

Document public



Essai interlaboratoires pour l'analyse des hydrocarbures (C10-C40) dans les sols en contexte sites et sols pollués

Rapport final

BRGM/RP-67826-FR

Décembre 2018



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Document public

Essai interlaboratoires pour l'analyse des hydrocarbures (C10-C40) dans les sols en contexte sites et sols pollués

Rapport final

BRGM/RP-67826-FR

Décembre 2018

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

P. Moreau, L. Amalric

Vérificateur :

Nom : FAVEREAUX Sophie

Fonction : *Ingenieur*

Date : *03/11/2018*

Signature :



Approbateur :

Nom : GABORIAU Hervé

Fonction : Directeur

Date :

Signature :



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

Mots-clés : analyse - hydrocarbures - indice HT - essai interlaboratoires – sol – coupes hydrocarbures aliphatiques - coupes hydrocarbures aromatiques - XP CEN ISO/TS 16558-2

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

Moreau P., Amalric L. (2018) – 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.

© BRGM, 2018, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

Cette étude s'inscrit dans le cadre de la subvention entre le Ministère 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 intercomparabilité. Les méthodes d'analyses les plus appropriées pour les composés à doser dans les sols ont été identifiées et recensées parmi celles que propose la normalisation française ou internationale. Il a été constaté l'absence d'essais interlaboratoires pour la quasi-totalité des composés dans la matrice sol, en France ou à l'étranger, ce qui empêche les laboratoires d'évaluer leur méthode et leur aptitude, et les donneurs d'ordre d'estimer la fiabilité des résultats obtenus. Dans ce contexte, le BRGM a organisé en 2015 un essai interlaboratoires portant sur l'analyse des composés volatils dans les sols [1] et a proposé pour 2017, un essai interlaboratoires pour l'analyse des hydrocarbures (C10-C40) et des coupes aromatiques et aliphatiques dans les sols en application de la norme XP CEN ISO/TS 16558-2. Cet essai fait l'objet du présent rapport.

Cet essai s'est déroulé en 3 phases. Les échantillons ont été envoyés avec plusieurs semaines d'intervalle.

Dans un premier temps, une inscription à l'EIL européen CONTEST organisé par le fournisseur de produits chimiques et organisateur d'essais interlaboratoires « LGC standards » a été financée pour les participants du « GT Laboratoires ». Cet essai européen était constitué d'un échantillon de sol contaminé avec une seule analyse à réaliser. Un total de 42 laboratoires internationaux a participé dont 5 des 6 laboratoires du GT Laboratoires. Deux niveaux d'information étaient attendus : la performance générale de laboratoires internationaux au moyen des données traitées par CONTEST et le positionnement des laboratoires du « GT laboratoires » au moyen des données traitées par le BRGM.

Pour la deuxième phase, destinée uniquement aux 6 membres du GT Laboratoires, un matériau de référence certifié pour l'indice hydrocarbure C10-C40 (référence BAM-U021), reconditionné au préalable par le BRGM pour masquer son origine, a été transmis à chaque participant pour une analyse en double. Le niveau d'information attendu était d'une part, la justesse et la dispersion des résultats des laboratoires du « GT laboratoires » pour les hydrocarbures C10-C40, et d'autre part, les dispersions obtenues pour l'analyses de coupes aliphatiques et aromatiques.

Enfin un échantillon a été produit au BRGM par dopage d'un sol avec une solution d'hydrocarbures préparée spécifiquement, 2 flacons ont été envoyés aux participants pour une analyse en double par flacon. La participation a été élargie à d'autres laboratoires français et au total 12 laboratoires ont participé. Deux niveaux d'information étaient attendus, les performances des laboratoires nationaux et le positionnement des laboratoires du « GT laboratoires ».

En résumé, 3 matériaux ont été analysés, un sol fourni par un organisateur d'EIL (550 mg/kg), un sol avec une teneur en HCT certifiée (3560 mg/kg) et un sol dopé au BRGM (960 mg/kg).

En ce qui concerne les hydrocarbures C10-C40, l'exploitation des résultats met en évidence une dispersion de 17% pour le 1^{er} échantillon (sol contaminé à 550 mg/kg) lorsque les 5 laboratoires ont appliqué le même protocole (en particulier réalisation de la purification au Florisil®). Pour les

2 autres échantillons (respectivement matériau de référence certifié et sol dopé), avec des niveaux de concentration différents (3560 mg/kg et 960 mg/kg), les dispersions sont proches de 30-35%. Du point de vue d'un donneur d'ordre ces dispersions entre laboratoires peuvent être considérées comme des écarts importants. Pourtant, dans le cas de l'échantillon à 960 mg/kg par exemple, des teneurs allant de 442 à 1207 mg/kg rendues par les laboratoires sont considérées comme équivalentes alors qu'il y a presque un facteur 3 entre ces valeurs.

On constate que pour l'analyse des hydrocarbures C10-C40, il peut exister une confusion sur l'emploi ou pas de l'étape de purification au Florisil® si la demande d'analyse n'est pas explicite. Cette purification a un impact non négligeable sur le résultat puisqu'elle permet d'éliminer entre autres les composés polaires et certains HAP [2]. Cette étape est à appliquer dans le cas de la norme NF EN ISO 16703 « *Dosage des hydrocarbures de C10 à C40 par chromatographie en phase gazeuse* ». En revanche, dans la norme XP CEN ISO/TS 16558-2 « *Teneur totale en hydrocarbures de pétrole semi-volatils extractibles par chromatographie en phase gazeuse* » la nécessité de réaliser ou pas cette purification au Florisil® est ambiguë. C'est pourquoi, une demande de clarification de la norme XP CEN ISO/TS 16558-2 a été transmise à la commission AFNOR/ENV en charge des « *méthodes d'essais pour la caractérisation environnementale des matrices solides* » ainsi qu'une proposition de modification lors de sa révision, systématique à l'ISO de septembre 2018, afin de préciser l'emploi ou pas du Florisil®.

Concernant l'analyse des coupes aliphatiques et aromatiques, les dispersions sont plus importantes. Pour les laboratoires du « GT Laboratoires » des dispersions peuvent dépasser 50%. De ce fait il n'a pas été possible, dans ce travail, d'établir de performances pour les laboratoires en raison du faible nombre de données et des écarts trop importants entre les participants. Il peut en effet y avoir un facteur 2 à 7 (selon les coupes et selon les sols) entre les teneurs rendues par 2 participants. Les protocoles mis en œuvre pour la séparation des coupes aliphatiques et aromatiques sur colonne de silice sont variables entre laboratoires malgré les consignes de la norme XP CEN ISO/TS 16558-2. Or, cette séparation est reconnue comme étant une étape délicate puisqu'une modification du volume utilisé, ou du nombre d'élutions réalisées peut modifier les résultats, comme cela est indiqué dans la norme XP CEN ISO/TS 16558-2 dans le paragraphe 9.2.2.2. Deux laboratoires sur les 6 membres du « GT Laboratoires » appliquent strictement la norme XP CEN ISO/TS 16558-2. Il est proposé de travailler sur cette difficulté en 2019 au sein du GT Laboratoires.

Sommaire

1. Objectifs	9
2. Organisation de l'essai	11
2.1. LISTE DES PARAMETRES ET DEROULEMENT DE L'ESSAI.....	11
3. Echantillon A : participation des laboratoires à l'essai interlaboratoire « CONTEST »	13
3.1. PRESENTATION DE L'ESSAI	13
3.2. OUTILS STATISTIQUES UTILISES PAR LGC	13
3.3. COMMENTAIRES DES RESULTATS.....	13
3.3.1. Hydrocarbures C10-C40	15
3.3.2. Coupes aliphatiques et aromatiques	15
3.4. CONCLUSION SUR L'ANALYSE DE L'ECHANTILLON ENVOYE DANS LE CADRE DE L'ESSAI CONTEST	17
4. Echantillon B : analyse d'un materiau de référence certifié pour les hydrocarbures C10-C40	19
4.1. PRESENTATION DE L'ESSAI	19
4.2. COMMENTAIRES DES RESULTATS.....	19
4.2.1. Hydrocarbures C10-C40	21
4.2.2. Coupes aromatiques et aliphatiques	21
4.3. CONCLUSION SUR L'ANALYSE DE L'ECHANTILLON CERTIFIE	22
5. Echantillon C : analyse d'un sol contaminé préparé par le BRGM	23
5.1. PRESENTATION DE L'ESSAI	23
5.1.1. Sol utilisé	23
5.1.2. Vérification de l'homogénéité et de la stabilité.....	24
5.2. RESULTATS.....	24
5.2.1. Hydrocarbures C10-C40	27
5.2.2. Coupes aromatiques et aliphatiques	29
5.3. CONCLUSION POUR L'ECHANTILLON DE SOL DOPE	30
6. Commentaires des métadonnées pour les laboratoires du « GT Laboratoires »	31
6.1. HYDROCARBURES C10-C40	31

6.2. COUPES ALIPHATIQUES ET AROMATIQUES	33
6.2.1. Utilisation de cartouches commerciales ou fabrication des colonnes de séparation 33	
6.2.2. Réalisation de la séparation sur colonne de silice	34
6.3. CONCLUSIONS SUR L'APPLICATION DE LA NORME	34
7. Conclusion	35
8. Bibliographie	39

Liste des tableaux

Tableau 1 : Nom des paramètres de l'essai interlaboratoires.....	11
Tableau 2 : Résultats des membres du « GT Laboratoires » (en fond blanc) pour l'échantillon A, matériau de l'essai interlaboratoires CONTEST organisé par LGC Standards, avec les données statistiques fournies par CONTEST pour les 42 participants (en fond bleu) et calculées par le BRGM pour les 5 membres du « GT Laboratoires » (en fond orange).....	14
Tableau 3 : Limites de quantification pour les coupes aromatiques et aliphatiques des laboratoires internationaux ayant participé à l'essai CONTEST, disponibles pour certaines coupes uniquement.....	16
Tableau 4 : Résultats des membres du « GT laboratoires » pour l'échantillon B, matériau de référence certifié BAM-U021	20
Tableau 5 : Composition physico-chimique du sol utilisé pour l'essai	23
Tableau 6 : Résultats individuels de tous les participants en mg/kg de sol sec, le code couleur bleu permet de faciliter la lecture.....	25
Tableau 7 : Echantillon C – Résultats des laboratoires et statistiques globales.....	26
Tableau 8 : Résultats pour l'échantillon C, en prenant en compte l'erreur de report de prise d'essai du laboratoire-10.....	28

Liste des figures

Figure 1 :Masse de sol utilisée pour l'analyse par les 6 laboratoires du GT ; en fond vert consignes de la norme XP CEN ISO/TS 16558-2.	31
Figure 2 : Nature et quantité des solvants utilisés pour l'étape d'extraction par les 6 laboratoires du GT ; en fond vert consignes de la norme XP CEN ISO/TS 16558-2.....	32

Liste des annexes

Annexe 1 Outils statistiques	41
Annexe 2 Certificat d'analyse de l'échantillon BAM-U021	47
Annexe 3 Clarification pour les normes NF EN ISO 16703 et XP CEN ISO/TS 16558-2 concernant la purification au Florisil® pour l'analyse des hydrocarbures C10-C40	53
Annexe 4 Exemple d'une fiche SANDRE : code 7007, paramètre « Indice Hydrocarbure »	63

Glossaire

SSP : Sites et sols pollués

HCT (indice) : indice hydrocarbure C10-C40

CV_R : coefficient de variation de reproductibilité (en %, voir annexe 1)

CV_r : coefficient de variation de répétabilité (en %, voir annexe 1)

LQ : limite de quantification

EIL : essai interlaboratoires

LGC Standards : fournisseur de produits chimiques et organisateur de l'essai interlaboratoires
CONTEST

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)

NR : paramètre non analysé par le laboratoire

NC : non calculable car le laboratoire n'a pas rendu son incertitude

ND : non déterminé car les résultats des participants sont inférieurs aux limites de quantification

1. Objectifs

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

Dans ce contexte une étude ayant pour but de recenser les normes existantes et mises en œuvre en France en contexte sites et sols pollués a été confiée au BRGM en 2011 [3]. 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 [4]. De plus, le constat du faible nombre d'essais interlaboratoires dédiés aux analyses dans la matrice sol a également été établi ; très peu de paramètres (hormis métaux, PCB et HAP) sont couverts par les essais existants proposés par les organismes nationaux (OCILs), 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 essai interlaboratoires a été organisé pour les hydrocarbures. En effet, parmi les composés analysés dans le cadre des études des sites et sols pollués, la mesure des hydrocarbures C10-C40 dans les sols n'a fait l'objet d'aucun essai interlaboratoires depuis plusieurs années par les OCILs français, et les coupes aromatiques et aliphatiques n'ont jamais fait l'objet d'un essai interlaboratoires par les OCIL français. Il existe néanmoins un circuit d'intercomparaison au Royaume Uni portant sur l'analyse des hydrocarbures C10-C40 et des coupes aromatiques et aliphatiques dans les sols, auquel les laboratoires français peuvent participer. Cet essai a d'ailleurs été utilisé dans le cadre de cette étude.

