

GUIDE

DES ANALYSES EN LABORATOIRE EN CONTEXTE SITES ET SOLS POLLUES

Novembre 2021



Géosciences pour une Terre durable

brgm

| ssp-infoterre.brgm.fr



Union des Professionnels
de la Dépollution des Sites.

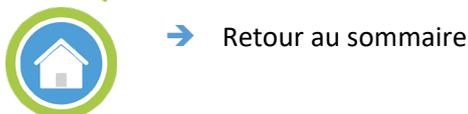
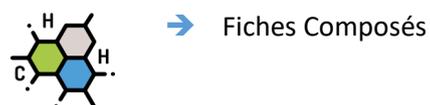
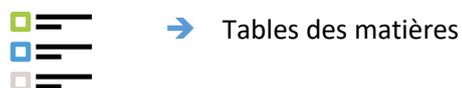
| www.upds.org

AVANT PROPOS

Ce guide a été élaboré conjointement par le BRGM et l'UPDS en association avec l'INERIS et les laboratoires Agrolab, Carso, Eurofins, Micropolluants Technologie, SGS et Wessling pour rassembler toutes les informations concernant les analyses en laboratoire en contexte sites et sols pollués.

A noter que dans le texte, beaucoup de renvoi (liens) permettent d'avoir accès directement à la page concernée.

Pour faciliter sa lecture et son utilisation, ce guide est composé des parties suivantes, facilement repérables avec leur icône en tête de page :



REMERCIEMENTS

Le BRGM et l'UPDS remercient les personnes qui ont participé aux groupes de travail et à la rédaction de ce guide :

- Laurence AMALRIC – BRGM
- Rabia BADREDDINE – INERIS
- Juliette BOURSIEZ – EACM
- Sophie CHAMBON – UPDS
- Sylvain CHOQUET – EUROFINIS
- Jean-Marie CÔME – GINGER BURGEAP
- Florent DEVAUX – EUROFINIS
- Marjorie FRANÇOIS – MICROPOLLUANTS TECHNOLOGIES
- Laetitia GENEAX – GRS Valtech
- Audrey GOUTAGNIEUX – WESSLING
- Nicholas HAZELL – ALCONTROL
- Christel de LA HOUGUE – UPDS
- Pauline MOREAU – BRGM
- Bahia NOURI – CARSO
- Claire PICHON – AGROLAB
- Peggy RAISSON – ALCONTROL
- Vincent RICARD – TERA ENVIRONNEMENT

Table des matières

Objectif et champ d'application	16
1. De la réception de l'échantillon à l'émission du rapport d'essai	18
1.1. La réception des échantillons	18
1.2. L'enregistrement des échantillons.....	19
1.3. Les délais contractuels.....	19
1.4. La préparation de l'échantillon.....	20
1.4.1. Le sous-échantillonnage	20
1.4.2. La préparation physique	20
1.5. L'analyse des composés.....	21
1.6. La récupération des composés d'intérêt (extraction, minéralisation).....	21
1.7. La quantification des composés	22
1.8. Les opérations de dilution	22
1.9. Substances présentes mais non recherchées	23
1.10. Emission du rapport d'essai ou bordereau d'analyses.....	23
1.11. L'assurance qualité dans le laboratoire	23
1.12. La gestion des réclamations	24
1.13. Le stockage des échantillons	24
1.14. L'élimination des échantillons	25
2. La matrice sol	25
2.1. Les quantités à prélever	25
2.2. Le flaconnage pour les échantillons de sols.....	26
2.3. La préservation des échantillons de sols	26
2.3.1. Par remplissage du flacon.....	26
2.3.2. Par ajout de réactifs.....	27
2.3.3. Par réfrigération	27
2.4. Choix de la fraction du sol à analyser	27
2.5. Préparation physique de l'échantillon de sol avant analyse.....	28
2.6. Elimination des matériaux étrangers au laboratoire	30
2.7. Le quartage des sols	30
2.8. Le séchage des sols.....	30
2.9. Le broyage des sols.....	31
2.10. La prise d'essai pour l'analyse	32



2.11.	La récupération des composés d'intérêt (mise en solution ou extraction).....	33
2.12.	La conservation des échantillons de sol au laboratoire après analyse	34
3.	La matrice eau	35
3.1.	Les paramètres à mesurer sur site.....	35
3.2.	Le flaconnage pour les échantillons d'eaux	36
3.3.	La préservation des échantillons d'eaux.....	37
3.3.1.	Par remplissage du flacon eau	37
3.3.2.	Par ajout de réactifs.....	37
3.3.3.	Par filtration des eaux sur site	37
3.4.	La prise d'essai.....	39
3.5.	La filtration au laboratoire.....	39
3.6.	L'extraction des échantillons d'eau	40
3.7.	La conservation des échantillons d'eau au laboratoire	40
4.	La matrice gaz	40
4.1.	La stabilisation des échantillons pour les gaz	40
4.2.	Comment les gaz sont-ils conservés au laboratoire ?	40
4.3.	La congélation des gaz par le laboratoire	41
4.4.	La prise d'essai.....	41
4.5.	Le séchage des gaz.....	41
4.6.	Saturation/claquage des tubes de charbon actif	41
5.	La matrice NAPL	43
6.	La matrice végétaux	43
7.	Références.....	132
7.1.	Normes	132
7.2.	Bibliographie	136

Table des Focus

Focus 1 - Sécurité pour la manipulation des échantillons en laboratoire	47
Focus 2 - Altération des échantillons	50
Focus 3 - Le flaconnage.....	51
Focus 4 - Garantir le maintien de la température pendant le transport	52
Focus 5 - La lixiviation.....	54
Focus 6 - La percolation	55
Focus 7 - Les principes analytiques pour les composés organiques	56
Focus 8 - Les principes analytiques pour les composés inorganiques	60
Focus 9 - Les blancs de laboratoire – Les interférences	62
Focus 10 - L'accréditation	64
Focus 11 - Limite de quantification (LQ) / limite de détection (LD).....	66
Focus 12 - Incertitude de mesure sur les résultats.....	68
Focus 13 - Les techniques de quartage des sols	72
Focus 14 - Les techniques de broyage des sols	74
Focus 15 - Les techniques d'extraction des sols.....	76
Focus 16 - L'attaque acide (eau régale ou autre)	79
Focus 17 - Les comparaisons inter-laboratoires (contrôles externes)	80

Table des questions

Question 1 : Pourquoi y-a-t-il des délais d'analyse différents entre les laboratoires pour les mêmes analyses ?	20
Question 2 : Pour quelles raisons des dilutions sont-elles effectuées ?	22
Question 3 : Quelle est la traçabilité des dilutions ?	22
Question 4 : Comment s'assurer qu'il n'y a pas d'erreur de calcul liée à la réalisation d'une dilution, sur le résultat final ?	Erreur ! Signet non défini.
Question 5 : Comment se rendre compte de la présence d'une substance non recherchée dans un échantillon ? Le laboratoire peut-il s'en rendre compte et avertir ? Si oui, dans quels cas ?	23
Question 6 : Les échantillons sont-ils systématiquement conservés, sans demande spécifique de la part du client ? Si oui, pendant combien de temps ?	25
Question 7 : Pourquoi y a-t-il une différence entre les quantités d'échantillon demandées selon les laboratoires pour l'analyse d'un même paramètre et pour la même méthode ?	25
Question 8 : Quelle quantité de matériaux prélever en fonction des paramètres recherchés ? Comment savoir si la quantité de matériaux prélevés (sols et déchets notamment) est suffisante pour faire toutes les analyses demandées ? Faut-il ajouter les quantités unitaires préconisées si plusieurs paramètres sont recherchés ?	25
Question 9 : Quelle est l'incidence du tamisage de l'échantillon de sol sur les analyses ?	27
Question 10 : Qu'est-ce qui détermine la taille de la prise d'essai à l'issue de la préparation de l'échantillon de sol ?	30
Question 11 : Quelle est l'incidence du broyage de l'échantillon sur les analyses ?	31
Question 12 : Est-ce que le broyage est appliqué à tous les échantillons de sols ?	31
Question 13 : Comment sont gérées les contaminations croisées dans les broyeurs ?	32
Question 14 : Comment savoir si une étape de broyage a eu lieu ? Est-ce indiqué sur les rapports d'analyse ?	32
Question 15 : Y-a-t-il une homogénéisation de l'échantillon de sol avant prise d'essai ?	33
Question 16 : Comment la prise d'essai d'un sol est-elle réalisée ? Avec quel outil ?	33
Question 17 : Qu'est-ce qu'un rendement d'extraction ?	33
Question 18 : A-t-on accès au rendement d'extraction ?	34
Question 19 : Choix du solvant d'extraction pour les sols : quels sont les solvants couramment utilisés en extraction actuellement ? Comment le solvant d'extraction est-il choisi ? Quelle peut-être son incidence sur le résultat d'analyse ?	34
Question 20 : Sous quel délai est-il possible de refaire une analyse sur un échantillon de sol déjà analysé (pour ajouter un paramètre ou faire une contre analyse) ?	35
Question 21 : Quelle est la taille du filtre utilisé pour filtrer les échantillons d'eaux ?	38
Question 22 : Les échantillons d'eau sont-ils congelés ?	39
Question 23 : Pourquoi réalise-t-on une filtration des échantillons d'eau ? Pour quelles substances ? Faut-il faire une demande spécifique ? Sous quel délai maximal la filtration peut-elle être réalisée après le prélèvement ?	39
Question 24 : Choix du solvant d'extraction pour les eaux : quels sont les solvants couramment utilisés en extraction actuellement ? Comment le solvant d'extraction est-il choisi ? Quelle peut-être son incidence sur le résultat d'analyse ?	40
Question 25 : Sous quel délai est-il possible de refaire une analyse sur un échantillon de gaz déjà analysé (pour ajouter un paramètre ou faire une contre analyse) ?	41
Question 26 : Faut-il des filtres pour tous les composés à analyser dans les gaz ?	41
Question 27 : Quelle différence entre saturation et claquage des supports pour les gaz ?	42



Question 28 : Pourquoi n'y a-t-il pas d'analyse systématique de la zone de contrôle du tube de prélèvement des gaz ?	42
Question 29 : Pourquoi détecte-t-on parfois des composés dans la zone de contrôle alors que ces mêmes composés sont en faible concentration sur la zone de mesure ?	42
Question 30 : A partir de quel pourcentage de la substance dans la zone de contrôle estime-t-on que le résultat n'est plus valide ?	42
Question 31 : Quelle est l'influence de l'humidité sur les résultats de l'analyse d'air/de gaz ?	42
Question 32 : Y-at-il des blancs réalisés pour l'analyse d'air/de gaz ?	42
Question 33 : Que sont les MOSH/MOAH ?	45
Question 34 : Que sont les POSH ?	45
Question 35 : Comment suivre la température tout au long de l'acheminement des échantillons vers le laboratoire?	52
Question 36 : Quel est le calcul permettant de passer de la concentration en mg/l dans le lixiviat à celle en mg/kg de l'échantillon de sol ?	54
Question 37 : A quelle fréquence les blancs de laboratoire sont-ils réalisés ?	62
Question 38 : Les résultats des blancs de laboratoire sont-ils disponibles ?	62
Question 39 : Le client doit-il prévenir le laboratoire lorsqu'il envoie un échantillon très concentré ?	62
Question 40 : Les colonnes chromatographiques pour la GC sont-elles nettoyées régulièrement ?	62
Question 41 : Les solvants utilisés dans les modes opératoires lors des extractions peuvent-ils interférer avec les mesures ?	63
Question 42 : Pourquoi la limite de quantification change-t-elle en fonction des échantillons ?	66
Question 43 : Pourquoi la limite de quantification change-t-elle en fonction des substances ?	66
Question 44 : Pourquoi La limite de quantification est-elle augmentée lorsqu'il y a dilution ?	66
Question 45 : Sur des suivis d'eaux de plusieurs années, pourquoi la limite de quantification pour le même paramètre change-t-elle alors que le laboratoire et les ordres de grandeur des concentrations restent les mêmes (et sont même parfois supérieures aux valeurs déjà mesurées) ?	66
Question 46 : Pourquoi les limite de quantification pour les gaz du sol sont-elles différentes de celles pour l'air ambiant ?	67
Question 47 : Est-ce que l'incertitude calculée pour les sols comprend l'incertitude liée à la préparation, à la méthode analytique, etc... ?	69
Question 48 : Est-ce que l'incertitude fournie correspond au niveau de concentration du composé ? Est-ce que les laboratoires donnent une incertitude pertinente par rapport à la matrice ?	69
Question 49 : Pourquoi l'incertitude de mesure n'est-elle pas systématiquement indiquée sur les bordereaux d'analyse ?	70
Question 50 : Comment faire pour obtenir le résultat du calcul des incertitudes ?	70
Question 51 : Quelle est l'information apportée par l'incertitude de mesure ?	71
Question 52 : A partir de quelle valeur juge-t-on qu'une incertitude liée à une mesure est trop importante ?	71
Question 53 : Les résultats des essais inter-laboratoires sont-ils accessibles ?	80
Question 54 : Quelles substances sont/ne sont pas détectées lors de la mesure des AOX ?	84
Question 55 : Quelles substances sont/ne sont pas détectées lors de la mesure des EOX ?	85
Question 56 : Quel lien entre AOX et EOX ?	85
Question 57 : BTEX : Que mesure-t-on réellement ?	86
Question 58 : Quelle est la différence entre le COT mesuré et le COT calculé à partir de la teneur en matière organique ?	88



Question 59 : Quelles sont les différences entre les cyanures libres, les cyanures totaux, les cyanures aisément libérables, les cyanures complexes ?	93
Question 60 : Comment sont calculés les résultats PCDD/PCDF en équivalents toxiques ?	96
Question 61 : HAP : Que mesure-t-on réellement ?	98
Question 62 : Existe-t-il des différences entre l'indice hydrocarbures volatils selon la norme NF EN ISO 16558-1 (sol) et la norme XP T90 124 (eau) ?	107
Question 63 : Existe-t-il des différences pour les fractions >C ₁₀ entre les analyses TPH et HCT C ₁₀ -C ₄₀ (NF EN ISO 16703) :	107
Question 64 : Les hydrocarbures totaux correspondent-ils à la somme [C ₅ -C ₁₀ + C ₁₀ -C ₄₀ + BTEX] ?	107
Question 65 : L'une des méthodes pour la mesure des hydrocarbures aboutit-elle systématiquement à des résultats supérieurs ?	107
Question 66 : Pourquoi les sommes, somme des fractions TPH / indice hydrocarbures, sont-elles systématiquement différentes ?	107
Question 67 : Est-il possible de faire figurer les bornes C ₁₀ et C ₄₀ sur les chromatogrammes ?	107
Question 68 : Hydrocarbures : Que mesure-t-on réellement ?	110
Question 69 : C ₅ -C ₁₀ : Que mesure-t-on réellement ?	111
Question 70 : C ₁₀ -C ₄₀ sols : Que mesure-t-on réellement ?	112
Question 71 : C ₁₀ -C ₄₀ eaux : Que mesure-t-on réellement ?	113
Question 72 : Métaux : quelle différence entre les substances, les ions, les éléments ?	114
Question 73 : Comment sont interprétés les résultats notamment sous forme de PCB totaux et d'Aroclors ? Comment sont déterminées les concentrations des différents Aroclors ?	121
Question 74 : Y-a-t-il des interférences entre les congénères des PCB ?	122
Question 75 : Quelles sont les interférences possibles lors de l'analyse de l'indice phénol ?	129
Question 76 : Est-il possible, à partir du même échantillon, de demander la spéciation des phénols après réception des résultats pour l'indice phénol (par rapport au temps de conservation de l'échantillon notamment) ?	129
Question 77 : Quelles sont les interférences potentielles lors de l'analyse des phénols et chlorophénols ?	129

Table des illustrations

Illustration 1 : Schéma du cheminement des échantillons dans un laboratoire d'analyse.	17
Illustration 2 : Synoptique relatif au prétraitement des sols pour l'analyse des composés organiques (hors volatils) décrit dans la norme NF EN 16179 ; il est préférable d'analyser le naphthalène selon la filière « composés volatils »	28
Illustration 3 : Synoptique relatif au prétraitement des sols pour l'analyse des composés inorganiques décrit dans la norme NF EN 16179	29
Illustration 4 : Durées maximales recommandées pour le stockage des échantillons de sol humide à 4°C (données issues de la norme NF ISO 18512)	35
Illustration 5 : Principales techniques d'analyse disponibles dans les laboratoires pour l'analyse des métaux et de composés dans les végétaux.	44
Illustration 6 : schéma illustrant les bosses et pics chromatographiques des MOSH et MOAH	45
Illustration 7 : Etiquette matériaux dangereux et étiquette amiante à apposer sur la glacière contenant les échantillons.....	47
Illustration 8 : Exemples de phénomènes d'altération de l'échantillon à l'issue de son prélèvement .	50
Illustration 9 : Exemple d'indicateur de températures irréversibles : réglette avec curseur indicateur, ou pastille se colorant	53
Illustration 10 : Exemple d'un enregistreur de température sur sa base de lecture	53
Illustration 11 : Exemple de répartiteur de chute	72
Illustration 12 : Exemple de diviseur rotatif	72
Illustration 13 : Quartage manuel (issu de Thesis Zerrouqi Zahra 2009).	73
Illustration 14 : Exemple de broyeur à billes.	74
Illustration 15 : Exemple de broyeur à mortier automatique.	74
Illustration 16 : Exemple de broyeur à billes cryogénique (-196°C) avec alimentation d'azote.....	75
Illustration 17 : Représentation schématique d'un extracteur Soxhlet et exemple de Soxhlet automatisé	76
Illustration 18 : Unité d'extraction semi-automatisé (Soxtex)	77
Illustration 19 : exemple d'extracteur microondes automatisé	78
Illustration 20 : exemples de bac à ultrasons pour sonication	78
Illustration 21 : Facteurs de toxicité équivalente pour les PCDD et PCDF selon le rapport de l'OTAN/CCMS [22]	96
Illustration 22 : Valeurs de TEF proposées par l'OMS pour les mammifères et humains (dernière mise à jour 2005).	97
Illustration 23 : Liste des 16 HAP dosés classiquement par les laboratoires.	98
Illustration 24 : Composition en HAP des produits pétroliers [23]	99
Illustration 25 : Nomenclature des hydrocarbure [24].	100
Illustration 26 : Propriétés de quelques hydrocarbures mono-aromatiques [24].	101
Illustration 27 : Températures d'ébullition des principales coupes pétrolières [24].	101
Illustration 28 : Evolution du point d'ébullition des n-alcane en fonction du nombre d'atomes de carbone (graphe) et détail des valeurs (tableau du bas) [24].	102
Illustration 29 : Exemple de chromatogramme d'hydrocarbures avec en particulier les 2 étalons C10 et C40 ajoutés lors de l'analyse	103
Illustration 30 : Synthèse des analyses concernant les hydrocarbures.....	105
Illustration 31 : Exemple de chromatogramme d'une essence (source : Laboratoires AGROLAB).	106
Illustration 32 : Fractions définies par le TPH Working Group.....	108



Illustration 33 : Gammes de nombres de carbone et exemples de composés aliphatiques et aromatiques respectifs (selon NF EN ISO 16558-1)	109
Illustration 34 : Clases et sous-classes des composés polyfluorés (Buck et al (2011) ; (https://pfas-1.itrcweb.org/2-2-chemistry-terminology-and-acronyms/))	126
Illustration 35 : Schéma des 3 isomères du triméthylbenzène (C ₉ H ₁₂), 1,2,3-triméthylbenzène (Téb 176°C), 1,2,4-triméthylbenzène (Téb 170°C) et 1,3,5-triméthylbenzène (Téb 164,7 °C).....	131



Glossaire

AA	absorption atomique
ADR	Accord pour le transport des marchandises dangereuses par la route
AES	spectroscopie d'émission atomique
AGLAE	Association Générale des Laboratoires d'Analyses et d'Essais
AIEA	Agence Internationale de l'Energie Atomique
Al(OH) ₃	hydroxyde d'aluminium
AMPA	acide amino méthyle phosphonique
AOX	halogènes organiques adsorbables
Aquaref	laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques
ASN	Autorité de Sureté Nucléaire
BIPEA	Bureau Interprofessionnel d'Etudes Analytiques
BTEX	Benzène, Toluène, Éthylbenzène et Xylènes
CIT	Carbone Inorganique Total
CMR	Cancérogène Mutagène Reprotoxique
CN	les formes de cyanure
COD	carbone organique dissous
COFRAC	Comité français d'accréditation
COHV	composé organique Halogéné volatil
COHV	composés organohalogénés volatils
COT	Carbone Organique Total
COV	composés organiques volatils
Cr	Chrome
CT	Carbone Total
CVM	chlorure de vinyle monomère
Dakks	Deutsche Akkreditierungsstell, organisme d'accréditation allemand
DASRI	déchets d'activité de soins à risques infectieux
DBOn	demande biologique en oxygène à n jours
DCE	Directive Cadre sur l'Eau
DCO	demande chimique en oxygène
DIN	Deutsches Institut für Normung, organisme de normalisation allemand
DNPH	2,4-dinitrophenylhydrazine
ECD	déteur a capture d'électron
ELCD	détecteur à conductivité électrolytique
EN	Norme Européenne
EOX	halogènes organiques extractibles / composés organiques halogénés extractibles
EPI	Equipements de protection individuelle
FID	Détecteur à ionisation de flamme
FX	fluorescence X
GC	chromatographie en phase gazeuse
GC	chromatographie en phase gazeuse
GC-FID	chromatographie en phase gazeuse couplée à la détection par ionisation de flamme
GC-HRMS	chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse haute résolution
GC-MS	chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse



GT	Groupe de Travail Guide to the expression of Uncertainty in Measurement
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HCT	Hydrocarbures Totaux
Hg	Mercure
HPLC	chromatographie liquide à haute performance
ICP	Inductively Coupled Plasma, spectrométrie à plasma à couplage inductif
ICP-AES	Spectrométrie à plasma à couplage inductif couplée à la spectroscopie d'émission atomique
ICPE	Installations classées protection de l'environnement
ICP-MS	Spectrométrie à plasma à couplage inductif couplée à la spectrométrie de masse
IEC	Commission électrotechnique internationale
ISDI	installations de stockage de déchets inertes
ISO	norme internationale
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
k	facteur d'élargissement
L/L	extraction liquide/liquide
LC	chromatographie en phase liquide
LD	Limite de détection
LIMS	Laboratory Information Management System
LQ	Limite de quantification
MES	Matières en suspension
MOAH	Mineral Oil Aromatic Hydrocarbons
MOSH	Mineral Oil Saturated Hydrocarbons
MS	Spectromètre de masse
MS/MS	spectrométrie de masse tandem
MTBE	méthyl tert-butyl éther
NAPL	Non Aqueous Phase Liquid ou phase organique
NF	Norme Française
NPD	Détecteur Thermo-ionique
NPOC	Non Purgeable Organic Carbon
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
OTAN/CCMS	North Atlantic Treaty Organisation / Committee on the Challenges of Modern Society
PBDE	polybromodiphényléthers
PCB	polychlorobiphényles
PCDD	polychlorodibenzo-p-dioxines
PCDF	polychlorodibenzofuranes
PCN	polychloronaphtalènes
PCR	Personne Compétente en Radioprotection
PFAS	substances perfluoroalkylées
PFOA	acide perfluorooctanoïque ou perfluorooctanoate
PFOS	acide perfluorooctanesulfonique ou perfluorooctane sulfonate
PID	Détecteur à photoionisation
POSH	Polyolefin Oligomeric Hydrocarbons
ppm	partie par million (mg/kg)
ppt	partie par trillion (ng/kg)
PTFE	polytétrafluoroéthylène



	Raad voor Accreditatie, organisme d'accréditation des Pays-Bas
SAA	spectrométrie d'absorption atomique
SPME	Micro extraction en phase solide
SSP	Sites et Sols Pollués
TAME	Tert-amyl méthyl éther
Téb	Température d'ébullition
TEF	facteur d'équivalent toxique
TEQ	équivalent toxique
TPH	Total Petroleum Hydrocarbons
TPH WG	Total Petroleum Hydrocarbons Working Group
u	incertitude
U	incertitude élargie
USEPA	United States Environmental Protection Agency
UV	ultra-violet
VTR	valeurs toxicologiques de référence
XP	norme expérimentale



Objectif et champ d'application

Lors de la réalisation des prestations Sites et Sols Pollués, les bureaux d'études et les entreprises de travaux sont souvent confrontés à des questionnements concernant le processus analytique ainsi que l'influence de celui-ci sur les résultats fournis par les laboratoires. Dans ce contexte, l'UPDS et le BRGM en association avec l'INERIS et les laboratoires Agrolab, Carso, Eurofins, Micropolluants Technologie, SGS et Wessling, œuvrant dans le cadre des prestations SSP, ont élaboré le présent document qui a pour objectif de répondre aux diverses interrogations posées par les bureaux d'études.

Ce document :

- décrit le parcours de l'échantillon au laboratoire depuis la réception jusqu'à la fourniture des résultats ;
- précise comment le laboratoire assure une qualité optimale des résultats au moyen des points de contrôle, incertitudes de mesure, réalisation de blancs, comparaison inter-laboratoires ;
- donne des informations dans les fiches composés sur les substances détectables/non détectables, les interférences possibles mentionnées dans les normes d'analyses, et les principales difficultés inhérentes à l'interprétation des résultats par les laboratoires ;
- répond aux questions que se posent souvent les professionnels des sites et sols pollués ;
- vise à encourager un échange entre les laboratoires d'analyses et les demandeurs d'analyse ou clients (bureaux d'études, entreprises de travaux, donneurs d'ordre, industriels, collectivités ...).

Ce document ne traite pas des prélèvements ni des mesures de terrain, dans la mesure où ces thématiques font déjà l'objet de réflexions menées par ailleurs dans le cadre de normes et/ou de guides méthodologiques.

Ce document est organisé en 6 chapitres, le premier décrit l'activité du laboratoire en général, les suivants sont dédiés aux matrices (sol, eau, gaz, NAPL, végétaux), avec des renvois à des **focus** pour disposer d'informations plus détaillées, et à des **fiches composés** qui détaillent les méthodes d'analyse par matrice. Le synopsis de l'illustration 1 permet également de guider le lecteur vers les chapitres d'intérêt. Un **glossaire** permet de définir les sigles employés. Dans les différents chapitres, dans les focus et dans les **fiches composés**, des réponses sont apportées aux questions que se posent souvent les professionnels des sites et sols pollués. Une liste de ces questions par thématique est fournie.

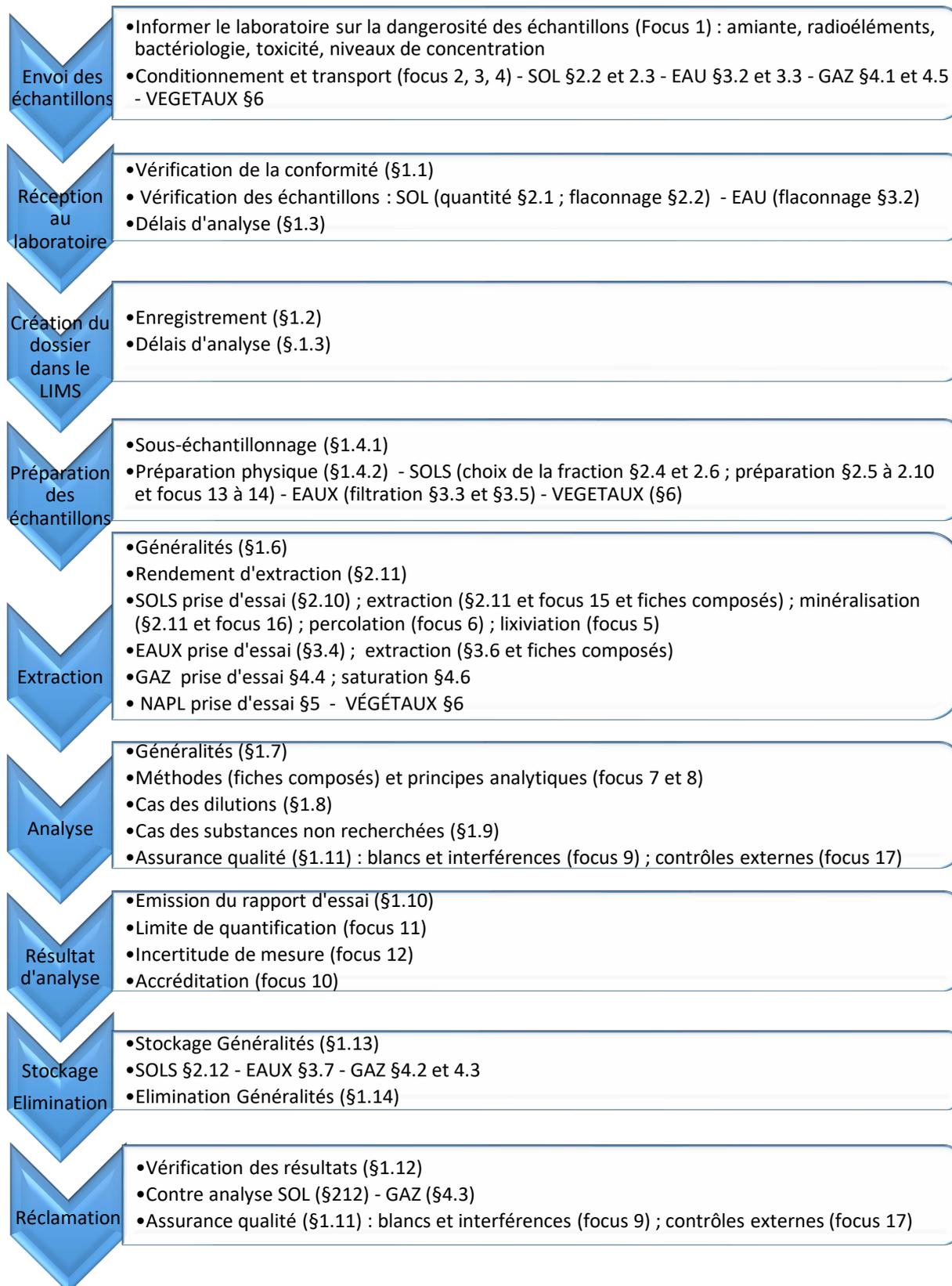


Illustration 1 : Schéma du cheminement des échantillons dans un laboratoire d'analyse.



1. De la réception de l'échantillon à l'émission du rapport d'essai

Ce chapitre décrit de façon générale le cheminement des échantillons au sein du laboratoire d'analyse.

Les éléments techniques et le détail des étapes que subissent les échantillons sont décrits dans les chapitres qui suivent, dédiés aux différentes matrices : sols, eaux, gaz, NAPL, végétaux.

Avant l'envoi des échantillons au laboratoire, le demandeur doit s'assurer et garantir que l'échantillon ne présente pas de danger pour le transport et pour le laboratoire (**Focus 1 - Sécurité pour la manipulation des échantillons en laboratoire**).

Tous les échantillons (eaux, sols, air) doivent être conditionnés de façon appropriée afin d'éviter toute altération. les **Focus 2 - Altération des échantillons**, **Focus 3 - Le flaconnage** et **Focus 4 - Garantir le maintien de la température pendant le transport**, ainsi que les chapitres dédiés à chaque matrice (§2, 3, 4, 5 et 6,) apportent des informations complémentaires à ce sujet.

1.1. La réception des échantillons

A réception au laboratoire, les glacières sont ouvertes et le laboratoire vérifie l'intégrité physique des échantillons (casse éventuelle), le nombre d'échantillons reçus ainsi que la présence dans la glacière d'un bon de commande ou d'un document identifiant clairement le demandeur et les paramètres à analyser. Un contrôle de la température des flacons est aussi effectué dans l'enceinte ou pour chaque flacon.

Une fois les échantillons sortis de la glacière, le laboratoire passe en revue les différents critères pour accepter les échantillons. En cas de non-conformité entre la demande et les échantillons reçus, le laboratoire doit contacter le demandeur au plus tôt (délai à la main du laboratoire selon sa procédure qualité) pour tenter de lever les non-conformités et convenir des suites à donner pour les analyses.

Il est important que le contact donné par le demandeur soit en mesure de répondre aux questions du laboratoire à ce sujet. Les non-conformités non levées sont enregistrées et seront reportées dans le rapport des résultats. Le lecteur est incité à considérer l'ensemble de ces points afin d'éviter des non-conformités.

Les principales non-conformités rencontrées sont les suivantes :

- Conditions d'emballage incorrectes (par ex, absence de double ensachage amiante...);
- Absence de bon de commande ou équivalent ;
- Identification incorrecte de l'échantillon (absence de dénomination sur un échantillon) ;
- Inadéquation entre le nombre d'échantillons et le bon de commande (échantillon supplémentaire ou échantillon absent) ;
- Délai demandé non réalisable (exemple DBO₅ en 24 h) ;
- Délai trop long entre le prélèvement et la réception (ce délai varie selon les paramètres et les matrices) ;
- Température non conforme ;
- Flaconnage non conforme ;
- Matrice mal ou non identifiée (les méthodes d'analyses peuvent être différentes selon les matrices) ;
- Quantité d'échantillon insuffisante ;
- Identification incorrecte des analyses (plusieurs méthodes d'analyses différentes peuvent être appliquées sur un même échantillon pour le même paramètre) ;
- Analyses incompatibles avec l'échantillon (exemple DBO₅ sur sol brut) ;
- Echantillon d'eau présentant une phase flottante ou coulante.



L'échange entre le demandeur et le laboratoire à la suite d'une non-conformité aboutira à l'une des décisions suivantes :

- non réalisation de l'analyse,
- analyse réalisée en mode dégradé (réserve sur le résultat, perte d'accréditation),
- analyse réalisée et conforme (levée de la non-conformité).

1.2. L'enregistrement des échantillons

Afin de garantir la traçabilité et l'identification de l'échantillon depuis la réception jusqu'à l'émission du résultat, les laboratoires utilisent des codes-barres via leur progiciel de gestion intégré (LIMS, Laboratory Information Management System) pour suivre le cheminement de l'échantillon tout au long du processus analytique.

Une fois les critères de réception validés, l'échantillon est enregistré dans le LIMS, avec les paramètres à analyser et les méthodes correspondantes. Les délais d'analyse contractuels d'un laboratoire ne sont valables que si ces critères sont validés.

Les échantillons sont ensuite conservés en chambre froide (à 3 +/- 2°C) si besoin et mis à disposition des services analytiques.

1.3. Les délais contractuels

Les laboratoires définissent plusieurs délais.

Le délai de réception : il correspond au délai entre la date de prélèvement de l'échantillon et la date de réception au laboratoire. La maîtrise de ce délai est du ressort du transporteur. Il doit être le plus court possible pour garder l'intégrité de l'échantillon et laisser le temps au laboratoire de procéder aux étapes d'analyse. Un envoi le jour même du prélèvement pour une réception le lendemain par le laboratoire est l'idéal. Des envois le vendredi ne sont pas recommandés sauf si les laboratoires assurent une réception le weekend. Cette date de réception est indiquée dans le rapport des résultats.

Le délai de mise en analyse : ce terme a été créé par le domaine de l'analyse de l'eau pour indiquer la date à laquelle le composé à analyser a été stabilisé dans l'échantillon, c'est-à-dire la première manipulation de l'échantillon visant à le préserver de toute évolution, avant l'analyse proprement dite, comme par exemple la mise en congélation (pour les sédiments, ou pour les paramètres DCO, DBO₅ dans l'eau), l'ajout de conservateur ou stabilisant, l'ajout de solvant dans un échantillon d'eau (sans procéder immédiatement à son extraction liquide/liquide). Cette date de mise en analyse peut également correspondre à la date d'extraction, ou à la date d'analyse si cela est réalisé directement.

Ce délai de mise en analyse, qui démarre à la date de prélèvement, est fonction à la fois du composé à analyser, de la matrice, des normes d'analyses si ce délai y est précisé et des essais de stabilité du composé que peut avoir réalisés le laboratoire.

Cette date de mise en analyse est indiquée dans le rapport des résultats, sous le terme « date d'analyse ». En général, il n'y a qu'une seule date d'analyse indiquée, le laboratoire ne donne pas le détail de la date de préparation de l'échantillon (broyage, minéralisation, extraction...) et de la date d'analyse de l'extrait.

Le délai d'analyse : il correspond au délai qui démarre de la date de réception de l'échantillon au laboratoire jusqu'à l'émission du résultat. C'est le délai contractuel indiqué au demandeur. Ce délai comprend tout d'abord une partie incompressible due aux différentes étapes nécessaires telles que, selon les matrices et les composés, le séchage, le broyage, l'extraction, l'étalonnage de l'équipement et les contrôles internes ...

Ce délai est donc fonction notamment de la matrice de l'échantillon, des paramètres à analyser, des méthodes de préparation à appliquer, des méthodes d'analyse, des normes appliquées et aussi de l'organisation du laboratoire.

Ce délai minimum nécessaire peut être perturbé en raison de la complexité d'un échantillon (pollution importante, phases organiques et aqueuses en présence, par exemple), de dysfonctionnements au laboratoire (panne, contamination...). Le laboratoire peut donc se fixer des délais plus longs afin de disposer du temps de



réaction nécessaire en cas de difficultés éventuelles, et pouvoir ainsi respecter les délais contractualisés avec le client.



Question 1 : Pourquoi y-a-t-il des délais d'analyse différents entre les laboratoires pour les mêmes analyses ?

Les délais de réponse dépendent de nombreux facteurs propres au fonctionnement interne de chaque laboratoire (notamment du nombre de personnes...) et ils sont très souvent inhérents à la méthode de préparation. Prenons l'exemple du pack ISDI (conditions d'acceptabilité des déblais et terres excavées en installations de stockage de déchets inertes, ISDI) : si les échantillons sont séchés (température inférieure à 40°C), broyés et tamisés avant lixiviation de 24h, le délai de la seule étape de préparation sera de 48h incompressibles. Si le laboratoire utilise une méthode interne (**Focus 10 - L'accréditation**), la durée de préparation peut être réduite mais la norme de lixiviation NF EN 12457-2 (citée dans l'annexe II de l'arrêté ministériel ISDI du 12/12/2014 [1]) est, de ce fait, non respectée (dans ce cas, le rapport d'analyse ne doit pas faire référence à la norme).

1.4. La préparation de l'échantillon

1.4.1. Le sous-échantillonnage

Ce paragraphe concerne les eaux et les matrices solides et ne concerne pas les gaz.

Une partie de l'échantillon du flacon initial peut être prélevée selon les quantités nécessaires à l'analyse et les pratiques des laboratoires. Par exemple pour les eaux, le volume traité est en général plus faible que le volume demandé, ce qui permet de faire un double en cas de problème. Pour les sols, le laboratoire ne prépare ou n'analyse qu'une partie de la masse reçue (voir logigrammes détaillés du § 2.5), afin de garder une souche brute, ou d'optimiser le temps de préparation. Les normes d'analyses et les normes de préparation des solides précisent ces conditions afin de réaliser un sous-échantillonnage représentatif.

L'échantillon initial peut se retrouver ainsi divisé en plusieurs sous-échantillons (§2.5), par exemple un sous-échantillon pour l'analyse des composés volatils, un autre pour l'analyse des HAP, un autre pour le COT, etc... L'échantillon initial restant est stocké en chambre froide. Les sous-échantillons sont ensuite acheminés vers les différents services techniques du laboratoire pour effectuer les différentes analyses.

Pour le contexte SSP, en raison de la variété des échantillons solides, les discussions du GT Laboratoires ont conduit aux conclusions suivantes [2]. *[Il appartient au demandeur qui réalise l'échantillonnage de décider d'écarter au maximum sur site les fractions grossières (blocs, galets, débris...) si elles sont non représentatives de l'échantillon et sans objet pour l'étude, afin de limiter les choix ultérieurs à faire par le laboratoire. Le demandeur est responsable de la définition de la fraction granulométrique à analyser, totalité de l'échantillon ou fraction inférieure à 2 mm ; il doit explicitement préciser cette information au laboratoire lors de l'envoi des échantillons. Le choix est fonction des contextes d'études.]* Par conséquent, dans le cas de l'analyse sur la fraction totale, le laboratoire doit prélever un échantillon représentatif s'il ne réalise pas de broyage et n'utilise pas la totalité du pot pour l'analyse.

1.4.2. La préparation physique

La préparation physique concerne les sols ; elle est à réaliser en fonction des paramètres à analyser et elle est décrite dans les normes correspondantes et dans des normes générales relatives à la préparation physique. Elle peut être réalisée sur l'ensemble de l'échantillon reçu, ou sur un sous-échantillon. La pratique la plus courante des laboratoires est de préparer seulement un sous-échantillon, pour gagner du temps.

Les sols peuvent passer par des étapes de séchage, quartage, homogénéisation, broyage (§2.5) et les échantillons d'eau par une étape de filtration (§3.5). Ainsi, les sous-échantillons préparés sont physiquement différents de l'échantillon initial (granulométrie, teneur en eau, élimination des MES...). Ces échantillons préparés sont transmis aux services d'extraction/minéralisation selon les protocoles analytiques à appliquer.



Selon la quantité de matière préparée, une partie des sous-échantillons préparés peut être conservée par le laboratoire. Cela peut permettre une seconde analyse ultérieure (§1.13) en cas de réclamation par le client par exemple, si la durée de stabilité des paramètres le permet.

1.5. L'analyse des composés

Pour mettre en œuvre une méthode d'analyse, le laboratoire dispose de différentes normes internationales (ISO), européennes (EN) ou nationales (NF). Certaines décrivent des étapes spécifiques telles que le prélèvement, la préparation physique, la conservation... d'autres détaillent des protocoles analytiques pour des composés précis dans une ou plusieurs matrices. Le laboratoire peut décider de mettre en œuvre ces normes si elles correspondent à la demande ou au besoin de ses clients. Dans son catalogue d'analyse, il pourra alors faire référence à ces normes.

