pour réaliser les analyses à la réception des échantillons (bien que les laboratoires aient été informés des dates d'envoi des échantillons plusieurs mois avant par le biais des réunions du GT et des mails). Une analyse des BTEX a cependant été programmée à réception des échantillons mais une rupture du filament dans l'appareil d'analyse (GC-MS) n'a pas permis la réalisation de l'analyse complète. Aussi, le laboratoire a stocké les extraits méthanoliques au congélateur en attente de leur analyse qui a finalement été réalisée deux mois environ après la réception des échantillons. Étant donné ce délai, les résultats de ce participant n'ont pas été pris en compte.

La laboratoire 6 a indiqué avoir rencontré diverses difficultés qui ont empêché de réaliser les analyses sur les hydrocarbures et les fractions C5-C10. Le laboratoire n'a pas rendu de résultats pour ces paramètres. Les analyses des BTEX ont été réalisées dans les délais et les résultats correspondants pour ces paramètres ont été pris en compte.

Étant donné le nombre très faible de participants à cet essai, quatre ou cinq selon les composés, il n'a pas été calculé de z-score. Seule la performance globale des laboratoires, leur répétabilité (CV_r) et la variabilité entre laboratoires (CV_R) sont traitées.

Les résultats des échantillons A et B sont compilés et traités ensemble, puisqu'il s'agit des mêmes échantillons (voir § 2.3).

Pour tous les échantillons, les résultats statistiques sont présentés dans le corps du rapport (moyennes des participants, moyennes générales, CV_R , CV_r , écart entre les moyennes des participants et la concentration cible lorsqu'elle est connue).

L'exploitation des résultats des échantillons A à G est présentée pour les composés individuels (§3) puis pour les fractions aliphatiques et aromatiques (§4). Les résultats du matériau de référence (échantillon H) font l'objet d'un chapitre dédié (§5).

3. Résultats des BTEX et du styrène

Ce chapitre présente l'exploitation des résultats d'analyse des échantillons A à G.

3.1. RÉPÉTABILITÉ INTRALABORATOIRE POUR LES COMPOSÉS MONOAROMATIQUES VOLATILS (BTEX, STYRENE)

Les concentrations cibles en composés monoaromatiques volatils variaient entre 1 et 10 mg/kg selon les échantillons. Les résultats des laboratoires sont très répétables pour les cinq participants, puisque les coefficients de répétabilité (CV_r) sont inférieurs à 10 % pour tous les échantillons. Un exemple de résultats obtenus pour les BTEX et le styrène est donné dans le Tableau 10 pour l'échantillon G (sable de Fontainebleau, avec une concentration cible de 80 mg/kg en hydrocarbures C_{≥5}-C₁₀).

Lab n°	Benzène (mg/kg sec)	Toluène (mg/kg sec)	Ethyl benzène (mg/kg sec)	Styrène (mg/kg sec)	m+p xylène (mg/kg sec)	o xylène (mg/kg sec)
1	3.3	1.2	1.1	9.5	3.3	2.0
	4.4	1.5	1.5	9.9	4.4	2.6
	3.2	1.1	1.1	8.2	3.6	2.3
	3.3	1.2	1.1	9.1	3.6	2.2
2	3.1	1.0	0.9	9.1	3.1	2.1
	3.1	1.0	1.0	9.1	3.1	2.1
	3.2	1.0	1.0	9.2	3.2	2.2
	3.2	1.0	0.9	9.8	3.1	2.2
3	3.0	1.0	0.8	8.1	2.7	1.7
	3.0	1.0	0.9	8.2	2.7	1.7
	2.9	1.0	0.8	7.8	2.5	1.6
	3.0	1.0	0.9	8.2	2.7	1.7
4	2.1	0.7	1.1	6.6	2.3	1.5
	2.0	0.7	1.0	6.4	2.1	1.3
	2.2	0.8	1.1	7.0	2.4	1.7
	2.1	0.7	1.1	6.5	2.2	1.4
6	3.2	1.0	1.0	10.9	3.4	2.3
	3.3	1.1	1.1	9.6	3.2	2.2
	3.3	1.0	1.0	11.1	3.4	2.4
	2.9	1.0	1.0	8.5	2.9	2.0
CVr	9%	9%	9%	8%	8%	8%

Tableau 10 : Étude de la répétabilité pour l'analyse des BTEX et du styrène, avec les concentrations en mg/kg obtenues par chaque laboratoire (1 à 4 et 6) pour chaque composé aromatique volatil (BTEX et styrène) et la valeur du coefficient de répétabilité (CV_r) correspondante ; cas de l'échantillon G (sable de Fontainebleau, 80 mg/kg en hydrocarbures C_{≥5}-C₁₀, répartition aromatiques/aliphatiques 50/50).

3.2. LIMITE DE QUANTIFICATION DES COMPOSÉS MONOAROMATIQUES VOLATILS (BTEX, STYRENE)

Les cinq laboratoires ont des limites de quantification différentes, comprises entre 0,01 et 0,1 mg/kg (Tableau 11), donc pouvant varier d'un facteur 10 pour un même composé.

Les laboratoires ont les mêmes limites de quantification pour chacun des six composés, sauf le laboratoire 6 qui a des limites de quantification différentes pouvant varier d'un facteur 5 (entre 0,01 et 0,05 mg/kg).

Laboratoire	Benzène	Toluène	Éthylbenzène	Styrène	m+p-xylènes	o-xylène
1	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
2	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
3	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
4	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
6	0,01	0,05	0,01	0,05	0,02	0,01

Tableau 11 : Limites de quantification (en mg/kg) fournies par les laboratoires dans le fichier de résultats pour les BTEX et le styrène.

3.3. PERFORMANCE DES LABORATOIRES POUR LES COMPOSÉS MONOAROMATIQUES VOLATILS (BTEX, STYRENE)

Le Tableau 12 présente les résultats des laboratoires obtenus pour les BTEX et le styrène pour chaque échantillon.

La variabilité entre laboratoires est faible, les CV_R sont inférieurs à 25 % pour tous les composés dans tous les échantillons, sauf pour le styrène qui atteint 38-40 % dans trois échantillons (C, D et E). Pour ces trois échantillons, la concentration en styrène est de 1 mg/kg, cependant les autres BTEX à la même concentration (benzène échantillon A&B, toluène échantillon G) ne montrent pas une telle variabilité. Les échanges avec les laboratoires n'ont pas permis d'identifier d'explication.

Même s'il ne s'agit pas d'échantillons avec une concentration initiale certifiée, on peut constater que les concentrations cibles sont en général bien retrouvées par les participants ; dans les cinq échantillons l'écart entre la concentration cible et la moyenne générale des participants est inférieur à 10 %. Pour le m+p-xylènes l'écart est un peu plus important (18 à 24 %) pour trois échantillons C, D et E, qui sont ceux avec une teneur en m+p-xylènes beaucoup plus forte (78 mg/kg).

Les laboratoires présentent une bonne maîtrise de l'analyse des composés monoaromatiques volatils individuels, BTEX et styrène.

