

Document public

Analyses des sols en contexte Sites et Sols Pollués – sources d’incertitude prises en compte par les laboratoires

Rapport final

BRGM/RP-71307-FR

décembre 2021



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Analyses des sols en contexte Sites et Sols Pollués – sources d’incertitude prises en compte par les laboratoires

Rapport final

BRGM/RP-71307-FR
décembre 2021

Étude réalisée dans le cadre des opérations
de Service public du BRGM 2020-2021

L. Amalric et P. Moreau

Vérificateur :

Nom : J.-P Ghestem

Fonction : Chef de projet

Date : 14/12/21

Signature : **original signé**

Approbateur :

Nom : F. GARRIDO

Fonction Directeur Adjoint:

Date : 25/01/22

Signature : **original signé**



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

Contact : qualite@brgm.fr



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Mots-clés : incertitude – analyse – sol - laboratoire

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

Amalric L., Moreau P. (2021) – Analyses des sols en contexte Sites et Sols Pollués – sources d'incertitude prises en compte par les laboratoires - Rapport final. BRGM/RP-71307-FR, 36 p., 1 ill., 1 fig., 3 tabl.

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

Synthèse

Dans le cadre des réunions du groupe de travail national « GT Laboratoires » piloté par le BRGM pour le compte de la DGPR, des questions relatives aux incertitudes de mesures reviennent souvent dans les échanges entre les bureaux d'études et les laboratoires d'analyse œuvrant en contexte sites et sols pollués. Les utilisateurs des données s'interrogent notamment sur ce que l'incertitude associée au résultat englobe exactement. En particulier, dans le cas des échantillons de sol, des questions se posent sur la prise en compte, par le laboratoire, des étapes de sous-échantillonnage et de prétraitement (séchage, broyage, quartage) de l'échantillon.

Pour pouvoir apporter des réponses, un questionnaire destiné aux 6 laboratoires du GT a été élaboré et les résultats ont été discutés en séances en 2020, pour élaborer cette note.

Il ressort que les laboratoires sont conscients de l'existence d'une part d'incertitude due au prétraitement de l'échantillon de sol et à son sous-échantillonnage, qu'ils considèrent comme non négligeable, mais qu'ils ne prennent pas en compte dans la valeur finale d'incertitude transmise avec le résultat d'analyse. Selon les laboratoires, la prise en compte de l'incertitude liée à ces étapes entraînent des valeurs d'incertitudes importantes et pénalisantes dans les réponses aux appels d'offres. Par ailleurs, les performances des laboratoires vérifiées par les contrôles externes (essais interlaboratoires) sont obtenues sur échantillons de sol déjà préparés.

Les essais interlaboratoires et les essais de validation des normes d'analyse sont en effet réalisés à partir d'échantillons de sol préparés (séchés, et broyés à une granulométrie fine < 250 µm en général) pour garantir l'homogénéité nécessaire. La variabilité due à ces étapes de prétraitement du sol n'est donc pas accessible facilement. Lorsqu'elle est étudiée de façon spécifique dans un essai particulier, il ressort que la variabilité liée au prétraitement est négligeable pour les métaux et le COT (carbone organique total) par rapport à la part analytique, tandis qu'elle n'est pas négligeable pour certains composés organiques tels que les HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques).

Une compilation des valeurs d'incertitudes transmises par les laboratoires montre que les valeurs varient d'un facteur 1,5 à 2 entre les laboratoires, pour la majeure partie des composés à rechercher en contexte SSP, et quel que soit le domaine de concentration. Pour quelques composés (dioxines/furanes, COHV, chlorobenzènes, BTEX) les incertitudes au niveau de la limite de quantification réglementaire dépassent la valeur normative de 60%. Ces valeurs ne prennent pas en compte le prétraitement de l'échantillon de sol mais uniquement la part analyse (extraction ou minéralisation et analyse).

Sommaire

1. Contexte	6
2. L'analyse des sols en laboratoire - préparation des échantillons	7
3. La détermination des incertitudes	15
4. Pratiques des laboratoires pour la détermination de l'incertitude de mesure sur les sols	17
5. Exemple d'essai interlaboratoires permettant d'évaluer la part d'incertitude liée au prétraitement de l'échantillon	19
6. Ordres de grandeurs des incertitudes des laboratoires	25
7. Conclusion	33
8. Bibliographie	35

Liste des tableaux

Tableau 1 : Mode de préparation de l'échantillon de sol (brut/sec) pour l'analyse des principaux composés organiques et inorganiques.	11
Tableau 2 : Concentrations assignées (valeurs retrouvées par les participants) et coefficients de variation de reproductibilité (CVR) pour les paramètres physico-chimiques, les métaux et les HAP, obtenus pour le sol prétraité et pour le sol brut (reproduit de l'étude AGLAE [26]).	21
Tableau 3 : Incertitudes de mesure élargies ($k=2$) pour les composés recherchés en contexte SPP, pour la LQ de l'avis [4] et 2 autres niveaux de concentrations ; données transmises par 5 laboratoires du groupe national GT Laboratoires, les valeurs extrêmes (minimum et maximum) sont reportées ; nd : non disponible.....	32

Liste des illustrations

Illustration 1 : Exemples permettant d'illustrer les sous-échantillonnages réalisés à partir du bocal de sol réceptionné, pour l'analyse de quelques composés organiques et inorganiques ; haut : cas d'un laboratoire réalisant les HAP, PCB et HCT sur échantillon brut ; bas : cas d'un laboratoire réalisant les HCT, PCB et HCT sur échantillon préparé. ...	12
---	----

Liste des figures

Figure 1 : Valeurs de reproductibilité des HAP en fonction du niveau de concentration (reproduit de l'étude AGLAE [26]).	22
---	----

1. Contexte

La notion d'incertitude est présente dans la méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués [1] et dans les prestations décrites dans la norme NF X 31-620 [2] (parties 2 et 3). Ainsi, pour pouvoir interpréter les résultats des investigations dans les différents milieux (prestation A270), la partie 2 de la norme NF X 31-620 mentionne le besoin d'un examen de la cohérence des résultats analytiques et une présentation des limites et incertitudes découlant des investigations réalisées, suivie d'une discussion de leurs influences sur les résultats. Pour l'analyse des enjeux sur la ressource en eau (prestation A300), sur les ressources environnementales (prestation A310) ou sur les enjeux sanitaires (prestation A320), la prestation doit comporter une étude des incertitudes et une discussion de leur influence sur les résultats.

Les différentes étapes du cycle de la donnée en gestion des sites et sols pollués (étude historique, état du milieu, plan d'échantillonnage, préparation des échantillons, analyses en laboratoires, interprétation des résultats etc... [1]) vont générer de l'incertitude ou être influencées par des sources d'incertitude.

Pour mener à bien la méthodologie nationale de gestion des sites et sol pollués, la profession a donc besoin de connaître les différentes sources d'incertitude impactant le résultat final ainsi que les estimations d'incertitude associées. Un rapport ADEME fait un état des lieux sur cette question [3].

Dans la méthodologie nationale [1] il est précisé que « *le laboratoire est responsable des méthodes analytiques à appliquer selon les polluants connus ou suspectés ainsi que de la représentativité des résultats en tenant compte des incertitudes analytiques. Son intervention est néanmoins limitée aux informations qui lui ont été communiquées par le demandeur.* » Le laboratoire d'analyse est souvent questionné par ses clients (des bureaux d'étude) sur ses incertitudes de mesure et notamment sur ce qu'elles englobent exactement. Cela est d'autant plus vrai dans le cas des échantillons de sol, pour lesquels le BE s'interroge sur la représentativité du sous échantillonnage réalisé par le laboratoire dans le bocal de sol qu'il lui fait parvenir.

La question de savoir si les laboratoires prennent en compte la préparation de l'échantillon (prise d'essai, broyage, séchage...) dans l'incertitude de mesure associée au résultat transmis au client, a donc été traitée dans le cadre du groupe de travail national « GT Laboratoires » animé par le BRGM pour le compte de la DGPR.

Les échanges avec les laboratoires du GT ont permis de produire cette note qui concerne l'incertitude liée à l'analyse des échantillons de sol en laboratoire, avec l'objectif d'apporter des informations et des précisions aux demandeurs sur cette notion d'incertitude. Elle décrit les étapes de préparation des échantillons de sol, aborde la détermination des incertitudes de mesure dans un laboratoire et restitue les échanges avec les laboratoires du groupe de travail quant à leur façon de procéder pour l'estimation des incertitudes de mesures. Cette note présente également des valeurs d'incertitudes, fournies par les laboratoires, pour des analyses de sol (paramètres mentionnés dans l'avis sur les méthodes normalisées de référence pour les mesures dans l'air, l'eau et les sols dans les installations classées pour la protection de l'environnement [4]).