Le laboratoire peut être amené à développer ses propres méthodes, en fonction de ses équipements, des paramètres à rechercher, des matrices... si cela n'est pas déjà disponible dans une norme. Il peut alors s'appuyer sur les normes existantes (sans pouvoir/vouloir les reproduire à l'identique) en les adaptant, sur des revues scientifiques spécialisées, des notices du fabricant d'équipement... On parle alors de méthodes internes. Tout écart à une norme, et notamment une utilisation hors de son champ d'application, fait que la méthode doit être considérée comme « interne », et la référence à la norme ne peut plus être utilisée. Le recours à des méthodes internes peut être fait en accord avec le client et/ou avec la réglementation lorsque cela est applicable. Le laboratoire peut être accrédité pour une norme ou une méthode interne.

Toutes les normes ou méthodes internes mises en œuvre par le laboratoire doivent être validées au préalable par le laboratoire pour en déterminer les performances initiales. Cependant, le niveau de validation demandé par le Cofrac (ou organisme équivalent, **Focus 10 - L'accréditation**) est différent selon qu'il s'agit d'une norme ou d'une méthode interne :

Pour une norme : avant l'utilisation d'une norme dans son domaine d'application, le laboratoire doit vérifier sa capacité à mettre en œuvre la méthode et à obtenir les performances citées (en termes de limite de quantification par exemple).

Pour une méthode interne : avant l'utilisation d'une méthode interne, le laboratoire doit déterminer les caractéristiques de la méthode en termes de matrice, robustesse, limite de quantification (LQ)... par rapport aux objectifs fixés (type d'échantillon à analyser, LQ nécessaire ...), puis il démontrera les performances attendues (LQ notamment, mais aussi rendement, absence d'interférences...). La validation est plus complète puisque le laboratoire part de zéro ; il doit montrer que sa méthode est applicable pour le type d'échantillons choisis avec une performance suffisante, alors que tout cela a normalement déjà été étudié dans le cas d'une norme et n'est plus à démontrer par chaque laboratoire.

Lorsque le client ne spécifie pas la méthode à utiliser, le laboratoire doit sélectionner lui-même une méthode appropriée et informer le client de la méthode choisie. En contexte SSP, la norme NF X31-620-1 mentionne les normes d'analyse à mettre en œuvre.

1.6. La récupération des composés d'intérêt (extraction, minéralisation)

Afin de quantifier les polluants, il est nécessaire en général de les extraire de la matrice (liquide ou solide) par un solvant organique pour l'analyse des polluants organiques, ou par attaque l'acide (minéralisation ou digestion) pour les polluants métalliques.

Après l'extraction, on récupère deux phases, « l'extrait » qui correspond du solvant ou à l'acide enrichi en composés d'intérêt, et le « raffinat » qui est le mélange restant appauvri en composés. L'extrait est récupéré pour l'analyse et transmis au service quantification, le raffinat est éliminé par des sociétés spécialisées.

Des méthodes de purification de l'extrait peuvent ensuite être appliquées, selon les paramètres et les méthodes d'analyses mises en œuvre.



Les essais de lixiviation et percolation sont traités respectivement dans le **Focus 5 - La lixiviation** et le **Focus 6 - La percolation**.

Les **fiches composés** présentent les grandes lignes des méthodes d'analyses et donc des protocoles de récupération des composés.

1.7. La quantification des composés

Les extraits obtenus sont ensuite analysés conformément aux modes opératoires du laboratoire pour identifier et quantifier les composés demandés.

Les **fiches composés** présentent succinctement les protocoles des méthodes d'analyses. Les grands principes d'analyse sont décrits dans le **Focus 7 - Les principes analytiques pour les composés organiques** et le **Focus 8 - Les principes analytiques pour les composés inorganiques**.

Les questions relatives aux blancs de laboratoire et aux interférences sont traitées dans le **Focus 9 - Les blancs de laboratoire – Les interférences**.

Une fois l'analyse terminée, les extraits, en fonction des quantités restantes, peuvent être conservés par le laboratoire. Cela peut permettre une ré-analyse ultérieure (en cas de réclamation par exemple) si la durée de stabilité des paramètres le permet.



1.8. Les opérations de dilution

*Question 2 : **Pour quelles raisons des dilutions sont-elles effectuées ?***

Il est parfois nécessaire de réaliser des dilutions de l'échantillon ou de son extrait avant de l'analyser ou bien de le ré-analyser. C'est le cas, par exemple :

- lorsqu'un composé est présent en concentration élevée dans la séquence analytique : il est nécessaire de diluer l'échantillon pour éviter une saturation du détecteur, ou pour être dans le domaine d'étalonnage de la méthode ou pour obtenir une séparation correcte des pics du chromatogramme. Si l'information d'une teneur forte est connue du laboratoire en amont, la dilution peut être faite avant l'analyse. Dans le cas contraire, le laboratoire ne pouvant pas exploiter le résultat de l'analyse, va devoir réaliser une dilution de l'extrait et recommencer son analyse. Cela justifie de l'intérêt de la transmission de l'information sur le niveau de concentration par le demandeur au laboratoire dans la mesure du possible, en cas par exemple de surveillance ou d'études complémentaires.
- lorsqu'un composé interférant est présent : dans ce cas, la dilution est nécessaire pour diminuer l'effet de l'interférant.



Lorsqu'une dilution est réalisée, il peut être nécessaire de réévaluer la limite de quantification de certains composés en prenant en compte le facteur de dilution appliqué.

*Question 3 : **Quelle est la traçabilité des dilutions ?***

La ou les dilutions réalisées sont consignées par le laboratoire dans les documents relatifs à l'analyse de l'échantillon. Il n'y a pas d'obligation via les normes d'analyses ou l'accréditation, à indiquer dans le rapport d'essai qu'une dilution a été pratiquée ; les normes d'analyses demandent cependant dans le chapitre dédié aux informations que doit mentionner le rapport d'essais, de préciser « tous les détails non spécifiés dans la présente norme européenne ou facultatifs, ainsi que tout facteur susceptible d'avoir influé sur les résultats ». Si cette information lui semble pertinente, il est conseillé au demandeur de préciser, lorsqu'il fait sa demande d'analyse ou transmet son cahier des charges, qu'il souhaite disposer de cette information dans son bordereau de résultats.



Question 4 : Comment s'assurer qu'il n'y a pas d'erreur de calcul liée à la réalisation d'une dilution, sur le résultat final ?

Les résultats et calculs sont vérifiés par le laboratoire lors de la validation des résultats et donc avant émission du rapport. En cas de doute sur un résultat dans un rapport donné, il est possible de contacter le laboratoire afin qu'il fasse une vérification complémentaire.



1.9. Substances présentes mais non recherchées

Question 5 : Comment se rendre compte de la présence d'une substance non recherchée dans un échantillon ? Le laboratoire peut-il s'en rendre compte et avertir ? Si oui, dans quels cas ?

Le laboratoire peut identifier des composés non demandés initialement, lorsque ces composés sont dans le même « run » d'analyse, et que le client n'a pas demandé l'analyse de toute la famille. Par exemple, l'identification de la présence d'un HAP (parmi les 16 quantifiés en routine) alors que le client n'en a demandé que quelques-uns est possible ; ou encore, l'identification de quelques COHV alors que le client n'a demandé que les BTEX car l'analyse est commune aux BTEX+COHV.

Selon les laboratoires, leurs pratiques et ce qui a été contractualisé avec le demandeur, cette information peut être ajoutée au rapport d'essai. Un coût supplémentaire peut être appliqué par le laboratoire si le demandeur souhaite la quantification de ce nouveau composé.

En règle générale, les laboratoires ne recherchent pas les composés non demandés contractuellement.

1.10. Emission du rapport d'essai ou bordereau d'analyses

Les résultats des analyses sont transmis au client, sous la forme convenue entre les 2 parties.

Un laboratoire accrédité (**Focus 10 - L'accréditation**) fournit un rapport d'essai, qui doit comporter un certain nombre d'informations : le paramètre analysé associé à la méthode d'analyse en conformité avec ce qui est indiqué dans la portée d'accréditation, le résultat et son unité, la limite de quantification (**Focus 11 - Limite de quantification (LQ) / limite de détection (LD)**) le cas échéant, et l'incertitude si elle a été demandée par le client ou si c'est réglementaire (**Focus 12 - Incertitude de mesure sur les résultats**), la date du prélèvement, la date de réception et la date d'analyse. Tout facteur susceptible d'avoir influé sur les résultats doit également être mentionné par le laboratoire (non-conformité du flaconnage, délai, dilution...).

Le Cofrac impose que le délai autorisé entre le prélèvement et l'analyse soit respecté. Si la date entre l'analyse et le prélèvement dépasse le délai de conservation des paramètres, le résultat d'analyse ne pourra pas être rendu sous accréditation.

Lorsqu'un rapport porte la marque d'accréditation Cofrac (ou une référence textuelle générale à l'accréditation), tout résultat ou allégation qui y est porté et n'entrant pas dans le cadre précédent doit être explicitement identifié comme non couvert par l'accréditation.

Il est vivement conseillé de regarder les résultats d'analyses rapidement et notamment les commentaires afin de demander, si nécessaire, la réalisation d'une contre-analyse.

1.11. L'assurance qualité dans le laboratoire

L'assurance de la qualité des résultats fournis par le laboratoire repose sur la réalisation de contrôles internes et externes qui permettent de vérifier le maintien des performances du laboratoire. Les contrôles peuvent être imposés par les normes d'analyse, l'accréditation Cofrac, la réglementation.

Les contrôles internes ont pour objectif de vérifier notamment l'absence de contamination au sein du laboratoire par la mise en place de blancs (**Focus 9 - Les blancs de laboratoire – Les interférences**), la justesse des étalonnages par l'emploi de solutions croisées, les performances des méthodes par la réalisation d'échantillons de concentrations connues, le maintien de la limite de quantification par l'analyse d'échantillons à cette



concentration. La fréquence de ces contrôles est laissée à l'appréciation du laboratoire, elle dépend de sa pratique et des risques qu'il souhaite prendre.

Les contrôles externes ont pour objectif de s'inter-comparer entre laboratoires, en participant à des essais inter-laboratoires le **Focus 9 - Les blancs de laboratoire – Les interférences**). La fréquence de ces contrôles externes peut être fixée par la réglementation (cas du domaine de l'eau via l'arrêté du 27 octobre 2011 portant modalités d'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques [3]).

1.12. La gestion des réclamations

Le laboratoire doit avoir une politique et une procédure pour traiter les réclamations provenant de ses clients. Il doit conserver des enregistrements de toutes les réclamations ainsi que des examens et des actions correctives qu'il a prises. Ce processus d'amélioration continue devrait être une partie importante de son système qualité global.

Comme chaque laboratoire met en place ses propres procédures de gestion des réclamations, il doit informer son client en amont, lors de toute signature de contrat, de la procédure à suivre. Il doit notamment préciser quelles sont les informations importantes à renseigner en cas de réclamation, à qui l'adresser, par quel moyen la transmettre (téléphone, par courrier électronique...) et les recours possibles. Il est préférable que les réclamations client soient écrites et les plus précises possibles, afin d'éviter toute confusion et malentendu dans la retranscription de la plainte du client.

Les laboratoires ayant des systèmes qualité très structurés, chaque plainte est étudiée avec précision. Cela commence par une enquête visant à déterminer les causes de l'anomalie. L'analyse des causes est une étape importante et difficile, cela peut nécessiter du temps afin de vérifier tous les points de contrôle de l'organisation ou des analyses incriminés.

Dans le cas de résultats inattendus, selon le couple matrice/polluant et la quantité d'échantillon en stock, le laboratoire pourra être en mesure de proposer une ré-analyse.

Dans d'autres cas, notamment lorsque le temps de conservation du couple paramètre/matrice est dépassé ou qu'il n'y a plus assez de matière, ou que l'échantillon (ou l'extrait) a été détruit, il ne pourra procéder qu'à un réexamen des différents contrôles qualité de son organisation.

Ces contrôles qualité, selon la nature de la réclamation, permettent de vérifier :

- l'échantillon lui-même par un examen organoleptique et visuel ;
- la correspondance des informations de cet échantillon (nom, code barre, place dans la séquence d'analyse...);
- la pertinence du résultat et les étapes de l'analyse sur cet échantillon, la courbe de calibration, les facteurs de dilution ;
- la possibilité d'une pollution croisée : qualité des blancs, des échantillons de contrôle de concentration connue, vérification des concentrations sur la série d'échantillons ;
- le bon fonctionnement des appareils ;
- le bon suivi des procédures dans son ensemble, interrogation du personnel.

Certains dysfonctionnements, ainsi mis en évidence, pourront faire l'objet d'une modification des procédures du laboratoire dans le cadre de son amélioration continue.

1.13. Le stockage des échantillons

Une fois les analyses réalisées et les résultats transmis, le laboratoire conserve le restant de l'échantillon du flacon initial pendant une durée définie avec le demandeur. Des analyses complémentaires peuvent être réalisées sur les échantillons stockés en chambre froide sous réserve que les délais et les conditions de conservation soient compatibles avec la réalisation des analyses.



En cas de contre-analyse, le laboratoire peut refaire une analyse à partir de l'extrait, du sous-échantillon préparé ou du flacon initial s'il dispose des quantités de matière suffisantes. Il n'y a pas de règle générale. Si cette nouvelle analyse est réalisée au-delà du délai de stabilité du paramètre, le résultat ne pourra pas être émis sous accréditation.



Question 6 : Les échantillons sont-ils systématiquement conservés, sans demande spécifique de la part du client ? Si oui, pendant combien de temps ?



Les échantillons reçus sont généralement conservés par le laboratoire après analyse. La durée moyenne constatée est de 1 mois mais elle peut être supérieure s'il y a un accord entre le client et le laboratoire. Attention, faire une analyse plus d'un mois après l'échantillonnage est source de très fortes incertitudes.

1.14. L'élimination des échantillons

A la fin du délai de conservation convenu avec le client, les échantillons sont éliminés par des sociétés spécialisées. Les sous-échantillons et les extraits sont éliminés au bout d'un temps fixé dans les procédures propres au laboratoire.

2. La matrice sol

2.1. Les quantités à prélever

La quantité prélevée et envoyée au laboratoire doit être suffisante pour les analyses à réaliser. Les normes d'analyses définissent la quantité d'échantillon nécessaire pour réaliser la préparation de l'échantillon puis l'analyse.



La masse de sol à réceptionner par le laboratoire se situe généralement entre 200 g et 2 kg.

Question 7 : Pourquoi y a-t-il une différence entre les quantités d'échantillon demandées selon les laboratoires pour l'analyse d'un même paramètre et pour la même méthode ?

Cela est fonction de la technique de préparation employée et de la sensibilité de l'appareil analytique.



Question 8 : Quelle quantité de matériaux prélever en fonction des paramètres recherchés ? Comment savoir si la quantité de matériaux prélevés (sols et déchets notamment) est suffisante pour faire toutes les analyses demandées ? Faut-il ajouter les quantités unitaires préconisées si plusieurs paramètres sont recherchés ?

A partir de la masse de sol ou du volume d'eau nécessaire dans l'équipement d'extraction ou d'analyse, le laboratoire détermine la masse d'échantillon de sol ou le volume d'eau à réceptionner. Pour les sols, cette masse tient compte des prétraitements à effectuer (séchage, broyage). Ces quantités sont basées sur les normes et sur la pratique du laboratoire. Par conséquent les quantités demandées pour un même paramètre peuvent varier d'un laboratoire à l'autre. En fonction des paramètres recherchés, il n'est pas toujours nécessaire d'ajouter les quantités unitaires demandées.

Il est vivement recommandé de contacter le laboratoire en amont de la campagne d'échantillonnage pour définir avec lui les quantités d'échantillons à fournir et les flaconnages à utiliser en fonction des paramètres recherchés et des matrices. Le laboratoire fournit généralement le flaconnage, les consignes de remplissage des flacons et les dispositifs pour maintenir les échantillons au frais (**Focus 4 - Garantir le maintien de la température pendant le transport**).



2.2. Le flaconnage pour les échantillons de sols

Pour les composés organiques, des conteneurs en matériaux inertes qui évitent les pertes par adsorption ou volatilisation, propres et secs, doivent être utilisés. Les sacs en plastique ne doivent pas être utilisés.

Si aucun composé organique volatil n'est présent, un flacon en verre ambré à col large peut être utilisé.

Si des composés organiques volatils doivent être recherchés, l'échantillonnage et la manipulation doivent être réalisés conformément à la norme NF EN ISO 22155 ou la norme NF ISO 18400-301 en préparation (**Fiche composé 3 - BTEX** et **Fiche composé 7 - COHV**).

Pour les composés inorganiques, l'emploi de sac plastique est possible ; c'est le seul cas où le sac plastique peut être utilisé. Le sac doit être d'une qualité suffisante pour éviter qu'il ne se déchire en présence de pierres ou ne se détériore en présence de polluants organiques contenus dans le sol pouvant altérer la nature du sac.

Il est généralement recommandé de remplir les flacons à ras bord bien qu'il y ait des cas où cela peut poser problème, par exemple lorsque l'échantillon doit être congelé (la congélation peut en effet provoquer une dilatation de l'échantillon). Veiller à ce que le flacon soit bien fermé (propreté du pas de vis).

Selon la teneur en eau de l'échantillon, une certaine quantité d'air peut encore être présente dans le conteneur d'échantillon, dans les pores du sol, même lorsque le conteneur est rempli à ras bord.

Pour le cas particulier des boues et sédiments, en raison d'un risque de dilatation due au dégazage, il est recommandé de ne pas remplir le contenant à ras bord.

2.3. La préservation des échantillons de sols

Pour les sols, les recommandations pour la préservation des échantillons sont issues de la norme NF ISO 18400-105.

Certains polluants ne sont pas faciles à stabiliser pour être compatibles avec l'analyse ultérieure.

Les composés organiques volatils entrent dans cette catégorie et certains d'entre eux peuvent commencer à se volatiliser dès que le sol est exposé à l'air au cours de l'échantillonnage. Une procédure combinée d'échantillonnage et d'emballage permet de minimiser ces pertes, par utilisation d'un flacon pré-rempli de méthanol. Dans ce cas, l'échantillon est immergé dans le méthanol lors de l'échantillonnage. L'utilisation d'un tube de carottage (en anglais : coring tube) permet de minimiser les manipulations de sol et donc les pertes. Il s'agit d'un cylindre en acier inoxydable qui est rempli in situ, retiré et bouché avec un matériau non perméable. Ces procédures sont décrites en détail dans les normes NF EN ISO 22155 et PR NF ISO 18400-301 en préparation. L'envoi d'un flacon de sol brut est toujours en pratique, mais ce conditionnement n'est pas recommandé pour l'échantillonnage de sol en vue de l'analyse de composés organiques volatils. Le groupe de travail des laboratoires œuvrant en contexte SSP a classé le naphthalène dans la filière des composés volatils pour son analyse [2]. Ce choix a été repris dans la norme NF X31-620-1.

Pour les autres composés, les dispositions ci-dessous permettent de préserver l'échantillon jusqu'au laboratoire.

2.3.1. Par remplissage du flacon

Pour les composés non volatils dans les sols, le stockage à l'abri de l'air permet de réduire autant que possible les dégradations biologiques. Le matériau du conteneur doit donc être étanche à l'air et le mécanisme de fermeture du conteneur totalement exempt de particules de sol (propreté du pas de vis notamment). La plupart des matières plastiques ne sont pas considérées comme étanches à l'air. Le meilleur mode de stockage des échantillons de sol à l'abri de l'air est la bouteille/flacon en verre hermétiquement clos par des joints en PTFE. En général, cette solution n'est possible que pour les sols à grains fins. L'espace de tête (zone de vide) dans le conteneur doit être aussi réduit que possible.



Si les propriétés réductrices de l'échantillon de sol doivent être conservées, l'échantillon doit être emballé dans un conteneur étanche aux gaz et immédiatement soumis à un courant d'azote pour limiter l'exposition à l'oxygène.

Le laboratoire fournit les consignes concernant le taux de remplissage du flacon selon les analyses demandées.

2.3.2. Par ajout de réactifs

L'ajout de conservateurs chimiques ou d'agents stabilisants doit être évité car un seul échantillon de sol est souvent utilisé pour un grand nombre d'analyses différentes.

2.3.3. Par réfrigération

La norme NF ISO 18400-105 recommande d'envoyer les échantillons au laboratoire dans un délai de 24h après le prélèvement. En effet, les glacières et les emballages isothermes ne sont généralement pas en mesure de refroidir le matériau de façon effective, ils conservent seulement la température d'un matériau déjà réfrigéré.

Toutefois, il est possible que de telles températures ne permettent pas de réduire suffisamment la dégradation par hydrolyse, oxydation, action enzymatique ou microbienne, autre source de perte de composés organiques.

Il convient de veiller à ce que la réfrigération ne provoque pas une condensation de l'humidité des gaz de sol, en fermant les tubes à adsorption avec les bouchons fournis par le laboratoire pour assurer une étanchéité adéquate durant le transport.

2.4. Choix de la fraction du sol à analyser

Pour les paramètres physico-chimiques et organiques, le demandeur est seul responsable du choix de la fraction granulométrique à analyser et doit indiquer au laboratoire si l'analyse doit se faire sur l'ensemble de l'échantillon ou sur la fraction inférieure à 2 mm (conformément à l'avis du 30 décembre 2020 [4]). Le choix est fonction des contextes d'études connus seulement du demandeur. Le demandeur doit donc informer le laboratoire de la fraction granulométrique à analyser pour les échantillons de sol, totalité de l'échantillon reçu ou fraction < 2 mm.

Dans le cas où l'analyse doit être faite sur la fraction inférieure à 2 mm, le laboratoire tamise le sol brut reçu, et ne garde que la fraction < 2mm pour préparer ensuite l'échantillon (§2.5) et l'analyser. Les éléments étrangers/grossiers écartés doivent être pesés pour que leur masse figure sur le bordereau analytique.

Dans le cas où l'analyse doit être faite sur l'ensemble de l'échantillon, il n'y a pas de tamisage, donc pas d'élimination des grossiers, avant la préparation physique de l'échantillon.

L'avis du 30 décembre 2020 mentionne : *Pour l'analyse des composés non volatils, il appartient au demandeur à l'initiative de l'échantillonnage des sols de décider d'écartier sur site les fractions grossières (blocs, galets, débris...) si elles sont non représentatives de l'échantillon et sans objet pour l'étude, afin de limiter les choix ultérieurs à faire par le laboratoire. Le laboratoire considère l'échantillon réceptionné comme représentatif du site (même s'il est constitué de graviers, galets...) et ne doit pas procéder à l'élimination de matériaux étrangers.* L'information concernant la fraction analysée (totalité de l'échantillon ou fraction < 2 mm) doit figurer dans le bulletin d'analyses.

Pour la lixiviation (**Focus 5 - La lixiviation**), la fraction granulométrique doit être < 4 mm ou < 10 mm, selon les normes NF EN 12457-2 ou -4. Un tamisage systématique est réalisé au laboratoire, et le cas échéant un broyage et un séchage.



Question 9 : Quelle est l'incidence du tamisage de l'échantillon de sol sur les analyses ?

La mesure ne porte pas sur la même fraction granulométrique. La mesure concerne la totalité de l'échantillon reçu ou seulement une partie (cas du tamisage), le résultat de la mesure en mg/kg ne se rapporte donc pas à la même masse. Le bulletin d'analyse du laboratoire doit indiquer si un tamisage a été réalisé et la masse du refus (éléments éliminés par le tamisage).



Les échantillons de sol pour analyse des composés volatils ne sont pas tamisés, car cela entrainerait une perte de composés.

2.5. Préparation physique de l'échantillon de sol avant analyse

La préparation physique (ou prétraitement) des sols n'est mise en œuvre que lors de la recherche de composés non volatils.

Les synoptiques des Illustration 2 et Illustration 3 présentent les étapes réalisées par le laboratoire sur un échantillon de sol, selon les analyses à réaliser et la prise d'essai qu'il utilisera, pour les composés inorganiques et les composés organiques non volatils. Ces étapes sont ensuite détaillées dans les paragraphes qui suivent (§ 2.6 à 2.9) avec renvoi aux focus pour des détails supplémentaires ; **elles ne s'appliquent pas aux composés volatils.**

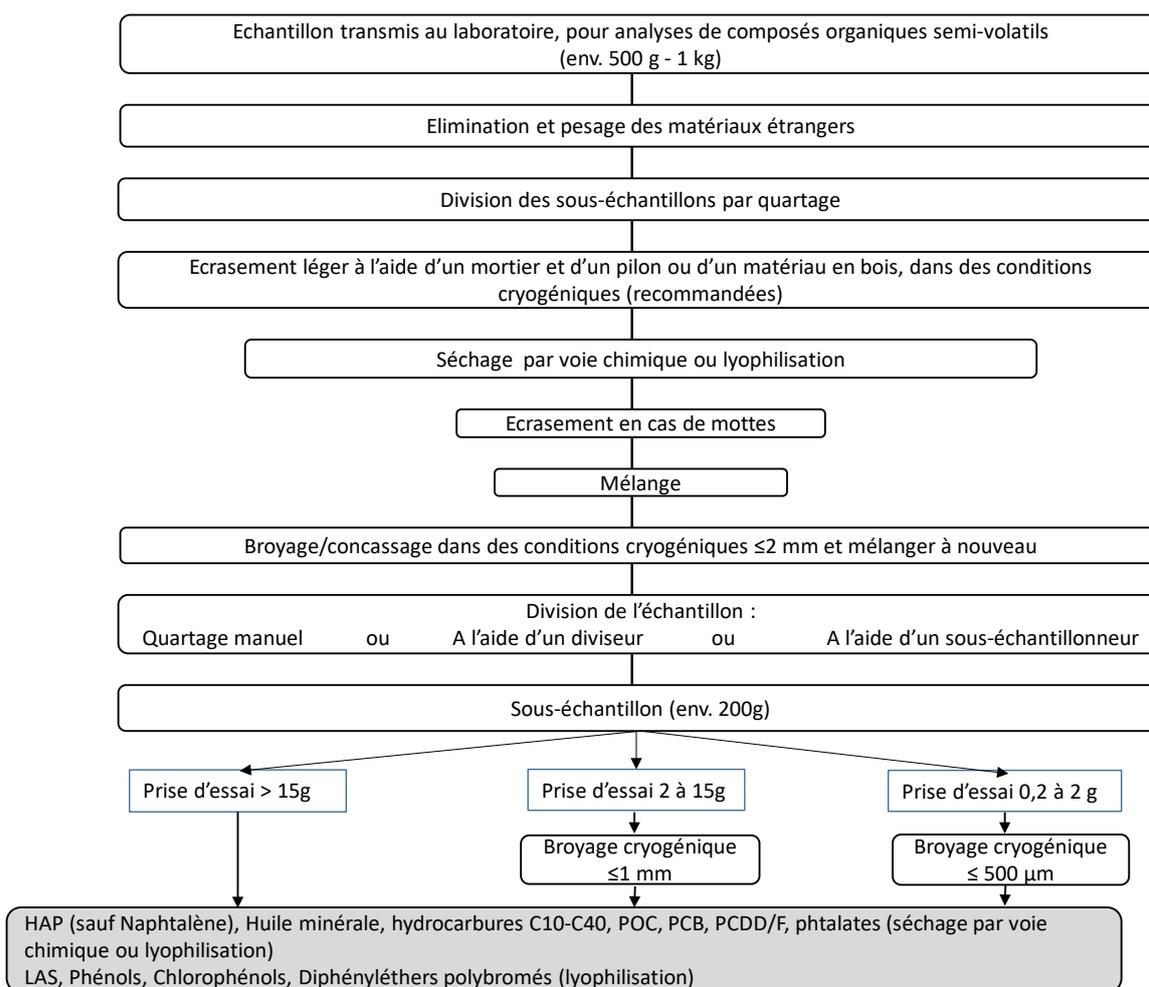


Illustration 2 : Synoptique relatif au prétraitement des sols pour l'analyse des composés organiques (hors volatils) décrit dans la norme NF EN 16179 ; il est préférable d'analyser le naphtalène selon la filière « composés volatils » .

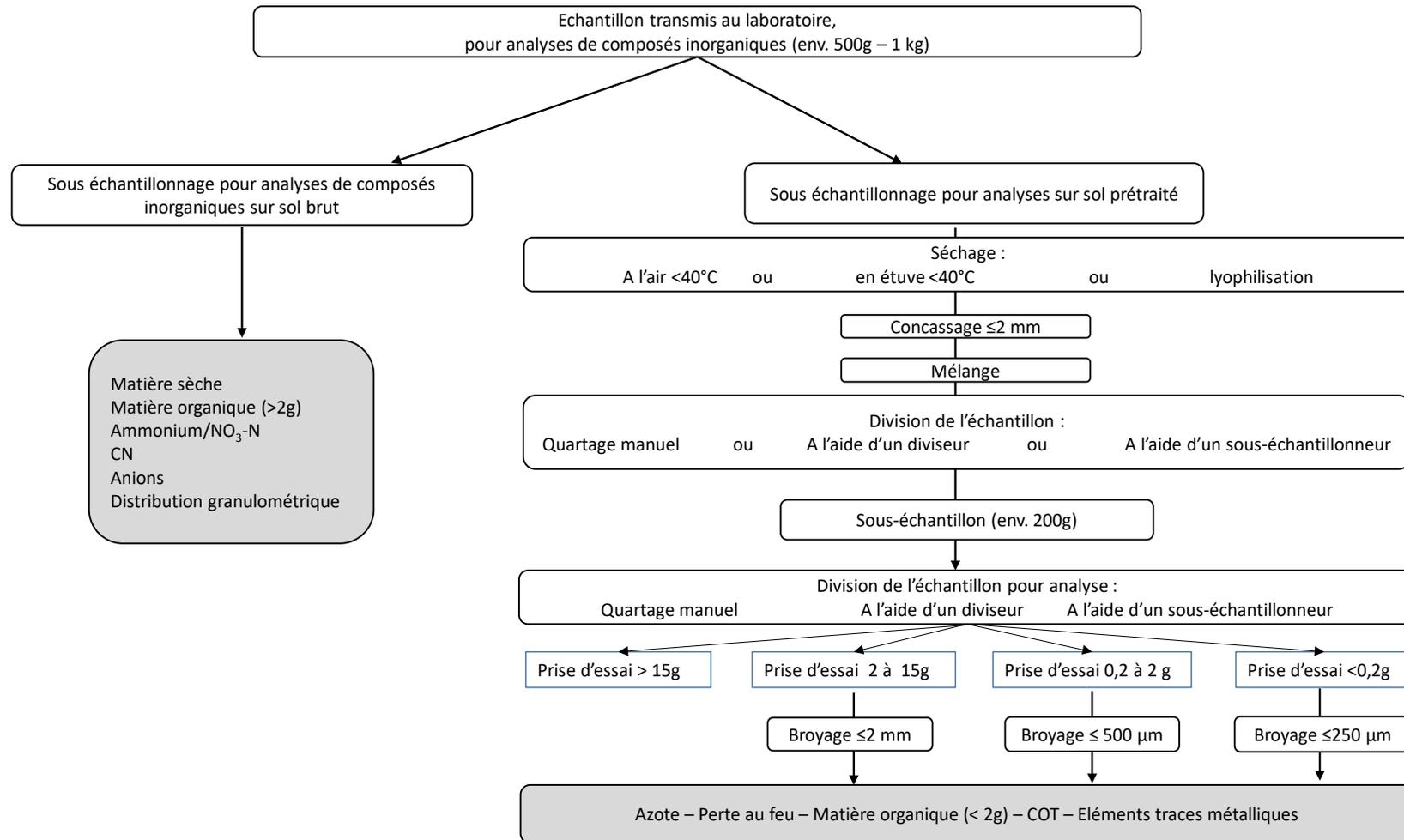


Illustration 3 : Synoptique relatif au prétraitement des sols pour l'analyse des composés inorganiques décrit dans la norme NF EN 16179



Question 10 : Qu'est-ce qui détermine la taille de la prise d'essai à l'issue de la préparation de l'échantillon de sol ?

Pour les sols, l'échantillon doit être amené à une granulométrie compatible avec la prise d'essai pour analyse (§2.10). Cette exigence est décrite dans les normes générales de préparation des échantillons de sols telles que la norme NF EN 16179, qui précise la granulométrie en fonction de la masse d'échantillon soumise à l'analyse, c'est-à-dire, introduite dans le dispositif d'extraction ou de minéralisation. Par exemple une granulométrie $\leq 500 \mu\text{m}$ est nécessaire lorsque la prise d'essai est entre 0,2 et 2 g.

2.6. Elimination des matériaux étrangers au laboratoire

On retire manuellement de l'échantillon tout morceau étranger de plastique, polystyrène, film emballage, etc. apparent (sauf demande exprimée du client). Ces éléments étrangers écartés doivent être pesés pour que leur masse figure sur le bordereau analytique.

Dans le cadre du GT laboratoires [2], il a été établi que « *il appartient au demandeur qui réalise l'échantillonnage de décider d'écarter au maximum sur site les fractions grossières (blocs, galets, débris,...) si elles sont non représentatives de l'échantillon et sans objet pour l'étude, afin de limiter les choix ultérieurs à faire par le laboratoire.*

Le demandeur qui demande l'analyse est responsable de la définition de la fraction granulométrique à analyser, totalité de l'échantillon ou fraction inférieure à 2 mm. Le choix est fonction des contextes d'étude [...]. Le demandeur doit explicitement préciser cette information au laboratoire lors de l'envoi des échantillons [...].

L'information concernant la fraction analysée (totalité de l'échantillon ou fraction < 2 mm) devra figurer dans le bulletin d'analyse. »

Cela est repris par l'avis du 30 Décembre 2020 [4].

Dans certains cas (demande client selon les contextes), un tamisage à 2 mm est réalisé en première étape de préparation, et le refus à 2mm est pesé et cette masse est indiquée dans le bordereau d'analyse (voir Illustration 2 et Illustration 3).

2.7. Le quartage des sols

Si le laboratoire ne soumet pas la totalité de l'échantillon au pré-traitement (parce qu'il veut conserver une souche brute, que la masse est trop importante, ...) il doit réaliser au préalable un quartage (**Focus 13 - Les techniques de quartage des sols**) pour obtenir une bonne représentativité de l'échantillon (§2.10).

Pour rappel, aucun quartage n'est effectué pour les paramètres organiques volatils.

2.8. Le séchage des sols

Le but du séchage est de produire un matériau pouvant être concassé à l'aide d'un équipement approprié. Le séchage à siccité complète n'est pas nécessaire pour tous les équipements.

Il est plus facile de prendre un sous échantillon représentatif à partir d'un sol séché et broyé, qu'à partir d'un sol brut.

Si le mode opératoire d'extraction ou la lixiviation nécessite un échantillon de sol humide, le séchage et le concassage ne sont pas réalisés.

Dans le cas contraire, les échantillons de sol sont séchés à l'air, dans une étuve à des températures ne dépassant pas 40 °C, ou lyophilisés. Un séchage en étuve à une température de 40 °C est préférable à un séchage à l'air à température ambiante, en raison de la plus grande vitesse de variabilité des limites de séchage due à l'activité microbienne.



Si nécessaire, l'échantillon de sol est écrasé alors qu'il est encore humide et friable, puis une nouvelle fois après séchage. Lorsque les échantillons sont séchés à l'air, on peut les écraser légèrement à la main à l'aide d'un marteau en bois ou d'un mortier et d'un pilon, en prenant toutes les précautions nécessaires pour éviter toute contamination. Lorsque les échantillons sont séchés dans une étuve, on les retire provisoirement de l'étuve et on les traite de la même manière. Ce mode opératoire facilite également la séparation des matériaux étrangers. En cas de lyophilisation, les échantillons sèchent rarement en mottes ; en général, ils s'effritent.

La durée du séchage dépend du type de matériau, de l'épaisseur de la couche d'échantillon mise à sécher, de la teneur en eau initiale du matériau et de l'air, ainsi que de la vitesse de ventilation. Dans une étuve, la durée du séchage pour les sols sableux ne dépasse pas 24 h généralement, mais elle dépasse 48 h pour les sols argileux. Pour les sols contenant une proportion importante de matière organique fraîche (par exemple, racines de plantes, etc.), une durée de séchage 72 h à 96 h peut être nécessaire. Une double pesée à intervalle de temps différent permet de vérifier le poids constant en matière sèche. Le laboratoire, avec son expérience, peut adapter la durée de séchage en fonction des échantillons.

Pour les paramètres inorganiques, chimiques et physico-chimiques, les échantillons sont séchés à l'air, dans une étuve à des températures ne dépassant pas 40 °C, ou lyophilisés.

Pour les paramètres organiques modérément volatils, les échantillons sont soit séchés par voie chimique (ajout de sulfate de sodium et de silicate de magnésium), soit lyophilisés, soit séchés dans une étuve à des températures ne dépassant pas 40 °C.

Pour les paramètres organiques volatils, aucun séchage de l'échantillon n'est effectué.

A l'issue du séchage, l'échantillon de sol sera concassé, broyé..., selon l'analyse requise et la prise d'essai nécessaire à l'analyse (car elles imposent la granulométrie nécessaire pour l'analyse).

2.9. Le broyage des sols

Le broyage du sol consiste à réduire la taille des particules, par écrasement ou pulvérisation. On peut utiliser des broyeurs mécaniques (à billes, à mortier, **Focus 14 - Les techniques de broyage des sols**) ou broyer manuellement à l'aide d'un mortier et d'un pilon. La granulométrie obtenue peut ensuite être vérifiée au tamis.

Le broyage cryogénique (**Focus 14 - Les techniques de broyage des sols**) est recommandé pour l'analyse des composés organiques (NF EN 16179). Cela consiste à utiliser un liquide cryogénique (azote liquide) pour refroidir le contenant (bol de broyage) du sol continuellement pendant le broyage, afin d'en faciliter la réduction mécanique et de préserver les composés à analyser.



Question 11 : Quelle est l'incidence du broyage de l'échantillon sur les analyses ?

Le broyage permet d'augmenter la surface d'échange avec l'extractant ; il facilite et améliore la récupération des composés. Il permet également une bonne homogénéisation de l'échantillon et donc une prise d'essai représentative à l'issue de l'étape d'homogénéisation.



Question 12 : Est-ce que le broyage est appliqué à tous les échantillons de sols ?

Le broyage n'est pas systématiquement appliqué dans les laboratoires. Cela va dépendre de la norme de référence, de la nature du sol et de la prise d'essai utilisée pour analyse (Illustration 2 et Illustration 3).

A l'issue du broyage, un quartage (§ 2.7) peut être réalisé si on doit à nouveau diviser l'échantillon pour en conserver une partie préparée par exemple.

Dans les cas particuliers où le broyage de l'échantillon de sol est impossible (par exemple dans le cas d'un sol très chargé en hydrocarbures qui ne peut pas être séché), un mélange manuel est réalisé :

- on mélange l'échantillon dans le conteneur ou dans un récipient séparé,
- on réduit, si nécessaire, la granulométrie par broyage manuel modéré (par exemple, à l'aide d'un



mortier et d'un pilon, dans le cas où l'échantillon contient des agrégats composés de matériaux plus ou moins faiblement cohésifs et des résidus végétaux),

L'échantillon pour essai représentatif est ensuite prélevé à l'aide d'une cuillère (matériau approprié avec l'analyse à suivre) ou d'une carotteuse.



Question 13 : Comment sont gérées les contaminations croisées dans les broyeurs ?

Le matériel utilisé pour réaliser les broyages est nettoyé entre deux échantillons, par exemple avec du sable dépourvu des composés à analyser. Des contrôles (blancs) sont également réalisés pour démontrer l'absence de contamination.



Question 14 : Comment savoir si une étape de broyage a eu lieu ? Est-ce indiqué sur les rapports d'analyse ?

L'étape de broyage est mentionnée sur le rapport d'analyse, au travers de la mention de la norme utilisée. Cela n'est pas forcément transparent pour le demandeur mais il peut contacter le laboratoire pour avoir plus d'informations.

Pour rappel, aucun broyage n'est effectué pour les paramètres organiques volatils.

2.10. La prise d'essai pour l'analyse

Selon les paramètres à analyser et les laboratoires, les masses d'échantillons de sol une fois préparés, nécessaires pour la réalisation de l'extraction ou de l'analyse proprement dite, sont comprises en général entre 100 mg et 50 g (sauf pour les tests de lixiviation/de percolation qui nécessitent des quantités supérieures).

La distribution granulométrique, la forme et le degré d'hétérogénéité chimique de l'échantillon par rapport à la masse minimale requise de l'échantillon constituent des éléments importants aussi bien pour l'échantillonnage que pour le prétraitement.

En règle générale, plus la granulométrie, la forme et l'hétérogénéité chimique du matériau d'origine sont réduites, plus la masse d'échantillon requise pour une analyse fiable est faible. Inversement, plus la granulométrie est grossière ou plus la plage granulométrique est étendue, plus les formes et l'hétérogénéité chimique sont importantes, plus la masse d'échantillon (sous-échantillon) requise pour réaliser une analyse fiable est grande (Illustration 2 et Illustration 3).

Pour une analyse donnée (famille de composés ou composé isolé), le laboratoire décide de la prise d'essai à analyser en fonction :

- de la norme d'analyse qu'il souhaite appliquer : une masse ou une fourchette de masse est précisée en fonction du ou des équipement(s) décrit(s) dans la norme pour les composés à analyser ;
- des normes de préparation des échantillons solides qui décrivent le processus de préparation de la prise d'essai à partir de l'échantillon reçu au laboratoire ;
- de l'équipement d'extraction dont il dispose ou qu'il souhaite mettre en œuvre (la capacité du réceptacle est plus ou moins importante) ;
- de l'équipement d'analyse dont il dispose ;
- de la granulométrie de la masse qui sera soumise à l'analyse.

La prise d'essai a été définie par le laboratoire lors de la mise en place de sa méthode et de sa validation.

C'est la masse de la prise d'essai à soumettre à l'extraction ou à l'analyse, qui détermine la granulométrie nécessaire que le laboratoire devra obtenir par broyage ; cela est indiqué dans les normes de préparation des matrices solides (NF EN 16179). Plus la masse est importante, plus la granulométrie peut l'être ; par exemple pour le carbone organique total (COT, **Fiche composé 4 - Carbone (CT CIT COT COD NPOC)**), le laboratoire peut soumettre à l'analyse une masse > 2g avec une granulométrie ≤ 2 mm, ou une masse comprise entre 0,2 et 2 g avec une granulométrie ≤ 500 μm ou enfin une masse ≤ 0,2 g si la granulométrie est ramenée à ≤ 250 μm.



