



Résultats de la comparaison interlaboratoires sur sédiment brut : effet de la préparation sur l'analyse des métaux et des polluants organiques

P. Moreau, L. Amalric, J.P. Ghestem, A. Yari, M. Coquery,
A. Dabrin

Juin 2019

Document final

Avec le soutien de :
**AGENCE FRANÇAISE
POUR LA BIODIVERSITÉ**
ÉTABLISSEMENT PUBLIC DE L'ÉTAT



Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2018, thème « Amélioration des opérations d'analyses physico-chimiques ».

Auteur (s) :

Pauline Moreau, Laurence Amalric, Jean Philippe Ghestem
BRGM
p.moreau@brgm.fr, l.amalric@brgm.fr, Jp.ghestem@brgm.fr

Anice Yari, Marina Coquery, Aymeric Dabrin
Irstea
anice.yari@irstea.fr, marina.coquery@irstea.fr, aymeric.dabrin@irstea.fr

Vérification du document :

Béatrice Lalère
LNE
Beatrice.Lalere@lne.fr

Lepot Bénédicte
INERIS
Benedicte.Lepot@ineris.fr

Les correspondants

AFB : Pierre-François Staub, pierre-francois.staub@afbiodiversite.fr

BRGM : Jean-Philippe Ghestem

Référence du document : Pauline Moreau, Laurence Amalric, Jean Philippe Ghestem, Anice Yari, Marina Coquery, Aymeric Dabrin - Résultats de la comparaison interlaboratoires sur sédiment brut : effet de la préparation sur l'analyse des métaux et des polluants organiques - Rapport BRGM RP-69028-FR- Rapport AQUAREF 2019 - 130 p

Droits d'usage :	<i>Accès libre</i>
Couverture géographique :	<i>national</i>
Niveau géographique :	<i>National</i>
Niveau de lecture :	<i>Professionnels, experts</i>
Nature de la ressource :	<i>Document</i>

RESULTATS DE LA COMPARAISON INTERLABORATOIRES SUR SEDIMENT BRUT : EFFET DE LA PREPARATION SUR L'ANALYSE DES METAUX ET DES POLLUANTS ORGANIQUES

P. Moreau, L. Amalric, J.P. Ghestem, A. Yari, M. Coquery, A. Dabrin

RESUME

Les comparaisons interlaboratoires pour la caractérisation physico-chimique et l'analyse des matrices solides, et notamment des sédiments, sont jusqu'à présent réalisées sur des échantillons prétraités au préalable par l'organisateur de l'essai. Cela signifie que les matériaux reçus par les laboratoires sont généralement séchés, tamisés et broyés pour disposer de matériaux homogènes et stables. En conséquence, seules les étapes relatives à l'analyse des échantillons par les laboratoires sont prises en compte. En raison des évolutions fortes des programmes de surveillance sur la matrice sédiment en termes de concentrations et de substances à rechercher, l'acquisition de nouvelles données concernant l'impact des étapes de préparation de la matrice sédiment semble nécessaire.

AQUAREF a donc organisé en 2018 une comparaison interlaboratoires (CIL) sur sédiment brut (i.e. humide, non prétraité, non stérilisé) pour les métaux et certains composés organiques réglementaires. Cette comparaison ne constitue pas un essai d'aptitude permettant l'attribution d'un z-score opposable au sens de l'accréditation, mais une étude exploratoire destinée à étudier si la prise en compte des étapes de préparation entraîne une variabilité supplémentaire sur les résultats par rapport à une comparaison interlaboratoires sur sédiment sec.

Pour cette comparaison, un échantillon de sédiment brut a été envoyé aux laboratoires. 46 substances ont été ciblées : 22 métaux (dont mercure), 18 HAP, 4 phtalates et l'anthraquinone. 19 laboratoires ont participé, dont certains uniquement pour les métaux ou pour les organiques.

Chaque participant a reçu 2 bocaux de sédiment brut. Pour chaque bocal, 2 préparations physiques complètes indépendantes étaient à réaliser à partir de 2 aliquotes de l'échantillon brut. Sur chaque préparation, une partie a été analysée par le participant, et une partie a été renvoyée à AQUAREF pour une analyse par un laboratoire unique (laboratoire « central »).

Cette comparaison était composée de deux essais :

- un essai dit « complet » où chaque laboratoire a réalisé l'ensemble du protocole d'analyse, de la préparation du sédiment (séchage/broyage) jusqu'à l'analyse, avec la réalisation du protocole en double pour chacun des 2 flacons, afin de comparer les laboratoires entre eux pour l'analyse de composés métalliques et organiques, pour l'ensemble de la chaîne analytique (préparation incluse).
- un essai dit « spécifique », où un seul laboratoire (laboratoire central) a analysé les échantillons préparés par les laboratoires participants, avec une mesure en double pour chacun des 2 échantillons, afin d'appréhender l'effet de la préparation par chaque laboratoire.

Ce plan d'essai permet également d'évaluer les éventuelles contaminations lors de la préparation, pour l'analyse de phtalates notamment.

Pour les métaux, 17 laboratoires sur les 19 inscrits à l'essai ont rendu des résultats pour au moins un métal. Les coefficients de variation obtenus lors de l'essai « complet » vont de 6 à 80% en fonction des métaux. Les fortes variabilités obtenues peuvent en général s'expliquer par :

- des contaminations lors de la préparation du sédiment, pour Ni, Mo et Cr, qui peuvent être apportées par l'utilisation de matériel en acier inoxydable contenant ces métaux.
- des difficultés d'ordre analytique, notamment pour Ag, Sb, Se, Sn, U et dans une moindre mesure Hg. Il peut s'agir de concentrations faibles en regard des limites de quantification (LQ) des laboratoires, qui induisent une variabilité des résultats particulièrement importante, ou d'autres problèmes non-identifiés qui entraînent une surestimation des concentrations en métaux dans les sédiments.

Pour les substances organiques, 17 laboratoires sur les 19 inscrits à l'essai ont réalisé des analyses, de HAP, phtalates et/ou anthraquinone. Les niveaux de concentrations étaient relativement faibles, comparés à ceux testés dans les comparaisons interlaboratoires français sur sédiment sec. On constate que :

- dans le cadre de l'essai « complet », la dispersion est comprise entre 18 et 98% pour les HAP, elle est de 51% pour anthraquinone et 101% pour le DEHP ;
- la dispersion engendrée par la préparation physique des sédiments ne semble pas être l'effet majoritaire expliquant la variabilité observée. En revanche, une dispersion importante liée à la répétabilité de préparation des laboratoires (préparation de 2 flacons identiques) a été mise en évidence. Elle peut être liée à la répétabilité de prélèvement de la prise d'essai dans le bocal (lorsque le laboratoire ne prépare pas l'intégralité du sédiment) ;
- la dispersion des résultats de mesure d'un composé organique dans un sédiment brut par différents laboratoires est principalement due à l'analyse (extraction + analyse instrumentale). Même en réduisant la contribution de cette étape au maximum, c'est-à-dire, dans cet essai, en faisant analyser par un laboratoire central toutes les préparations des laboratoires participants, la contribution de l'étape d'analyse reste prépondérante pour la plupart des composés organiques, en particulier pour les phtalates pour lesquels des contaminations lors des étapes d'analyse sont suspectées.

Pour conclure, avec les performances analytiques actuelles, l'ajout de l'étape de préparation par les laboratoires ne semble pas impacter significativement les résultats, pour les substances étudiées dans cet essai.

Cet essai permet de rappeler qu'il est recommandé de limiter au maximum l'utilisation de matériel en acier inoxydable tout au long du processus d'analyse d'échantillon (prélèvement, prétraitement et analyse) pour l'analyse des métaux. Cela permet d'éviter les contaminations, notamment pour les éléments Mo, Ni et Cr, et donc de garantir une meilleure fiabilité des résultats.

Les dispersions observées sur les substances organiques ne sont pas liées à des pertes ou à des contaminations pendant les étapes de préparation. Pour ces substances, notamment, l'assurance de la représentativité de la prise d'essai lors du sous-échantillonnage du sédiment dans le flacon réceptionné, permettrait de garantir la qualité des résultats, cette prise d'essai n'étant peut-être pas rigoureusement représentative de l'échantillon reçu.

Mots clés (thématique et géographique) :

Comparaison interlaboratoires, sédiment brut, métaux, composés organiques, HAP, phtalates

RESULTS OF AN INTERLABORATORY TRIAL ON RAW SEDIMENT: EFFECT OF PHYSICAL PREPARATION ON THE ANALYSIS OF METALS AND ORGANIC MICROPOLLUTANTS.

P. Moreau, L. Amalric, J.P. Ghestem, A. Yari, M. Coquery, A. Dabrin

ABSTRACTS

Interlaboratory trials for the physico-chemical characterization and analysis of solid matrix such as sediment are performed on samples that have been treated before sending. The treatment is realized by the organizer of the trials. The samples are dried, sieved, grinded to assure the homogeneity and stability of samples received by the participants. As a consequence, only steps related to analysis are evaluated in these interlaboratory trials. Because of the evolution of monitoring programs about sediment, the acquisition of data about the impact of the physical preparation steps appear important.

AQUAREF organized in 2018 an interlaboratory trial on untreated (moist) sediment. The analysed substances were metals and some organic substances under regulation. This trial was not aimed at delivering a z-score, but it was an exploratory trial to evaluate if the different preparation steps led to increase variability between the laboratories.

For this trial, one sample of raw sediment was sent to the 19 participants. 46 substances were studied: 22 metals (including mercury), 18 PAH, 4 phtalates, and anthraquinone.

This trial was designed of 2 sections:

- a trial named “complete” where each laboratory have realised the whole analytical protocol from physical preparation to analysis, with 2 analysis in each bottle received (2 per participant) to compare the results of participants for the targeted substances for the whole analytical protocol.
- a trial named “specific” where only one laboratory performed the analysis of all samples prepared by all the participants, with 2 measures for both samples of the participants to evaluate the effect of preparation of each laboratory.

This trial also permitted to evaluate contaminations that could occur during physical preparation for some substances such as phtalates.

For metals, 17 laboratory have participated. The coefficient of variation (CV) for the “complete” trial are from 6% to 18%, depending of the metals. High variabilities can be explained as follow:

- Some contaminations during physical preparation of the sediment for Ni, Mo and Cr, that could be due to the use of INOX equipment.
- Analytical difficulties for Ag, Sb, Se, Sn, U and Hg. It may be due to the small concentrations as regard to the LOQ which lead to high variability, or to other difficulties that are not identified and lead to an overestimation for some metals in the sample.

For organic substances, 17 laboratories have participated. The concentrations were low compared to those tested in the French interlaboratory trials on dry sediment. The following conclusions may be drawn:

- For the “complete” trial, the coefficient of variation is from 18% to 98% for PAH, 51% for anthraquinone and 101% for DEHP.
- Dispersion due to the physical preparation of the sediment does not seem to be the major contribution to the total dispersion. On the other hand, a high dispersion linked to the preparation of 2 samples by the same laboratory have been observed. It could be linked to the repetability of the sub-sampling operation when the laboratory does not prepare the totality of the sediment received.
- The dispersion due to analysis is very high (extraction and instrumental analysis) for organic substances. Even if diminishing the analytical dispersion to a minimum, i.e. performing all the analysis by only one laboratory, the contribution of analysis remains dominating for the majority of substances, and in particular for the phtalates where contaminations during analysis may occur.

To conclude, with the actual analytical performances, adding a physical preparation step to the interlaboratory trials does not seem to impact significantly the results.

This trial allows to remember that there is a recommendation to limit to a maximum the use of INOX equipment for metals analysis, all along the analytical protocol (sampling, treatment, analysis). This permit to avoid contaminations in particular for Mo, Ni and Cr and thus to guarantee a better reliability of results.

The dispersion observed for organic substances are not due to loss or contaminations during the preparation steps. On the other hand, some difficulties could be due to the representativeness of sub-sampling operation when the laboratory does not prepare the totality of the sediment of the bottle. Indeed the sub-sample taken could be not representative of the initial received sample.