2. L'analyse des sols en laboratoire - préparation des échantillons

Pour pouvoir déterminer les composés présents dans un échantillon de sol, ils doivent être tout d'abord extraits du sol en procédant à une extraction ou à une minéralisation. En raison des propriétés physico-chimiques des composés, des méthodes différentes doivent être appliquées pour les extraire sélectivement du sol : certains composés doivent être extraits ou minéralisés à partir du sol humide tel que prélevé, d'autres à partir du sol séché par le laboratoire. Des méthodes d'extraction différentes (ou de principe identique mais avec des solvants différents) doivent être mises en œuvre selon les composés organiques ; des minéralisations sont nécessaires pour les éléments métalliques, etc...

A titre d'exemples, la mesure du carbone organique (COT) se fait à partir d'un échantillon qui doit être séché [5], tandis que la mesure des cyanures se fait sur l'échantillon brut (humide [6]) ; pour d'autres composés comme les PCB ou les HAP l'analyse peut être réalisée indifféremment sur échantillon séché ou humide selon les normes d'analyse. A partir d'une préparation commune (que ce soit du brut ou du sol préparé), le laboratoire peut avoir besoin de deux portions et doit donc faire un sous-échantillonnage, pour appliquer les protocoles d'extraction : à partir de l'échantillon brut, l'acétonitrile (ou le méthanol) sera utilisé pour récupérer les composés explosifs (nitrosamines, nitrotoluènes) tandis qu'un mélange acétone/éther de pétrole (ou hexane) sera utilisé pour les nonylphénols.

En guise d'illustration, le

Tableau 1 regroupe les possibilités de travailler sur échantillon brut ou préparé, pour les différents composés demandés en contexte SSP, selon les normes en vigueur. -Il est à noter que lorsque les 2 modes sont possibles, le GT Laboratoires s'est positionné en faveur du prétraitement de l'échantillon en suivant la norme de prétraitement NF EN 16179 [7], afin d'avoir des prises d'essai plus représentatives et plus homogènes.

Famille Code Sandre	Substance	Sol brut	Sol préparé (séchage, broyage)
Alcools et polyols			
2052	Méthanol	x	
2583	ter-Butyl alcool = ter-butanol	x	
Anilines et dérivés			
2605	Aniline	x	
Autres éléments minéraux			
1752	Chlorates	x	
1084	Cyanures aisément libérables	x	x
1390	Cyanures totaux	x	
6219	Perchlorates		x
Autres phénols			
6196	2,4,6-Trinitrophénol	x	
5275	Crésol (o, m, p)	x	
5515	Phénol	x	
Benzène et dérivés			
1609	1,2,4-Triméthylbenzène	x	
1509	1,3,5-Triméthylbenzène	x	
2736	2,4,6-Trinitrotoluène	x	
1578	2,4-Dinitrotoluène	x	
1577	2,6-Dinitrotoluène	x	
1114	Benzène	x	
1497	Ethylbenzène	x	
2614	Nitrobenzène	x	
1278	Toluène	x	
1292	Xylène ortho	x	
2925	Xylènes méta + para	x	
Chlorobenzène et mono-aromatiques halogénés			
1165	1,2-Dichlorobenzène	x	
1164	1,3-Dichlorobenzène	x	
1166	1,4-Dichlorobenzène	x	
1467	Chlorobenzène	x	
COHV, solvants chlorés, fréons			
1284	1,1,1-Trichloroéthane	x	
1161	1,2-Dichloroéthane	x	
1163	1,2-Dichloroéthylène	x	
1456	1,2-Dichloroéthylène CIS	x	
1727	1,2-Dichloroéthylène TRANS	x	
1753	Chlorure de vinyle	x	
1168	Dichlorométhane	x	

Famille Code Sandre	Substance	Sol brut	Sol préparé (séchage, broyage)
1272	Tétrachloroéthylène (PCE)	x	
1276	Tétrachlorométhane	x	
1122	Tribromométhane	x	
1286	Trichloroéthylène (TCE)	x	
1135	Trichlorométhane (chloroforme)	x	
Dioxines, Furanes (PCDD, PCDF)			
2575	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		x
2596	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		x
2597	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		x
2571	1,2,3,4,7,8-HxCDD		x
2591	1,2,3,4,7,8-HxCDF		x
2572	1,2,3,6,7,8-HxCDD		x
2692	1,2,3,6,7,8-HxCDF		x
2573	1,2,3,7,8,9-HxCDD		x
2597	1,2,3,7,8,9-HxCDF		x
2569	1,2,3,7,8-PeCDD		x
2588	1,2,3,7,8-PeCDF		x
2593	2,3,4,6,7,8-HxCDF		x
2589	2,3,4,7,8-PeCDF		x
2562	2,3,7,8-TeCDD		x
2586	2,3,7,8-TeCDF		x
2566	OCDD		x
5248	OCDF		x
Divers (autres organiques)			
5264	DIPE : éther diisopropylique	x	
2673	ETBE : éthyle tert-butyl éther	x	
1512	MTBE : méthyl tert-butyl éther	x	
HAP (polycycliques, pyrolytiques et dérivés)			
absent	1 -Nitronaphtalène	x	x
6189	1, 5 -Dinitronaphtalène	x	x
6190	1, 8-Dinitronaphtalène	x	x
absent	2-Nitronaphtalène	x	x
1453	Acénaphtène	x	x
1622	Acénaphtylène	x	x
1458	Anthracène	x	x
1082	Benzo(a)anthracène	x	x
1115	Benzo(a)pyrène	x	x
1116	Benzo(b)fluoranthène	x	x
1118	Benzo(g,h,i)pérylène	x	x

Famille Code Sandre	Substance	Sol brut	Sol préparé (séchage, broyage)
1117	Benzo(k)fluoranthène	x	x
1476	Chrysène	x	x
1621	Dibenzo(a,h)anthracène	x	x
3004	Dibenzothiophène	x	x
1191	Fluoranthène	x	x
1623	Fluorène	x	x
1204	Indeno(1,2,3-cd)pyrène	x	x
1517	Naphtalène	x	x
1524	Phénanthrène	x	x
1537	Pyrène	x	x
Hydrocarbures et indices liés			
3319	HCT C10-C40	x	x
3332	HCT C5-C10	x	
Métaux et métalloïdes			
1376	Antimoine		x
1369	Arsenic		x
1396	Baryum		x
1388	Cadmium		x
1389	Chrome		x
1371	Chrome VI		x
1392	Cuivre		x
1387	Mercure		x
1395	Molybdène		x
1386	Nickel		x
1382	Plomb		x
1385	Sélénium		x
1383	Zinc		x
Organo-métalliques			
6408	Méthyl mercure		x
3362	Plomb tétraéthyle		x
2879	Tributylétain	x	
PCB coplanaires			
1091	CB 77 3,3',4,4'- tétrachlorobiphényle		x
5432	CB 81 3,4,4',5- tétrachlorobiphényle		x
1627	CB 105 2,3,3',4,4'- pentachlorobiphényle		x
5433	CB 114 2,3,4,4',5- pentachlorobiphényle		x
1243	CB 118 2,3',4,4',5- pentachlorobiphényle		x
5434	CB 123 2,3',4,4',5'-Pentachlorobiphényle		x
1089	CB 126 3,3',4,4',5-Pentachlorobiphényle		x

Famille Code Sandre	Substance	Sol brut	Sol préparé (séchage, broyage)
2032	CB 156 2,3,3',4,4',5-hexachlorobiphényle		x
5435	CB 157 2,3,3',4,4',5'-Hexachlorobiphényle		x
5436	CB 167 2,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphényle		x
1090	CB 169 3,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphényle		x
5437	CB 189 2,3,3',4,4',5,5'-Heptachlorobiphényle		x
PCB indicateurs			
1239	CB 28 2,4,4'-Trichlorobiphényle	x	x
1241	CB 52 2,2',5,5'-tetrachloro-1,1'-Biphényle	x	x
1242	CB 101 2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphényle	x	x
1243	CB 118 2,3',4,4',5- pentachlorobiphényle	x	x
1244	CB 138 2,2',3,4,4',4',5-Hexachlorobiphényle	x	x
1245	CB 153 2,2',4,4',5,5',-Hexachlorobiphényle	x	x
1246	CB 180 2,2',3,4,4',5,5'- heptachlorobiphényle	x	x

Tableau 1 : Mode de préparation de l'échantillon de sol (brut/sec) pour l'analyse des principaux composés organiques et inorganiques.

En dehors des composés volatils (BTEX, COHV) pour lesquels l'échantillon de sol est réceptionné en kit méthanol, le laboratoire reçoit en général un seul bocal de sol pour plusieurs analyses à réaliser. Il va devoir effectuer plusieurs prélèvements de sous-échantillons pour pouvoir réaliser les protocoles d'analyse des composés à rechercher. De plus, les laboratoires n'utilisent pas toujours la totalité de l'échantillon reçu, afin de garder une souche en vue d'une réanalyse ou pour optimiser le temps de préparation en ne préparant qu'une petite partie de la masse reçue ; cela implique également de sous-échantillonner.