Question 15 : Y-a-t-il une homogénéisation de l'échantillon de sol avant prise d'essai ?

Une homogénéisation est en général requise avant de faire une prise d'essai, si on veut que le sous-échantillon analysé soit représentatif de l'échantillon reçu. Pour les composés volatils, cette homogénéisation est proscrite afin de ne pas perdre les composés.



Question 16 : Comment la prise d'essai d'un sol est-elle réalisée ? Avec quel outil ?

Cela dépend de la norme et du paramètre à analyser en ce qui concerne l'outil. Pour une analyse de métaux, l'emploi de matériaux susceptibles de contenir des éléments métalliques est proscrit afin de ne pas contaminer l'échantillon.

2.11. La récupération des composés d'intérêt (mise en solution ou extraction)

Pour pouvoir analyser les composés d'intérêt dans les sols, on procède à une étape d'extraction dans le cas des composés organiques (micro-ondes, ultrasons, agitation, extraction à chaud par solvant, **Focus 15 - Les techniques d'extraction des sols**), à une mise en solution par attaque acide dans le cas des métaux (**Focus 16 - L'attaque acide (eau régale ou autre)**).

On mentionnera également la percolation (**Focus 6 - La percolation**) et la lixiviation (**Focus 5 - La lixiviation**) qui ne sont pas des méthodes d'analyse à proprement parler, mais des essais de comportement ou de conformité des matériaux (sols, matériaux de sol, déchets, boues...).

Un aspect technique important de cette étape pour le laboratoire est le taux de récupération du composé, ou rendement d'extraction.



Question 17 : Qu'est-ce qu'un rendement d'extraction ?

Le rendement, appelé aussi taux de récupération, est déterminé lors de la validation de la méthode, pour chaque substance et chaque méthode, sur des matrices représentatives de l'activité du laboratoire. Il correspond à la quantité d'un composé récupérée de l'échantillon (sol, eau ou gaz) lorsqu'on applique la méthode d'extraction. Il est généralement vérifié et calculé au laboratoire par comparaison de la concentration du composé mesurée dans l'échantillon avec la concentration théorique qui correspond à celle que le laboratoire a ajoutée dans l'échantillon (vierge) avant le protocole d'analyse. Par exemple, un rendement de 70% correspond à une « perte » du composé de 30%, quantité qui n'a pas pu être récupérée de l'échantillon ou bien « perdue » au cours du protocole complet (évaporation, effet matrice lors de l'analyse qui masque la réponse du détecteur...). Ce rendement renseigne sur la capacité de la méthode à récupérer le composé ; plus il est élevé, plus la méthode est efficace ou puissante.

Il est plus facile de récupérer un composé lorsqu'on vient de l'ajouter à un échantillon vierge, que dans un échantillon naturellement pollué, depuis longtemps notamment. Pour cela les laboratoires laissent un temps de contact (maturation) entre l'échantillon et les composés ajoutés, avant d'appliquer le protocole d'analyse. Ils peuvent également utiliser des matériaux de référence (échantillons naturellement contaminés commercialisés dont on connaît la concentration avec une précision donnée), mais il n'en existe malheureusement pas pour tous les composés, ni toutes les matrices, ni tous les niveaux de concentration. Pour des matrices complexes (eaux résiduaires, sols pollués), il est difficile d'appréhender tous les cas possibles en termes de composition (sables / argiles / limons etc...) lors de la validation ; le laboratoire réalise sa validation sur des matrices qu'il sélectionne comme étant représentatives de la majeure partie de son activité.

Certaines normes mentionnent les rendements qui doivent être atteints avec la méthode décrite. D'autres textes plus généraux, normes ou document Cofrac, donnent des indications de rendement « correct » ou minimum à obtenir par un laboratoire.

Pour un même composé et un même type d'échantillon, des méthodes peuvent présenter des rendements différents ; cela sera compensé soit par l'utilisation de l'étalon interne, soit par l'application d'un calcul sur le résultat avec le rendement du composé.



Le Cofrac demande à ce que le laboratoire définisse sa politique en termes de correction des résultats par les rendements (correction ou non) et précise qu'il appartient au laboratoire de prendre en compte dans le calcul d'incertitude, le biais introduit par l'absence de correction des résultats par le rendement.



Question 18 : A-t-on accès au rendement d'extraction ?

Le rendement d'extraction n'est pas fourni par le laboratoire lors de l'émission du rapport d'essai contenant le résultat d'analyse. Cette donnée n'a pas véritablement d'intérêt pour le demandeur dans la mesure où le résultat transmis tient compte de ce rendement, soit par calcul, soit grâce à l'étalon interne, soit dans le calcul de l'incertitude de mesure (**Focus 12 - Incertitude de mesure sur les résultats**). Le demandeur peut néanmoins interroger le laboratoire qui pourra lui apporter les informations demandées et les explications nécessaires à la bonne compréhension de l'utilisation du rendement d'extraction.



Question 19 : Choix du solvant d'extraction pour les sols : quels sont les solvants couramment utilisés en extraction actuellement ? Comment le solvant d'extraction est-il choisi ? Quelle peut-être son incidence sur le résultat d'analyse ?

L'extraction par solvant consiste à faire passer, par solubilisation, la substance à extraire dans un solvant. Le choix du solvant obéit à différents critères : le solvant doit être liquide à la température et à la pression où l'on réalise l'extraction. Le solvant doit être non miscible à la phase qui contient initialement le composé à extraire. Le composé à extraire doit être très soluble dans le solvant, c'est-à-dire, beaucoup plus soluble dans le solvant que dans le milieu où il se trouve initialement.

Différents solvants d'extraction sont utilisés pour les sols : eau, méthanol, acétone, dichlorométhane, acétonitrile, toluène, éther de pétrole, n-heptane...

Exemple des HAP selon la norme NF ISO 18287 : l'acétone est un extractant efficace, notamment parce qu'elle est capable de disloquer les agrégats de sol. L'éther de pétrole accroît l'efficacité de l'extraction et son utilisation comme solvant est nécessaire lors de la procédure de concentration qui suit.

Influence sur le résultat : si le solvant n'est pas optimisé, les rendements d'extraction seront inférieurs. Le résultat analytique sera alors moins représentatif de la concentration réelle en polluant dans l'échantillon.

Remarque : dans certaines normes, on laisse le choix du solvant d'extraction tout en demandant au laboratoire de montrer son efficacité. Par exemple, la norme NF EN ISO 16703 - hydrocarbures totaux C₁₀-C₄₀ mentionne « d'autres solvants non polaires (par exemple éther de pétrole, cyclohexane, n-hexane) peuvent être employés à la place de l'heptane mais leur aptitude à l'emploi pour l'extraction des hydrocarbures du sol doit être démontrée ».

2.12. La conservation des échantillons de sol au laboratoire après analyse

Les échantillons de sols ne sont jamais congelés.

Une partie de l'échantillon peut être conservée brute (tel que reçu) mais également préparée (échantillon sec, broyé et tamisé), selon les pratiques des laboratoires et les besoins (ré-analyse, doubles, traçabilité...).

Les durées maximales de conservation des sols sont décrites dans la norme NF ISO 18512, en fonction des composés pour différents modes de conservation (humide, sec, température ambiante, 4°C).

Notons que dans le cas des composés organiques volatils, l'analyse d'un échantillon de sol brut après stockage n'est pas recommandée au-delà de 4 jours lorsque l'échantillon brut est conservé à 4°C tandis qu'une ré-analyse est possible jusqu'à 1 mois lorsqu'il a été conservé dans le méthanol et à 4°C.

Pour les autres composés, les sols peuvent être conservés quelques semaines (en général pas plus d'un mois) après leur prélèvement afin d'effectuer des essais complémentaires ou pour confirmer des résultats antérieurs. Lorsque le sol a été préparé (séché, broyé), il peut être conservé plus longtemps.



Les laboratoires définissent un délai de conservation des échantillons de sol plus court que ceux des normes pour des raisons logistiques, et en général d'un mois. Pour le stockage prolongé des échantillons, des frais supplémentaires peuvent être appliqués selon les laboratoires.



Question 20 : Sous quel délai est-il possible de refaire une analyse sur un échantillon de sol déjà analysé (pour ajouter un paramètre ou faire une contre analyse) ?

La norme NF ISO 18512 indique les délais suivants, mais les pratiques sont propres à chaque laboratoire.

Paramètre	Durée maximale de stockage recommandée pour un sol humide à 4°C	Durée maximale de stockage recommandée pour un sol sec à 4°C
métaux lourds (totaux)	6 mois	30 ans (avis experts, non prouvé expérimentalement)
Hg (volatil)	4 jours	-
Cr VI	30 jours	Aucune expérience
P,K,Ca, Mg (totaux)	pas de valeur	30 ans
N (totaux)	1 mois	30 ans
F,Cl, Br, SO ₄	1 mois	3 ans
EOX	1 semaine	Aucune expérience
chlorophénols	2 jours	-
hydrocarbures halogénés hautement volatils et composés organiques volatils	4 jours (1 mois dans le méthanol)	-
hydrocarbures C10-C40	1 semaine	Aucune expérience
pesticides organochlorés et PCB	1 mois	-
pesticides organoazotés	1 semaine	-
pesticides organophosphorés	1 semaine	-
HAP	2 semaines (sauf naphtalène 4 jours)	-
PCDD/PCDF	1 an	3 à 6 mois
essais de lixiviation	1 mois	3 ans

Illustration 4 : Durées maximales recommandées pour le stockage des échantillons de sol humide à 4°C (données issues de la norme NF ISO 18512)

3. La matrice eau

3.1. Les paramètres à mesurer sur site

Dans les échantillons d'eau, certains paramètres doivent être mesurés sur site car ils évoluent très rapidement. A défaut, la mesure réalisée à l'arrivée au laboratoire sera erronée.

Dans le cas des eaux souterraines, l'absorption du dioxyde de carbone de l'air peut modifier le pH, la conductivité et la teneur en dioxyde de carbone dissous.

Les mesures à réaliser sur site lors de l'échantillonnage sont : la température, le pH, la teneur en O₂, le potentiel redox et la conductivité.



D'autres paramètres sont moins communément mesurés sur site, mais le nécessitent tout autant :

- Fer : pour la recherche de Fer dans les eaux, il est vivement conseillé de le mesurer sur site car le fer II s'oxyde très rapidement en Fe III ;
- Alcalinité : dans le cadre d'évaluation des processus de dégradation biologique, ou d'échantillons d'eau riches en gaz dissous, il est préférable de réaliser la mesure de l'alcalinité (carbonates) sur le site.

3.2. Le flaconnage pour les échantillons d'eaux

Il est fortement recommandé d'échanger avec le laboratoire en amont de la campagne d'échantillonnage pour obtenir le flaconnage, les consignes de remplissage et les dispositifs pour réfrigérer les échantillons durant le transport.

Le volume d'eau nécessaire dans l'équipement d'extraction ou d'analyse détermine le volume d'eau minimal à réceptionner. Les flaconnages fournis par les laboratoires sont adaptés à leurs protocoles et permettent en général des ré-analyses (mais pas forcément pour tous les paramètres demandés), dans la limite de la stabilité des composés

Les dispositions des normes d'échantillonnage NF EN ISO 5667-1 et NF EN ISO 5667-3, des normes d'analyse en vigueur et des recommandations techniques Aquaref [5-8] constituent la base des consignes pour ce paragraphe.

Les récipients pour échantillon doivent être constitués d'un matériau approprié pour la préservation des propriétés naturelles de l'échantillon. Le choix du matériau du récipient et des couvercles ou bouchons est d'une importance capitale, pour ne pas introduire de contaminants ou *a contrario* abaisser la concentration par adsorption sur les parois par exemple. Les perturbations les plus courantes sont :

- Pour les composés organiques, la quasi-totalité des récipients en plastique est source d'interférences lors des analyses. Ces interférences sont particulièrement problématiques pour les analyses de concentrations très faibles (traces) ; elles peuvent masquer des polluants provoquant alors des faux négatifs ou des limites de quantification surélevées ou *a contrario* des faux positifs (présence de phtalates notamment qui sont présents dans les plastiques) ;
- Le transfert de composés tels que l'ammoniac et le fluorure de silicium à travers certains types de matières plastiques peut également avoir une incidence sur le pH ou la conductivité ;
- Echanges avec le verre, pour le bore et les éléments traces métalliques en général ;
- Adsorption de façon irréversible à la surface des récipients ou des matières solides contenues dans les échantillons, pour les métaux dissous ou à l'état colloïdal, ainsi que pour certains composés organiques (voir §3.5 sur l'intérêt de la filtration sur site).

Pour les composés organiques, le flaconnage est le plus souvent en verre, sauf pour quelques phytosanitaires (glyphosate, AMPA). Il s'agit le plus souvent de bouteilles ambrées ou de couleur verte, avec des bouchons à vis dotés d'une capsule en téflon, d'un volume de 1 litre. Le flacon est en général rempli à ras-bord.

Pour les composés volatils, un flaconnage dédié est utilisé afin de ne perdre aucun composé. Il peut s'agir de flacons à sertir, de tube à vis de 40 ml ou moins ; les flacons peuvent déjà contenir le réactif.

Pour les métaux et les paramètres physico-chimiques : l'emploi de flacons en polyéthylène convient pour l'échantillonnage en vue de la détermination de paramètres physico-chimiques des eaux naturelles. Il est préférable d'utiliser des matériaux ayant une plus grande inertie chimique, par exemple le polytétrafluoroéthylène (PTFE), mais leur coût est souvent trop élevé pour les applications courantes. Il s'agit en général de flacons à bouchon vissé, de flacons à col large ou étroit munis de bouchons/ capuchons en plastique inerte.

En général, il est recommandé de prélever l'échantillon d'eau directement dans le flacon afin d'éviter l'utilisation de contenants intermédiaires. Pour les paramètres nécessitant une filtration sur site (par exemple les métaux),



un contenant intermédiaire est nécessairement utilisé. Dans le cas où un réactif ou un stabilisant est présent dans le flacon, il est recommandé de ne pas prélever l'échantillon directement dans le milieu en immergeant le flacon (pour ne pas perdre le réactif), mais d'utiliser un contenant intermédiaire. Si aucun agent de conservation n'est présent dans le flacon, il est conseillé de rincer le flacon au préalable, 3 fois, avec l'eau à échantillonner.

L'emploi de flaconnage à usage unique est préférable.

Les flacons doivent être clairement identifiés vis-à-vis de l'analyse à réaliser, en particulier ceux contenant un agent de conservation.

3.3. La préservation des échantillons d'eaux

Afin de limiter les phénomènes d'altération des échantillons (**Focus 2 - Altération des échantillons**), de bonnes pratiques sont à respecter lors de l'échantillonnage des eaux, et une étape de stabilisation peut être réalisée dès le conditionnement dans les flacons.

Cette étape de préservation est décrite dans la norme NF EN ISO 5667-3. Elle peut se faire :

- par remplissage du flacon à ras-bord ;
- par ajout de réactifs dans le flaconnage ;
- par refroidissement des échantillons prélevés ;
- par filtration sur site des eaux prélevées.

Il est recommandé d'envoyer les échantillons au laboratoire le jour même du prélèvement.

3.3.1. Par remplissage du flacon eau

Le taux de remplissage du flacon varie selon les analyses demandées et peut avoir une influence importante sur les résultats. Il faut donc respecter les consignes du laboratoire à ce sujet.

Pour l'analyse des composés volatils, il est préconisé dans les normes de remplir le flacon à 100%.

3.3.2. Par ajout de réactifs

Les réactifs et stabilisants à utiliser sont décrits dans les normes d'analyses des composés ; ils sont donc fonction de l'analyse à réaliser.

Les réactifs à ajouter dans les échantillons au moment du prélèvement sont fournis par le laboratoire. Ces réactifs peuvent être soit déjà introduits dans les flacons soit fournis à part avec les flacons. Le cas le plus fréquent est l'envoi par le laboratoire de flacons contenant déjà les réactifs.

Le flaconnage contenant les réactifs a une date de péremption (fournie par le laboratoire) qu'il faut veiller à respecter dans le cadre d'une bonne gestion de stock par les préleveurs. La date de péremption correspond à une période pendant laquelle le réactif est utilisable, dans la mesure où il est stocké correctement. Cette date de péremption ne doit pas être dépassée. En conséquence, le prestataire doit éviter de stocker du flaconnage contenant des réactifs.

Lorsque le flacon contient déjà le réactif ou le stabilisant, il ne doit pas être rincé avec l'eau du site avant le prélèvement.

Lorsque l'opérateur réalise l'ajout de conservateur il doit veiller à respecter les consignes du laboratoire et à ce que chaque échantillon soit étiqueté en conséquence.

3.3.3. Par filtration des eaux sur site

Pour déterminer la fraction dissoute de certains composés, la filtration est nécessaire afin d'éviter leur adsorption ultérieure sur les particules en suspension ou leur transformation par prolifération bactérienne, qui peuvent causer une conversion des composés à doser.



La filtration des échantillons d'eaux est requise pour l'analyse des composés suivants :

- des anions (bromure, chlorure, fluorure, nitrate, nitrite, phosphate, sulfate, chlorate, perchlorate, chlorite, sulfures) ;
- des cations (calcium, fer, magnésium, sodium, potassium, silicium...) ;
- des métaux dissous ;
- du carbone organique dissous (COD) ;
- du chrome 6 ;
- du mercure dissous ;
- de l'ammonium ;
- et du phosphore dissous.

Pour ces composés, il est préférable de réaliser la filtration sur site plutôt qu'au laboratoire, afin de limiter au plus tôt les phénomènes d'adsorption et de transformation des éléments à doser. Des résultats obtenus après filtration sur site ou après filtration au laboratoire risquent de ne pas être comparables.

Les consignes de filtration, sur site ou au laboratoire, peuvent être différentes selon les laboratoires d'analyse. Cependant, la norme NF EN ISO 5667-3 mentionne que la **filtration sur site est obligatoire** pour les composés suivants :

- métaux dissous pour les eaux souterraines ;
- ammonium pour tous types d'eau ;
- nitrate pour les eaux résiduaires et de surface ;
- nitrite pour les eaux résiduaires et les eaux de surface ;
- phosphore dissous pour tous types d'eau ;
- silicates dissous pour tous types d'eau.

Les guides AQUAREF [6-8] admettent que pour les cours d'eau, la filtration soit réalisée à réception par le laboratoire mais au plus tard le lendemain des opérations d'échantillonnage, et recommande que la filtration soit systématiquement réalisée sur site pour les plans d'eau et les eaux souterraines.

Lorsque les échantillons d'eau sont filtrés sur site, il est vivement conseillé de réaliser un blanc de filtration sur le terrain, que l'on transmettra au laboratoire avec les échantillons à analyser. La réalisation de la filtration doit être précisée sur l'étiquette du flacon. Le blanc de filtration est réalisé en utilisant une eau exempte des composés à rechercher (par exemple eau déminéralisée fournie par le laboratoire ou eau embouteillée commerciale). Pratiquement, l'opérateur filtre un échantillon d'eau propre en procédant comme pour les échantillons : protocole et matériel identiques pour la réalisation de ce blanc à ceux utilisés pour la réalisation des échantillons. Se référer à la norme FD T90-524 pour plus de détails.



Question 21 : Quelle est la taille du filtre utilisé pour filtrer les échantillons d'eaux ?

La filtration est réalisée au moyen d'un filtre de taille de pore équivalent à $0,45 \mu\text{m}$ (la norme NF EN ISO 5667-3 indique « une taille de pores allant de $0,40 \mu\text{m}$ à $0,45 \mu\text{m}$, à moins qu'une autre porosité de filtre ne soit spécifiée dans la norme internationale d'analyse »). Afin d'empêcher la contamination possible de l'échantillon par la membrane de filtration, rincer la membrane avec un petit volume de l'échantillon et éliminer la première portion du filtrat, avant de remplir le flacon correspondant. Le matériel est à usage unique, il faut changer de filtre pour chaque échantillon.

Pour information, la filtration ne doit pas être réalisée pour les paramètres suivants :

- Les échantillons d'eaux prélevés pour l'analyse des composés organiques (volatils ou semi-volatils) et des organométalliques ne doivent pas être filtrés. Les analyses qui sont réalisées au laboratoire sur ces composés doivent prendre en compte la totalité de l'échantillon d'eau (phase dissoute et matière en suspension). On dose donc la totalité du composé, qu'il soit présent sous forme dissoute ou adsorbé sur les particules.



- Dans le cas où le laboratoire réalise l'analyse sur l'échantillon décanté, ou filtré à réception au laboratoire, alors que l'analyse sur la fraction dissoute n'est pas explicitement demandée, le laboratoire doit le mentionner au client.
- Lorsque l'analyse des métaux dans la totalité de l'échantillon d'eau est nécessaire (pour étudier la qualité d'un rejet par exemple), les échantillons d'eaux ne doivent pas être filtrés.
- Pour la caractérisation physico-chimique des eaux, les échantillons ne doivent pas être filtrés pour les paramètres suivants : carbone organique total (COT), matières en suspension (MES), cyanures totaux (CN), cyanures libres, indice phénol, mercure total, azote Kjeldhal, dureté, demande chimique en oxygène (DCO), demande biologique en oxygène (DBO₅), halogènes organiques adsorbables ou extractibles (AOX, EOX, sulfures totaux).

3.4. La prise d'essai

Le volume nécessaire pour l'analyse d'une famille de composés organiques est de quelques millilitres à 1 litre en fonction des méthodes et des pratiques. Le volume nécessaire pour l'analyse de plusieurs familles de composés organiques est variable selon les laboratoires, en fonction des méthodes mises en place et des pratiques (ajout d'un flacon de secours en cas de casse, éventuellement).

Cas des phases organiques : pour ce type d'échantillon concentré et potentiellement dangereux, il est impératif de contacter le laboratoire pour s'assurer qu'il peut recevoir ce type d'échantillon et de se conformer à la réglementation du transport des matières dangereuses. Le volume sera défini par le laboratoire ; il est généralement de quelques dizaines de millilitres.

Lorsqu'une partie de l'échantillon doit être prélevée dans le flacon, en général pour les faibles volumes nécessaires pour les composés inorganiques, cela est fait à l'aide d'une pipette. Pour les volumes plus importants (1/2 litre par exemple), cela peut se faire par mesure à l'éprouvette. Dans les 2 cas, ce prélèvement se fait après homogénéisation de l'échantillon par agitation manuelle du flacon.



Question 22 : Les échantillons d'eau sont-ils congelés ?

Seuls les échantillons d'eau destinés à l'analyse de la DCO et de la DBO₅ sont couramment congelés. La congélation est également possible pour aller jusqu'à 1 mois de conservation en absence de stabilisant, lors de la recherche de certains composés : ex. phosphore dissous, agent de surface anionique, glyphosate et AMPA, carbamates, indice permanganate, azote total etc...



3.5. La filtration au laboratoire

Question 23 : Pourquoi réalise-t-on une filtration des échantillons d'eau ? Pour quelles substances ? Faut-il faire une demande spécifique ? Sous quel délai maximal la filtration peut-elle être réalisée après le prélèvement ?

La filtration des échantillons d'eaux est requise pour l'analyse des anions (bromure, chlorure, fluorure, nitrate, nitrite, phosphate, sulfate, chlorate, perchlorate, chlorite, sulfures), des cations (calcium, fer, magnésium, sodium, potassium, silicium...) des métaux dissous, du carbone organique dissous (COD), du chrome VI, du mercure dissous, de l'ammonium (NH₄), du phosphore dissous. Si elle n'est pas réalisée sur site (§ 3.3.3), le laboratoire doit la réaliser à réception des échantillons afin de stabiliser l'échantillon au plus vite.

Selon les exigences réglementaires, pour certaines substances, le laboratoire peut procéder à une filtration de l'échantillon d'eau pour réaliser en parallèle une extraction de la phase aqueuse et une extraction de la phase solide (matières en suspension).



3.6. L'extraction des échantillons d'eau

Question 24 : Choix du solvant d'extraction pour les eaux : quels sont les solvants couramment utilisés en extraction actuellement ? Comment le solvant d'extraction est-il choisi ? Quelle peut-être son incidence sur le résultat d'analyse ?

L'extraction liquide-liquide est un procédé de séparation consistant en une extraction par transfert entre deux phases liquides. Un mélange binaire dont on veut effectuer la séparation est mis en contact avec un troisième liquide non miscible appelé solvant et retenu pour sa capacité à extraire préférentiellement l'un des éléments du mélange. Après l'opération, on récupère deux phases séparées par décantation : l'extrait formé du solvant enrichi en soluté, et le raffinat, c'est à dire le mélange appauvri en soluté.

Différents solvants sont utilisés pour l'extraction des eaux : dichlorométhane, toluène, éther de pétrole, n-heptane, n-pentane.

Si le solvant n'est pas optimisé, les rendements d'extraction seront faibles et le résultat analytique sera moins représentatif de la concentration réelle en polluant dans l'échantillon.

3.7. La conservation des échantillons d'eau au laboratoire

La durée de stockage des échantillons d'eau au laboratoire est spécifique aux composés à rechercher. La norme NF EN ISO 5667-3 donne les préconisations en termes de durée maximale et de conditions de stockage au laboratoire, pour de nombreux composés.

4. La matrice gaz

Le guide BRGM/INERIS [9] sur les prélèvements de gaz du sol et d'air ambiant précise, pour chaque élément à rechercher, les supports de prélèvement à utiliser pour les gaz du sol, l'air ambiant et l'air extérieur.

4.1. La stabilisation des échantillons pour les gaz

Pour les gaz, la stabilisation des supports lors du prélèvement sur le terrain peut se faire :

- par stockage à l'obscurité ;
- par refroidissement. Il convient de veiller à ce que la réfrigération ne provoque pas une condensation de l'humidité des gaz de sol, en fermant les tubes à adsorption avec les bouchons fournis par le laboratoire pour assurer une étanchéité adéquate durant le transport. Les supports peuvent également être sous-conditionnés en sac plastique étanche.

4.2. Comment les gaz sont-ils conservés au laboratoire ?

La conservation des gaz lors de l'arrivée des prélèvements au laboratoire dépend des composés et des supports de prélèvement. Les composés les plus réactifs doivent être stockés au frais et à l'abri de la lumière (exemple : les aldéhydes prélevés sur tubes DNPH ou les HAP prélevés sur résine). D'autres présentent moins de contrainte (mercure sur tube hopcalite® ou métaux prélevés sur filtres). Les conditions de stockage ou de transport doivent être définies par le laboratoire d'analyses. Même si aucune règle n'est définie pour l'ensemble des paramètres, il y a des règles spécifiques selon les indications des normes d'analyses. Les conditions de réfrigération au laboratoire doivent être de $(3 \pm 2) ^\circ\text{C}$. La conservation se fait donc en chambre froide avec contrôle de la température de consigne. Lorsque les échantillons sont congelés pour conservation, la température doit être maintenue inférieure à $-18 ^\circ\text{C}$, sauf spécification contraire. La durée maximale de stockage inclut le temps de transport vers le laboratoire.



La conservation des gaz dépend également du laboratoire et cela doit figurer dans les conditions générales de vente ou dans les devis. Certains les conservent un mois après analyses, d'autres 15 jours après l'envoi du rapport.

Attention cependant, certaines analyses d'air étant entièrement destructives (thermodésorption par exemple), les échantillons ne peuvent être ré-analysés.

Pour la conservation des extraits (exemple, conservation du disulfure de carbone après extraction d'un tube à charbon actif), les pratiques diffèrent selon les laboratoires.

4.3. La congélation des gaz par le laboratoire

Les prélèvements d'air en vue de l'analyse de CVM (chlorure de vinyle monomère) ou de 1,3-butadiène (hors canister) sont stockés au congélateur pour éviter leur désorption. Les prélèvements d'air en vue de l'analyse d'aldéhydes peuvent aussi être stockés au congélateur.



La congélation peut aussi être utilisée pour la conservation des extraits (disulfure de carbone après extraction d'un tube à charbon actif), pour éviter certaines réactions mais cette pratique n'est pas la plus courante.

Question 25 : Sous quel délai est-il possible de refaire une analyse sur un échantillon de gaz déjà analysé (pour ajouter un paramètre ou faire une contre analyse) ?

Cela dépend des paramètres. Par exemple, pour le CVM, cela ne présente aucun intérêt de réaliser une contre analyse 3 semaines après l'extraction ; il est fort probable que la molécule se sera évaporée ; la contre analyse n'a pas vraiment de sens et les résultats seront inexploitable. Pour les charbons actifs, tout le tube est désorbé et l'extrait est conservé quelques jours uniquement.

4.4. La prise d'essai

Les supports tubes ou filtres réceptionnés au laboratoire sont analysés en totalité (ne pas oublier de faire analyser la couche de mesure et la couche de contrôle pour avoir connaissance d'une éventuelle saturation des supports – voir §4.6). Pour le canister et le sac Tedlar qui peuvent contenir un volume de 1 à 10 litres (guide BRGM/Ineris [9]), une partie du contenu est prélevée par un système de pompe puis concentrée sur un tube afin de transférer les composés piégés dans le chromatographe en phase gazeuse.

4.5. Le séchage des gaz

Les gaz de sols sont humides ; pour les prélèvements et le piégeage de certaines molécules, cela peut poser problème. Il existe des systèmes de séchage des gaz en amont du support de prélèvement (filtre imprégné de sulfate de calcium ou membrane nafion, plus compliquée à mettre en œuvre sur le terrain) ; se reporter au guide BRGM/INERIS [9] sur les prélèvements de gaz du sol et d'air ambiant. Si ces pièges retiennent l'eau, ils peuvent bien sûr retenir des molécules d'intérêt sans forcément savoir quelle quantité est retenue. A ce titre, les systèmes de séchage ne sont pas forcément utilisés sur le terrain et la solution est plutôt de diminuer le volume d'air prélevé si cela est possible ou alors utiliser le support le plus hydrophobe possible ou alors de reporter l'intervention si le sol ou l'ouvrage de prélèvement est saturé en eau.



Question 26 : Faut-il des filtres pour tous les composés à analyser dans les gaz ?

Se reporter au guide BRGM/INERIS [9] sur les prélèvements de gaz du sol et d'air ambiant

4.6. Saturation/claquage des tubes de charbon actif

Le charbon actif est un support sur lequel les COV sont piégés de manière réversible. La fixation met en jeu des liaisons faibles. Lorsqu'un mélange de composés est prélevé, une compétition peut s'instaurer entre les composés. Plusieurs paramètres peuvent intervenir : affinité, concentration, nombre de molécules, famille de molécules, humidité, température etc... Un composé volatil seul peut très bien se fixer sur un charbon actif alors



qu'en présence d'un composé moins volatil, il sera désorbé du tube pendant le prélèvement. Cet équilibre est moins difficile à appréhender pour les supports qui mettent en jeu des réactions chimiques (filtres imprégnés, gel de silice imprégné de DNPH...) pour lesquels deux cas sont possibles : il reste du réactif et dans ce cas, le piégeage est efficace ou tout l'imprégnant a réagi et le piégeage est complètement inefficace. Dans ce cas, même si l'ensemble du réactif est consommé, les espèces piégées ne seront pas désorbées.



Pour plus de détail, se référer au guide INERIS/BRGM [9].

Question 27 : Quelle différence entre saturation et claquage des supports pour les gaz ?

La saturation d'un support correspond à la masse maximale d'un composé que le charbon peut supporter. On l'exprime en mg de composé par g de charbon.

Le claquage correspond au volume maximal à prélever pour que moins de 5 % (en général) de la concentration appliquée se retrouve sur la plage de contrôle.

Dans tous les cas, des données sur les claquages des supports existent pour beaucoup de molécules mais les volumes de claquage sont étudiés pour des composés seuls. Il s'avère très difficile pour le laboratoire de déterminer des volumes de claquage pour des mélanges complexes.



Se référer au guide INERIS/BRGM [9].

Question 28 : Pourquoi n'y a-t-il pas d'analyse systématique de la zone de contrôle du tube de prélèvement des gaz ?

Lorsque le préleveur ne sait absolument pas quels composés seront présents ni en quelles quantités (screening), l'analyse réalisée est purement qualitative et le prélèvement ne doit pas nécessairement être validé. Dans ce cas, l'analyse de la plage de contrôle n'est pas obligatoire et permet de réduire les coûts liés aux analyses.



Dans tous les autres cas, la zone de contrôle doit faire l'objet d'une analyse pour que le prélèvement soit validé.

Question 29 : Pourquoi détecte-t-on parfois des composés dans la zone de contrôle alors que ces mêmes composés sont en faible concentration sur la zone de mesure ?

Comme expliqué en préambule, ceci peut être fréquent sans que l'analyse ne soit à remettre en cause. Cela peut être dû à un débit de prélèvement trop important (supérieur aux recommandations du tube) ou à une durée de prélèvement trop longue. Par exemple, dans le cas où des concentrations importantes en triméthylbenzènes, sont mesurées (point d'ébullition autour de 170°C), couplées à la présence de chlorure de vinyle monomère (CVM, point d'ébullition négatif), le triméthylbenzène va occuper la plage de mesure et déplacer le CVM vers la plage de contrôle si le prélèvement est trop long. On peut alors observer une concentration positive en CVM sur la plage de contrôle, supérieure à celle de la plage de mesure.



Question 30 : A partir de quel pourcentage de la substance dans la zone de contrôle estime-t-on que le résultat n'est plus valide ?

Dans le cas de l'analyse de l'air des lieux de travail, le résultat est invalidé pour une concentration sur la zone de contrôle supérieure à 5% de celle mesurée sur la plage de mesure. Ce seuil est également celui mentionné pour l'analyse des gaz du sol dans la norme NF ISO 18400-204. Cette interprétation reste à la charge du bureau d'étude ou de l'entreprise de travaux.



Question 31 : Quelle est l'influence de l'humidité sur les résultats de l'analyse d'air/de gaz ?

Dans la mesure où la vapeur d'eau peut être piégée sur le support, elle peut contribuer à son claquage.

Les filtres à charbon actif sont moins sensibles à l'humidité que les autres adsorbants hydrophiles et l'influence de l'humidité sur l'analyse de ces filtres reste limitée.



Question 32 : Y-at-il des blancs réalisés pour l'analyse d'air/de gaz ?

D'après le guide INERIS/BRGM [9] : « la réalisation systématique des blancs de transport et de terrain peut permettre de détecter et quantifier les contaminations. Il convient de vérifier que la valeur des blancs est



strictement inférieure à 10% des valeurs des échantillons. Si tel n'est pas le cas, les résultats de mesure devront être considérés avec précaution. »

Le laboratoire réalise également des blancs de laboratoire.

5. La matrice NAPL

La matrice NAPL (Non Aqueous Phase Liquid), ou phase organique, correspond à une phase flottante ou coulante dans un aquifère, comprenant un ou plusieurs composés organiques.

Les principaux paramètres proposés par les laboratoires pour son analyse sont les suivants :

- concentrations massiques :
 - Hydrocarbures : BTEX, HCT par tranches (ou fractions), TPH ;
 - MTBE/TAME ;
 - Composés organo-halogénés : COHV, chlorobenzènes, chlorobutadiènes ;
 - PCB ;
 - Méthylmercure.
- chromatographie qualitative ;
- indicateurs physiques : densité, viscosité.

Les volumes de NAPL nécessaires pour l'analyse sont généralement d'environ 50 ml. Une attention particulière est à porter aux émulsions NAPL/eau, dont le résultat quantitatif sera à la fois différent du résultat sur la matrice NAPL (sous-estimation) et la matrice eau (sur-estimation).

En présence de deux phases, le laboratoire contacte le client pour savoir sur quelle phase réaliser l'analyse (analyse de la phase organique ou de la phase aqueuse, ou bien sur chacune après séparation. Cela est mentionné sur le rapport d'essai.

A de rares exceptions, les clients demandent de travailler sur la phase aqueuse.

Les méthodes analytiques sont généralement des méthodes internes.

6. La matrice végétaux

Dans le cadre d'étude environnementale, les méthodes de préparation et d'analyse ne sont pas normalisées comme cela peut l'être dans un cadre agroalimentaire réglementé.

Pour aider le prestataire dans ces démarches, un guide d'échantillonnage des végétaux potagers dans le cadre des diagnostics environnementaux [10] a été rédigé par un groupe de travail spécifique co-initié et co-piloté par l'ADEME et l'INERIS.

Ce guide technique précise :

« L'interface avec le laboratoire d'analyses est essentielle pour mener efficacement la mesure recherchée. Il est en particulier important de prendre contact avec le laboratoire le plus tôt possible pour avoir des informations techniques (quantités, stockage, etc.) qui permettront de garantir au mieux l'analyse des échantillons dans des conditions optimales. La sélection du laboratoire d'analyses ne doit donc pas reposer uniquement sur le critère financier, mais aussi sur des éléments d'appréciation techniques dont certains sont précisés à l'annexe 7. Ces informations concerneront notamment les points suivants :

- *La masse nécessaire à l'analyse, en fonction des substances recherchées et de la limite de quantification analytique souhaitée.*
- *Le conditionnement (le laboratoire peut avoir des exigences particulières en plus de celles mentionnées ci-dessus).*
- *Le délai d'expédition optimal : le délai entre l'échantillonnage et la prise en charge par le laboratoire d'analyses devant être réduit au mieux.*



- La température à laquelle les échantillons doivent être conservés.
- Le mode de transport des échantillons.

Ces points sont essentiels pour mener à bien l'analyse ultérieure de l'échantillon du fait, notamment, de la fragilité des matrices végétales. L'opérateur a également la charge de spécifier précisément les besoins au laboratoire d'analyses. Il faut être bien conscient que les pratiques usuelles, par défaut ou normatives, développées pour les végétaux dans d'autres contextes, peuvent ne pas être adaptées aux objectifs visés ici. Ainsi, il sera notamment précisé au laboratoire :

- les organes et les substances à analyser (ces dernières ayant été choisies pour l'évaluation du risque) et les limites de quantification à atteindre (ces dernières pouvant être estimées à partir d'un calcul de risque préliminaire)
- le mode de préparation des échantillons selon les objectifs visés. Ainsi pour les légumes feuilles, il faut demander au laboratoire d'écartier de l'analyse les feuilles extérieures qui sont souvent détériorées, les plus souillées et rarement consommées
- l'éventuel nettoyage (et la qualité de l'eau utilisée le cas échéant) et épluchage des échantillons prélevés. Ces derniers points sont bien sûr fonction des scénarios de consommation spécifiques à chaque cas d'étude et doivent être décidés lors de l'établissement du schéma conceptuel
- l'unité de la mesure (en masse de végétal frais et/ou sec)
- lorsque l'on dispose de l'information, les niveaux de concentrations attendues a priori dans les échantillons. Cela est notamment utile pour la préparation des solutions étalons. A minima, l'environnement industriel des plantes prélevées peut être signalé au laboratoire.

Les principales techniques d'analyse disponibles dans les laboratoires sont indiquées dans l'illustration 5.

Paramètre	Méthode	Limite de quantification indicative
Préparation pour analyse métaux	Digestion acide	/
Mercuré	SAA vapeur froide	0,01 mg/kg
Métaux hautes LQ	ICP-AES	de 0,5 à 0,05 mg/kg
Métaux basses LQ	ICP-MS	0,05 à 0,005 mg/kg
Huiles minérales	GC-FID	1 mg/kg
BTEX	GC-MS	0,5 à 0,005 mg/kg
COHV	GC-MS	0,5 à 0,05 mg/kg
Dioxines et Furannes	GC-HRMS	1 ngTQE OMS/kg
PCB	GC-HRMS	0,5 µg/kg
HAP	GC-MS	0,5 µg/kg

Illustration 5 : Principales techniques d'analyse disponibles dans les laboratoires pour l'analyse des métaux et de composés dans les végétaux.

Cas des hydrocarbures :

Les végétaux contiennent des substances naturelles (de type caroténoïdes ou terpènes) qui sont quantifiées comme des hydrocarbures lors d'analyse des hydrocarbures totaux (**Fiche composé 12 - Hydrocarbures**).

Pour mettre en évidence une contamination spécifique par des huiles minérales, il est recommandé de doser les familles suivantes qui représentent les 2 fractions des huiles minérales, fraction hydrocarbures saturés (MOSH,



Mineral Oil Saturated Hydrocarbons) et fraction hydrocarbures aromatiques (MOAH, Mineral Oil Aromatic Hydrocarbons). Les hydrocarbures saturés (MOSH+POSH) et aromatiques (MOAH) sont séparés durant l'analyse.



Question 33 : Que sont les MOSH/MOAH ?

Les huiles minérales sont essentiellement composées de deux types de fractions chimiquement et structurellement différentes. La fraction primaire (75% à 85%) est composée de MOSH, hydrocarbures saturés d'huile minérale, tandis que la fraction secondaire (15% à 25%) est composée de MOAH (hydrocarbures aromatiques d'huile minérale (Illustration 5)). Les deux fractions sont constituées de chaînes carbonées ayant généralement moins de 25 atomes de carbone. Les MOSH sont des hydrocarbures saturés et analogues à la paraffine, c'est-à-dire à chaîne ouverte, généralement ramifiés et naphthéniques (cycliques), de viscosité faible à moyenne. En revanche, les MOAH constituent une classe nombreuse et diverse de composés d'hydrocarbures aromatiques, généralement composés de 1 à 4 cycles, dont 97% sont alkylés.



Question 34 : Que sont les POSH ?

Les POSH (Polyolefin Oligomeric Hydrocarbons) sont des hydrocarbures polyoléfines oligomériques saturés issus des plastiques.