Key words (thematic and geographical area) :

Interlaboratory trial, untreated (moist) sediment, metals, organic micropollutant, PAH, phtalates

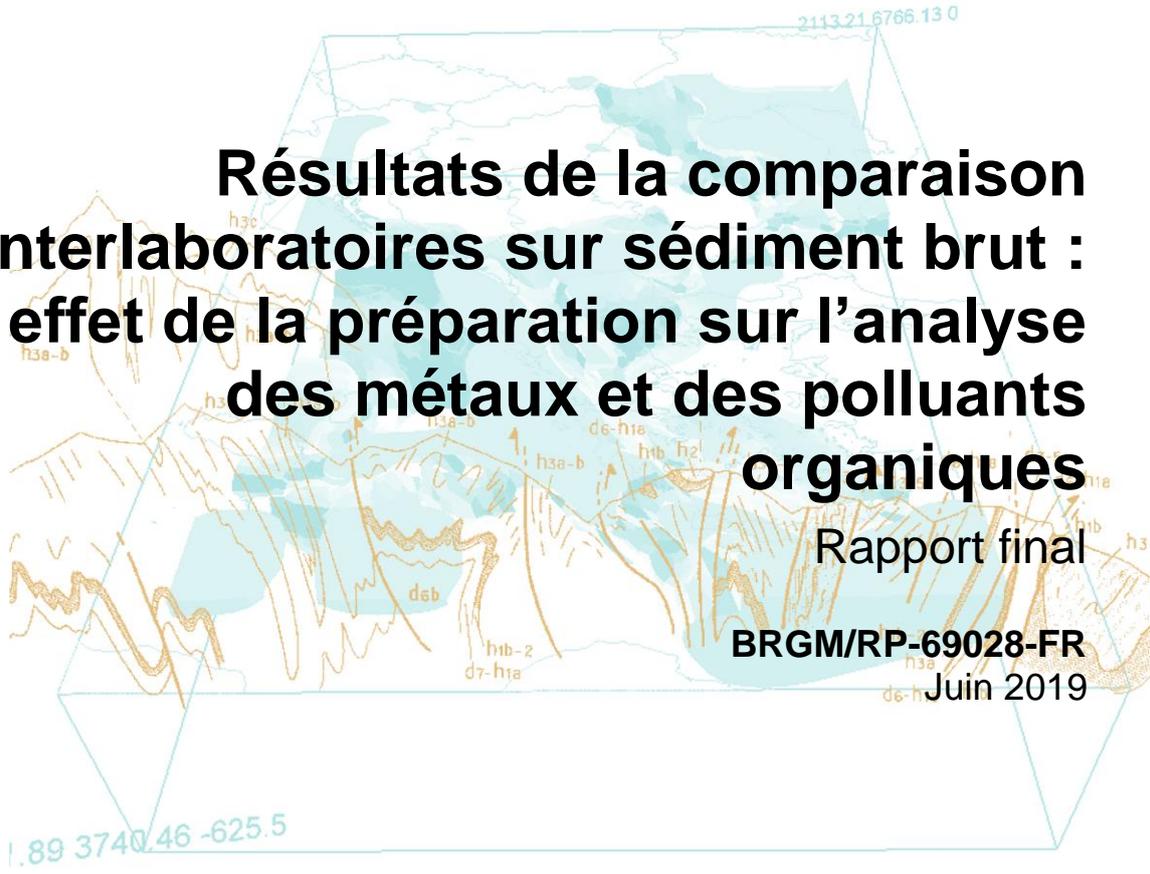


Résultats de la comparaison interlaboratoires sur sédiment brut : effet de la préparation sur l'analyse des métaux et des polluants organiques

Rapport final

BRGM/RP-69028-FR

Juin 2019



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Résultats de la comparaison interlaboratoires sur sédiment brut : effet de la préparation sur l'analyse des métaux et des polluants organiques

Rapport final

BRGM/RP-69028-FR

Juin 2019

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

P. Moreau, L. Amalric, J.P. Ghestem, A. Yari, M. Coquery, A. Dabrin

Vérificateur :

Nom : Bristeau Sébastien

Fonction : Ingénieur

Date : 03/10/2019

Original signé

Approbateur :

Nom : Amalric Laurence

Fonction : Responsable d'unité

Date : 03/10/2019

Original signé

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

Mots-clés : Comparaison interlaboratoires, sédiment brut, métaux, composés organiques, HAP, phtalates

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

Pauline. Moreau, Laurence. Amalric, Jean Philippe Ghestem, Anice Yari, Marina Coquery, Aymeric Dabrin (2019) – Résultats de la comparaison interlaboratoires sur sédiment brut : effet de la préparation sur l'analyse des métaux et des polluants organiques. Rapport final. BRGM/RP-69028-FR, rapport aquaref 2019, 130 p

© BRGM, 2011, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

Les comparaisons interlaboratoires pour la caractérisation physico-chimique et l'analyse des matrices solides, et notamment des sédiments, sont jusqu'à présent réalisées sur des échantillons prétraités au préalable par l'organisateur de l'essai. Cela signifie que les matériaux reçus par les laboratoires sont généralement séchés, tamisés et broyés pour disposer de matériaux homogènes et stables. En conséquence, seules les étapes relatives à l'analyse des échantillons par les laboratoires sont prises en compte. En raison des évolutions fortes des programmes de surveillance sur la matrice sédiment en termes de concentrations et de substances à rechercher, l'acquisition de nouvelles données concernant l'impact des étapes de préparation de la matrice sédiment semble nécessaire.

AQUAREF a donc organisé en 2018 une comparaison interlaboratoires (CIL) sur sédiment brut (i.e. humide, non prétraité, non stérilisé) pour les métaux et certains composés organiques réglementaires. Cette comparaison ne constitue pas un essai d'aptitude permettant l'attribution d'un z-score opposable au sens de l'accréditation, mais une étude exploratoire destinée à étudier si la prise en compte des étapes de préparation entraîne une variabilité supplémentaire sur les résultats par rapport à une comparaison interlaboratoires sur sédiment sec.

Pour cette comparaison, un échantillon de sédiment brut a été envoyé aux laboratoires. 46 substances ont été ciblées : 22 métaux (dont mercure), 18 HAP, 4 phtalates et l'antraquinone. 19 laboratoires ont participé, dont certains uniquement pour les métaux ou pour les organiques.

Chaque participant a reçu 2 bocaux de sédiment brut. Pour chaque bocal, 2 préparations physiques complètes indépendantes étaient à réaliser à partir de 2 aliquotes de l'échantillon brut. Sur chaque préparation, une partie a été analysée par le participant, et une partie a été renvoyée à AQUAREF pour une analyse par un laboratoire unique (laboratoire « central »).

Cette comparaison était composée de deux essais :

- un essai dit « complet » où chaque laboratoire a réalisé l'ensemble du protocole d'analyse, de la préparation du sédiment (séchage/broyage) jusqu'à l'analyse, avec la réalisation du protocole en double pour chacun des 2 flacons, afin de comparer les laboratoires entre eux pour l'analyse de composés métalliques et organiques, pour l'ensemble de la chaîne analytique (préparation incluse).
- un essai dit « spécifique », où un seul laboratoire (laboratoire central) a analysé les échantillons préparés par les laboratoires participants, avec une mesure en double pour chacun des 2 échantillons, afin d'appréhender l'effet de la préparation par chaque laboratoire.

Ce plan d'essai permet également d'évaluer les éventuelles contaminations lors de la préparation, pour l'analyse de phtalates notamment.

Pour les métaux, 17 laboratoires sur les 19 inscrits à l'essai ont rendu des résultats pour au moins un métal. Les coefficients de variation obtenus lors de l'essai « complet » vont de 6 à 80% en fonction des métaux. Les fortes variabilités obtenues peuvent en général s'expliquer par :

- des contaminations lors de la préparation du sédiment, pour Ni, Mo et Cr, qui peuvent être apportées par l'utilisation de matériel en acier inoxydable contenant ces métaux.
- des difficultés d'ordre analytique, notamment pour Ag, Sb, Se, Sn, U et dans une moindre mesure Hg. Il peut s'agir de concentrations faibles en regard des limites de quantification (LQ) des laboratoires, qui induisent une variabilité des résultats particulièrement

importante, ou d'autres problèmes non-identifiés qui entraînent une surestimation des concentrations en métaux dans les sédiments.

Pour les substances organiques, 17 laboratoires sur les 19 inscrits à l'essai ont réalisé des analyses, de HAP, phtalates et/ou anthraquinone. Les niveaux de concentrations étaient relativement faibles, comparés à ceux testés dans les comparaisons interlaboratoires français sur sédiment sec. On constate que :

- dans le cadre de l'essai « complet », la dispersion est comprise entre 18 et 98% pour les HAP, elle est de 51% pour anthraquinone et 101% pour le DEHP ;
- la dispersion engendrée par la préparation physique des sédiments ne semble pas être l'effet majoritaire expliquant la variabilité observée. En revanche, une dispersion importante liée à la répétabilité de préparation des laboratoires (préparation de 2 flacons identiques) a été mise en évidence. Elle peut être liée à la répétabilité de prélèvement de la prise d'essai dans le bocal (lorsque le laboratoire ne prépare pas l'intégralité du sédiment) ;
- la dispersion des résultats de mesure d'un composé organique dans un sédiment brut par différents laboratoires est principalement due à l'analyse (extraction + analyse instrumentale). Même en réduisant la contribution de cette étape au maximum, c'est-à-dire, dans cet essai, en faisant analyser par un laboratoire central toutes les préparations des laboratoires participants, la contribution de l'étape d'analyse reste prépondérante pour la plupart des composés organiques, en particulier pour les phtalates pour lesquels des contaminations lors des étapes d'analyse sont suspectées.

Pour conclure, avec les performances analytiques actuelles, l'ajout de l'étape de préparation par les laboratoires ne semble pas impacter significativement les résultats, pour les substances étudiées dans cet essai.

Cet essai permet de rappeler qu'il est recommandé de limiter au maximum l'utilisation de matériel en acier inoxydable tout au long du processus d'analyse d'échantillon (prélèvement, prétraitement et analyse) pour l'analyse des métaux. Cela permet d'éviter les contaminations, notamment pour les éléments Mo, Ni et Cr, et donc de garantir une meilleure fiabilité des résultats.

Les dispersions observées sur les substances organiques ne sont pas liées à des pertes ou à des contaminations pendant les étapes de préparation. Pour ces substances, notamment, l'assurance de la représentativité de la prise d'essai lors du sous-échantillonnage du sédiment dans le flacon réceptionné, permettrait de garantir la qualité des résultats, cette prise d'essai n'étant peut-être pas rigoureusement représentative de l'échantillon reçu.