Flacons A&B (500mg/kg, 50/50)		Benzène	Toluène	Ethyl benzène	Styrène	m+p xylène	o xylène	Flacon C (500mg/kg, 70/30)		Benzène	Toluène	Ethyl benzène	Styrène	m+p xylène	o xylène
Concentration cible C _{AB}		1.0	19	34	10	12	14	Concentration cible C _C (mg/kg)		3	39	21	1.0	78	8
Labo 1		<5	22	37	11	13	17	Labo 1		<5	44	23	<5	74	8
Labo 2		1.1	19	32	11	13	15	Labo 2		3	39	21	1.3	66	9
Labo 3		1.0	20	35	9	11	14	Labo 3		3	40	22	0.9	66	7
Labo 4		0.7	15	28	8	8	10	Labo 4		2	29	18	0.7	46	5
Labo 6		0.9	17	28	11	14	15	Labo 6		3	41	20	1.6	66	9
moyenne générale X _{AB}		0.9	19	32	10	12	14	moyenne générale X _C (mg/kg)		3	39	21	1.1	64	8
CV _R %		18	16	16	18	22	21	CV _R %		19	16	12	38	18	22

Flacon D (500mg/kg, 70/30 + HAP + huile)		Benzène	Toluène	Ethyl benzène	Styrène	m+p xylène	o xylène	Flacon E (500mg/kg, 70/30, chlorés-éthers)		Benzène	Toluène	Ethyl benzène	Styrène	m+p xylène	o xylène
Concentration cible C _D (mg/kg)		2.9	39	21	1.0	78	8	Concentration cible C _E (mg/kg)		2.9	39	21	1.0	78	8
Labo 1		<5	42	22	<5	71	8	Labo 1		<5	42	23	<5	73	8
Labo 2		3.3	38	20	1.3	64	9	Labo 2		3.1	38	20	1.2	64	8
Labo 3		3.1	41	22	0.9	67	7	Labo 3		3.0	39	21	0.8	64	7
Labo 4		1.8	24	16	0.6	41	4	Labo 4		2.0	28	19	0.7	47	5
Labo 6		2.8	38	19	1.5	50	8	Labo 6		3.2	40	20	1.7	65	9
moyenne générale X _D (mg/kg)		2.8	37	20	1.0	59	7	moyenne générale X _E (mg/kg)		2.8	37	21	1.1	63	8
CV _R %		25	20	16	38	22	25	CV _R %		20	14	12	40	17	23

Flacon F (essence, 200mg/kg)		Benzène	Toluène	Ethyl benzène	Styrène	m+p xylène	o xylène	Flacon G (sable, 80mg/kg, 50/50)		Benzène	Toluène	Ethyl benzène	Styrène	m+p xylène	o xylène
Concentration cible C _F (mg/kg)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	Concentration cible C _G (mg/kg)		2.9	1.0	1.0	8.9	2.9	1.9
Labo 1		1.8	12	2.5	<5	10	3.7	Labo 1		<5	1.2	1.2	9	3.7	2.3
Labo 2		1.6	11	2.2	<0.02	9	3.3	Labo 2		3.1	1.0	1.0	9	3.1	2.2
Labo 3		1.7	11	2.1	<0.1	8	3.0	Labo 3		3.0	1.0	0.9	8	2.7	1.7
Labo 4		1.1	8	2.4	<0.05	6	2.3	Labo 4		2.1	0.7	1.1	7	2.2	1.5
Labo 6		1.6	12	2.6	0	9	3.5	Labo 6		3.2	1.0	1.0	10	3.2	2.2
moyenne générale X _F (mg/kg)		1.6	11	2.3	0	8	3.2	moyenne générale X _G (mg/kg)		3.0	1.0	1.0	9	3.0	2.0
CV _R %		17	16	10	ND	19	18	CV _R %		20	20	15	17	20	20

Tableau 12 : Résultats des analyses des BTEX et du styrène pour les six échantillons (A et B sont regroupés car ce sont les mêmes échantillons) préparés au BRGM, avec la concentration cible, la moyenne pour chaque participant, la moyenne générale, et le coefficient de variabilité interlaboratoires (CV_R) ; en rouge sont indiqués les CV_R > 30 %.

3.4. COMPARAISON AVEC LES RÉSULTATS DE L'EIL DE 2015

Pour vérifier l'évolution des performances des laboratoires pour l'analyse des BTEX, les résultats de ces mêmes laboratoires obtenus lors de l'EIL de 2015 [1] ont été retraités spécifiquement, de la même façon que dans le présent essai. Cette approche est cohérente puisqu'il s'agit d'échantillons parfaitement comparables entre les deux essais, ils ont été préparés avec le même protocole et le même sol. Ce calcul est présenté dans le Tableau 13. Le styrène n'avait pas été étudié dans l'essai de 2015.

Flacon A - EIL 2015		Benzène	Toluène	Ethyl benzène	m+p xylène	o xylène
Concentration cible C (mg/kg)		3.7	2.4	1.5	3.4	1.2
moyenne par participant (mg/kg)	Labo 1	2.6	1.8	1.1	2.4	0.9
	Labo 2	3.3	2.2	1.4	3.0	1.1
	Labo 3	2.3	1.4	0.8	1.7	0.6
	Labo 4	3.7	2.5	1.6	3.7	1.3
	Labo 5	1.9	1.3	0.8	1.8	0.7
	Labo 6	3.4	2.0	1.1	2.5	0.9
moyenne générale X (mg/kg)		2.9	1.9	1.1	2.5	0.9
CV _R %		25	25	28	30	25

Tableau 13 : Résultats obtenus lors de l'EIL 2015 pour l'analyse des BTEX (échantillon A) par les laboratoires ayant participé à l'essai de 2018, retraités spécifiquement, avec la concentration cible, la moyenne pour chaque participant, la moyenne générale, et le coefficient de variabilité interlaboratoires (CV_R).

Pour l'essai de 2015 les coefficients de variation interlaboratoires (CV_R) obtenus pour les BTEX sont tous supérieurs à 25 % (Tableau 13) et les écarts entre les concentrations cibles et les moyennes des participants étaient de 21 à 36 %. L'essai de 2018 montre des valeurs plus faibles pour ces deux indicateurs.

Une harmonisation des résultats entre les laboratoires, concrétisée par une variabilité qui diminue, peut donc être constatée pour l'analyse des BTEX entre 2015 et 2018.

4. Résultats des fractions aliphatiques et aromatiques

Ce chapitre présente l'exploitation des résultats d'analyse des échantillons A à G.

4.1. RÉPÉTABILITÉ INTRALABORATOIRE POUR LES FRACTIONS D'HYDROCARBURES ALIPHATIQUES ET AROMATIQUES

Les résultats des laboratoires sont répétables pour les cinq participants puisque les coefficients de répétabilité (CV_r) des fractions aliphatiques et aromatiques sont généralement inférieurs à 15 % pour tous les échantillons. Un exemple de résultats obtenus pour les fractions aliphatiques et aromatiques est donné pour l'échantillon G (sable de Fontainebleau, avec une concentration totale de 80 mg/kg en hydrocarbures C5-C10).

Lab n°	Flacon G (sable, 80mg/kg, 50/50)	fraction aliph ≥C5 -C6	fraction aliph >C6 -C8	fraction aliph >C8 -C10	fraction arom ≥C6 -C9	fraction arom >C9 -C10
1	G1-R1	15	23	10	20	21
	G1-R2	19	29	11	24	23
	G2-R1	14	23	10	36	21
	G2-R2	15	24	10	37	21
2	G1-R1	9	18	6	19	18
	G1-R2	9	19	8	19	19
	G2-R1	9	20	9	20	19
	G2-R2	7	14	7	20	19
3	G1-R1	11	17	10	28	3
	G1-R2	9	15	9	28	3
	G2-R1	9	16	8	27	3
	G2-R2	10	17	10	27	3
4	G1-R1	8	16	5	9	13
	G1-R2	7	15	5	9	13
	G2-R1	5	11	3	10	12
	G2-R2	8	16	4	9	12
6	G1-R1	NA	NA	NA	NA	NA
	G1-R2	NA	NA	NA	NA	NA
	G2-R1	NA	NA	NA	NA	NA
	G2-R2	NA	NA	NA	NA	NA
CVr	CV _r %	15	13	12	20	5

Tableau 14 : Résultats détaillés pour l'échantillon G avec les deux répliqués (R) par flacon (G1 et G2) pour les fractions aliphatiques et aromatiques. Les couleurs vertes et blanches servent à faciliter la lecture. NA non analysé.

4.2. LIMITE DE QUANTIFICATION DES FRACTIONS D'HYDROCARBURES ALIPHATIQUES ET AROMATIQUES

Les limites de quantification sont différentes selon les laboratoires pour une même fraction, aliphatique ou aromatique (Tableau 15). Elles peuvent varier d'un facteur de 2 à 80 pour une même fraction.

Pour un même laboratoire, les limites de quantification peuvent être différentes entre fractions, mais elles restent du même ordre de grandeur.

