

NOTE TECHNIQUE N°12

Influence du prétraitement des échantillons lors des essais interlaboratoires sur matrices solides

Ce document est diffusé à titre informatif et est basé sur des résultats et observations d'essais interlaboratoires d'A.G.L.A.E.

Août 2019

Association AGLAE
Parc des Pyramides
427 rue des Bourreliers
59320 Hallennes lez Haubourdin
☎ 03 20 16 91 40
contact@association-aglae.fr
www.association-aglae.fr

Rédacteur :
Laura Querio

RESUME

Une des problématiques principales de la mise en œuvre d'un essai interlaboratoires d'aptitude avec une matrice solide est d'avoir une homogénéité de lot suffisante. AGLAE a mis en œuvre des essais interlaboratoires sur matrices solides brutes et matrices solides prétraitées pour les métaux et les micropolluants organiques (HAP) dans le but de vérifier si l'homogénéité des matériaux bruts pouvait être suffisante pour que ceux-ci puissent être utilisés lors d'un essai interlaboratoires. Ces essais avaient également pour objectif d'évaluer la part d'incertitude de mesure due à la phase de prétraitement des échantillons et de comparer les performances analytiques des laboratoires en intégrant ou non la partie prétraitement des échantillons.

L'hétérogénéité de lot est significativement plus importante sur les lots bruts, ce qui peut conduire à écarter des paramètres de l'essai. La part d'incertitude de mesure amenée par le prétraitement des échantillons est négligeable pour la chimie de base et les métaux mais représente en moyenne 17,5% de dispersion supplémentaire pour les HAP. Les biais analytiques sont donc mis en évidence de manière moins précise sur une matrice non prétraitée car la dispersion supplémentaire rend le contrôle moins fiable (les bornes d'acceptations sont basées sur la dispersion des données). En outre, les teneurs retrouvées sont dans l'ensemble plus faibles sur matrice brute.

Enfin, ces essais ont montré que le contrôle doit être porté essentiellement sur la partie analytique de l'analyse et pas sur le prétraitement car le nombre de mauvais résultats imputable uniquement au prétraitement est très réduit. L'utilisation d'une matrice prétraitée est donc conseillée. Toutefois, la participation à un essai interlaboratoires sur une matrice brute, sous réserve que les échantillons soient suffisamment homogènes, est conseillée mais à une fréquence moins grande.

ABSTRACT

One of the main issue of implementing proficiency tests with solid matrix is obtaining a sufficient batch homogeneity. AGLAE has implemented proficiency tests in raw solid matrices and in pretreated solid matrices for metals and organic micropollutants (PAHs) in order to check if the raw materials could be homogeneous enough to be employed during proficiency tests. The aim of these tests was also to evaluate the uncertainty of measurement component due to the pretreatment of the samples and to compare the analytical performances of the laboratories including or not the pretreatment part of the samples.

The batch heterogeneity is significantly higher in the raw batches, which may lead to exclude parameters from the test. The uncertainty of measurement component added by the pretreatment of the samples is negligible for the chemical analyses and metals but represents on average 17,5% of supplementary dispersion for the PAHs. The analytical biases are thus highlighted less precisely in a non-pretreated matrix because the supplementary dispersion makes the control less reliable (the acceptance limits are based on the data dispersion). Furthermore, the contents founded are globally lower in the raw matrix.

Finally, these tests have shown that the control have to be mainly focus on the analytical part of the analysis and not on the pretreatment because the number of bad results attributed only to pretreatment is very low. The use of a pretreated matrix is recommended. However, the participation to proficiency tests in raw matrix, under the condition that the matrix is homogeneous enough, is recommender but at a lower frequency.

SOMMAIRE

PRESENTATION ET COMMENTAIRES

1. INTRODUCTION	4
2. PRESENTATION DES ESSAIS	4
2.1. Préparation des matériaux	4
2.2. Plan d'essai	6
3. PRETRAITEMENT DES ECHANTILLONS	6
4. RESULTATS	8
5. COMPARAISON DES RESULTATS SUR LES MATRICES PRETRAITEES ET LES MATRICES BRUTES	10
5.1. Comparaison de l'homogénéité sur les deux lots.....	10
5.2. Comparaison de la reproductibilité sur les deux lots	12
5.3. Comparaison des performances analytiques sur les deux lots	13
5.4. Comparaison des teneurs observées sur les échantillons prétraités et bruts	15
6. COMPARAISON DES RESULTATS ENTRE UNE MATRICE DOPEE ET NON DOPEE	16
7. DISCUSSION ET CONCLUSION	19

1. INTRODUCTION

AGLAE propose des essais interlaboratoires sur matrices solides depuis plus de 20 ans. Les matrices envoyées aux participants des essais sont prétraitées en amont par AGLAE, ceci afin d'avoir une matrice la plus homogène possible. En effet, la problématique principale de la mise en œuvre d'un essai interlaboratoires d'aptitude avec une matrice solide est d'avoir une homogénéité de lot suffisante.

Cependant, cette façon de procéder ne permet pas d'inclure la partie « prétraitement de l'échantillon » dans le contrôle qualité de l'essai d'aptitude.

En 2017, AGLAE a mis en œuvre deux essais interlaboratoires sur sites et sols pollués dans le but :

- d'évaluer l'homogénéité de matériaux bruts utilisés lors d'un essai interlaboratoires ;
- d'évaluer la part d'incertitude de mesure due à la partie prétraitement des échantillons ;
- de comparer les performances analytiques des laboratoires en intégrant ou non la partie prétraitement des échantillons

Les teneurs observées pour chaque paramètre sur les matrices prétraitées et brutes ont également été comparées

Le premier essai interlaboratoires concernait des paramètres de chimie de base et des métaux. Le deuxième essai portait sur des micropolluants organiques (HAP). L'essai sur les micropolluants organiques a également été l'occasion de tester l'influence d'un dopage de la matrice solide sur la teneur des autres paramètres naturellement présents (et donc non dopés) dans la matrice.