Sommaire

1. Contexte et objectifs	21
2. Présentation de l'essai	23
2.1. CHOIX DU SEDIMENT ET DES SUBSTANCES.....	23
2.2. SOLLICITATION DES LABORATOIRES.....	25
2.3. PREPARATION DES ECHANTILLONS	25
2.4. FINALITE ET METHODOLOGIE DE L'ESSAI	26
2.5. PROTOCOLE POUR L'ETUDE D'HOMOGENEITE.....	27
2.6. PROTOCOLE POUR L'EXPLOITATION DES DONNEES	28
3. Résultats pour les métaux	33
3.1. RESULTATS DE L'ETUDE D'HOMOGENEITE.....	34
3.2. RESULTATS DES ESSAIS	34
3.3. CONCLUSION POUR LES METAUX.....	43
4. Résultats pour les substances organiques	45
4.1. INTRODUCTION.....	45
4.2. RESULTATS DE L'ETUDE D'HOMOGENEITE.....	46
4.3. RESULTATS DES ESSAIS	46
4.4. CONCLUSIONS POUR LES SUBSTANCES ORGANIQUES	58
5. Conclusion	59

Liste des annexes

Annexe 1 Résultats de l'analyse granulométrique du sédiment	63
Annexe 2 Formulaire participants : modalités de traitement des échantillons.....	67
Annexe 3 Consignes pour les laboratoires participants	71
Annexe 4 Planning pour la réalisation de l'essai	79
Annexe 5 Résultats de l'étude d'homogénéité pour les métaux, avec le nombre de laboratoires ayant rendu des résultats quantifiés par rapport au nombre de laboratoires ayant rendu des résultats	83
Annexe 6 Résultats métaux (graphiques).....	87
Annexe 7 Moyennes des laboratoires pour les métaux obtenues dans l'essai complet	101
Annexe 8 Résultats de l'étude d'homogénéité pour les substances organiques	105
Annexe 9 Résultats substances organiques (graphique)	109
Annexe 10 Moyennes des laboratoires pour les substances organiques obtenues dans l'essai complet	125

Liste des figures

Figure 1 : Synopsis de la réalisation de l'essai interlaboratoire sur sédiment brut, préparations des échantillons par les laboratoires, analyses par les laboratoires et par le laboratoire central, exemple du laboratoire D	27
Figure 2 : Exemple de représentation graphique des résultats obtenus dans le cadre de la comparaison interlaboratoires (essais « complet » et « spécifique ») (exemple du cadmium)	30
Figure 3 : Résultats de l'analyse du titane obtenus pour l'étude d'homogénéité (en gris), pour l'essai « complet » (en rouge) et pour l'essai « spécifique » (en bleu)	36
Figure 4 : Contribution de chaque effet à la variabilité globale pour les métaux dans l'essai « spécifique ». Les valeurs au-dessus de chaque histogramme correspondent aux CV _R (variabilité globale).....	38
Figure 5 : Résultats de l'analyse du baryum obtenus pour l'étude d'homogénéité (en gris), pour l'essai « complet » (en rouge) et pour l'essai « spécifique » (en bleu)	39
Figure 6 : Résultats de l'analyse du chrome obtenus pour l'étude d'homogénéité (en gris), pour l'essai « complet » (en rouge) et pour l'essai « spécifique » (en bleu)	40
Figure 7 : Résultats de l'analyse du nickel obtenus pour l'étude d'homogénéité (en gris), pour l'essai « complet » (en rouge) et pour l'essai « spécifique » (en bleu)	41
Figure 8 : Résultats de l'analyse du molybdène obtenus pour l'étude d'homogénéité (en gris), pour l'essai « complet » (en rouge) et pour l'essai « spécifique » (en bleu)	41
Figure 9 : Exemple de résultats pour l'étude d'homogénéité (benzo(a)pyrène), mettant en évidence une concentration plus faible pour une mesure (entourée en rouge)	46
Figure 10 : Résultats de l'analyse du benzo(a)pyrène obtenus pour l'homogénéité (en gris), pour l'essai « complet » (en rouge) et pour l'essai « spécifique » (en bleu).	49
Figure 11 : Contribution de chaque effet à la variabilité totale pour chaque substance organique de l'essai, dans le cadre de l'essai « spécifique ». Les valeurs au-dessus de chaque histogramme correspondent aux CV _R (variabilité globale). L'absence d'histogramme signifie que de nombreux résultats étaient inférieurs à la limite de quantification et qu'il n'a pas été possible de réaliser les calculs statistiques par ANOVA robuste.....	52
Figure 12 : Résultats de l'analyse de l'antraquinone obtenus pour l'homogénéité (en gris), pour l'essai « complet » (en rouge) et pour l'essai « spécifique » (en bleu).	54
Figure 13 : Résultats de l'analyse du DEHP obtenus pour l'homogénéité (en gris), pour l'essai « complet » (en rouge) et pour l'essai « spécifique » (en bleu). Pour cette substance, la moyenne de l'essai « complet » n'a pas été calculée du fait de la dispersion	56
Figure 14 : Résultats de l'analyse de l'argent obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu). Les LQ des laboratoires G et K (5 et 10 mg/kg MS respectivement) ont été retirées par souci d'échelle	89
Figure 15 : Résultats de l'analyse de l'aluminium obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).	89
Figure 16 : Résultats de l'analyse de l'arsenic obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).	90
Figure 17 : Résultats de l'analyse du baryum obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).	90
Figure 18 : Résultats de l'analyse du cadmium obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).	91
Figure 19 : Résultats de l'analyse du cobalt obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).....	91
Figure 20 : Résultats de l'analyse du chrome obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).	92
Figure 21 : Résultats de l'analyse du cuivre obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).....	92

Figure 22 : Résultats de l'analyse du fer obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).....	93
Figure 23 : Résultats de l'analyse du mercure obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).	93
Figure 24 : Résultats de l'analyse du lithium obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).	94
Figure 25 : Résultats de l'analyse du manganèse obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).	94
Figure 26 : Résultats de l'analyse du molybdène obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).	95
Figure 27 : Résultats de l'analyse du nickel obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).....	95
Figure 28 : Résultats de l'analyse du plomb obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).	96
Figure 29 : Résultats de l'analyse de l'antimoine obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).	96
Figure 30 : Résultats de l'analyse du sélénium obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).	97
Figure 31 : Résultats de l'analyse de l'étain obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).....	97
Figure 32 : Résultats de l'analyse du titane obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).....	98
Figure 33 : Résultats de l'analyse du thallium obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).	98
Figure 34 : Résultats de l'analyse du thallium obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu). Les résultats du laboratoire L (18 mg/kg MS en moyenne) ont été retirés par souci d'échelle.....	99
Figure 35 : Résultats de l'analyse de l'uranium obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).	99
Figure 36 : Résultats de l'analyse du vanadium obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).	100
Figure 37 : Résultats de l'analyse du zinc obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).....	100
Figure 38 : Résultats de l'analyse de l'acénaphthène obtenus lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu). Pour cette substance, il n'y a pas de résultats pour l'étude d'homogénéité (cf paragraphe 4.2), du fait que les concentrations sont trop faibles (<LQ des laboratoires et du laboratoire central).....	111
Figure 39 : Résultats de l'analyse de l'anthanthrène obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).....	112
Figure 40 : Résultats de l'analyse de l'antracène obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).....	112
Figure 41 : Résultats de l'analyse du benzo(a)anthracène obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).....	113
Figure 42 : Résultats de l'analyse du benzo(a)pyrène obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).....	113
Figure 43 : Résultats de l'analyse du benzo(b)fluoranthène obtenus pour l'homogénéité (en gris) lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).....	114
Figure 44 : Résultats de l'analyse du benzo(g,h,i)pérylène obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).....	114
Figure 45 : Résultats de l'analyse du benzo(k)fluoranthène obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).....	115

Figure 46 : Résultats de l'analyse du chrysène obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).	115
Figure 47 : Résultats de l'analyse du dibenzo(a,h)anthracène obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).	116
Figure 48 : Résultats de l'analyse du fluoranthène obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu). Note : pour cette substance, les résultats du labo S dans l'essai « standard », sont donnés dans un encart en haut à droite du graphe, pour des raison d'échelles.	116
Figure 49 : Résultats de l'analyse du fluorène obtenus lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu). Pour cette substance, il n'y a pas de résultats pour l'étude d'homogénéité (cf paragraphe 4.1), du fait que les concentrations sont trop faibles (<LQ des laboratoires et du laboratoire central).....	117
Figure 50 : Résultats de l'analyse de l'indéno(1,2,3,c,d)pyrène obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).	117
Figure 51 : Zoom de la Figure 50.....	118
Figure 52 : Résultats de l'analyse du méthyl-2-fluoranthène obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).....	118
Figure 53 : Résultats de l'analyse du méthyl-2-naphtalène obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).....	119
Figure 54 : Résultats de l'analyse du naphtalène obtenus lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu). Pour cette substance, il n'y a pas de résultats pour l'étude d'homogénéité (cf paragraphe 4.1), du fait que les concentrations sont trop faibles (<LQ des laboratoires et du laboratoire central).....	119
Figure 55 : Résultats de l'analyse du phénanthrène obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).....	120
Figure 56 : Zoom de la Figure 55.....	120
Figure 57 : Résultats de l'analyse du pyrène obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).	121
Figure 58 : Zoom de la Figure 57.....	121
Figure 59 : Résultats de l'analyse de l'antraquinone obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).....	122
Figure 60 : Résultats de l'analyse du DEHP obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).	122
Figure 61 : Résultats de l'analyse du DiBP obtenus lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu). Pour cette substance, il n'y a pas de résultats pour l'étude d'homogénéité (cf paragraphe 4.1), du fait que les concentrations sont trop faibles (<LQ des laboratoires et du laboratoire central).....	123

Liste des tableaux

Tableau 1 : Liste des substances retenues pour l'essai d'inter-comparaison sur sédiment brut, code SANDRE et famille chimique.....	24
Tableau 2 : Résultats des analyses granulométriques et physico-chimiques du sédiment (n=1).....	26
Tableau 3 : Limites de quantification pratiquées par le laboratoire central pour les métaux analysés lors de la comparaison interlaboratoires	33
Tableau 4 : Exploitation des résultats métaux de l'essai « complet » par application de l'algorithme A. Les CV des essais SETOC, lorsque disponibles, sont donnés à titre indicatif.	35
Tableau 5 : Exploitation des résultats de l'essai « spécifique » par ANOVA robuste.....	37
Tableau 6 : Substances organiques de la comparaison interlaboratoires, codes SANDRE, et limite de quantification du laboratoire central ; les substances marquées * font partie de l'avis agrément [1].....	45
Tableau 7 : Résultats de l'essai « complet » pour les substances organiques – Classement par CV _R décroissant (de cet essai) – « NC » : non calculable (car la plupart des résultats sont <LQ ou 1 seul laboratoire dans le cas de anthanthrène) - les substances marquées * font partie de l'avis agrément [1].	48
Tableau 8 : Résultats de l'essai « spécifique » pour les substances organiques – Classement par CV _R décroissant	51
Tableau 9 : Résultats de l'essai « complet » pour DEP en µg/kg MS – en gris, résultat <LQ	57
Tableau 10 : Résultats de l'essai « complet » pour DBP en µg/kg MS – en gris, résultat <LQ	57
Tableau 11 : Moyennes des laboratoires pour les métaux (essai complet)	103
Tableau 12 : Moyennes des laboratoires pour chaque substance organique (essai complet)	127

Liste des abréviations

HAP : hydrocarbure aromatique polycyclique

ASE : extraction par solvant accélérée

HPLC : chromatographie liquide haute performance

GC-MS/MS : chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse en tandem

SPE : extraction sur phase solide

1. Contexte et objectifs

Les comparaisons interlaboratoires pour la caractérisation et l'analyse physico-chimique des matrices solides, et notamment des sédiments, sont jusqu'à présent réalisés sur des échantillons prétraités au préalable par l'organisateur de l'essai. Ainsi, les matériaux reçus par les laboratoires sont généralement séchés, tamisés et broyés pour disposer de matériaux homogènes et stables. En conséquence, seules les étapes relatives à l'analyse des échantillons par les laboratoires sont prises en compte : selon les composés et les méthodes, il s'agit des étapes d'extraction ou de minéralisation du sédiment, de purification et éventuellement de concentration de l'extrait et quantification des composés. L'étape de préparation des sédiments, en particulier le séchage et le broyage des échantillons qui précèdent les étapes d'analyse ne sont pas pris en compte lors des essais d'aptitudes nationaux (AGLAE ou BIPEA). Actuellement au niveau international, l'organisateur d'essais d'aptitude QUASIMEME¹ fournit des échantillons de sédiments secs, justifiant cela par des études menées par le passé qui n'ont pas montré de différences significatives entre les résultats obtenus sur des échantillons de sédiments humides stérilisés et sur des échantillons de sédiments secs. Etant donné que les échantillons de sédiment secs sont moins coûteux à produire que des sédiments humides, QUASIMEME travaille désormais uniquement avec sédiment secs.

Malgré ces quelques études, ce type de comparaison sur sédiment brut est très rare. Compte tenu des évolutions fortes des programmes de surveillance sur la matrice sédiment en termes de niveaux de concentration et de substances à rechercher, l'acquisition de nouvelles données concernant l'impact des étapes de préparation de la matrice sédiment semble nécessaire. A titre d'information, une première comparaison interlaboratoires sur échantillon brut a été organisée au niveau national par AGLAE sur la matrice sol sur les paramètres COT, matière sèche, et 11 métaux (Al, As, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn), au même moment que la comparaison SQUAREF décrite dans ce rapport.