Laboratoire	Hydrocarbures de pétrole volatils totaux C ₅ -C ₁₀	Fraction volatile aliphatique C ₅ -C ₁₀	Fraction volatile aromatique C ₆ -C ₁₀	Fraction aliphatique C ₅ -C ₆	Fraction aliphatique C ₇ -C ₈	Fraction aliphatique C ₈ -C ₁₀	Fraction aromatique C ₆ -C ₉	Fraction aromatique C ₇ -C ₁₀
1	NC	NC	NC	10	10	10	10	10
2	10	1,7	0,34	0,5	0,6	0,6	0,12	0,22
3	4	2	2	1	1	1	1,5	0,5
4	10	6	4	2	2	2	2	2

Tableau 15 : Limites de quantification fournies par les laboratoires dans le fichier de résultats pour les fractions aromatiques et aliphatiques ; NC : non communiqué.

4.3. PERFORMANCE DES LABORATOIRES POUR LES FRACTIONS AROMATIQUES

Les résultats obtenus par les laboratoires pour l'analyse des fractions aromatiques sont présentés pour chaque échantillon, avec les moyennes mesurées par les participants, les moyennes générales et les CV_R (Tableau 16).

Pour la fraction d'hydrocarbures aromatiques complète, C₆-C₁₀, les résultats entre les différents laboratoires sont proches. Les coefficients de variation interlaboratoires sont faibles (CV_R < 20 %) pour tous les échantillons lorsque les concentrations sont assez élevées (de l'ordre de 250 à 300 mg/kg d'hydrocarbures aromatiques C₆-C₁₀, échantillons A à E) et pour l'échantillon contenant de l'essence (échantillon F à 40 mg/kg en hydrocarbures aromatiques ≥C₆-C₁₀ environ).

Pour l'échantillon G (sable de Fontainebleau dopé à 40 mg/kg en hydrocarbures aromatiques ≥C₆-C₁₀), le coefficient CV_R est plus élevé avec 28 %. Sollicités, les laboratoires n'ont pas mentionné de difficulté particulière pour l'analyse de l'échantillon G par rapport aux autres échantillons. La concentration en hydrocarbures aromatiques ≥C₆-C₁₀ de l'échantillon G est du même ordre de grandeur que celle dans l'échantillon F, cela ne peut donc pas expliquer la différence entre les CV_R. La matrice sable qui constitue l'échantillon G présente moins d'interfèrent qu'un sol et elle est connue par les laboratoires, qui l'utilisent pour les blancs de méthode notamment. Cette différence entre les CV_R n'est donc pas non plus due à un effet matrice. L'augmentation de la dispersion pour cet échantillon G par rapport au F pourrait être liée au type de pollution : dopage avec 37 composés dans l'échantillon G et dopage avec une solution d'essence dans l'échantillon F. Le profil « essence » est peut-être plus simple à analyser et mieux maîtrisé par les laboratoires, d'une part car il correspond à un étalon utilisé dans les laboratoires pour identifier les profils et d'autre part car il correspond mieux à un profil de pollution naturelle par rapport à un dopage. Les échanges avec les laboratoires n'ont pas permis d'identifier d'autres hypothèses.

Pour obtenir la concentration de la fraction aromatique $\geq C6-C10$, les laboratoires somment les deux fractions qui la composent, les fractions aromatiques $\geq C6-C9$ et $>C9-C10$. Néanmoins, la faible dispersion obtenue pour la fraction aromatique totale $\geq C6-C10$ n'est pas retrouvée pour les deux fractions. En effet, les coefficients de variation interlaboratoires (CV_R) pour ces deux fractions $\geq C6-C9$ et $>C9-C10$ sont systématiquement supérieurs à 30 %, sauf pour la fraction $\geq C6-C9$ de l'échantillon d'essence F. À titre d'exemple, le tableau 17 présente les résultats de l'échantillon A&B et montre que le laboratoire 3 a obtenu une contribution des fractions $\geq C6-C9$ et $>C9-C10$ à la fraction aromatique totale différente. En effet, pour les laboratoires 1, 2 et 4 la fraction $\geq C6-C9$ représente environ 40 % des aromatiques totaux tandis que pour le laboratoire 3, elle représente 74 %.

Flacons A&B (500mg/kg, 50/50)		fraction arom (≥C6 - C10)	fraction arom ≥C6 - C9	fraction arom >C9 - C10	Flacon C (500mg/kg, 70/30)		fraction arom (≥C6 - C10)	fraction arom ≥C6 - C9	fraction arom >C9 - C10
Concentration cible C _{AB} (mg/kg)		244	90	154	Concentration cible C _C (mg/kg) moyenne par participant (mg/kg)	Labo 1	311	150	161
moyenne par participant (mg/kg)	Labo 1	252	101	152		Labo 2	327	155	178
	Labo 2	228	92	136		Labo 3	295	139	155
	Labo 3	234	173	64		Labo 4	295	230	63
	Labo 4	177	69	108			230	98	131
moyenne générale X _{AB} (mg/kg)		223	109	115	moyenne générale X _C (mg/kg)		287	156	132
CV _R %		15	42	34	CV _R %		15	36	38

Flacon D (500mg/kg, 70/30 + HAP + huile)		fraction arom (≥C6 - C10)	fraction arom ≥C6 - C9	fraction arom >C9 - C10	Flacon E (500mg/kg, 70/30, chlorés+éthers)		fraction arom (≥C6 - C10)	fraction arom ≥C6 - C9	fraction arom >C9 - C10
Concentration cible C _D (mg/kg)		311	150	161	Concentration cible C _E (mg/kg) moyenne par participant (mg/kg)	Labo 1	311	150	161
moyenne par participant (mg/kg)	Labo 1	311	147	168		Labo 2	317	151	171
	Labo 2	285	136	150		Labo 3	286	136	151
	Labo 3	278	218	59		Labo 4	288	223	61
	Labo 4	190	85	105			229	99	130
moyenne générale X _D (mg/kg)		266	146	120	moyenne générale X _E (mg/kg)		280	152	128
CV _R %		21	38	42	CV _R %		13	34	37

Flacon F (essence, 200mg/kg)		fraction arom (≥C6 - C10)	fraction arom ≥C6 - C9	fraction arom >C9 - C10	Flacon G (sable, 80mg/kg, 50/50)		fraction arom (≥C6 - C10)	fraction arom ≥C6 - C9	fraction arom >C9 - C10
Concentration cible C _F (mg/kg)		ND	ND	ND	Concentration cible C _G (mg/kg) moyenne par participant (mg/kg)	Labo 1	39	19	21
moyenne par participant (mg/kg)	Labo 1	47	30	17		Labo 2	42	29	21
	Labo 2	39	26	13		Labo 3	38	20	19
	Labo 3	38	35	3		Labo 4	31	28	3
	Labo 4	33	23	10			22	9	12
moyenne générale X _F (mg/kg)		39	29	11	moyenne générale X _G (mg/kg)		33	21	14
CV _R %		15	19	57	CV _R %		28	46	59

Tableau 16 : Résultats des analyses des fractions aromatiques pour les six échantillons (A et B sont regroupés car ce sont les mêmes échantillons) préparés au BRGM, avec la concentration cible, la moyenne pour chaque participant, la moyenne générale, et le coefficient de variabilité interlaboratoires (CV_R) ; en rouge sont indiqués les CV_R > 30 %.

Il semble donc que les composés pris en compte dans les fractions $\geq C6-C9$ et $C9-C10$ soient différents pour le laboratoire 3 (mais le total conduit au même résultat) en dépit des indications de la norme NF EN ISO 16558-1. Elle mentionne en effet que la fraction aromatique $\geq C6-C9$ doit être obtenue en prenant en compte les composés BTEX individuels et le styrène (§ 2.1). Par conséquent le résultat de la sous-fraction aromatique $\geq C6-C9$ doit correspondre à la somme mathématique des concentrations séparées des cinq BTEX et du styrène.

	$[C\geq 6-C9]/[C\geq 6-C10]$	$[C9-C10]/[C\geq 6-C10]$
Laboratoire 1	0,40	0,60
Laboratoire 2	0,40	0,60
Laboratoire 3	0,74	0,26
Laboratoire 4	0,39	0,61

Tableau 17 : Calcul du ratio entre la fraction aromatique $C\geq 6-C9$ ou $C9-C10$ et la fraction aromatique totale, pour l'échantillon A&B.