2. PRESENTATION DES ESSAIS

Les essais se sont déroulés d'octobre à décembre 2017 et ont rassemblé 18 participants pour l'essai 17M43.1 « Chimie de base et métaux sur sites et sols pollués » et 19 participants pour l'essai 17M44.1 « Micropolluants organiques sur sites et sols pollués ».

2.1. PREPARATION DES MATERIAUX

La matrice utilisée pour les deux essais était identique, à savoir un sol de friche industrielle. Pour chaque essai, un lot d'échantillons bruts et un lot d'échantillons prétraités par AGLAE ont été envoyés aux participants. Pour l'essai sur les micropolluants organiques un lot supplémentaire prétraité par AGLAE et dopé en PCB a également été envoyé. A noter que l'étude a été effectuée uniquement sur les paramètres pour lesquels la matrice était naturellement contaminée (pas d'enrichissement artificiel par dopage) donc les PCB ne sont pas étudiés dans ce document.

Le tableau ci-dessous rassemble les informations sur la préparation des matériaux ainsi que la liste des paramètres mis en œuvre.

Essai	17M43.1		17M44.1		
Lot	Lot 1 (lot prétraité)	Lot 2 (lot brut)	Lot 1 (lot prétraité et dopé)	Lot 2 (lot prétraité)	Lot 3 (lot brut)
Paramètres	COT, matière sèche ⁽¹⁾ , Al, As, Cd ⁽¹⁾ , Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Se ⁽¹⁾ , Zn	COT, matière sèche ⁽¹⁾ , Al, As, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn	acénaphène, anthracène, benzo[a]anthracène, benzo[a]pyrène, benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[g,h,i]pérylène, chrysène, dibenzo[a,h]anthracène, fluoranthène, fluorène, indéno[1,2,3 - cd]pyrène, naphthalène, phénanthrène, pyrène, acénaphthylène, indice hydrocarbures totaux ⁽¹⁾ , congénère 28 ⁽¹⁾ , congénère 52 ⁽¹⁾ , congénère 101 ⁽¹⁾ , congénère 118 ⁽¹⁾ , congénère 138 ⁽¹⁾ , congénère 153 ⁽¹⁾ , congénère 180 ⁽¹⁾ ,	matière sèche ⁽¹⁾ , acénaphène, anthracène, benzo[a]anthracène, benzo[a]pyrène, benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[g,h,i]pérylène, chrysène, dibenzo[a,h]anthracène, fluoranthène, fluorène, indéno[1,2,3 - cd]pyrène, naphthalène, phénanthrène, pyrène, acénaphthylène	matière sèche ⁽¹⁾ , acénaphène, anthracène, benzo[a]anthracène, benzo[a]pyrène, benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[g,h,i]pérylène, chrysène, dibenzo[a,h]anthracène, fluoranthène, fluorène, indéno[1,2,3 - cd]pyrène, naphthalène, phénanthrène, pyrène, acénaphthylène
Matrice utilisée	Sol de friche industrielle				
Prétraitement	Séché, broyé et tamisé à 150µm	Pas de prétraitement, matrice brute	Séché broyé et tamisé à 150µm	Séché broyé et tamisé à 150µm	Pas prétraitement, matrice brute
Dopage	Dopé en Cd et Se	-	Dopé pour tous les PCB	-	-
Conditionnement	Flacons en polyéthylène de 100mL (poids≈50g)	Flacons en polyéthylène de 500mL (poids≈500g)	Flacons en verre jaune de 250mL (poids≈100g)	Flacons en verre jaune de 250mL (poids≈100g)	Flacons en verre jaune de 500mL (poids≈400g)
Fractionnement	Par quartage	Par quartage	Par quartage	Par quartage	Par quartage

⁽¹⁾ paramètres non concernés par l'étude

2.2. PLAN D'ESSAI

Pour les deux essais, chaque participant a reçu deux flacons du lot prétraité par AGLAE et deux flacons du lot brut. Pour l'essai sur les micropolluants organiques ils ont également reçu deux flacons d'un lot prétraité et dopé en PCB.

Chaque flacon devait être analysé en double. Les lots bruts devaient être prétraités avant analyse par les participants. Toutes les analyses devaient être effectuées dans des conditions de répétabilité sur les lots bruts et prétraités.

Tous les résultats ont été exprimés par rapport à la masse de matière sèche. Il était donné pour consigne aux laboratoires de déterminer la teneur en matière sèche du matériau à $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ conformément à la norme NF ISO 11465 (94) ou toute autre norme actuellement en vigueur au moment de l'essai.

3. PRETRAITEMENT DES ECHANTILLONS

Le prétraitement des matrices par AGLAE pour les deux essais a été réalisé en une seule fois et en même temps.

Le prétraitement de la matrice réalisé par AGLAE a consisté tout d'abord à sécher la matrice à une température $<40^\circ\text{C}$ dans une étuve. La matrice a ensuite été concassée, broyée et tamisée à $150\ \mu\text{m}$.

Les modalités de traitement des échantillons bruts des participants ont été recueillies via le formulaire de rendu des résultats. Un peu plus de la moitié des participants ont répondu.

Pour le test sur chimie de base et métaux, les participants ont majoritairement suivi la norme ISO 11464 «Prétraitement des échantillons pour analyses physico-chimique » (version NF ou ISO) avec un séchage essentiellement réalisé en étuve. Les particules supérieures à 2mm ont été broyées et prises en compte dans l'échantillonnage par la moitié des participants environ. Le sous-échantillonnage a été mis en œuvre par quartage manuel.