AQUAREF a donc organisé en 2018 une comparaison interlaboratoires (CIL) sur sédiment brut (i.e. humide, non prétraité, non stérilisé). Cette comparaison n'est pas un essai d'aptitude permettant l'attribution d'un z-score opposable au sens de l'accréditation, mais un essai exploratoire destiné à étudier si la prise en compte des étapes de préparation entraîne une variabilité supplémentaire sur les résultats par rapport à un essai interlaboratoires sur sédiment sec. Ce rapport décrit l'essai réalisé sur sédiment brut et les résultats obtenus.

Une étude de faisabilité pour cet essai a été réalisée en 2017 avec le même sédiment [1]. Elle a permis de définir le sédiment pour l'essai, les substances à analyser, le mode de préparation du sédiment brut garantissant un lot de flacons homogènes et les modalités de l'essai permettant d'identifier la variabilité attribuable à l'étape de préparation des échantillons par les participants.

¹ <http://www.quasimeme.org/>

2. Présentation de l'essai

2.1. CHOIX DU SEDIMENT ET DES SUBSTANCES

Le sédiment retenu pour cet essai est un sédiment d'eau douce, provenant d'un bras mort de l'Azergues situé sur la commune de Chazay-d'Azergues (Rhône).

La liste des substances à rechercher doit correspondre aux exigences réglementaires [2] mais elle est fonction également des composés présents dans le sédiment car il n'a pas été jugé pertinent de doper le sédiment, afin de travailler avec un échantillon naturel non modifié. Le Tableau 1 récapitule les substances, les codes SANDRE et les familles chimiques des substances qui ont été quantifiées dans le sédiment, et retenues pour l'essai ; il s'agit de métaux, de HAP, de phtalates et de l'antraquinone.

Le sédiment a été prélevé par Irstea le 4 avril 2018 dans le bras mort de l'Azergues, en même temps que 5 L d'eau du site. Il a été tamisé sur site (< 2 mm) dans 5 bidons blancs en plastique de contenance 10 L (de type Curtec avec couvercle rouge) et envoyé immédiatement au BRGM pour la mise en flacon. Cela correspond au total à environ 50 kg de sédiment brut. Dans l'attente de la mise en flacon, les bidons ont été stockés à $5\pm 3^{\circ}\text{C}$.

CODE SANDRE	NOM SANDRE	famille chimique	Substance présente dans l'avis agrément [1] ?
1387	Mercure	Mercure	oui
1361	Uranium	Métaux	oui
1364	Lithium	Métaux	oui
1368	Argent	Métaux	oui
1369	Arsenic	Métaux	oui
1370	Aluminium	Métaux	oui
1373	Titane	Métaux	oui
1376	Antimoine	Métaux	oui
1379	Cobalt	Métaux	oui
1380	Etain	Métaux	oui
1382	Plomb	Métaux	oui
1383	Zinc	Métaux	oui
1384	Vanadium	Métaux	oui
1385	Sélénium	Métaux	oui
1386	Nickel	Métaux	oui
1388	Cadmium	Métaux	oui
1389	Chrome	Métaux	oui
1392	Cuivre	Métaux	oui
1393	Fer	Métaux	oui
1394	Manganèse	Métaux	oui
1395	Molybdène	Métaux	oui
1396	Baryum	Métaux	oui
1082	benzo(a) anthracène	HAP	non
1115	Benzo(a)pyrène	HAP	non
1116	Benzo(b)fluoranthène	HAP	non
1117	Benzo(k)fluoranthène	HAP	non
1118	Benzo(ghi)pérylène	HAP	non
1191	fluoranthène	HAP	non
1204	Indéno(1,2,3-cd)pyrène	HAP	non
1453	Acénaphène	HAP	oui
1458	Anthracène	HAP	non
1476	chrysène	HAP	non
1517	Naphtalène	HAP	non
1524	Phénanthrène	HAP	oui
1537	Pyrène	HAP	non
1618	Méthyl-2-Naphtalène	HAP	oui
1619	Méthyl-2 fluoranthène	HAP	non
1621	Dibenzo(ah)anthracène	HAP	non
1623	Fluorène	HAP	non
7102	Anthanthrene	HAP	oui
2013	Anthraquinone	anilines et dérivés	oui
1462	n-Butyl Phtalate	phtalates	oui
1527	diéthylphtalate	Phtalates	non
5325	Diisobutyl phtalate	phtalates	oui
6616	DEHP	Phtalates	non

Tableau 1 : Liste des substances retenues pour la comparaison interlaboratoires sur sédiment brut, code SANDRE et famille chimique

2.2. SOLLICITATION DES LABORATOIRES

Dans un essai interlaboratoires, la participation du plus grand nombre possible de laboratoires permet d'augmenter la représentativité de l'essai. En effet, les tests statistiques sont d'autant plus puissants que la population est importante. La sollicitation des laboratoires s'est faite par annonce sur la page d'accueil du site aquaref.fr. et par un mail à chaque laboratoire inscrit sur la liste de diffusion AQUAREF de mars 2018. Dix-neuf laboratoires nationaux ont répondu et participé.

2.3. PREPARATION DES ECHANTILLONS

La mise en bocaux a été réalisée le 9 avril 2018. Les flacons utilisés pour la répartition du sédiment sont des bocaux ménagers en verre de 500 mL type « le Parfait » avec joint orange. Il a été convenu de conserver ce joint orange pour assurer une parfaite étanchéité du bocal. Etant donné que le contact entre l'échantillon et le joint est limité (faible surface de contact, durée courte et peu de secousses), le risque de contamination (pour les phtalates essentiellement) via le joint est faible. Ces bocaux avaient été utilisés lors de l'étude de faisabilité réalisée en 2017 [1].

Avant emploi, les bocaux et joints ont été nettoyés avec le protocole suivant, tiré du guide AQUAREF [3]:

- Bocaux verre : eau chaude (3 rinçages) / acide acétique (frotter avec une éponge) / eau chaude (frotter) / eau milli-Q (1 rinçage) / séchage à l'air
- Joints: eau chaude / acide acétique diluée / eau chaude (frotter) / eau (1 rinçage) / séchage à l'air

Il a été délibérément choisi de ne pas utiliser de détergent ni de solvant pour ces nettoyages pour éviter une contamination en micropolluants organiques notamment.

Plusieurs méthodes ont été envisagées pour l'homogénéisation et la répartition du sédiment brut (humide) dans les bocaux. Ce point a été étudié lors de l'étude de faisabilité réalisée en 2017 avec le même sédiment au cours de laquelle une étude d'homogénéité portant sur les métaux et phtalates avait été réalisée. Pour l'essai décrit dans ce rapport, une étude d'homogénéité a également été réalisée pour toutes les substances ciblées (cf § 2.5). Pour la répartition dans les bocaux, la principale difficulté vient de la viscosité de la matrice, intermédiaire entre une eau et un solide : le sédiment n'est pas suffisamment liquide pour être réparti avec les systèmes utilisés pour les eaux, et il n'est pas assez « solide » pour être réparti par quartage comme un sol sec. La méthode retenue consiste à homogénéiser le contenu des 5 bidons, à savoir le sédiment décanté et l'eau surnageant, dans une cuve en inox de 80 L, par agitation mécanique au moyen d'une hélice. Pour la répartition en bocal, un répartiteur à pulpe à 12 voies, alimenté par une pompe péristaltique, a été utilisé. Le tuyau utilisé (PVC) était neuf et a été soigneusement rincé 3 fois à l'eau avant utilisation, puis avec la première quantité du sédiment ayant circulé dans le tuyau, qui a été éliminée

Au total, 60 bocaux ont été remplis par série de 12. Ils ont été pesés immédiatement après remplissage. La masse de sédiment introduite dans chaque bocal a été contrôlée ; chaque bocal contient en moyenne 510 ± 28 g poids humide (soit 5 % de variation). Ils ont été envoyés le lendemain aux laboratoires.

Une fois préparé et mis en bocaux, une étude d'homogénéité a été réalisée pour chaque substance de l'étude (cf 2.5) et un bocal a été utilisé pour réaliser la caractérisation physico chimique du sédiment au BRGM :

- Une analyse granulométrique par tamisage (séparation en voie humide à 63 µm) suivant la norme NF EN ISO 17892-4 [4] ;
- Une analyse microgranulométrique entre 63 et 0,5 µm sur appareil SEDIGRAPH 5100 (sédimentation avec rayons X) ;
- Une détermination de la teneur en eau (perte de masse à 105°C) selon NF ISO 11465 [5];
- Une analyse de COT (carbone organique total) selon NF ISO 10694 [6].

Les résultats sont présentés dans le Tableau 2. Les résultats complets de la granulométrie sont présentés dans l'annexe 1.

	Intervalle granulométrique	% dans l'intervalle
	Granulométrie	> 2 mm
de 63 µm à 2 mm		36,8
de 10 à 63 µm		22,8
de 0,5 à 10 µm		17,3
< 0,5 µm		23,2
Physico chimie		Teneur en eau
	COT	4,6%

Tableau 2 : Résultats des analyses granulométriques et physico-chimiques du sédiment (n=1)

2.4. FINALITE ET METHODOLOGIE DE L'ESSAI

Pour étudier la variabilité relevant de la préparation physique du sédiment, l'essai a été conçu avec la contribution d'un laboratoire dit « laboratoire central ² » qui a réalisé des analyses à partir des sédiments préparés par les laboratoires participants. Ainsi, les laboratoires ont dû préparer les sédiments en double afin d'une part, de réaliser leur propre analyse et d'autre part, de les faire analyser par le laboratoire central. La Figure 1 présente ce synopsis.

Chaque participant a reçu 2 bocaux de sédiment brut (D1 et D2 en Figure 1). Pour chaque bocal, 2 préparations physiques complètes indépendantes étaient à réaliser : pour chaque bocal, le participant a prélevé 2 aliquotes de l'échantillon brut qui ont ensuite été chacune soumise au protocole de préparation physique. Sur chaque préparation, une partie a été analysée par le participant, et une partie a été renvoyée à AQUAREF, dans un flacon fourni, pour une analyse par le laboratoire central. On dispose donc de 2 plans d'essais distincts qui prennent en compte la phase de préparation :

² Il s'agit d'Irstea pour les analyses des métaux et d'un laboratoire extérieur à AQUAREF pour les analyses des paramètres organiques

- Une comparaison interlaboratoires dite « essai complet » où chaque laboratoire participant a réalisé l'ensemble du protocole en double, depuis la préparation du sédiment jusqu'à l'analyse, permettant de comparer les résultats des laboratoires intégrant l'ensemble de la chaîne analytique (préparation incluse) ;
- un essai dit « spécifique », où un seul laboratoire (laboratoire « central ») a analysé les échantillons préparés par les laboratoires participants, avec une mesure en double dans chacun des 2 flacons envoyés par les laboratoires. Le laboratoire central a analysé les préparations envoyées par les laboratoires dans un ordre aléatoire. Dans cet essai, la dispersion liée à l'analyse est minimisée du fait qu'un seul laboratoire réalise toutes les analyses dans des conditions de répétabilité. Cela permet d'évaluer uniquement l'effet de la préparation grâce à l'analyse par un laboratoire unique des échantillons préparés par les laboratoires.

De plus, ce plan d'essai permet pour les substances peu ou pas présentes dans l'échantillon d'évaluer les éventuelles contaminations lors de la préparation.