Dans le bocal de sol réceptionné, le laboratoire peut avoir à faire 2 prélèvements, un pour disposer d'un échantillon brut, et un pour mettre l'échantillon à sécher, selon les analyses demandées. Sur chacune de ces 2 fractions, le laboratoire pourra ensuite être amené à réaliser plusieurs prélèvements selon les analyses à réaliser. L'illustration 1 donne des exemples pour mieux comprendre ces étapes.

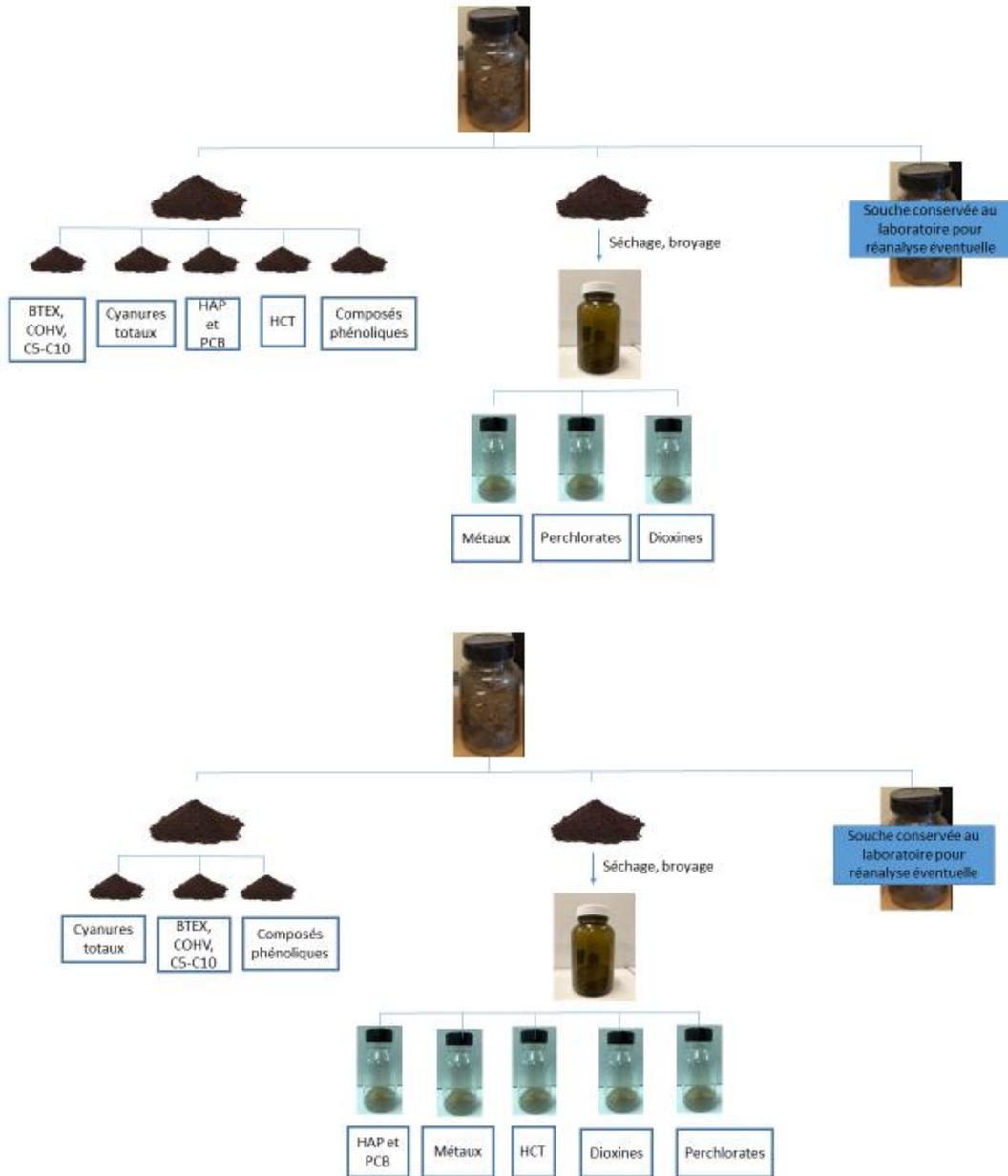


Illustration 1 : Exemples permettant d'illustrer les sous-échantillonnages réalisés à partir du bocal de sol réceptionné, pour l'analyse de quelques composés organiques et inorganiques ; haut : cas d'un laboratoire réalisant les HAP, PCB et HCT sur échantillon brut ; bas : cas d'un laboratoire réalisant les HCT, PCB et HCT sur échantillon préparé.

Le sous-échantillonnage est donc généralement la première étape effectuée sur un échantillon de sol au laboratoire. Il consiste à prélever dans le bocal une partie représentative de l'échantillon. Cette étape est importante puisqu'elle doit permettre de générer un ou plusieurs sous-échantillons représentatifs qui seront soumis aux différentes analyses.

Avec un échantillon brut, le sous-échantillonnage peut poser certaines difficultés du fait de l'inhomogénéité possible des pollutions ; on risque de prélever uniquement à l'endroit de la pollution (effet pépite) ou au contraire ne prélever que du sol non pollué. L'étape

d'homogénéisation préalable de l'ensemble du contenu du bocal est donc primordiale. L'homogénéisation d'un sol brut, puis son quartage en sous-échantillons ne sont pas les plus aisés, et dépendent beaucoup de la nature du sol (argileux, sableux...) et de sa distribution granulométrique. Un bocal de sable sera plus facile à homogénéiser qu'une motte argileuse agglomérée. En revanche un séchage préalable du sol (quand les composés à analyser le permettent) facilitera grandement l'homogénéisation puis le quartage en sous-échantillons. C'est pour cela que les recommandations du GT Laboratoires sont de travailler lorsque cela est possible (tableau 1) sur des échantillons préparés [22],

A l'issue des sous échantillonnages, le laboratoire va devoir, le cas échéant, préparer chaque sous-échantillon en vue des analyses. Cette préparation physique (ou prétraitement de l'échantillon) regroupe les étapes de séchage, quartage, homogénéisation, réduction granulométrique ou broyage, appliquées à l'échantillon avant l'extraction (composés organiques) ou la minéralisation (composés inorganiques). Ces étapes ont une grande influence sur la qualité de la prise d'essai produite. En particulier, il ne doit pas y avoir de pertes ni de contaminations par le matériel utilisé ou l'opérateur, au cours du prétraitement.

3. La détermination des incertitudes

En préambule, précisons que les normes d'analyse fournissent en annexe des résultats d'essai de validation, qui donne accès à la variabilité de la méthode (reproductibilité interlaboratoires notamment). Cependant, cet essai de validation, qui consiste à faire appliquer la norme à plusieurs laboratoires de pays différents pour en déterminer ses performances et la variabilité des résultats, doit se faire en envoyant des échantillons les plus homogènes possible ; les échantillons sont très probablement fournis déjà préparés même si la norme prévoit de travailler indifféremment sur échantillon brut ou sec. Les données de validation des normes d'analyse relatives aux sols proposant les analyses sur échantillon prétraité ou brut (NF EN 16181 [13] pour HAP ; NF EN ISO 16703 [15] et XP CEN ISO/TS 16558-2 [16] pour HC ; NF EN 16167 [21] pour PCB) ont donc été examinées pour vérifier ce point. Cet examen ne permet pas de confirmer que des essais ont porté sur échantillon brut et donc que la variabilité due au prétraitement de l'échantillon a été prise en compte. Il est fort probable que les échantillons aient été envoyés déjà préparés (séchés et sous une granulométrie définie). L'information relative à l'incertitude sur la préparation physique d'un échantillon est donc absente des normes d'analyse relatives au sol.

Quel que soit le protocole employé par un laboratoire pour doser un composé, la détermination de l'incertitude de mesure sur le résultat fourni au client doit considérer toutes les sources d'incertitudes potentielles. Cela commence dès la 1^{ère} intervention sur l'échantillon, donc dès le sous-échantillonnage dans le flacon réceptionné pour avoir la quantité nécessaire aux différentes analyses.

La détermination des incertitudes de mesures dans les laboratoires est de plus une exigence de l'accréditation Cofrac.

Les laboratoires disposent de différents textes normatifs pour réaliser cela, mais la première étape, quel que soit le référentiel choisi, est l'identification de toutes les sources d'incertitudes possibles dans le protocole d'analyse. Il n'est pas imposé de les quantifier séparément, ce qui représenterait un travail difficile et complexe potentiellement source d'erreurs pour un non expert en métrologie.