Pour les micropolluants organiques, le séchage a été effectué en étuve ou par lyophilisation (un séchage chimique par Na_2SO_4 et un séchage à température ambiante également). L'échantillonnage a été réalisé par quartage à partir de la fraction $<2\text{mm}$ uniquement (un laboratoire l'a fait sur la fraction $<2\text{mm}$ + le broyage de la fraction $>2\text{mm}$).

Les tableaux ci-dessous présentent le détail des réponses des laboratoires aux questions posées sur le prétraitement des échantillons.

ESSAI 17M43.1 chimie de base et métaux	
Référence normative pour le prétraitement	Nombre de résultats
1/ ISO 11464 (06)	2
2/ NF EN 16169 (12)	1
3/ NF ISO 11464 (06)	5
4/ Autre	3
5/ Sans réponse	5

ESSAI 17M43.1 chimie de base et métaux	
Prétraitement - Modalités séchage ?	Nombre de résultats
1/ lyophilisation	3
2/ séchage à l'air	2
3/ séchage en étuve	7
4/ Autre	1
5/ Sans réponse	3
Éléments retirés	Nombre de résultats
1/ à l'aide d'un tamis de 2mm	7
2/ par enlèvement manuel	0
3/ Sans réponse	9
Broyage de la fraction supérieure à 2 mm ?	Nombre de résultats
1/ non	6
2/ oui	6
3/ Sans réponse	4
Echantillonnage réalisé à partir de	Nombre de résultats
1/ la fraction<2mm + le broyage de la fraction>2mm	7
2/ la fraction<2mm uniquement	4
3/ Sans réponse	5
Type de sous-échantillonnage ?	Nombre de résultats
1/ diviseur statique à fentes	0
2/ diviseur tournant (diviseur rotatif)	0
3/ manuel par quartage	8
4/ Autre	2
5/ Sans réponse	6
Réduction de la granulométrie inférieure à 2mm ?	Nombre de résultats
1/ non	6
2/ oui	6
3/ Sans réponse	4

ESSAI 17M44.1 micropolluants organiques	
Référence normative pour le prétraitement	Nombre de résultats
1/ NF EN 16169 (12)	0
2/ NF ISO 14507 (03)	2
3/ Autre	4
4/ Sans réponse	7
Prétraitement - Modalités séchage ?	Nombre de résultats
1/ chimique dans la glace carbonique	0
2/ chimique dans l'azote liquide	0
3/ lyophilisation	3
4/ Autre	4
5/ Sans réponse	6

ESSAI 17M44.1 micropolluants organiques	
Echantillonnage réalisé à partir de	Nombre de résultats
1/ la fraction<2mm + le broyage de la fraction>2mm	1
2/ la fraction<2mm uniquement	7
3/ Sans réponse	5
Type de sous-échantillonnage ?	Nombre de résultats
1/ diviseur statique à fentes	0
2/ diviseur tournant (diviseur rotatif)	0
3/ manuel par quartage	6
4/ Autre	1
5/ Sans réponse	6
Réduction de la granulométrie inférieure à 2mm ?	Nombre de résultats
1/ non	3
2/ oui,	4
3/ Sans réponse	6
Avez-vous préparé des échantillons composites ?	Nombre de résultats
1/ non	8
2/ oui	0
3/ Sans réponse	5

4. RESULTATS

Les tableaux ci-dessous présentent les valeurs assignées (moyenne m) et les coefficients de variation de reproductibilité (CVR%) calculées pour chaque paramètre pour les deux essais.

La valeur assignée au matériau (consensus) et les valeurs de reproductibilité ont été estimées à partir des résultats des participants. Ces valeurs ont été calculées avec une version améliorée des algorithmes A et S de la norme ISO 13528.

La stabilité des matériaux a été vérifiée par l'étude de la répartition des résultats des participants en fonction des dates de début de traitement des échantillons déclarées.

Les résultats ont montré que les matériaux étaient suffisamment stables pour être employés lors de ces essais interlaboratoires.

17M43.1 chimie de base et métaux sur sites et sols pollués					
Paramètre	m lot prétraité	CVR (%) lot prétraité	m lot brut	CVR (%) lot brut	Unité
COT	38,68	27	31,9	38,5	g de C/kg de matière sèche
matière sèche	98,545	0,5	79,651	1	% en masse de matière brute
Al Population 1	13452,8	20	13205,9	35,5	mg/kg de matière sèche
Al Population 2	Nombre de résultats insuffisant				
As	9,94	11	9,45	9,5	mg/kg de matière sèche
Cd	42,65	11,5	non analysé sur matrice brute		mg/kg de matière sèche
Co	11,442	24	10,508	28	mg/kg de matière sèche
Cr	46,516	30,5	27,665	33,5	mg/kg de matière sèche
Cu	66,46	10	55,02	6,5	mg/kg de matière sèche
Fe	21,799	9,5	20,484	17,5	g/kg de matière sèche
Hg	0,35	11,5	0,366	7,5	mg/kg de matière sèche
Mn	520,67	6,5	480,52	6,5	mg/kg de matière sèche
Ni	26,523	24	23,313	24,5	mg/kg de matière sèche
Pb	241,2	8	232,7	9	mg/kg de matière sèche
Se	41,569	13	non analysé sur matrice brute		mg/kg de matière sèche
Zn	0,183	5,5	0,162	6,5	g/kg de matière sèche

Population 1 et 2 pour Al : une double population a été observée pour Al sur le matériau brut et sur le matériau prétraité. Un traitement séparé a été réalisé en fonction de la méthode de mise en solution mise en œuvre. Les résultats des populations 2 qui regroupaient les mises en solution dites « totales » (attaque fluorhydrique, fusion alcaline/fondants alcalins, digestion micro-ondes Au+HF+HNO₃) ont été écartés en raison d'un nombre de résultats insuffisant pour réaliser le traitement statistique.