L'objectif de l'essai interlaboratoires organisé au sein du Groupe de Travail des Laboratoires, dans le cadre de sa convention avec le MTES/DGPR, était de disposer données récentes sur la performance des laboratoires et la fiabilité des données pour l'analyse des hydrocarbures (C10-C40) d'une part, et des coupes aromatiques et aliphatiques d'autre part, dans les sols en appliquant la norme XP CEN ISO TS 16558-2. Au cours des travaux réalisés dans le « GT Laboratoires », deux normes d'analyse ont été mentionnées pour l'analyse des hydrocarbures C10-C40 dans les sols [4], la norme NF EN ISO 16703 [2] et la norme XP CEN ISO/TS 16558-2 [5]. Pour l'analyse des coupes aromatiques et aliphatiques dans les sols, la norme disponible est la norme XP CEN ISO/TS 16558-2.

Pour cet essai, plusieurs échantillons de sols avec des teneurs en hydrocarbures différentes et des caractéristiques variables ont été employés pour avoir un maximum d'informations sur la justesse et la fidélité des résultats. Les échantillons ont été envoyés à des dates différentes.

2. Organisation de l'essai

2.1. LISTE DES PARAMETRES ET DEROULEMENT DE L'ESSAI

Pour cet essai, il était demandé d'appliquer la norme XP CEN ISO/TS 16558-2. La liste des paramètres à rechercher est donnée dans le Tableau 1.

molécule
hydrocarbures >C10 <C40 ¹
Coupe aliphatique >C10-C12
Coupe aliphatique >C12-C16
Coupe aliphatique >C16-C21
Coupe aliphatique >C21-C35
Coupe aliphatique >C35-<C40
Coupe aromatique >C10-C12
Coupe aromatique >C12-C16
Coupe aromatique >C16-C21
Coupe aromatique >C21-C35
Coupe aromatique >C35-<C40

Tableau 1 : Nom des paramètres de l'essai interlaboratoires

Cet essai était constitué de 3 échantillons de sol avec des teneurs en hydrocarbures différentes et des caractéristiques variables, pour avoir un maximum d'informations sur la justesse et la fidélité des résultats. Ils ont été envoyés avec plusieurs semaines d'intervalle (mai, juin et septembre 2017 pour les échantillons A, B et C respectivement)

Pour le 1^{er} échantillon (échantillon A), l'inscription à l'EIL européen CONTEST organisé par LGC Standards a été financée pour les participants du « GT Laboratoires ». L'organisateur LGC a envoyé directement aux participants un flacon contenant un sol contaminé avec une seule mesure à réaliser. Les participants ont renseigné leurs résultats sur le portail informatique de l'organisateur et ont également envoyé leurs résultats au BRGM pour un traitement interne au « GT Laboratoires ». Deux niveaux d'information étaient attendus : la performance générale de laboratoires internationaux au moyen des données traitées par CONTEST et le positionnement des laboratoires du « GT laboratoires » au moyen des données traitées par le BRGM. Pour la description de cet essai et les résultats, se référer à la partie 3.

Un deuxième échantillon (échantillon B) a été envoyé aux 6 participants du « GT Laboratoires ». Il s'agissait d'un matériau de référence certifié commercialisé (référence BAM-U021, voir en annexe 2, le certificat d'analyse), qui a été reconditionné par le BRGM au préalable pour ne pas dévoiler aux participants son origine. Un flacon a été envoyé à chaque participant avec 2 mesures à réaliser. Le niveau d'information attendu était d'une part, l'étude de la justesse et la dispersion des résultats des laboratoires du « GT laboratoires » pour les hydrocarbures C10-C40 et d'autre

¹ Pour la réalisation de ce paramètre, il est rappelé que la quantification commence immédiatement après le décane et se termine immédiatement avant le tétracontane, en raison de l'ajout de ces 2 composés dans le solvant d'extraction.

part, les dispersions obtenues pour l'analyses de coupes aliphatiques et aromatiques. Pour la description de cet essai et les résultats, se référer à la partie 4.

Un troisième échantillon (échantillon C) a été produit par le BRGM par dopage d'un sol naturel avec une solution d'hydrocarbures préparée à façon pour cet essai par un fournisseur de solutions étalons. La participation pour l'analyse de cet échantillon a été élargie à d'autres laboratoires afin de disposer d'un nombre suffisant de valeurs. Deux niveaux d'information étaient attendus, les performances des laboratoires nationaux et le positionnement des laboratoires du « GT laboratoires ». La teneur dans cet échantillon a été ajustée pour étudier une concentration intermédiaire par rapport aux échantillons A et B. Pour la description de cet essai et les résultats, se référer à la partie 5.

Dans un souci d'anonymat, le code des laboratoires a été modifié pour chaque échantillon. Ainsi pour l'échantillon A, le laboratoire 1 n'est pas le même que pour l'échantillon B.

Les outils statistiques utilisés sont présentés en annexe 1.

Pour l'interprétation des résultats et l'utilisation des z-scores, lorsqu'ils sont fournis, nous attirons l'attention des laboratoires participants sur les points suivants :

- Il est recommandé au laboratoire de ne pas considérer uniquement ses valeurs de z-scores, mais de porter une attention particulière à l'examen des coefficients de variation (CV_R) et des écarts éventuels de ses résultats par rapport à la valeur moyenne associée à son écart type ($X \pm \sigma$), en raison de la dispersion importante observée ;
- Les résultats sont à prendre avec précaution en raison du faible nombre de participants.

Les résultats ont été présentés aux laboratoires au fur et à mesure de l'envoi des échantillons, par mail et lors des différentes réunions du « GT laboratoires » et une synthèse complète a été réalisée le 09/02/2018. Les participants ont ainsi eu la possibilité de réagir au cours de l'essai en fonction de leurs résultats, d'apporter des réponses ou des actions correctives et de faire retour des difficultés le cas échéant.

3. Echantillon A : participation des laboratoires à l'essai interlaboratoire « CONTEST »

3.1. PRESENTATION DE L'ESSAI

Cette phase a été proposée aux laboratoires du « GT Laboratoires » et l'inscription a été financée dans le cadre du « GT Laboratoires ». Cinq laboratoires sur les 6 membres ont souhaité participer. Il s'agit du circuit interlaboratoires européen CONTEST, organisé par LGC Standards.

Les laboratoires ont analysé l'échantillon 3C « reduced » de l'essai CN106 de mai 2017. Il s'agissait d'un sol constitué de remblais, sable fin à grossier, graveleux, très argileux, de couleur brune qui a été séché (5% humidité résiduelle environ) et broyé à 200µm. Il contenait des hydrocarbures de C10 à C40, des HAP, des PCB et des phénols.

LGC Standards a envoyé un flacon de sol, directement à chaque participant (le 02/05/17). Une seule analyse était à réaliser, la répétabilité des laboratoires n'est donc pas évaluée par cet essai. Les participants ont saisi leurs résultats sur le serveur informatique de CONTEST et les laboratoires du GT les ont également transmis au BRGM pour un traitement interne au « GT Laboratoires ».

Il est à noter parmi les 5 laboratoires du GT, que le laboratoire-1 a analysé uniquement les hydrocarbures C10-C40 (et pas les coupes d'hydrocarbures) et que les résultats du laboratoire-2 n'ont pas été pris en compte par l'organisateur LGC Standards pour le calcul de la valeur assignée car ce laboratoire a omis de valider ses résultats.

Lorsque les résultats sont majoritairement inférieurs à la limite de quantification, l'organisateur CONTEST n'a pas réalisé de traitement statistique. On ne dispose alors ni de la valeur de consensus ni de la variabilité interlaboratoires. C'est le cas pour les 4 paramètres suivants :

- Coupe aliphatique >C10-C12
- Coupe aliphatique >C12-C16
- Coupe aromatique >C10-C12
- Coupe aromatique >C12-C16

3.2. OUTILS STATISTIQUES UTILISES PAR LGC

Un traitement statistique a été réalisé par l'organisateur ; des précisions sont nécessaires:

- la valeur assignée est la médiane des résultats (en excluant les valeurs aberrantes) ;
- l'organisateur ne fournit pas de concentration cible ;
- le CV_R n'est pas donné, il a dû être recalculé par le BRGM ;
- le z-score caractérise la performance des laboratoires à rester dans un écart maîtrisé de 20% par rapport à la valeur assignée.

3.3. COMMENTAIRES DES RESULTATS

Les résultats exploités par CONTEST pour les 42 participants et par le BRGM pour les 5 laboratoires du « GT Laboratoires » sont présentés dans le Tableau 2.

	hydrocarbures C10-C40	AI C10-<C12	AI C12-<C16	AIC16-<C21	AI C21-C35	AI C35-<C40	Ar C10-<C12	Ar C12-<C16	ArC16-<C21	Ar C21-C35	Ar C35-<C40
n CONTEST	42	19	20	20	20	16	19	20	20	20	16
n CONTEST (après exclusion des valeurs aberrantes)	42	19	20	17	19	13	19	20	18	19	11
médiane CONTEST (valeur assignée)	551	ND	ND	16	321	18	ND	ND	13	89	8
médiane GT	578	ND	ND	23	380	26	ND	ND	11	77	ND
moyenne GT	633	ND	ND	40	472	30	ND	ND	12	66	ND
CVR CONTEST	29	-	-	24	23	37	-	-	35	42	38
CVR GT	30	-	-	112	58	45	-	-	20	52	-
Résultats											
Laboratoire-1	578.0	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
Laboratoire-2	556.3	<10	<10	24.6	363.1	28.4	<10	<10	10.8	72.1	<10
Laboratoire-3	630.0	<10	<10	16.3	397.7	23.2	<10	<10	14.7	88.8	<10
Laboratoire-4	485.0	<5	<5	21.0	299.0	21.0	<5	<5	11.6	81.0	5.8
Laboratoire-5	940.0	18.0	59.0	100.0	830.0	47.0	<10	<10	10.0	22.0	<10
z-scores											
Laboratoire-1	0.25	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
Laboratoire-2	0.05	ND	ND	2.4	0.7	2.7	ND	ND	-0.7	-0.8	ND
Laboratoire-3	0.72	ND	ND	0.0	1.2	1.4	ND	ND	0.7	0.0	ND
Laboratoire-4	-0.60	ND	ND	1.4	-0.3	0.8	ND	ND	-0.4	-0.4	-1.1
Laboratoire-5	3.53	ND	ND	24.0	7.9	7.6	ND	ND	-1.0	-3.2	ND
CONTEST: nb de zscores non satisfaisants parmi tous les participants	3			2	2	4			4	3	0

Tableau 2 : Résultats des membres du « GT Laboratoires » (en fond blanc) pour l'échantillon A, matériau de l'essai interlaboratoires CONTEST organisé par LGC Standards, avec les données statistiques fournies par CONTEST pour les 42 participants (en fond bleu) et calculées par le BRGM pour les 5 membres du « GT Laboratoires » (en fond orange)

3.3.1. Hydrocarbures C10-C40

- Médiannes, moyennes et dispersion des résultats

Dans cet essai, la médiane des concentrations rendues par les 42 participants est 551 mg/kg avec un écart type de 161 mg/kg soit un coefficient de variabilité interlaboratoires (CV_R) de 29%. En prenant uniquement les 5 laboratoires du GT, la médiane est 578 mg/kg avec un écart type de 190 mg/kg soit un CV_R de 30%. Suite au retour des résultats, le laboratoire-5 a apporté un complément d'information sur la méthode qu'il a utilisé pour la détermination des hydrocarbures C10-C40. Cela est discuté dans le paragraphe suivant « résultats détaillés et z-scores ».

Les CV_R calculés par CONTEST pour les 42 participants internationaux et pour les 5 participants du « GT Laboratoires » sont identiques et sont de l'ordre de grandeur de ceux obtenus généralement dans le cas des essais interlaboratoires portant sur des paramètres organiques. Cela indique qu'il n'y a pas de difficulté particulière pour l'analyse des hydrocarbures C10-C40. L'analyse de ce paramètre est bien maîtrisée par les laboratoires internationaux ayant participé, tout comme par les laboratoires du GT.

- Résultats détaillés, z-scores

Dans CONTEST, le traitement statistique montre que, lorsque les laboratoires ont un bon z-score (entre -2 et 2) cela correspond à des résultats pouvant s'étendre de 331 à 771 mg/kg. Parmi les 42 participants, 3 laboratoires ont des résultats non satisfaisants (z-score > 3), et 3 laboratoires ont des résultats en avertissement ($2 < z\text{-score} < 3$).

Parmi les 5 laboratoires du « GT laboratoires », le laboratoire-5 a un z-score non satisfaisant (z-score = 3.5). Les autres laboratoires ont des z-scores très satisfaisants, compris entre -1 et 1.

Le laboratoire-5 a justifié son écart par le fait que le résultat rendu (940 mg/kg) a été obtenu en ne réalisant pas de purification au Florisil®. Ce laboratoire a réalisé *a posteriori* la purification, et le résultat est de 730 mg/kg, ce qui est proche des résultats obtenus par les autres participants, et correspond à un z-score de 1,63.