Ensuite, pour déterminer l'incertitude sur les résultats d'analyse, les laboratoires peuvent s'appuyer désormais sur la norme NF ISO 11352 [23], même si elle est dédiée aux eaux. Dans ce référentiel, l'estimation de l'incertitude est faite sur la base des données de validation des méthodes (lors de leur mise en place au laboratoire) et des résultats des contrôles qualité internes et externes. Charge au laboratoire d'assurer que toutes les sources d'incertitudes qu'il a précédemment identifiées pour son protocole, sont bien prises en compte dans ces données.

Pour être plus précis, si un laboratoire utilise la méthode des contrôles externes en compilant ses résultats aux essais interlaboratoires (NF ISO 11352 §11 [23]), la préparation physique de l'échantillon ou le fait de travailler avec l'échantillon brut ne sont pas pris en compte dans ces données, car l'organisateur de l'essai fournit des échantillons déjà préparés (sec et d'une granulométrie homogène) pour garantir leur homogénéité. Pour être exhaustif, le laboratoire devrait donc réaliser des essais pour estimer spécifiquement l'incertitude sur l'étape de préparation de l'échantillon (effet du séchage, du broyage par exemple), ou sur le fait de travailler sur du brut (présence d'eau, granulométrie différente) et l'ajouter aux autres estimations analytiques pour avoir une estimation complète de son incertitude.

Les laboratoires du GT Laboratoires ont donc été interrogés sur leur pratique pour la prise en compte des différentes sources d'incertitudes afin d'établir si la préparation physique des sols est

incluse dans la valeur d'incertitude transmise avec le résultat. C'est une question récurrente des bureaux d'études qui cherchent à bien comprendre ce qu'englobe cette donnée, en vue de son utilisation.

4. Pratiques des laboratoires pour la détermination de l'incertitude de mesure sur les sols

Pour identifier les étapes prises en compte par les 6 laboratoires participant au GT dans les calculs d'incertitudes, un questionnaire leur a été envoyé. Les réponses ont été exploitées et ont servi de support aux échanges lors des réunions du GT Laboratoires. Les informations obtenues et les conclusions sont les suivantes.

Avant 2013 et la sortie de la norme NF ISO 11352 [23], les laboratoires travaillaient avec le référentiel disponible, le guide pour l'expression de l'incertitude de mesure ou GUM [24], en listant chaque source d'incertitude séparément, et en les quantifiant une à une. Cela leur a permis d'identifier les sources d'incertitude les plus fortes dans le protocole d'analyse d'un échantillon de sol, et il **ressort de leur évaluation que l'incertitude liée aux étapes de sous échantillonnage et de préparation du sol représente une part importante de l'incertitude totale.**

Deux laboratoires prenaient bien en compte cette part d'incertitude liée à la préparation physique des échantillons dans leurs bilans et donc dans les valeurs d'incertitudes communicables aux clients. Un laboratoire ayant été pénalisé dans un appel d'offre en raison de ses valeurs d'incertitudes nettement plus élevées que les autres candidats, a finalement décidé de ne plus comptabiliser cette part d'incertitude. Au final, ces deux laboratoires ont indiqué qu'ils avaient retiré la contribution de la partie prétraitement de leur incertitude globale.

Compte tenu de l'évolution des documents normatifs, les laboratoires se sont ensuite appuyés sur la norme NF ISO 11352 [23] dédiée au domaine de l'eau, pour déterminer l'incertitude dans les sols, en appliquant la même démarche qui consiste à utiliser les données de validation des méthodes et les résultats des contrôles qualité internes et externes. Cependant, cette norme applicable aux eaux, ne prend pas en compte les spécificités de la matrice sol.

Avec la parution de la norme XPX 31-131 en 2020 [25] élaborée à l'initiative du GT Laboratoires, la validation d'une méthode d'analyse pour les sols est maintenant décrite. Néanmoins, **il est clairement indiqué dans le domaine d'application, que les étapes liées à la préparation physique des échantillons ne sont pas traitées.** La validation démarre à partir de l'échantillon tel qu'il doit être soumis à l'extraction (ou minéralisation) donc, selon les laboratoires et les composés, sol sec ou brut, broyé s'il faut une granulométrie précise, ou non broyé, et avec la quantité strictement nécessaire à l'analyse. Les étapes éventuelles de sous-échantillonnage dans le bocal, broyage, séchage, ne sont donc pas prises en compte dans les essais nécessaires à la validation de la méthode.

En conséquence, les incertitudes transmises aux clients et basées sur les référentiels NF ISO 11352 [23] ou XP X31-131 [25] prennent en compte les étapes d'extraction/minéralisation et analyse instrumentale uniquement. Elles n'intègrent pas l'étape préalable de préparation physique des échantillons ou même simplement de sous échantillonnage dans le bocal dans le cas d'une analyse sur sol brut.

Les laboratoires en ont bien conscience. Le fait de ne pas comptabiliser la part associée à la préparation de l'échantillon dans leur bilan d'incertitude, au moyen d'essais complémentaires ou d'anciennes données, est un choix de leur part, pour être homogènes entre eux et ne pas se pénaliser.

Les laboratoires se justifient d'une part par le fait que cela les pénaliserait dans la sélection des offres, et d'autre part par le fait que les performances des laboratoires (contrôles externes, EIL) sont obtenues sur échantillons déjà préparés.

Pour déterminer cette part d'incertitude liée à la préparation physique de l'échantillon de sol, 2 laboratoires ont communiqué leur protocole actuel :

- un laboratoire prend en compte les étapes de préparation physique (séchage, broyage, tamisage) lors de la validation de la méthode sur une journée de test (mais pas sur les 6 jours de validation préconisés par la norme XPX 31-131 [25]) par ajout des composés dans l'échantillon avant la préparation physique.
- un autre laboratoire ajoute chaque jour un échantillon de sable de Fontainebleau dopé dans les séquences analytiques, pour inclure la prise en compte de la préparation physique des échantillons dans les contrôles qualité interne. Cet échantillon suit toute la chaîne de préparation ; ce dispositif permet d'évaluer la partie préparation physique mais pas le sous échantillonnage.

5. Exemple d'essai interlaboratoires permettant d'évaluer la part d'incertitude liée au prétraitement de l'échantillon

Les essais interlaboratoires sont souvent utilisés par les laboratoires pour estimer, confirmer leurs incertitudes. Dans le cas des matrices solides, les matériaux de ces essais sont des matériaux préparés (séchés, broyés) et ils ne permettent pas aux laboratoires d'estimer l'incertitude de son protocole de sous échantillonnage dans le flacon puisque l'échantillon est homogène, ni celle de son protocole de préparation physique puisque l'échantillon est déjà préparé (broyé et tamisé à une granulométrie fine).

Cependant quelques essais interlaboratoires ont été récemment menés sur des échantillons non préparés, par les organismes français, Aglae et Bipéa. Un essai réalisé en 2017 par AGLAE [26] est accessible publiquement, sous la forme d'une note technique. Cet essai concerne l'analyse des métaux, du carbone organique et les 16 HAP sur un sol de friche industrielle. Les résultats d'analyse entre l'échantillon fourni déjà préparé (séché à < 40°C, broyé et tamisé à 150µm) et l'échantillon de ce même sol fourni brut, ont été comparés. Les objectifs étaient i) d'évaluer l'homogénéité des matériaux bruts en vue de leur utilisation pour des essais interlaboratoires, ii) d'évaluer la part d'incertitude liée au prétraitement de l'échantillon et iii) de comparer les performances des laboratoires en intégrant ou non la partie prétraitement.

Les éléments consignés par AGLAE sont les suivants.

Pour la préparation du sol brut en vue de l'analyse des métaux, « les laboratoires ont suivi majoritairement la norme ISO 11464, avec un séchage en étuve (majoritairement), un broyage des particules > 2mm (pour la moitié des laboratoires) et un quartage manuel pour sous-échantillonner ». Pour les HAP les pratiques sont plus diversifiées avec successivement :

- un séchage à l'étuve ou à température ambiante ou chimique ou par lyophilisation,
- un tamisage < 2mm (1 seul laboratoire a appliqué un tamisage < 2mm avec broyage de la fraction > 2mm)
- et un quartage manuel pour sous-échantillonner.

La comparaison des concentrations mesurées par les laboratoires, entre le sol traité et le sol brut (tableau 2), montre que :

- **pour la chimie de base et les métaux** « les teneurs retrouvées sont statistiquement différentes, sauf pour le COT, l'aluminium, le plomb et le mercure ;
- **pour les HAP** « les teneurs retrouvées sont statistiquement différentes, sauf pour les HAP les plus légers » ;
- **dans les 2 cas**, on observe une tendance à avoir des teneurs plus élevées sur le sol prétraité, sauf pour l'acénaphthylène et le mercure.
- **dans les 2 cas**, l'hétérogénéité est plus forte pour le sol brut (elle est particulièrement forte pour le mercure).