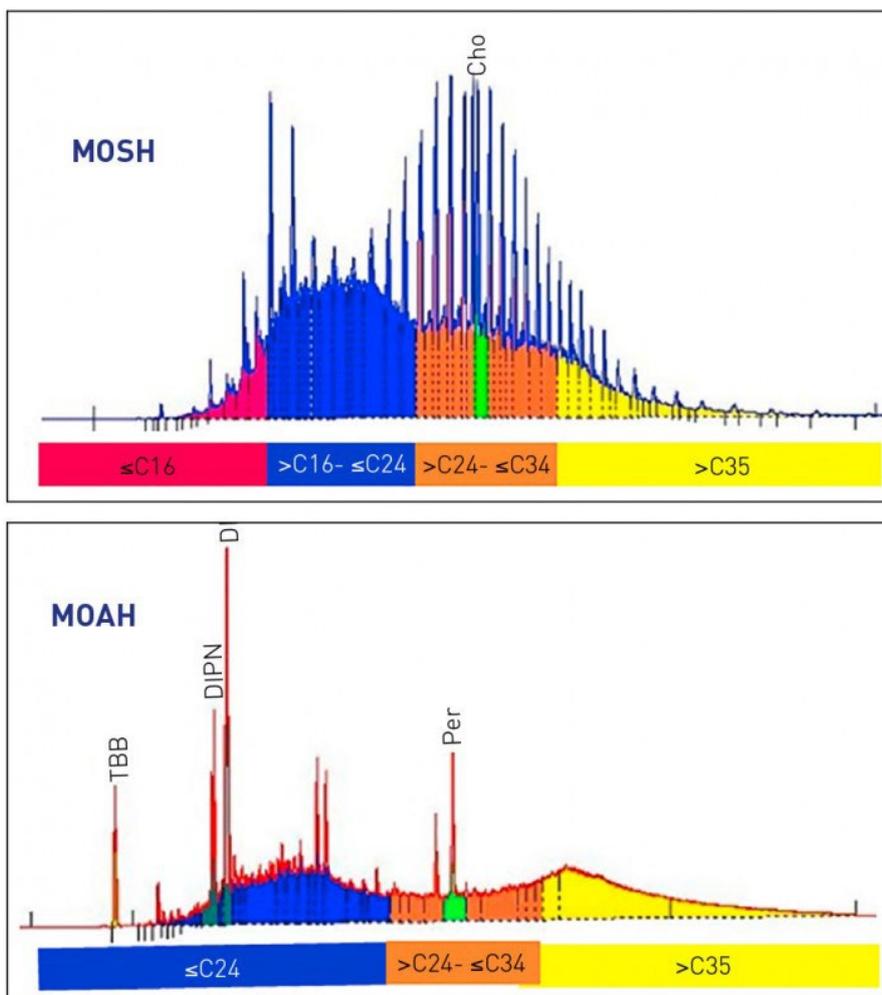


Illustration 6 : schéma illustrant les bosses et pics chromatographiques des MOSH et MOAH .



Les focus

Focus #1 - Sécurité pour la manipulation des échantillons en laboratoire

Informations dues par le client

Le demandeur doit s'assurer et garantir que l'échantillon ne présente pas de danger pendant le transport ni au laboratoire pour le personnel et le matériel. Le demandeur doit s'assurer des habilitations du laboratoire pour travailler sur ses échantillons. Une attention particulière doit être portée aux échantillons susceptibles de contenir de l'amiante, des radio-éléments, des substances générant un risque bactériologique et/ou infectieux ou des produits dangereux rares (gaz explosif, substances pyrotechniques...). Il est également vivement conseillé au demandeur d'informer le laboratoire en cas de suspicion de concentrations importantes de composés dans les échantillons afin de limiter l'exposition des opérateurs et par la suite de préserver les appareils d'analyse de tout phénomène de saturation ; pour cela, le demandeur peut se baser sur des constats de terrain tels que la présence de produit pur, les mesures in situ très élevées (PID), des odeurs, des couleurs, etc... ou les résultats des analyses passées (suivi de site).

Il n'est pas possible d'indiquer ici une gamme de concentration considérée comme forte.

Risque amiante

Lors du transport : L'envoi des échantillons potentiellement amiantés au laboratoire est réglementé par le décret n°88-466 du 28 avril 1988 [11].

Tout échantillon suspecté d'être amianté doit être transmis sous double ensachage individuel et une signalétique amiante (étiquette amiante) doit être apposée sur le sachet extérieur de chaque échantillon. Les glacières et sachets zip doivent être décontaminés extérieurement avec une lingette humide.

Une étiquette matériaux dangereux et une étiquette amiante (illustration 7) doivent être apposées de façon pérenne sur la glacière. Elles sont fournies par le laboratoire s'il dispose de l'information en amont de l'envoi du flaconnage.



Illustration 7 : Etiquette matériaux dangereux et étiquette amiante à apposer sur la glacière contenant les échantillons.

A l'arrivée au laboratoire : La manipulation d'échantillons amiantés rentre dans le champ du décret du code du travail n°2012-639 du 4 mai 2012 relatif aux risques d'exposition à l'amiante [12], sous-section 4 « intervention sur des matériaux, des équipements, des matériels ou articles susceptibles de provoquer l'émission de fibres d'amiante ».

En cas de suspicion de présence d’amiante, l’échantillon doit faire au préalable l’objet d’une recherche d’amiante par un laboratoire spécialisé. Les analyses physico-chimiques ne sont pas démarrées avant d’avoir le résultat de cette mesure.

Si la présence d’amiante est négative, l’échantillon peut être transmis à un laboratoire d’analyse environnementale classique pour la recherche de polluants chimiques.

En cas de présence d’amiante ou si la levée de doute concernant cette présence n’a pas été faite, la recherche de polluants chimiques doit se faire uniquement dans des laboratoires habilités pour travailler sur des matériaux amiantés. Le laboratoire doit disposer des équipements de protection adéquats, de la formation nécessaire (sensibilisation au risque amiante et formation sous-section 4) ainsi que d’un suivi médical adapté.

Risque lié aux radio éléments

En cas de suspicion de la présence de radio éléments (radioactivité naturelle ou artificielle), il est nécessaire de réaliser un contrôle radiologique avant le prélèvement et l’envoi des échantillons au laboratoire.

Dans le cas d’une présence avérée, avant tout envoi au laboratoire, le client doit communiquer à la PCR du laboratoire (Personne Compétente en Radioprotection, disposant d’un diplôme attestant de sa compétence) le contenu radiologique de l’échantillon, c’est-à-dire les activités pour chaque radionucléide présent dans l’échantillon (activité exprimée en Bq par kg ou par litre) et la masse d’échantillon envoyée.

Les laboratoires d’analyse environnementale conventionnelle ne disposent pas de moyen de radioprotection. En cas de suspicion de présence de radio-éléments, les échantillons ne peuvent être envoyés que dans des laboratoires habilités pour travailler sur des échantillons très faiblement actifs ou faiblement actifs, c’est à dire disposant des moyens de radioprotection adaptés et dont l’activité est autorisée par l’ASN (Autorité de Sûreté Nucléaire). Cette autorisation est propre à chaque laboratoire. Elle fixe les radio-éléments et les quantités maximales que le laboratoire peut détenir. Il n’y a pas de liste exhaustive de laboratoires réalisant de telles analyses, mais les laboratoires conventionnels peuvent aiguiller le client vers un interlocuteur qui pourra répondre à sa demande.

Pour les laboratoires disposant d’une autorisation de l’ASN à détenir et utiliser certains radionucléides, si les activités cumulées par radionucléide sont inférieures aux seuils fixés par l’ASN pour le laboratoire, l’échantillon peut être accepté et la PCR du laboratoire émet un document d’acceptation et l’envoie au client.

En cas de présence de radio-éléments, l’échantillon doit être transporté selon les règles de l’ADR (Accord for Dangerous goods by Road ou Accord pour le transport des marchandises dangereuses par la route) s’il ne dispose pas d’attestation d’exemption. Les signalétiques adéquates doivent être apposées sur le colis.

Rappel : les seuils d’exemption sont définis dans les normes fondamentales de sûreté de l’AIEA (Agence Internationale de l’Energie Atomique), dans la directive 96/29/Euratom du 13 mai 1996 et dans le code de la santé publique. Ces seuils sont des valeurs à partir desquelles toute intention de détention, de manipulation ou de transport d’un radionucléide doit être déclarée par écrit aux autorités compétentes. Ces seuils sont différents des seuils fixés par l’Autorité de Sûreté Nucléaire pour le laboratoire. Un laboratoire n’est pas forcément autorisé à travailler sur des échantillons exemptés.

Risque bactériologique et infectieux

Les déchets infectieux de type déchets d’activité de soins à risques infectieux (DASRI) définis par les dispositions de l’article R.1335-1 du code de la santé publique ne sont pas acceptés par les laboratoires d’analyses environnementales.

Pour toute autre matrice (sol, boue, eau, déchet) pouvant présenter un risque bactériologique, le client doit, avant tout envoi d’échantillon, vérifier avec le laboratoire ses habilitations pour ce type d’échantillon et ses conditions d’acceptation.

Risque de produit dangereux rare

Les laboratoires peuvent, sous conditions, accepter des échantillons contenant des produits dangereux rares (gaz explosif, substances pyrotechniques...). Le demandeur doit, avant tout envoi d'échantillon, vérifier avec le laboratoire ses habilitations pour ce type d'échantillon et ses conditions d'acceptation.

Focus #2 - Altération des échantillons

Tous les échantillons (eaux, sols, air) sont susceptibles de se modifier par suite de réactions physiques, chimiques ou biologiques qui peuvent avoir lieu entre l'instant du prélèvement et le début de l'analyse. La nature et l'intensité de ces réactions sont souvent telles que, si les précautions nécessaires ne sont pas prises pendant l'échantillonnage, le transport et le stockage, les concentrations déterminées seront différentes de ce qu'elles étaient au moment du prélèvement.

L'importance de ces modifications dépend :

- de la nature chimique et biologique de l'échantillon ;
- de sa température (**Focus 4 - Garantir le maintien de la température pendant le transport**) ;
- de son exposition à la lumière ;
- de la nature du récipient (voir **Focus 3 - Le flaconnage**) ;
- du temps qui sépare le prélèvement de l'analyse ;
- des conditions auxquelles l'échantillon est soumis, par exemple l'agitation au cours du transport.

Les composés sont affectés par des phénomènes d'altération différents (Illustration 8), par exemple :

- volatilisation pour les composés volatils (COHV, BTEX,...) ;
- dégradation à la lumière des composés photosensibles (organo-étains, HAP) ;
- dégradation biologique des composés : la présence de bactéries, d'algues et d'autres organismes peut consommer certains constituants des échantillons, et ainsi affecter certaines mesures (notamment les paramètres à mesurer sur site : pH, teneur en O₂, Eh, conductivité dans le cas des eaux). Les composés organiques sont particulièrement concernés par la dégradation biologique ;
- oxydation par l'oxygène dissous présent dans les échantillons ou par l'oxygène de l'air, par exemple pour les composés organiques, le fer(II), les sulfures, le sulfure d'hydrogène, l'ammonium... ;
- précipitation de certaines substances présentes initialement dans la phase dissoute (par exemple le carbonate de calcium, les métaux ou les composés métalliques tels que l'hydroxyde d'aluminium) ;
- évaporation de certaines substances (par exemple l'oxygène, les cyanures et le mercure) ;
- polymérisation/dépolymérisation : les produits polymérisés peuvent se dépolymériser et, inversement, les composés simples peuvent se polymériser.

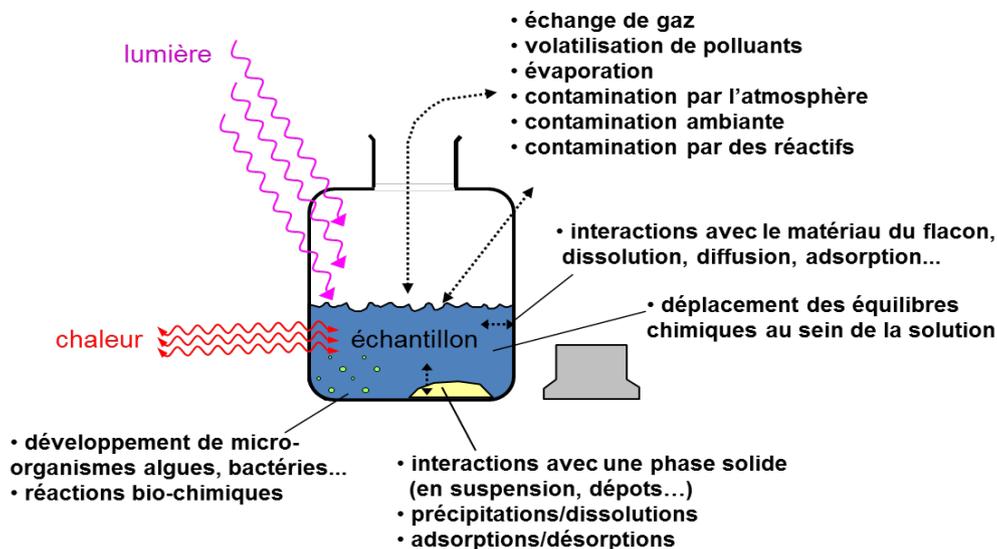


Illustration 8 : Exemples de phénomènes d'altération de l'échantillon à l'issue de son prélèvement

Focus #3 - Le flacottage

Les opérateurs réalisant l'échantillonnage doivent disposer des consignes du laboratoire relatives :

- au flacottage (nature, volume, remplissage, manipulation) ;
- au conditionnement des échantillons sur site (ajout ou présence de réactifs dans le flacottage, consignes particulières de rinçage des flacons notamment...) ;
- à l'étiquetage ;
- aux conditions de transport ;
- aux consignes de sécurité et au port des EPI adaptés en fonction des réactifs de stabilisation potentiellement présents dans les flacons.

Dans tous les cas, il est recommandé d'utiliser les flacottes fournis par le laboratoire. En effet, ils sont adaptés aux besoins des prestataires et peuvent contenir des réactifs de stabilisation des échantillons. Il est également indispensable de respecter les consignes transmises par le laboratoire.

Il est vivement recommandé au prestataire de commander au laboratoire le flacottage adapté (en termes de nature, de quantité...) à chaque campagne de prélèvement (plutôt que de stocker du flacottage vide dans ses locaux).

En l'absence de flacottage et/ou de consignes fournis par le laboratoire, les règles générales à respecter sont les suivantes. Il convient que les flacons à bouchon vissé et les flacons à col large ou étroit soient munis de bouchons/capuchons en plastique inerte.

- Pour les composés organiques (eaux, sols) : utiliser un flacon en verre non pelliculé, brun pour les substances photosensibles, en verre blanc pour les substances non photosensibles. Dans le doute, utiliser de préférence un flacon en verre brun. Il est également possible de protéger un flacon en verre blanc de la lumière par une feuille d'aluminium ou en l'introduisant immédiatement dans l'enceinte réfrigérée (glacière préalablement refroidie) ;
- Pour les métaux et les paramètres physico-chimiques : l'emploi de flacons en polyéthylène convient. Il est préférable d'utiliser des flacons en matériaux ayant une plus grande inertie chimique, par exemple le polytétrafluoroéthylène (PTFE), mais leur coût est souvent trop élevé pour les applications courantes.

l'indicateur signale tout dépassement de la température montant ou descendante, selon le capteur, par un changement de couleur, ou visualisation d'un curseur.

Par exemple : pour un indicateur +2/+8°C :

- si la température descend sous +2°C, un curseur bleu signale que le produit a été exposé au gel ;
- si la température monte au-dessus de +8°C, un curseur rouge signale que le produit a été exposé à la chaleur.



Illustration 9 : Exemple d'indicateur de températures irréversibles : réglette avec curseur indicateur, ou pastille se colorant

- L'enregistreur de données ou data logger (Illustration 10) :

L'enregistreur de données mesureur de température est un petit appareil électronique placé dans la glacière, alimenté par une batterie pour la mesure de température selon une vaste plage de température de fonctionnement. La mémoire interne constante garantit une haute sécurité des données. L'enregistreur de données pour la mesure des températures se programme, s'initialise et se ferme facilement grâce à un ordinateur. Grâce au logiciel d'exploitation de l'appareil, il est possible de lire et archiver toute l'information et les valeurs de mesure. Il est possible de programmer le pas de mesure (de 5 secondes à 30 minutes) ou de programmer le début de l'enregistrement avec un horaire différé (0... 30 jours). Certains enregistreurs ont également des témoins lumineux de dépassement de température.



Illustration 10 : Exemple d'un enregistreur de température sur sa base de lecture

Focus #5 - La lixiviation

Les essais de lixiviation sont appliqués à des sols, des déchets... afin d'en déterminer le comportement à la lixiviation (relargage des composés par lixiviation) à court terme (24h) ou à long terme (plusieurs mois) dans le cadre d'une évaluation d'impact ou à des fins de conformité ou de comparaison.

La caractérisation de déchet ou sol par essai de lixiviation consiste en la détermination de ses propriétés intrinsèques et en l'évaluation du relargage des éléments potentiellement toxiques à partir de ce matériau dans des conditions spécifiées, qui peuvent être des conditions naturelles (eau déminéralisée en contact avec l'atmosphère) ou extrêmes (solution de lixiviation acide ou basique). Les principaux essais de lixiviation statiques sont des essais en « batch » pour lesquels l'échantillon est mis en contact avec une quantité de lixiviant dans un récipient fermé pendant une durée déterminée. Par ailleurs, des essais de conformité ont été développés dans le but de comparer les résultats obtenus avec des seuils réglementaires de concentration en éléments. Ils permettent d'établir l'admissibilité en décharge ou d'évaluer la dangerosité du déchet.

Les essais de comportement à long terme des déchets ou des sols sont des essais de lixiviation dynamiques avec renouvellement de la solution de lixiviation. Ils visent à déterminer les paramètres de la cinétique de l'émission des polluants à partir d'un déchet ou d'un sol. Le renouvellement de l'éluat avec une certaine périodicité permet de caractériser la dynamique de relargage des éléments par le suivi de la composition de l'éluat.

Le laboratoire analyse des éluats obtenus par la mise en œuvre de l'essai de lixiviation normalisé NF EN 12457-2 (norme pour les déchets). Pour cet essai, le prétraitement consiste en un tamisage et éventuellement un séchage et un broyage si la masse des particules inférieures à 4 mm représente au moins 95 % de l'échantillon (si ce n'est pas le cas, les particules de taille supérieure à 4 mm doivent être concassées au préalable). Durant cet essai, 100 g d'un échantillon représentatif de granulométrie inférieure à 4 mm est mélangé avec un lixiviant dans un ratio Liquide/Solide = 10. L'ensemble est soumis sous agitation pour une durée de 24 h. L'éluat filtré moyennant une membrane d'une porosité de 0,45 µm sera soumis aux différentes analyses en vue de comparer les résultats obtenus aux seuils d'admission des installations de stockage de l'arrêté ISDI du 12 décembre 2014 [1]. Il est à noter, du fait de l'agitation de 24h, que les délais de rendu des résultats pour les tests de lixiviation ne peuvent pas être de 24h ; une préparation physique de l'échantillon étant requise avant l'étape d'agitation.

Question 36 : Quel est le calcul permettant de passer de la concentration en mg/l dans le lixiviat à celle en mg/kg de l'échantillon de sol ?

La norme NF EN 12457-2 spécifie un essai de conformité de relargage d'un constituant en appliquant un rapport liquide-solide de 10 l/kg de matière sèche et un calcul de la teneur mobilisable comme suit :

$$A = C \times \left(\frac{L}{M_s} + \frac{TH}{100} \right)$$

avec :

A = relargage d'un constituant pour un rapport liquide/solide de 10 (en mg/kg de matière sèche)

C = concentration d'un constituant particulier dans l'éluat (en mg/L)

L = volume de lixiviant utilisé (en L)

TH = taux d'humidité (en % de la matière sèche)

M_s = masse de la prise d'essai sèche (en kg)

Focus #6 - La percolation

La norme NF EN 14405 (2005) permet la détermination du comportement à la lixiviation des substances inorganiques et organiques non volatiles issues de déchets granulaires dans des conditions de percolation spécifiées.

Cette méthode vise à déterminer le relargage de constituants issus de déchets, avec ou sans réduction granulométrique, placés dans une colonne où ils sont soumis à une percolation par un lixiviant (eau déminéralisée ayant une conductivité maximale de 0,1 mS/m). Un écoulement ascendant continu est appliqué pour saturer la colonne en eau. Les conditions de l'essai, y compris le débit du lixiviant, sont sélectionnées selon les objectifs, pour permettre d'identifier, à partir des résultats, les constituants rapidement lixiviés et ceux dont le relargage subit un retard sous l'effet de l'interaction avec la matrice.

La prise d'essai du déchet à soumettre à essai est placée dans une colonne ($h = 30 \pm 5$ cm, diamètre 5-10 cm) selon une méthode normalisée. Le lixiviant est percolé dans l'écoulement ascendant à travers la colonne, à un débit défini et jusqu'à l'obtention d'un rapport liquide/solide déterminé. L'éluat est collecté en différentes fractions qui correspondent chacune à une quantité de lixiviant égale à $0,1 \pm 0,02$ fois la masse de déchet. La caractérisation physique et chimique des fractions est effectuée selon des méthodes normalisées existantes. Au cours de l'essai, les conditions d'équilibre en sortie de colonne sont vérifiées après la période d'équilibrage par une mesure d'écart de pH. L'essai est terminé lorsque le rapport Liquide/Solide de 10 l/kg de matière sèche est atteint.

Focus #7 - Les principes analytiques pour les composés organiques

Les principales techniques analytiques sont succinctement décrites dans les paragraphes ci-dessous. Il s'agit de notions générales, communément applicables aux échantillons de sol, d'eaux ou de gaz selon la technique.

La chromatographie

La chromatographie permet la séparation des composés contenus dans l'échantillon ou son extrait, afin de pouvoir réaliser ensuite leur identification et leur dosage au moyen d'un détecteur. On dispose de deux types de chromatographie, que l'on utilise selon les composés à analyser.

La chromatographie en phase gazeuse (CPG ou GC)

La chromatographie en phase gazeuse est une technique de séparation basée sur la distribution des solutés d'un mélange entre 2 phases :

- phase stationnaire : solide contenu dans la colonne chromatographique. Il existe différentes phases stationnaires qui caractérisent des types de colonne, utilisés préférentiellement pour certaines familles de composés (par exemple colonne dédiée aux PCB, aux alcools...);
- phase mobile : gaz, envoyé dans la colonne et qui se déplace jusqu'au détecteur, appelé gaz vecteur.

Le mélange à analyser est injecté dans le chromatographe à l'aide d'une seringue. Une fois vaporisés par l'injecteur, les composés sont entraînés dans la colonne par le gaz vecteur. Suivant l'affinité entre les composés et la phase stationnaire, ceux-ci sont entraînés plus ou moins rapidement par le gaz vecteur. Cette différence de vitesse, dite vitesse d'éluion, entraîne la séparation des substances qui sont alors détectées en sortie de colonne. Les différents composés sont caractérisés par un pic. L'ensemble des pics enregistrés est appelé chromatogramme. Il existe différents détecteurs pouvant être couplés au système chromatographique permettant ainsi la détection des composés.

La chromatographie en phase liquide (HPLC ou LC)

La chromatographie en phase liquide (HPLC – High Performance Liquid Chromatography) est une technique de séparation basée sur la distribution des solutés d'un mélange entre 3 phases :

- phase stationnaire : solide contenu dans la colonne chromatographique. Il existe différentes phases stationnaires qui caractérisent des types de colonne, utilisés préférentiellement pour certaines familles de composés (par exemple colonne dédiée aux HAP, aux anions...);
- phase mobile : liquide, solvant ou mélange de solvants (eau, acétonitrile, méthanol...), envoyé dans la colonne et qui se déplace jusqu'au détecteur. Cette phase mobile est appelée « éluant » ;
- le solvant de l'extrait de l'échantillon. Le mélange à analyser est injecté dans la colonne à travers laquelle circule la phase mobile liquide, transportée au travers du système chromatographique par une pompe sous haute pression. Les composés en solution se répartissent alors suivant leur affinité entre la phase mobile (éluant) et la phase stationnaire, située dans la colonne chromatographique.

En sortie de colonne, grâce à un détecteur approprié, les différents solutés sont caractérisés par un pic. L'ensemble des pics enregistrés est appelé un chromatogramme.

En comparaison avec la chromatographie gazeuse, les composés à séparer restent à l'état liquide tout au long du processus d'analyse.

Les principales techniques d'injection

SPME : Solid-Phase-Micro-Extraction

La réalisation d'une injection par micro-extraction sur phase solide (SPME) nécessite deux éléments principaux : une fibre sur laquelle les composés vont s'adsorber et une seringue dans laquelle vient se loger la fibre.

Dans la majorité des cas, l'injection SPME est pratiquée via un passeur automatique d'échantillons. La fibre est plongée dans l'échantillon à analyser. Après un temps suffisant (appelé temps d'équilibration), il s'établit un équilibre de partage entre la phase solide constituée par la fibre et la phase liquide ou gazeuse (en cas d'injection Headspace SPME) de l'échantillon. La fibre est ensuite rétractée dans l'aiguille pour être placée dans le bloc injecteur du chromatographe et désorbée par chauffage.

L'extraction par SPME est sélective en fonction de la nature de la fibre utilisée et de son diamètre. D'une façon générale, la nature de la fibre va sélectionner la nature des polluants analysés et son diamètre va sélectionner leur masse molaire (plus le diamètre est faible, plus les composés extraits auront majoritairement une grande masse molaire). Une fibre SPME est réutilisable jusqu'à une centaine de fois. L'extraction par SPME permet de réaliser des analyses qualitatives et quantitatives dont la sensibilité permet d'atteindre des concentrations de l'ordre de quelques ppt (partie par trillion = 1 picogramme dans 1 kilogramme). Les principaux avantages de la SPME sont sa sélectivité, son faible coût et sa rapidité de mise en œuvre.

Cependant, l'extraction SPME est une technique d'injection qui peut présenter des problèmes de reproductibilité notamment lorsque la fibre est plongée directement dans l'échantillon car elle peut alors être détériorée par la nature de l'échantillon. Les fibres sont également fragiles et se cassent facilement, notamment en présence d'agitateur mécanique. Enfin des composés de haute masse moléculaire peuvent s'adsorber définitivement sur la fibre et poser ainsi des problèmes de rémanence et donc d'interférence sur les résultats analytiques. Ainsi, plus la nature de l'échantillon à analyser est complexe, plus il est difficile d'obtenir de bons résultats.

Headspace : espace de tête

L'injection Headspace (espace de tête) est une technique d'injection qui consiste à chauffer pendant un certain temps un échantillon à analyser. Les composants volatils de l'échantillon migrent dans la phase gazeuse située au-dessus de celui-ci et c'est cette phase qui est prélevée et injectée dans le chromatographe.

La technique d'injection par espace de tête permet de réaliser des analyses qualitatives ou quantitatives de substances volatiles dans des échantillons de type liquide ou solide, et est particulièrement favorable pour l'analyse des traces. C'est une technique facile à mettre en place au moyen d'un passeur automatique qui permet de contrôler le temps de chauffage et d'agitation de chaque flacon d'analyse. Cependant, comme la seringue de l'injecteur effectue son prélèvement uniquement dans la phase gazeuse, l'injection Headspace se limite aux analytes volatils, comme par exemple l'analyse des composés organiques volatils provenant d'eaux ou d'échantillons de terre contaminés.

Purge and trap

La technique d'injection « Purge and trap » repose sur une extraction gaz-liquide de composés volatils contenus dans un échantillon sous forme liquide ou solide pulvérisé à l'aide d'un gaz inerte par bullage. L'appauvrissement permanent de l'espace de tête situé au-dessus de l'échantillon provoque ainsi un déplacement de l'équilibre qui favorise la désorption des molécules de la matrice. La phase gazeuse est ensuite concentrée sur un support adapté appelé piège (ou trap en anglais) et c'est ce support qui est ensuite désorbé par chauffage.

C'est une technique nécessitant une optimisation de plusieurs paramètres tels que la température de l'échantillon, la durée d'équilibration, le flux de gaz extracteur passant au travers de l'échantillon ainsi que la durée de balayage de l'espace de tête. Elle est particulièrement adaptée à l'analyse de composés très volatils mais la combinaison de plusieurs types d'adsorbants spécifiques dans un même piège permet d'étendre les capacités de piégeage à une plus grande variété de composés.

Les principales techniques de détection

Il existe différents détecteurs pouvant être couplés au système chromatographique permettant ainsi la détection des composés. Certains de ces détecteurs sont dits « spécifiques », c'est à dire sélectifs vis-à-vis de certains composés, d'autres plus génériques sont par opposition dits « non spécifiques ».

FID (détecteur à ionisation de flamme)

Les composés sont brûlés dans une flamme air-hydrogène. Une électrode collecte les ions Carbone formés qui génèrent un courant d'ionisation. Après amplification, un signal proportionnel au débit-masse du soluté est obtenu. Ce détecteur n'est pas sensible aux molécules minérales, il est utilisé pour l'analyse des composés combustibles (donc molécules organiques). Il est plus sensible aux molécules possédant des atomes de carbone liés à d'autres atomes de carbone ou d'hydrogène. Sa sensibilité diminue lorsque les composés possèdent des groupements fonctionnels (alcool, halogène, carbonyles...).

Spectrométrie de masse (MS)

La spectrométrie de masse est une méthode d'identification de molécules qui repose sur la détermination des masses atomiques des espèces présentes dans une solution. Cette technique utilise un champ électromagnétique pour séparer les différents composés selon le rapport de la masse sur la charge de l'ion détecté. De plus, la spectrométrie de masse permet de caractériser la structure chimique des molécules en les fragmentant. La détection MS est devenue irremplaçable dans le dosage des analyses de l'environnement. Elle permet l'identification des composés et leur quantification avec des seuils analytiques très bas.

C'est le détecteur le plus couramment utilisé pour les composés organiques, en chromatographie liquide et en chromatographie gazeuse.

Pour obtenir des informations plus précises sur la structure des ions fragments issus de la décomposition des composés introduits, on utilise des spectromètres de masse comportant au minimum deux analyseurs en série. Cette technologie que l'on nomme la spectrométrie de masse tandem ou MS/MS permet un gain en sensibilité et l'analyse d'un très grand nombre de composés en une seule injection. Elle est très répandue dans les laboratoires.

Absorption dans l'ultraviolet et le visible

C'est un détecteur utilisé en chromatographie liquide, pour l'analyse de composés qui absorbent dans l'UV et le visible, tels que les pesticides et autres composés. Il est moins spécifique que la spectrométrie de masse et est donc utilisé pour un nombre de composés plus restreint par série analytique, c'est-à-dire par famille (par exemple famille des HAP). Ce détecteur est de moins en moins utilisé par les laboratoires qui l'ont remplacé par le spectromètre de masse.

Spectrofluorimétrie

Ce mode de détection est sélectif et sensible pour les molécules qui absorbent dans l'UV et le visible réémettent une partie de la lumière absorbée à une longueur d'onde supérieure (fluorescence). En pratique, on irradie l'éluant avec une lumière de longueur d'onde définie et on mesure la fluorescence obtenue à une ou à plusieurs longueurs d'onde. Ils sont utilisés par exemple pour le dosage des HAP.

ECD (détecteur à capture d'électrons)

C'est un détecteur très sensible (valeurs voisines du picogramme) qui est constitué d'une source ionisante faiblement radioactive (^{63}Ni). Sa sensibilité est très élevée pour les composés renfermant des halogènes et elle croît lorsqu'on passe de l'iode au fluor ($\text{I} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$).

NPD (détecteur thermo-ionique)

Ce détecteur est un détecteur sélectif très sensible aux composés organiques azotés ou phosphorés. Son principe est proche du détecteur FID. L'effluent sortant de la colonne est mélangé avec l'hydrogène et est brûlé dans une flamme. Le gaz chaud circule sur une pastille en céramique qui sert d'électrode.

PID (détecteur à photoionisation)

Un détecteur à photoionisation est un détecteur d'ions utilisant des photons énergétiques (par exemple dans la gamme des ultraviolets) pour ioniser les molécules de gaz. Le gaz est bombardé par des photons, ce qui permet d'arracher des électrons aux molécules du gaz, les transformant ainsi en cations. Le gaz est alors ionisé (on parle de plasma), ce qui permet l'établissement d'un courant électrique, qui est le signal de sortie. Ce courant est alors amplifié et affiché sur un ampèremètre. Cet instrument mesure les COV et les autres gaz pour des concentrations allant de 1 ppb à 10 000 ppm. Sur site, il permet de connaître la composition d'un gaz immédiatement et de la contrôler en continu. En fonction des molécules que l'on cherche à détecter, le PID doit être équipé de lampes d'intensité différente.

Focus #8 - Les principes analytiques pour les composés inorganiques

Les métaux

L'extraction des métaux par digestion acide est une technique de séparation préparatoire visant à extraire les analytes métalliques de leur matrice minérale et organique. Cette extraction est réalisée en solubilisant les métaux dans l'acide. Ainsi débarrassée des autres matières, l'analyse de la solution acide permettra d'obtenir aisément les informations sur les différents analytes présents avec la méthode appropriée.

L'absorption atomique (AA)

L'absorption atomique de flamme est une méthode qui permet de doser essentiellement les métaux en solution. Cette méthode d'analyse élémentaire impose que la mesure soit faite à partir d'un élément à doser transformé à l'état d'atomes libres. L'échantillon est porté à haute température pour que les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés soient détruites. La spectrométrie d'absorption atomique est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome. Celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre : $\Delta E = hu$ où h est la constante de Planck et u est la fréquence du photon absorbé. Généralement, seuls les électrons externes de l'atome sont concernés.

Les photons absorbés étant caractéristiques des éléments absorbants, et leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atomes d'élément absorbant selon la loi de distribution de Boltzmann, l'absorption permet de mesurer les concentrations des éléments à doser. L'analyse par absorption atomique utilise la loi de Beer-Lambert.

La spectrométrie par torche à plasma (ICP)

Les techniques analytiques à plasma induit (ICP, abréviation de l'anglais « Inductively Coupled Plasma ») peuvent mesurer quantitativement la teneur en éléments d'un matériau. Les échantillons solides sont dissous ou digérés dans un liquide, qui est d'habitude une solution aqueuse acide. La solution prise pour échantillon est ensuite vaporisée dans le cœur d'un plasma d'argon induit. Toutes les espèces chimiques des substances à analyser subissent une atomisation, une ionisation et une excitation thermique, et elles peuvent alors être détectées et quantifiées soit avec un spectromètre à émission optique (OES), soit avec un spectromètre de masse (MS).

ICP-OES : Dans ce cas, on utilise le fait que les électrons des atomes excités (ionisés), lorsqu'ils retournent à l'état fondamental, émettent un photon dont l'énergie est caractéristique de l'élément.

ICP-MS : Cette technique utilise le fait que des ions peuvent être séparés les uns des autres par application de champs électromagnétiques, en fonction de leur masse atomique, de leur charge électrique.

La fluorescence X (FX)

La spectrométrie de fluorescence X (FX, ou XRF pour X-ray fluorescence) est une technique permettant l'analyse élémentaire. Dans le domaine des SSP, elle s'adresse exclusivement au dosage des métaux dans les matrices solides. L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet des rayons X, l'échantillon « entre en résonance » et réémet lui-même des rayons X qui lui sont propres - c'est la fluorescence.

Dosage par colorimétrie

Un dosage colorimétrique est un type de dosage possible lorsqu'une réaction chimique donne des produits colorés et que l'intensité de la coloration est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser.

Un dosage colorimétrique est également possible en utilisant des indicateurs colorés tels que l'hélianthine, la phénolphthaléine, le vert de bromocrésol qui vont se colorer par exemple à pH différents et de ce fait, vont pouvoir indiquer quand on atteint le point d'équivalence. On parle alors aussi de titrage colorimétrique.

Les dosages colorimétriques s'appuient sur la loi de Beer-Lambert. La mesure de l'absorbance est donnée par un spectrophotomètre qui mesure la densité optique. On envoie un faisceau de lumière monochromatique au travers d'une cuve d'épaisseur contenant une solution colorée et on mesure la lumière absorbée. Plus une solution est colorée, plus la lumière a du mal à traverser, donc plus l'absorbance de la solution augmente.

Les ions, chromatographie ionique - détecteur par conductimétrie

L'analyse des anions et des cations se fait par chromatographie liquide couplée à un détecteur par conductimétrie. L'emploi d'une colonne contenant une résine échangeuse d'ions comme phase stationnaire, permet la séparation des composés recherchés.

Le principe de la chromatographie ionique est fondé sur les propriétés des résines échangeuses d'ions qui permettent une fixation sélective des anions ou des cations présents dans une solution. On injecte la solution à analyser et les ions sont fixés sélectivement sur la colonne chromatographique. L'éluant circulant en permanence sur la colonne, les ions sont ensuite progressivement décrochés en fonction de leur taille, leur charge et leur degré d'hydratation. Chaque espèce ionique est ainsi séparée et détectée par conductimétrie à la sortie de la colonne. La concentration de l'espèce ionique dans la solution est directement proportionnelle à la conductivité.

On utilise des colonnes différentes pour analyser les anions et les cations.

L'analyse en flux continu

L'analyse par flux continu consiste à injecter un échantillon liquide dans une solution porteuse en circulation, en direction d'un détecteur. Des points de mélange entre l'introduction et la détection permettent de réaliser des opérations contrôlées (par exemple des mélanges avec des réactifs ou des dilutions). La détection peut se faire avec de multiples détecteurs (détecteurs UV ou IR, fluorimètre, potentiomètre...).

Focus #9 - Les blancs de laboratoire – Les interférences

Les blancs de laboratoire

Deux types de blancs sont réalisés au laboratoire.

Le blanc analytique qui permet de vérifier que l'appareil d'analyse n'est pas pollué, et qui consiste en l'injection du solvant seul, par exemple.

Le blanc échantillon (ou blanc matrice) qui permet de vérifier qu'il n'y a pas de pollution sur toutes les étapes de l'analyse, lors de la préparation de l'échantillon par les solvants et autres produits utilisés, par le matériel, lors de l'analyse par les équipements, par le personnel... en réalisant l'ensemble du protocole de l'échantillon avec une matrice vierge (eau de laboratoire, sable de Fontainebleau ...) ou en l'absence de matrice.



Question 37 : A quelle fréquence les blancs de laboratoire sont-ils réalisés ?

En l'absence d'exigence réglementaire, la fréquence dépend des laboratoires ; elle peut être fonction des méthodes, des polluants, des techniques mises en œuvre. En général, il y a plusieurs blancs par séquence d'analyse. Une séquence d'analyse peut durer plusieurs jours.



Question 38 : Les résultats des blancs de laboratoire sont-ils disponibles ?

Il y a beaucoup de blancs lors d'une séquence d'analyse. Il est difficilement envisageable de fournir systématiquement les résultats aux clients. Si besoin, le demandeur peut demander à y avoir accès, notamment lors des audits client.

Interférences et contamination croisée

Le laboratoire doit maîtriser les interférences qui peuvent avoir lieu au cours d'une analyse. Cela est traité lors de la mise en place d'une méthode par le laboratoire et lors de sa caractérisation et de sa validation.

Néanmoins il n'est pas toujours possible de s'en affranchir.

Lorsque le laboratoire n'est pas informé qu'un échantillon est fortement pollué, il peut se produire, lors de l'analyse, une pollution croisée de cet échantillon sur l'échantillon suivant.



Question 39 : Le client doit-il prévenir le laboratoire lorsqu'il envoie un échantillon très concentré ?

Cette information est très importante pour la sécurité du personnel, mais également pour éviter d'endommager les appareils et ainsi éviter les contaminations croisées. Il est donc vivement conseillé au préleveur d'indiquer au laboratoire dans les bordereaux d'enregistrement ou par mail, les échantillons qu'il soupçonne fortement pollués via par exemple des constats de terrain (ressentis, présence de produit pur, mesures in situ très élevées...) ou les analyses précédentes (dans le cas de suivi de site par exemple).



Question 40 : Les colonnes chromatographiques pour la GC sont-elles nettoyées régulièrement ?

Le laboratoire vérifie avant de lancer la séquence d'analyse que la colonne ne présente pas de contamination. Les blancs réalisés par le laboratoire permettent entre autres de vérifier la propreté des colonnes et l'absence de contamination par l'appareil analytique. Des contrôles (étalons, dopages, solvants, blancs) sont injectés tout

au long de la séquence d'analyse et permettent le cas échéant d'identifier la présence d'une contamination croisée. Ces contrôles représentent en général 20% des injections.

De plus, en cas de contamination sur une colonne, elles peuvent être nettoyées entre chaque injection par un "pre run" ou "post run". Il s'agit d'une augmentation de température et parfois de débit, qui permet de nettoyer la colonne avant et après l'analyse.



Question 41 : Les solvants utilisés dans les modes opératoires lors des extractions peuvent-ils interférer avec les mesures ?

Non, ils sont choisis de façon à ne pas l'être. La pureté de ces solvants est la plus grande possible. Les contaminations qui peuvent être constatées dans les blancs sont plutôt dues à des pollutions de l'ambiance de travail, à un matériel contaminé, des contaminations croisées avec des échantillons très concentrés...

Focus #10 - L'accréditation

La norme NF EN ISO/IEC 17000 définit l'accréditation comme une « *Attestation délivrée par une tierce partie, ayant rapport à un organisme d'évaluation de la conformité, constituant une reconnaissance formelle de la compétence de ce dernier à réaliser des activités spécifiques d'évaluation de la conformité* ».

Le recours à l'accréditation est de nature volontaire. Cependant, de plus en plus fréquemment, l'accréditation tend à se développer dans le domaine réglementaire. Elle est alors exigée par les Pouvoirs Publics comme un préalable à un futur agrément (dans la plupart des cas) pour l'application d'une réglementation nationale ou en vue d'une notification dans le cadre d'une directive européenne.

L'accréditation est un gage de qualité et du respect de procédures qualité et techniques, donc de la représentativité des analyses réalisées par le laboratoire. Concrètement, le laboratoire est évalué tous les 15 mois par des pairs (expert qualitatif, expert technique par domaine - prélèvement, eau, sol, air...), afin de vérifier le respect de ses procédures qualité et de ses procédures techniques ainsi que le maintien de ses performances techniques.