Cette différence pour le laboratoire 3 est constatée pour tous les échantillons (Tableau 18). Interrogé, le laboratoire 3 a déclaré ne pas réaliser la somme mathématique des BTEX+Styrène pour quantifier la fraction aromatique $C\geq 6-C9$, mais réaliser une mesure indépendante avec un autre étalonnage englobant en une seule intégration ces six composés monoaromatiques. De plus, l'appareillage du laboratoire ne permettrait pas de travailler avec tous les fragments massiques mentionnés dans la norme, le laboratoire a donc dû sélectionner certains fragments. Cette différence sur le choix des fragments massiques employés peut également conduire à des différences avec les résultats des autres laboratoires. Cette pratique représente une perte de temps pour le laboratoire (double analyse avec composés individuels d'un côté et mesure globale de l'autre) et ne correspond pas à la norme NF EN ISO 16558-1. Elle est donc à l'origine des forts coefficients de variation interlaboratoires observés pour chacune des deux fractions (34 à 59 %).

Il faut également mentionner que le laboratoire 4 présente des résultats systématiquement plus bas que la valeur cible et que les autres laboratoires. Aucune explication n'a été fournie.

En conclusion, on peut constater que les laboratoires présentent des performances comparables pour la mesure de la fraction aromatique totale $\geq C6-C10$ avec une variabilité maximale de 30 %. En revanche, en raison d'une interprétation erronée de la norme par un des quatre laboratoires pour la détermination des sous-fractions $\geq C6-C9$ et $> C9-C10$, une forte variabilité pour ces sous-fractions (35 à 60 %) est constatée. Le laboratoire a modifié sa pratique à l'issue de cet essai, ce qui devrait permettre à terme de réduire les écarts sur les sous-fractions $\geq C6-C9$ et $> C9-C10$.

La Figure 2 regroupe les coefficients de variation interlaboratoires obtenus pour les différentes fractions aromatiques dans les échantillons A à G. En considérant l'ensemble des échantillons et leur complexité respective (matrice, concentration en hydrocarbures, présence d'interférents), il n'est pas possible de dégager un effet matrice, concentration ou interférences sur la variabilité des résultats des analyses des fractions $\geq C6-C9$ et $> C9-C10$. On ne constate pas d'augmentation des CV_R avec la présence d'interférences, ou lorsque la concentration est faible, ou de diminution dans le cas du sable de Fontainebleau.

Tableau 18 : Comparaison des résultats de la sous-fraction $\geq C6-C9$ transmis par les laboratoires, avec la somme mathématique des résultats des BTEX et du styrène obtenus lors de leur analyse isolée (§ 3.3) calculée a posteriori par le BRGM, pour chaque analyse des échantillons A à G.

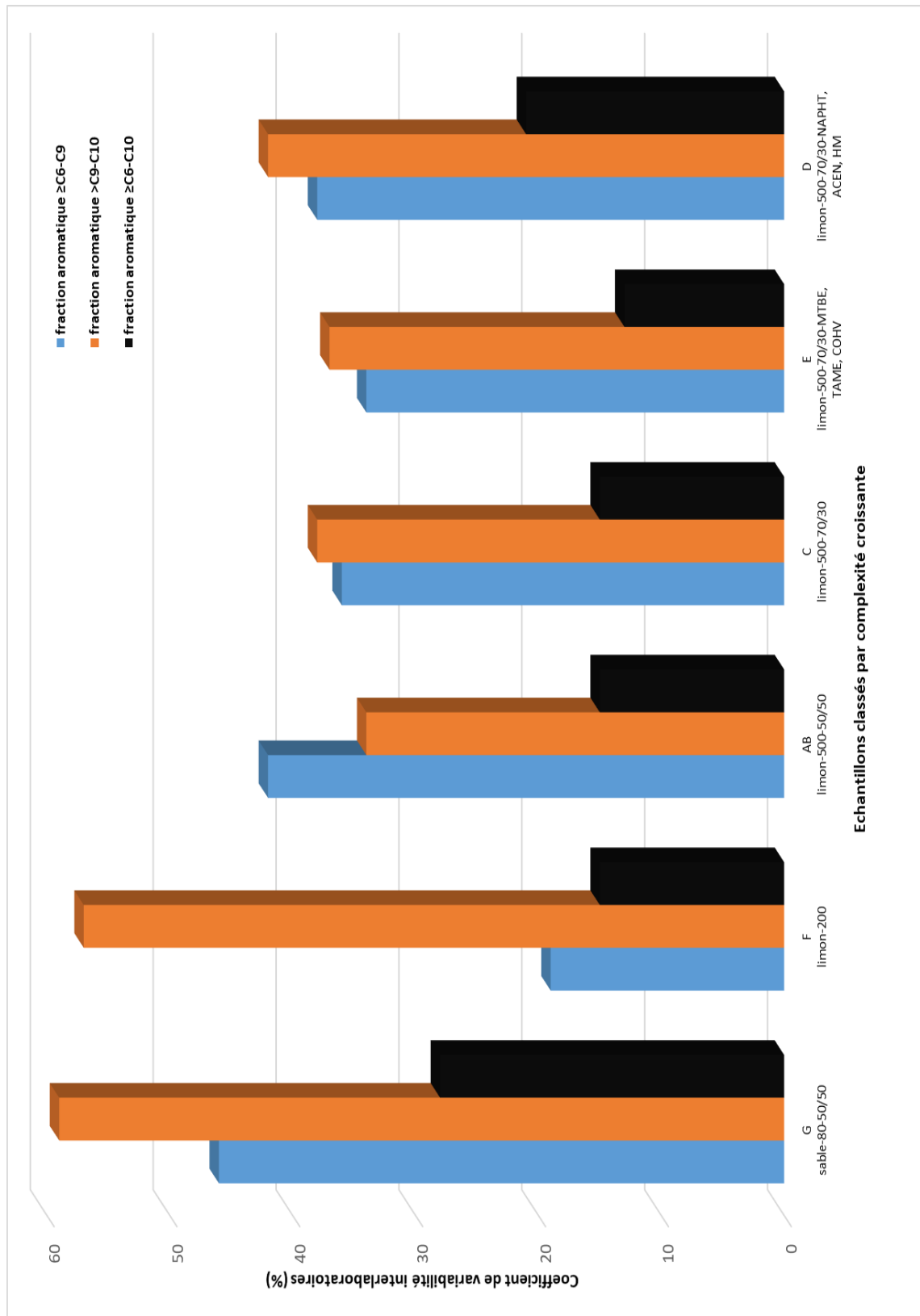


Figure 2 : Coefficients de variation interlaboratoires (CV_R) obtenus pour l'analyse des fractions aromatiques des échantillons A à G par les quatre laboratoires.

4.4. PERFORMANCE DES LABORATOIRES POUR LES FRACTIONS ALIPHATIQUES

Les résultats obtenus par les laboratoires pour l'analyse des fractions aliphatiques sont donnés dans le tableau 19, avec pour chaque échantillon, les moyennes mesurées par les participants, les moyennes générales et les coefficients de variabilité interlaboratoires.

Pour la fraction aliphatique volatile $\geq C5-C10$, la variabilité entre laboratoires (CV_R) est différente selon les échantillons. Elle est inférieure à 20 % pour les deux échantillons chargés à 500 mg/kg en hydrocarbures totaux, sans interférent mais avec une répartition aliphatique/aromatique différente (A&B et C), et pour l'échantillon dopé en essence (F). Elle est beaucoup plus forte, 30 voire 60 %, pour les échantillons également à 500 mg/kg mais avec des interférents (D et E) et pour l'échantillon de matrice plus simple mais de faible concentration (80 mg/kg, G). Cette fraction $\geq C5-C10$ est obtenue par la somme des résultats des trois fractions qui la composent $\geq C5-C6$, $>C6-C8$ et $>C8-C10$.

Parmi ces trois fractions, la fraction aliphatique $>C6-C8$ présente la plus faible variabilité avec des CV_R inférieurs à 20 %, ou à 27 % pour l'échantillon le moins concentré (G).