En prenant en compte ce résultat de 730 mg/kg pour le laboratoire-5, la valeur assignée (moyenne robuste) pour les laboratoires du « GT Laboratoires » est 596 mg/kg et le CV_R 17%, ce qui confirme la bonne maîtrise de l'analyse des hydrocarbures C10-C40 par les membres du « GT Laboratoires ».

3.3.2. Coupes aliphatiques et aromatiques

L'essai CONTEST a réuni 42 participants internationaux, mais seuls 16 à 20 participants ont analysé les coupes d'hydrocarbures. L'analyse des coupes aliphatiques et aromatiques est donc moins répandue (moins de la moitié des participants à l'essai). De plus, pour la coupe aromatique C35-C40, un tiers des résultats (soit 5 sur 16) a été exclu par l'organisateur (car statistiquement aberrants).

Dans le cadre du « GT laboratoires », 4 laboratoires sur 5 ont réalisé les analyses des coupes.

- Reproductibilité

Dans CONTEST, les CV_R pour les coupes sont du même ordre de grandeur ou légèrement plus élevés que celui des hydrocarbures C10-C40 ($CV_R =$ de 23% à 42% pour les coupes).

En revanche dans le « GT laboratoires », la dispersion entre les 4 laboratoires est plus élevée puisque les CV_R sont de 45 à 112 % selon les coupes. Cela peut être dû au faible nombre de laboratoires pour ces calculs et au fait que le laboratoire-5 a des résultats très éloignés des autres. De même, les écarts assez importants entre les valeurs assignées dans CONTEST et pour le « GT Laboratoires » sont dus aux résultats du laboratoire-5 qui impacte plus fortement la moyenne pour 5 participants que pour 16 participants.

Le laboratoire-5 n'a pas apporté d'éléments pouvant remettre en cause ses résultats, ils ont donc été pris en compte pour le traitement des résultats.

Pour les coupes Al >C10-C12, Al >C12-C16, Ar >C10-12, Ar >C12-C16, CONTEST n'a pas donné de résultats statistiques car la plupart des laboratoires a rendu un résultat inférieur à leur limite de quantification. Un examen qualitatif des résultats des membres du « GT laboratoires » a cependant été réalisé. Les résultats rendus par les laboratoires-2, -3 et -4 pour ces coupes sont cohérents avec les résultats de l'ensemble des participants à CONTEST. En revanche, le laboratoire-5 a rendu les concentrations les plus élevées parmi l'ensemble des participants de CONTEST sur les coupes aliphatiques C10-C12 et C12-C16.

Pour la coupe aromatique C35-C40 tous les résultats des participants du « GT Laboratoires » sont <10 mg/kg. Cela est cohérent avec les résultats de CONTEST puisque la valeur assignée est de 8 mg/kg.

- z-scores

Dans CONTEST selon les coupes, il y a entre 12% et 31% de participants pour lesquels le z-score n'est pas satisfaisant (z-score > 3).

Cette proportion est proche de celle obtenue pour le « GT Laboratoires » puisque 1 laboratoire a des z-scores non satisfaisants. Il s'agit du laboratoire-5, qui a 5 z-scores non satisfaisants sur les 6 coupes pour lesquelles un z-score a été calculé.

- Limites de quantification

Il est intéressant de connaître les limites de quantification des laboratoires internationaux participant à cet essai. Cette information est disponible uniquement lorsque la teneur est très faible, c'est-à-dire pour les coupes aliphatiques et aromatiques C10-C12 et C12-C16. Ces données sont récapitulées dans le Tableau 3.

Coupe	Nombre de laboratoires ayant rendu <LQ	LQ la plus faible	LQ la plus élevée
Aliphatique C10-C12	14	0.1 mg/kg	20 mg/kg
Aliphatique C12-C16	8	1,1 mg/kg	10 mg/kg
Aromatique C10-C12	15	0,1 mg/kg	20 mg/kg
Aromatique C12-C16	10	1 mg/kg	20 mg/kg

Tableau 3 : Limites de quantification pour les coupes aromatiques et aliphatiques des laboratoires internationaux ayant participé à l'essai CONTEST, disponibles pour certaines coupes uniquement

On constate que les limites de quantification des laboratoires du GT sont du même ordre de grandeur que celles rendues par les laboratoires internationaux.

3.4. CONCLUSION SUR L'ANALYSE DE L'ECHANTILLON ENVOYE DANS LE CADRE DE L'ESSAI CONTEST

La participation des membres du « GT laboratoires » à cet essai permet de situer leurs performances par rapport à celles de laboratoires d'autres pays. Il en ressort que les 5 laboratoires du « GT Laboratoires » ont une bonne maîtrise de l'analyse des hydrocarbures C10-C40, lorsque l'étape de purification au Florisil® est réalisée. En effet, prenant en compte le résultat corrigé du laboratoire-5, obtenu après une purification au Florisil®, la variabilité de la profession, dans le cadre du « GT Laboratoires », pour la détermination des hydrocarbures C10-C40 est de 17%.

Pour les coupes aliphatiques et aromatiques, l'analyse est moins fréquente puisque moins de la moitié des participants de CONTEST réalise cette analyse. Dans CONTEST, les CV_R pour les coupes sont du même ordre de grandeur, ou légèrement plus élevés que pour les hydrocarbures C10-C40. Pour les laboratoires du « GT Laboratoires », on note un écart important entre les valeurs assignées et les résultats rendus par le laboratoire-5 (facteur de 2 à 5 selon les fractions) ; ce laboratoire a un seul z-score conforme sur les 6.

Il est à noter que dans cet essai, un seul échantillon a été envoyé et une seule analyse était demandée. Cela ne permet pas d'apporter des informations sur la répétabilité des participants.

4. Echantillon B : analyse d'un matériau de référence certifié pour les hydrocarbures C10-C40

4.1. PRESENTATION DE L'ESSAI

Cette phase a été proposée uniquement aux laboratoires du « GT Laboratoires ». Les 6 laboratoires ont participé. Un sol certifié pour les hydrocarbures C10-C40 (référence « BAM-U021 ») a été acheté chez un fournisseur d'étalons et de réactifs pour laboratoires. Il s'agit d'un sol sableux prélevé dans un site pollué, qui a été séché et tamisé à 125µm.

Pour chaque participant, un échantillon a été reconditionné par le BRGM, étiqueté, et envoyé immédiatement aux laboratoires (le 12/06/17) pour une analyse en double du flacon. Ainsi les laboratoires n'étaient pas informés qu'il s'agissait d'un échantillon de référence certifié commercialisé. Les colis ont été réceptionnés intègres le lendemain pour les laboratoires situés en France métropolitaine et le surlendemain pour les autres.

Il n'a pas été mené d'étude d'homogénéité ni de stabilité du fait de la présence du certificat accompagnant le matériau certifié (cf. Annexe 2). La teneur certifiée en hydrocarbure C10-C40 est de 3560 ± 260 mg/kg ; cette teneur est plus élevée que celle du premier l'échantillon envoyé aux laboratoires (échantillon A, voir § 3).

4.2. COMMENTAIRES DES RESULTATS

L'ensemble des résultats relatifs à l'analyse de l'échantillon B est donné dans le Tableau 4. Il est rappelé que les numéros des laboratoires ne sont pas les mêmes que pour l'échantillon A.

Etant donné le faible nombre de participants et les dispersions observées, il a été décidé de ne pas calculer de z-score. Dans le cas des hydrocarbures C10-C40, un écart avec la valeur certifiée a été déterminé. Dans le cas des coupes, aucun résultat de performance n'est fourni du fait de la dispersion entre les laboratoires.

Essai interlaboratoires pour l'analyse des hydrocarbures (C10-C40) dans les sols en contexte sites et sols pollués

	Hydrocarbures C10-C40		Hydrocarbures C10-C40	AI C10-C12	AI C12-C16	AI C16-C21	AI C21-C35	AI C35-C40	Ar C10-C12	Ar C12-C16	Ar C16-C21	Ar C21-C35	Ar C35-C40	
valeur certificat (mg/kg)	3560	moyenne participants (mg/kg)	3069	ND	188	607	1982	145	ND	ND	115	326	32	
U certificat % (k=2)	7	CVR %	32	ND	58	42	29	35	ND	ND	78	69	91	
		Résultats												
		Laboratoire-1 -R1	3942	<10	189	626	2270	144	<10	32	169	308	18	
		Laboratoire-1 -R2	3894	<10	191	629	2302	148	<10	35	181	338	21	
		Laboratoire-2 -R1	2800	<50	287	790	2100	130	<50	<50	<130	<220	<50	
		Laboratoire-2 -R2	2800	<50	360	1000	2800	180	<50	<50	<140	<260	<50	
		Laboratoire-3 -R1	3707	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	
		Laboratoire-3 -R2	3894	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	
		Laboratoire-4 -R1	3496	< 10	133	561	1890	192	< 10	< 10	19	108	13	
		Laboratoire-4 -R2	3605	< 10	140	563	1901	193	< 10	< 10	31	150	18	
		Laboratoire-5 -R1	2710	<10	106	350	1320	88	<10	43	150	540	65	
		Laboratoire-5 -R2	2650	<10	100	340	1270	83	<10	41	140	510	59	
		Laboratoire-6 -R1	1500	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	
		Laboratoire-6 -R2	1835	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	
		Moyennes												
		Indice: écart/certificat (%)												
		10	Laboratoire-1	3918	<10	190	628	2286	146	<10	33	175	323	19
		-21	Laboratoire-2	2800	<50	324	895	2450	155	<50	<50	<130 // <140	<220 // <260	<50
		7	Laboratoire-3	3801	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
		0	Laboratoire-4	3550	<10	137	562	1895	192	<10	<10	25	129	16
		-25	Laboratoire-5	2680	<10	103	345	1295	86	<10	42	145	525	62
		-53	Laboratoire-6	1668	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
			moyenne min	1668	ND	103	345	1295	86	ND	ND	25	129	16
			moyenne max	3918	ND	324	895	2450	192	ND	ND	175	525	62
			facteur multiplicatif entre min et max	2	ND	3	3	2	2	ND	ND	7	4	4

Tableau 4 : Résultats des membres du « GT laboratoires » pour l'échantillon B, matériau de référence certifié BAM-U021

4.2.1. Hydrocarbures C10-C40

Les tests de Cochran et Grubbs n'ont pas indiqué de valeur aberrantes parmi les résultats des membres du GT laboratoires.

La variabilité intra-échantillon (CV_r) est inférieure à 4%, mettant en évidence une bonne répétabilité de chaque participant.

Pour ce sol, dont le certificat indique une teneur de 3560 mg/kg, le CV_R est de 32%. Il est du même ordre de grandeur que celui obtenu dans le cadre de l'échantillon A et des autres EIL pour les composés organiques. Tous les laboratoires ont réalisé une purification au Florisil®.

- Comparaison des moyennes des participants à la valeur certifiée

L'utilisation d'un matériau de référence certifié permet de situer la justesse des laboratoires. La teneur donnée dans le certificat est 3560 mg/kg est avec une incertitude élargie de 7%. Parmi les 6 participants, 2 laboratoires retrouvent la valeur de référence à cette incertitude près ; il s'agit des laboratoires-3 et -4. Le laboratoire-1 trouve une valeur de 3918 mg/kg soit un écart de 10% avec le certificat, qui est tout à fait acceptable. Trois laboratoires obtiennent des résultats plus éloignés ; il s'agit des laboratoires-2 (-21%), -5 (-25%) et -6 (-53%). Les écarts des laboratoires-2 et 5 restent acceptables, mais le laboratoire-6 mesure une valeur moyenne de 1668 mg/kg contre 3560 mg/kg annoncée par le certificat, ce qui est relativement éloigné.

Il est à noter qu'il y a un plus d'un facteur 2 entre la valeur la plus faible et la valeur la plus élevée rendue par les participants (1668 et 3918 mg/kg).

4.2.2. Coupes aromatiques et aliphatiques

Le matériau utilisé pour l'essai n'est pas certifié pour les coupes d'hydrocarbures. Il n'y a donc pas de valeur de référence pour ces paramètres. Il est à noter que parmi les 6 laboratoires ayant participé, 2 n'ont pas rendu de résultats pour les coupes aromatiques et aliphatiques.

La recherche des valeurs aberrantes n'a pas été réalisée pour les coupes aromatiques et aliphatiques compte tenu du très faible nombre de participants et de la dispersion importante. De même, la dispersion des résultats entre les participants est trop importante pour calculer des z-scores. La dispersion est indiquée dans le Tableau 4, en donnant pour chaque coupe, la plus petite valeur rendue, la plus grande, la moyenne et la médiane.

Les CV_r obtenus pour les coupes sont plus élevés que dans le cas des hydrocarbures C10-C40 : de 5 à 7% dans le cas des coupes aliphatiques, et > 10%, dans le cas des coupes aromatiques.