Le Cofrac est signataire d'accords de reconnaissance, au niveau européen et mondial, pour ses différentes activités (étalonnage, essais, examens médicaux, organisation de comparaisons inter-laboratoires, inspection, certification de produits et services, certification de personnes, certification d'entreprises et systèmes de management, et vérification de déclaration de gaz à effet de serre) dont les analyses environnementales. Le pré-requis à la mise en place d'un accord de reconnaissance mutuelle est l'existence d'un référentiel commun applicable aux organismes accrédités, c'est-à-dire d'exigences de fonctionnement identiques s'appliquant à eux quel que soit le pays. Pour les analyses environnementales, il s'agit du référentiel NF EN ISO/IEC 17025. Du fait des accords de reconnaissance mutuelle au niveau international, un laboratoire candidat à l'accréditation doit se tourner vers l'organisme d'accréditation officiant dans le pays où il est établi. Par ces accords, les organismes d'accréditation reconnaissent l'équivalence des certificats émis par leurs accrédités avec les certificats émis par les organismes accrédités par leurs homologues.

Les différents types de portée d'accréditation

La portée d'accréditation demandée par le laboratoire exprime les compétences que ce dernier souhaite voir reconnaître par le Cofrac. L'expression de la portée permet une présentation détaillée des activités réalisées sous accréditation, en respectant à minima les éléments suivants : la matrice (eaux résiduelles, sols, sédiments, air intérieur...), composé (benzène, arsenic...), principe de la méthode d'analyse (extraction liquide/liquide et GC-MS...), la référence de la méthode (norme ou méthode interne).

Le Cofrac a défini plusieurs profils de flexibilité de portée, chaque profil présentant des avantages en termes de souplesse d'utilisation par le laboratoire mais aussi, en contrepartie, des obligations et de plus fortes responsabilités pour le laboratoire ; les définitions extraites du référentiel LAB REF 08 – Révision 05 [14] sont les suivantes :

- Portée **FIXE** : portée correspondant à une demande d'accréditation du laboratoire ne souhaitant pas faire évoluer les versions de ses méthodes reconnues, ou les protocoles techniques de ses méthodes non reconnues, entre deux évaluations du Cofrac.
- Portée flexible **FLEX1** : portée correspondant à une demande d'accréditation du laboratoire souhaitant avoir la possibilité, entre deux évaluations du Cofrac, **d'adopter les révisions successives des méthodes**

reconnues de sa portée d'accréditation.

- Portée flexible **FLEX2** : portée correspondant à une demande d'accréditation du laboratoire souhaitant avoir la possibilité, entre deux évaluations du Cofrac, **d'adopter de nouvelles méthodes reconnues**.
- Portée flexible **FLEX3** : portée correspondant à une demande d'accréditation du laboratoire souhaitant avoir la possibilité, entre deux évaluations du Cofrac, **d'utiliser de nouvelles méthodes non reconnues**.

Le Cofrac donne les définitions suivantes :

- **Méthode reconnue** : toute méthode publiée (décrite et rendue accessible à tous sur la base de règles non discriminatoires) présentant les moyens nécessaires (domaine d'application, principe de mesure, réactifs, équipements, description de la procédure et expression des résultats) à sa mise en œuvre et issue des sources suivantes : normes, organismes de renom, publication scientifique, méthode certifiée par un organisme tierce partie.
- **Méthode non reconnue** : méthode présentant les moyens nécessaires à sa mise en œuvre, mais non publiée ou ne répondant pas aux critères d'une méthode reconnue. Exemples : méthodes développées par le laboratoire à son propre usage, méthodes normalisées utilisées en dehors de leur domaine d'application, méthodes reconnues adaptées par le laboratoire, notices fournisseurs non reconnues par tierce partie. Ces méthodes sont exprimées en **méthode interne** dans les portées d'accréditation.

La portée d'accréditation d'un laboratoire peut être composée des différents profils de flexibilité (portée FIXE, portées flexibles FLEX1, FLEX2, FLEX3) selon le souhait du laboratoire d'avoir ou non la possibilité de mettre en œuvre sous accréditation, **sans évaluation spécifique et préalable** des méthodes qu'il a adoptées ou développées.

La portée d'accréditation d'un laboratoire est consultable sur le site du Cofrac (<https://www.cofrac.fr>) ou des organismes bénéficiant d'un accord de reconnaissance, par exemple le RVA aux Pays-Bas (<https://www.rva.nl/en/>) et DakS en Allemagne (<https://www.dakks.de>).

Les raisons de la perte de l'accréditation COFRAC

La suspension, la résiliation ou le retrait de l'accréditation peut être à l'initiative du Cofrac ou de l'organisme accrédité.

Le Cofrac peut décider à tout moment de suspendre ou de retirer tout ou partie de l'accréditation si des manquements ou non-conformités aux exigences d'accréditation sont constatés.

- Dans le cas de non-conformités relevées sous forme de fiches d'écart lors des évaluations sur site : les décisions de suspension et retrait d'accréditation résultent de l'examen du rapport d'évaluation ;
- Autres cas : la suspension ou le retrait peuvent faire suite à un constat fait par le personnel de la structure permanente du Cofrac à la suite du traitement de plaintes, ou sur la base d'informations transmises par l'organisme accrédité ou par toute autre source après vérification des données.

Le laboratoire a la possibilité de réduire volontairement la portée de son accréditation, ou de la résilier en totalité, à tout moment.

Par exemple, l'accréditation pourra être suspendue si l'organisme ne dispose plus des ressources nécessaires pour réaliser les activités pour lesquelles il est accrédité (personnel qualifié, moyens matériels, etc...). Quand bien même l'organisme pourrait assurer le maintien de la compétence de son personnel à réaliser les activités en question, l'accréditation ne sera pas renouvelée si l'organisme n'a pas réalisé ces activités ou des activités requérant les mêmes moyens et compétences pendant la totalité du cycle d'accréditation écoulé.

Focus #11 - Limite de quantification (LQ) / limite de détection (LD)

Pour chaque paramètre, chaque méthode et chaque matrice, le laboratoire a déterminé une limite de quantification lors de la mise en place de ses protocoles d'analyse.

La **limite de quantification** est la plus petite concentration à partir de laquelle il existe un résultat de mesure quantifiable avec une exactitude définie, pour des conditions expérimentales décrites.

Pour information, la **limite de détection**, ou seuil de détection, est en général calculée à partir de la limite de quantification ; elle correspond au tiers de la LQ. Cette limite de détection peut permettre de donner une information sur la présence du composé à une valeur comprise entre la LD et la LQ, mais sans pouvoir la quantifier. Cette pratique n'est pas encouragée et n'a d'utilité que dans des cas particuliers de suivis de tendance de polluants à l'état de traces.



Sur les bordereaux d'analyses du laboratoire, seules les limites de quantification sont mentionnées.

Question 42 : Pourquoi la limite de quantification change-t-elle en fonction des échantillons ?



La LQ dépend de la matrice de l'échantillon. Si, par exemple, l'échantillon présente une matrice chargée créant des interférences sur les substances, les LQ peuvent être augmentées.

Question 43 : Pourquoi la limite de quantification change-t-elle en fonction des substances ?



Cela peut dépendre de la sensibilité de l'appareil vis à vis de certaines substances.

Question 44 : Pourquoi La limite de quantification est-elle augmentée lorsqu'il y a dilution ?

La limite de quantification a été déterminée pour une quantité d'échantillon ramenée à un volume d'extrait. Quand on dilue l'extrait, on diminue la concentration du composé ; ainsi on ne peut plus quantifier le composé si jamais il se trouvait au niveau de la LQ. La limite de quantification est donc mathématiquement augmentée du facteur de dilution appliqué. En cas de composés de niveaux différents dans une même méthode, il faut faire une 1^{ère} analyse sans dilution pour respecter la LQ des composés absents et faire une 2^{ème} analyse avec dilution pour pouvoir quantifier les composés très concentrés. Parfois il n'est pas possible d'analyser sans dilution car les composés très concentrés encrassent trop le détecteur ou interfèrent/masquent les autres composés ; une dilution est alors appliquée pour tous les composés et les LQ sont augmentées.



Question 45 : Sur des suivis d'eaux de plusieurs années, pourquoi la limite de quantification pour le même paramètre change-t-elle alors que le laboratoire et les ordres de grandeur des concentrations restent les mêmes (et sont même parfois supérieures aux valeurs déjà mesurées) ?

Sur le long terme, un même laboratoire peut être amené à faire évoluer ses limites de quantification en raison de changement d'équipements, de mise à jour des exigences réglementaires.

Ponctuellement, la LQ peut être modifiée lorsqu'il y a eu dilution avant analyse (voir question ci-dessus). Dans le cas de suivi, si le facteur de dilution de l'échantillon n'est pas rigoureusement identique d'une fois sur l'autre (1/10^e, 1/20^e ...), la LQ varie d'une fois sur l'autre.



Question 46 : Pourquoi les limite de quantification pour les gaz du sol sont-elles différentes de celles pour l'air ambiant ?

Les validations de méthodes et les préparations peuvent être différentes entre les matrices « gaz du sol » et « air ambiant ». De plus, les débits et/ou durées de prélèvement peuvent différer entre les deux matrices à cause de la spécificité matricielle (notamment l'humidité résiduelle), ce qui a une influence sur la LQ.

Enfin, une dilution peut être nécessaire dans certains cas ou bien des interférences peuvent également conduire à des augmentations de la LQ

Focus #12 - Incertitude de mesure sur les résultats

Comme pour la limite de quantification, le laboratoire a déterminé pour chaque paramètre, chaque méthode et chaque matrice, ses incertitudes de mesures lors de la mise en place de ses protocoles d'analyse.

Définition de l'incertitude de mesure

La définition officielle de l'incertitude est la suivante (source VIM [15]) : « Paramètre non négatif qui caractérise la dispersion des valeurs attribuées à un mesurande (objet soumis à la mesure), à partir des informations utilisées. » On peut traduire l'incertitude comme étant un paramètre, associé à un résultat de mesure, qui caractérise l'ensemble des valeurs au sein duquel doit se trouver la valeur vraie avec une probabilité déterminée.

Tout processus de mesure est soumis à des facteurs d'influence que l'on appelle sources d'incertitudes. Ces facteurs d'influence sont plus ou moins bien maîtrisés ou maîtrisables par l'opérateur. Ainsi, le résultat de mesure n'est pas une valeur unique. Des variations entre des mesures répétées se produisent parce que les grandeurs d'influence qui peuvent affecter le résultat de mesure ne sont pas maintenues parfaitement constantes. Il en découle un doute sur le résultat final. L'estimation de l'incertitude a pour objectif de caractériser ce doute.

De façon schématique, on peut décomposer un résultat d'analyse en trois composantes :

- le résultat obtenu par la méthode d'analyse ;
- une composante liée à des erreurs systématiques qui se reproduisent à l'identique à chaque nouvelle analyse ;
- une composante liée à des erreurs aléatoires qui fluctuent de manière imprévisible à chaque nouvelle analyse.

Une estimation correcte de l'incertitude doit prendre en compte les sources d'erreurs aléatoires et systématiques.

Méthodes de calcul

Les principes fondamentaux de l'estimation de l'incertitude de mesure sont énoncés dans le Guide ISO/IEC 98-3 [16].

Il existe plusieurs façons d'estimer l'incertitude de mesure en fonction de l'objectif de l'estimation et des données disponibles. Les principales approches sont :

- une démarche de décomposition mathématique des principales sources d'incertitudes (selon le GUM⁵). Elle est peu employée par les laboratoires car elle est fastidieuse et présente le risque d'oublier ou de négliger des sources d'incertitudes ;
- l'utilisation des données du laboratoire issues des contrôles qualité internes, de la validation de la méthode ou des contrôles qualité externes (essais inter-laboratoires auxquels le laboratoire participe **Focus 17 - Les comparaisons inter-laboratoires (contrôles externes)**). Cela permet de prendre en compte la reproductibilité intra-laboratoire et le biais de la méthode du laboratoire (selon la norme NF ISO 11352).



Question 47 : Est-ce que l'incertitude calculée pour les sols comprend l'incertitude liée à la préparation, à la méthode analytique, etc...?

Pour les sols, l'incertitude déterminée par le laboratoire ne concerne généralement que le protocole analytique appliqué sur l'échantillon une fois celui-ci préparé, c'est-à-dire séché et broyé (à noter : pour l'analyse des composés organiques volatils, les sols ne sont pas préparés mais analysés bruts). Elle prend en compte la totalité du protocole, à savoir l'extraction ou la minéralisation (le cas échéant) et l'analyse. La source d'incertitude sur la préparation physique des sols (quartage, séchage, broyage, homogénéisation...) n'est donc le plus souvent pas intégrée dans l'incertitude analytique. Cependant, les laboratoires doivent prendre en compte ces facteurs pour respecter les exigences de l'accréditation. Ils peuvent pour cela avoir réalisé des essais particuliers pour déterminer si ces facteurs sont négligeables, ou s'ils doivent être pris en compte dans le calcul de l'incertitude. Ces informations peuvent être obtenues directement auprès du laboratoire pour les résultats d'analyse transmis. Une note produite dans le cadre du GT Laboratoires permet d'obtenir plus d'informations [17].

Il en est de même pour les essais inter-laboratoires sur les matrices solides qui servent de contrôle qualité externe aux laboratoires, car les matériaux arrivent déjà préparés. En revanche, le sous-échantillonnage (prélèvements multiples dans le même pot pour réaliser la validation ou les contrôles qualité interne de routine) de l'échantillon préparé est considéré puisque le laboratoire reçoit une quantité supérieure à la masse nécessaire pour l'analyse. Les résultats des essais interlaboratoires organisés dans le cadre du GT Laboratoires sont disponibles [18-20].



Question 48 : Est-ce que l'incertitude fournie correspond au niveau de concentration du composé ? Est-ce que les laboratoires donnent une incertitude pertinente par rapport à la matrice ?

Oui. Lors de la validation de la méthode, les laboratoires dopent des échantillons naturels avec les composés de la méthode, pour vérifier qu'elle permet de les récupérer avec de bonnes performances. Cela est fait pour chaque matrice (sol, sédiments, eau de surface, eaux résiduaires...) à différents niveaux de concentration. Le traitement des résultats de la validation permet d'obtenir les incertitudes de mesure pour les différents niveaux de concentrations. Les incertitudes peuvent également être obtenues via des contrôles qualité réalisés avec des matériaux de référence (de même nature que l'échantillon) ou des matériaux internes (échantillon représentatif dans lequel le laboratoire ajoute une quantité connue des composés à analyser).

En plus de la valeur de l'incertitude elle-même, les informations suivantes sont importantes à connaître et à fournir au client :

- la concentration à laquelle l'incertitude est estimée : l'incertitude est beaucoup plus élevée pour des concentrations proches de la limite de quantification que pour des concentrations supérieures. Dans un rapport d'analyse, l'incertitude associée au résultat devrait se rapporter à ce résultat, pour être directement utilisable ;
- la méthode d'analyse à laquelle l'incertitude se rapporte : l'incertitude est souvent plus élevée pour les méthodes manuelles que pour les méthodes automatisées. De même, il est possible d'obtenir des différences entre deux méthodes automatisées qui sont basées sur des principes différents. Dans un rapport d'analyse, l'incertitude associée au résultat doit se rapporter à la méthode indiquée ;
- la matrice : dans les mêmes conditions (paramètres, concentrations, méthodes...), les incertitudes seront différentes entre matrices (eau, sol) et entre des matrices de « même type » : eau potable, eau résiduaire ou eau saline. Dans un rapport d'analyse, l'incertitude associée au résultat doit se rapporter à la matrice de l'échantillon analysé ;
- le facteur d'élargissement appliqué (1 ou 2). Dans un rapport d'analyse, l'incertitude associée au résultat est généralement déjà élargie d'un facteur 2.

Expression de l'incertitude de mesure

Quelle que soit l'approche employée, l'incertitude transmise par le laboratoire est généralement exprimée sous la forme d'une incertitude élargie (U) qui est un multiple k de l'incertitude déterminée (u). Ce facteur k est appelé facteur d'élargissement. Avec une valeur de k de 2, la probabilité que la valeur vraie du résultat se trouve dans l'intervalle « résultat $\pm U$ » est de 95 %. Elle ne serait que de 68 % si l'incertitude était sous la forme « résultat $\pm u$ ».

Exemple : Un laboratoire a estimé une incertitude type de 20% pour la concentration du phénanthrène dans une eau douce à 100 $\mu\text{g/l}$. Le laboratoire pourrait rendre le résultat sous la forme 100 \pm 20 $\mu\text{g/l}$ en utilisant le facteur d'élargissement $k=1$, mais dans ce cas, la probabilité que le résultat « vrai » se trouve entre 80 et 120 $\mu\text{g/l}$ n'est que de 68%. En utilisant $k=2$, on obtient une probabilité que le résultat se situe entre 60 et 140 $\mu\text{g/l}$ de 95%. En utilisant $k=3$, la probabilité est de 99% mais pour un intervalle de 40 à 160 $\mu\text{g/l}$.

L'expression de l'incertitude sous sa forme élargie avec $k=2$ est une obligation réglementaire dans le cadre de l'agrément environnement (eaux, sédiments) du ministère chargé de l'environnement. Pour les autres matrices, les laboratoires appliquent en général cette même règle, en l'absence de dispositions réglementaires.

L'incertitude associée à un résultat peut être exprimée sous la forme d'un intervalle (60 – 140 $\mu\text{g/l}$), d'un écart-type exprimé en valeur absolue (100 \pm 40 $\mu\text{g/l}$) ou bien d'un coefficient de variation (100 $\mu\text{g/l} \pm 40 \%$).

A savoir :

- ⇒ Le Cofrac demande à ce que l'incertitude soit estimée pour chaque paramètre dans chacune des matrices (eau de surface, eau résiduaire, sol, sédiment ...) et pour chaque méthode avec un facteur $k=2$, et qu'elle soit disponible pour le client.
- ⇒ Le Cofrac permet l'extrapolation d'une incertitude à un niveau de concentration différent de celui pour lequel l'incertitude a été estimée, dès lors que cette extrapolation ne minimise pas l'incertitude estimée.
- ⇒ Le Cofrac n'impose pas que la valeur de l'incertitude soit transmise avec le résultat d'analyse, sauf si le demandeur en a fait la demande.



Fourniture du résultat des incertitudes

Question 49 : Pourquoi l'incertitude de mesure n'est-elle pas systématiquement indiquée sur les bordereaux d'analyse ?

Un laboratoire accrédité n'a pas obligation de transmettre automatiquement l'incertitude de mesure associée au résultat d'une analyse, mais il doit tenir cette information à la disposition de son client et la lui transmettre en cas de demande.

La réglementation peut quant à elle, dans certains cas, imposer la fourniture de l'incertitude avec le résultat.

Lorsque le laboratoire fournit des déclarations de conformité, des avis ou des interprétations, il doit préciser en outre s'il a tenu compte ou non de ses incertitudes de mesure pour établir ces documents.



Question 50 : Comment faire pour obtenir le résultat du calcul des incertitudes ?

Le laboratoire ne transmet l'incertitude de mesure sur un résultat que si elle est demandée par le client ou s'il s'agit d'une exigence réglementaire.



Interprétation des incertitudes

Question 51 : Quelle est l'information apportée par l'incertitude de mesure ?

La connaissance de l'incertitude sur le résultat n'implique pas un doute supplémentaire concernant le résultat. Au contraire, elle implique une confiance accrue dans la valeur de ce résultat.

L'incertitude déterminée par le laboratoire d'analyse ne représente qu'une partie de l'estimation de l'incertitude globale sur la mesure environnementale qui doit prendre en compte l'incertitude liée à l'échantillonnage (opérations réalisées sur le terrain) et celle liée à la préparation de l'échantillon en laboratoire (si le laboratoire ne l'a pas considérée). Ne pas oublier que l'hétérogénéité des résultats peut également être liée à d'autres phénomènes comme les variabilités spatiales ou temporelles.



Question 52 : A partir de quelle valeur juge-t-on qu'une incertitude liée à une mesure est trop importante ?

Il est difficile de répondre à cette question. A titre d'exemple, pour les analyses à réaliser dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques au titre du code de l'environnement [20], l'incertitude maximale tolérée est 50% pour une concentration égale à 3 fois la LQ réglementaire : « Appliquer pour l'analyse de ce paramètre dans la matrice considérée, une méthode permettant de garantir une incertitude élargie de mesure qui soit inférieure ou égale à 50% au niveau de 3 fois la limite de quantification telle que définie à l'annexe I du présent arrêté. ».

Focus #13 - Les techniques de quartage des sols

Si le laboratoire ne soumet pas la totalité de l'échantillon au pré-traitement (parce qu'il veut conserver une souche brute, que la masse est trop importante, ...) il doit réaliser au préalable un quartage pour obtenir une bonne représentativité de l'échantillon (§2.10).

Le quartage peut se faire mécaniquement avec :

- un répartiteur de chute (illustration 11) : l'échantillon est réparti régulièrement dans la tête du répartiteur. Le sol s'écoule à travers les passages disposés de part et d'autre en direction contraire dans deux coupelles réceptrices se trouvant sous les sorties de la tête. A chaque processus, l'échantillon obtenu est divisé en deux. Cela peut être renouvelé jusqu'à ce que la quantité nécessaire pour l'analyse soit obtenue.



Illustration 11 : Exemple de répartiteur de chute

- un diviseur d'échantillon rotatif (illustration 12) : le sol est versé dans l'échantillonneur qui est muni de flacons récepteurs vissés. Il s'écoule d'abord à travers une trémie d'alimentation décentralisée directement vers les orifices de la tête de division. La tête de division tourne, avec contrôle de la vitesse.



Illustration 12 : Exemple de diviseur rotatif

- par quartage manuel (illustration 13) : l'échantillon de sol est vigoureusement mélangé à l'aide d'un mélangeur mécanique approprié puis étalé en une fine couche sur un plateau constitué d'un matériau qui n'influe pas sur la composition de l'échantillon. L'échantillon est ensuite séparé en quatre portions égales (quarts). Deux des quatre portions en diagonale sont combinées ; les deux autres sont rejetées. Ce mode opératoire est répété jusqu'à ce que la quantité requise d'échantillon soit obtenue.

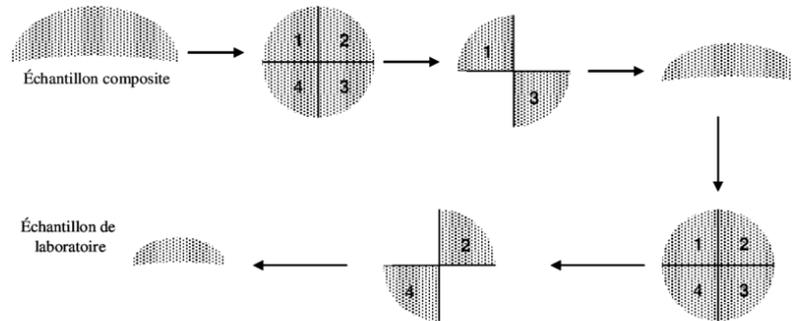


Illustration 13 : Quartage manuel (issu de Thèse Zerrouqi Zahra 2009).

Focus #14 - Les techniques de broyage des sols

Le broyage du sol consiste à réduire la taille des particules, par écrasement ou pulvérisation. On peut utiliser des broyeurs mécaniques (à billes –Illustration 14, à mortier –Illustration 15) ou broyer manuellement à l'aide d'un mortier et d'un pilon. La granulométrie obtenue peut ensuite être vérifiée au tamis.

Le broyage cryogénique recommandé pour l'analyse des composés organiques consiste à utiliser un liquide cryogénique (azote liquide) pour refroidir le contenant (bol de broyage) du sol continuellement pendant le broyage, afin d'en faciliter la réduction mécanique et de préserver les composés à analyser (Illustration 16).



Illustration 14 : Exemple de broyeur à billes.

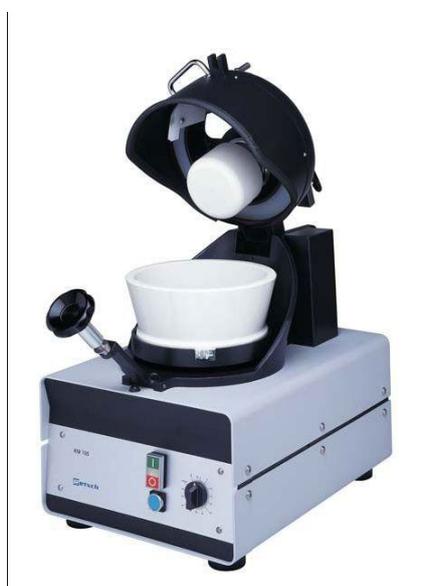


Illustration 15 : Exemple de broyeur à mortier automatique.



Illustration 16 : Exemple de broyeur à billes cryogénique (-196°C) avec alimentation d'azote.

Focus #15 - Les techniques d'extraction des sols

Différentes techniques et équipement permettent d'extraire les composés organiques des échantillons de sol.

L'extraction au Soxhlet

Un ensemble Soxhlet est constitué d'un ballon monocol, d'un réfrigérant et d'un extracteur (Illustration 17)). L'échantillon solide dont on souhaite extraire les composés d'intérêt est placé dans la cartouche de cellulose, puis dans le réservoir du Soxhlet. Le ballon est rempli avec une quantité suffisante de solvant organique (hexane, acétone, dichlorométhane...) et est surmonté de l'extracteur et d'un réfrigérant. A l'aide d'un chauffe ballon, le solvant est porté à ébullition. Celui-ci passe par la tubulure et est condensé par le réfrigérant. Il tombe alors dans le réservoir contenant la cartouche et solubilise la substance à extraire. Le réservoir se remplit. Dès que le niveau de solvant est à hauteur du coude le réservoir se vidange automatiquement. Le solvant et la substance à extraire sont entraînés dans le ballon. Pour réaliser une extraction correcte d'une substance, on réalise généralement plusieurs cycles tels que décrit précédemment. Le protocole peut prendre entre 12 et 24 heures.

Le Soxhlet présente quelques inconvénients : il n'y pas de possibilité de travailler à froid, ce qui peut être gênant avec des substances sensibles à la chaleur, et les extractions sont assez longues. Pour pallier ce dernier point, des matériels multi-postes (Illustration 17) et d'autres types d'équipements dérivés du Soxhlet permettant une durée d'extraction plus rapide (3-4 heures) se sont développés (Illustration 18).

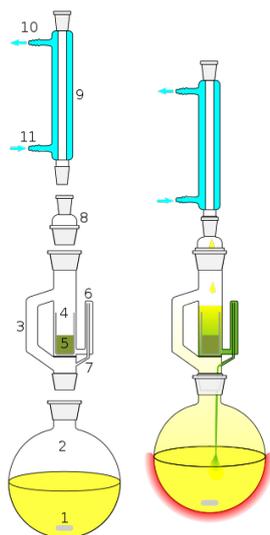


Illustration 17 : Représentation schématique d'un extracteur Soxhlet¹ et exemple de Soxhlet automatisé (1 Barreau aimanté pour agitation magnétique - 2 Ballon à col rodé - 3 Retour de distillation (coude) - 4 Corps en verre - 5 Cartouche - 6 Haut du siphon - 7 Sortie du siphon - 8 Adaptateur d'expansion - 9 Réfrigérant - 10 Sortie de l'eau de refroidissement - 11 Entrée de l'eau de refroidissement), et exemple de Soxhlet automatisé

¹ Original PNG by Quantockgoblin, SVG adaptation by Slashme — http://en.wikipedia.org/wiki/Soxhlet_extractor, Domaine public, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=4105500>



Illustration 18 : Unité d'extraction semi-automatisé (Soxtex)

L'extraction au micro-ondes

Le solide est immergé dans un solvant. Le récipient contenant ce mélange est ensuite fermé et le tout est irradié par micro-ondes (Illustration 19). A la fin de l'extraction, une étape de séparation (filtration) est nécessaire pour séparer la matrice du milieu d'extraction.

Contrairement aux techniques classiques de chauffage par conduction ou convection, l'utilisation des micro-ondes implique une interaction directe entre un rayonnement électromagnétique et la matière. Le chauffage par micro-ondes d'un produit résulte ainsi de la conversion en chaleur de l'énergie d'une onde électromagnétique au sein de ce matériau. Ce transfert d'énergie particulier induit un transfert de matière lui aussi particulier et dont les mécanismes diffèrent notablement de ceux de l'extraction solide-liquide traditionnelle.

Les durées des procédés d'extraction assistés par micro-ondes sont de l'ordre de quelques minutes. Les rendements, dans la plupart des cas, sont comparables à ceux obtenus par les procédés traditionnels d'extraction.

Comparée aux techniques d'extraction conventionnelles (Soxhlet), l'extraction assistée par micro-ondes est plus rapide, la consommation de solvants est plus faible et si besoin, des températures plus élevées peuvent être utilisées. Les coûts de l'investissement sont plus élevés que ceux de l'extraction conventionnelle. Les matières thermosensibles peuvent être dégradées.

Cette technique est peu répandue dans le cas des SSP ; elle est appliquée pour la minéralisation (analyse des métaux).



Illustration 19 : exemple d'extracteur microondes automatisé

L'extraction aux ultra-sons

Cette technique est peu répandue dans le cas des sites et sols pollués.

L'extraction assistée par ultrasons, ou sonication, est un procédé d'extraction des composés d'une matrice vers une phase liquide appropriée (milieu d'extraction), assistée par des ondes ultrasonores (> 20 KHz de fréquence) qui se propagent à travers les milieux liquides. Les vibrations dues aux ultrasons sont la source d'énergie permettant le relargage des composés des matrices complexes. Le phénomène principal durant la sonication est la création de cavités (plus particulièrement la création et l'effondrement de ces cavités), la friction et l'accroissement des débits de diffusion.

Cela se fait au moyen d'un bain à ultrasons (Illustration 20) dans lequel on dispose un récipient contenant le sol et le solvant (acétone, hexane ...). L'extrait est ensuite séparé de l'échantillon par filtration sous vide ou centrifugation.

Comparée aux techniques d'extraction conventionnelles (Soxhlet), l'extraction assistée par ultrasons permet de réduire le temps d'extraction (car les solutés diffusent plus rapidement dans le milieu d'extraction), et d'extraire des substances thermosensibles (car la température de l'extraction est plus faible).



Illustration 20 : exemples de bac à ultrasons pour sonication

Focus #16 - L'attaque acide (eau régale ou autre)

Les acides sont utilisés pour leur pouvoir dissolvant auprès des métaux.

On utilise un mélange, l'eau régale, qui est une solution résultant du mélange d'un volume d'acide nitrique pour trois volumes d'acide chlorhydrique aux mêmes concentrations. L'action oxydante très puissante de l'eau régale permet de dissoudre les métaux. Cette méthode de digestion à l'eau régale est empirique et elle n'extrait pas toujours en totalité les éléments. Toutefois, pour la plupart des applications environnementales, le résultat répond aux besoins.

La digestion à l'eau régale permet la libération des éléments suivants : Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Tl, V, Zn. La méthode ne convient pas à la digestion de composés réfractaires comme SiO_2 , TiO_2 et Al_2O_3 .

En contexte SSP, la méthode de minéralisation « eau régale » est recommandée [2] : « cette méthode est de loin la méthode la plus utilisée dans les laboratoires et souvent considérée comme représentative de la fraction anthropique du métal présent dans l'échantillon ou encore de la fraction la plus « pertinente » du point de vue environnemental. Même si cette méthode de digestion est classée dans les méthodes « partielles », il est à noter qu'elle est aussi considérée comme « pseudo totale » et que dans certains cas et pour certains éléments les résultats seront identiques à une digestion totale. Pour certains contextes particuliers d'études (sites miniers, fond géochimique naturel), une mise en solution « totale » pourra être réalisée et cela devra être indiqué par le demandeur. »

Une digestion totale d'un sol met en œuvre de l'acide fluorhydrique et perchlorique selon la norme NF ISO 14869-1. Cette méthode est peu utilisée par les laboratoires pour des raisons de sécurité liées à la manipulation de l'acide fluorhydrique.

Focus #17 - Les comparaisons inter-laboratoires (contrôles externes)

Un essai inter-laboratoires consiste à faire réaliser des analyses des mêmes composés par différents laboratoires, sur un échantillon semblable, et à en comparer les résultats. Ces essais sont proposés par les organismes AGLAE et Bipéa, en France.

L'essai inter-laboratoires a pour objectif principal, pour le laboratoire, de satisfaire les exigences de la norme NF EN ISO/IEC 17025 en évaluant la fiabilité de ses résultats. L'autre intérêt est qu'il permet au laboratoire de contribuer à valider une méthode non normalisée, une méthode développée par le laboratoire ou une méthode normalisée employée en dehors de son domaine d'application.

En pratique, cela consiste à expédier des échantillons aussi identiques que possible à un nombre suffisant de laboratoires participants (sans mentionner les niveaux de concentration), à déterminer la valeur de consensus à partir des résultats des laboratoires, à évaluer la différence entre les résultats de chacun des laboratoires et la valeur de consensus pour conclure sur le niveau de confiance que l'on peut accorder au résultat de chaque laboratoire.

L'accréditation exige la participation du laboratoire aux essais inter-laboratoires pour chaque composé, pour chaque méthode et pour chaque matrice revendiqués dans la portée d'accréditation (**Focus 10**).

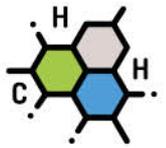
A défaut de comparaisons inter-laboratoires existantes, d'autres moyens permettant de démontrer sa performance doivent être mis en œuvre par le laboratoire. Il peut s'agir d'échantillons internes, d'échantillons envoyés en double à un autre laboratoire.



Question 53 : Les résultats des essais inter-laboratoires sont-ils accessibles ?

Les organisateurs d'essai inter-laboratoires ne divulguent pas les résultats qui ne sont communiqués qu'aux participants sous forme codée ; les participants ont accès à la totalité des résultats mais ne peuvent reconnaître que les leurs. Ces informations ne sont pas publiques ; en revanche, un client peut demander à son laboratoire d'avoir accès à ses résultats aux essais inter-laboratoires, lors des réponses à appel d'offre ou au cours d'audit client, par exemple.

Des essais interlaboratoires ont été réalisés sur les sols dans le cadre du GT Laboratoires ; les rapports qui présentent les résultats sont publics [18-20].



Les fiches composés

On peut distinguer deux grands types d'analyses :

- les analyses de composés identifiés et quantifiés précisément ;
- la mesure des indices (ou paramètres indiciaires) qui donnent accès à la mesure de paramètres indicateurs de la présence d'un type de polluants mais sans que l'on puisse connaître la nature et la contribution quantitative respective des espèces chimiques présentes.

Des fiches détaillant les analyses et leur spécificité sont proposées pour les grandes familles de composés recherchés en contexte SSP.



Fiche composé #1 - Anions, cations et majeurs

L'analyse des « majeurs » consiste à mesurer les métaux dits majeurs car naturellement les plus abondants dans les eaux : Bore, Calcium, Magnésium, Sodium, Potassium, Phosphore, Soufre et Silicium. L'analyse se pratique généralement par ICP/AES selon la norme NF EN ISO 11885. C'est une technique analytique à plasma à couplage inductif (ICP) permettant de mesurer la teneur d'un élément inorganique présent dans un échantillon par spectroscopie d'émission atomique (AES), la concentration de l'élément dans l'échantillon étant proportionnelle à l'intensité du rayonnement mesuré (nombre de photons émis). Cette technique est applicable à tout type d'éléments chimiques élémentaires mais est moins sensible que la technique par spectrométrie de masse.

Pour les eaux, l'analyse des majeurs se compose des étapes suivantes :

- filtration (majeurs dissous) ou non de l'échantillon (majeurs totaux) ;
- acidification de l'échantillon avec minéralisation par micro-ondes ou sur plaque chauffante pour l'analyse des majeurs totaux. La minéralisation peut être réalisée soit à l'eau régale selon la norme NF EN ISO 15587-1 soit à l'acide nitrique selon la norme NF EN ISO 15587-2 ;
- analyse par ICP/AES.

Pour les sols, une minéralisation doit être pratiquée soit avec de l'eau régale selon la norme NF EN ISO 54321 (qui remplace maintenant la NF EN 16174) ou avec un mélange l'acide fluorhydrique et perchlorique selon la norme NF ISO 14869-1. L'analyse est réalisée, comme pour les eaux, selon la norme NF EN ISO 11885.

Dans les eaux et les éluats (lixiviation des sols), on peut mesurer les cations et les anions :

L'analyse des cations consiste à mesurer la liste des cations suivants :

- Sodium (Na^+) ;
- Ammonium (NH_4^+) ;
- Potassium (K^+) ;
- Magnésium (Mg^{2+}) ;
- Calcium (Ca^{2+}).

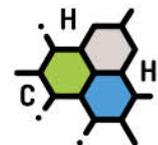
L'analyse est effectuée dans les eaux selon la norme NF EN ISO 14911 par chromatographie ionique et détection conductimétrique (mesure de courant lié à la présence d'espèces chargées ici positivement en solution), après séparation sur une colonne spécifique (résine échangeuse d'ions chargée négativement).

L'analyse de l'ammonium dans les eaux peut être réalisée par entraînement à la vapeur et dosage titrimétrique selon la norme NF T90-015-1 pour des concentrations en ammonium supérieures à 4 mg/L.

L'analyse de l'azote ammoniacal est également couramment pratiquée en flux continu avec détection spectrométrique selon la norme NF EN ISO 11732. Les composants de l'échantillon réagissent avec les solutions de réactifs pendant l'écoulement du flux et le produit de la réaction est analysé par le spectrophotomètre.

L'analyse des anions consiste à mesurer la liste des anions suivants :

- Fluorure (F^-) ;
- Chlorure (Cl^-) ;
- Bromure (Br^-) ;
- Nitrate (NO_3^-) ;
- Nitrite (NO_2^-) ;

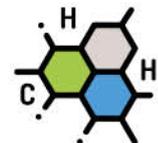


- Phosphate (ou orthophosphate) (PO_4^{3-}) ;
- Sulfate (SO_4^{2-}).

L'analyse est effectuée dans les eaux selon la norme NF EN ISO 10304-1 par chromatographie ionique et détection conductimétrique (mesure de courant lié à la présence d'espèces chargées ici négativement en solution) après séparation sur une colonne spécifique (résine échangeuse d'ions chargée positivement).

L'analyse de l'azote nitreux et de l'azote nitrique peuvent être également pratiquées en flux continu avec détection spectrométrique selon la norme NF EN ISO 13395.

De même, l'analyse des orthophosphates et du phosphore total sont réalisables en flux continu selon les normes NF EN ISO 15681-1 et 2 après digestion des composés organiques du phosphore par radiation UV et hydrolyse des polyphosphates inorganiques. Le domaine de concentrations s'étend de 0,01 mg/L à 1 mg/L en phosphore pour les orthophosphates et de 0,1 à 10 mg/L pour le phosphore total.



Fiche composé #2 - AOX – EOX

L'indice AOX : composés organiques halogénés adsorbables

Cette mesure correspond au dosage direct de la quantité (exprimée en chlorures) de composés organiques contenant du chlore, du brome et de l'iode adsorbables sur charbon actif. Il s'agit d'un indice global quantitatif, qui ne permet donc pas d'identifier individuellement les différents composés présents (il n'existe pas de liste des composés adsorbables). L'UPDS considère que l'intérêt de cet indice dans le cadre des SSP est limité. Il peut néanmoins être utile en première approche lorsqu'on cherche à savoir si des produits halogénés sont présents.

La mesure de l'indice AOX (composés organiques halogénés adsorbables) est réalisée avec des appareils spécifiques pour ce paramètre, et se fait par application de la norme NF EN ISO 9562 dont le principe est rappelé ci-dessous.

Matrice eau

Les échantillons d'eau contenant les composés organiques halogénés (chlore, brome et iode, mais pas fluor) sont placés en milieu acide, ce qui entraîne la formation d'halogénures minéraux. Ceux-ci sont alors adsorbés sur charbon actif. Après combustion du charbon actif dans un courant d'oxygène, les halogénures gazeux sont récupérés par barbotage puis mesurés par titrage argentimétrique (en ligne). Le résultat est exprimé en concentration en masse de chlorure.

Matrice sol

L'échantillon de sol ou de boue est mélangé avec du charbon actif et débarrassé du chlorure inorganique puis ce mélange est soumis à l'analyse (combustion et dosage). Cette étape de préparation peut entraîner une perte des composés volatils.



Question 54 : Quelles substances sont/ne sont pas détectées lors de la mesure des AOX ?

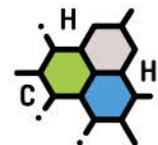
La méthode permet la détermination de tous les composés chlorés adsorbables. Les composés bromés et iodés ne sont pas détectés en totalité et ceux contenant du fluor ne sont pas détectés du tout. Un certain nombre d'éléments peuvent provoquer des interférences : présence de chlore actif, certains composés inorganiques bromés et iodés, des halogénures minéraux, des échantillons avec des cellules vivantes ainsi que des concentrations élevées en chlorures (eaux saumâtres par exemple).



Attention ! Le seuil de détection de l'indice AOX est de l'ordre du mg/l ou mg/kg, alors que les concentrations en substances spécifiques sont souvent inférieures à ces seuils (de l'ordre du microg/l ou par kg). En conséquence, même si l'indice est inférieur à sa limite de détection, les concentrations en substances spécifiques peuvent être supérieures aux seuils réglementaires.

L'indice EOX : composés organiques halogénés extractibles

Cette mesure consiste à extraire une partie des composés organohalogénés par un solvant et à les doser (résultat exprimé en chlorures). Il faut que ces composés aient une affinité pour le solvant utilisé pour pouvoir être extraits de l'échantillon. Il s'agit d'un indice global quantitatif, qui ne permet donc pas d'identifier individuellement les différents composés présents (il n'existe pas de liste des composés extractibles). L'UPDS considère que l'intérêt



de cet indice dans le cadre des SSP est limité. Il peut néanmoins être utile en première approche lorsqu'on cherche à savoir si des produits halogénés sont présents.

Description succincte de la méthode.

La mesure de l'indice EOX (composés organiques halogénés extractibles) se fait par application de la norme DIN 38414-17, dont le principe est rappelé ci-dessous.

Matrice eau

Les composés organiques halogénés présents dans les échantillons d'eau sont extraits avec de l'éther de pétrole ou de l'hexane et l'extrait obtenu est brûlé. Les composés halogénés gazeux formés sont collectés en milieu acide et leur concentration est dosée.

Matrice sol

Les composés organiques halogénés présents dans les échantillons de sols et de boues sont extraits à l'acétone et à l'éther de pétrole. Le taux de composés halogénés est déterminé de la même manière que pour les échantillons d'eau.