17M44.1 micropolluants organiques sur sites et sols pollués					
Paramètre	valeur assignée lot prétraité	CVR (%) lot prétraité	valeur assignée lot brut	CVR (%) lot brut	Unité
matière sèche	98,692	0,5	79,702	1	% en masse de matière brute
acénaphène	21,43	32,5	15,02	64	µg/kg de matière sèche
anthracène	83,12	27,5	76,52	56,5	µg/kg de matière sèche
benzo[a]anthracène	343,18	18,5	332,85	28,5	µg/kg de matière sèche
benzo[a]pyrène	262,77	19	257,97	28	µg/kg de matière sèche
benzo[b]fluoranthène	486,34	19	457,09	25	µg/kg de matière sèche
benzo[k]fluoranthène	163,74	23,5	157,03	36	µg/kg de matière sèche
benzo[g,h,i]pérylène	240,43	31,5	220,77	44,5	µg/kg de matière sèche
chrysène	466,6	28	385,22	31	µg/kg de matière sèche
dibenzo[a,h]anthracène	70,5	39,5	51,88	63	µg/kg de matière sèche
fluoranthène	739,67	23	638,49	38,5	µg/kg de matière sèche
fluorène	43,43	35	34,43	73,5	µg/kg de matière sèche
indéno[1,2,3 - cd]pyrène	209,66	33	181,93	41,5	µg/kg de matière sèche
naphtalène	73,41	38	53,42	69	µg/kg de matière sèche
phénanthrène	689,13	28,5	432,41	53,5	µg/kg de matière sèche
pyrène	594,05	26,5	478,02	37	µg/kg de matière sèche
acénaphylène	18,86	67,5	26,06	90	µg/kg de matière sèche

5. COMPARAISON DES RESULTATS SUR LES MATRICES PRETRAITEES ET LES MATRICES BRUTES

5.1. COMPARAISON DE L'HOMOGENEITE SUR LES DEUX LOTS

L'objectif de ces essais était de vérifier si des matériaux bruts permettaient de garantir une homogénéité suffisante des matériaux pour être utilisés dans le cadre d'un essai interlaboratoires.

Pour cela, l'hétérogénéité des lots préparés a été estimée à partir de la mesure des écarts entre deux flacons provenant d'un même lot et analysés dans des conditions de répétabilité. Cette hétérogénéité de lot a été comparée à l'erreur interlaboratoires pour vérifier si elle était problématique pour la mise en œuvre d'un essai interlaboratoires d'aptitude.

Pour l'essai sur la chimie de base et les métaux, les matériaux étaient suffisamment homogènes sur le lot prétraité par AGLAE. En revanche, sur le lot brut ils n'étaient pas suffisamment homogènes pour Cu et surtout pour Hg. Pour Pb, les écarts entre flacons apparaissent non négligeables par rapport à l'erreur interlaboratoires, mais l'hétérogénéité de lot reste mineure pour ce paramètre. A noter d'ailleurs que si un seul flacon avait été

envoyé, l'hétérogénéité du plomb sur le lot brut aurait été considérée comme majeure également. En effet, l'envoi de deux flacons du même lot à chaque participant permet de pondérer l'impact de l'hétérogénéité du lot dans l'évaluation des performances analytiques.

Pour l'essai sur les micropolluants organiques, les deux matériaux bruts et prétraités ont été jugés suffisamment homogènes pour être employés lors de l'essai. Aucune hétérogénéité de lot significative n'a été mise en évidence contrairement à l'essai sur chimie de base et métaux.

L'hétérogénéité de lot observée sur le lot prétraité (lot 1) a été comparée avec celle du lot brut (lot 2) exprimée sous forme de coefficient de variation CVu afin de vérifier s'il y a une tendance globale à avoir la matrice brute plus hétérogènes ou si cela reste un problème spécifique à certains paramètres.

Essai 17M43.1 : Chimie de base et métaux sur sites et sols pollués			17M44.1 : Micropolluants organiques sur sites et sols pollués		
Paramètre	CVu (%) lot 1 (prétraité)	CVu (%) lot 2 (brut)	Paramètre	CVu (%) lot 2 (prétraité)	CVu (%) lot 3 (brut)
COT	0,67	1,96	acénaphène	5,46	24,14
Al Population 1	2,26	3,20	anthracène	0 (non significatif)	13,21
As	0 (Non significatif)	1,20	benzo[a]anthracène	0 (non significatif)	7,55
Co	0,32	0 (Non significatif)	benzo[a]pyrène	3,48	7,06
Cr	0 (Non significatif)	2,13	benzo[b]fluoranthène	0 (non significatif)	5,36
Cu	0,77	3,56	benzo[k]fluoranthène	0,48	5,99
Fe	0,56	1,76	benzo[g,h,i]pérylène	3,25	4,87
Hg	1,35	9,46	chrysène	0 (non significatif)	6,04
Mn	1,19	0,49	dibenzo[a,h]anthracène	2,02	8,02
Ni	0 (Non significatif)	1,20	fluoranthène	0 (non significatif)	9,90
Pb	0,76	5,68	fluorène	0 (non significatif)	14,92
Zn	1,35	1,11	indéno[1,2,3 - cd]pyrène	0 (non significatif)	7,89
			naphtalène	0 (non significatif)	13,04
			phénanthrène	0 (non significatif)	3,78
			pyrène	0 (non significatif)	8,40
			acénaphylène	2,55	3,32

Un test d'hypothèse (test du rang signé) indique que globalement les hétérogénéités de lot observées sur le lot brut (lot 2) sont plus importantes que celles du lot prétraité (lot 1) pour chaque essai. Pour l'essai 17M43.1, l'hétérogénéité de lot relative la plus importante est observée pour le mercure. Pour ce paramètre, **les écarts entre flacons étaient même plus importants que les écarts entre laboratoires.**

Pour les micropolluants organiques, le CVu n'est pas significativement différent de zéro pour la plupart des paramètres sur le lot prétraité alors qu'il l'est sur le lot brut.