Les CV_R sont également plus importants et dépassent 40% pour 5 coupes sur les 7 (Tableau 4).

Dans le cas des coupes aliphatiques C10-C12 et aromatiques C10-C12, les 4 laboratoires sont cohérents, et ont tous rendus des résultats <LQ. Certaines limites de quantification sont élevées par rapport aux informations obtenues pour l'échantillon A. En particulier, le laboratoire-2 a des limites de quantification de 50 à 200 mg/kg.

Pour d'autres coupes, les résultats sont plus variables. C'est le cas par exemple de la coupe aromatique C16-C21 pour laquelle les moyennes vont de 25 à 175 mg/kg soit un facteur 7 entre

ces 2 valeurs. De plus, un participant annonce une LQ assez élevée (130 mg/kg) pour cette coupe.

Pour les coupes aliphatiques, le laboratoire-5 a les résultats les plus faibles, tandis que le laboratoire-2 a les résultats les plus élevés (sauf pour la coupe Al C35-C40). Pour les coupes aromatiques, c'est le laboratoire-4 qui présente les résultats les plus faibles.

4.3. CONCLUSION SUR L'ANALYSE DE L'ECHANTILLON CERTIFIE

La justesse est maîtrisée par la majorité des laboratoires du GT pour l'analyse des hydrocarbures C10-C40, la moitié des participants rend un résultat qui s'écarte au maximum de 10% de la valeur certifiée. Un seul laboratoire présente un écart très important de -50% (laboratoire-6).

La dispersion des résultats pour l'analyse des hydrocarbures C10-C40 est de 32%, elle est similaire à celle observée pour l'échantillon A (pour 42 participants).

Sur les 6 participants du « GT Laboratoires », 4 ont réalisé l'analyse des coupes. Les dispersions sont plus importantes que pour les hydrocarbures C10-C40. Il n'est pas possible de caractériser les performances des participants pour les différentes coupes en raison de cette dispersion et du très faible nombre de participants.

5. Echantillon C : analyse d'un sol contaminé préparé par le BRGM

5.1. PRESENTATION DE L'ESSAI

Cet essai a été élargi à d'autres participants que ceux du GT. Il était possible d'accueillir 9 laboratoires en plus de ceux du GT. Cette proposition a été envoyée à l'ensemble des laboratoires via la commission Afnor T91M, par contacts des laboratoires ayant participé à de précédents essais BRGM, et par contacts personnalisés.

L'échantillon a été produit au BRGM par dopage d'un sol avec une solution commerciale conçue pour cet essai.

5.1.1. Sol utilisé

Les caractéristiques du sol brut utilisé pour cet essai figurent dans le Tableau 5. Le sol a subi les étapes de traitement suivantes afin de l'homogénéiser :

- concassage grossier,
- séchage à $38^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ pendant 72h,
- tamisage à 2 mm.

Teneur en carbone organique		
1.30%		
pH		
6.80		
Analyse granulométrique		
Classe	Granulométrie	Composition (%)
Galets-Graviers	> 2mm	55
Sables grossiers	0,2-2mm	0
Sables fins	50-200 μm	12.2
Limons grossiers	20-50 μm	6
Limons fins	2-20 μm	18.8
Argiles	< 2 μm	8

Tableau 5 : Composition physico-chimique du sol utilisé pour l'essai

Le sol (5 kg) a été dopé avec une solution constituée d'un mélange de diesel et d'huile minérale dans l'acétone, préparée à façon, pour obtenir une concentration théorique de 1230 mg/kg pour les hydrocarbures C10-C40. Cette concentration a été choisie car elle est intermédiaire avec les 2 précédents essais. Après évaporation du solvant, des aliquotes de 100g de sol ont été répartis dans des flacons en verre, de façon homogène. 48 flacons ont été préparés.

Les laboratoires ont utilisé l'échantillon tel que reçu sans autre préparation physique.

5.1.2. Vérification de l'homogénéité et de la stabilité

Le jour de la préparation des flacons, 7 flacons choisis aléatoirement ont été envoyés à un laboratoire extérieur au « GT Laboratoires » pour contrôler l'homogénéité selon la norme NF ISO 13528 [6]. Ils ont été réceptionnés le lendemain de l'envoi et analysés dans les 24h, avec 2 mesures par flacon. 10 jours après la préparation, 7 autres flacons ont été envoyés au même laboratoire pour le contrôle de la stabilité. Chaque flacon a été analysé en double.

Le contrôle d'homogénéité a été réalisé sur les hydrocarbures C10-C40, avec un total de 14 analyses (7 flacons). La moyenne est de 1191 ± 140 mg/kg, ce qui est très proche de la valeur cible (1230 mg/kg).

Pour contrôler l'homogénéité selon la norme NF ISO 13528 [6], l'écart type inter-échantillon (S_s) obtenu lors de ce contrôle est comparé à l'écart type obtenu lors de l'essai (σ) par les participants. En toute rigueur, le critère d'homogénéité tel que défini dans la norme NF ISO 13528 ($S_s < 0,3x\sigma$) n'est pas respecté puisque $S_s=133$ et $0,3x\sigma=99$. Une composante d'inhomogénéité a donc été appliquée pour le calcul des z-scores, afin de respecter rigoureusement la norme NF ISO 13528. Il faut noter toutefois que cette composante « d'inhomogénéité » est très faible.

En complément, les résultats des participants ont été utilisés pour estimer la composante d'inhomogénéité dans les résultats. Il est en effet possible de différencier les effets dus à un effet « analyse » (analyse en double d'un même flacon par un même laboratoire), à un effet « flacon » (analyse de 2 flacons différents par un même laboratoire) ou à un effet « interlaboratoires ». Il en ressort que 1,4% de la variabilité est due à l'effet « flacon » : le lot de flacons préparé est donc homogène.

La stabilité du matériau préparé, évaluée selon l'annexe B de la norme NF ISO 13528, a été vérifiée.

A réception des résultats d'homogénéité le 27/09/17, les flacons ont été envoyés aux participants de l'essai, en cartons isothermes. Les colis ont été réceptionnés intègres par l'ensemble des laboratoires, le lendemain ou le surlendemain.

5.2. RESULTATS

Les résultats des 12 participants pour l'échantillon C sont présentés dans le Tableau 6 pour les hydrocarbures C10-C40 et les coupes ; le traitement statistique figure dans le Tableau 7.

Essai interlaboratoires pour l'analyse des hydrocarbures (C10-C40) dans les sols en contexte sites et sols pollués

	hydrocarbures C10-C40	Al C10-C12	Al C12-C16	Al C16-C21	Al C21-C35	Al C35-C40	Ar C10-C12	Ar C12-C16	Ar C16-C21	Ar C21-C35	Ar C35-C40
Résultats labos, mg/kg sol sec											
labo 1-Flacon 1-R1	1 188	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
labo 1-Flacon 1-R2	1 208	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
labo 1-Flacon 2-R1	1 075	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
labo 1-Flacon 2-R2	1 179	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
labo 2-Flacon 2-R1	804	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
labo 2-Flacon 1-R2	810	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
labo 2-Flacon 2-R1	857	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
labo 2-Flacon 2-R2	857	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
labo 3-Flacon 1-R1	671	10	64	90	145	7	10	54	33	9	1
labo 3-Flacon 1-R2	671	10	64	90	145	7	10	54	33	9	1
labo 3-Flacon 2-R1	641	5	43	62	99	5	9	56	30	7	0
labo 3-Flacon 2-R2	641	5	43	62	99	5	9	56	30	7	0
labo 4-Flacon 1-R1	1 142	46	234	290	488	<10	16	58	29	14	<10
labo 4-Flacon 1-R2	1 084	40	222	271	483	<10	14	58	28	13	<10
labo 4-Flacon 2-R1	1 088	41	223	274	469	<10	15	56	30	16	<10
labo 4-Flacon 2-R2	1 108	41	226	275	469	<10	13	54	28	13	<10
labo 5-Flacon 1-R1	1 169	35	172	243	396	<5	12	75	38	<15	<10
labo 5-Flacon 1-R2	1 228	37	186	261	430	<5	11	77	78	<15	<10
labo 5-Flacon 2-R1	1 158	31	171	242	394	<5	11	80	41	<15	<10
labo 5-Flacon 2-R2	1 161	32	178	253	414	<5	10	74	77	<15	<10
labo 6-Flacon 1-R1	1 000	29	173	237	302	<6	5	12	9	12	<6
labo 6-Flacon 1-R2	1 070	28	176	234	298	<6	6	13	9	11	<6
labo 6-Flacon 2-R1	1 017	37	205	277	355	<6	5	13	8	24	<6
labo 6-Flacon 2-R2	1 055	37	203	263	344	<6	5	13	9	26	<6
labo 7-Flacon 1-R1	828	22	131	157	233	<3	9	40	14	<3	<3
labo 7-Flacon 1-R2	720	22	128	155	221	<3	8	44	16	<3	<3
labo 7-Flacon 2-R1	674	19	148	182	262	<3	9	46	19	<3	<3
labo 7-Flacon 2-R2	763	17	126	161	240	<3	9	41	17	<3	<3
labo 8-Flacon 1-R1	947	30	147	185	267	<10	<10	<10	11	18	<10
labo 8-Flacon 1-R2	1 000	29	144	184	263	<10	<10	<10	<10	12	<10
labo 8-Flacon 2-R1	1 090	22	113	152	218	<10	<10	<10	<10	12	<10
labo 8-Flacon 2-R2	1 022	25	135	176	256	<10	<10	<10	12	20	<10
labo 9-Flacon 1-R1	641	1	61	182	319	2	<1	12	44	17	4
labo 9-Flacon 1-R2	649	<1	51	152	270	2	<1	11	39	14	3
labo 9-Flacon 2-R1	622	<1	56	158	279	2	<1	15	58	41	7
labo 9-Flacon 2-R2	598	1	59	168	292	2	<1	13	41	16	8
labo 10-Flacon 1-R1	1 900	250	530	660	680	<20	88	150	57	39	<20
labo 10-Flacon 1-R2	2 200	280	640	780	840	<20	100	170	66	46	<20
labo 10-Flacon 2-R1	2 000	260	540	640	700	<20	82	130	54	46	<20
labo 10-Flacon 2-R2	1 800	260	530	660	720	<20	85	140	54	36	<20
labo 11-Flacon 1-R1	445	16	60	98	187	<10	<10	28	28	28	<10
labo 11-Flacon 1-R2	451	16	61	96	178	<10	<10	28	24	40	<10
labo 11-Flacon 2-R1	433	14	69	102	183	<10	<10	25	13	30	<10
labo 11-Flacon 2-R2	440	14	60	97	180	<10	<10	26	20	33	<10
labo 12-Flacon 1-R1	1 132	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
labo 12-Flacon 1-R2	1 151	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
labo 12-Flacon 2-R1	1 285	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
labo 12-Flacon 2-R2	1 261	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR

Tableau 6 : Résultats individuels de tous les participants en mg/kg de sol sec, le code couleur bleu permet de faciliter la lecture

Essai interlaboratoires pour l'analyse des hydrocarbures (C10-C40) dans les sols en contexte sites et sols pollués

			hydrocarbures C10-C40	Al C10-C12	Al C12-C16	Al C16-C21	Al C21-C35	Al C35-C40	Ar C10-C12	Ar C12-C16	Ar C16-C21	Ar C21-C35	Ar C35-C40	
			C° Cible, mg/kg sol sec	1230										
			X, mg/kg sol sec	957	29	146	201	317	ND	12	48	34	22	ND
			CVR %	35	59	62	50	50	ND	52	73	63	61	ND
				moyennes, en mg/kg de sol sec										
Laboratoire-1	z-scores pour indice HC 0.58	zeta-scores pour indice HC 0.97	Laboratoire-1	1 163	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
Laboratoire-2	-0.35	-0.79	Laboratoire-2	832	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
Laboratoire-3	-0.84	-1.48	Laboratoire-3	656	7	54	76	122	6	9	55	31	8	1
Laboratoire-4	0.42	NC	Laboratoire-4	1 105	42	226	277	477	<10	14	56	29	14	<10
Laboratoire-5	0.62	1.14	Laboratoire-5	1 179	34	177	249	408	<5	11	76	59	<15	<10
Laboratoire-6	0.22	0.43	Laboratoire-6	1 035	32	189	253	325	<6	5	13	9	18	<6
Laboratoire-7	-0.59	-1.39	Laboratoire-7	746	20	133	164	239	<3	9	43	17	<3	<3
Laboratoire-8	0.16	0.37	Laboratoire-8	1 015	27	135	174	251	<10	<10	<10	12	16	<10
Laboratoire-9	-0.92	-1.59	Laboratoire-9	628	1	57	165	290	2	<1	13	46	22	6
Laboratoire-10	2.86	4.41	Laboratoire-10	1 975	263	560	685	735	<20	89	148	58	42	<20
Laboratoire-11	-1.45	-3.31	Laboratoire-11	442	15	63	98	182	<10	<10	27	21	33	10
Laboratoire-12	0.70	NC	Laboratoire-12	1 207	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR

Tableau 7 : Echantillon C – Résultats des laboratoires et statistiques globales

5.2.1. Hydrocarbures C10-C40

Avec le test de Cochran, le laboratoire-10 est repéré comme aberrant. Avec le test de Grubbs, le laboratoire-10 est repéré comme « isolé ». Cependant, les résultats de ce laboratoire sont conservés pour le calcul de la moyenne robuste et de l'écart type robuste.