L'étape de concentration de l'extrait entraîne une perte des composés volatils.

Question 55 : Quelles substances sont/ne sont pas détectées lors de la mesure des EOX ?

Cette méthode permet de doser les composés chlorés les plus lourds ; les COHV ne sont pas intégrés dans cet indice du fait du protocole analytique. Les composés bromés et iodés ne sont pas tous détectés et ceux contenant du fluor ne sont pas détectés du tout.

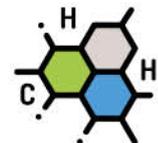


Attention ! Le seuil de détection de l'indice EOX est de l'ordre du mg/l ou mg/kg, alors que les concentrations en substances spécifiques sont souvent inférieures à ces seuils (de l'ordre du microg/l ou par kg). En conséquence, même si l'indice est inférieur à sa limite de détection, les concentrations en substances spécifiques peuvent être supérieures aux seuils réglementaires (ex. cas des PCB).



Question 56 : Quel lien entre AOX et EOX ?

La différence entre les deux indices est liée au mode d'extraction des molécules halogénées (dans un cas, adsorption sur charbon actif, dans l'autre, extraction par un solvant). Certaines substances seront dosées dans les deux indices. Néanmoins, il n'existe pas de formule empirique pour passer de l'un à l'autre.



Fiche composé #3 - BTEX

Matrice sol

La méthode d'analyse des BTEX dans les sols est précisée dans la norme NF EN ISO 22155. L'échantillon est généralement analysé par GC en mode espace de tête (Headspace-GC), après extraction au méthanol. Le détecteur est généralement un spectromètre de masse (MS), mais d'autres détecteurs sont mentionnés dans la norme (dont le FID et le PID).

Pour éviter les pertes des composés, les échantillons sont prélevés en évitant le plus possible l'exposition à l'air, même durant l'échantillonnage. L'échantillonnage peut être effectué par différentes techniques, les deux techniques fortement recommandées étant l'échantillonnage par la méthode de flacons préremplis de méthanol et l'échantillonnage par la méthode du tube de carottage.

Cependant, la pratique encore principalement rencontrée est l'envoi au laboratoire d'un bocal en verre contenant le sol brut. Cette pratique n'est pas recommandée en raison des pertes potentielles des composés volatils lors de la constitution de l'échantillon. Pour plus de détails, se reporter au *guide technique sur l'échantillonnage des sols pour la recherche de composés organiques volatils et semi-volatils* [22].

Matrice eau

L'analyse des BTEX dans les eaux peut se faire selon la norme NF ISO 11423-1. Après extraction au solvant, l'extrait est généralement analysé par headspace-GC, avec comme détecteurs possibles le MS, le FID et le PID. Le résultat est la concentration de chacun des BTEX.

Matrice gaz

Il s'agit généralement d'une méthode interne par désorption thermique ou par purge and trap sur tube puis analyse par GC-MS.

Matrice NAPL

La méthode mise en œuvre par les laboratoires est généralement la même que pour la matrice sol, fondée sur la norme NF EN ISO 22155.



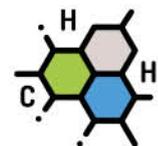
Question 57 : **BTEX : Que mesure-t-on réellement ?**

Les normes mentionnent les composés analysés : hydrocarbures aromatiques volatils, hydrocarbures halogénés volatils, éthers aliphatiques (MTBE, TAME). L'application de la norme fournit la concentration de chacun des hydrocarbures aromatiques volatils suivants : benzène, toluène, éthylbenzène, o-xylène, m+p-xylènes, styrène, naphthalène. Les normes mentionnent néanmoins que cette liste peut être étendue à d'autres composés volatils.

De façon pratique, pour les 4 matrices, les laboratoires proposent généralement les BTEX et une ou plusieurs listes étendues au-delà des BTEX (liste spécifique à chaque laboratoire) :

- BTEX/5 composés : benzène, toluène, éthylbenzène, m+p-xylènes, o-xylène ;
- BTEX/liste étendue (12 à 15 composés, liste variable selon les laboratoires) : benzène, toluène, éthylbenzène, m+p-xylènes, o-xylène, 1,2,4-triméthylbenzène (pseudocumène), 1,3,5-triméthylbenzène (mésitylène), isopropylbenzène (cumène), n-butylbenzène, n-propylbenzène, p-isopropyltoluène, sec-butylbenzène, styrène, tert-butylbenzène.

Le naphthalène peut être ajouté à ces listes.



Fiche composé #4 - Carbone (CT CIT COT COD NPOC)

La mesure du carbone organique total (COT) permet de détecter la présence de substances organiques semi-volatiles et non volatiles. De nombreuses sources de carbone sont prises en compte dans cet indice, qu'elles soient minérales (ou inorganiques) ou organiques, naturelles ou anthropiques. Il s'agit d'un indice global quantitatif, qui ne permet pas de déterminer quels composés particuliers sont présents ; cette mesure permet néanmoins à l'utilisateur de connaître la quantité totale de carbone organique présente dans ces composés.



Attention ! Les composés organiques volatils sont en partie éliminés lors de la préparation de l'échantillon. En cas de présence de COV, le COT est donc sous-estimé.



Attention ! Le seuil de détection du COT est de l'ordre du g/l ou g/kg, alors que les concentrations en substances spécifiques sont de l'ordre du mg/l ou par kg.

Pour information :

- Carbone Total (CT) : Pour mesurer la teneur en carbone total, l'échantillon n'est pas prétraité par acidification et dégazage mais directement oxydé. Le CO₂ gazeux formé lors de l'oxydation est purgé puis quantifié.

- Carbone Inorganique Total (CIT) : La teneur en carbone inorganique total (CIT – lié à la présence de carbonates) est déterminée après acidification de l'échantillon et purge à l'azote. Le carbone inorganique est ainsi transformé en CO₂ gazeux qui est purgé puis quantifié.

Description succincte des principes de mesure du COT, CIT et carbone organique dissous (COD) :

Il existe plusieurs méthodes de détermination du COT. La détermination du COT est décrite dans de nombreuses normes, dont certaines permettent d'accéder au carbone total. Cependant, chaque méthode présente deux objectifs communs : 1- oxyder le carbone organique pour le transformer en dioxyde de carbone, et 2- mesurer le dioxyde de carbone généré. Les options sont moins nombreuses pour la détection du dioxyde de carbone formé, la conductivité et les infrarouges non dispersifs sont deux méthodes fréquentes. Les méthodes de détection basées sur la conductivité fonctionnent en détectant une augmentation de la concentration en ions qui est attribuée à une présence augmentée d'ions de bicarbonate et de carbonate créés par l'oxydation de composés organiques. Les détecteurs infrarouges non dispersifs mesurent le dioxyde de carbone en déterminant la quantité de lumière infrarouge absorbée à une distance connue.

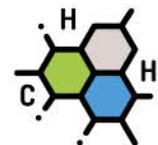
Matrice eau

Il est possible d'analyser aussi bien le carbone organique total (COT) que le carbone organique dissous (COD). Pour la détermination du COD, l'échantillon est préalablement filtré à 0,45 µm.

Pour analyser la teneur en carbone organique (COT ou COD), le carbone inorganique total (CIT – carbonates et hydrogénocarbonates) est dans un premier temps éliminé, par acidification et dégazage de l'échantillon. Le carbone (organique) restant est oxydé et le CO₂ formé est purgé puis quantifié.

Une seconde manière d'aborder la teneur en COT ou COD dans les eaux est de mesurer le CT et le CIT. La différence entre ces deux valeurs correspond au COT. Cette méthode ne peut être validée que si la teneur en COT est supérieure à la teneur en CIT. Dans le cas contraire, l'incertitude de mesure est trop importante.

Pour la détermination du carbone inorganique, l'échantillon et une solution acide (H₃PO₄) sont mis en contact dans un tube réacteur à l'intérieur duquel barbote un gaz vecteur. Seuls les composés inorganiques sont



décomposés en CO₂, qui est détecté par exemple par l'analyseur infrarouge. Le carbone qui est sous forme de carbonate et d'hydrogénocarbonate est mesuré par cette méthode.

Matrice sol

Le carbone inorganique (carbonates) est éliminé par traitement acide de l'échantillon de sol. La teneur en carbone organique total est mesurée après combustion de l'échantillon à 900°C. Le carbone organique de l'échantillon est ainsi transformé en CO₂ qui est ensuite quantifié.



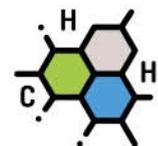
Question 58 : Quelle est la différence entre le COT mesuré et le COT calculé à partir de la teneur en matière organique ?

Le COT calculé est effectué à partir de la mesure de la matière organique (MO), réalisée dans un four à moufle à 550°C. Un coefficient empirique belge (égal à 1,72) est utilisé pour convertir la MO en COT. La température et le coefficient utilisés sont sujets à polémique. Certains scientifiques se rejoignent pour dire que le coefficient devrait être de 2 et d'autres indiquent que 550 °C est une température trop élevée qui ne convient pas pour des échantillons comportant beaucoup de carbonates.

La valeur la plus juste en COT reste celle obtenue par la mise en œuvre d'une méthode selon une référence normative (avec un analyseur de COT).

Le COT-NPOC et le COD-NPOC (Non Purgeable Organic Carbon) :

Les autres formes de carbone incluent le carbone purgeable et le carbone non purgeable. Les composés organiques volatils ont un faible point d'ébullition et peuvent être purgés à partir d'une solution en injectant du gaz dans un échantillon. Une fois cette étape effectuée, l'analyse suit les mêmes étapes que l'analyse du COT ou du COD. Cette analyse peut être utile en cas de présence de COV.



Fiche composé #5 - Chlorates et perchlorates

L'analyse de l'anion chlorate (ClO_3^-) se fait avec d'autres ions, chlorure et chlorite, par chromatographie en phase liquide au moyen d'une colonne de séparation et d'un détecteur conductimétrique (CD).

Certains acides organiques, tels que les acides mono- et dicarboxyliques, les sous-produits de désinfection (par exemple l'acide chloroacétique), la présence de fluorures, carbonates, nitrites et nitrates ainsi que des teneurs élevées en chlorures et bromures peuvent entraîner des interférences avec le dosage des chlorates.

Pour les eaux, l'échantillon est filtré au laboratoire (porosité $0,45 \mu\text{m}$) pour éviter l'adsorption des anions sur les particules en suspension ou leur transformation par prolifération bactérienne.

L'anion perchlorate (ClO_4^-) est séparé par chromatographie ionique (IC) puis détecté par conductivité (CD) avec suppresseur. Des concentrations élevées en chlorure, sulfate, nitrate, orthophosphate, hydrogénocarbonate et carbonate peuvent interférer avec le dosage du perchlorate (co-élution, forme du pic, récupération). Les interférences peuvent être réduites par dilution préalable de l'échantillon, ou à l'aide de techniques de laboratoires (échangeurs de cations spécifiques, application de techniques avancées dites de « heart cut », ré-injection en ligne).

Matrice sol

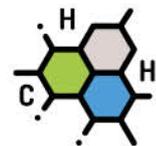
Pour les sols, la norme ISO 20295 décrit l'analyse du perchlorate. L'échantillon est séché et tamisé puis le perchlorate est extrait à l'eau (distillée ou désionisée) par agitation mécanique puis centrifugation. Le filtrat est ensuite analysé par chromatographie ionique.

Matrice eau

Pour les eaux, l'échantillon est analysé directement. L'analyse du chlorate et du perchlorate est réalisée par chromatographie ionique, la norme NF EN ISO 19340 décrit l'analyse du perchlorate dissous et peut également être réalisée par chromatographie liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masse tandem (LC-MS/MS).

Le perchlorate est sensible à la dégradation microbiologique due à des bactéries anaérobies en l'absence de nitrates. Ces risques peuvent être réduits en filtrant l'échantillon sur site à $0,2 \mu\text{m}$.

Matrice gaz : non pertinent



Fiche composé #6 - Chlorobenzènes

En raison de leur volatilité, les chlorobenzènes sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. La détection se fait par spectrométrie de masse le plus souvent actuellement, mais il est possible d'utiliser le détecteur ECD.

Du chlorobenzène aux trichlorobenzènes

Pour les plus volatils, c'est à dire du chlorobenzène aux trichlorobenzènes, l'analyse est réalisée comme pour les composés volatils organochlorés, c'est-à-dire par extraction directe de l'échantillon (purge and trap, fibre SPME, espace de tête) et peut se faire dans la même série analytique. Se reporter à la **Fiche composé 7 - COHV**.

Des trichlorobenzènes au pentachlorobenzène

Pour les chlorobenzènes peu volatils, à partir des trichlorobenzènes, une extraction de l'échantillon est nécessaire avant d'analyser l'extrait par chromatographie en phase gazeuse, le plus souvent couplée à la spectrométrie de masse. Cette analyse se fait généralement avec d'autres composés chlorés tels que les congénères PCB, les organochlorés, voire les HAP selon les laboratoires.

L'hexachlorobenzène, beaucoup moins volatil, est analysé avec la famille des organochlorés dans les laboratoires. Par conséquent, si on souhaite analyser tous les chlorobenzènes dans un échantillon, le laboratoire mettra en œuvre plusieurs méthodes.

Matrice eau

Pour les eaux, l'extraction se fait par ajout de solvant non miscible (extraction liquide/liquide). Les normes NF EN ISO 6468 et XP ISO/TS 28581 décrivent ce type d'extraction avec analyse par GC-MS et permettent l'analyse des trichlorobenzènes, tétrachlorobenzènes et du pentachlorobenzène (et de l'hexachlorobenzène si on fait appel à la norme NF EN ISO 6468) avec les PCB et d'autres composés organochlorés (pesticides organochlorés). La norme XP ISO/TS 28581 permet également le dosage des HAP, son statut de norme expérimentale (XP) est dû à l'absence de réalisation d'un essai d'intercomparaison lors de sa parution.

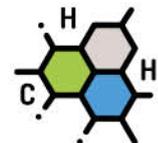
Compte tenu de la possibilité d'analyser plusieurs familles de composés avec ces chlorobenzènes, des méthodes internes peuvent exister dans les laboratoires.

Matrice sol

Pour les sols, l'extraction est réalisée par agitation à froid, par ultrasons, ou par fluide pressurisé, avec un mélange de solvants. Les laboratoires utilisent des méthodes internes, avec une analyse par GC-MS, permettant l'analyse de plusieurs familles de composés en général.

Matrice gaz

Les tri-, tétra-chlorobenzènes et le pentachlorobenzène peuvent être piégés avec un support filtre PTFE + XAD-2, puis analysés après désorption à l'hexane et par GC-ECD (se reporter au guide BRGM/INERIS sur les prélèvements de gaz du sol et d'air intérieur [9]).



Fiche composé #7 - COHV

Quelle que soit la matrice, l'analyse des COHV est réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée avec des détecteurs appropriés (voir **Focus 7 - Les principes analytiques pour les composés organiques**), comme le spectromètre de masse (SM,), le détecteur à capture d'électrons (ECD), le détecteur à photo-ionisation (PID), ou le détecteur à conductivité électrolytique (ELCD). Si des détecteurs non spécifiques tels que l'ECD sont utilisés, l'identité des composés détectés et leurs concentrations doivent être confirmées en répétant l'analyse par chromatographie en phase gazeuse sur une autre colonne chromatographique. Cette contrainte explique la généralisation de la détection par spectrométrie de masse, pour un gain de temps, de spécificité et de sensibilité.

Des dispositions particulières sont à mettre en œuvre pour le flaconnage et la préservation des échantillons.

Matrice eau

Pour les eaux, l'analyse se fait directement à partir de l'échantillon réceptionné, par dégazage (méthode par purge and trap) ou par espace de tête.

Méthode par purge et piégeage avec désorption thermique : l'échantillon d'eau est introduit dans un récipient de purge hermétique, et est dégazé avec un gaz inerte (azote, hélium) pour libérer les composés volatils qui sont ensuite captés sur un piège garni de substance adsorbante (couplé ou non avec un système de cryofocalisation), ou directement sur un piège capillaire froid. Le piège est ensuite chauffé pour désorber les composés volatils qui sont entraînés par le gaz vecteur vers une colonne de chromatographie en phase gazeuse, pour analyse.

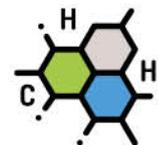
Méthode par espace de tête statique : l'échantillon est introduit dans un flacon à espace de tête hermétique. La température des flacons est stabilisée dans un système thermostaté entre 50 °C et 80 °C pour obtenir des conditions d'équilibre et permettre la migration des composés volatils dans l'espace de tête (phase gazeuse). Les composés sont ensuite introduits dans la colonne chromatographique au moyen d'une seringue, de façon automatique. Cette méthode fait l'objet de la norme NF EN ISO 15680.

Micro-extraction en phase solide (MEPS) de l'espace de tête : on procède comme pour l'espace de tête, mais les composés sont extraits de l'espace de tête au-dessus de l'échantillon d'eau au moyen d'une fibre dont la surface est recouverte avec des adsorbants adaptés. La fibre est ensuite retirée du flacon à espace de tête et introduite dans la colonne chromatographique par désorption thermique. Cette méthode fait l'objet de la norme NF EN ISO 17943.

Matrice sol

Pour les sols, il s'agit d'abord de prélever l'échantillon ; la norme NF EN ISO 22155 demande à ce que l'échantillon arrive conditionné en flacon pré-rempli de méthanol ou avec les tubes de carottage, qui peuvent avoir différentes tailles. Notons que lors de l'utilisation de tube de carottage de grande taille, un sous échantillonnage doit être réalisé au laboratoire. Mentionnons l'existence d'une pratique courante, non autorisée dans la norme, qui est l'utilisation d'un pot brut (généralement un flacon en verre). Dans ce cas, si d'autres analyses sont à réaliser avec cet échantillon, le sous échantillon pour analyser les composés organiques volatils est prélevé en premier lieu, dès l'ouverture du pot, sans homogénéisation du sol, selon les protocoles du laboratoire.

Quelle que soit la méthode d'échantillonnage, l'extraction est réalisée par agitation, avec du méthanol. Dans le cas d'un échantillonnage en flacon pré-rempli de méthanol, le méthanol utilisé pour l'extraction est celui contenu dans le flacon lors de l'échantillonnage. Dans le cas des tubes de carottage de 200ml et des flacons de sol brut, un sous échantillon est prélevé à l'arrivée au laboratoire et est extrait avec du méthanol. Dans le cas de



l'utilisation d'un cylindre de faible volume (16ml), l'intégralité du contenu du cylindre est extrait avec du méthanol. Après une étape d'agitation, une centrifugation est réalisée pour récupérer le méthanol. Un volume de l'extrait méthanolique (10-100 µl) est ensuite ajouté à de l'eau pour pouvoir être analysé comme un échantillon d'eau, dans un récipient de purge rempli d'eau pour la méthode par purge et piégeage avec désorption thermique, ou dans un flacon à espace de tête avec une quantité définie d'eau (5 à 10 ml). Les normes correspondantes sont NF EN ISO 15009 et la norme NF EN ISO 22155.

Matrice gaz

Les différents supports (CA, Tenax, Carboseive...) sont analysés intégralement par désorption thermique ou par purge and trap en GC-MS.

Pour le canister, une partie du contenu est prélevée par un système de pompe puis concentrée sur un tube afin de transférer les composés piégés dans le GC.



Fiche composé #8 - Cyanures

Les formes de cyanures prises en compte sont les cyanures libres et les cyanures totaux.



Question 59 : Quelles sont les différences entre les cyanures libres, les cyanures totaux, les cyanures aisément libérables, les cyanures complexes ?

Dans les cyanures libres, les formes suivantes sont quantifiées : ions cyanures libres et cyanures complexes avec les liaisons les plus faibles (exemple : nickel et mercure) qui libèrent du HCN à un pH de 3,8. Les cyanures libres sont également appelés cyanures aisément libérables.

Dans les cyanures totaux, en plus des formes citées précédemment s'ajoutent des complexes avec de plus fortes liaisons (exemple : fer et cuivre). Certaines formes complexes ne sont que partiellement prises en compte (exemple : or, platine, cobalt) dans les cyanures totaux.

Matrice eau

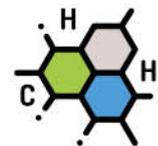
Les normes NF EN ISO 14403-1 et -2 permettent l'analyse des cyanures libres et des cyanures totaux. Elles diffèrent dans la méthode d'analyse employée, la méthode par analyse par injection de flux (partie 1) ou la méthode par analyse en flux continu (partie 2).

Matrice sol

L'analyse est réalisée selon la norme NF EN ISO 17380 qui permet la mesure des cyanures aisément libérables et des cyanures totaux dans les sols par analyse en flux continu et distillation automatisée.

Matrice gaz

Le cyanure d'hydrogène est recherché, se reporter au guide BRGM/INERIS [9].



Fiche composé #9 - DCO – DBO_n

La demande chimique en oxygène (DCO) est l'un des paramètres témoignant de la qualité d'une eau. Elle représente la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder toute la matière organique contenue dans une eau. Cette valeur est obtenue en faisant réagir l'échantillon d'eau avec un oxydant puissant (le dichromate de potassium) et s'exprime en milligramme d'oxygène par litre d'eau.

L'analyse consiste à déterminer la DCO par titrimétrie en s'appuyant sur la norme NF T90-101. La détermination de la DCO se fait en trois étapes principales :

- Ebullition à reflux d'une prise d'essai de l'échantillon, en milieu acide, en présence d'une quantité connue de dichromate de potassium, de sulfate d'argent jouant le rôle d'un catalyseur d'oxydation et de sulfate de mercure (II) permettant de complexer les ions chlorures.
- Détermination de l'excès de dichromate avec une solution titrée de sulfate de fer (II) et d'ammonium.
- Calcul de la DCO à partir de la quantité de dichromate de potassium réduite.

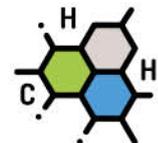
La demande biologique en oxygène à n jours (DBO_n) est un paramètre témoignant de la pollution organique basé sur la quantité d'oxygène consommée à 20°C et à l'obscurité pendant un temps de référence pour assurer l'oxydation des matières organiques présentes dans l'eau par voie biologique.

La DBO₅, c'est-à-dire la quantité d'oxygène consommée après 5 jours d'incubation, est conventionnellement utilisée. Il convient de noter que la DBO₅ n'est normalement représentative que de la pollution organique carbonée biodégradable.

L'analyse consiste à déterminer la DBO par oxymétrie en s'appuyant sur la norme NF EN 1899-1. La détermination de la DBO se fait en trois ou quatre étapes principales :

- stabilisation de l'échantillon à 20 ± 2°C, ajustement du pH entre 6 et 8 et élimination du chlore libre/combiné, suppression de la nitrification par ajout d'allylthiouree et dilution ;
- incubation entre 0 et 4°C pendant deux jours lorsqu'il s'agit d'une DBO 2+5. Et/ou Incuber à 20 ± 1°C pour une durée fixée de 5 jours, à l'obscurité, dans un flacon entièrement rempli et fermé ;
- Détermination de la concentration en oxygène dissous avant et après incubation par méthode électrochimique à la sonde.

Matrice sol, matrice gaz : non pertinent



Fiche composé #10 - Dioxines PCDDs furanes PCDFs

La détermination des polychlorodibenzo-p-dioxines (PCDDs) et des polychlorodibenzo-furanes (PCDFs) est une analyse complexe, qui repose sur la quantification par la méthode par dilution isotopique en utilisant l'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse haute résolution (GC-HRMS). Cela nécessite d'une part l'ajout de nombreux étalons internes isotopiques (des congénères PCDDs/PCDFs substitués par des atomes de chlore en 2,3,7,8 et marqués au $^{13}\text{C}_{12}$ sont ajoutés à différentes étapes du mode opératoire complet, au minimum un par groupe), et des étapes de purification importantes. L'objectif principal de la purification de l'extrait d'échantillon est d'éliminer les composants de la matrice d'échantillon susceptibles de surcharger la méthode de séparation, de perturber la quantification ou d'avoir une incidence notable sur la performance de la méthode d'identification et de quantification et de séparer les PCB de type dioxine des PCDDs/PCDFs.

L'équipement et les étapes requises expliquent le coût de cette analyse et le fait qu'elle ne soit pas réalisée par tous les laboratoires.

Matrice eau

La norme ISO 18073 décrit l'analyse des dibenzo-p-dioxines (PCDD) et des dibenzofuranes (PCDF) tétra- à octa-chlorés dans les eaux. L'échantillon est extrait directement par extraction liquide/liquide (L/L) s'il contient moins de 1% de matières en suspension. Dans le cas contraire, l'échantillon est filtré puis les matières en suspension sont extraites par Soxhlet tandis que le filtrat est extrait par extraction liquide/liquide, avant de réunir ces 2 extraits pour une seule analyse.

La norme ISO 17858 est dédiée au dosage des PCB dioxin-like mais elle permet d'inclure également les PCDDs et les PCDFs ainsi que les polychloronaphtalènes (PCNs). Le principe est équivalent à la norme ISO 18703 mais avec l'ajout du principe d'extraction en phase solide. L'échantillon est extrait directement par extraction liquide/liquide ou par extraction en phase solide s'il contient moins de 1% de matières en suspension. Dans le cas contraire, les matières en suspension doivent être séparées du liquide par filtration et les 2 compartiments sont extraits avant d'être réunis pour une seule analyse.

Matrice sol

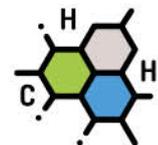
Pour les sols, la norme NF EN 16190 décrit également l'analyse par GC-HRMS en mode dilution isotopique (ajout des étalons internes isotopiques). L'extraction de l'échantillon est réalisée par Soxhlet (**Focus 15 - Les techniques d'extraction des sols**) mais d'autres techniques peuvent être utilisées suivie d'une purification de l'échantillon habituellement réalisée par des techniques chromatographiques en phase liquide multi-colonnes utilisant divers adsorbants.

Matrice gaz

Non pertinent

Les facteurs d'équivalence

L'utilisation des facteurs d'équivalence toxique (TEF) pour juger de la toxicité des mélanges de PCDDs (polychlorodibenzo-p-dioxines) et PCDFs (polychlorodibenzo-furanes) relève d'une approche pragmatique. C'est d'une grande importance pour les administrations qui veulent juger du risque d'exposition sur un mélange de PCDDs et PCDFs.



Question 60 : Comment sont calculés les résultats PCDD/PCDF en équivalents toxiques ?

Basé sur les connaissances scientifiques actuelles, le meilleur choix a été fondé suivant les facteurs d'équivalence toxique des différents dibenzo-p-dioxines et dibenzofuranes chlorés calculés par rapport au composé le plus toxique : le 2,3,7,8-TeCDD, auquel on attribue le facteur maximum de 1. Pour un mélange donné, le calcul en équivalent toxique (TEQ) consiste à multiplier la concentration de chaque molécule par son facteur d'équivalent toxique (TEF) puis à sommer l'ensemble des contributions :

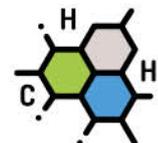
$$\text{concentration en TEQ} = \sum_{1-17} (\text{TEF} \times \text{concentration massique du PCDD/F})$$

Cette méthodologie est décrite dans le rapport de l'OTAN/CDSM [23]. Tenant compte des limites des TEF, le rapport propose des facteurs de toxicité équivalente pour les PCDD et PCDF (Illustration 21). Les autres congénères ont un facteur de toxicité équivalente égal à 0.

Dioxines	TEF	Furanes	TEF
2,3,7,8-TCDD	1	2,3,7,8-TCDF	0,1
1,2,3,7,8-PeCDD	0,5	1,2,3,7,8-PeCDF	0,05
		2,3,4,7,8-PeCDF	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1
		2,3,4,6,7,8,-HxCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDD	0,01		
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	0,001	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	0,001

Illustration 21 : Facteurs de toxicité équivalente pour les PCDD et PCDF selon le rapport de l'OTAN/CCMS [23].

A l'heure actuelle, outre l'échelle de toxicité de l'OTAN/CCMS, il est également possible d'utiliser les valeurs de TEF proposées par l'OMS pour les mammifères et humains (dernière mise à jour 2005, Illustration 22).



TABEAU FACTEURS D'ÉQUIVALENT TOXIQUE PROPOSÉS PAR L'OMS (1998 ET 2005) POUR LES MAMMIFÈRES, HUMAINS COMPRIS

	Isomère ou groupe homologue (numéro IUPAC pour les isomères de PCB)	TEF (OMS 1998)	TEF (OMS 2005)
PCDD	2,3,7,8-tétraCDD	1	1
	1,2,3,7,8-pentaCDD	1	1
	1,2,3,4,7,8-hexaCDD	0,1	0,1
	1,2,3,6,7,8-hexaCDD	0,1	0,1
	1,2,3,7,8,9-hexaCDD	0,1	0,1
	1,2,3,4,6,7,8-heptaCDD	0,01	0,01
	OCDD	0,0001	0,0003
PCDF	2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1
	1,2,3,7,8-pentaCDF	0,05	0,03
	2,3,4,7,8-pentaCDF	0,5	0,3
	1,2,3,4,7,8-hexaCDF	0,1	0,1
	1,2,3,6,7,8-hexaCDF	0,1	0,1
	1,2,3,7,8,9-hexaCDF	0,1	0,1
	2,3,4,6,7,8-hexaCDF	0,1	0,1
	1,2,3,4,6,7,8-heptaCDF	0,01	0,01
	1,2,3,4,7,8,9-heptaCDF	0,01	0,01
	OCDF	0,0001	0,0003

Illustration 22 : Valeurs de TEF proposées par l'OMS pour les mammifères et humains (dernière mise à jour 2005).



Fiche composé #11 - HAP

Matrice sol

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) peuvent être dosés selon la norme NF EN 16181. Après un prétraitement destiné à réduire la teneur en eau et à augmenter l'homogénéité de l'échantillon, le sol est extrait à l'aide d'un solvant. L'extrait est concentré et les composés interférents sont éliminés par une méthode de purification. L'analyse des HAP est réalisée soit par GC-MS, soit par HPLC avec un détecteur UV ou un détecteur à fluorescence (dans ce cas, 15 HAP sont analysés, l'acénaphthylène ne pouvant pas être dosé par ce détecteur car il n'est pas actif en fluorescence).

Question 61 : HAP : Que mesure-t-on réellement ?

Le résultat fourni est la concentration de chacun des 16 HAP (Illustration 23). La somme des 16 HAP peut être obtenue par calcul.

Acénaphène
Acénaphthylène
Anthracène
Benzo-(a)-anthracène
Benzo(a)pyrène
Benzo(b)fluoranthène
Benzo(ghi)Pérylène
Benzo(k)fluoranthène
Chrysène
Dibenzo(a,h)anthracène
Fluoranthène
Fluorène
Indeno (1,2,3-cd) Pyrène
Naphtalène
Phénanthrène
Pyrène

Illustration 23 : Liste des 16 HAP dosés classiquement par les laboratoires.

Mentionnons que les 16 HAP correspondent souvent à une fraction plus ou moins importante de la totalité des HAP présents dans le mélange d'hydrocarbures analysé. Ce sont les HAP retenus comme prioritaires par l'USEPA. Il s'agit des HAP les plus étudiés et considérés comme posant des problèmes environnementaux majeurs du fait de leur toxicité. Ce sont aussi ceux qu'on peut facilement identifier dans les fractions aromatiques de la norme XP CEN ISO/TS 16558-2. Leur proportion peut être estimée par le ratio HAP/fractions aromatiques TPH, mesuré sur le même échantillon de sol.

Pour mémoire, l'illustration 24 présente les fractions massiques indicatives pour chacun des 16 HAP dans différentes coupes pétrolières.

Cas du Naphtalène :

Le groupe de travail des laboratoires œuvrant en contexte SSP recommande **d'analyser le naphtalène selon la filière « composés volatils »** en raison de sa forte volatilité [2] ; cela évite la perte de ce composé par volatilisation qui peut avoir lieu lors de la préparation de l'échantillon pour l'analyse des HAP.

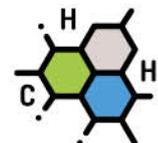


Tableau 6 : Composition en HAP de produits pétroliers

⁽¹⁾ TPHCWG (Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group), volume 3

⁽²⁾ TPHCWG (Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group), volume 2

⁽³⁾ TOTAL FINA ELF

(dans rapport INERIS « Evaluation des risques sanitaires et environnementaux résultant du naufrage de l'ERIKA et des opérations de nettoyage des côtes », mars 2000)

Substances	Pourcentage massique dans une essence ⁽¹⁾	Pourcentage massique dans un diesel ⁽¹⁾	Pourcentage massique dans une huile de moteur ⁽²⁾	Pourcentage massique d'un fuel lourd ⁽³⁾ (ERIKA)
	(valeur max)	(valeur max)	(valeur max)	-
Naphtalène	0,49	0,8	0,25	0,0530
Acénaphtène	Non précisé	Non précisé	Non précisé	0,0126
Fluorène	Non précisé	0,15	0,011	0,0141
Phénanthrène	Non précisé	0,3	0,019	0,0535
Anthracène	Non précisé	0,02	0,0047	0,0094
Fluoranthène	Non précisé	0,02	0,0091	0,0049
Pyrène	Non quantifié	0,015	0,016	0,0279
Benzo(a)anthracène	Non quantifié	0,00067	0,0071	0,0298
Chrysène	Non précisé	0,000045	0,0085	0,0508
Benzo(b)fluoranthène	Non précisé	0,000194	0,000043	0,0039
Benzo(k)fluoranthène	Non précisé	0,000195	0,00016	0,0019
Benzo(a)pyrène	Non précisé	0,00084	0,0025	0,0153
Dibenzo(a,h)anthracène	Non précisé	Non précisé	Non précisé	0,0021
Benzo (g, hi, i) pérylène	Non quantifié	0,00004	0,0048	0,0042
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	Non précisé	0,000097	0,0061	0,0011
Acénaphthylène	Non précisé	Non précisé	Non précisé	0,0001

Illustration 24 : Composition en HAP des produits pétroliers [24]

Matrice eau

L'analyse des HAP dans l'eau est décrite dans la norme NF EN ISO 17993. Après extraction liquide / liquide au solvant, l'extrait est analysé par HPLC avec détection par fluorescence. Cette méthode ne dose que les 15 HAP, l'acénaphthylène ne pouvant pas être dosé par ce détecteur car il n'est pas actif en fluorescence.

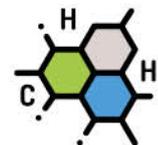
Il est également possible d'analyser l'extrait par GC-MS ou par GC-MSMS, comme le décrit la norme NF ISO 28540, qui permet de doser les 16 HAP.

Matrice gaz

Il s'agit généralement de méthodes internes avec analyse en GC-MS, après extraction du tube de prélèvement (XAD2) qui permet d'obtenir les 15 HAP. Le naphtalène n'étant pas piégé sur ce support en raison de sa trop grande volatilité, il sera analysé sur un tube de charbon actif. Seuls les HAP les plus légers (2 à 4 cycles aromatiques) vont se retrouver dans la phase gaz ; pour les HAP les plus lourds, il faudra considérer la phase particulaire.

Matrice NAPL

L'analyse se fait généralement avec les mêmes méthodes que celles décrites pour la matrice eau.



	Formule globale	Formule développée	Masse molaire	Temp. ébullition (1 atm)	d ₄ ¹⁵ (liquide)	P.C.I à 25° C kcal/kg
Benzène	C ₆ H ₆		78,1	80,1	0,884	9 595
Toluène	C ₇ H ₈		92,1	110,6	0,871	9 686
Ethylbenzène	C ₈ H ₁₀		106,2	136,2	0,871	9 782
o-xylène	C ₈ H ₁₀		106,2	144,4	0,884	9 755
m-xylène	C ₈ H ₁₀		106,2	139,1	0,868	9 752
p-xylène	C ₈ H ₁₀		106,2	138,4	0,865	9 755
n-propylbenzène	C ₉ H ₁₂		120,2	159,2	0,866	9 852
Isopropylbenzène (cumène)	C ₉ H ₁₂		120,2	152,4	0,866	9 846

Illustration 26 : Propriétés de quelques hydrocarbures mono-aromatiques [25].

Les hydrocarbures proviennent principalement du pétrole brut, mais il convient de mentionner des sources secondaires : charbon, gaz naturel, sables et schistes bitumineux ainsi que des animaux et plantes qui comprennent certains hydrocarbures particuliers.

Coupes pétrolières : les coupes pétrolières sont des mélanges d'hydrocarbures caractérisés par leurs températures d'ébullition initiale et finale, issues de la mise en œuvre de procédés de séparation d'un pétrole brut dont le principal est la distillation. L'illustration 27 précise les températures d'ébullition des principales coupes pétrolières.

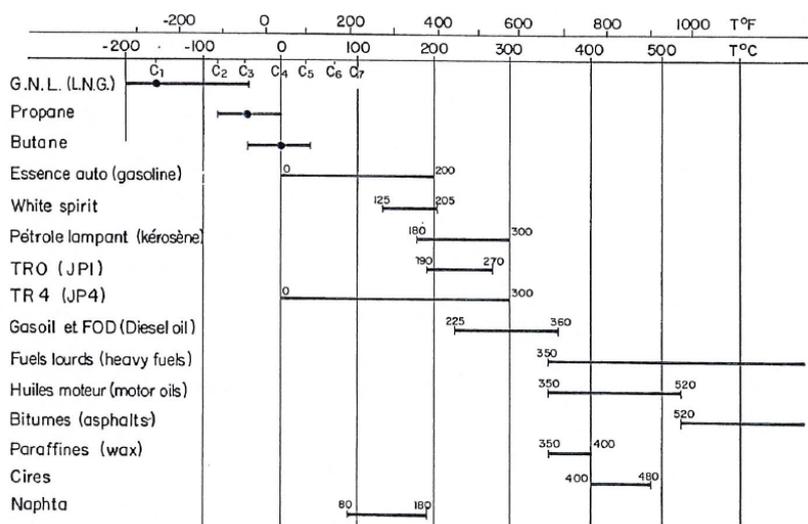
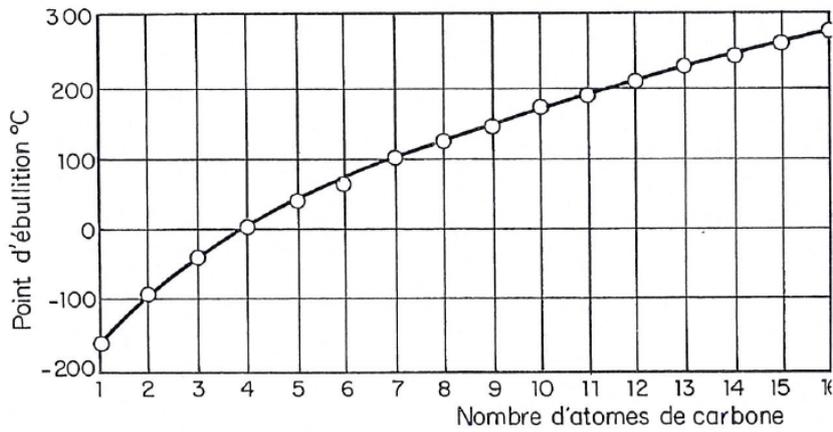


Illustration 27 : Températures d'ébullition des principales coupes pétrolières [25].

Les températures d'ébullition des hydrocarbures non ramifiés augmentent avec leur nombre de carbone (Illustration 28). L'introduction de ramifications sur la chaîne principale diminue la température d'ébullition pour un même nombre de carbone (par exemple 36°C pour le n-pentane et 28°C pour le méthylbutane). Les



hydrocarbures aromatiques ont une température d'ébullition plus élevée que les alcanes à même nombre de carbone (par exemple 80°C pour le benzène et 69°C pour le n-hexane).



Nombre d'atomes de carbone	Point d'ébullition °C	Nombre d'atomes de carbone	Point d'ébullition °C
2	-89	23	380
3	-42	24	391
4	0	25	402
5	36	26	412
6	69	27	422
7	98	28	432
8	126	29	441
9	151	30	450
10	174	31	459
11	196	32	468
12	216	33	476
13	235	34	483
14	253	35	491
15	271	36	498
16	287	37	505
17	302	38	512
18	317	39	518
19	331	40	525
20	344	41	531
21	356	42	537
22	369	43	543
		44	548

Illustration 28 : Evolution du point d'ébullition des n-alcanes en fonction du nombre d'atomes de carbone (graphe) et détail des valeurs (tableau du bas) [25].

Une coupe pétrolière peut être caractérisée qualitativement par un chromatogramme qui fournit la distribution de l'intensité des différents hydrocarbures en fonction de la température d'ébullition (Illustration 29), qui montre en particulier les 2 étalons C₁₀ et C₄₀ ajoutés lors de l'analyse).

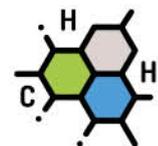


température inférieure et supérieure d'ébullition traduite en nombre de carbone, ce qui peut générer des imprécisions dans certaines situations. Dans cette catégorie sont rassemblés des indicateurs globaux et des indicateurs par fractions, ces derniers concernant d'une part les hydrocarbures volatils et/ou semi-volatils, et d'autre part les fractions aliphatiques et aromatiques (en particulier l'indicateur le plus détaillé est l'indicateur dit « TPH ») ;

- Un chromatogramme en vue d'identifier la coupe pétrolière.

Ces différents indicateurs sont déclinés pour chacune des 4 matrices (sols, eau, gaz, NAPL) dans l'illustration 30.