5.2. COMPARAISON DE LA REPRODUCTIBILITE SUR LES DEUX LOTS

Une estimation de la part d'incertitude due à la partie prétraitement de l'analyse a été réalisée pour cet essai. La reproductibilité observée sur les deux lots exprimée sous forme de coefficient de variation CVR a été comparée. A noter que les reproductibilités ne contiennent pas la part d'hétérogénéité de lot, il s'agit bien uniquement de l'erreur analytique. Pour les lots prétraités, il s'agit uniquement de la partie « analytique » de l'erreur alors que pour les lots bruts il y a également la partie due au prétraitement. L'écart entre les CVR obtenus sur les deux lots représente donc l'incertitude supplémentaire (exprimée sous forme de coefficient de variation) amenée dans les résultats par le prétraitement.

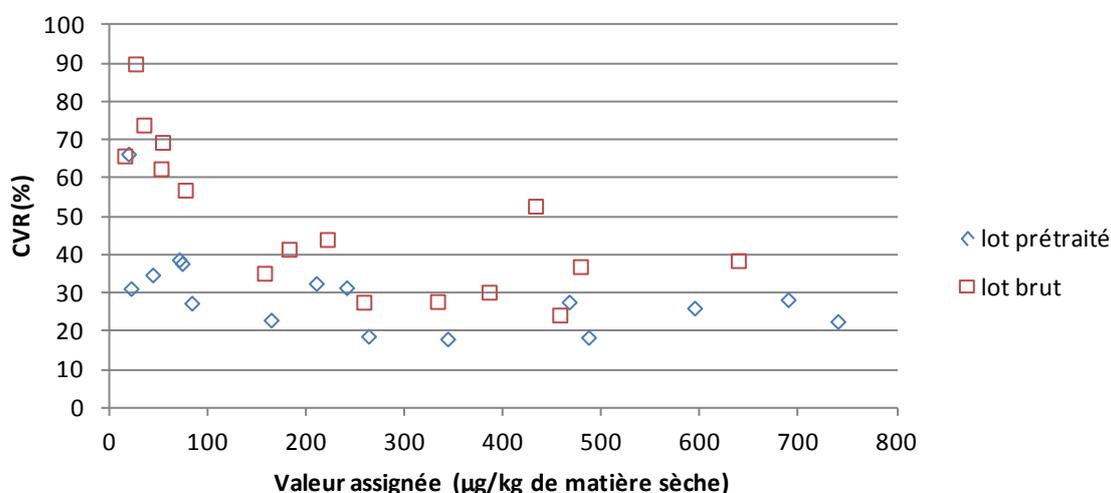
Essai 17M43.1 : Chimie de base et métaux sur sites et sols pollués			17M44.1 : Micropolluants organiques sur sites et sols pollués		
Paramètre	CVR prétraité (lot1) en %	CVR brut (lot2) en %	Paramètre	CVR lot 2 (prétraité) en %	CVR lot 3 (brut) en %
COT	27,0	38,2	acénaphène	31,20	65,85
Al population 1	19,8	35,7	anthracène	27,38	56,92
As	11,0	8,90	benzo[a]anthracène	18,03	27,82
Co	24,0	27,8	benzo[a]pyrène	18,73	27,64
Cr	30,2	33,7	benzo[b]fluoranthène	18,44	24,29
Cu	9,54	6,14	benzo[k]fluoranthène	22,96	35,20
Fe	9,59	17,4	benzo[g,h,i]pérylène	31,43	44,02
Hg	10,4	9,78	chrysène	27,68	30,25
Mn	6,70	6,24	dibenzo[a,h]anthracène	38,72	62,49
Ni	23,6	24,2	fluoranthène	22,60	38,51
Pb	7,43	9,63	fluorène	34,75	73,92
Zn	4,88	5,91	indéno[1,2,3 - cd]pyrène	32,53	41,47
			naphtalène	37,73	69,39
			phénanthrène	28,29	52,73
			pyrène	26,10	36,94
			acénaphthylène	66,33	89,88

Un test du rang signé a été effectué et montre que globalement il n'y a pas de différence significative entre les CVR observés pour les lots prétraités et bruts pour la chimie de base et les métaux, même si on note une tendance à avoir des CVR plutôt plus élevées sur le lot brut que celui prétraité. La part d'incertitude amenée par le prétraitement semble donc négligeable par rapport à l'erreur analytique seule.

Pour les micropolluants organiques, la reproductibilité observée sur matrice brute est globalement significativement moins bonne que celle observée sur la matrice prétraitée, avec en moyenne des CVR plus élevés de 17,5% qui correspond donc à la part d'erreur aléatoire de l'incertitude de mesure imputable uniquement au prétraitement.

Pour les HAP, la reproductibilité est moins bonne pour les teneurs les plus faibles (voir graphique ci-après). Ceci est d'autant plus vrai pour le lot brut. Egalement, l'écart entre les CVR du lot brut et ceux du lot prétraité est plus important pour les concentrations les plus faibles.