En ce qui concerne l'incertitude de mesure, la part due au prétraitement est obtenue en calculant l'écart entre les coefficients de variation constatés sur le sol brut et sur le sol prétraité. Ce calcul a permis de montrer que :

- **pour la chimie de base et les métaux** « il n'y a pas de différence significative entre les coefficients de variation observés sur sol prétraité et sol brut (tableau 2) ; la part d'incertitude de mesure amenée par le prétraitement des échantillons semble donc négligeable par rapport à l'erreur analytique seule, même si on note une tendance à avoir des coefficients de variation plutôt élevés sur le sol brut. »
- **pour les HAP**, « la reproductibilité sur sol brut est globalement significativement moins bonne que celle sur le sol prétraité » (les coefficients de variation sont plus élevés pour le sol brut, tableau 2), « avec en moyenne des coefficients de variation plus élevés de 17,5%, ce qui correspond à la part d'erreur aléatoire de l'incertitude de mesure imputable uniquement au prétraitement ». On constate que la reproductibilité est moins bonne pour les HAP en concentrations les plus faibles, notamment pour le sol brut (figure 1).

		Concentration assignée			Coefficient de variabilité (CVR)		
		Sol prétraité	Sol brut	écart %	Sol prétraité %	Sol brut %	écart %
aluminium	mg/kg MS	13453	13206	-2	20	36	16
arsenic	mg/kg MS	9,9	9,5	-5	11	8,9	-2,1
carbone organique total	g/kg MS	39	32	-18	27	38	11
chrome	mg/kg MS	47	28	-40	30	34	4
cobalt	mg/kg MS	11	11	-8	24	28	4
cuivre	mg/kg MS	66	55	-17	9,5	6,1	-3,4
fer	g/kg MS	22	21	-6	9,6	17	7,4
manganèse	mg/kg MS	521	481	-8	6,7	6,2	-0,5
mercure	mg/kg MS	0,35	0,37	5	10	9,8	-0,2
nickel	mg/kg MS	27	23	-12	24	24	0
plomb	mg/kg MS	241	233	-4	7,4	9,6	2,2
zinc	g/kg MS	0,18	0,16	-11	4,9	5,9	1
acénaphène	µg/kg MS	21	15	-30	31	66	35
acénaphylène	µg/kg MS	19	26	38	66	90	24
anthracène	µg/kg MS	83	77	-8	27	57	30
benzo(a)anthracène	µg/kg MS	343	333	-3	18	28	10
benzo(a)pyrène	µg/kg MS	263	258	-2	19	28	9
benzo(b)fluoranthène	µg/kg MS	486	457	-6	18	24	6
benzo(ghi)pérylène	µg/kg MS	240	221	-8	31	44	13
benzo(k)fluoranthène	µg/kg MS	164	157	-4	23	35	12
chrysène	µg/kg MS	467	385	-17	28	30	2
dibenzo(a,h)anthracène	µg/kg MS	71	52	-26	39	62	23
fluoranthène	µg/kg MS	740	638	-14	23	39	16
fluorène	µg/kg MS	43	34	-21	35	74	39
indéno(1,2,3)pyrène	µg/kg MS	210	182	-13	33	41	8
naphtalène	µg/kg MS	73,4	53,4	-27	38	69	31
phénanthrène	µg/kg MS	689	432	-37	28	53	25
pyrène	µg/kg MS	594	478	-19	26	37	11

Tableau 2 : Concentrations assignées (valeurs retrouvées par les participants) et coefficients de variation de reproductibilité (CVR) pour les paramètres physico-chimiques, les métaux et les HAP, obtenus pour le sol prétraité et pour le sol brut (reproduit de l'étude AGLAE [26]).

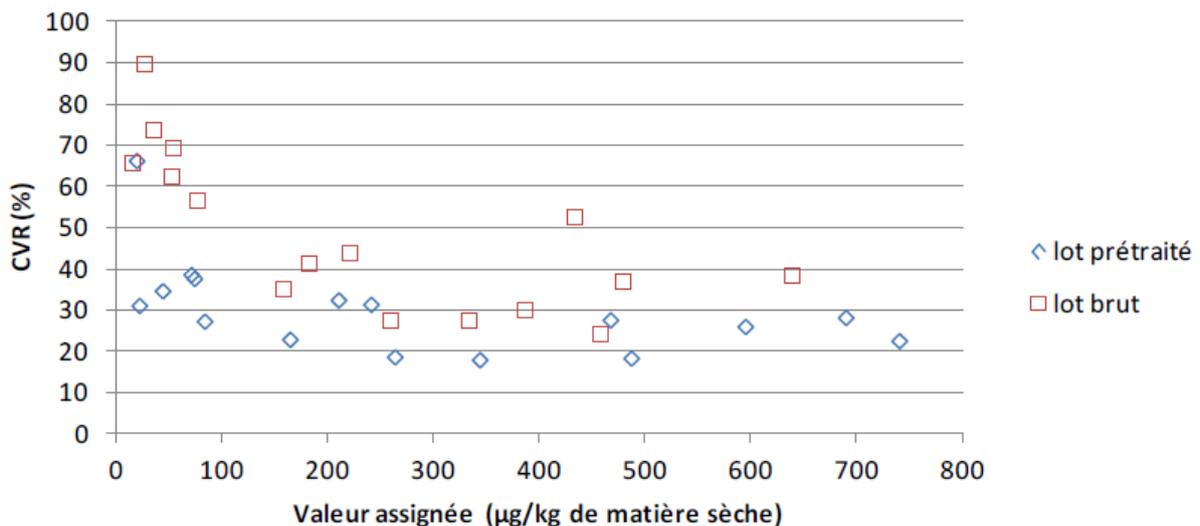


Figure 1 : Valeurs de reproductibilité des HAP en fonction du niveau de concentration (reproduit de l'étude AGLAE [26]).

La comparaison des performances des laboratoires, destinée à vérifier si l'obtention de mauvais résultats pourrait être due à la partie prétraitement, montre que pour les laboratoires ayant un mauvais résultat sur un paramètre, cela est dû très majoritairement à un problème analytique : dans 84% des cas pour la chimie de base et les métaux et dans 78% des cas pour les HAP.

La conclusion d'AGLAE est que « l'hétérogénéité de lot est significativement plus importante sur le sol brut ; les biais analytiques sont mis en évidence de manière moins précise sur une matrice non prétraitée car la dispersion supplémentaire rend le contrôle moins fiable (les bornes d'acceptations sont basées sur la dispersion des données). La majorité des mauvais résultats sont dus à la partie analyse et pas au prétraitement de l'échantillon ». AGLAE recommande donc d'employer des échantillons déjà préparés pour les essais d'intercomparaison pour se concentrer sur le contrôle de la partie analytique, et de limiter les essais inter laboratoires sur sols bruts à une périodicité épisodique.

Dans le cadre du GT Laboratoires, nous pouvons retenir 2 points de cet essai :

- L'accès à la quantification de la part de l'incertitude de mesure imputable au prétraitement du sol : pour l'analyse des HAP elle varie de 2 à 39%, avec une moyenne de 17,5% dans cet essai particulier, alors qu'elle est négligeable pour les métaux et le COT, par rapport à la part analytique (minéralisation + analyse ou extraction + analyse). Ainsi, pour une incertitude élargie typique de 30% (k=2) pour HAP annoncée par un laboratoire, qui ne correspond qu'à la part analytique, la prise en compte de la source d'incertitude liée aux étapes de préparation/sous échantillonnage aboutirait à une incertitude élargie de 46% (k=2).
- La connaissance de l'effet de la préparation d'un sol sur la concentration des polluants : les concentrations sont inférieures sur le sol brut pour plus de la moitié des paramètres (métaux, COT et HAP confondus). Cela vient probablement de la fraction granulométrique

analysée, AGLAE a broyé finement le sol (< 150 µm) pour son échantillon prétraité alors que les laboratoires ont uniquement réalisé un tamisage à 2 mm. La granulométrie plus fine permet d'avoir accès à une part plus importante des composés sur la matrice. Cela va dans le sens des recommandations du GT laboratoires qui préconise une préparation des échantillons de sol (pour les composés qui le permettent), afin de garantir une mesure représentative.

6. Ordres de grandeurs des incertitudes des laboratoires

Les laboratoires ont été sollicités pour fournir leurs incertitudes de mesure pour les composés à analyser dans les sols, en contexte SSP. Cinq laboratoires ont répondu. Les valeurs sont regroupées dans le tableau 2 ; les incertitudes de mesures sont exprimées en incertitude élargie ($k=2$) pour 3 niveaux de concentration dont la limite de quantification réglementaire [4]. Comme exposé précédemment, ces valeurs ne prennent pas en compte la part d'incertitude due aux étapes de prétraitement des échantillons avant extraction ou minéralisation. L'évaluation démarre à la prise d'essai pour l'analyse (sol brut dans le flacon ou après homogénéisation, ou sol sec homogénéisé, selon les composés et les pratiques des laboratoires).