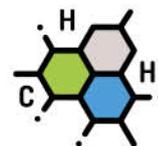
Nom paramètre / norme	Résultat fourni		
	Concentration de chacun des composés	Indice global	Indicateurs par fraction
Matrice sols			
BTEX NF EN ISO 22155	OUI 5 composés : benzène, toluène, éthylbenzène, o-xylène, m+p-xylènes ou liste étendue variable selon les laboratoires	NON	NON
BTEX NF EN ISO 15009	OUI benzène, toluène, éthylbenzène, o-xylène, m+p-xylènes, naphthalène (méthode par Purge an Trap permettant des LQ basses, non utilisée par les laboratoires en contexte SSP)	NON	NON
HAP NF EN 16181	OUI 16 composés	NON	NON
Indice HCT C10-C40 NF EN ISO 16703	NON	OUI indice >C10-C40	il est possible de déterminer le domaine d'ébullition approximatif des huiles minérales et d'obtenir quelques informations <u>qualitatives</u> sur la composition des polluants (par exemple C10-C16, C16-C22, C22-C30, C30-C40), mais cette mesure n'est pas normalisée.
TPH Indice Hydrocarbures volatils NF EN ISO 16558-1	possible pour les BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène, o-xylène, m+p-xylènes) car ces composés doivent être quantifiés individuellement dans la fraction aromatique entre C9 et C10	OUI ≥C5 - C10 inclus	OUI ≥C5-C10 aliphatique + aromatique ≥C5-C10 aliphatique ≥C6-C10 aromatique ≥C5-C6 aliphatique >C6-C8 aliphatique >C8-C10 aliphatique ≥C6-C9 aromatique C9-C10 aromatique
TPH XP CEN ISO/TS 16558-2	NON	NON	OUI >C10 - <C40 aliphatique + aromatique >C10 - <C40 aliphatique >C10 - <C40 aromatique >C10 - C12 aliphatique >C12 - C16 aliphatique >C16 - C21 aliphatique >C21 - C35 aliphatique >C35 - <C40 aliphatique >C10 - C12 aromatique >C12 - C16 aromatique >C16 - C21 aromatique >C21 - C35 aromatique >C35 - <C40 aromatique



Nom paramètre / norme	Résultat fourni		
	Concentration de chacun des composés	Indice global	Indicateurs par fraction
Matrice eau			
BTEX NF ISO 11423-1	OUI 5 composés : benzène, toluène, éthylbenzène, o-xylène, m+p-xylènes ou liste étendue variable selon les laboratoires	NON	NON
HAP NF EN ISO 17993	OUI 15 composés (ne dose pas l'acénaphthylène)	NON	NON
HAP NF ISO 28540	OUI 16 composés	NON	NON
Indice Hydrocarbures volatils NF T90-124	NON	OUI >C5 - <C11	NON
TPH / Méthodes internes	NON	NON	OUI
Matrice gaz			
BTEX Méthodes internes	OUI 5 composés : benzène, toluène, éthylbenzène, o-xylène, m+p-xylènes ou liste étendue variable selon les laboratoires	NON	NON
HAP / Méthodes internes	OUI 15 composés sur tube XAD2, naphthalène sur tube charbon actif	NON	NON
Indice Hydrocarbures volatils Méthodes internes	NON	OUI (C5-C10)	NON
TPH Méthodes internes	NON	NON	OUI
Matrice NAPL			
BTEX Adaptée de NF EN ISO 22155	OUI 5 composés : benzène, toluène, éthylbenzène, o-xylène, m+p-xylènes ou liste étendue variable selon les laboratoires	NON	NON
HAP Adaptée de NF EN ISO 17993 ou NF ISO 28540	OUI 15 composés (NF EN ISO 17993) 16 composés (NF ISO 28540)	NON	NON
TPH Méthodes internes	NON	NON	OUI

Illustration 30 : Synthèse des analyses concernant les hydrocarbures.

Dans ce contexte, il est important de préciser (i) qu'en fonction de l'indicateur utilisé, les hydrocarbures analysés sont différents et (ii) que la quantification d'un hydrocarbure donné peut varier selon l'indicateur retenu, chaque indicateur ayant une méthode d'analyse spécifique. Par exemple la concentration en HCT C₁₀-C₄₀ analysée selon la norme NF EN ISO 16703 (indice C₁₀-C₄₀) est différente de la somme des fractions fournies par la norme XP CEN ISO/TS 16558-2.



Identification de la coupe pétrolière par chromatographie qualitative

Cet indicateur qualitatif fournit le chromatogramme (intensité des pics en fonction du temps de rétention) du mélange d'hydrocarbures correspondant à la matrice analysée. Son interprétation peut permettre d'identifier une coupe pétrolière et, dans certains cas, son état de dégradation/d'éluion.

Le chromatogramme fourni par le laboratoire comprend généralement des repères de type « nombre de carbones » sur l'axe des X, et a minima l'identification des étalons correspond aux températures d'ébullition minimales et maximales (par exemple n-C10 et n-C40). Le résultat de l'analyse est fonction du choix des températures d'ébullition minimales et maximales (ainsi que la durée de l'analyse) : généralement C10-C40, ce qui est adapté pour un gazole mais pas pour une essence ou un fuel lourd (Illustration 31). Généralement, l'analyse permet cependant de visualiser ce qui se passe avant C10 et après C40, ce qui permet donc de voir une essence, avec un résultat en C10-C40 non significatif. Une difficulté particulière est l'interprétation des mélanges de coupes pétrolières avec des superpositions partielles (par exemple un mélange essence/kérosène).

Les matrices d'intérêt sont généralement ici le NAPL et le sol. En revanche, les matrices eau et gaz, qui sont des matrices d'impact vis-à-vis d'une source de type NAPL, ne comprennent formellement que les hydrocarbures les plus solubles (eau) ou les plus volatils (gaz). A ce titre, le chromatogramme de ces deux matrices ne permet généralement pas d'identifier la coupe pétrolière.

Pour une analyse complète d'un échantillon inconnu à caractériser, il est conseillé de demander deux analyses chromatographiques, l'une visant un screening des composés semi-volatils et l'autre l'analyse des composés volatils. Le laboratoire pourra fournir si nécessaire les 2 chromatogrammes. Il peut être conseillé de se rapprocher du laboratoire pour l'interprétation des données.

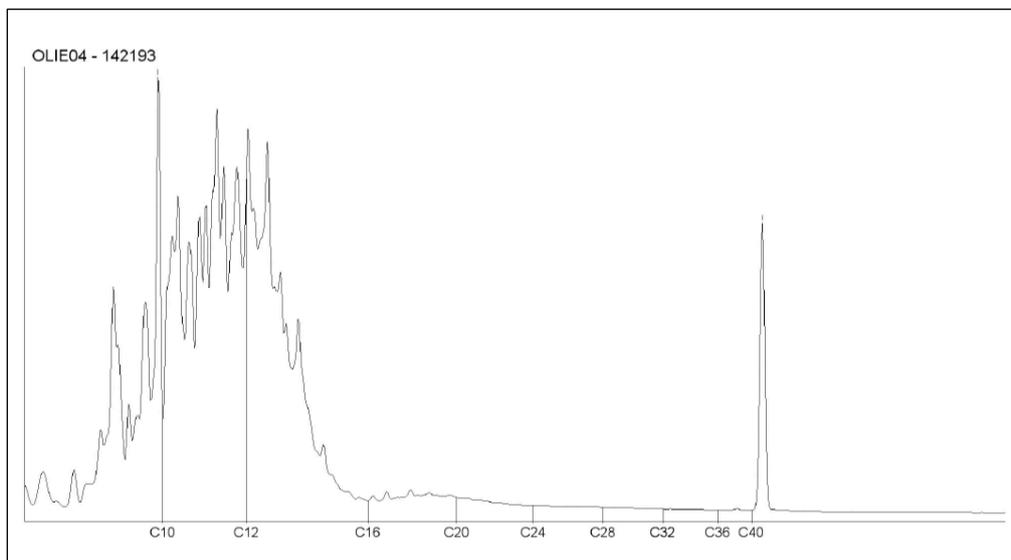
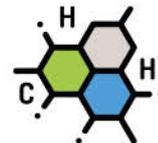


Illustration 31 : Exemple de chromatogramme d'une essence (source : Laboratoires AGROLAB).



Autres questions relatives aux hydrocarbures :



Question 62 : Existe-t-il des différences entre l'indice hydrocarbures volatils selon la norme NF EN ISO 16558-1 (sol) et la norme XP T90 124 (eau) ?

Les résultats sont difficilement comparables :

- Les détecteurs utilisés avec la chromatographie gazeuse (GC) ne sont pas les mêmes, FID d'une part et MS d'autre part ;
- Pour La norme NF EN ISO 16558-1, l'analyse est réalisée en nombre d'équivalents carbone entre C₅ et C₁₀, alors que pour la norme XP T90-124, l'analyse est réalisée entre C₅ et C₁₁.



Question 63 : Existe-t-il des différences pour les fractions >C₁₀ entre les analyses TPH et HCT C₁₀-C₄₀ (NF EN ISO 16703) :



Attention à ne pas confondre indice hydrocarbure C₁₀-C₄₀ selon la norme NF EN ISO 16703 et les hydrocarbures de pétrole semi-volatils C₁₀-C₄₀ selon la norme XP CEN ISO/TS 16558-2.

Une purification au Florisil est réalisée avec la norme NF EN ISO 16703 alors qu'il n'y en pas avec la norme XP CEN ISO/TS 16558-2, ce qui joue sur la prise en compte des HAP. Les HAP sont détectés avec la norme XP CEN ISO/TS 16558-2, pas avec la norme NF EN ISO 16703.

On dose les HCT de >C₁₀ à <C₄₀ avec la norme NF EN ISO 16703. La fraction C₃₅-C₄₀ qui n'est pas définie par le TPHWG, est bien incluse dans la norme XP CEN ISO/TS 16558-2 lors du dosage C_{>10} à C_{<40}.



Question 64 : Les hydrocarbures totaux correspondent-ils à la somme [C₅-C₁₀ + C₁₀-C₄₀ + BTEX] ?

Non, car les BTEX sont déjà inclus dans la fraction C₅-C₁₀. Faire la somme mentionnée reviendrait donc à comptabiliser deux fois les BTEX.



Question 65 : L'une des méthodes pour la mesure des hydrocarbures aboutit-elle systématiquement à des résultats supérieurs ?

Les différentes normes pour les hydrocarbures n'ont pas le même objectif (se reporter à l'illustration 30), les résultats ne signifient pas la même chose. Il faut donc éviter de comparer les résultats obtenus par des analyses respectant des normes différentes.



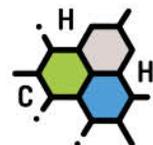
Question 66 : Pourquoi les sommes, somme des fractions TPH / indice hydrocarbures, sont-elles systématiquement différentes ?

Les différentes normes pour les hydrocarbures n'ont pas le même objectif (se reporter à l'illustration 30). Il faut donc éviter de comparer les résultats obtenus par des analyses respectant des normes différentes.



Question 67 : Est-il possible de faire figurer les bornes C₁₀ et C₄₀ sur les chromatogrammes ?

Cela varie d'un laboratoire à un autre. Il est nécessaire de demander cet ajout au laboratoire.



Fraction	Compounds (C= Carbon; nC= Equivalent Carbon Number)
Aliphatic nC5-nC6	n-Pentane (C= 5; nC=5), n-Hexane (C=6; nC=6), Penten (C=5; nC=5.1), Dimethyl-butane (C=6; nC=5.7), Methyl-pentene (C=6; nC=5.8), Cyclopentane (C=5; nC=5.6),
Aliphatic nC6-nC8	N-heptane (C=7; nC=7), n-Octane (C=8; nC=8), Hexen (C=6; nC=6.05), Heptene (C=7; nC=7.05), Dimethyl-pentane (C=7; nC=6.3 to 6.7), Methyl-hexane (C=7; nC=6.7), Ethyl-heptane (C=7; nC=6.9), Dimethyl-pentene C=7; nC=6.4), Cyclohexane (C=6; nC=6.6)
Aliphatic nC8-nC10	N-Nonane (C=9; nC=9), n-Decane (C=10; nC=10), Nonene (C=9; nC=8.7), Decene (C=10; nC=9.9), Trimethyl-hexane (C=9; nC=8.2), Dimethyl-heptane (C=9; nC=8.3 to 8.6), Ethyl-heptane (C=9; nC=8.7), Methyl-octane (C=9; nC=8.8), Methyl-nonane (C=10; nC=9.8), Ethylcyclohexane (C=8; nC=8.4),
Aliphatic nC10-nC12	n-Undecane (C=11; nC=11), n-Dodecane (C=12; nC=12),
Aliphatic nC12-nC16	n-Tridecane (C=13; nC=13), n-Tetradecane (C=14; nC=14), n-Pentadecane (C=15; nC=15), n-Hexadecane (C=16; nC=16)
Aliphatic nC16-nC35	n-Heptadecane (C=17; nC=17), n-Octadecane (C=18; nC=18), n-Nonadecane (C=19; nC=19), n-Eicosane, n-Heneicosane, n-Hexacosane
Aromatic nC5-nC7 (Benzene)	Benzene (C= 6; nC=6.5)
Aromatic nC7-nC8 (Toluene)	Toluene (C= 7; nC=7.58)
Aromatic nC8-nC10	Ethylbenzene (C= 8; nC=8.5), Xylenes (C= 8; nC=8.6 to 8.8), Styrene (C=8; nC=8.83), Isopropyl-benzene (C= 9; nC=9.13), some Methyl- and 1.3.5 Trimethyl-benzene (C=9; nC=9.5 to 9.8), some Butyl-benzene (C=10; nC=9.8 à 9.9)
Aromatic nC10-nC12	Naphtalene (C= 10; nC=11.7), Methyl-lindan (C= 11; nC=11.3), Indan (C=9; nC=10.3), 1.2.3-Trimethyl-benzene (C=9; nC=10.1), Methyl-isopropyl-benzene (C= 10 ; nC=10.1), Diethyl-benzene (C= 10; nC=10.4 to 10.5), Dimethyl-ethyl-benzene (C= 10; nC=10.5 to 10.9),
Aromatic nC12-nC16	Methyl-naphtalene (C= 11; nC=12.9), Ethyl-naphtalene (C=12; nC=14 to 14.4), Dimethylnaphtalene (C=12; nC=13 to 15), Acenaphtylene (C=12; nC=15.1), Acenaphtene (C=12; nC=15.5), Triethyl-benzene (C= 12; nC=12.1 to 12.3), n-Hexyl-benzene (C= 12; nC=12.5), Biphenyl (C=12; nC=14.2)
Aromatic nC16-nC21	Fluorene (C=13; nC=16.55), Phenantrene (C=14; nC=19.4), Anthracene (C=14; nC=19.4), Methyl-fluorene (C=14; nC=18), Methyl-anthracene (C=15; nC=20.5), Methyl-phenantrene (C=15; nC=20.7), Pyrene (C=16; nC=20.8),
Aromatic nC21-nC35	Fluoranthene (C=16; nC=21.9), BenzoFluorene (C=17; nC=24), Benzo(a)Anthracene (C=18; nC=26.4), Chrysene (C=18; nC=27.4), Benzo(b)Fluoranthene (C=20; nC=30.1), Benzo(k)Fluoranthene (C=20; nC=30.1), Perylene (C=20; nC=31.3), BaP (C=20; nC=31)

Illustration 32 : Fractions définies par le TPH Working Group²

² Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, 1998 et 1999 (Vol 1 à 5)



Matrice sol

L'analyse TPH nécessite la mise en œuvre de deux méthodes :

- Les hydrocarbures volatils sont analysés en application de la norme NF EN ISO 16558-1 (C₅-C₁₀ ayant une température d'ébullition comprise entre 36°C et 184°C). Après extraction au méthanol, l'analyse est réalisée par headspace GC-MS. Initialement, la norme NF EN ISO 16558-1 permet de mesurer la fraction C₅-C₁₀ par fractions carbonées avec spéciation aliphatiques/aromatiques. Elle permet également d'exprimer la fraction C₅-C₁₀ soit sous la forme d'un indice global, soit par fractions carbonées sans spéciation aliphatiques/aromatiques.
- Les hydrocarbures peu volatils (>C₁₀-<C₄₀ ayant une température d'ébullition comprise entre 174°C et 525°C) sont analysés en application de la norme XP CEN ISO/TS 16558-2. Après extraction au solvant, l'extrait est analysé par GC-FID. Puis, si le résultat est positif, l'extrait est séparé en deux fractions (fraction aliphatique : élution avec de l'heptane ; fraction aromatique : élution avec du dichlorométhane), contenant respectivement les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, qui sont également analysés par GC-FID.

D'après ces deux normes NF EN ISO 16558-1 et XP CEN ISO/TS 16558-2, les laboratoires expriment les résultats selon les fractions suivantes :

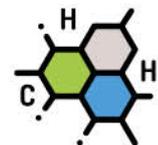
- Hydrocarbures de pétrole volatils :
 - aliphatiques : C₅-C₆, >C₆-C₈, >C₈-C₁₀ ;
 - aromatiques : >C₆-C₉, >C₉-C₁₀ (ces fractions aromatiques correspondent en fait au dosage des composés aromatiques individuels) ;
- Hydrocarbures de pétrole semi-volatils :
 - aliphatiques : >C₁₀-C₁₂, >C₁₂-C₁₆, >C₁₆-C₂₁, >C₂₁-C₃₅, >C₃₅-<C₄₀ ;
 - aromatiques : >C₁₀-C₁₂, >C₁₂-C₁₆, >C₁₆-C₂₁, >C₂₁-C₃₅, >C₃₅-<C₄₀.

L'illustration 33 décrit les températures d'ébullition et des exemples de composés pour les fractions aliphatiques mentionnées dans la norme NF EN ISO 16558-1.

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

Illustration 33 : Gammes de nombres de carbone et exemples de composés aliphatiques et aromatiques respectifs (selon NF EN ISO 16558-1)

Il est important de mentionner que les fractions définies dans ces deux normes ne sont pas identiques à celles définies par le TPH WG (Illustration 32). Toutefois, les deux normes offrent la possibilité de proposer des sous-fractions qui se rapprocheraient des fractions définies par le TPH WG. Les normes ISO 16558 précisent que les sous-fractions proposées se sont révélées adaptées aux études d'évaluation des risques, mais que **d'autres sous-**



fractions comprises dans les bornes définies peuvent être dosées.

Matrice eau

Il n'existe pas actuellement de norme pour l'analyse des hydrocarbures selon la méthode TPH pour les eaux. Toutefois, les laboratoires proposent des méthodes internes, basées sur les méthodes dédiées aux sols. Les résultats obtenus sont exprimés selon les mêmes fractions que pour la matrice sol.

Matrice gaz

Il n'existe pas actuellement de norme pour l'analyse des hydrocarbures selon la méthode TPH pour les gaz. Toutefois, les laboratoires proposent des méthodes internes, généralement en GC-MS. Les résultats obtenus sont exprimés selon les mêmes fractions que pour la matrice sols.

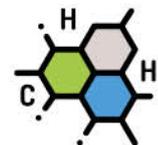
Matrice NAPL

Il n'existe pas actuellement de norme pour l'analyse des hydrocarbures selon la méthode TPH. Toutefois, les laboratoires proposent des méthodes internes, basées sur les méthodes dédiées aux sols. Les résultats obtenus sont exprimés selon les mêmes fractions que pour la matrice sol.



Question 68 : [Hydrocarbures : Que mesure-t-on réellement ?](#)

Se reporter aux Illustration 30 et Illustration 32.



stations d'épuration. Elle permet la détermination de l'indice hydrocarbures pour des concentrations supérieures à 0,1 mg/l. Il est recommandé de ne pas remplir le flacon à ras-bord mais à 90%.

L'échantillon d'eau est acidifié puis extrait à l'aide d'un solvant ou mélange de solvant. L'extrait est purifié avec du Florisil pour éliminer les substances polaires puis analysé par GC-FID. L'aire totale de pics entre le n-décane et le n-tétracontane (ajoutés au préalable dans l'échantillon) est quantifiée.



*Question 71 : **C10-C40 eaux : Que mesure-t-on réellement ?***

C'est le même principe que pour les sols (voir ci-dessus). Pour les eaux, les substances tensio-actives interfèrent avec la phase d'extraction.

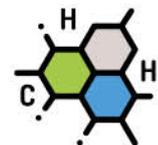
Il convient de préciser que la norme NF EN ISO 9377-2 remplace la norme expérimentale T90-114 depuis septembre 2004. Mentionnons que la norme T90-114 était fondée sur une extraction au CCl_4 , une purification (élimination des composés polaires par passage sur une colonne de Florisil) et un dosage par spectrométrie infra-rouge dans la bande 3 290 à 3 510 nm (les longueurs d'ondes correspondent aux vibrations de valence les plus intenses pour les liaisons CH des hydrocarbures aromatiques (3 290 nm), CH_3 et CH_2 (3 420 et 3 510 nm) des hydrocarbures aliphatiques) avec un étalonnage au moyen d'un mélange d'hydrocarbures (n-C₁₆, iso-octane, toluène). Vis-à-vis de la norme NF EN ISO 9377-2, l'intérêt de la norme T90-114 était la prise en compte des hydrocarbures inférieurs à C₁₀ (en particulier les BTEX) ainsi qu'une limite de quantification plus basse (10 µg/L contre 50 µg/L pour la NF EN ISO 9377-2). En revanche, sa limite était un étalonnage au moyen d'un mélange synthétique non représentatif du polluant réel et une sous-évaluation des HAP pouvant persister malgré la purification. Les résultats des deux normes ne sont pas strictement comparables, ce qui peut expliquer des variations significatives de concentrations dans le cadre d'un suivi de nappe ayant débuté avant 2004.

Matrice gaz

Pas pertinent

Matrice NAPL

Pas pertinent



Fiche composé #15 - Métaux

L'analyse des métaux totaux est réalisée après l'étape de minéralisation (ou digestion).

On distingue l'analyse des métaux dissous de celle des métaux totaux.

Pour les **eaux**, la minéralisation peut être réalisée soit à l'eau régale selon la norme NF EN ISO 15587-1 soit à l'acide nitrique selon la norme NF EN ISO 15587-2.

Pour les **sols**, la minéralisation peut être pratiquée à l'eau régale selon la norme NF EN ISO 54321 (qui remplace maintenant la NF EN 16174) ou à l'acide fluorhydrique et perchlorique selon la norme NF ISO 14869-1. **En contexte SSP**, la méthode de minéralisation « eau régale » est recommandée [2], cette méthode est de loin la méthode la plus utilisée dans les laboratoires et souvent considérée comme représentative de la fraction anthropique du métal présent dans l'échantillon ou encore de la fraction la plus « pertinente » du point de vue environnemental. Même si cette méthode de digestion est classée dans les méthodes « partielles », il est à noter qu'elle est aussi considérée comme « pseudo totale » et que, dans certains cas, et pour certains éléments, les résultats seront identiques à une digestion totale. Pour certains contextes particuliers d'études (sites miniers, fond géochimique naturel), une mise en solution « totale » selon la norme NF ISO 14869-1 pourra être réalisée : cela devra être indiqué par le demandeur.



Attention ! Dans les sols, les éléments métalliques peuvent être présents sous différents degrés d'oxydation/différentes formes chimiques. Les risques sanitaires attachés à ces différentes formes varient. Pour les besoins des évaluations de risque, il peut être nécessaire d'identifier la forme chimique sous laquelle se trouve l'élément. Une analyse dite de « spéciation » est alors réalisée. Ce type d'analyse nécessite de disposer d'une quantité suffisante de matériau à analyser (contacter directement les laboratoires pour connaître les quantités nécessaires).



Question 72 : Métaux : quelle différence entre les substances, les ions, les éléments ?

Pour analyser les métaux en laboratoire, les techniques analytiques nécessitent l'analyse d'un liquide sans matière en suspension, afin d'avoir, selon le procédé, accès au métal sous sa forme atomique.

Si l'on souhaite les métaux dissous pour les eaux, il faut filtrer à 0,45 µm.

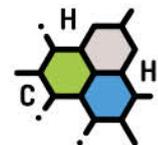
Si l'on souhaite les métaux totaux pour les eaux résiduaires, les eaux de surface ou les sols, il faut minéraliser la matière grâce à une digestion en milieu acide.

Les techniques d'analyse comme l'ICP (Inductively Coupled Plasma, spectrométrie à plasma à couplage inductif) et la SAA (spectrométrie d'absorption atomique) mesurent la teneur en atome métallique, quelle que soit sa forme dans le sol ou l'eau. Ces techniques ne permettent pas de différencier les degrés d'oxydation des métaux. Pour cela, on doit faire de la spéciation. La spéciation est une technique permettant de rechercher les différentes formes (espèces, degré d'oxydation) d'un métal présent dans un échantillon.

Pour faire de la spéciation, il va falloir faire varier les prétraitements ou méthodes analytiques des échantillons pour favoriser l'une ou l'autre des formes chimiques du métal.



Attention ! Au laboratoire, toutes les espèces peuvent ne pas être déterminées individuellement, on va parfois procéder par bilan massique, c'est-à-dire que certaines espèces seront analysées et d'autres déterminées par calcul. Cette information est indiquée dans le rapport. Il est important pour cela ce que les prétraitements sur site permettent ces bilans massiques. A défaut, il ne sera pas possible de comparer la concentration de ce métal



dissous ou total. Il est donc important de suivre les indications données par le laboratoire pour le prélèvement et le conditionnement des échantillons.

Cas du Chrome : Cr total, Cr III et Cr VI

Dans le cas du chrome, on analyse le chrome total et le Cr VI. Le Cr III est calculé par différence entre le chrome total et le Cr VI.

Le chrome total est analysé par ICP. Le Cr VI est issu d'une lixiviation à chaud en milieu basique, pour les sols. Les eaux sont rendues basiques et purifiées. L'analyse du Cr VI peut se faire de différentes manières, les principales étant la spectrophotométrie, les méthodes électrochimiques et la chromatographie ionique.

Le principal problème est d'observer le bon degré d'oxydation du chrome dans l'échantillon. Le chrome (VI) est surtout présent sous forme de HCrO_4 ; en solution acide, c'est un oxydant puissant. La présence de substances réductrices dans l'échantillon peut entraîner un biais négatif en ce qui concerne la concentration en chrome (VI). Par réaction avec la matière organique, l'oxyde d'azote, le sulfure ou le fer (II) présents en solution, le chrome (VI) se réduit facilement en Cr (III). Les substances oxydantes, comme le chlore, le dioxyde de chlore, l'ozone et le peroxyde d'hydrogène, utilisées pour la désinfection dans la production d'eau potable peuvent interférer. Le chrome (III) sera également oxydé en chrome (VI) dans une solution alcaline en présence d'oxydants tel que le fer (III), l'oxyde de manganèse, ou l'oxygène dissous. Par conséquent, les échantillons doivent être analysés le plus vite possible.

Cas du Fer : Fe total, Fe II et Fe III

Le fer total est analysé par ICP. Les ions Fe II et Fe III ont pour faculté, s'ils sont complexés et dans des conditions particulières, de développer une couleur spécifique. Cette caractéristique va être utilisée en analyse afin de les détecter par spectrophotométrie. Le Fe II est analysé en réalisant un complexe rouge orangé. Le Fe III est calculé par différence entre le fer total et le Fe II.

Précautions à prendre lors de l'échantillonnage : pour conserver le Fe II et le préserver d'une possible oxydation, il faut ajouter un conservateur acide. Pour pouvoir analyser le Fe II dissous, il faudra filtrer sous atmosphère inerte pour éviter son oxydation en Fe III.

Pour analyser ces 3 éléments, il faut donc stocker l'échantillon d'eau dans 2 flacons différents pour pouvoir mettre en œuvre les 2 méthodes d'analyse.

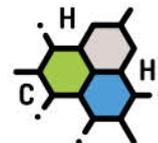
Cas du Manganèse, Mn total et Mn II

Le manganèse total est analysé par ICP. Le manganèse II est dosé par chromatographie ionique avec détecteur conductimétrique, ou par spectrophotométrie en réalisant un complexe rouge brun.

Pour conserver le Mn II et le préserver d'une possible oxydation, il faut ajouter un conservateur acide.

Cas de l'Arsenic, As III, As V

L'arsenic total est analysé par ICP. La spéciation de l'arsenic se fait par LC-ICP-MS ou HPLC-spectrométrie de fluorescence atomique. La chromatographie liquide permet de séparer les espèces chimiques, leur identification se fait sur les temps de rétention.

**Cas du Mercure, Hg total, méthylmercure**

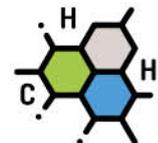
Le mercure total est analysé par SAA-vapeur froide. Le méthylmercure est analysé par GC-MS après extraction, purification et éthylation.

Cas de l'Étain, Sn total, et Organo-étains

L'étain total est analysé par ICP. Les organo-étains (monobutylétain, dibutylétain, tributylétain, triphénylétain) sont analysés par GC-MS après dérivatisation et extraction.

Cas du Plomb et des organoplombeux

Le plomb total est analysé par ICP. Les organoplombeux (diéthylplomb, triéthylplomb, tétraéthylplomb) sont analysés par GC-MS après dérivatisation et extraction.



Fiche composé #16 - Organosolubles (phtalates, amines, aldéhydes, cétones, alcools, éthers, acides gras)

Les organosolubles comprennent plusieurs catégories de polluants.

Les phtalates

Les phtalates sont des composés (sels ou esters) dérivés de l'acide phtalique. Ils sont couramment utilisés comme plastifiants des matières plastiques (en particulier du polychlorure de vinyle) pour les rendre souples. Présents partout à des niveaux différents dans notre environnement quotidien (cosmétiques, peintures, vêtements, jouets, etc.), certains d'entre eux possèdent un effet perturbateur endocrinien et sont présumés toxiques pour la reproduction humaine (CMR catégorie 1B).

La principale difficulté de l'analyse des phtalates réside en leur utilisation actuelle dans de nombreux plastiques. Il faut veiller à ce que l'échantillon à analyser ne soit pas contaminé lors du prélèvement ou durant son séjour au laboratoire. Pour réduire les risques de contamination croisée, les flacons doivent donc être calcinés avant usage, c'est-à-dire qu'ils sont mis en étuve à une température de plusieurs centaines de degrés pendant plusieurs heures.

L'analyse est réalisée par chromatographie en phase gazeuse (GC) ou liquide (HPLC) couplée à un spectromètre de masse (MS), ou éventuellement à deux spectromètres de masse couplés entre eux pour une meilleure sélectivité (MS/MS).

Matrice eau

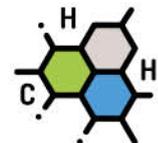
Pour un échantillon liquide, la préparation nécessite plusieurs étapes. En premier, l'extraction, qui se fait majoritairement par mise en contact sous agitation de l'échantillon avec un solvant ou un mélange de solvants organiques. Cela fait l'objet de méthodes internes dans les laboratoires. Une étape de concentration peut ensuite s'avérer nécessaire afin d'atteindre les limites de quantification. La norme NF EN ISO 18856 décrit l'analyse des phtalates par extraction en phase solide (cartouche d'extraction) puis purification à l'alumine et analyse par GC-MS.

Matrice sol

L'échantillon solide est extrait soit par simple mise en contact de solvant, soit à chaud sous pression. La norme XP CEN/TS 16183 décrit une analyse par agitation avec de l'acétate d'éthyle puis purification à l'alumine avant analyse par GC-MS.

Matrice gaz

Pour l'air intérieur, il existe la norme NF ISO 16000-33. (Détermination des phtalates par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (GC-MS). Le prélèvement peut être réalisé à l'aide d'un support de type Tenax® suivi d'une désorption thermique et d'une analyse par GC-MS. En variante, l'analyse peut être réalisée par extraction au solvant avec analyse par GC-MS.



Les amines

Les amines sont des molécules dérivées de l'ammoniac. Un (amine primaire), deux (amine secondaire) ou les trois (amine tertiaire) hydrogènes de celui-ci y sont remplacés par des chaînes carbonées, aromatiques ou aliphatiques.

Matrice eau

Pour les eaux, les amines, qu'elles soient primaires, secondaires ou tertiaires, peuvent être analysées sans extraction ni dérivatisation préalable. L'échantillon est alors analysé par HPLC couplé à un spectromètre de masse triple quadripôle (MS/MS) par exemple. Il s'agit de méthodes internes.

Matrice sol

Cette analyse est très peu répandue. Il s'agira le cas échéant de méthodes internes.

Matrice gaz

Des normes existent pour l'air intérieur. On peut mentionner la norme ISO 17734-2 qui permet de doser les amines 4,4'-méthylènediphényldiamine (4,4'-MDA), 2,4- et 2,6-toluènediamine (2,4- et 2,6-TDA) et 1,6-hexaméthylènediamine (1,6-HDA), ainsi que des composés contenant à la fois les groupements isocyanate et amine (4,4'-méthylènediphényl aminoisocyanate (4,4'-MAI), 2,4-, 4,2-, et 2,6-toluène aminoisocyanate (2,4-, 4,2- et 2,6-TAI), et 1,6-hexaméthylène aminoisocyanate (1,6-HAI)).

Il existe également dans la série des normes ISO 16000 la partie 39 qui propose une analyse des amines par HPLC-MSMS

Les aldéhydes

Les aldéhydes nécessitent une dérivatisation du fait de la présence d'un hydrogène labile, c'est-à-dire que cet hydrogène peut facilement être enlevé par une base. On peut utiliser pour cela la 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH), qui réagit avec les aldéhydes pour former les hydrazones correspondantes.

Matrice eau

Pour les échantillons liquides, aucune préparation supplémentaire en dehors de la dérivatisation décrite ci-dessus n'est requise. L'échantillon est analysé par chromatographie liquide haute performance couplée à un spectromètre de masse. Il s'agit de méthodes internes.

Matrice sol

Cette analyse est très peu répandue. Il s'agira, le cas échéant, de méthodes internes.

Matrice gaz

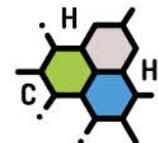
Le formaldéhyde est recherché dans l'air des lieux de travail ; il peut être piégé sur plusieurs supports (tube gel de silice imprégné de DNPH, XAD-2 dopé au 2-(hydroxyméthyl)pipéridine, barbotage) et dosé par chromatographie en phase liquide / UV.

Les cétones, alcools et éthers

Ces trois types de composés étant très volatils, ils sont analysés en chromatographie en phase gazeuse, de la même façon que les composés volatils.

Matrice eau

Les alcools, les cétones et les éthers aliphatiques (ETBE, MTBE, TAME) sont dosés par dégazage d'un volume précis d'eau par un volume connu de gaz inerte, qui permet d'extraire les composés pour les fixer sur un piège.



Celui-ci est ensuite chauffé afin de désorber les composés volatils qui sont entraînés par le gaz vecteur dans la colonne chromatographique. Après leur séparation par la CPG, les composés sont détectés, identifiés et quantifiés par spectrométrie de masse.

Les éthers aliphatiques (ETBE, MTBE, TAME) font partie de la norme NF EN ISO 17943 ; pour les alcools et les cétones il s'agit de méthodes internes.

Les alcools peuvent également être analysés par injection directe de l'eau sur une colonne dédiée, pour des domaines de concentrations plus importants.

Matrice sol

Les éthers aliphatiques (MTBE, TAME) sont dosés comme les composés volatils chlorés et font partie de la norme NF EN ISO 22155 ; l'ETBE n'est pas cité dans la norme mais il peut être dosé avec les autres éthers. Pour les alcools et les cétones il s'agit de méthodes internes. Le méthanol ne peut pas être dosé avec les composés chlorés puisque l'extraction du sol se fait au méthanol.

Matrice gaz

L'acétone, le méthanol et l'éthanol sont principalement recherchés ; se reporter au guide BRGM/INERIS [9].

Les acides gras

Les acides gras sont des acides carboxyliques (R-COOH) dotés d'une chaîne carbonée aliphatique (R) allant de 4 à 36 atomes de carbone. Ce sont des molécules synthétisées naturellement par les êtres vivants.

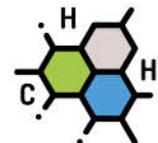
Généralement, il est nécessaire d'estérifier les acides pour les analyser. Mais d'autres difficultés sont présentes. En effet, les chaînes aliphatiques peuvent contenir des doubles-liaisons : on parle alors d'acide gras insaturé. Il faut donc réussir à séparer les deux acides contenant une double-liaison entre les mêmes carbones mais l'un en configuration « cis » et l'autre en configuration « trans ». De même, il faut pouvoir séparer deux acides contenant chacun une double-liaison mais entre deux carbones différents.

Les colonnes chromatographiques doivent donc être suffisamment longues pour permettre la séparation de ces derniers. Afin de séparer les cis des trans, on utilise des colonnes avec une phase cyanopropyle-siloxane à forte polarité. Les composés trans, ayant moins d'affinité avec cette phase, vont sortir légèrement avant les composés cis.

Pour les matrices eau et sol, il s'agit de méthodes internes.

Matrice gaz

Non pertinent



Fiche composé #17 - PBDE

Les PBDE (éthers diphényliques polybromés ou polybromodiphényléthers) sont une famille de 209 congénères c'est à dire des variantes de la même structure chimique, qui sont fonction du nombre et de la position des atomes de brome (de 1 à 10). On les classe en grandes familles, qui sont des mélanges d'isomères, comme par exemple :

- mélange de pentabromodiphényléthers (CAS 32534-81-9)
- mélange d'hexabromodiphényléthers (CAS 36483-60-0)
- mélange d'octabromodiphényléthers (CAS 32536-52-0).

Il existe trois principaux PBDE commerciaux :

- le pentabromodiphényléther commercial qui contient principalement des PBDE à 4, 5, 6 atomes de brome (CAS 32534-81-9)
- l'octabromodiphényléther commercial qui contient des PBDE à 7 et 8 atomes de brome (CAS 32536-52-0)
- et le décabromodiphényléther commercial qui contient des PBDE à 9 et 10 atomes de brome (CAS 1163-19-5).

Le pentabromodiphényléther technique est considéré comme un mélange des congénères BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153 et BDE-154 :

- BDE-28 (tribromodiphényléther ; CAS 41318-75-6)
- BDE-47 (tétrabromodiphényléther ; CAS : 40088-47-9)
- BDE-99 (pentabromodiphényléther ; CAS : 32534-81-9)
- BDE-100 (pentabromodiphényléther ; CAS 189084-64-8)
- BDE-153 (hexabromodiphényléther ; CAS 59080-40-9)
- BDE-154 (hexabromodiphényléther ; CAS 207122-15-4).

Les PBDE sont analysés après extraction de l'échantillon et purification de l'extrait, par GC-MS.

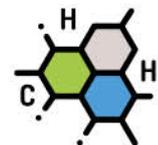
Matrice eau

La norme NF EN 16694 décrit l'analyse de 6 éthers diphényliques (BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153 et BDE-154) par extraction en phase solide sur disque et GC-MS pour des échantillons non filtrés. Cette méthode peut être utilisée pour analyser d'autres congénères BDE mais le laboratoire doit avoir vérifié son applicabilité et réalisé la validation au préalable.

Matrice sol :

La matrice sol peut être analysée en appliquant les principes de la norme NF EN ISO 22032 dédiée aux sédiments, qui décrit l'analyse de 7 éthers diphényliques (BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154, BDE-183 et BDE-209) par extraction du solide séché par solvant à chaud (Soxhlet) et analyse par GC-MS. Comme pour les eaux, la norme peut être déclinée à d'autres BDE, après validation.

Matrice gaz : non pertinent



En ce qui concerne les 6 PCBs exprimés en équivalent Aroclor/PCB total, selon la norme NF EN 12766-2, la teneur en PCB total représente $5 \times \sum(\text{PCB } 28 ; 52 ; 101 ; 138 ; 153 ; 180)$. Ce facteur 5 est un facteur moyen représentant une teneur moyenne des 6 PCBs dans différents déchets analysés en Europe dans les années 1990-2000. Ce facteur a été repris dans une annexe de la norme XP X 30-543 en juillet 2002. La norme NF EN 15308, remplaçant maintenant la norme XP X30-543, et décrivant l'analyse des 7 PCBs de Ballschmiter dans les déchets, ne reprend pas cette multiplication par 5.

Matrice eau

L'analyse des 7 congénères PCBs est réalisée par extraction liquide/liquide au moyen d'un solvant non miscible à l'eau, avant analyse par GC-ECD ou GC-MS. La norme NF EN ISO 6468 décrit cette analyse, et permet l'analyse d'autres composés (**Fiche composé 19 - Pesticides**). Les profils Arochlors peuvent être analysés avec le même principe que cette norme. Pour les autres congénères, l'analyse se fait avec les dioxines (**Fiche composé 10 – Dioxines/furanes**).

Matrice sol

L'analyse des 7 congénères PCB peut être réalisée selon la norme NF EN 16167 qui décrit une méthode par agitation de l'échantillon en présence d'un mélange de solvant, avant une étape de concentration de l'extrait puis analyse par GC-ECD ou GC-MS.

Matrice gaz

Non pertinent.

Cette matrice n'est pas pertinente en raison de la faible volatilité des composés.



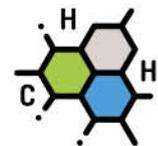
Question 74 : Y-a-t-il des interférences entre les congénères des PCB ?

Les coélutions entre certains PCBs sont connues et mentionnées dans les normes. La séparation chromatographique des paires suivantes peut être critique mais, habituellement, les concentrations en congénères co-éluants sont faibles par rapport aux concentrations en congénères cibles :

- PCB28 – PCB31
- PCB52 – PCB73
- PCB101 – PCB89 / PCB90
- PCB118 – PCB106
- PCB138 – PCB164 / PCB163

Le choix de la colonne chromatographique est déterminant pour la bonne séparation (résolution des pics) des PCBs. En cas de résolution incomplète, l'intégration des pics doit être vérifiée par le laboratoire et, si nécessaire, corrigée. En cas de difficulté, ou de résolution insuffisante, les PCBs spécifiques sont rapportés comme la somme de tous les PCBs présents dans le pic, on peut donc, selon les laboratoires, disposer de résultats en PCB isolés ou par paires (ex 28/31).

La présence de quantités considérables d'huile minérale dans l'échantillon peut perturber la quantification des PCBs lors d'une GC-MS, et peut être éliminée par une purification de l'extrait avant analyse. La présence de mélanges de tétrachlorobenzyltoluène (TCBT) peut perturber le dosage des PCBs par GC-ECD.



Fiche composé #19 - Pesticides

Un pesticide est une substance utilisée pour lutter contre des organismes considérés comme nuisibles vis-à-vis de la croissance, de la protection et de la conservation des végétaux ; cela correspond aux familles d'insecticides, de fongicides, d'herbicides, et de parasitocides.