Valeurs de reproductibilité des HAP en fonction du niveau de concentration



A noter que sur le lot brut c'est la dispersion très élevée des résultats d'un laboratoire à l'autre qui fait que le lot apparaît suffisamment homogène. En effet, pour qu'un lot soit jugé suffisamment homogène, les écarts entre flacons sont comparés à l'erreur interlaboratoires. Avec une erreur interlaboratoires élevée, des écarts entre flacons même importants pourront être jugés satisfaisants pour l'organisation d'un essai interlaboratoires d'aptitude.

5.3. COMPARAISON DES PERFORMANCES ANALYTIQUES SUR LES DEUX LOTS

Les performances analytiques des laboratoires ont également été comparées sur les deux lots pour voir, d'une part si l'obtention de mauvais résultats pouvait être due uniquement à la partie « prétraitement » de l'analyse, et d'autre part, pour voir si la qualité du contrôle, c'est-à-dire sa capacité à mettre en évidence des erreurs analytiques, était la même sur un matériau brut et un matériau prétraité.

Pour cela, une vérification de la présence d'un biais analytique uniquement sur le lot brut a été réalisée ; auquel cas, on peut considérer que le laboratoire a un mauvais résultat uniquement à cause de la partie prétraitement. Pour la chimie de base et les métaux, pour les laboratoires évalués en « discutable » ou en « non satisfaisant » sur un paramètre, dans 84% des cas, le mauvais résultat était dû à un problème analytique et non à la partie prétraitement. C'est-à-dire que dans 84% des cas, le laboratoire a un mauvais résultat sur les deux matrices. Pour les micropolluants organiques, c'est dans 78% des cas.

Le pourcentage de z-scores satisfaisants entre le lot prétraité et le lot brut à prétraiter par les participants a été également comparé.

Essai 17M43.1 : Chimie de base et métaux sur sites et sols pollués				17M44.1 : Micropolluants organiques sur sites et sols pollués			
Paramètre	% de z-scores satisfaisants lot prétraité	% de z-scores satisfaisants lot brut	Ecart en %	Paramètre	% de z-scores satisfaisants lot prétraité	% de z-scores satisfaisants lot brut	Ecart en %
COT	92,3	92,3	0,0	acénaphène	92,3	100,0	+8,3
Al population 1	77,8	77,8	0,0	anthracène	84,6	92,3	+9,1
As	87,5	75,0	-14,3	benzo[a]anthracène	78,6	85,7	+9,1
Co	86,7	93,3	+7,7	benzo[a]pyrène	76,9	92,3	+20,0
Cr	93,8	93,8	0,0	benzo[b]fluoranthène	84,6	84,6	0,0
Cu	81,3	68,8	-15,4	benzo[k]fluoranthène	91,7	91,7	0,0
Fe	83,3	100,0	+20,0	benzo[g,h,i]pérylène	92,9	92,9	0,0
Hg	53,8	61,5	+14,3	chrysène	85,7	92,9	+8,3
Mn	66,7	83,3	+25,0	dibenzo[a,h]anthracène	92,3	92,3	0,0
Ni	93,8	93,8	0,0	fluoranthène	84,6	84,6	0,0
Pb	87,5	68,8	-21,4	fluorène	84,6	92,3	+9,1
Zn	50,0	68,8	+37,5	indéno[1,2,3-cd]pyrène	92,9	92,9	0,0
				naphtalène	92,3	92,3	0,0
				phénanthrène	92,9	92,9	0,0
				pyrène	85,7	92,9	+8,3
				acénaphthylène	100,0	100,0	0,0

Pour la chimie de base et les métaux, le pourcentage de z-scores satisfaisants est globalement supérieur pour le lot brut, excepté pour As, Cu et Pb. Cela indique que des biais analytiques ont globalement été mis en évidence un plus grand nombre de fois sur la matrice prétraitée que sur la matrice brute.

Cela s'explique, par le fait qu'il y a peu de mauvais résultats uniquement dus au prétraitement mais également en raison de la plus grande dispersion des résultats sur le lot brut. L'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude est donc plus large sur le lot brut que le lot prétraité et les limites d'acceptation qui en découlent le sont également. Cette dispersion supplémentaire est due à l'erreur supplémentaire amenée par le prétraitement mais également à cause d'une hétérogénéité de lot plus importante sur le lot brut.

Pour les micropolluants organiques, le pourcentage de z-scores satisfaisants est identique ou supérieur pour le lot brut. Des biais analytiques ont donc potentiellement plus de chance de ne pas être mis en évidence sur la matrice brute. Ce taux important de z-scores satisfaisants s'explique en partie par la reproductibilité significativement supérieure sur le lot brut mais également l'hétérogénéité du lot ; les bornes d'acceptation sont en conséquence plus larges.

5.4. COMPARAISON DES TENEURS OBSERVEES SUR LES ECHANTILLONS PRETRAITES ET BRUTS

Les moyennes m obtenues sur le matériau prétraité (lot 1) et celles du matériau brut (lot 2) ont été comparées à l'aide d'un test d'hypothèse sur séries appariées (test du rang signé), ceci dans le but de voir s'il y avait une tendance globale (tous paramètres confondus pour chaque essais) à obtenir des teneurs significativement différentes sur les deux lots. L'écart entre les deux lots a été calculé. Les moyennes obtenues par chaque participant sur les deux lots ont été ensuite comparées, paramètre par paramètre, à l'aide d'un test d'hypothèse sur séries appariées (test du rang signé ou test de Student en fonction de la normalité ou non de la distribution) (voir colonne « moyennes significativement différentes ? » du tableau ci-dessous).