Ces valeurs sont données à titre informatif. Leur analyse permet cependant de faire les constats suivants :

- Quelques composés sont toujours peu analysés par les laboratoires (moins de 3 laboratoires sur les 5 réponses) : aniline, chlorates, perchlorates, 2,4,6-trinitrotoluène, 2,4-dinitrotoluène, 2,6-dinitrotoluène, nitrobenzène, 1,2-dichloroéthylène, éther diisopropylique (DIPE), plomb tétraéthyle, tributylétain.
- Sept composés ne sont pas du tout proposés par les laboratoires, très probablement parce qu'ils ne sont pas demandés : 2,4,6-trinitrophénol, 1-nitronaphtalène, 1,5-dinitronaphtalène, 1,8-dinitronaphtalène, 2-nitronaphtalène, dibenzothiophène, méthyl mercure.
- Pour les composés analysés par au moins 3 laboratoires, la LQ réglementaire [4] est atteinte par tous les laboratoires dans la majorité des cas. Pour quelques composés appartenant aux familles suivantes, 1 voire 2 laboratoires présentent des LQ de 2 à 10 fois la LQ réglementaire.
 - BTEX :
 - Benzène (2 laboratoires à 2 et 10 x LQ)
 - Xylènes méta + para (1 laboratoire à 2 x LQ)
 - COHV :
 - Chlorobenzène (1 laboratoire à 1,25 x LQ)
 - 1,4-Dichlorobenzène (1 laboratoire à 1,25 x LQ)
 - 1,1,1-Trichloroéthane (1 laboratoire à 1,25 x LQ)
 - 1,2-Dichloroéthane (1 laboratoire à 1,25 x LQ)
 - Tribromométhane (1 laboratoire à 1,25 x LQ)
 - Dichlorométhane (2 laboratoires à 1,25 et 5 x LQ)
 - Tétrachlorométhane (1 laboratoire à 1,25 x LQ)
 - Trichlorométhane (1 laboratoire à 1,25 x LQ)
 - 1,2-Dichloroéthylène cis (1 laboratoire à 1,25 x LQ)
 - 1,2-Dichloroéthylène trans (1 laboratoire à 1,25 x LQ)
 - Chlorure de vinyle (1 laboratoire à 1,25 x LQ)
 - Trichloroéthylène (1 laboratoire à 1,25 x LQ)

- Métaux
 - chrome VI (1 laboratoire à 10 x LQ)
 - Antimoine (1 laboratoire à 10 x LQ)
 - Arsenic (1 laboratoire à 2 x LQ)
 - Chrome (1 laboratoire à 5 x LQ)
 - Cuivre (2 laboratoires à 2 et 5 x LQ)
 - Molybdène (1 laboratoire à 10 x LQ)

- Cyanures totaux (1 laboratoire à 2,5 x LQ)

- PCP coplanaires (2 laboratoires à 3 et 10 x LQ pour les 12 composés)

- Dioxines :
 - OCDD (1 laboratoire t à 1,8 x LQ)
 - OCDF (1 laboratoire t à 1,8 x LQ)

Les incertitudes varient d'un facteur 1,5 à 2 entre les laboratoires, pour la majeure partie des composés et pour l'ensemble des domaines de concentration (exploitation au minimum des incertitudes de 3 laboratoires). Par exemple, pour le chlorobenzène, à une concentration de 5 mg/kg de MS dans le sol, un laboratoire indiquera une incertitude de mesure de 22%, soit une fourchette de résultats entre 3,9 et 6,1 mg/kg et un autre de 50% soit une fourchette de résultats entre 2,5 et 7,5 mg/kg.

Les valeurs d'incertitude estimées au niveau de la LQ réglementaire [4] peuvent parfois dépasser 60%, qui est la valeur maximum indiquée dans la norme de validation pour les sols [25] ; cela concerne les dioxines/furanes, quelques composés volatils (COHV, BTEX, chlorobenzènes) et le zinc. L'examen des données montrent qu'il ne s'agit pas d'un laboratoire isolé, mais qu'en général 2 laboratoires sur les 4 ou 5 annoncent des fortes valeurs, et il ne s'agit pas systématiquement des mêmes laboratoires.

Famille Code Sandre	Substance	Unité des niveaux (en MS)	Nb de labos	Nb de labos atteignant la LQ	Niveau 1 (LQ avis)	Incertain- tude élargie (%)	Niveau 2	Incertain- tude élargie (%)	Niveau 3	Incertain- tude élargie (%)
Alcools et polyols										
2052	Méthanol	mg/kg	2	2	10	26-45	100	35-45	500	42-45
2583	ter-Butyl alcool = ter-butanol	mg/kg	1	1	10	45	200	45	800	45
Anilines et dérivés										
2605	Aniline	µg/kg	2	1	40	30	100	30-60	100	30-60
Autres éléments minéraux										
1752	Chlorates	mg/kg	2	0	1		10	35-67	100	14-30
1084	Cyanures aisément libérables	mg/kg	4	4	1	12-40	10	10-40		
1390	Cyanures totaux	mg/kg	4	3	1	10-40	10	8-40		
6219	Perchlorates	mg/kg	1	0	0,2		100	16	400	15
Autres phénols										
6196	2,4,6-Trinitrophénol	mg/kg	0	0	0,5					
6341- 1640-5855	Crésol (o, m, p)	mg/kg	3	3	0,5	25-60	>0,5	25-60		
5515	Phénol	mg/kg	3	3	0,5	30-60	>0,5	30-60		
Benzène et dérivés										
1609	1,2,4-Triméthylbenzène	mg/kg	3	3	0,1	35-50	1	34-40	10	35-37
1509	1,3,5-Triméthylbenzène	mg/kg	3	3	0,1	30-50	1	34-45	10	36-46
2736	2,4,6-Trinitrotoluène	mg/kg	2	1	0,1	60	0,5	39-60	2	28-60
1578	2,4-Dinitrotoluène	mg/kg	2	2	0,1	35-60	0,5	35-60	2	29-60
1577	2,6-Dinitrotoluène	mg/kg	2	2	0,1	35-60	0,5	35-60	2	29-60
1114	Benzène	mg/kg	5	3	0,05	28-40	1	28-40	10	30-50
1497	Ethylbenzène	mg/kg	4	4	0,1	31-65	1	31-45	10	25-50
2614	Nitrobenzène	mg/kg	2	2	0,1	30-60	1	30-60		
1278	Toluène	mg/kg	5	5	0,1	22-65	1	25-45	10	23-60

Famille Code Sandre	Substance	Unité des niveaux (en MS)	Nb de labos	Nb de labos atteignant la LQ	Niveau 1 (LQ avis)	Incertain- tude élargie (%)	Niveau 2	Incertain- tude élargie (%)	Niveau 3	Incertain- tude élargie (%)
1292	Xylène ortho	mg/kg	5	5	0,1	27-65	1	29-40	10	26-50
2925	Xylènes méta + para	mg/kg	5	4	0,1	26-50	3	26-65	20	22-50
Chlorobenzène et mono-aromatiques halogénés										
1165	1,2-Dichlorobenzène	mg/kg	5	5	0,1	27-65	5	28-50	10	20-50
1164	1,3-Dichlorobenzène	mg/kg	5	5	0,1	27-65	10	28-50	40	22-40
1166	1,4-Dichlorobenzène	mg/kg	5	4	0,1	26-60	5	26-50	10	23-50
1467	Chlorobenzène	mg/kg	5	4	0,1	22-40	5	22-50	10	22-35
COHV, solvants chlorés, fréons										
1284	1,1,1-Trichloroéthane	mg/kg	5	4	0,1	20-60	5	20-45	10	20-40
1161	1,2-Dichloroéthane	mg/kg	5	4	0,1	22-65	5	29-55	10	22-55
1163	1,2-Dichloroéthylène	mg/kg	2	2	0,1	40-50	5	40-50		
1456	1,2-Dichloroéthylène CIS	mg/kg	4	3	0,1	26-65	5	28-50	10	28-50
1727	1,2-Dichloroéthylène TRANS	mg/kg	4	3	0,1	27-65	5	26-50	10	29-45
1753	Chlorure de vinyle	mg/kg	4	3	0,1	26-60	5	28-40	10	20-40
1168	Dichlorométhane	mg/kg	5	3	0,1	26-65	5	29-50	10	23-50
1272	Tétrachloroéthylène (PCE)	mg/kg	4	4	0,2	29-55	5	30-55	10	31-55
1276	Tétrachlorométhane	mg/kg	5	4	0,1	28-55	5	27-45	10	24-35
1122	Tribromométhane	mg/kg	3	2	0,1	34-55	5	30-55	10	27-55
1286	Trichloroéthylène (TCE)	mg/kg	4	3	0,1	27-70	5	26-55	10	27-45
1135	Trichlorométhane	mg/kg	5	4	0,1	25-60	5	28-40	10	23-40
Dioxines, Furanes (PCDD, PCDF)										
2575	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	ng/kg	4	4	1	30-67	40	26-35	400	26-35
2596	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	ng/kg	4	4	1	30-67	40	26-40	400	26-40
2597	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	ng/kg	4	4	1	30-67	40	26-40	400	26-40
2571	1,2,3,4,7,8-HxCDD	ng/kg	4	4	1	30-67	40	26-40	400	26-40
2591	1,2,3,4,7,8-HxCDF	ng/kg	4	4	1	25-67	40	25-30	400	26-30