Pour la fraction aliphatique $\geq C5-C6$, seul l'échantillon d'essence présente un CV_R inférieur à 30 % ; les autres échantillons ont des CV_R de 36 à 76 %, les valeurs les plus fortes étant celles des échantillons avec interférents (D et E). Pour la fraction aliphatique $C8-C10$, les CV_R sont compris entre 23 et 36 %.

À l'aide du tableau 20, les hypothèses proposées pour expliquer les fortes variabilités interlaboratoires pour la fraction $\geq C5-C6$ sont les suivantes :

- dans le cas de l'échantillon D, cela est vraisemblablement dû à la présence d'acétone en quantité très importante dans l'échantillon, ce composé ayant été utilisé comme solvant pour solubiliser l'interférent d'huile minérale. Ce composé n'est normalement pas pris en compte dans la mesure de la fraction $C\geq 5-C6$ car son temps de rétention ne coïncide pas avec cette fraction. On observe cependant une surestimation de la fraction $\geq C5-C6$ pour deux laboratoires, avec des résultats à 394 (laboratoire 2) et 423 mg/kg (laboratoire 3) pour une teneur cible de 65 mg/kg. Le laboratoire 1 trouve un résultat à 134 mg/kg. Seul le laboratoire 4 a un résultat en parfaite cohérence avec la valeur cible avec 54 mg/kg, et semble être le seul à pouvoir/savoir s'affranchir de cette interférence. Cependant aucun laboratoire n'a fait remonter de difficulté lors des demandes en ce sens et des échanges, au cours ou après l'essai ;
- concernant l'échantillon E, les résultats peuvent être comparés à ceux obtenus pour l'échantillon C. Il s'agit en effet du même sol et du même niveau de concentration, mais l'échantillon E contient en plus des interférents chlorés et les éthers MTBE et TAME. Les moyennes générales de chaque fraction obtenues pour ces deux échantillons C et E sont très proches ($\geq C5-C10$: 118 et 111 mg/kg, $\geq C5-C6$: 49 et 43 mg/kg, $>C6-C8$: 30 et 29 mg/kg, $>C8-C10$: 39 et 40 mg/kg). Il n'y a donc pas de surestimation du fait de la présence des interférents, mais la dispersion a augmenté pour la fraction $\geq C5-C6$, passant de 38 à 52 %. On a deux types de population pour cette fraction $\geq C5-C6$, avec une valeur à 21-27 mg/kg (laboratoires 1 et 4) et à 55-68 mg/kg (laboratoires 2 et 3). Seul le MTBE peut interférer dans cette fraction (Tableau 8). Les autres composés TAME et composés chlorés ne semblent pas interférer avec leur fraction correspondante, $>C6-C8$ et $>C8-C10$ respectivement.

Flacons A&B (500mg/kg, 50/50)		fraction volatile aliph (≥C5 -C10)	fraction aliph ≥C5 - C6	fraction aliph >C6 - C8	fraction aliph >C8 - C10
Concentration cible C _{AB} (mg/kg)		245	75	100	69
Labo 1		179	27	74	79
Labo 2		216	59	73	84
Labo 3		219	59	55	107
Labo 4		159	42	67	50
moyenne générale X _{AB} (mg/kg)		193	47	67	80
CV _R %		18	36	16	33
Flacon D (500mg/kg, 70/30 + HAP + huile)		fraction volatile aliph (≥C5 -C10)	fraction aliph ≥C5 - C6	fraction aliph >C6 - C8	fraction aliph >C8 - C10
Concentration cible C _D (mg/kg)		151	65	47	39
Labo 1		208	134	33	41
Labo 2		462	394	28	41
Labo 3		488	423	28	46
Labo 4		97	56	24	18
moyenne générale X _D (mg/kg)		314	251	28	37
CV _R %		63	76	18	36
Flacon F (essence, 200mg/kg)		fraction volatile aliph (≥C5 -C10)	fraction aliph ≥C5 - C6	fraction aliph >C6 - C8	fraction aliph >C8 - C10
Concentration cible C _F (mg/kg)		ND	ND	ND	ND
Labo 1		88	24	52	12
Labo 2		85	32	43	9
Labo 3		92	34	47	13
Labo 4		71	19	44	8
moyenne générale X _F (mg/kg)		84	27	46	10
CV _R %		12	27	10	23
Flacon C (500mg/kg, 70/30)		fraction volatile aliph (≥C5 -C10)	fraction aliph ≥C5 - C6	fraction aliph >C6 - C8	fraction aliph >C8 - C10
Concentration cible C _C (mg/kg)		151	65	47	39
Labo 1		105	30	32	43
Labo 2		150	74	32	44
Labo 3		118	45	25	47
Labo 4		100	44	32	24
moyenne générale X _C (mg/kg)		118	49	30	39
CV _R %		20	38	16	27
Flacon E (500mg/kg, 70/30, chlorés+éthers)		fraction volatile aliph (≥C5 -C10)	fraction aliph ≥C5 - C6	fraction aliph >C6 - C8	fraction aliph >C8 - C10
Concentration cible C _E (mg/kg)		151	65	47	39
Labo 1		90	21	27	41
Labo 2		149	68	34	47
Labo 3		135	54	32	49
Labo 4		72	27	23	21
moyenne générale X _E (mg/kg)		111	43	29	40
CV _R %		33	52	18	34
Flacon G (sable, 80mg/kg, 50/50)		fraction volatile aliph (≥C5 -C10)	fraction aliph ≥C5 - C6	fraction aliph >C6 - C8	fraction aliph >C8 - C10
Concentration cible C _G (mg/kg)		39	13	21	6
Labo 1		51	16	25	10
Labo 2		33	8	18	7
Labo 3		34	10	16	9
Labo 4		26	7	14	4
moyenne générale X _G (mg/kg)		36	10	18	8
CV _R %		32	41	27	35

Tableau 19 : Résultats des analyses des fractions aliphatiques pour les six échantillons (A et B sont regroupés car ce sont les mêmes échantillons) préparés au BRGM, avec la concentration cible, la moyenne pour chaque participant, la moyenne générale, et le coefficient de variabilité interlaboratoires (CV_R) ; en rouge sont indiqués les CV_R > 30 %.

La norme prévoit pourtant ce cas d'interférence et cite explicitement ces composés comme interférant avec les fractions aliphatiques. On aurait donc pu s'attendre à ce que les laboratoires identifient ces interférents - cela n'a pas été le cas, aucune remontée des laboratoires au cours de l'essai ou après l'essai n'a été faite en ce sens - ou bien fournissent des résultats supérieurs à la concentration cible, ce qui n'a pas été constaté avec les teneurs totales ajoutées de 48 mg/kg pour les chlorés et de 24 mg/kg pour les éthers (Tableau 8). Ce point a été étudié de plus près en examinant les fragments des vingt interférents chlorés et éthers ajoutés. Les fragments à sélectionner pour les composés aliphatiques en spectrométrie de masse selon dans la norme sont 41+43+55+56+57+69+70+71. Seules trois molécules semblent pouvoir interférer, via les fragments indiqués :

- MTBE : 41 et 57 ;
- TAME : 43, 55 ;
- 1,2-dichloropropane : 41.

Néanmoins, les résultats obtenus sur l'échantillon E montrent que les laboratoires ne surestiment pas les fractions aliphatiques en présence de TAME et MTBE, à la concentration testée de 12 mg/kg chacun.

Soit les concentrations des éthers (24 mg/kg au total) sont trop faibles par rapport au concentrations des fractions aliphatiques (40 à 60 mg/kg) pour interférer sur les mesures, soit les éthers sont identifiés et leur concentration n'est pas prise en compte dans la mesure de ces fractions, soit les laboratoires ont fait des choix judicieux de fragments en évitant toutes ou certaines masses communes (41, 43, 55, 57). En effet, un laboratoire a signalé qu'il ne lui est pas possible de sélectionner tous les ions mentionnés dans la norme avec les appareils dont il dispose ; il doit donc en sélectionner certains, mais les modalités de sélection n'ont pas été fournies.