Paramètre	Moyenne m lot prétraité	Moyenne m lot brut	Ecart en %	Moyennes significativement différentes ?	Unité
Essai 17M43.1 : Chimie de base et métaux sur sites et sols pollués					
Cr	46,516	27,665	-40,53	OUI	mg/kg de matière sèche
COT	38,68	31,9	-17,52	NON	g de C/kg de matière sèche
Cu	66,46	55,02	-17,21	OUI	mg/kg de matière sèche
Ni	26,523	23,313	-12,1	OUI	mg/kg de matière sèche
Zn	0,183	0,162	-11,55	OUI	mg/kg de matière sèche
Co	11,442	10,508	-8,16	OUI	mg/kg de matière sèche
Mn	520,67	480,52	-7,71	OUI	mg/kg de matière sèche
Fe	21,799	20,484	-6,04	OUI	mg/kg de matière sèche
As	9,94	9,45	-4,94	OUI	mg/kg de matière sèche
Pb	241,2	232,7	-3,52	NON	mg/kg de matière sèche
Al Population 1	13452,8	13205,9	-1,84	NON	mg/kg de matière sèche
Hg	0,35	0,366	+4,83	NON	g/kg de matière sèche
Essai 17M44.1 : Micropolluants organiques sur sites et sols pollués					
phénanthrène	689,13	432,41	-37,25	OUI	µg/kg de matière sèche
acénaphthène	21,43	15,02	-29,92	NON	µg/kg de matière sèche
naphtalène	73,41	53,42	-27,22	NON	µg/kg de matière sèche
dibenzo[a,h]ant hracène	70,5	51,88	-26,4	OUI	µg/kg de matière sèche
fluorène	43,43	34,43	-20,72	NON	µg/kg de matière sèche
pyrène	594,05	478,02	-19,53	OUI	µg/kg de matière sèche
chrysène	466,6	385,22	-17,44	OUI	µg/kg de matière sèche
fluoranthène	739,67	638,49	-13,68	NON	µg/kg de matière sèche
indéno[1,2,3 - cd]pyrène	209,66	181,93	-13,23	OUI	µg/kg de matière sèche
benzo[g,h,i]péry lène	240,43	220,77	-8,18	OUI	µg/kg de matière sèche

Paramètre	Moyenne m lot prétraité	Moyenne m lot brut	Ecart en %	Moyennes significativement différentes ?	Unité
anthracène	83,12	76,52	-7,93	NON	µg/kg de matière sèche
benzo[b]fluoranthène	486,34	457,09	-6,02	OUI	µg/kg de matière sèche
benzo[k]fluoranthène	163,74	157,03	-4,1	NON	µg/kg de matière sèche
benzo[a]anthracène	343,18	332,85	-3,01	OUI	µg/kg de matière sèche
benzo[a]pyrène	262,77	257,97	-1,83	OUI	µg/kg de matière sèche
acénaphthylène	18,86	26,06	+38,16	NON	µg/kg de matière sèche

Pour les deux essais, globalement, les teneurs observées sur les lots prétraités et bruts sont statistiquement différentes avec une tendance à avoir des teneurs plus élevées sur le lot prétraité, sauf pour l'acénaphthylène et Hg.

Pour l'essai sur chimie de base et métaux, exception faite du COT, ces écarts apparaissent statistiquement significatifs lorsqu'ils atteignent 5% (pour As). Pour le COT, même avec un écart de 17,5% il n'est pas statistiquement significatif compte tenu de la forte dispersion des résultats. A noter également le cas de Cr, pour lequel l'écart est particulièrement élevé avec des résultats en moyenne plus élevés de 40,5% sur le lot prétraité.

Pour les HAP, les écarts observés vont de 1,83% pour le benzo[a]pyrène à 38,16% pour l'acénaphthylène. L'écart est statistiquement significatif pour le benzo[a]anthracène, le benzo[a]pyrène, le benzo[b]fluoranthène, le benzo[g,h,i]pérylène, le chrysène, le dibenzo[a,h]anthracène, l'indéno[1,2,3 - cd]pyrène, le phénanthrène et le pyrène, ce qui correspond en majorité aux HAP les plus lourds. A l'inverse, pour la plupart des HAP plus légers, (acénaphthène, anthracène, benzo[k]fluoranthène, fluoranthène, fluorène, naphtalène et acéphenanthylène) les moyennes observées sur le lot prétraité et le lot brut ne sont pas significativement différentes.

6. COMPARAISON DES RESULTATS ENTRE UNE MATRICE DOPEE ET NON DOPEE

Pour l'essai micropolluants organiques (17M44.1), trois lots d'échantillons ont été préparés (voir tableau ci-dessous)

- le lot 1 prétraité et dopé en PCB
- le lot 2 prétraité et sans dopage
- le lot 3 brut à prétraiter par les laboratoires et sans dopage.

Essai	17M44.1		
Lot	Lot 1 (lot prétraité et dopé)	Lot 2 (lot prétraité)	Lot 3 (lot brut)
Paramètres	acénaphène, anthracène, benzo[a]anthracène, benzo[a]pyrène, benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[g,h,i]pérylène, chrysène, dibenzo[a,h]anthracène, fluoranthène, fluorène, indéno[1,2,3 - cd]pyrène, naphthalène, phénanthrène, pyrène, indice hydrocarbures totaux, congénère 28, congénère 52, congénère 101, congénère 118, congénère 138, congénère 153, congénère 180, acénaphtylène	matière sèche, acénaphène, anthracène, benzo[a]anthracène, benzo[a]pyrène, benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[g,h,i]pérylène, chrysène, dibenzo[a,h]anthracène, fluoranthène, fluorène, indéno[1,2,3 - cd]pyrène, naphthalène, phénanthrène, pyrène, acénaphtylène	matière sèche, acénaphène, anthracène, benzo[a]anthracène, benzo[a]pyrène, benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[g,h,i]pérylène, chrysène, dibenzo[a,h]anthracène, fluoranthène, fluorène, indéno[1,2,3 - cd]pyrène, naphthalène, phénanthrène, pyrène, acénaphtylène
Matrice utilisée	Sol de friche industrielle		
Traitement	Séché broyé et tamisé à 150µm	Séché broyé et tamisé à 150µm	Pas de traitement, matrice brute
Dopage	Dopé pour tous les PCB	Pas de dopage	Pas de dopage