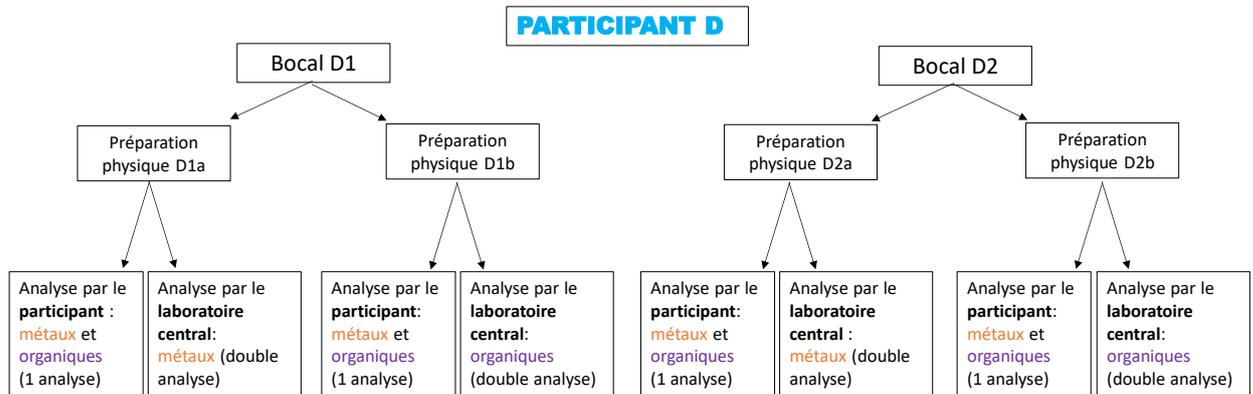


Figure 1 : Synopsis de la réalisation de l'essai interlaboratoire sur sédiment brut, préparations des échantillons par les laboratoires participants, analyses par les laboratoires participants et par le laboratoire central, exemple du laboratoire D

Chaque participant a donc transmis 4 résultats d'analyses (notés D1a, D1b, D2a et D2b dans l'exemple de la Figure 1) dans le formulaire de résultats, et a renvoyé 4 flacons (également notés D1a, D1b, D2a et D2b). Dans le formulaire de résultats, il était demandé aux participants de renseigner les modalités de traitement des échantillons (onglet spécifique « méthode »). Ce formulaire est reproduit en annexe 2. Quatre laboratoires n'ont pas répondu à ce questionnaire sur les 19 participants. Les informations issues de ce questionnaire ont été utilisées au cas par cas lorsque des « anomalies » ont été suspectées (par exemple : résultat extrême ou aberrant par rapport aux autres participants).

Les consignes ont été envoyées aux laboratoires participants le 6 avril 2018. Elles sont reproduites en annexe 3. Un planning de cet essai est également donné en annexe 4.

2.5. PROTOCOLE POUR L'ETUDE D'HOMOGENEITE

Conformément aux dispositions mentionnées dans l'annexe B de la norme NF ISO 13528 [7], 10 bocaux ont été pris au hasard et 2 analyses par bocal ont été réalisées, pour chaque substance citée dans le Tableau 1. Pour chaque bocal, le protocole suivant a été mis en œuvre par Irstea pour la préparation physique du sédiment avant analyse :

- Homogénéisation manuelle
- Séparation du contenu du bocal en 2
- Séchage par lyophilisation pendant une semaine puis broyage de chaque sous-échantillon
- Préparation d'une aliquote (environ 40 g) pour minéralisation et analyse des métaux par le laboratoire central (Irstea)
- Préparation d'une aliquote (environ 40 g) pour extraction et analyse des composés organiques par le laboratoire central (laboratoire extérieur à AQUAREF)
- Préparation de 2 blancs à partir de sable d'Ottawa transmis au laboratoire central en charge des analyses des composés organiques en raison des risques de contamination plus élevés notamment par les phtalates. Il n'y a pas eu de blanc de sable d'Ottawa pour les métaux.

Les laboratoires centraux ont réalisé les analyses de ces échantillons en une seule série analytique.

Pour contrôler l'homogénéité selon la norme NF ISO 13528, l'écart type inter-échantillon (s_s) est calculé et comparé à l'écart type obtenu lors de l'essai (σ). Le critère d'homogénéité, tel que défini dans la norme NF ISO 13528, est respecté si $s_s < 0,3 \sigma$.

2.6. PROTOCOLE POUR L'EXPLOITATION DES DONNEES

Les résultats sont présentés dans les chapitres 3 et 4 respectivement pour les métaux et pour les composés organiques. Comme cela a été mentionné en introduction, cet essai n'est pas un essai d'aptitude, et il n'a pas été calculé de z-score. Néanmoins, pour chaque substance, dans le cas de l'essai complet, la moyenne et l'écart type robustes de l'essai sont fournis ainsi que les moyennes des laboratoires (en annexes 7 et 10 respectivement pour les métaux et les substances organiques). Toutes les moyennes et tous les écart-type fournis dans ce rapport sont des moyennes et écarts-type robustes.

2.6.1. Essai « complet »

Les laboratoires participants ont analysé les échantillons qu'ils ont préparés. L'exploitation des résultats fournis par les laboratoires participants ont été exploités à l'aide des traitements statistiques suivants :

- Calcul de la moyenne robuste (x^*) et de l'écart type de l'essai (σ) avec l'algorithme A de la norme NF ISO 13528 ainsi que le coefficient de dispersion $CV_R = 100 \times \frac{\sigma}{x^*}$. Par la pondération des valeurs extrêmes, cette approche robuste évite leur élimination tout en limitant leur influence sur le calcul des estimateurs.
- Vérification du critère d'homogénéité (cf. 2.5)
- Recherches de valeurs aberrantes par application des tests de Cochran (identification de variabilités extrêmes par rapport au reste du jeu de données) et Grubbs (identification de moyennes extrêmes par rapport au reste du jeu de données) mais aucune exclusion des données du fait du nombre relativement faible de participants pour certaines substances.
- Comparaison des dispersions avec celles obtenues lors d'essais interlaboratoires européens SETOC sur sédiment sec, dont certaines données sont accessibles sur

le site³. Ces essais permettent d'avoir une estimation de la dispersion à des niveaux de concentration proches de ceux de cet essai. Les résultats des essais interlaboratoires nationaux AGLAE et BIPEA n'ont pas pu être utilisés car ils sont généralement menés à des concentrations plus importantes.

La comparaison qualitative des CV_R obtenus permet d'estimer l'éventuelle dispersion supplémentaire apportée par la préparation physique des échantillons. En effet, les CV_R obtenus dans cet essai prennent en compte l'ensemble de la chaîne d'analyse : séchage, broyage, extraction/minéralisation, analyse. Alors que dans le cas des essais SETOC, ils ne comprennent que les effets « extraction » et « analyse ». Pour cette comparaison, les CV_R moyens obtenus dans les essais SETOC ont été calculés à partir de 4 à 13 rapports (selon les substances). Ce raisonnement comporte un léger biais du fait que les populations ne sont pas les mêmes entre cet essai et les essais SETOC et que les calculs statistiques ne sont pas basés sur le même référentiel, puisque les essais SETOC sont basés sur l'approximation de la distribution normale (NDA). En comparant les CV_R , on fait l'hypothèse que les pratiques et capacités des laboratoires sont proches entre cet essai et les essais SETOC. Pour réaliser la comparaison entre les CV_R de cet essai et les CV SETOC, le rapport $\frac{CV_R}{CV(SETOC)}$ a été comparé à une valeur indicative de 1,5.

2.6.2. Essai « spécifique »

Les laboratoires participants ont envoyé une partie des échantillons qu'ils ont préparés au laboratoire central qui a analysé en double tous les échantillons reçus. L'exploitation a été réalisée en utilisant l'ANOVA robuste [8-11], mise en œuvre dans une feuille de calcul disponible sur internet⁴. L'ANOVA robuste permet de calculer une dispersion globale (CV'_R), et de calculer les dispersions liées aux effets suivants :

- « Analytique » : répétabilité analytique du laboratoire central
- « Intra-laboratoire » : cette contribution contient plusieurs effets :
 - prélèvement de la prise d'essai dans les flacons
 - répétabilité de préparation par un même laboratoire
 - hétérogénéité de l'échantillon
- « Interlaboratoires » : part du CV'_R liée aux différences de pratiques de préparation entre les laboratoires.

2.6.3. Représentations graphiques des données

Les résultats de l'étude d'homogénéité et des essais « complet » et « spécifique » sont présentés, pour chaque paramètre, sur un même graphique pour faciliter une lecture et une exploitation aussi complètes que possible. La Figure 2 donne un exemple de graphique ainsi établi. Des explications détaillées quant à la lecture de ces graphiques sont données ci-après.

³ – <http://www.wepal.nl/website/products/SEToc.htm>

⁴ <http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/Analytical/AMC/Software/RANOVA2.asp>

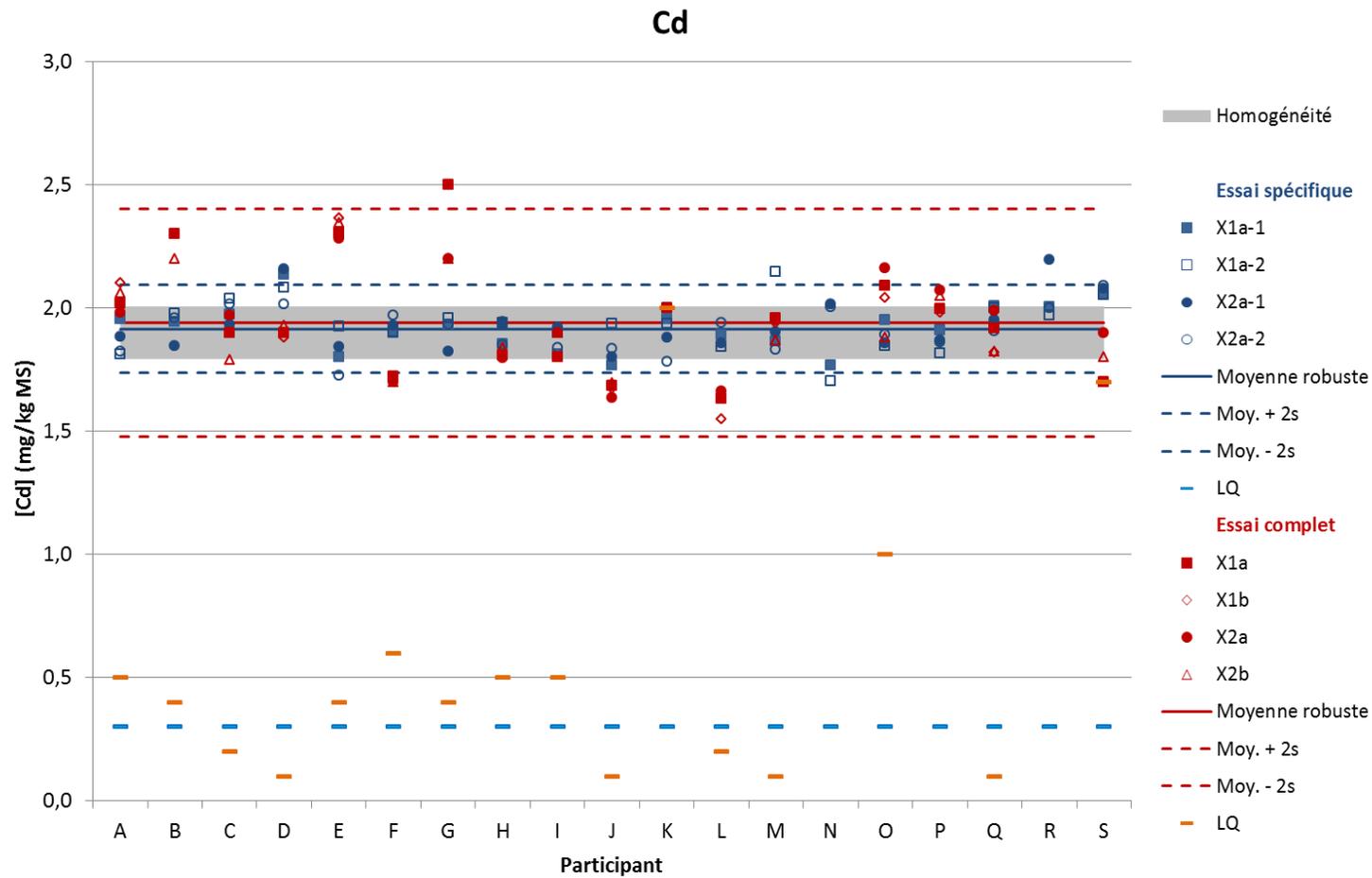


Figure 2 : Exemple de représentation graphique des résultats obtenus dans le cadre de la comparaison interlaboratoires (essais « complet » et « spécifique ») (exemple du cadmium)