Echantillon		A&B	C	D	E	F	G
sol		sol	sol	sol	sol	sol	sable
Concentration en C6-C10 Aromatique	mg/kg	250	350	350	350	60-90	40
Concentration en C5-C10 Aliphatique	mg/kg	250	150	150	150	110-160	40
+Interférents Aromatiques	composé - concentration (fraction potentiellement interférée)	sans	sans	<u>naphtalène</u> 47 mg/kg (aucune) <u>acénaphène</u> 47 mg/kg (aucune) <u>huile minérale C10-C40</u> 475 mg/kg (aucune)	sans	sans	sans
+Interférents Aliphatiques	composé - concentration (fraction potentiellement interférée)	sans	sans	<u>acétone</u> 18 g/kg (C5-C6) <u>huile minérale C10-C40</u> 475 mg/kg (aucune)	<u>MTBE</u> 12 mg/kg et <u>3 chlorés</u> 8 mg/kg (fraction C5-C6) <u>TAME</u> 12 mg/kg et <u>9 chlorés</u> 24,3 mg/kg (fraction C6-C8) <u>4 chlorés</u> 10 mg/kg (fraction C8-C10)	sans	sans

Tableau 20 : Description des échantillons A à G : concentrations des composés aromatiques ≥C6-C10 et aliphatiques C≥5-C10, interférents (nature, concentration, fraction interférée).

En conclusion, sans tenir compte de l'échantillon très concentré en acétone, les laboratoires présentent des performances équivalentes pour la fraction d'hydrocarbures aliphatiques ≥C5-C10 obtenue par la somme des trois fractions ≥C5-C6, >C6-C8 et >C8-C10, avec une variabilité de l'ordre de 20 % voire 33 %. Pour les sous-fractions, les performances diffèrent ; la fraction >C6-C8 est la mieux maîtrisée, avec une variabilité inférieure à 27 %, la fraction >C8-C10 peut varier jusqu'à 35 %. Enfin pour la fraction ≥C5-C6, seul l'échantillon d'essence présente une variabilité inférieure à 30 % ; les autres échantillons montrent une variabilité minimale de 36 %, qui atteint 52 % en présence de quelques composés chlorés et des éthers MTBE et TAME.

En considérant l'ensemble des échantillons et leur complexité respective (Figure 3) il n'est pas possible de dégager des effets échantillon ou concentration dans cet essai. En effet, échantillon D mis à part (présence d'acétone en quantité exceptionnelle), la variabilité se situe entre 10 et 30 % pour la fraction aliphatique $\geq$ C5-C10 et entre 10 à 50 % pour les fractions intermédiaires. On constate cependant que c'est pour l'échantillon dopé en essence uniquement que les performances des laboratoires sont les meilleures avec une variabilité inférieure à 30 % pour toutes les fractions, probablement du fait qu'il s'agit d'un profil de pollution plus naturel et mieux maîtrisé par les laboratoires. En présence d'interférents, la fraction $\geq$ C5-C6 semble la plus impactée montrant une variabilité entre les résultats de 50 voire 76 % en présence de MTBE ou d'acétone en très forte concentration.

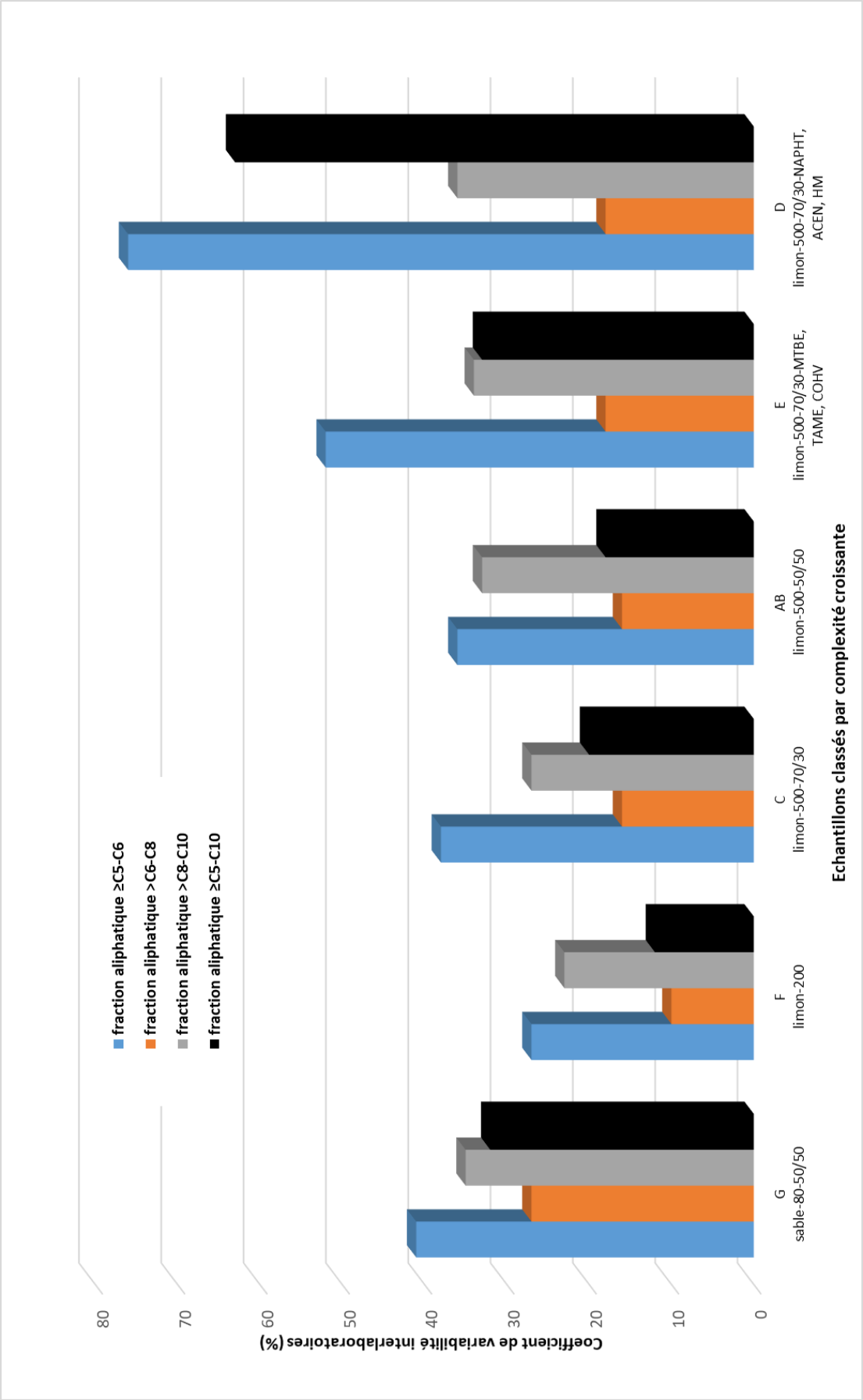


Figure 3 : Coefficients de variation interlaboratoires (CV_{IL}) obtenus pour l'analyse des fractions aliphatiques des échantillons A à G par les quatre laboratoires.

5. Cas du matériau de référence certifié, échantillon H

Pour approcher la justesse des résultats des hydrocarbures $\geq$ C5-C10, un matériau de référence certifié a été sélectionné auprès des fournisseurs d'étalons, pour constituer le dernier échantillon de l'essai (échantillon H). Il s'agit d'un sol dont les teneurs des BTEX et des hydrocarbures de pétrole volatils totaux (C5-C10) sont certifiées (certificat en Annexe 1). Initialement, le fournisseur avait annoncé qu'il allait également pouvoir certifier les fractions aliphatiques et aromatiques, mais au moment de la commande, cela n'a plus été possible.

Le matériau commercialisé est un limon sableux sec, broyé à 149 μ m (100 mesh), stabilisé avec du méthanol (6 mL pour 33 g) pour limiter la dégradation bactérienne (annexe 1).

Pour l'envoi aux laboratoires, le contenu de chaque flacon commercial reçu a été transféré dans un flacon en verre ambré de 125 mL, puis recouvert de 25 mL de méthanol, comme pour les autres échantillons.

Le tableau 21 présente les résultats des analyses de BTEX obtenus sur cet échantillon par les laboratoires. On constate une très grosse variabilité intra-échantillon. En effet, les répétitions de chaque laboratoire pour l'analyse du même flacon sont cohérentes, à l'exception du participant 6, mais il y a une différence entre les deux flacons analysés par un même laboratoire, parfois très forte et en dehors de l'écart toléré par le certificat. Seul le laboratoire 3 semble avoir deux flacons identiques.