Afin de connaître l'influence du dopage réalisé par AGLAE sur la matrice prétraitée, les résultats obtenus sur les lots 1 et 2 ont été comparés.

paramètre	m lot 1 (lot prétraité et dopé en PCB)	m lot 2 (lot prétraité)	Ecart en %	Moyenne significativement différente ?	Unité
acénaphène	21,93	21,43	+2,34	NON	µg/kg de matière sèche
anthracène	80,63	83,12	-2,99	NON	µg/kg de matière sèche
benzo[a]anthracène	339,12	343,18	-1,18	OUI	µg/kg de matière sèche
benzo[a]pyrène	277,49	262,77	+5,60	NON	µg/kg de matière sèche
benzo[b]fluoranthène	509,44	486,34	+4,75	NON	µg/kg de matière sèche
benzo[k]fluoranthène	168,58	163,74	+2,96	NON	µg/kg de matière sèche

paramètre	m lot 1 (lot prétraité et dopé en PCB)	m lot 2 (lot prétraité)	Ecart en %	Moyenne significativement différente ?	Unité
benzo[g,h,i]pérylène	248,14	240,43	+3,21	NON	µg/kg de matière sèche
chrysène	466,56	466,60	-0,01	NON	µg/kg de matière sèche
dibenzo[a,h]anthracène	76,66	70,50	+8,75	NON	µg/kg de matière sèche
fluoranthène	750,17	739,67	+1,42	NON	µg/kg de matière sèche
fluorène	43,32	43,43	-0,26	NON	µg/kg de matière sèche
indéno[1,2,3 - cd]pyrène	211,90	209,66	+1,07	NON	µg/kg de matière sèche
naphtalène	75,15	73,41	+2,38	NON	µg/kg de matière sèche
phénanthrène	696,43	689,13	+1,06	NON	µg/kg de matière sèche
pyrène	562,81	594,05	-5,26	NON	µg/kg de matière sèche
acénaphtylène	18,30	18,86	-2,97	NON	µg/kg de matière sèche

Les écarts observés entre les lots brut et prétraité sont assez réduits (entre 0,01% pour le chrysène et 8,75% pour le dibenzo[a,h]anthracène). Un test d'hypothèse (test du rang signé) a été réalisé et a montré que globalement les moyennes entre les lots brut et prétraité n'étaient pas significativement différentes. Pour chaque paramètre pris individuellement, les moyennes ne sont pas non plus statistiquement différentes sauf pour le benzo[a]anthracène mais l'écart entre le lot dopé et non dopé reste cependant très réduit (1,18%).

Le dopage de la matrice n'a eu pas d'impact sur l'analyse des autres paramètres.

7. DISCUSSION ET CONCLUSION

Ces essais ont montré que l'hétérogénéité de lot est significativement plus importante sur les lots bruts, ce qui a conduit à écarter deux paramètres sur le lot brut lors de l'essai sur la chimie de base et les métaux. Lors de l'essai sur les HAP l'hétérogénéité de lot était également importante sur le lot brut, allant même jusqu'à 24% de coefficient de variation contre 5,5% au maximum sur le lot prétraité.

La reproductibilité des résultats a également tendance à être plus élevée sur le lot brut pour les deux essais. Pour les HAP, cette tendance est statistiquement significative et représente en moyenne une dispersion supplémentaire de 17,5%.

Ces sources de dispersion supplémentaires (erreur interlaboratoires et hétérogénéité de lot) rendent le contrôle moins fiable car les bornes d'acceptation des résultats sont basées sur la dispersion des données. Les biais analytiques seront mis en évidence de manière moins précise sur une matrice non prétraitée en amont. Il faudra donc mettre en œuvre plus d'essais avant de pouvoir les détecter. De plus, la majorité des mauvais résultats mis en évidence sont dus à la partie « analyse » et pas au prétraitement de l'échantillon. Ces observations montrent qu'il faut surtout contrôler la partie « analyse » et donc qu'il est préférable de mettre en œuvre des essais d'aptitude sur matrices solides prétraitées que sur des matrices brutes. L'idéal étant tout de même de pouvoir faire des contrôles sur des matrices brutes, mais peut être avec une fréquence moindre, avec toutefois le risque de ne pas obtenir des matériaux suffisamment homogènes sur la matrice brute.

Il a également été constaté que pour les deux essais (chimie de base et métaux, et les HAP), les teneurs retrouvées par les participants tendent à être plus basses sur les lots bruts que sur les lots prétraités par AGLAE. Elles sont même significativement inférieures sur le lot brut pour plus de la moitié des paramètres lors des deux essais. L'origine de cet écart vient probablement du fait qu'AGLAE broie et tamise la matrice à 150 μ m, soit à une granulométrie inférieure de ce qui est préconisé dans les normes (<250 μ m). Les laboratoires ont donc accès à une part plus importante des composés sur la matrice prétraitée que sur celle qu'ils ont eux-mêmes prétraitée.

Enfin, le fait de réaliser un dopage sur la matrice prétraitée n'a pas d'impact sur l'analyse des autres paramètres non dopés présents dans la matrice, cela ne mène pas à observer des résultats significativement différents.