A chaque catégorie de résultats (étude d'homogénéité, essai « complet » et essai « spécifique »), une couleur différente est associée :

- Les résultats de l'étude d'homogénéité sont représentés sous la forme d'une bande grise. Cette bande est centrée sur la moyenne obtenue par le laboratoire central lors de l'étude d'homogénéité, qui a préparé et analysé 10 flacons. Les bornes supérieure et inférieure de cette bande sont calculées respectivement en ajoutant ou en soustrayant à cette moyenne 2 fois l'écart-type des résultats de cette étude. Cette bande grise donne une estimation de la dispersion minimale à laquelle on pourrait s'attendre.
- Les résultats des essais « complet » et « spécifique » sont respectivement représentés en rouge et en bleu.
 - Les résultats obtenus sur les échantillons préparés par les laboratoires sont représentés avec des marqueurs en forme de carré, de losange, de rond ou de triangle, respectivement pour les préparations X1a, X1b, X2a et X2b (X = lettre du laboratoire). L'absence de marqueur de résultat et de LQ indique que le laboratoire n'a pas recherché le contaminant. L'absence de marqueur de résultat et la présence d'un marqueur de LQ indiquent que le laboratoire a recherché le contaminant mais qu'il ne l'a pas quantifié.
 - Les traits pleins en bleu et en rouge représentent respectivement la moyenne obtenue par le laboratoire central et la moyenne robuste des résultats obtenus par l'ensemble des laboratoires lors de l'essai « complet ».
 - Les traits en pointillés bleus et rouges définissent des intervalles centrés sur la moyenne décrite au point précédent. Les bornes supérieures et inférieures de ces intervalles sont calculées respectivement en ajoutant ou en soustrayant à cette moyenne 2 fois l'écart-type obtenu par le laboratoire central (pointillés bleus, écart-type calculé par RANOVA) ou lors de l'essai « complet » (pointillés rouges, écart-type calculé selon l'algorithme A). Lorsqu'une borne « moyenne – 2 x écart-type » est négative, elle n'est pas reportée sur le graphique.
 - Les traits en bleu clair et en orange représentent respectivement la LQ du laboratoire central et les LQ des différents laboratoires.

En cohérence avec ce choix de couleur, dans la suite de ce rapport, les en-têtes des colonnes des tableaux présentant des résultats seront représentés en gris, rouge ou bleu selon que les informations de ces colonnes concernent les résultats de l'étude d'homogénéité, des essais « complet » ou « spécifique », respectivement.

3. Résultats pour les métaux

Les métaux analysés dans le cadre de cette comparaison interlaboratoires, ainsi que la LQ du laboratoire central, sont listés dans le Tableau 3. Ces métaux font partie des métaux cités dans l'arrêté de surveillance des eaux de surface du 7 août 2015, à l'exception du béryllium, qui n'a pas été retenu dans le cadre de cet essai car non analysé par le laboratoire central. Ces métaux sont également repris dans l'avis d'agrément des laboratoires du 14 avril 2018 [2].

Métal	Code SANDRE	LQ Laboratoire central (mg/kg MS)
Ag	1368	0,15
Al	1370	1400
As	1369	0,15
Ba	1396	3,0
Cd	1388	0,30
Co	1379	0,15
Cr	1389	0,70
Cu	1392	3,0
Fe	1393	1400
Hg	1387	0,010
Li	1364	1,5
Mn	1394	0,70
Mo	1395	0,30
Ni	1386	0,15
Pb	1382	0,30
Sb	1376	1,5
Se	1385	0,60
Sn	1380	3,0
Ti	1373	6,0
Tl	2555	0,15
U	1361	0,70
V	1384	15
Zn	1383	3,0

Tableau 3 : Limites de quantification pratiquées par le laboratoire central pour les métaux analysés lors de la comparaison interlaboratoires

L'ensemble des laboratoires ayant répondu au questionnaire sur les pratiques de prétraitement et d'analyse (15 laboratoires sur les 18 ayant analysé au moins un métal) ont indiqué procéder à une analyse des métaux après une minéralisation des échantillons à l'eau régale, selon

différentes références normatives (NF EN 13346 [12] pour 8 laboratoires ; NF ISO 11466 [13] pour 4 laboratoires ; NF EN ISO 15587-1 [14] pour 2 laboratoires et NF EN 13650 [15] pour 1 laboratoire). Pour l'ensemble des métaux sauf le mercure, le laboratoire central a effectué une minéralisation à l'eau régale selon les normes NF EN 13346 [8] avant analyse par ICP-OES selon la norme NF EN ISO 11885 [16] ou ICP-MS selon les normes NF EN ISO 17294-1 [17] et NF EN ISO 17294-2 [18]. L'analyse du mercure a quant à elle été effectuée par absorption atomique selon la méthode EPA 7473. Ces pratiques sont conformes aux exigences de l'avis d'agrément des laboratoires [2].

Le nombre de laboratoires ayant recherché les métaux dans les sédiments varie entre 9 et 17 en fonction des métaux. Parmi les 19 laboratoires, un laboratoire (N) n'a analysé aucun métal, et un autre (R) n'a recherché que le mercure.

Dans la suite de cette section, les résultats de l'étude d'homogénéité - issus de l'exploitation selon les indications de la norme NF ISO 13528 - sont présentés. Le cas de trois métaux (chrome, nickel et molybdène) pour lesquels une contamination de l'échantillon lors de la préparation est fortement suspectée, est ensuite détaillé. Enfin, les résultats issus de l'ensemble des données obtenues sur les métaux sont discutés.

3.1. RESULTATS DE L'ETUDE D'HOMOGENEITE

Les modalités de vérification de l'homogénéité du lot d'échantillons de sédiment brut fournis aux laboratoires sont décrites dans la section 2.5. Les résultats obtenus lors de l'étude d'homogénéité sont détaillés en annexe 5. Pour chaque métal, l'écart-type d'homogénéité (noté S_s selon la norme NF ISO 13528) est comparé à l'écart-type de l'essai « complet » (σ , calculé en appliquant l'algorithme A de la norme NF ISO 13528).

De manière générale, les écart-types d'homogénéité (S_s) sont très faibles. Pour tous les métaux sauf Ag, Mo et Ni, l'écart-type d'homogénéité calculé selon les indications de la norme NF ISO 13528 est égal à 0. Pour Ag, Mo et Ni, les écarts-types d'homogénéité sont non-nuls mais le critère d'homogénéité est respecté.

Les échantillons de sédiment brut fournis aux laboratoires dans le cadre de la comparaison interlaboratoires pour les métaux peuvent donc être considérés comme homogènes vis-à-vis des concentrations en métaux.

3.2. RESULTATS DES ESSAIS

Les graphiques détaillant les résultats obtenus lors des essais « complet » et « spécifique » pour l'ensemble des métaux analysés sont donnés en annexe 6. Le Tableau 12 (Annexe 7) présente également les moyennes obtenues par chaque participant pour chaque métal étudié dans le cadre de l'essai « complet ».

3.2.1. Résultats pour l'ensemble des métaux

Le Tableau 4 présente les CV_R , classés par ordre croissant, calculés à partir d'estimateurs (moyenne et écart-type) robustes obtenus par application de l'algorithme A sur les résultats de l'essai « complet » sur l'ensemble des métaux. Des CV moyens obtenus lors d'essais interlaboratoires européens sur sédiment sec (essais SETOC) sont également donnés à titre de comparaison (cf. 2.6.1).

Élément	Nombre de laboratoires ayant rendu des résultats quantifiés	Médiane LQ laboratoires (mg/kg MS)	Moyenne robuste de l'essai « complet » (mg/kg MS)	CV _R essai « complet » (%)	CV essais SETOC (%)
Cu	17/17	1,25	103	6%	8%
As	17/17	1,35	42,4	8%	12%
Zn	17/17	2	424	9%	11%
Cd	17/17	0,4	1,93	11%	13%
Fe	17/17	0,75	32300	11%	
Pb	17/17	2	87,5	11%	11%
Ni	17/17	1	29,4	13%	8%
V	13/13	1	63,5	13%	
Cr	17/17	1	53,9	15%	14%
Co	16/16	1	14,0	15%	9%
Al	17/17	1	25209	16%	
Mn	17/17	1	544	16%	
Ba	14/14	1	520	17%	13%
Li	10/10	1	30,5	17%	
Hg	15/17	0,075	0,129	18%	14%
Sn	14/15	2	6,55	22%	
Sb	7/14	3,5	3,29	26%	
U	8/9	1	2,76	27%	
Ti	15/15	2	1072	28%	
Ag	3/10	0,75	0,354	31%	
TI	6/13	1	0,475	36%	
Se	5/16	2,2	0,821	66%	
Mo	8/15	1	1,12	80%	21%

Tableau 4 : Exploitation des résultats métaux de l'essai « complet » par application de l'algorithme A. Les CV des essais SETOC, lorsque disponibles, sont donnés à titre indicatif.

Pour les 11 métaux pour lesquels les CV SETOC sont disponibles, les CV_R de l'essai sont du même ordre de grandeur, sauf pour Mo, Ni et Co. Cela tend à indiquer une faible influence de l'étape de préparation des échantillons.

Les résultats du laboratoire M pour Al, Cr, Fe, Li et V sont particulièrement élevés (résultats identifiés comme extrêmes par le test de Grubbs). Ce laboratoire a indiqué procéder à une minéralisation à l'eau régale selon la norme NF EN 11466. La minéralisation n'est donc vraisemblablement pas en cause dans ce caractère anormalement élevé des résultats.

Pour la plupart des métaux (15, de Cu à Hg dans le Tableau 4), les CV_R sont inférieurs à 20%. En revanche, des CV_R relativement élevés sont obtenus pour les 8 autres métaux, allant de 22% pour l'étain jusqu'à 80% pour le molybdène. Ces variabilités élevées peuvent avoir différentes causes :

- Pour Sn, Sb, U, Ag, TI et Se, cette variabilité peut s'expliquer par la proximité entre les LQ des laboratoires (cf « médianes des LQ des laboratoires », Tableau 4) et les concentrations moyennes mesurées. Le cas de TI, qui n'a été analysé que par 6 laboratoires, est de plus aggravé par le fait que le laboratoire L a rendu des résultats beaucoup plus élevés que les autres et le laboratoire central (18 mg/kg MS en moyenne, contre ~0,5 mg/kg MS pour les 5 autres laboratoires). Cette divergence reste inexpliquée

actuellement. Le laboratoire n'a pas répondu au questionnaire portant sur la méthode mise en œuvre. Pour information, lorsque les résultats du laboratoire L ne sont pas pris en compte, le CV_R est de 25%, donc du même ordre de grandeur que ceux observés pour Sn, Sb, U et Ag.

- Pour Ti, une forte variabilité ($CV_R = 28\%$) est observée, mais n'est pas due à des LQ élevées par rapport aux résultats obtenus (cf. Figure 3). Cette variabilité est principalement due à une variabilité interlaboratoires ; certains laboratoires (notamment les laboratoires G, H, I, J et S) rendant des résultats particulièrement faibles par rapport aux autres laboratoires, tandis que le laboratoire M rend quant à lui des résultats très élevés comme il le fait également pour d'autres métaux. Cette variabilité n'est en revanche pas retrouvée dans les données de l'essai « spécifique ». Ti étant un élément réfractaire [19], il est possible que les pratiques de minéralisation de ces laboratoires soient insuffisantes pour minéraliser correctement ce métal (pour rappel, tous les laboratoires ayant renseigné leurs pratiques de minéralisation, dont les laboratoires H, I, J, S et M, ont indiqué effectuer une minéralisation à l'eau régale).
- Les cas de Mo, du Ni et du Cr sont discutés dans la section 3.2.2.