Le terme « pesticides » regroupe plus largement les substances « phytosanitaires » utilisées en agriculture, sylviculture et horticulture, et également les produits zoo-sanitaires, les produits de traitements du bois, et des pesticides à usage domestique.

Le terme « résidus de pesticides » est également employé, il correspond aux composés et à leurs produits de dégradation (métabolites).

Ce libellé englobe par conséquent des composés très nombreux et de familles chimiques très différentes, qui ne peuvent pas être dosés avec une seule méthode.

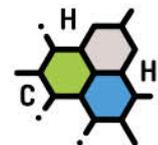
Selon la nature des pesticides à rechercher, le laboratoire met en œuvre deux techniques de séparation chromatographiques complémentaires, la chromatographie en phase liquide (LC) et la chromatographie en phase gazeuse (GC), voir [Focus 7 - Les principes analytiques pour les composés organiques](#). La détection (identification et quantification) se fait le plus souvent par spectrométrie de masse (MS) mais d'autres détecteurs subsistent tels que l'ECD, le détecteur UV (voir [Focus 7 - Les principes analytiques pour les composés organiques](#)). Les techniques LC-MS et GC-MS permettent d'analyser chacune un grand nombre de composés simultanément (plusieurs dizaines) ; de nombreux composés peuvent être analysés par les 2 méthodes. De façon schématique, les composés peu polaires tels que les pesticides organochlorés et organophosphorés sont dosés par GC, les pesticides plus polaires tels que les triazines, urées, carbamates... par LC. Cependant, certains pesticides, de par leurs propriétés physico-chimiques, nécessitent des techniques d'analyses dédiées, on peut mentionner le glyphosate (avec son métabolite l'AMPA), les quats (paraquat, diquat, chlorméquat, mépiquat ...), les dithiocarbamates, le fosétyl-aluminium...

Les laboratoires, en général, ont développé leurs propres méthodes, pour la préparation des échantillons et leur analyse, principalement en raison de l'avancée rapide des techniques et de l'absence de normes par spectrométrie de masse.

Matrice eau

Pour les eaux, l'échantillon peut être injecté directement en HPLC, après filtration ou décantation, si l'équipement est suffisamment sensible. Il peut aussi être extrait avant l'analyse, soit par un solvant non miscible (extraction liquide/liquide) ou au moyen d'un adsorbant sélectif à usage unique (extraction en phase solide, SPE) contenu dans une cartouche ou dans un disque. Enfin il est également possible d'extraire et de concentrer l'échantillon d'eau au moyen d'une petite colonne d'adsorbant à usage multiple, adaptable directement sur le système d'analyse, on parle alors de SPE on-line (ou de pré concentration en ligne).

Les normes existantes concernent : le glyphosate et son métabolite (NF ISO 16308, NF ISO 21458, FD T90-187-1), des pesticides organochlorés (NF EN ISO 6468, NF EN 16693, XP ISO/TS 28581, NF EN ISO 27108), des pesticides organophosphorés (NF EN ISO 10695, NF EN ISO 27108) et des pesticides azotés (NF EN ISO 10695, NF EN ISO 11369, NF EN ISO 27108), mais on trouve beaucoup de méthodes internes dans les laboratoires permettant l'analyse de nombreux composés par injection directe notamment.



Matrice sol

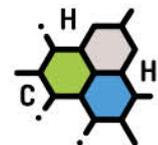
Pour les sols, l'échantillon subit une extraction, sur échantillon sec ou brut, à chaud ou à froid, selon les composés. L'extrait obtenu peut être purifié avant analyse.

Les normes existantes concernent des pesticides organochlorés (NF ISO 10382) et des herbicides (NF ISO 11264 avec détection LC-UV pour des triazines et des phénylurées) mais on trouve principalement des méthodes internes (**Focus 10 - L'accréditation**) par spectrométrie de masse dans les laboratoires.

Matrice gaz

La recherche se fait dans l'air ambiant dans les phases gazeuse et particulaire. La norme XP X43-058 décrit le prélèvement et la norme XP X43-059 l'analyse par différentes techniques (HPLC-UV, GC-MS) pour une vingtaine de pesticides.

Les laboratoires développent actuellement leurs méthodes. Il est conseillé de les contacter pour connaître les composés, les seuils, les méthodes de prélèvement...



Fiche composé #20 - PFAS

Les composés perfluoroalkylés (PFAS) sont des chaînes carbonées aliphatiques de longueurs variables, où la majorité des atomes d'hydrogène a été remplacée par des atomes de fluor, présentant tous une structure commune de type $-[C_nF_{2n+1}]-$. Ils comportent :

1. une partie hydrophobe qui est composée d'une partie fluorée ;
2. une partie hydrophile qui peut être constituée de différentes fonctions : anioniques (comme les carboxylates, les sulfonates et les phosphates) ; cationiques (comme l'ammonium quaternaire) ; non ioniques (comme les oligomères acrylamide, les glycols polyéthylène) ; amphotériques / zwitterionique (comme les bêtaïnes ou sulfobêtaïnes).

La famille des PFAS regroupe environ 3000 substances réparties en 2 classes, les composés polymères et les non polymères, puis en sous-classes, groupes et sous-groupes (Illustration 34) .

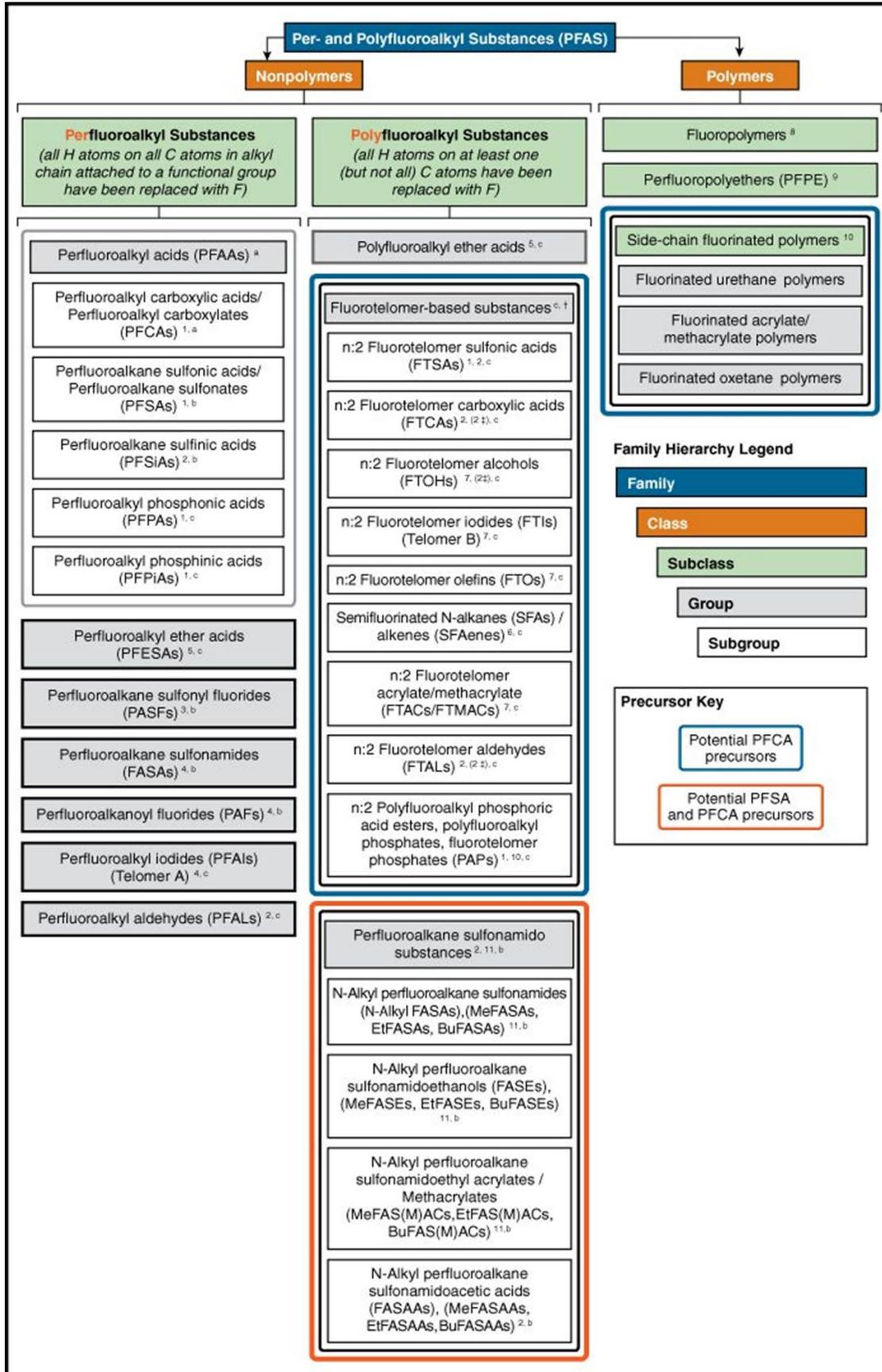
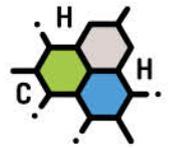
Les PFAS comprennent des gaz (e.g., le perfluorobutane), des liquides (e.g., les alcools fluorotélomériques), des surfactants (e.g., le sulfonate de perfluorooctane) et des polymères à haut poids moléculaires de forme solide (e.g., le polytétrafluoroéthylène).

NB : L'ITRC (Interstate Technology and Regulatory Council, USA) recommande de bannir l'utilisation de l'acronyme PFC qui se réfère aux composés perfluorés, qui n'incluent pas les PFAS, ni les composés qui ne sont pas des PFAS comme par exemple, les CFCs (réfrigérants).

Les composés non-polymères sont les plus préoccupants pour l'environnement car ils sont pour la plupart persistants et peuvent être toxiques pour la santé et l'environnement. Ils se divisent en deux sous-classes : les composés perfluorés incluant les acides perfluorés carboxyliques (PFCAs) dont le carboxylate de perfluorooctane (PFOA) et les acides perfluorés sulfoniques (PFSA) dont le sulfonate perfluorooctane (PFOS) ; les composés polyfluorés qui incluent entre autres les précurseurs potentiels des composés perfluorés.

Deux composés ont été plus spécifiquement étudiés, décrits et réglementés au niveau européen, car les plus utilisés dans l'industrie jusque-là. Il s'agit de l'acide perfluorooctanesulfonique (PFOS, n° CAS 1763-23-1) et l'acide perfluorooctanoïque (PFOA, n° CAS 335-67-1). Cependant il y a un intérêt croissant pour d'autres composés de la famille des PFOAS, qui font maintenant partie des listes de la directive européenne cadre sur l'eau (eaux et sédiments), de la directive européenne eau potable et de la liste de vigilance européenne.

Un rapport est entièrement dédié à la problématique des PFAS en contexte SSP [26].



Family Hierarchy Legend

- Family
- Class
- Subclass
- Group
- Subgroup

Precursor Key

- Potential PFCA precursors
- Potential PFSA and PFCA precursors

Illustration 34 : Clases et sous-classes des composés polyfluorés (Buck et al (2011) ; <https://pfas-1.itrcweb.org/2-2-chemistry-terminology-and-acronyms/>)

**Matrice eau**

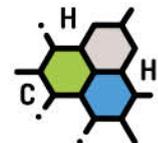
L'analyse des 2 composés PFOA et PFOS est décrite dans la norme ISO 25101 par extraction en phase solide sur cartouche et analyse par LC-MSMS pour l'eau potable et les eaux naturelles (surface, souterraine, eau de mer), sur des échantillons non filtrés. La norme ISO 21675 s'adresse à 11 composés (PFBS, PFHxS, PFHpS, PFOS, PFDS, FOSA, N-MeFOSA, N-EtFOSA, N-MeFOSAA, N-EtFOSAA, 6:2 FTSA, 8:2 FTSA, 9Cl-PF3ONS, PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDODA, PFTrDA, PFTeDA, PFHxDA, PFOcDA, 8:2 FTUCA, 8:2 diPAP, HFPO-DA, DONA) avec le même principe analytique (extraction sur cartouche sans filtration de l'échantillon et analyse par LC-MSMS) pour l'eau potable, les eaux naturelles et les eaux usées.

Une norme dédiée à l'eau potable uniquement est en préparation au niveau européen afin de répondre aux exigences de la Directive Eau Potable relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine (directive UE 2020/2184 [27]) ; elle comprend 24 composés actuellement.

Matrice sol :

Une norme est en préparation au niveau européen, pour l'analyse d'une quarantaine de composés (liste en discussion au moment de la parution de ce guide). Le principe est une extraction des composés du sol séché par solvant et agitation à température ambiante, puis une analyse par LC-MSMS après purification de l'extrait sur cartouche de carbone graphite.

Matrice gaz : pas d'information.



Fiche composé #21 - Phénols et chlorophénols

L'indice phénol

La détermination de l'indice phénol ne permet de doser qu'une partie des composés de la famille des phénols : ceux qui, dans les conditions du mode opératoire de l'analyse, sont susceptibles de s'oxyder en quinones. La nature, la position, le nombre de substituants et le degré de substitution des composés phénoliques affectent la sensibilité de la méthode.

En conséquence, les composés suivants ne réagissent pas (ou pas quantitativement) et ne sont pas dosés lors de la mesure de l'indice phénol :

- les phénols fortement substitués comme le pentachlorophénol ou le pentabromophénol ;
- les phénols dans lesquels la position para est bloquée par un radical alkyl, aryl, nitro, benzoyl, nitroso ou carbonyl. Néanmoins, les phénols ayant en position para un radical carboxyle, un halogène, un méthoxy ou un sulfonyle sont détectés ;
- certains phénols dont les positions méta sont occupées par des groupes encombrants ;
- quelques phénols substitués en ortho comme le o-nitrophénol.

Remarque : Dans le guide de gestion hors site des terres excavées en technique routière et dans les projets d'aménagement [28], le BRGM a considéré que l'indice phénol ne doit pas être pris en compte car il ne représente pas stricto sensu des substances mais une somme de substances.

Il s'agit d'un indice global quantitatif, qui ne permet donc pas d'identifier individuellement les différents phénols présents. L'UPDS considère que l'intérêt de cet indice dans le cadre des SSP est limité. Il peut néanmoins être utile en première approche lorsqu'on cherche à savoir si des produits phénoliques sont présents.

Matrice eau

La mesure de l'indice phénol dans les eaux se fait par application de la norme NF EN ISO 14402, qui propose deux méthodes, décrites ci-dessous :

- détermination de l'indice phénol après extraction sans distillation ;
- détermination de l'indice phénol sans extraction mais après distillation.

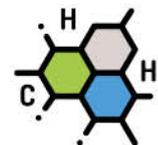
Dans le domaine des SSP, la deuxième méthode est généralement utilisée. En effet, la distillation permet d'éviter les faux positifs (liés à des interférences colorimétriques lors de la détection).

Méthode après extraction sans distillation (peu utilisée dans le domaine des SSP) :

Les composés phénoliques présents dans l'échantillon de sol ou d'eau sont oxydés (avec du peroxydisulfate de potassium). Les quinones qui en résultent forment des produits colorés, par réaction avec de l' amino-4-antipyrine. Ces derniers sont extraits de la phase aqueuse par du chloroforme. L'intensité de la coloration du chloroforme est ensuite mesurée par spectrométrie UV/visible, ce qui permet de doser la quantité de quinones dont on déduit la quantité de composés phénoliques.



Attention ! Dans les conditions habituelles de réaction, les amines aromatiques réagissent également avec l' amino-4-antipyrine, ce qui conduit à l'augmentation (trompeuse) de la valeur de l'indice phénol.



Les dérivés phénoliques substitués en position para par un groupement alkyle, aryle, nitro, benzyle, nitroso, aldéhyde... ne réagissent pas ou pas quantitativement avec le réactif amino-4-antipyrine.

Méthode sans extraction, mais après distillation (généralement utilisée dans le domaine des SSP) :

L'échantillon de sol ou d'eau est acidifié à un pH de 1,4 (acide phosphorique) puis distillé. Le distillat contenant les composés phénoliques volatils est ensuite oxydé (avec de l'hexacyanoferrate(III) de potassium). Les quinones qui en résultent forment des produits de couleur jaune, par réaction avec de l' amino-4 antipyrine. L'intensité de la coloration qui en résulte est ensuite mesurée par spectrométrie UV/visible, ce qui permet de doser la quantité de quinones dont on déduit la quantité de composés phénoliques.



Question 75 : Quelles sont les interférences possibles lors de l'analyse de l'indice phénol ?

Des échantillons initialement colorés, ou dont le pH est difficilement ajustable, peuvent provoquer des interférences. Face à des résultats incohérents (entre plusieurs campagnes de prélèvements par exemple), le prestataire demandera au laboratoire si une étape de distillation a été respectée.



Question 76 : Est-il possible, à partir du même échantillon, de demander la spéciation des phénols après réception des résultats pour l'indice phénol (par rapport au temps de conservation de l'échantillon notamment) ?

Réaliser une analyse de spéciation des phénols après réception des résultats pour l'indice phénol n'est pas systématiquement possible. Il ne s'agit pas des mêmes méthodes et le flaconnage est spécifique à chacune des méthodes. Le demandeur contactera le laboratoire au cas par cas pour savoir si c'est envisageable. Afin de s'affranchir de ces problèmes, il est préférable que le prestataire réalise un double prélèvement (1 flacon pour indice phénol, 1 flacon pour la spéciation des phénols).

Matrice sol

La norme pour la détermination de l'indice phénol dans les sols est un fascicule documentaire, FD X31-144, qui correspond à la méthode par distillation puis mesure colorimétrique par réaction avec de l' amino-4 antipyrine.

Matrice gaz

Non pertinent

Les phénols et chlorophénols

La détermination de la concentration des composés phénoliques s'effectue principalement en trois étapes. Pour les échantillons solides, la première étape permet d'extraire des matrices échantillonnées les composés phénoliques à l'aide d'un solvant. La seconde étape, commune aux échantillons solides et liquides, consiste à produire par synthèse in situ en phase aqueuse, des dérivés acétates des composés phénoliques avec de l'anhydride acétique, dans l'extrait pour un sol ou directement dans l'échantillon pour l'eau. Dans la troisième étape, après extraction, les dérivés acétates produits sont concentrés puis analysés par GC-MS.



Question 77 : Quelles sont les interférences potentielles lors de l'analyse des phénols et chlorophénols ?

Les agents de surface, les émulsifiants, les concentrations plus fortes de solvants polaires et autres substances phénoliques peuvent affecter l'étape de dérivatisation et d'extraction (étape 2). Les particules en suspension présentes dans l'eau peuvent également créer des interférences et réduire le rendement.

La présence dans l'eau d'une seconde phase liquide (liée par exemple à la présence de composés d'huiles minérales, d'hydrocarbures halogénés très volatils, de graisses et cires émulsionnées) perturbe l'échantillonnage, la préparation de l'échantillon et l'enrichissement. Dans ces cas-là, l'examen se limite à la phase aqueuse, et le volume de la phase non aqueuse doit être consigné dans le rapport d'essai.

**Matrice sol**

La norme NF ISO 14154 permet le dosage de 15 chlorophénols (2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- et 3,5-dichlorophénol, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- et 3,4,5-trichlorophénol, 2,3,4,5-, et 2,3,4,6-tétrachlorophénol et pentachlorophénol) avec une extraction liquide acide-base, suivie d'une acétylation, puis d'une extraction liquide/liquide, avant analyse par chromatographie en phase gazeuse avec une détection par capture d'électrons. Elle permet de doser des chlorophénols à des concentrations minimales comprises entre 0,01 mg/kg et 0,05 mg/kg environ, en fonction de la sensibilité du composé et de la quantité d'échantillon utilisée. Dans certains cas, il est impossible de parvenir à une séparation complète des isomères, c'est la somme des isomères qui est alors consignée dans le rapport d'essai (par exemple: 2,4- et 2,5-dichlorophénol).

La norme ISO/TS 17182 décrit l'analyse de quelques composés phénoliques, à savoir le phénol, les mono-, di- et triméthylphénols, les éthylphénols, les propylphénols et les chlorophénols (mono, di, tri, tétra et pentachlorophénol) par extraction au méthanol à pH acide, dérivation et analyse par chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse. Elle s'applique à tous les types de sol, avec une limite de quantification de 0,01 à 0,1 mg/kg. Dans certains cas, il est impossible de parvenir à une séparation complète des isomères, c'est la somme des isomères qui est alors consignée dans le rapport d'essai (par exemple: 2,4- et 2,5-dichlorophénol).

Matrice eau

Les normes ISO 8165-1 et -2 décrivent l'analyse de certains phénols (mono-, di-tri-, éthyl-, benzyl-), des chlorophénols (mono, di, tri, tétra et pentachlorophénol), du naphтол par extraction liquide/liquide et analyse par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme (FID) ou par capture d'électron (ECD) pour des concentrations comprises entre 0,1 et 1 mg/l. Cependant, ces normes sont anciennes (années 90) et les laboratoires ont maintenant développé des méthodes internes basées sur la spectrométrie de masse.

Matrice gaz

Non pertinent



7. Références

7.1. Normes

- DIN 38414-17 (2017) Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduelles et des boues - Boues et sédiments (groupe S) - Partie 17: Dosage des composées organo-halogénés soumis à libération et extraction (EOX) (S 17)
- FD T90-187-1 (2010) Qualité de l'eau - Dosage du glyphosate et de l'acide amino méthyle phosphonique (AMPA) - Partie 1 : méthode d'analyse par chromatographie liquide avec détection fluorimétrique utilisant la dérivation post colonne
- FD T90-524 (2015) Contrôle qualité — Contrôle qualité pour l'échantillonnage et la conservation des eaux
- FD X31-144 (1997) Titre : Qualité des sols - Détermination de l'indice phénol
- ISO 8165-1 (1992) Qualité de l'eau. Dosage des phénols monovalents sélectionnés. Partie 1 : méthode par chromatographie en phase gazeuse après enrichissement par extraction
- ISO 8165-2 (1999) Qualité de l'eau. Dosage des phénols monovalents sélectionnés. - Partie 2 : méthode par dérivation et chromatographie en phase gazeuse
- ISO 16000-39 (2019) Indoor air - Part 39: Determination of amines - Analysis of amines by (ultra-) high-performance liquid chromatography coupled to high resolution or tandem mass spectrometry
- ISO 17734-2 (2013) Détermination des composés organiques azotés dans l'air par chromatographie liquide et spectrométrie de masse - Partie 2 : amines et aminoisocyanates par les dérivés de la dibutylamine et du chloroformate d'éthyle
- ISO 17858 (2007) Qualité de l'eau - Dosage des biphényles polychlorés de type dioxine - Méthode par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse
- ISO 18073 (2004) Qualité de l'eau - Dosage des dioxines et furanes tétra- à octachlorés - Méthode par dilution d'isotopes HRGC-SMHR
- ISO 20295 (2018) Qualité du sol - Détermination du perchlorate des sols en utilisant la chromatographie ionique
- ISO 21675 (2019) Qualité de l'eau - Détermination des substances d'alkyle polyfluorés (SPFA) dans l'eau - Méthode par extraction en phase solide et chromatographie liquide et spectrométrie de masse en tandem (CL-SM/SM)
- ISO 25101 (2009) : Qualité de l'eau - Détermination du sulfonate de perfluorooctane (PFOS) et de l'octanoate perfluoré (PFOA) - Méthode par extraction en phase solide et chromatographie liquide /spectrométrie de masse pour des échantillons non filtrés
- ISO/TS 17182 (2014) Qualité du sol - Dosage de quelques phénols et chlorophénols sélectionnés - Méthode par chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse
- NF EN 1899-1 (1998) Qualité de l'eau - Détermination de la demande biochimique en oxygène après n jours (DBOn) - Partie 1 : méthode par dilution et ensemencement avec apport d'allylthio-urée
- NF EN 12457-2 (2002) Caractérisation des déchets - Lixiviation - Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues - Partie 2 : essai en bûchée unique avec un rapport liquide-solide de 10 l/kg et une granularité inférieure à 4 mm (sans ou avec réduction de la granularité)
- NF EN 12457-4 (2002) Caractérisation des déchets - Lixiviation - Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues - Partie 4 : essai en bûchée unique avec un rapport liquide/solide de 10 l/kg et une granularité inférieure à 10 mm (sans ou avec réduction de la granularité)



- NF EN 12766-2 (2002) Produits pétroliers et huiles usagées - Détermination des PCB et produits connexes - Partie 2 : calcul de la teneur en polychlorobiphényles (PCB) Détermination des PCB dans les produits pétroliers et huiles usagées
- NF EN 14405 (2017) Caractérisation des déchets - Essais de comportement à la lixiviation - Essai de percolation à écoulement ascendant (dans des conditions spécifiées)
- NF EN 16167+AC (2019) Sols, biodéchets traités et boues - Dosage des polychlorobiphényles (PCBs) par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie gazeuse couplée avec un détecteur de masse (CG-SM) ou un détecteur par capture d'électrons (CG-ECD)
- NF EN 16174 (2012) – **ANNULEE** - Boues, biodéchets traités et sols - Digestion des éléments solubles dans l'eau régale
- NF EN 16179 (2012) Boues, bio-déchets traités et sols - Lignes directrices pour le prétraitement des échantillons
- NF EN 16181 (2018) Sols, biodéchets traités et boues - Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) par chromatographie en phase gazeuse et chromatographie liquide à haute performance
- NF EN 16190 (2018) Sols, bio-déchets traités et boues - Dosage des dioxines et furanes et polychlorobiphényles de type dioxine par chromatographie en phase gazeuse avec spectrométrie de masse à haute résolution (HR CG-SM)
- NF EN 16693 (2015) Qualité de l'eau - Dosage des pesticides organochlorés (POC) dans la totalité de l'échantillon d'eau - Méthode par extraction en phase solide (EPS) avec disques SPE, avec couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM)
- NF EN 16694 (2015) Qualité de l'eau - Dosage du pentabromodiphényléther (PBDE) dans des échantillons d'eau totale - Méthode par extraction en phase solide (SPE) avec disques SPE, avec couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM)
- NF EN ISO 5667-1 (2007) Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 1 : lignes directrices pour la conception des programmes et des techniques d'échantillonnage
- NF EN ISO 5667-3 (2018) Qualité de l'eau - Partie 3 : conservation et manipulation des échantillons d'eau
- NF EN ISO 6468 (1997) Qualité de l'eau - Dosage de certains insecticides organochlorés, des polychlorobiphényles et des chlorobenzènes - Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide
- NF EN ISO 9377-2 (2000) Qualité de l'eau - Détermination de l'indice hydrocarbure - Partie 2 : méthode par extraction au solvant et chromatographie en phase gazeuse
- NF EN ISO 9562 (2005) Qualité de l'eau - Dosage des halogènes des composés organiques adsorbables (AOX)
- NF EN ISO 10304-1 (2009) Qualité de l'eau - Dosage des anions dissous par chromatographie des ions en phase liquide - Partie 1 : dosage du bromure, chlorure, fluorure, nitrate, nitrite, phosphate et sulfate
- NF EN ISO 10695 (2000) Qualité de l'eau Dosage de certains composés organiques azotés et phosphorés sélectionnés Méthodes par chromatographie en phase gazeuse
- NF EN ISO 11369 (1997) Qualité de l'eau - Dosage de certains agents de traitement des plantes - Méthode par chromatographie en phase liquide haute performance (CLHP) avec détection UV après extraction solide-liquide
- NF EN ISO 11732 (2005) Qualité de l'eau - Dosage de l'azote ammoniacal - Méthode par analyse en flux (CFA et FIA) et détection spectrométrique
- NF EN ISO 11885 (2009) Qualité de l'eau - Dosage d'éléments choisis par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES)



- NF EN ISO 13395 (1996) Qualité de l'eau - Détermination de l'azote nitreux et de l'azote nitrique et de la somme des deux par analyse en flux (CFA et FIA) et détection spectrométrique
- NF EN ISO 14402 (1999) Titre : Qualité de l'eau - Détermination de l'indice phénol par analyse en flux (FIA et CFA)
- NF EN ISO 14403-1 (2012) Qualité de l'eau - Dosage des cyanures totaux et des cyanures libres par analyse en flux continu (FIA et CFA) - Partie 1 : méthode par analyse avec injection de flux (FIA)
- NF EN ISO 14403-2 (2012) Qualité de l'eau - Dosage des cyanures totaux et des cyanures libres par analyse en flux continu (FIA et CFA) - Partie 2 : méthode par analyse en flux continu (CFA)
- NF EN ISO 14911 (1999) Qualité de l'eau - Dosage par chromatographie ionique, des ions Li+, Na+, NH 4+, K+, Mn 2+, Ca 2+, Mg 2+, Sr 2+ et Ba 2+ dissous - Méthode applicable pour l'eau et les eaux résiduaires
- NF EN ISO 15009 (2016) Qualité du sol - Détermination par chromatographie en phase gazeuse des teneurs en hydrocarbures aromatiques volatils, en naphtalène et en hydrocarbures halogénés volatils - Méthode par purge et piégeage avec désorption thermique
- NF EN ISO 15587-1 (2002) Qualité de l'eau - Digestion pour la détermination de certains éléments dans l'eau - Partie 1 : digestion à l'eau régale
- NF EN ISO 15680 (2004) Qualité de l'eau - Dosage par chromatographie en phase gazeuse d'un certain nombre d'hydrocarbures aromatiques monocycliques, du naphtalène et de divers composés chlorés par dégazage, piégeage et désorption thermique
- NF EN ISO 15681-1 (2005) Qualité de l'eau - Dosage des orthophosphates et du phosphore total par analyse en flux (FIA et CFA) - Partie 1 : méthode par analyse avec injection en flux (FIA)
- NF EN ISO 15681-2 (2018) Qualité de l'eau - Dosage des orthophosphates et du phosphore total par analyse en flux (FIA et CFA) - Partie 2 : méthode par analyse en flux continu (CFA)
- NF EN ISO 16558-1 (2015) 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)
- NF EN ISO 16703 (2011) Qualité du sol - Dosage des hydrocarbures de C10 à C40 par chromatographie en phase gazeuse
- NF EN ISO 17380 (2013) Qualité du sol - Détermination des cyanures totaux et des cyanures aisément libérables - Méthode d'analyse en flux continu
- NF EN ISO 17943 (2016) Qualité de l'eau - Détermination de composés organiques volatils dans l'eau - Méthode utilisant une micro-extraction sur phase solide (MEPS) de l'espace de tête suivie d'une chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM)
- NF EN ISO 17993 (2004) Qualité de l'eau - Dosage de 15 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'eau par HPLC avec détection par fluorescence après extraction liquide-liquide
- NF EN ISO 18856 (2005) Qualité de l'eau - Dosage de certains phtalates par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse
- NF EN ISO 19340 (2018) Qualité de l'eau - Détermination du perchlorate dissous - Méthode par chromatographie ionique (IC)
- NF EN ISO 22032 (2009): Qualité de l'eau - Dosage d'une sélection d'éthers diphényliques polybromés dans des sédiments et des boues d'épuration - Méthode par extraction et chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse
- NF EN ISO 22155 (2016) Qualité du sol - Dosage des hydrocarbures aromatiques et halogénés volatils et de certains éthers par chromatographie en phase gazeuse - Méthode par espace de tête statique
- NF EN ISO 27108 (2013) Qualité de l'eau - Détermination d'agents de traitement et de produits d'usine sélectionnés - Méthode utilisant une micro-extraction en phase solide (MEPS) suivie d'une



- chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM)
- NF EN ISO 54321 (2021) Sols, biodéchets traités, boues et déchets - Digestion des éléments solubles dans l'eau régale
 - NF EN ISO/IEC 17000 (2020) Évaluation de la conformité - Vocabulaire et principes généraux
 - NF EN ISO/IEC 17025 (2017) Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais
 - NF ISO 10382 (2003) Qualité du sol - Dosage des pesticides organochlorés et des biphényles polychlorés - Méthode par chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture d'électrons
 - NF ISO 11264 (2008) Qualité du sol - Dosage des herbicides - Méthode par CLHP avec détection par UV
 - NF ISO 11352 (2013) Qualité de l'eau - Estimation de l'incertitude de mesure basée sur des données de validation et de contrôle qualité
 - NF ISO 11423-1 (1997) Qualité de l'eau - Détermination du benzène et de certains dérivés benzéniques - Partie 1 : méthode par chromatographie en phase gazeuse de l'espace de tête
 - NF ISO 14154 (2005) Qualité du sol - Dosage de certains chlorophénols - Méthode par chromatographie en phase gazeuse par capture d'électrons
 - NF ISO 14869-1 (2001) Qualité du sol - Mise en solution pour la détermination des teneurs élémentaires totales - Partie 1 : mise en solution par l'acide fluorhydrique et l'acide perchlorique
 - NF ISO 16000-33 (2017) Air intérieur - Partie 33 : détermination des phtalates par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (CPG/SM)
 - NF ISO 16308 (2014) Qualité de l'eau - Détermination du glyphosate et de l'AMPA - Méthode par chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP) avec détection par spectrométrie de masse en tandem
 - NF ISO 16600-6 (2012) Air intérieur - Partie 6 : dosage des composés organiques volatils dans l'air intérieur des locaux et chambres d'essai par échantillonnage actif sur le sorbant Tenax TA(R), désorption thermique et chromatographie en phase gazeuse utilisant MS ou MS/FID
 - NF ISO 18287 (2006) Qualité du sol - Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) - Méthode par chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse (CG-SM)
 - NF ISO 18400-105 (2017) Qualité du sol - Échantillonnage - Partie 105 : Emballage, transport, stockage et conservation des échantillons
 - NF ISO 18400-204 (2017) Qualité du sol - Échantillonnage - Partie 204 : Lignes directrices pour l'échantillonnage des gaz de sol
 - NF ISO 18512 (2007) Qualité du sol - Lignes directrices relatives au stockage des échantillons de sol à long et à court termes
 - NF ISO 21458 (2009) Qualité de l'eau - Dosage du glyphosate et de l'AMPA - Méthode par chromatographie liquide à haute performance (CLHP) et détection fluorimétrique
 - NF ISO 28540 (2011) Qualité de l'eau - Détermination de 16 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'eau - Méthode par chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse (CG-SM)
 - NF ISO 28540 (2011) Qualité de l'eau - Détermination de 16 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'eau - Méthode par chromatographie en phase gazeuse -avec détection par spectrométrie de masse (CG-SM)
 - NF T90-015-1 (2000) Qualité de l'eau - Dosage de l'ammonium - Partie 1 : méthode par titrimétrie après entraînement à la vapeur
 - NF T90-101 (2001) Qualité de l'eau - Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO)



- NF T90-124 (2019) Qualité de l'eau - Détermination de l'indice hydrocarbure volatil - Méthode par chromatographie en phase gazeuse de l'espace de tête statique avec détection par ionisation de flamme
- NF X31-620-1 (2018) Qualité du sol - Prestations de services relatives aux sites et sols pollués - Partie 1 : exigences générales
- PR NF ISO 18400-301 (2022) Qualité du sol - Échantillonnage - Partie 301 : échantillonnage et mesures semi-quantitatives sur site des composés volatils dans le cadre d'investigations sur le terrain
- T90-114 (197) – **ANNULEE** - Essais des eaux - Dosage des hydrocarbures totaux (méthode par spectrophotométrie infra-rouge)
- XP CEN ISO/TS 16558-2 (2016) 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 la flamme (CPG-FID)
- XP CEN/TS 16183 (2012) Boues, biodéchets traités et sols - Détermination de certains phtalates par chromatographie en phase gazeuse capillaire avec détection par spectrométrie de masse (CG-SM)
- XP ISO/TS 28581 (2012) Qualité de l'eau - Détermination de substances non polaires sélectionnées - Méthode par chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse (CG-SM)
- XP X30-453 (2002) – **ANNULEE** - Détermination de polychlorobiphényles (P.C.B.) par congénères dans les déchets - Séparation et détermination quantitative de certains congénères, par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire, avec détecteur à capture d'électrons
- XP X43-058 (2007) Air ambiant - Dosage des substances phytosanitaires (pesticides) dans l'air ambiant - Prélèvement actif
- XP X43-059 (2007) Air ambiant - Dosage de substances phytosanitaires (pesticides) dans l'air ambiant - Préparation des supports de collecte - Analyse par méthodes chromatographiques

7.2. Bibliographie

- [1] Arrêté du 12 décembre 2014 relatif aux conditions d'admission des déchets inertes dans les installations relevant des rubriques 2515, 2516, 2517 et dans les installations de stockage de déchets inertes relevant de la rubrique 2760 de la nomenclature des installations classées, JORF, 2014.
- [2] L. Amalric, Analyse des sols en contexte sites et sols pollués - Synthèse des réunions du groupe de travail Laboratoires -BRGM/RP-64749-FR - <http://ficheinfoterre.brgm.fr/document/RP-64749-FR>, 2015.
- [3] Arrêté du 27 octobre 2011 portant modalités d'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques au titre du code de l'environnement, Ministère de l'écologie du développement durable des transports et du logement, 2011.
- [4] Avis sur les méthodes normalisées de référence pour les mesures dans l'air, l'eau et les sols dans les installations classées pour la protection de l'environnement - JORF n°0315 du 30 décembre 2020.
- [5] AQUAREF, Opérations d'échantillonnage de sédiments en milieu continental (cours d'eau et plan d'eau) dans le cadre des programmes de surveillance DCE - Recommandations techniques - Edition 2017.
- [6] AQUAREF, Opérations d'échantillonnage d'eau en cours d'eau dans le cadre des programmes de surveillance DCE - Recommandations techniques - Edition 2017.
- [7] AQUAREF, Opérations d'échantillonnage d'eau en plan d'eau dans le cadre des programmes de surveillance DCE - Recommandations techniques - Edition 2017.
- [8] AQUAREF, Opérations d'échantillonnage en eau souterraine dans le cadre des programmes de surveillance DCE - Recommandations techniques - Edition 2017.
- [9] Guide pratique pour la caractérisation des gaz du sol et de l'air intérieur en lien avec une pollution des sols et/ou des eaux souterraines - BRGM RP-65870 - INERIS-DRC-16-156183-01401A, 2016.
- [10] Guide d'échantillonnage des plantes potagères dans le cadre des diagnostics environnementaux - seconde édition, 2014.



- [11] Décret n° 88-466 du 28 avril 1988 relatif aux produits contenant de l'amiante.
- [12] Décret n°2012-639 du 4 mai 2012 relatif aux risque d'exposition à l'amiante.
- [13] Directive 92/29/Euratom du Conseil du 13 mai 1996 fixant les normes de bases relatives à la protection sanitaire de la population et des travailleurs contre les dangers résultant des rayonnements ionisants. JO n°L159 du 29/06/1996.
- [14] <https://tools.cofrac.fr/documentation/lab-ref-08>.
- [15] Vocabulaire International de Métrologie - Concepts fondamentaux et généraux et termes associés, VIM, 3e édition, JCGM 200:2008.
- [16] Guide ISO/IEC 98-3:2008 Incertitude de mesure - Partie 3: Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (GUM:1995).
- [17] L. Amalric, P. Moreau, Analyses des sols en contexte Sites et Sols Pollués - sources d'incertitude prises en compte par les laboratoires. BRGM/RP-71307-FR, 36p., 1 ill., 1 fig., 3 tabl. 2021 <http://ssp-infoterre.brgm.fr/analyses-sols-contexte-ssp-sources-incertitudes>
- [18] P. Moreau, L. Amalric, Essai interlaboratoires pour l'analyse des hydrocarbures (C10-C40) dans les sols en contexte sites et sols pollués. BRGM/RP-67826-FR, 70 p, 2 fig., 8 tabl., 4 ann. 2018 <http://ssp-infoterre.brgm.fr/essais-interlaboratoires-analyse-sols>
- [19] P. Moreau, L. Amalric, Essai interlaboratoires pour l'analyse des hydrocarbures volatils (C5-C10) dans les sols en contexte sites et sols pollués. BRGM-RP-69191-FR, pp. 49, 2019 <http://ssp-infoterre.brgm.fr/essais-interlaboratoires-analyse-sols>
- [20] P. Moreau, L. Amalric, Essai interlaboratoire pour l'analyse des composés volatils dans les sols dans le domaine des sites et sols pollués. BRGM/RP64857-FR 2015 <http://ssp-infoterre.brgm.fr/essais-interlaboratoires-analyse-sols>
- [21] P. Moreau, L. Amalric, Essai interlaboratoires pour l'analyse des composés organiques (HAP, PCB, COV, C10-C40) dans un échantillon de sol brut très chargé en hydrocarbures. BRGM/RP-70987-FR, 45 p., 4 fig., 16 tabl. 2021 <http://ssp-infoterre.brgm.fr/essais-interlaboratoires-analyse-sols>
- [22] S. Favéreaux, P. Balon, Guide technique sur l'échantillonnage des sols pour la recherche des composés organiques volatils et semi-volatils. BRGM/RP-70901-FR, 99 p., 22 fig., 6 tabl., 6 ann., 2021.
- [23] NATO/CCMS, Pilot Study On International Exchange On Dioxins and Related Compounds - International Toxicity Equivalence Factor (I-TEF) Method of Risk Assessment for Complex Mixture of Dioxins and Related Compounds, Report 176, August 1988.
- [24] INERIS, Hydrocarbure Aromatiques Polycycliques - guide méthodologique - Acquisition des données d'entrée des modèles analytiques ou numériques de transferts dans les sols et les eaux souterraines - rapport d'étude INERIS n° 66244-DESP-R01, 2005.
- [25] G. Lefèbre, Chimie des hydrocarbures, 1978.
- [26] C. Merly, Les composés alkyl poly/perfluorés, Etat de l'art et enjeux dans un contexte SST. Rapport final. BRGM/RP-69594-FR, 171 p., 52 fig., 39 tabl., 5 ann., 2020.
- [27] Directive (UE) n° 2020/2184 du 16/12/20 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine (refonte), JOUE n° L 435 du 23 décembre 2020, 2020
- [28] S. Coussy, N. Dubrac, C. Hulot, A. Billard, S. Kaabouch, Guide de valorisation hors site des terres excavées issues de sites et sols potentiellement pollués dans des projets d'aménagement., 2020.

GUIDE

DES ANALYSES EN LABORATOIRE EN CONTEXTE SITES ET SOLS POLLUES