La répétabilité est faible (3%), cela signifie que les 4 résultats rendus par chaque laboratoire sont très proches (2 flacons différents). Cela illustre d'une part le fait que les 2 flacons reçus par chaque participant sont homogènes et d'autre part que les laboratoires produisent chacun des résultats répétables.

Le coefficient de variation interlaboratoires (CV_R) est de 35% (Tableau 7). Il est du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour les 2 sols précédents.

- Examen des concentrations rendues par les participants, z-scores

La valeur assignée calculée (moyenne robuste calculée avec l'algorithme A, cf Annexe 1) est de 957 mg/kg. Elle est inférieure de 22% à la teneur cible (1230 mg/kg), mais reste cohérente avec celle-ci, en raison des risques de pertes de composés au moment de la préparation. Cette valeur est également cohérente avec celle mesurée par le laboratoire ayant réalisé l'étude de stabilité (10 jours après la préparation), 1095 mg/kg.

Certains laboratoires présentent des écarts avec la valeur assignée :

- Laboratoire-11 : moyenne 2 fois plus faible (442mg/kg) que la valeur assignée ;
- Laboratoire-10 : moyenne 2 fois plus élevée (1975 mg/kg) que la valeur assignée. Après transmission des résultats, ce laboratoire a indiqué une erreur de report de la prise d'essai (10g au lieu des 20g) ayant entraîné une erreur d'un facteur 2. De nouveaux calculs statistiques ont été réalisés en prenant en compte ce facteur, et les résultats sont alors cohérents (Tableau 8). Le CV_R obtenu pour cet essai est de 29%.

Essai interlaboratoires pour l'analyse des hydrocarbures (C10-C40) dans les sols en contexte sites et sols pollués

			hydrocarbures C10-C40	Al C10-C12	Al C12-C16	Al C16-C21	Al C21-C35	Al C35-C40	Ar C10-C12	Ar C12-C16	Ar C16-C21	Ar C21-C35	Ar C35-C40
X, mg/kg sol sec			923	29	146	200	296	ND	12	45	30	18	ND
CVR %			29	59	62	49	43	ND	52	64	58	43	ND
CVr %			6	4	6	5	5	ND	7	4	14	20	ND
z-scores pour indice HC	zeta-scores pour indice HC		moyennes	moyennes, en mg/kg de sol sec									
Laboratoire-1	0.80	1.20	Laboratoire-1	1 163	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
Laboratoire-2	-0.30	-0.64	Laboratoire-2	832	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
Laboratoire-3	-0.89	-1.40	Laboratoire-3	656	7	54	76	122	6	9	55	31	8
Laboratoire-4	0.61	NC	Laboratoire-4	1 105	42	226	277	477	<10	14	56	29	14
Laboratoire-5	0.85	1.41	Laboratoire-5	1 179	34	177	249	408	<5	11	76	59	<15
Laboratoire-6	0.38	0.66	Laboratoire-6	1 035	32	189	253	325	<6	5	13	9	18
Laboratoire-7	-0.59	-1.31	Laboratoire-7	746	20	133	164	239	<3	9	43	17	<3
Laboratoire-8	0.31	0.65	Laboratoire-8	1 015	27	135	174	251	<10	<10	<10	12	16
Laboratoire-9	-0.98	-1.51	Laboratoire-9	628	1	57	165	290	2	<1	13	46	22
Laboratoire-10	0.22	0.47	Laboratoire-10	988	131	280	343	368	<20	44	74	29	21
Laboratoire-11	-1.60	-3.45	Laboratoire-11	442	15	63	98	182	<10	<10	27	21	33
Laboratoire-12	0.95	NC	Laboratoire-12	1 207	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
facteur multiplicatif entre min et MAX			3	131	5	5	4		8	6	7	4	

Tableau 8 : Résultats pour l'échantillon C, en prenant en compte l'erreur de report de prise d'essai du laboratoire-10.

Tous les laboratoires ont un z-score satisfaisant. Pourtant ces « bons » z-scores sont à nuancer, du fait des dispersions élevées. Plus la dispersion entre les résultats des participants est élevée, moins il y a de laboratoires avec des résultats en « avertissement » ou en « alerte ». Les concentrations moyennes rendues par les participants vont de 442 à 1207 mg/kg, Cela signifie que deux laboratoires dosant le même échantillon peuvent fournir des résultats entre 442 et 1207 mg/kg, sans que leurs performances ne puissent être remises en cause. Il y a presque un facteur 3 entre ces valeurs, ce qui peut paraître élevé pour un commanditaire.

- Incertitude ζ -scores

Les incertitudes rendues par les laboratoires vont de 20 à 54%.

Le laboratoire-11 a un ζ -score en alerte (-3,45), mais il a z-score conforme. Cela signifie qu'il a mal évalué son incertitude. Il est recommandé au laboratoire de réexaminer son bilan d'incertitudes. Le laboratoire-10 avait également un ζ -score en alerte avant correction de ses résultats. En prenant en compte son résultat « corrigé », le ζ -score est conforme.

Deux laboratoires (-4 et -12) n'ont pas rendu d'incertitude et il n'est donc pas possible de leur calculer de ζ -scores.

Les 8 autres laboratoires ont des z-score et des ζ -scores conformes (entre -2 et 2).

- Commentaires sur les limites de quantification

Sur les 12 participants, 2 n'ont pas rendu de LQ. Parmi les 10 autres participants, il y a une assez grande hétérogénéité sur les LQ rendues par les participants puisqu'elles s'étendent de 3 à 200 mg/kg.

En ne considérant que les laboratoires du GT, les LQ sont homogènes, de 10 à 20 mg/kg, pour les 5 laboratoires ayant répondu.

5.2.2. Coupes aromatiques et aliphatiques

Pour les coupes, comme dans le cas des échantillons A et B, la dispersion des résultats entre laboratoires est plus importante que pour les hydrocarbures C10-C40. Il n'a pas été possible de calculer de z-scores pour les coupes.

Les tests de Grubbs et Cochran ont été appliqués pour tenter d'identifier des valeurs aberrantes, mais la dispersion est telle que de nombreux laboratoires sortent « aberrants ». Cela met notamment en évidence les limites de ces tests, en particulier lorsque le nombre de participants est faible et qu'il y a une grande dispersion entre les résultats.

Dans le cas des coupes plus lourdes (C35-C40), aliphatiques et aromatiques, les résultats rendus par les participants sont cohérents, puisque la plupart rendent des valeurs « < LQ » et ceux qui donnent une valeur quantifiée rendent une valeur faible, en deçà de 10 mg/kg.

- Répétabilité

La répétabilité est faible, de 4 à 7%, sauf pour les coupes aromatiques C16-C21 et C21-C35, pour lesquelles elle est respectivement de 14 et 20%. Les concentrations de ces coupes sont relativement faibles, ce qui peut expliquer cette variabilité.

- Reproductibilité

La reproductibilité est élevée. Pour toutes les coupes, les CV_R sont compris entre 43 et 64%, en prenant en compte les résultats « corrigés » du laboratoire-10 (Tableau 8).

- Commentaires sur les LQ

Généralement les laboratoires ont la même LQ pour toutes les coupes, sauf le laboratoire-5. Ces LQ vont de 1 à 20 mg/kg selon les laboratoires ; on ne retrouve pas les valeurs élevées transmises dans le cadre de l'échantillon B.

5.3. CONCLUSION POUR L'ECHANTILLON DE SOL DOPE

Les participants retrouvent la teneur cible en hydrocarbures C10-C40. La dispersion est du même ordre de grandeur que pour les précédents échantillons (35%). Il y a pratiquement un facteur 3 entre les résultats conduisant à des z-scores corrects, ce qui peut paraître élevé pour un donneur d'ordre (442 mg/kg à 1207 mg/kg).

Comme pour les échantillons A et B, dans le cas des coupes, les dispersions sont plus importantes que dans le cas des hydrocarbures C10-C40, avec en particulier des différences importantes dans le cas des coupes légères C10-C12 et C12-C16 (aliphatiques et aromatiques). Il n'est pas possible de calculer de z-scores pour les coupes en raison de cette dispersion.

6. Commentaires des métadonnées pour les laboratoires du « GT Laboratoires »

Lors de l'envoi de l'échantillon C, des métadonnées concernant la méthode d'analyse ont été demandées. Elles portent sur les points suivant :

- Date d'extraction et date d'analyse
- Masse de la prise d'essai
- Nature et quantité des solvants utilisés pour l'extraction des hydrocarbures C10-C40
- Type d'agitation
- Réalisation d'une étape de purification au Florisil® pour la détermination des hydrocarbures C10-C40
- Volume d'extrait utilisé pour la détermination des coupes aromatiques / aliphatiques
- Nature et quantité de solvants utilisés pour la détermination des coupes aromatiques / aliphatiques
- Concentration des extraits avant analyse pour des coupes aromatiques / aliphatiques

Un traitement spécifique des métadonnées a été réalisé pour les laboratoires du « GT laboratoires ».

Les délais de traitement des échantillons sont conformes aux délais normatifs pour les 6 laboratoires du « GT Laboratoires ».

6.1. HYDROCARBURES C10-C40

Les pratiques des 6 laboratoires du GT relatives à la masse d'échantillon soumise à l'analyse et aux solvants d'extraction sont reportées dans les Figure 1 et Figure 2. Pour l'extraction, 1 laboratoire emploie une masse plus faible et 4 laboratoires utilisent les solvants de la norme avec des ratios différents ou des solvants non indiqués dans la norme.

masse d'extraction	Nb labos
20g	1
10g	3
5g	1
2g	1

Figure 1 :Masse de sol utilisée pour l'analyse par les 6 laboratoires du GT ; en fond vert consignes de la norme XP CEN ISO/TS 16558-2.

solvant d'extraction indice C10-C40	Nb labos
acétone (40ml) / heptane (20ml)	
acétone (40ml) / hexane (20ml)	2
acétone (20ml)/ hexane (20ml)	1
acétone (50ml)/ hexane (15ml)	1
acétone (20ml)/ether de pétrole (10mL)	1
dichlorométhane (50ml)	1

Figure 2 : Nature et quantité des solvants utilisés pour l'étape d'extraction par les 6 laboratoires du GT ; en fond vert : consignes de la norme XP CEN ISO/TS 16558-2.

Les principaux écarts à la norme sont les suivants :

- Modification de la nature des solvants avec l'utilisation du dichlorométhane seul
- Modification de la quantité des solvants utilisés (alors qu'il n'apparait pas possible dans la norme de modifier les volumes des solvants d'extraction : 40 ml acétone + 20 ml heptane).
- Prise d'essai trop faible (2 g)

Ces données mettent en évidence une disparité sur les protocoles analytiques utilisés. Prenant en compte ces paramètres (masse de sol utilisé et solvants d'extraction), 2 laboratoires sur les 6 membres du « GT laboratoires » appliquent strictement la norme pour la détermination des hydrocarbures C10-C40.

Ce même constat est fait avec l'ensemble des 12 participants ayant analysé l'échantillon C (3 laboratoires seulement réalisent l'analyse en respectant strictement le protocole décrit dans la norme XP CEN ISO/TS 16558-2) mais en raison de la diversité des méthodes utilisées et du faible nombre de participants, il n'est pas possible de faire le lien entre les teneurs mesurées et les facteurs d'influence cités. Ce n'était également pas l'objectif de ce travail.

En ce qui concerne l'étape de purification de l'extrait sur colonne de Florisil®, tous les laboratoires sauf 1 ont appliqué cette étape lors de l'envoi du 1^{er} échantillon A. Par la suite en raison des échanges en GT, tous les laboratoires ont mis en œuvre cette purification. Cette différence pour l'échantillon A peut s'expliquer par le fait que l'analyse des hydrocarbures C10-C40 se fait traditionnellement avec une purification sur colonne de Florisil®, qui permet d'éliminer entre autres les composés polaires et certains HAP, selon la norme NF EN ISO 16703 « Qualité du sol — Dosage des hydrocarbures de C10 à C40 par chromatographie en phase gazeuse ». A la demande de la réalisation de l'analyse de l'« indice hydrocarbure » dans le formulaire de consignes, les laboratoires ont donc appliqué ce protocole. Le laboratoire n'ayant pas appliqué la purification au Florisil® le justifie par le fait qu'il a appliqué sa méthode de routine « TPH » (Total Petroleum Hydrocarbon (Hydrocarbure de pétrole Totaux) ou TPH Working group), conforme à la 16558-2.