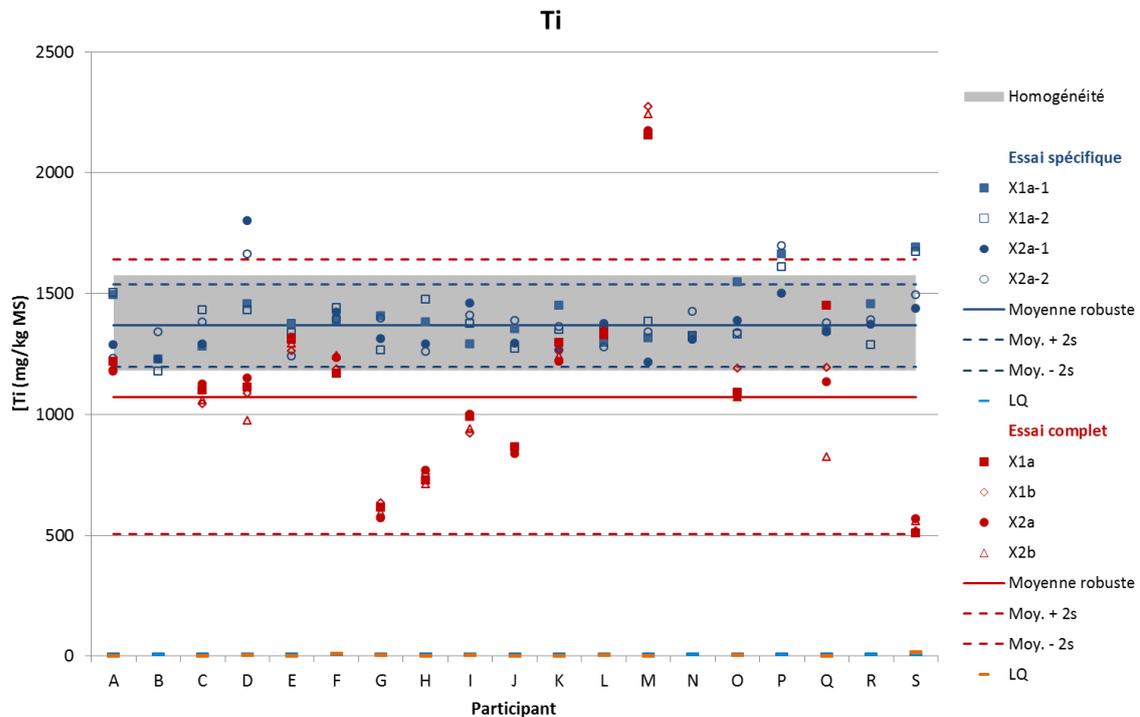


Figure 3 : Résultats de l'analyse du titane obtenus pour l'étude d'homogénéité (en gris), pour l'essai « complet » (en rouge) et pour l'essai « spécifique » (en bleu)

Les résultats de l'essai « spécifique », après exploitation par ANOVA robuste, sont présentés dans le Tableau 5, où les différents métaux sont classés par ordre décroissant d'importance de l'effet interlaboratoires (qui doit permettre d'identifier une influence de l'étape de préparation des échantillons). La Figure 4 illustre les résultats de l'ANOVA robuste et permet de visualiser l'importance de chaque effet (interlaboratoires, intra-laboratoire et analyse, cf. 2.6.2).

Métal	LQ laboratoire central (mg/kg MS)	Moyenne robuste de l'essai « spécifique » (mg/kg MS)	CV' _R (%)	Effet inter- laboratoire	Effet intra- laboratoires	Effet analytique
Ba	3	480	14%	86%	7%	7%
Mo	0,3	0,879	14%	81%	2%	17%
Cr	0,7	53,8	9%	72%	19%	9%
Ni	0,15	30,9	7%	66%	15%	20%
Hg	0,01	0,113	10%	50%	30%	20%
Sn	3	6,39	11%	45%	11%	45%
Pb	0,3	89,5	4%	42%	7%	51%
Cd	0,3	1,92	5%	42%	5%	53%
Co	0,15	13,9	3%	37%	11%	51%
Mn	0,7	513	3%	32%	3%	65%
Cu	3	103	7%	32%	0%	68%
Ag	0,15	0,362	9%	31%	22%	47%
As	0,15	45,5	6%	27%	1%	72%
Se	0,6	2,11	10%	23%	1%	76%
Sb	1,5	3,43	7%	22%	40%	37%
U	0,7	2,91	4%	18%	34%	48%
Fe	1400	30037	4%	13%	43%	44%
Ti	6	1368	6%	7%	23%	70%
Tl	0,15	0,328	8%	7%	57%	36%
Zn	3	431	4%	1%	36%	63%
Li	1,5	29,3	5%	0%	65%	35%
Al	1400	25056	5%	0%	47%	53%
V	15	72,4	6%	0%	55%	45%

Tableau 5 : Exploitation des résultats de l'essai « spécifique » par ANOVA robuste

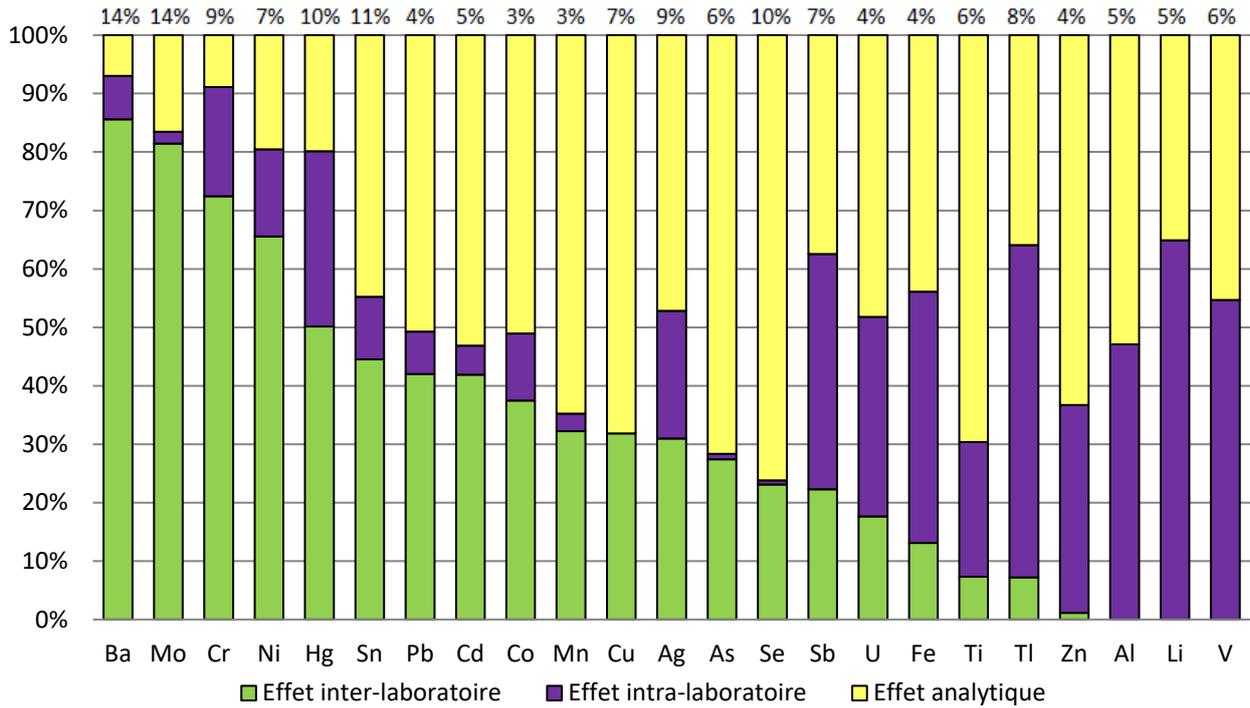


Figure 4 : Contribution de chaque effet à la variabilité globale pour les métaux dans l'essai « spécifique ». Les valeurs au-dessus de chaque histogramme correspondent aux CV_R (variabilité globale)

De manière générale, les CV_R obtenus sont relativement faibles, tous inférieurs à 15%. Le CV_R maximal (14%) est obtenu pour Mo et Ba, qui sont également les métaux pour lesquels l'effet interlaboratoires est plus important (> 80% de la variabilité globale). Le cas de Mo est discuté dans la section 3.2.2. Dans le cas de Ba, la Figure 5 montre en effet une forte variabilité interlaboratoires, à la fois dans l'essai « spécifique » (CV_R = 14%) et l'essai « complet » (CV_R = 17%). Cette variabilité n'est cependant due ni à un faible nombre de laboratoire fournissant des résultats significativement différents des autres, ni à une proximité entre les valeurs retrouvées et les LQ du laboratoire central et/ou des laboratoires participant. Cette variabilité dans les deux essais n'est pas expliquée pour le moment. Ba est le seul métal parmi les 23 étudiés à présenter ce comportement. Cr et Ni présentent également un effet interlaboratoires important (respectivement 72% et 66% de la variabilité globale CV_R'). Leur cas est discuté dans la section 3.2.2.

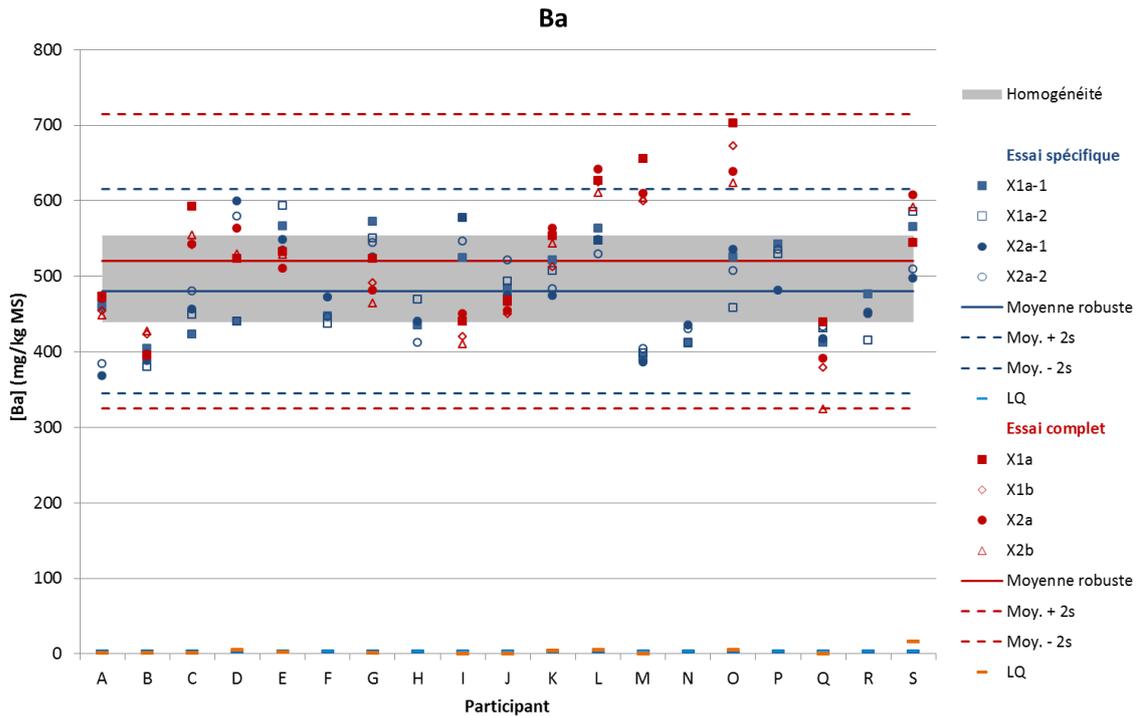


Figure 5 : Résultats de l'analyse du baryum obtenus pour l'étude d'homogénéité (en gris), pour l'essai « complet » (en rouge) et pour l'essai « spécifique » (en bleu)

L'effet interlaboratoires reste élevé pour Hg (50% de la variabilité globale) et Sn (45% de la variabilité globale, autant que l'effet analytique). Ces deux métaux présentent des CV_R de 10% et 11% respectivement, ce qui les place parmi les CV_R les plus élevés de l'essai « spécifique ». Les CV_R obtenus dans l'essai « complet » pour ces deux métaux sont respectivement de 18% et 22%. Bien qu'un effet de la préparation de l'échantillon soit à envisager, la proximité des LQ et des concentrations retrouvées doit également être prise en compte.