Famille Code Sandre	Substance	Unité des niveaux (en MS)	Nb de labos	Nb de labos atteignant la LQ	Niveau 1 (LQ avis)	Incertain- tude élargie (%)	Niveau 2	Incertain- tude élargie (%)	Niveau 3	Incertain- tude élargie (%)
2572	1,2,3,6,7,8-HxCDD	ng/kg	4	4	1	30-67	40	26-40	400	26-40
2692	1,2,3,6,7,8-HxCDF	ng/kg	4	4	1	25-67	40	25-30	400	25-30
2573	1,2,3,7,8,9-HxCDD	ng/kg	4	4	1	30-67	40	26-50	400	26-50
2597	1,2,3,7,8,9-HxCDF	ng/kg	4	4	1	30-67	40	26-40	400	26-40
2569	1,2,3,7,8-PeCDD	ng/kg	4	4	1	30-67	40	26-40	400	26-40
2588	1,2,3,7,8-PeCDF	ng/kg	4	4	1	30-67	40	26-30	400	26-30
2593	2,3,4,6,7,8-HxCDF	ng/kg	4	4	1	30-67	40	26-60	400	26-60
2589	2,3,4,7,8-PeCDF	ng/kg	4	4	1	30-67	40	26-50	400	26-50
2562	2,3,7,8-TeCDD	ng/kg	4	4	1	25-67	40	25-40	400	26-40
2586	2,3,7,8-TeCDF	ng/kg	4	4	1	20-67	40	20-30	400	20-30
2566	OCDD	ng/kg	4	3	2	30-67	40	26-40	400	26-40
5248	OCDF	ng/kg	4	3	2	30-67	40	26-40	400	26-40
Divers (autres organiques)										
5264	DIPE : éther diisopropylique	mg/kg	2	2	nd		0,2	18-45	10	16-45
2673	ETBE : éthyle tert-butyl éther	mg/kg	3	3	0,1	26-30	1	27-30	20	25-30
1512	MTBE :	mg/kg	3	3	0,1	24-35	1	24-30	20	21-30
HAP (polycycliques, pyrolytiques et dérivés)										
absent	1-Nitronaphtalène	mg/kg	0	0	nd					
6189	1, 5 -Dinitronaphtalène	mg/kg	0	0	nd					
6190	1, 8-Dinitronaphtalène	mg/kg	0	0	nd					
absent	2-Nitronaphtalène	mg/kg	0	0	nd					
1453	Acénaphène	mg/kg	5	5	0,1	18-40	0,25	18-40	1	18-40
1622	Acénaphthylène	mg/kg	5	5	0,1	20-40	0,25	20-40	1	20-40
1458	Anthracène	mg/kg	5	5	0,1	20-40	0,25	19-40	1	18-40
1082	Benzo(a)anthracène	mg/kg	5	5	0,1	20-40	0,25	20-40	1	17-40
1115	Benzo(a)pyrène	mg/kg	5	5	0,1	20-40	0,25	20-40	1	18-40

Famille Code Sandre	Substance	Unité des niveaux (en MS)	Nb de labos	Nb de labos atteignant la LQ	Niveau 1 (LQ avis)	Incertain- tude élargie (%)	Niveau 2	Incertain- tude élargie (%)	Niveau 3	Incertain- tude élargie (%)
1116	Benzo(b)fluoranthène	mg/kg	5	5	0,1	20-40	0,25	20-40	1	10-40
1118	Benzo(g,h,i)pérylène	mg/kg	5	5	0,1	20-40	0,25	20-40	1	10-40
1117	Benzo(k)fluoranthène	mg/kg	5	5	0,1	20-40	0,25	20-40	1	10-40
1476	Chrysène	mg/kg	5	5	0,1	18-40	0,25	18-40	1	15-40
1621	Dibenzo(a,h)anthracène	mg/kg	5	5	0,1	20-45	0,25	20-40	1	10-40
3004	Dibenzothiophène	mg/kg	1	1	10	28				
1191	Fluoranthène	mg/kg	5	5	0,1	20-40	0,25	15-40	1	10-40
1623	Fluorène	mg/kg	4	4	0,1	20-40	0,25	19-40	1	19-40
1204	Indeno(1,2,3-cd)pyrène	mg/kg	5	5	0,1	20-45	0,25	31-40	1	10-40
1517	Naphtalène	mg/kg	4	4	0,1	20-40	0,25	30-40	1	25-40
1524	Phénanthrène	mg/kg	4	4	0,1	20-40	0,25	17-40	1	16-40
1537	Pyrène	mg/kg	4	4	0,1	20-40	0,25	21-40	1	17-40
Hydrocarbures et indices liés										
3319	HCT C10-C40	mg/kg	5	5	20	23-60	500	18-40	1000	20-40
3332	HCT C5-C10	mg/kg	3	3	10	28-45	25-50	27-29	500	20-45
Métaux et métalloïdes										
1376	Antimoine	mg/kg	5	4	1	10-45	500	23-35		
1369	Arsenic	mg/kg	5	4	1	17-40	200	17-25	800	19-45
1396	Baryum	mg/kg	4	4	1	23-35	200	15-22	800	15-20
1388	Cadmium	mg/kg	5	5	0,4	14-40	200	20-22	800	20-25
1389	Chrome	mg/kg	5	4	1	11-35	200	15	800	15-20
1371	Chrome VI	mg/kg	3	2	0,5	18-20	50	14-29	200	13-20
1392	Cuivre	mg/kg	5	3	1	33-45	200	17-20	800	16-25
1387	Mercure	mg/kg	5	5	0,1	23-40	1	23-45	10	20-40
1395	Molybdène	mg/kg	5	4	1	9-65	200	23-25	800	22-25
1386	Nickel	mg/kg	5	5	1	17-40	200	10-18	800	10-30

Famille Code Sandre	Substance	Unité des niveaux (en MS)	Nb de labos	Nb de labos atteignant la LQ	Niveau 1 (LQ avis)	Incertainité élargie (%)	Niveau 2	Incertainité élargie (%)	Niveau 3	Incertainité élargie (%)
1382	Plomb	mg/kg	5	5	10	20-45	200	10-16	800	15-25
1385	Sélénium	mg/kg	5	5	5	11-45	200	23-45	800	20-45
1383	Zinc	mg/kg	5	5	10	20-65	200	9-30	800	11-30
Organo-métalliques										
6408	Méthyl mercure	mg/kg	0	0	0,5					
3362	Plomb tétraéthyle	mg/kg	2	2	nd		10	8-45		
2879	Tributylétain	mg/kg	2	2	10	7-35				
PCB coplanaires										
1091	PCB 77	µg/kg	4	2	0,1	30-60	1	30-45	20	30-49
5432	PCB 81	µg/kg	4	2	0,1	30-80	1	30-52	20	30-48
1627	PCB 105	µg/kg	4	2	0,1	30	1	30-45	20	30-45
5433	PCB 114	µg/kg	4	2	0,1	40-50	1	40-50	20	40-50
1243	PCB 118	µg/kg	4	2	0,1	25-60	1	25-51	20	25-45
5434	PCB 123	µg/kg	4	2	0,1	40-80	1	34-45	20	40-45
1089	PCB 126	µg/kg	4	2	0,1	30	1	30-49	20	30-47
2032	PCB 156	µg/kg	4	2	0,1	20-30	1	20-52	20	20-46
5435	PCB 157	µg/kg	4	2	0,1	35-50	1	35-50	20	35-50
5436	PCB 167	µg/kg	4	2	0,1	30	1	30-46	20	30-50
1090	PCB 169	µg/kg	4	2	0,1	30-50	1	20-49	20	20-50
5437	PCB 189	µg/kg	4	2	0,1	20-35	1	20-45	20	20-45
PCB indicateurs										
1239	PCB 28	µg/kg	5	5	10	25-45	100	25-30	1000	15-30
1241	PCB 52	µg/kg	5	5	10	25-30	100	15-30	1000	10-30
1242	PCB 101	µg/kg	5	5	10	20-50	100	20-35	1000	20-35
1243	PCB 118	µg/kg	4	4	10	25-45	100	25-45	1000	25-45
1244	PCB 138	µg/kg	5	5	10	15-50	100	15-30	1000	10-30

Famille Code Sandre	Substance	Unité des niveaux (en MS)	Nb de labos	Nb de labos atteignant la LQ	Niveau 1 (LQ avis)	Incertitude élargie (%)	Niveau 2	Incertitude élargie (%)	Niveau 3	Incertitude élargie (%)
1245	PCB 153	µg/kg	5	5	10	20-35	100	20-30	1000	10-30
1246	PCB 180	µg/kg	5	5	10	30-40	100	15-30	1000	20-30

Tableau 3 : Incertitudes de mesure élargies (k=2) pour les composés recherchés en contexte SPP, pour la LQ de l'avis [4] et 2 autres niveaux de concentrations ; données transmises par 5 laboratoires du groupe national GT Laboratoires, les valeurs extrêmes (minimum et maximum) sont reportées ; nd : non disponible.