La norme XP CEN ISO/TS 16558-2 ne semble pas prévoir de purification au Florisil® dans son application. La mesure des hydrocarbures totaux C10-C40 telle que décrite dans la 16558-2 est la première étape pour la quantification des coupes aliphatiques et aromatiques permettant de déterminer s'il est nécessaire de réaliser par la suite la séparation des fractions aliphatiques et aromatiques, en fonction de la teneur mesurée. Si la concentration est trop faible (< 100 mg/kg)

il est inutile de rechercher ses fractions, le résultat sera rendu inférieur à la limite de quantification. Si le résultat est positif, les fractions seront recherchées avec une manipulation supplémentaire : la séparation sur gel de silice. Dans ce cas, il est clairement précisé que la purification au Florisil® ne doit pas être appliquée (sinon on perd une partie des composés d'intérêt, à savoir des HAP pour la fraction aromatique, notamment).

Cependant ce point n'est pas partagé par tous les laboratoires et les discussions en GT lors de l'analyse de cette norme soulèvent une possible ambiguïté quant à l'emploi ou pas du Florisil® pour la mesure de la « teneur totale en hydrocarbures de pétrole semi-volatils (C10-C40) ».

L'annexe 3 reprend les éléments de la norme XP CEN ISO/TS 16558-2 pouvant entraîner une ambiguïté.

Ce point est important car les résultats en hydrocarbures C10-C40 ne sont pas comparables selon que l'on ait purifié au Florisil® ou pas. Le donneur d'ordre doit donc savoir ce dont il a besoin et pouvoir faire la demande d'analyse en conséquence

Ce constat a été remonté au « GT échantillonnage » afin de faire clarifier par les bureaux d'étude quel est le besoin en contexte SSP. Leur besoin est double :

- la mesure de « l'indice hydrocarbure C10-C40 », réalisée selon la NF EN ISO 16703, c'est-à-dire avec purification au Florisil® pour assurer la continuité des données acquises depuis plusieurs années ;
- les répartitions entre les différentes coupes aliphatiques et aromatiques selon la XP CEN ISO/TS 16558-2.

Il ne semble donc pas nécessaire de disposer en plus de la mesure des hydrocarbures C10-C40 non purifié (avec du Florisil®) en vue d'une comparaison avec la somme des coupes aliphatiques plus aromatiques.

Une demande de clarification de la norme XP CEN ISO/TS 16558-2 a été adressée à la commission AFNOR correspondante, en charge des « *Méthodes d'essais pour la caractérisation environnementale des matrices solides* » ainsi qu'une proposition de modification du texte lors de la révision systématique de cette norme à l'ISO en septembre 2018. Au moment de la parution de ce rapport, la réponse n'est pas parvenue.

6.2. COUPES ALIPHATIQUES ET AROMATIQUES

En raison de la variabilité importante entre les résultats pour les coupes aliphatiques et aromatiques, et du fait que l'étape de séparation des coupes aliphatiques et aromatiques sur gel de silice est une étape délicate, un questionnaire supplémentaire a été transmis aux membres du « GT laboratoires » concernant cette analyse. Parmi les 6 membres du « GT laboratoires », un laboratoire n'a pas répondu à ce questionnaire.

6.2.1. Utilisation de cartouches commerciales ou fabrication des colonnes de séparation

Parmi les 6 membres du « GT laboratoires », 3 achètent des cartouches commerciales pour réaliser la séparation, 1 prépare ses propres cartouches et 2 n'ont pas répondu.

6.2.2. Réalisation de la séparation sur colonne de silice

Parmi les 6 membres du « GT laboratoires » :

- 2 laboratoires appliquent strictement la norme (nature des solvants, nombre d'élutions...)
- 1 laboratoire réalise un nombre d'élution plus faible (1 seule contre 3 prévues dans la norme)
- 1 laboratoire réalise plus d'élutions (6 contre 3 prévues dans la norme)
- 1 laboratoire utilise des volumes 3 fois plus faibles car les cartouches contiennent 1 g de silice (contre 3g prévues dans la norme)
- 1 laboratoire n'a pas répondu

Ces pratiques ont probablement un impact sur les résultats puisque le paragraphe 9.2.2.2 de la norme XP CEN ISO/TS 16558-2 précise « *il est important d'éluer la colonne en utilisant les portions mentionnées. Des portions moins nombreuses et avec des volumes plus élevées peuvent produire une élution insuffisante des composés aliphatiques et contaminer la fraction aromatique par les composés aliphatiques.* »

Il est à noter également qu'un laboratoire a indiqué à posteriori avoir réalisé une purification au Florisil® avant la séparation des coupes aliphatiques et aromatiques sur gel de silice, en dépit de la mention de la norme au paragraphe 9.2.2.1 : « *En cas de résultat positif (selon les exigences du projet) des hydrocarbures de pétrole semi-volatils extractibles totaux, l'extrait (non purifié) doit être séparé en une fraction contenant les composés aliphatiques et une fraction contenant les composés aromatiques (voir en 9.2.2.2 et 9.2.2.3).* ». Pour les 3 échantillons, pour les coupes aliphatiques, ce laboratoire mesure systématiquement des concentrations plus faibles que les autres participants du « GT laboratoire ».

6.3. CONCLUSIONS SUR L'APPLICATION DE LA NORME

Cette exploitation met en évidence le manque d'harmonisation des pratiques, et une certaine confusion entre l'emploi ou pas de l'étape de purification au Florisil®, malgré l'existence des normes NF EN ISO 16703 et XP CEN ISO/TS 16558-2.

Les protocoles analytiques mis en œuvre par les participants pour l'analyse des coupes aromatiques et aliphatiques sont variables et il n'est pas possible d'établir de corrélation avec les teneurs retrouvées en raison des dispersions importantes et du faible nombre de participants. Il faut noter également que la séparation des coupes aliphatiques et aromatiques est relativement délicate puisqu'une modification du volume utilisé, ou du nombre d'élutions réalisées peut modifier les résultats, comme cela est indiqué dans la norme XP CEN ISO/TS 16558-2 dans son article 9.2.2.2.

Une demande de clarification de la norme 16558-2 a été adressée à la commission AFNOR avec proposition de modification du texte au profit de sa révision systématique de 2018.

7. Conclusion

A travers l'envoi de 3 échantillons différents aux laboratoires du GT laboratoires, cette étude avait pour objectif de déterminer la dispersion pour l'analyse des hydrocarbures (C10-C40) et des coupes aromatiques et aliphatiques dans les sols selon la norme XP CEN ISO/TS 16558-2, 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.

Sur les trois échantillons 2 ont été envoyés dans le cadre restreint du « GT laboratoires » (5 ou 6 participants du « GT laboratoires », échantillons A et B) et 1 échantillon a été envoyé à un nombre élargi de laboratoires (12 participants, échantillon C) réalisant cette analyse en routine.

En ce qui concerne l'analyse des hydrocarbures C10-C40, l'exploitation des résultats met en évidence une dispersion de 17% pour le sol fourni dans le cadre de CONTEST, contaminé à 550 mg/kg lorsque les 5 laboratoires ont appliqué le même protocole (en particulier réalisation de la purification au Florisil®). Pour les 2 autres types échantillons (respectivement matériau de référence certifié et sol dopé), ayant des niveaux de concentration différents (3560 mg/kg et 960 mg/kg), les dispersions sont proches de 30-35%. Du point de vue d'un donneur d'ordre ces dispersions entre laboratoires peuvent être considérées comme des écarts importants. En effet, dans le cas de l'échantillon C par exemple, des teneurs allant de 442 à 1207 mg/kg ont été rendues par les laboratoires. Elles sont pourtant considérées comme équivalentes alors qu'il y a presque un facteur 3 entre les 2 extrêmes.

Pour les coupes aliphatiques et aromatiques, il est important de noter que cette analyse est réalisée par un nombre plus faible de laboratoires au niveau européen. En effet, pour l'échantillon A, parmi les 42 participants à l'essai européen, moins de la moitié des participants a réalisé cette analyse. Dans le cadre du « GT Laboratoires » cette analyse est réalisée par les 6 laboratoires (échantillon C). Les dispersions entre laboratoires sont plus importantes que dans le cas des hydrocarbures C10-C40, aussi bien pour les 42 participants de l'essai CONTEST que pour les 6 membres du GT Laboratoires. La variabilité est généralement proche de 50%. D'ailleurs il n'a pas été possible d'établir de valeurs de consensus en raison des écarts trop importants entre les participants, pour les échantillons B et C. Il peut en effet y avoir un facteur 2 à 7 (selon les coupes et selon les sols) entre les teneurs rendues par 2 participants. Il n'est, à ce stade, pas possible d'identifier une ou plusieurs coupes qui semblent plus problématiques lors de l'analyse.

Les donneurs d'ordre pourront se rendre compte des écarts auxquels ils peuvent s'attendre entre des résultats transmis par 2 laboratoires ou des échantillons ré-analysés, pour l'analyse de des hydrocarbures C10-C40 et des coupes aliphatiques et aromatiques dans les sols. Il s'agit d'écarts minimum, dans les meilleures conditions possibles de « production » d'un échantillon de sol. Les échantillons envoyés aux participants ont été préparés avec soin dans des conditions de laboratoires, à partir d'un sol tamisé, et sont homogènes. Ils ne prennent pas en compte la variabilité du prélèvement sur le terrain. En conditions réelles de prélèvement d'échantillons, on peut donc s'attendre à des dispersions plus importantes. Cela devrait permettre aux commanditaires d'analyses de relativiser les dispersions entre leurs résultats. Une dispersion jusqu'à 35 % apparaît « normale » et « attendue » pour l'analyse des hydrocarbures (C10-C40), et ne peut donc pas être systématiquement imputée à de mauvaises pratiques ou une méconnaissance des outils et des méthodes de la part des laboratoires. Des dispersions encore plus importantes sont observées pour les coupes aliphatiques et aromatiques et il apparaît nécessaire d'approfondir cette situation.

D'un point de vue des protocoles mis en œuvre par les participants, ce travail met en évidence une variabilité importante. En effet, pour les hydrocarbures C10-C40, seulement 2 laboratoires ont appliqué rigoureusement la norme XP CEN ISO/TS 16558-2 parmi les 6 participants du « GT Laboratoires », en considérant uniquement la masse d'échantillon et les solvants d'extraction (natures et volumes). En ce qui concerne la purification au Florisil®, 5 laboratoires ont compris qu'il fallait l'appliquer.

Des échanges ont été menés respectivement dans les réunions des GT laboratoires et GT échantillonnage pour préciser les besoins de la profession. Pour le contexte SSP, le protocole appliqué et donc la norme, est très important pour les hydrocarbures. Les bureaux d'étude ont besoin de connaître :

- d'une part, ce qu'on appelle communément l'indice hydrocarbures totaux C10-C40 (HCT), qui correspond à l'analyse des hydrocarbures contenus dans un sol après purification au Florisil®, étape qui permet d'éliminer entre autres les composés polaires et certains HAP. Cette donnée peut être comparée à des suivis anciens par exemple.
- d'autre part, les teneurs des différentes coupes aliphatiques et aromatiques ; ce qui correspond bien à l'application de la norme XP CEN ISO/TS 16558-2 §9.2.2.

Il est rappelé qu'il n'est pas pertinent de vouloir retrouver l'indice hydrocarbure en réalisant la somme des fractions aliphatiques et aromatiques, du fait des différences entre les protocoles pour déterminer ces paramètres (purification sur Florisil® notamment).

Ainsi, une demande de clarification de la norme 16558-2 a été adressée à la commission correspondante AFNOR/ENV en charge des « Méthodes d'essais pour la caractérisation environnementale des matrices solides » ainsi qu'une proposition de modification lors de sa révision, systématique à l'ISO de septembre 2018, afin de préciser l'emploi ou pas du Florisil®.

Pour bien identifier les paramètres analysés et faciliter l'interprétation des données, l'utilisation des codes SANDRE pourrait être généralisée, à l'image de ce qui est fait dans le domaine de l'eau. En effet, la mention de la méthode d'analyse à utiliser et une description du paramètre dans la fiche Sandre correspondante permettrait à chaque partie prenante (bureau d'études, laboratoires, donneur d'ordre) d'avoir la même définition (un exemple de fiche SANDRE du paramètre 7007 est donné en annexe 4).

Concernant la séparation des coupes aliphatiques et aromatiques sur colonne de silice, le constat qui est fait de l'exploitation des métadonnées des laboratoires est qu'ils n'appliquent pas strictement la norme. En effet, au moins 3 laboratoires sur les 6 membres du « GT laboratoires » ont des variantes. Ces variantes, quand elles concernent les quantités de solvant ou le nombre d'élutions réalisées pour séparer les fractions, ont très probablement un impact sur les résultats puisque le paragraphe 9.2.2.2 de la norme XP CEN ISO/TS 16558-2 précise « *il est important d'éluer la colonne en utilisant les portions (de solvant) mentionnées. Des portions moins nombreuses et avec des volumes plus élevées peuvent produire une élution insuffisante des composés aliphatiques et contaminer la fraction aromatique par les composés aliphatiques.* »

Dans une démarche d'amélioration et pour accroître leur contrôle qualité, en particulier sur la séparation des coupes aliphatiques et aromatiques, les laboratoires peuvent déjà disposer d'un essai interlaboratoires (CONTEST) et de matériaux de référence certifiés (MRC). Des matériaux de référence certifiés pour les coupes aliphatiques et aromatiques sont disponibles chez les

fournisseurs. Il s'agit de sols de différentes natures (sable, argile...) et les teneurs pour les coupes aliphatiques et aromatiques entre C10 et C35 sont variables. Ils sont produits par RTC et vendus par plusieurs fournisseurs français. Par exemple, les références RTC-CRM371, RTC-CRM372 et RTC-CRM373 pourraient convenir. De plus, au regard de la variabilité sur les résultats des coupes d'hydrocarbures, un travail complémentaire avec les laboratoires semble nécessaire pour envisager des pistes d'amélioration.