Pour le laboratoire 6 les écarts entre les deux répétitions pour le même flacon viennent du fait que les mesures 1 et 2 de chaque flacon proviennent de deux chaînes analytiques différentes, et obtenues à deux dates différentes, ce qui ne constitue pas des conditions de répétabilité. Cela est également le cas pour les autres échantillons (A à G), mais la différence n'était pas aussi marquée.

Une perte était envisageable du fait du transfert de l'échantillon du flacon commercial vers le flacon envoyé aux laboratoires, mais le protocole de préparation a été exactement le même pour tous les flacons ; une perte aurait donc été la même pour tous les flacons. De plus les analyses sur les autres échantillons montrent que les flacons sont adéquats pour la conservation de tels échantillons, sur la durée de l'étude. Cette variabilité intra flacon n'ayant pas été constatée sur les sept autres échantillons, une hétérogénéité de flacons reçus a été mise en cause, les flacons appartenant cependant au même lot de fabrication.

Le fournisseur contacté à plusieurs reprises n'a pas pu apporter de réponses satisfaisantes pour expliquer de tels écarts. Les laboratoires du GT n'ont pas d'expérience avec ce matériau MRC 513 et n'ont donc pas fait remonter une telle instabilité.

Ce constat reste donc à ce jour sans explication. Cela est dommageable car dans l'hypothèse où un laboratoire quelconque utiliserait ce matériau pour valider sa nouvelle méthode, le fait de ne pas retrouver la concentration certifiée annoncée pourrait lui faire échafauder inutilement des hypothèses et essais concernant son protocole.

		Benzène	Toluène	Éthyl benzène	m+p xylène	o-xylène
Lab N°	Concentration cible C_H (mg/kg)	23,5	84,2	17,3	69,1	25,4
1	Flacon 1-R1	17	77	16	63	22
	Flacon 1-R2	17	74	15	60	22
	Flacon 2-R1	10	41	8	33	13
	Flacon 2-R2	10	40	8	31	13
2	Flacon 1-R1	16	67	14	55	22
	Flacon 1-R2	16	68	14	57	22
	Flacon 2-R1	12	43	8	35	14
	Flacon 2-R2	12	44	8	35	14
3	Flacon 1-R1	19	66	14	54	21
	Flacon 1-R2	19	70	15	58	22
	Flacon 2-R1	20	68	14	55	21
	Flacon 2-R2	20	69	14	56	21
4	Flacon 1-R1	9	32	8	23	10
	Flacon 1-R2	9	30	8	22	9
	Flacon 2-R1	25	88	45	63	26
	Flacon 2-R2	23	88	27	65	26
6	Flacon 1-R1	17	70	14	60	23
	Flacon 1-R2	13	66	10	41	16
	Flacon 2-R1	14	56	13	45	17
	Flacon 2-R2	12	55	9	34	14
	CVR %	30	31	61	32	30
	CV_r %	29	31	59	32	30

Tableau 21 : Résultats des analyses des BTEX pour l'échantillon H, matériau de référence certifié pour valeurs des BTEX et des hydrocarbures de pétrole volatils totaux (C5-C10) commercialisé, avec la concentration certifiée, les résultats de chaque participant, et le coefficient de variabilité intralaboratoires (CV_r).

6. Conclusion

À travers l'envoi de huit échantillons de sol différents aux laboratoires du GT laboratoires, cette étude avait pour objectif de déterminer la dispersion pour l'analyse des hydrocarbures de pétrole volatils ($\geq$ C5-C10) et des fractions aromatiques et aliphatiques dans les sols, en application de la norme NF EN ISO 16558-1 [1], dans le contexte des sites et sols pollués. Cet essai est riche d'enseignement à la fois pour les laboratoires d'analyses participants et pour les commanditaires d'analyses en contexte sites et sols pollués.

Quatre analyses par échantillon étaient à réaliser (deux flacons par échantillon et deux analyses par flacon). Les échantillons différaient par la nature du sol (sols naturels, sable de fontainebleau), par les concentrations (totale et répartition aromatique/aliphatique) afin d'appréhender la variabilité des résultats d'analyse. Un matériau de référence certifié a été également utilisé pour approcher la justesse des résultats. Un échantillon a été dopé avec de l'essence. Les autres échantillons ont été dopés à des teneurs entre 80 et 500 mg/kg (au total) avec 37 hydrocarbures individuels cités dans la norme NF EN ISO 16558-1 : des composés aliphatiques (18) et aromatiques (19), allant du pentane (C5) au 1,2-diéthylbenzène (C10). Certains échantillons ont été enrichis avec d'autres composés tels que des HAP (naphtalène un C10 aromatique de température d'ébullition 217,96 °C et acénaphène un C12 aromatique de température d'ébullition 279 °C), de l'huile minérale ($>$ C15), des éthers (MTBE C₅H₁₂O de température d'ébullition 55,2 °C et TAME C₆H₁₄O de température d'ébullition 86 °C, à 10 mg/kg chacun), des composés organiques volatils chlorés (18 composés à 2,7 mg/kg chacun).

Le GT regroupe six laboratoires d'analyse, malheureusement un laboratoire a réalisé les analyses hors délai et un laboratoire n'a pas réalisé l'analyse des hydrocarbures $\geq$ C5-C10. En conséquence, seulement cinq résultats ont pu être exploités pour les BTEX et le styrène et quatre résultats pour les hydrocarbures $\geq$ C5-C10.

En ce qui concerne l'analyse des BTEX et styrène, une très bonne répétabilité intralaboratoire ($< 10\%$) a été mise en évidence même à faible concentration (1 mg/kg environ), et la valeur de dopage est bien retrouvée par les participants. La variabilité entre les laboratoires est faible, inférieure à 25 %, quel que soit le sol, le type de pollution et la concentration, sauf pour le styrène qui présente une variabilité de 40 % à 1 mg/kg. L'analyse de ces sept composés volatils mono-aromatiques peut être considérée comme maîtrisée. Une diminution de la variabilité entre laboratoires a même été constatée par rapport à l'essai réalisé en 2015 sur ces mêmes composés.

En ce qui concerne les fractions d'hydrocarbures aliphatiques ($\geq$ C5-C6, $>$ C6-C8, $>$ C8-C10) et les fractions d'hydrocarbures aromatiques ($>$ C6-C9, $>$ C9-C10), une bonne répétabilité intra laboratoire est majoritairement constatée ($< 15\%$), quelle que soit la fraction. Le résultat pour la fraction d'hydrocarbures volatils $\geq$ C5-C10, obtenue par la somme des différentes fractions, est également répétable.

La variabilité entre laboratoires est différente selon les composés aliphatiques et les composés aromatiques et selon les fractions.

La variabilité pour la fraction d'hydrocarbures aromatiques $\geq C6-C10$ obtenue par la somme des deux fractions $\geq C6-C9$ et $>C9-C10$, est faible, en deçà de 20 %, voire 28 % pour un des échantillons. Cependant on a pu constater en comparant avec les résultats des BTEX et du styrène, qu'un laboratoire n'appliquait pas correctement la norme NF EN ISO 16558-1 et réalisait pour la fraction $\geq C6-C9$ une nouvelle analyse pour intégrer l'ensemble du chromatogramme entre C6 et C9 (inclus) en sélectionnant certains fragments massiques, au lieu de sommer les composés individuels, c'est-à-dire les six composés mono-aromatiques, BTEX et styrène, comme préconisé. Cela induit une répartition des deux fractions $\geq C6-C9$ et $>C9-C10$ très différente de celles des autres laboratoires, mais une somme comparable. Ce constat a été très bénéfique au laboratoire qui va simplifier son protocole. Ce laboratoire mis à part, la variabilité entre les trois autres laboratoires est faible pour la fraction aromatique $\geq C6-C9$ comme pour la fraction aromatique $>C9-C10$, avec cependant une tendance à sous-estimer les résultats pour un laboratoire. La présence d'autres composés tels que les HAP (45 mg/kg chacun) et l'huile minérale (500 mg/kg) n'affecte pas le dosage de ces deux fractions par les laboratoires. Ces derniers n'ont fait mention d'aucune difficulté.