7. Conclusion

Cette note de synthèse, rédigée sur la base des informations transmises par les laboratoires participant au groupe de travail national « GT Laboratoires », permet d'apporter des précisions sur l'incertitude de mesure associée aux résultats des analyses de sols en contexte Sites et Sols Pollués.

L'évaluation de l'incertitude de mesure par les laboratoires repose sur les normes en vigueur. Elle ne prend en compte que la partie analyse du protocole appliqué à l'échantillon (extraction ou minéralisation de l'échantillon de sol et analyse). La part d'incertitude liée à la préparation physique d'un sol (sous-échantillonnage, séchage, broyage) n'est pas comptabilisée, même si elle semble connue par les laboratoires, ne serait-ce que par les exigences de l'accréditation (obligation de définir ses sources d'incertitudes, et d'en faire une estimation globale). Il y a donc une homogénéité des pratiques de la profession dans le fait de ne transmettre au client que l'incertitude de mesure relative à l'analyse proprement dite du composé.

Cette étude a aussi permis de compiler des informations relatives aux incertitudes fournies par les laboratoires. Sans la prise en compte des étapes de préparation/sous échantillonnage, les ordres de grandeur des incertitudes de mesure communiquées par les laboratoires se situent entre 20 et 50% ($k=2$), et peuvent varier d'un facteur 2 entre laboratoires.

Les essais d'intercomparaison constituant les contrôles qualité externes des laboratoires sont réalisés avec des échantillons de sol déjà préparés par l'organisateur, et ne permettent pas de prendre en compte la préparation de l'échantillon ou de l'appréhender. Un essai avec des échantillons non préparés, publié par AGLAE, a montré que la préparation du sol par les laboratoires ajoute une variation de 17,5% en moyenne pour les HAP, tandis qu'elle n'a pas d'effet sur l'analyse des métaux ou du carbone organique total. Même si les organismes d'intercomparaison recommandent l'emploi d'échantillons déjà préparés, pour se concentrer sur le contrôle de la partie analytique car elle est la source principale de variation entre laboratoires, il semble nécessaire que des essais d'intercomparaison intégrant les étapes de sous échantillonnage et de préparation soient régulièrement organisés afin de mieux estimer les incertitudes liées à ces étapes et surtout de permettre aux laboratoires d'évaluer et d'améliorer leurs pratiques. Cette pratique est proposée occasionnellement par les organisateurs d'essais français.

De plus, il est constaté que malgré les recommandations du GT Laboratoires, des laboratoires réalisent des analyses sur échantillons bruts pour des composés organiques qui devraient pourtant être analysés après prétraitement ; cela afin de diminuer les délais d'analyse notamment. A titre d'exemple, sur les 6 laboratoires du GT laboratoires, 3 ont indiqué réaliser l'analyse des HAP sur sol brut non prétraité. Nous rappelons qu'une préparation physique de l'échantillon de sol (quand le composé le permet) facilite l'homogénéité de la prise d'essai et donc une meilleure représentativité de l'échantillon ; de plus l'accès aux composés à analyser est facilitée du fait d'un broyage fin.

8. Bibliographie

1. Méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués Direction générale de la Prévention des Risques Bureau du Sol et du Sous-Sol - Direction générale de la Prévention des Risques - Bureau du Sol et du Sous-Sol (avril 2017)
http://ssp-infoterre.brgm.fr/sites/default/files/upload/documents/methodo_ssp_2017.pdf
2. NF X 31-620-1 Qualité du sol - Prestations de services relatives aux sites et sols pollués - Partie 1 - Exigences générales AFNOR (2018).
3. Guyonnet, D. Dubois, C. de Fouquet, J.-P. Ghestem, H. Leprond, O. Atteia, and C. J.-M., "Prise en compte des notions d'incertitudes dans la gestion des sites et sols pollués. Etat des lieux et perspectives - rapport ADEME - Collection Expertises. Octobre 2019. 61 pp (2019).
4. Avis sur les méthodes normalisées de référence pour les mesures dans l'air, l'eau et les sols dans les installations classées pour la protection de l'environnement (30 décembre 2020) NOR : TREP2027860V
5. NF EN 15936 Boues, bio-déchets traités, sols et déchets - Détermination de la teneur en carbone organique total (COT) par combustion sèche AFNOR (2013)
6. NF EN ISO 17380 Qualité du sol - Détermination des cyanures totaux et des cyanures aisément libérables - Méthode d'analyse en flux continu AFNOR (2013)
7. NF EN 16179 Boues, bio-déchets traités et sols - Lignes directrices pour le prétraitement des échantillons AFNOR (2012)
8. ISO 20295 Qualité du sol - Détermination du perchlorate des sols en utilisant la chromatographie ionique AFNOR (2018)
9. NF ISO 11916-1 Qualité du sol - Dosage d'une sélection d'explosifs et de composés apparentés - Partie 1 : méthode utilisant la chromatographie liquide à haute performance (CLHP) avec détection ultraviolet AFNOR (2013) et NF ISO 11916-2 Qualité du sol - Dosage d'une sélection d'explosifs et de composés apparentés - Partie 3 : méthode utilisant la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (CL-SM/SM) AFNOR (2013)
10. ISO/TS 17182 Qualité du sol - Dosage de quelques phénols et chlorophénols sélectionnés - Méthode par chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse AFNOR (2014)
11. 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 (2016)
12. NF EN 16190 Sols, bio-déchets traités et boues - Dosage des dioxines et furanes et polychlorobiphényles de type dioxine par chromatographie en phase gazeuse avec spectrométrie de masse à haute résolution (HR CG-SM) FNOR (2018)
13. NF EN 16181 Sols, biodéchets traités et boues - Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) par chromatographie en phase gazeuse et chromatographie liquide à haute performance AFNOR (2018)

14. NF ISO 18287 Qualité du sol - Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) - Méthode par chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse (CG-SM) AFNOR (2006)
15. NF EN ISO 16703 Qualité du sol - Dosage des hydrocarbures de C10 à C40 par chromatographie en phase gazeuse AFNOR (2011)
16. 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 (CPG-FID) AFNOR (2016)
17. NF EN ISO 16558-1 Qualité du sol - Hydrocarbures de pétrole à risque - Partie 1 : détermination des fractions aliphatiques et aromatiques des hydrocarbures de pétrole volatils par chromatographie en phase gazeuse (méthode par espace de tête statique) AFNOR (2015)
18. NF EN ISO 15192 Déchets et sols - Dosage du chrome(VI) dans les matériaux solides par digestion alcaline et chromatographie ionique avec détection spectrophotométrique AFNOR (2021)
19. Yari A., Amalric L. (2015) – Proposition de modes opératoire pour la détermination du méthylmercure et du plomb tétraéthyle dans les sols, basé sur la littérature scientifique. Rapport final. BRGM/RP-65027-FR, 41 p., 4 ill., 3 ann.
20. NF EN ISO 23161 Qualité du sol - Dosage d'une sélection de composés organostanniques - Méthode par chromatographie en phase gazeuse AFNOR (2018)
21. NF EN 16167+AC Sols, biodéchets traités et boues - Dosage des polychlorobiphényles (PCBs) par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie gazeuse couplée avec un détecteur de masse (CG-SM) ou un détecteur par capture d'électrons (CG-ECD) AFNOR (2019)
22. Amalric L., Aubert N., Ghestem J.-P. et Leprond H. (2015) - Analyse des sols en contexte sites et sols pollués - Synthèse des réunions du groupe de travail Laboratoires. Rapport final BRGM/RP-64749-FR, 46 p., 1 tabl., 1 ann.
23. NF ISO 11352 - Qualité de l'eau - Estimation de l'incertitude de mesure basée sur des données de validation et de contrôle qualité AFNOR (2013).
24. Evaluation des données de mesure - Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement) (1995).
25. XP X31 131 Guide pour la validation de méthodes d'analyses physicochimiques sur les matrices sols, sédiments et boues et pour le choix des échantillons d'essai AFNOR (2020)
26. L. Querio, Influence du prétraitement des échantillons lors des essais interlaboratoires sur matrices solides - AGLAE - note technique n°12 (2019).



Centre scientifique et technique
Direction de l'eau, de l'environnement, des procédés et analyses (DEPA)
3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34
www.brgm.fr