De façon synthétique, ce travail permet de mettre en exergue les conclusions et les recommandations suivantes :

- Pour les hydrocarbures C10-C40 : lorsque les laboratoires appliquent la même méthode (en particulier purification au Florisil®), la reproductibilité est bonne (17 à 35% selon les échantillons).
- Lors de l'analyse des coupes aliphatiques et aromatiques, la dispersion est plus importante (proche de 50%). Il paraît nécessaire de travailler sur ce point.
- Si le bureau d'étude souhaite disposer de la mesure de l'indice HCT historique, il faut appliquer la norme NF EN ISO 16703 (avec purification au Florisil®).
- Si le bureau d'étude souhaite les coupes aliphatiques et aromatiques, il faut appliquer la norme XP CEN ISO/TS 16558-2 (« norme TPH »), donc ne pas réaliser de purification au Florisil® avant la séparation des coupes sur gel de silice.
- Il est nécessaire d'une part que les bureaux d'étude soient explicites dans leurs demandes selon le besoin de l'étude et d'autre part, que les laboratoires soient précis sur les paramètres proposés et analysés.

8. 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. **AFNOR**, "NF EN ISO 16703 - Qualité du sol - Dosage des hydrocarbures de C10 à C40 par chromatographie en phase gazeuse - Aout 2011 - AFNOR", (2011).
3. **D. Maton, C. Blanc, M. P. Boutin, J. P. Ghestem, and M. Scamps**, "Normalisation dans le domaine des sites et sols pollués", (2012).
4. **L. Amalric**, "Analyse des sols en contexte sites et sols pollués - Synthèse des réunions du groupe de travail Laboratoires -BRGM/RP-64749-FR", (2015).
5. **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).
6. **AFNOR**, "NF ISO 13528 - Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaison interlaboratoires", (2015).
7. **AFNOR**, "NF ISO 5725-2 - Application de la statistique - Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure - partie 2 : Méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée - Décembre 1994", (1994).
8. **AFNOR**, "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 volatiles par chromatographie en phase gazeuse (méthode par espace de tête statique)" - 30 octobre 2015 - AFNOR", (2015).

Annexe 1

Outils statistiques

Tests de valeurs aberrantes

Des tests de détection de valeurs aberrantes sont réalisés sur les résultats rendus par les participants. Il s'agit des tests de Cochran et de Grubbs, qui vérifient respectivement la dispersion des données d'un laboratoire et la moyenne d'un laboratoire par rapport à celle des autres participants. Ces tests sont décrits dans la norme NF ISO 5725-2 [7].

Test de Cochran

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

Test de Grubbs

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

Valeur assignée X et incertitude type sur la valeur assignée

Valeur assignée

La valeur assignée X (ou valeur de consensus, appelée plus généralement « valeur moyenne ») est la valeur attribuée au paramètre de l'essai interlaboratoires. Elle est déterminée par application de l'Algorithme A décrit dans les normes NF ISO 13528 et NF ISO 5725-5. Elle correspond à la moyenne robuste des résultats fournis par l'ensemble des laboratoires participants à l'essai, déterminée à l'aide de l'Algorithme A. Aucune valeur aberrante (par les tests de Cochran et Grubbs) n'a été supprimée pour le calcul de la valeur assignée.

Incertitude type de la valeur assignée

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

$$u_x = \frac{1,25 \cdot s^*}{\sqrt{p}}$$

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

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

Écart-type pour l'évaluation de l'aptitude σ

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

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

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

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

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

$$R = 2.8 \cdot \sigma$$

CV_R et CV_r

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

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

CV_r est calculé comme la moyenne des écart-types intra-échantillons des laboratoires. Les résultats de tous laboratoires sont pris en compte pour calculer CV_r. Il est exprimé en pourcentage.

z-score

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

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

$$Z_i = \frac{\bar{x} - X}{\sqrt{\sigma^2 + ux^2}}$$

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

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

Zêta-score

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

$$\zeta = \frac{\bar{x} - X}{\sqrt{Ux^2 + ux^2}}$$

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

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

L'interprétation est la suivante :

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

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

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

Annexe 2

Certificat d'analyse de l'échantillon BAM-U021



BAM

Federal Institute for
Materials Research
and Testing

12200 Berlin
Germany
phone: +49 30 8104-0
fax: +49 30 8112029
e-mail: info@bam.de
internet: www.bam.de

Certified Reference Material

BAM-U021

Mineral Oil Contaminated Soil

Certified Value

Measurand	Mass fraction ¹⁾ in mg/kg	Uncertainty $U^{2)}$ in mg/kg
Total petrol hydrocarbon (TPH)	3560	260

¹⁾ Unweighted mean value of 13 laboratory means using gas chromatography with flame ionisation detection (GC/FID) according to **ISO 16703:2005**.

²⁾ Estimated expanded uncertainty U with a coverage factor of $k = 2$, corresponding to a confidence level of approximately 95 %, as defined in the Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, ISO, 2008.

This certificate is valid for a period of 24 months beginning with the dispatch of the reference material from BAM.

Date of dispatch: **09.05.17**

Sample No.: **208**

The minimum sample size for one determination is 5 g. The mass fraction of TPH is related to sample intake (not to dry mass). The water content is 0.6 % (drying loss at 105 °C) and remains stable if the material is handled as indicated below.

Material Description

The material BAM-U021 is a sandy soil sampled at a remediation facility for contaminated soil in Berlin, Germany. After drying, sieving and homogenisation, the fraction < 125 µm was subdivided into units of 63 g which were filled in brown glass bottles with screw caps equipped with PTFE-inserts and sealed with shrinking foil. The material is stored at BAM at -20 °C until dispatch. Details on the preparation and characterisation procedure are specified in the certification report.

BAM-U021

Page 1 of 3 pages

Safety in technology and chemistry



Recommended Use

The intended purpose of reference material BAM-U021 is the verification of analytical procedures for the determination of TPH in soils and sediments according to ISO 16703:2005 by GC/FID and for quality control in analytical laboratories.

Handling

It is strongly recommended to handle and dispose of the reference material in accordance with the guidelines for hazardous materials legally in force at the site of end use and disposal.

Transport and Storage

BAM-U021 can be shipped at ambient temperature. Upon receipt the material has to be stored at -20 °C in its original bottle. Before withdrawing a subsample the bottle has to have reached ambient temperature. Thereafter, the bottle is to be closed tightly and stored at -20 °C. The stability of the reference material is not affected by short periods of handling at ambient temperature during transport and use.

Participating Laboratories

The following laboratories participated in the certification study using GC/FID for the determination of TPH according to ISO 16073:2005:

ALBO-tec – Technologiezentrum f. Analytik u. Bodenmechanik	D-45473	Mülheim/Ruhr
Analytik Institut Dr. Rietzler & Kunze GmbH & Co. KG	D-09599	Freiberg
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, FB	D-12489	Berlin
Chemisches Labor Dr. Wirts + Partner	D-30559	Hannover
Deutsche Bahn AG	D-14774	Brandenburg
Eurofins Umwelt Ost GmbH	D-09633	Halsbrücke
GDF SUEZ E&P DEUTSCHLAND GMBH	D-29410	Salzwedel
ICA - Institut für Chemische Analytik GmbH	D-04229	Leipzig
PWU Potsdamer Wasser- und Umweltlabor GmbH & Co. KG	D-14473	Potsdam
Südsachsen Wasser GmbH	D-09125	Chemnitz
UCL Umwelt Control Labor GmbH	D-24111	Kiel
Umweltlabor der Stadtentwässerung Schweinfurt	D-97424	Schweinfurt
WESSLING Laboratorien GmbH	D-30625	Hannover

Metrological Traceability

The mineral oil content is defined by the method employed for its determination. The certified value is the mass fraction of mineral oil obtained by the analytical procedure according to ISO 16703:2005 in relation to the certified calibration standard BAM-K010. Thus, the stated references for BAM-U021 are ISO 16703:2005 and the calibration standard BAM-K010 mentioned for this purpose therein.

Literature

R. Becker, A. Buchholz, BAM-U021, Certification report (http://www.rm-certificates.bam.de/de/rm-certificates_media/rm_cert_environment/bam_u021repe.pdf)

BAM:2006 "Guidelines for the Production of BAM Reference Materials"
http://www.bam.de/en/fachthemen/referenzmaterialien/referenzmaterialien_medien/bam_rm_guidelines.pdf

ISO 16703:2005: "Soil Quality - Determination of content of hydrocarbon in the range of C₁₀ to C₄₀ by gas chromatography"

ISO/IEC Guide 98:2008: "Uncertainty of measurement." ISO, Geneva 2008

Accepted as BAM-CRM on September 11, 2014

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung



Prof. Dr. U. Panne
Head of Department 1
Analytical Chemistry; Reference Materials



Prof. Dr. I. Nehls
Head of Division 1.2
Organic Trace Analysis

This Reference Material is offered by:

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Richard-Willstätter-Str. 11, D-12489 Berlin, Germany

Tel: +49 30 8104 5573

Fax: +49 30 8104 1177

E-Mail: sales.crm@bam.de

Internet: www.webshop.bam.de

Annexe 3

Clarification pour les normes NF EN ISO 16703 et XP CEN ISO/TS 16558-2 concernant la purification au Florisil® pour l'analyse des hydrocarbures C10-C40

Lors des travaux du « GT Laboratoires », deux normes d'analyse ont été mentionnées pour l'analyse des hydrocarbures C10-C40 dans les sols [4]. Il s'agit des normes NF EN ISO 16703 [2] et XP CEN ISO/TS 16558-2 [5]. Il est également indiqué que l'analyse des coupes aromatiques et aliphatiques dans les sols doit être réalisée selon la norme XP CEN ISO/TS 16558-2.

La norme NF EN ISO 16703, révisée en août 2011, s'intitule « Qualité du sol — Dosage des hydrocarbures de C10 à C40 par chromatographie en phase gazeuse ». Pour faciliter la lecture, dans la suite de ce document, cette norme sera notée uniquement 16703.

La norme « 16558 » comporte 2 parties : la première, NF EN ISO 16558-1 parue en octobre 2015, concerne les hydrocarbures volatils et porte le titre suivant « 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) » [8]. La seconde partie, la norme XP CEN ISO/TS 16558-2 parue en mars 2016, notée uniquement 16558-2 dans la suite du rapport s'intitule « 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) » [5].

La norme « 16703 » est antérieure aux normes « 16558 » et est toujours en vigueur. Elle consiste à récupérer les hydrocarbures du sol par extraction avec un mélange d'acétone et de n-heptane puis à effectuer une purification de l'extrait sur colonne de Florisil® avant l'analyse par chromatographie en phase gazeuse. Historiquement, l'analyse était réalisée par spectrométrie infra-rouge après une extraction au tétrachlorure de carbone suivie d'une purification au Florisil® ; on parlait alors de la mesure de l'indice hydrocarbure totaux (HCT), vocable que l'on retrouve encore aujourd'hui dans les laboratoires d'analyse ou le contexte SSP notamment. L'étape de purification au Florisil® permet d'éliminer entre autres les composés polaires et certains HAP, sans que la norme ne précise l'identité de ces composés.

Le texte de la norme 16558 précise comment les différentes normes s'articulent entre elles, de la façon suivante : « Les méthodes décrites dans la présente partie de l'ISO 16558 reposent sur des normes existantes [huile minérale (ISO 16703) et hydrocarbures volatils (ISO 22155)]. » [5,6].

En ce qui concerne l'analyse des composés semi-volatils, un logigramme indique à l'issue du prétraitement « Hydrocarbures semi-volatils, mode opératoire conforme à l'ISO 16703 », ce qui peut sous-entendre d'appliquer une purification au Florisil®. Cependant l'encadré qui suit (« Purification au Florisil® ») comporte une note « a » expliquant que la purification est « uniquement applicable en cas d'essai conforme à l'ISO 16703 ». On conclurait donc qu'en cas d'application de la norme 16558-2, on ne purifie pas au Florisil®. Cela constitue la première interrogation du lecteur. Ce logigramme indique ensuite s'il est nécessaire ou pas de rechercher les fractions aromatiques et aliphatiques, selon la concentration mesurée en huile minérale C10-C40. Si la concentration est trop faible (< 100 mg/kg) il est inutile de rechercher ses fractions, le résultat sera rendu inférieur à la limite de quantification. Si le résultat est positif, les fractions seront recherchées avec une manipulation supplémentaire : la séparation sur gel de silice. Dans ce cas, comme l'indique la note « a » la purification au Florisil® ne doit pas être appliquée (ce qui est normal, sinon on perd une partie des composés d'intérêt, à savoir les HAP pour la fraction aromatique, notamment).