Pour l'ensemble des échantillons (à l'exception de l'échantillon contenant une forte concentration d'acétone) on constate que pour la fraction d'hydrocarbures aliphatiques $\geq C5-C10$ obtenue par la somme des trois fractions $\geq C5-C6$, $>C6-C8$ et $>C8-C10$, la variabilité entre les laboratoires est faible, de l'ordre de 20 % voire 33 %. La variabilité de la fraction $>C6-C8$ est inférieure à 20 % et atteint 27 % à la concentration la plus basse pour la somme des aromatiques $\geq C5-C10$ (40 mg/kg). La variabilité de la fraction $>C8-C10$ varie de 23 à 35 %. La présence d'autres composés tels que les éthers MTBE et TAME à une concentration totale de 24 mg/kg ou les composés chlorés (48 mg/kg) n'affecte pas les résultats des laboratoires, mais semble accroître la variabilité entre les laboratoires pour la fraction C5-C6 (38 à 52 %) et donc la somme des hydrocarbures $\geq C5-C10$.

Dans le cas de l'échantillon contenant une très forte concentration d'acétone (C_3H_6O , température d'ébullition 56,2 °C) ajouté en tant que solvant de mise en solution des interférents, la variabilité atteint 60 %. La variabilité interlaboratoires de la fraction $\geq C5-C6$ varie de 30 à 50 % et atteint 76 % dans le cas de la présence d'acétone. Bien que l'acétone ne soit pas pris en compte lors du dosage de cette fraction, sa très forte concentration semble perturber la quantification.

On peut noter que les limites de quantification des laboratoires répondent toutes à la valeur à atteindre en contexte SSP de 10 mg/kg de matière sèche.

Un problème sur la qualité du matériau de référence certifié CRM 513 a été mis en évidence. L'exploitation des résultats obtenus avec cet échantillon n'a pas été possible en raison de l'hétérogénéité des flacons fournis par le fournisseur. En effet, la dispersion observée sur les BTEX est pratiquement exclusivement de la dispersion inter-flacons, ce qui n'était pas le cas pour les autres échantillons, montrant que les 12 flacons achetés ne sont pas tous identiques. Le fournisseur a été contacté et des informations complémentaires lui ont été fournies, mais à ce jour aucune réponse satisfaisante n'a été obtenue. Cela est regrettable car l'utilisation de CRM par un laboratoire pour valider sa méthode reste douteuse en raison de la possibilité de ne pas retrouver les valeurs mentionnées dans son certificat et il est à noter qu'il existe peu de MRC dans le commerce pour les hydrocarbures volatils.

Cet essai, qui constitue un premier résultat sur les performances des labos du contexte SSP pour les fractions des hydrocarbures volatils, ayant montré des différences d'application de la norme qui entraînent des différences dans les résultats des fractions, a permis d'ores et déjà de faire progresser les laboratoires dans leurs pratiques. Ces différences de pratiques seront approfondies à l'occasion des visites de chaque laboratoire en 2019 dans l'objectif d'harmoniser les protocoles et de clarifier, le cas échéant, la norme NF EN ISO 16558-1 lors de sa révision.

Le glossaire « Sites et sols pollués - Comprendre les analyses chimiques » actuellement en cours de finalisation au sein du GT des laboratoires permettra également de clarifier certains termes et de faciliter les échanges entre les laboratoires d'analyse et les bureaux d'étude.

7. Bibliographie

1. P. Moreau and L. Amalric, « Essai interlaboratoire pour l'analyse des composés volatils dans les sols dans le domaine des sites et sols pollués - BRGM/RP - 64857-FR », (2015).
2. « 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).
3. P. Moreau and L. Amalric, « Essai interlaboratoires pour l'analyse des hydrocarbures (C10-C40) dans les sols en contexte sites et sols pollués- rapport final. BRGM/RP-67826-FR, 70 p, 2 fig., 8 tabl., 4 ann. », (2018).
4. AFNOR, « XP CEN ISO/TS 16558-2 - Qualité du sol - Hydrocarbures de pétrole à risque - Partie 2 : détermination des fractions aliphatiques et aromatiques des hydrocarbures de pétrole semi-volatils par chromatographie en phase gazeuse avec détection à ionisation de flamme (GC-FID) - 9 mars 2016 - AFNOR », (2016).
5. AFNOR, « NF EN ISO 16558-1 - Qualité du sol - Hydrocarbures de pétrole à risques - Partie 1 : Détermination des fractions aliphatiques et aromatiques des hydrocarbures de pétrole volatils par chromatographie en phase gazeuse (méthode par espace de tête statique) - 30 octobre 2015 - AFNOR », (2015).
6. D. Maton, C. Blanc, M. P. Boutin, J. P. Ghestem, and M. Scamps, « Normalisation dans le domaine des sites et sols pollués », (2012).
7. L. Amalric, « Analyse des sols en contexte sites et sols pollués - Synthèse des réunions du groupe de travail Laboratoires -BRGM/RP-64749-FR », (2015).
8. Developing Petroleum Hydrocarbon Cleanup levels, Washington Department of Ecology Toxics Cleanup Program, n°01-09-074, august 15, 2001
9. « NF ISO 13528 - Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaison interlaboratoires », (2015).

Annexe 1

Certificat d'analyse du matériau de référence certifié MRC 13, correspondant à l'échantillon H

Certificate of Analysis

BTEX/GRO - Sandy Loam 2

*Certified
Reference
Material*

Product ID CRM513-30G
Lot LRAB9415
Expiration Date July 31, 2020
Storage Conditions REFRIGERATE

Analyte	Units	Certified ^{1,4} Value	⁵ k	Standard Deviation ²	Confidence Interval	Prediction Interval
Gasoline Range Organics, C6-C10	mg/Kg	851 ± 182	2.00	325	669 to 1030	146 to 1560
Benzene	mg/Kg	23.5 ± 4.32	2.00	8.32	19.1 to 41.4	5.67 to 41.4
Ethylbenzene	mg/Kg	17.3 ± 2.48	2.00	4.77	14.9 to 27.5	7.13 to 27.5
Toluene	mg/Kg	84.2 ± 11.5	2.00	22.2	73.0 to 132.0	36.7 to 132
m+p-Xylene	mg/Kg	69.1 ± 7.37	2.00	14.2	61.5 to 99.5	38.6 to 99.5
o-Xylene	mg/Kg	25.4 ± 3.19	2.00	6.13	22.2 to 38.6	12.3 to 38.6
Xylene, total	mg/Kg	94.1 ± 9.92	2.00	16.3	84.2 to 104	58.4 to 130
Gasoline range organics (GRO), C5-C10	mg/Kg	769 ± 116	2.00	115	628 to 910	473 to 1060
Gasoline Range Organics, C6-C12	mg/Kg	982 ± 253	2.00	279	700 to 1260	300 to 1660
Gasoline Range Organics (GRO)	mg/kg	1010 ± 146	2.00	215	867 to 1160	531 to 1500

Sample Information

Description

The sample is a soil containing BTEX and MTBE.

The sample size provided is 33 g of soil.

The soil has been chemically synthesized with 6 mL of methanol to minimize degradation of the sample.

The sample has been sized to 100 mesh.

This sample has been prepared with an apparent headspace.

Storage

The sample should be stored at 4°C (Freezer temperature) in a dark dry location. It has been determined to be stable for the duration of the expiration date.

After sub-sampling replace cap securely and store remaining sample at 4°C.

The shelf life of the product was determined by historic stability of similar CRM's. RTC may extended the expiration date based on stock and popularity upon successful stability testing by a 17025 accredited laboratory.

Stability and shelf life after opening must be determined by the user, taking into account sampling frequency/volume and all local conditions.

Sample Preparation

The soil is to be extracted and analyzed using an appropriate extraction and analytical method for BTEX/MTBE.

Mix and sample at 4° C to minimize volatilization of the contents. Do not bring the sample to room temperature prior to sampling.

Minimum recommended sample size is 5g. The sample has been determined to be homogenous to 1g.



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