Un examen du texte de la norme constitue la seconde interrogation et contribue à amplifier l'ambiguïté. Le Florisil® n'est pas cité dans le corps du texte. Néanmoins, dans le paragraphe « 9.2 Extraction - 9.2.1 Hydrocarbures de pétrole totaux », il est indiqué « transférer une aliquote de l'extrait purifié dans un flacon pour CPG... ». Le terme « purifié » doit vraisemblablement se

référer à ce qui est décrit juste avant, à savoir l'élimination de l'acétone par lavage de l'extrait à l'eau. Cependant selon le laboratoire d'analyse, l'interprétation en est différente et le lecteur peut interpréter par purification sur Florisil®.

	NF EN ISO 16703	XP CEN ISO/TS 16558-2	Commentaires
Titre	Dosage des <u>hydrocarbures de C10 à C40</u> par chromatographie en phase gazeuse	<u>Teneur totale en hydrocarbures de pétrole semi-volatils</u> extractibles par chromatographie en phase gazeuse	Le vocable du titre est différent et complété par totale pour le 16558-2 Voir § définition dans ce tableau

<p>Résumé ou analyse (page de titre de la norme)</p>	<p>Le présent document spécifie une méthode de dosage quantitatif par chromatographie en phase gazeuse des huiles minérales (hydrocarbures) contenues dans des échantillons de sol bruts. La méthode est applicable à des teneurs en huiles minérales (fraction massique) comprises entre 100 mg/kg et 10 000 mg/kg de sol, exprimées sous forme de matière sèche, et peut être adaptée à des limites inférieures de détection.</p> <p>Il est applicable au dosage de tous les hydrocarbures ayant un domaine d'ébullition compris entre 175 °C et 525 °C, des n-alcane entre C10H22 et C40H82, des isoalcanes, des cycloalcanes, des alkylbenzènes, des alkylnaphtalènes et des composés aromatiques polycycliques, à condition qu'ils ne soient pas absorbés sur la colonne spécifiée pendant l'étape de purification.</p> <p>Il n'est pas applicable au dosage quantitatif des hydrocarbures < C10 provenant des essences.</p> <p>Compte tenu de la forme des pics du chromatogramme en phase gazeuse obtenu et du point d'ébullition des différents n-alcane indiqués à l'Annexe B, il est possible de déterminer le domaine d'ébullition approximatif des huiles.</p>	<p>Le présent document spécifie une méthode de dosage quantitatif des fractions aliphatiques et aromatiques semi-volatiles extractibles totales des hydrocarbures de pétrole dans des échantillons humides par chromatographie en phase gazeuse.</p>	<p>La 16558-2 ne semble s'intéresser qu'à la mesure des fractions, ce qui est cohérent avec le fait de ne pas purifier lors de l'analyse des hydrocarbures totaux, qui sert à déterminer s'il est nécessaire ou pas de continuer le protocole (réaliser la séparation sur gel de silice) selon la concentration mesurée.</p> <p>Cette partie, même si elle n'est pas mentionnée dans le résumé de la 16558-2, est commune aux 2 normes avec la même annexe B.</p>
---	---	--	---

<p>Définitions (§3)</p>	<p>§ 3.1 teneur en hydrocarbures :</p> <p>(par chromatographie en phase gazeuse) ensemble des composés extractibles à l'acétone/n-heptane (2+1) qui ne s'adsorbent pas sur une colonne de Florisil 1) et qui peuvent être analysés par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne capillaire non polaire avec des temps de rétention situés entre celui du n-décane (C10H22) et celui du n-tétracontane (C40H82)</p> <p>NOTE : Les substances répondant à cette définition sont principalement des hydrocarbures aliphatiques ramifiés ou à longue chaîne, alicycliques, polycycliques inférieurs ou aromatiques substitués alkyles</p>	<p>§ 3.1 teneur totale en hydrocarbures de pétrole semi-volatils extractibles par chromatographie en phase gazeuse :</p> <p>ensemble des composés extractibles à l'acétone/au n-heptane (2+1) qui peuvent être détectés avec un détecteur à ionisation de flamme et chromatographiés sur une colonne capillaire non polaire avec des temps de rétention situés entre celui du n-décane (C10H22) et celui du n-tétracontane (C40H82)</p> <p>Note 1 à l'article: Les substances répondant à cette définition sont principalement des hydrocarbures aromatiques substitués aliphatiques, alicycliques, polycycliques inférieurs ou alkylés à longue chaîne ou ramifiés.</p>	<p>Le contenu est différent ainsi que le vocable du paramètre à mesurer.</p> <p>On comprend que ces 2 normes ont un objectif différent, et qu'il n'y a pas de purification dans la 16558-2.</p>
--------------------------------	--	---	---

<p>Principe (§5)</p>	<p>Une quantité connue de l'échantillon de sol homogénéisé est extraite par agitation mécanique ou traitement aux ultrasons à l'aide d'acétone/n-heptane. La phase organique est séparée et lavée deux fois à l'eau. <u>Les composés polaires sont éliminés par adsorption sur du Florisil. Une aliquote de l'extrait purifié</u> est analysée par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire avec détection par ionisation de flamme.</p> <p>L'aire totale des pics est mesurée dans la plage délimitée par les étalons n-décane et n-tétracontane et la quantité d'hydrocarbures de l'échantillon est quantifiée par rapport à un étalon externe composé, en quantités égales, de deux types différents d'huile minérale.</p>	<p>Une quantité connue de l'échantillon de sol homogénéisé est extraite par agitation mécanique ou traitement aux ultrasons à l'aide d'acétone/de n-heptane. La phase organique est séparée et lavée deux fois à l'eau. Une aliquote de l'extrait est analysée par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire puis détection à ionisation de flamme.</p> <p>L'aire de pic totale entre les étalons n-décane et n-tétracontane définissant la plage est mesurée sous forme de quantité de pétrole semi-volatile extractible total. À l'aide d'une colonne contenant du gel de silice, l'extrait est séparé en deux fractions contenant respectivement les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques. Les fractions sont également analysées par chromatographie en phase gazeuse.</p>	<p>La purification au Florisil® fait partie du corps du texte de 16703 où elle est clairement mentionnée à 2 reprises ; elle est donc normative (d'application obligatoire).</p> <p>Pour la 16558-2 la purification au Florisil® n'est pas mentionnée, la 1ère analyse des hydrocarbures totaux (avant celle des fractions) doit donc être réalisée sans utilisation de Florisil®.</p>
---------------------------------	--	---	--

<p style="text-align: center;">Mode opératoire (§9)</p>	<p>9.1 Préparation de la colonne de purification :</p> <p>Introduire un bouchon en laine de verre prélavée ou un fritté en PTFE dans la colonne (7.10). <u>Ajouter ensuite 2 g de Florisil</u> (6.3) et 2 g de sulfate de sodium (6.4). Préparer la colonne immédiatement avant utilisation.</p> <p>9.3 Extraction et purification :</p> <p>Peser une quantité exacte (environ 20 g) de l'échantillon de sol brut homogénéisé ou prétraité conformément à l'ISO 14507 dans un récipient d'extraction en verre (7.7) et ajouter (40 ± 1) ml d'acétone (6.1).</p> <p>Après une brève agitation manuelle, ajouter (20 ± 0,1) ml de la solution étalon RTW (6.6). Fermer le récipient et extraire l'échantillon pendant 1 h par agitation mécanique ou traitement aux ultrasons (7.2). Après décantation de la matière solide, transférer le plus possible de surnageant dans une ampoule à décanter (7.9). Pour éliminer l'acétone, laver la phase organique deux fois en agitant soigneusement (5 min) avec 100 ml d'eau. Collecter la phase organique dans un tube en verre (7.8). Ajouter une quantité suffisante de sulfate de sodium de façon à empêcher toute formation de blocs.</p> <p><u>Transférer 10 ml de l'extrait dans une colonne de purification remplie de Florisil (9.1).</u> Ne pas prélever la colonne avec un solvant organique. Recueillir la totalité de l'éluat. Transférer une aliquote de l'extrait</p>	<p>9.2.1 Hydrocarbures de pétrole totaux :</p> <p>Peser exactement 20 g environ de l'échantillon de sol prétraité conformément à l'ISO 14507 dans un récipient d'extraction en verre (7.7) et ajouter (40 ± 1) ml d'acétone (6.1).</p> <p>Après une brève agitation manuelle, ajouter (20 ± 0,1) ml de la solution étalon RTW (6.6). Fermer le récipient et extraire l'échantillon pendant 1 h minimum par agitation mécanique ou traitement aux ultrasons (7.2). Après décantation de la matière solide, transférer le plus possible de surnageant dans une ampoule à décanter (7.9). Pour éliminer l'acétone, laver la phase organique deux fois en agitant soigneusement (5 min) avec 100 ml d'eau. Collecter la phase organique dans un tube en verre (7.8). Ajouter une quantité suffisante de sulfate de sodium de façon à empêcher toute formation d'agrégats.</p> <p>Transférer une aliquote de l'extrait <u>purifié</u> dans un flacon pour CPG et analyser par chromatographie en phase gazeuse. Cette analyse permet d'obtenir la teneur en hydrocarbures de pétrole totaux.</p>	<p>Pour 16703, la purification au Florisil® fait partie du protocole et elle est décrite au §9. 1.</p> <p>Pour 16558-2, la purification au Florisil® n'est pas décrite. Elle n'est pas non plus mentionnée. Cependant le terme « purifié » apparaît et peut laisser sous-entendre qu'elle a été réalisée. Mais cela est contradictoire avec le logigramme de l'introduction qui précise : <i>Purification au Florisil® : Uniquement applicable en cas d'essai conforme à l'ISO 16703.</i></p> <p>Il semble donc que le terme « purifié » se réfère à l'étape de lavage de l'extrait pour éliminer l'acétone.</p>
--	--	---	--

	purifié dans un flacon pour CG et analyser par chromatographie en phase gazeuse.	<p>9.2.2 Séparation en fractions aliphatiques et aromatiques :</p> <p>En cas de résultat positif (selon les exigences du projet) des hydrocarbures de pétrole semi-volatils extractibles totaux, l'extrait (non purifié) doit être séparé en une fraction contenant les composés aliphatiques et une fraction contenant les composés aromatiques (voir en 9.2.2.2 et 9.2.2.3).</p>	<p>Le rappel ici de la non purification peut sous-entendre que la 1^{ère} analyse a été obtenue par purification.</p>
--	--	--	---

Annexe 4

Exemple d'une fiche SANDRE : code 7007, paramètre « Indice Hydrocarbure »

? Aide
Espace perso
Contact
Glossaire

Sandre
Service d'administration nationale des données et référentiels sur l'eau

JEUX DE DONNEES DE REFERENCE

PARAMÈTRES

Indice hydrocarbure

Code Sandre : 7007
Statut : **Validé**

Proposer une modification

Noter cette fiche : ★★★★★

Télécharger :

XML
↓

CSV
↓

JSON
↓

Informations	Groupes de Paramètres	Historique	Statistiques	Métadonnées
Indice hydrocarbure est un(e) paramètre chimique du groupe de classe Hydrocarbures et indices liés [63]				
Date de création du paramètre	18/03/2011			
Date de la dernière mise-à-jour du paramètre	25/09/2017			
Nom du paramètre	Indice hydrocarbure			
Nature du paramètre	Paramètre chimique			
Définition du paramètre	Résultat de mesure obtenu par la mise en oeuvre de la méthode normalisée NF EN ISO 9377-2 [480] à l'exclusion de toute autre méthode de mesure.			
Paramètre calculé	Paramètre élémentaire			
Libellé long du paramètre	Indice hydrocarbure			
Libellé court du paramètre	Ind.Hydr.			
Auteur du paramètre	AQUAREF			
Méthode(s) d'analyse	Qualité de l'eau - Détermination de l'indice hydrocarbure - Partie 2 : méthode par extraction au solvant et chromatographie en phase gazeuse / NF EN ISO 9377-2 / T90-150 (12/2000) [480]			

Unité de mesure	
Unité de mesure : milligramme par kilogramme [158]	Nature de la fraction analysée : Fraction solide
Unité de mesure : microgramme par litre [133]	Nature de la fraction analysée : Fraction liquide
Unité de mesure : milligramme par litre [162]	Nature de la fraction analysée : Fraction liquide
Unité de mesure : milligramme par kilogramme de matière sèche [160]	Nature de la fraction analysée : Fraction solide
Groupe de Paramètres de Classe Chimique	Hydrocarbures et indices liés [63]
Contributeur	Office International de l'Eau [31490172900066]



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