Les métaux suivants : Pb, Cd, Co, Mn, Cu et Ag, pour lesquels l'effet interlaboratoires est important sans être majoritaire (entre 30 et 50% de la variabilité globale) présentent des CV_R très faibles, inférieurs à 10%. Dans l'absolu, l'effet de la préparation par différents laboratoires est donc peu important pour ces métaux.

Enfin, l'effet interlaboratoires est très faible, voire inexistant, pour V, Li, Al et Zn. Ces métaux présentent de plus des CV_R très faibles (≤ 6 %). De manière générale, les métaux pour lesquels l'effet interlaboratoires est faible (moins de 30% de la variabilité globale) présentent des CV_R également faibles (inférieurs à 10%). C'est parmi ces métaux que les effets intra-laboratoire les plus forts sont observés (de 23% pour Ti à 65% pour Li). Considérant les faibles valeurs de CV_R, la variabilité induite par les différences entre les préparations d'un même laboratoire est donc peu importante.

3.2.2. Cas particuliers du chrome, du nickel et du molybdène

Les résultats présentés précédemment et un examen visuel des graphiques donnés en Annexe 6 ont permis d'identifier 3 métaux (Cr, Ni, Mo) pour lesquels les résultats de plusieurs laboratoires étaient particulièrement élevés par rapport aux autres. Or, ces trois métaux sont connus pour entrer dans la composition des aciers inoxydables, et donc potentiellement dans la composition

de plusieurs équipements de laboratoire (spatules, récipients, broyeur à couteaux...). Une attention particulière est donc apportée à ces trois métaux.

Les résultats obtenus lors des essais « complet » et « spécifique » pour le chrome, le nickel et le molybdène sont présentés dans les Figure 6 à Figure 8

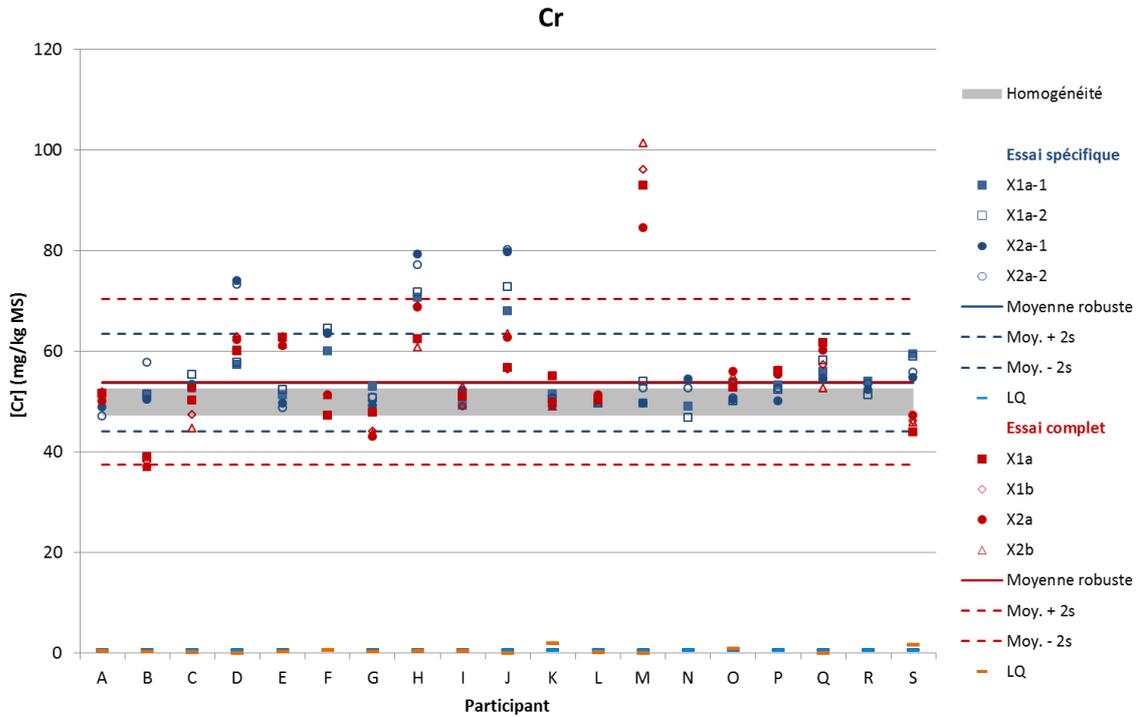


Figure 6 : Résultats de l'analyse du chrome obtenus pour l'étude d'homogénéité (en gris), pour l'essai « complet » (en rouge) et pour l'essai « spécifique » (en bleu)

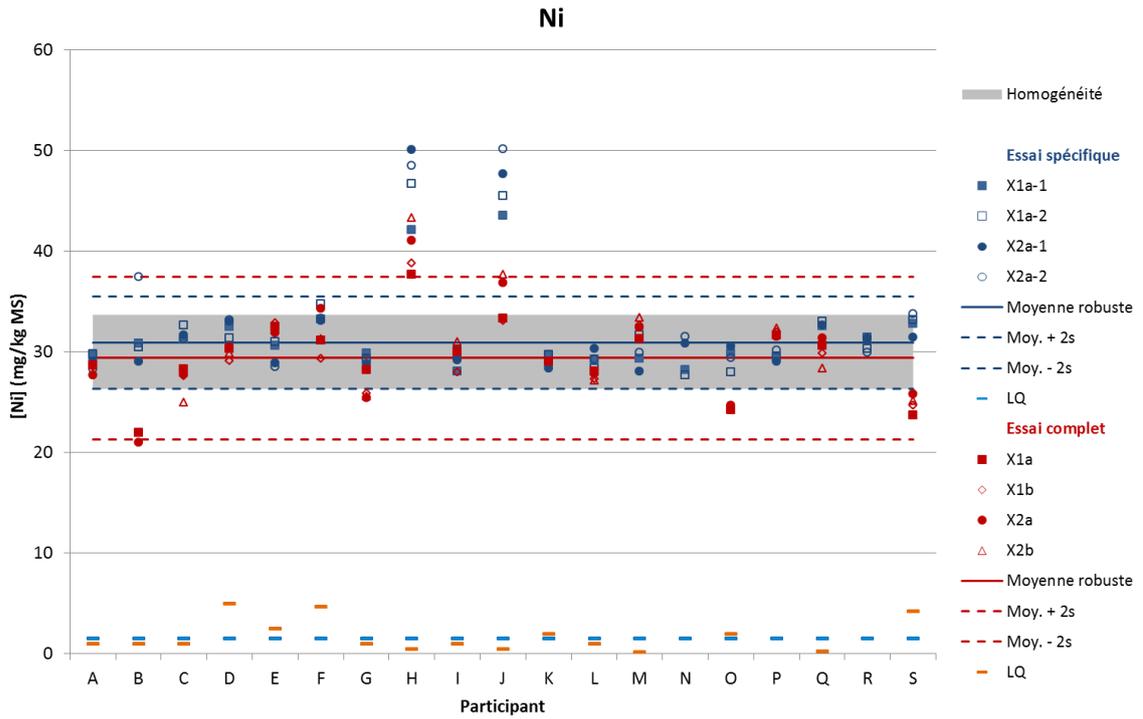


Figure 7 : Résultats de l'analyse du nickel obtenus pour l'étude d'homogénéité (en gris), pour l'essai « complet » (en rouge) et pour l'essai « spécifique » (en bleu)

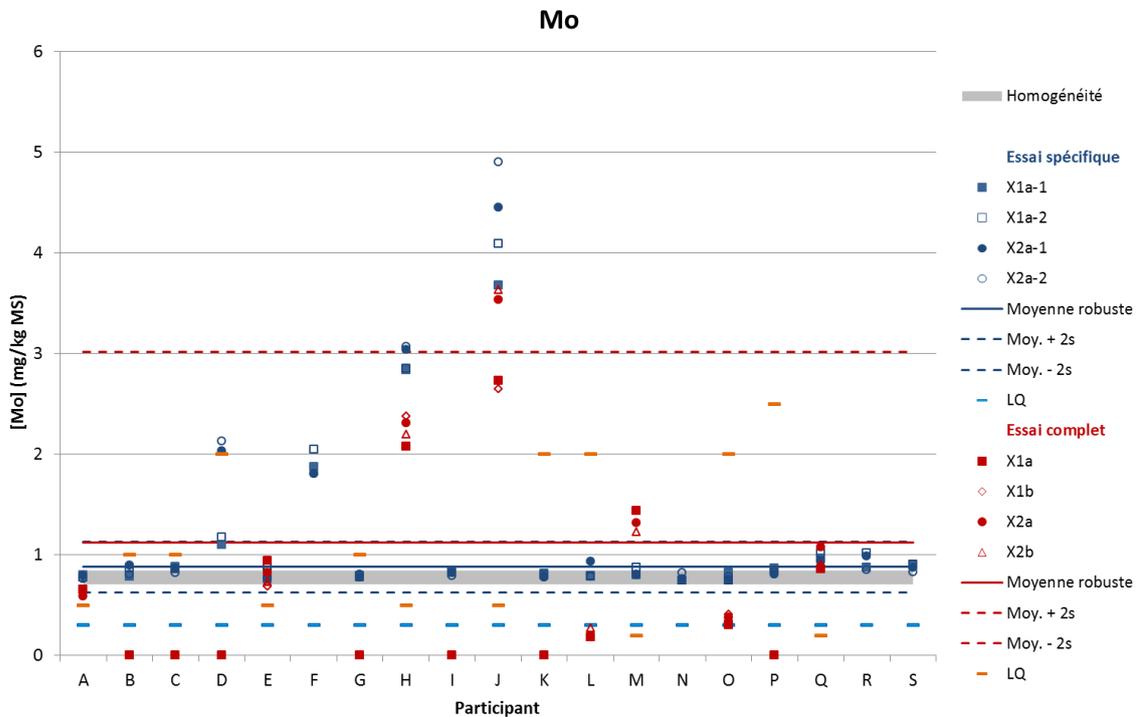


Figure 8 : Résultats de l'analyse du molybdène obtenus pour l'étude d'homogénéité (en gris), pour l'essai « complet » (en rouge) et pour l'essai « spécifique » (en bleu)

Les résultats de l'algorithme A appliqué sur les résultats de l'essai « complet » et de l'analyse RANOVA effectuée sur les résultats de l'essai « spécifique » sont présentés dans les Tableau 4 et Tableau 5.

Pour le chrome les estimateurs robustes donnent un $CV_R = 15\%$ dans l'essai complet et un $CV'_R = 9\%$ dans l'essai spécifique. Les résultats du laboratoire M dans l'essai complet sont les plus élevés, et sont identifiés comme aberrants par un test de Grubbs. De même, le test de Grubbs indique que les résultats des laboratoires D, H, F et J dans l'essai spécifique sont aberrants. Toutefois, aucun laboratoire n'est identifié comme rendant des résultats aberrants à la fois dans l'essai complet et l'essai spécifique.

L'analyse par ANOVA robuste confirme que l'effet interlaboratoires est prépondérant pour le chrome (72% de la variabilité globale), soulignant l'influence possible de l'étape de préparation de l'échantillon, bien que la variabilité globale reste limitée ($CV'_R = 9\%$).

Dans le cas du nickel, les laboratoires H et J sont ceux qui présentent les résultats les plus élevés, en particulier dans l'essai spécifique (moyennes respectives de 46,8 mg/kg MS et 46,7 mg/kg MS, contre 29,4 mg/kg MS pour la moyenne de l'essai). Le test de Cochran identifie le laboratoire H comme rendant des résultats aberrants dans les deux essais. Le laboratoire J est quant à lui identifié comme présentant des résultats aberrants uniquement dans l'essai spécifique.

Avec un $CV_R = 13\%$ et un $CV'_R = 7\%$, l'analyse par ANOVA robuste (effet interlaboratoires majoritaire à hauteur de 66%) ainsi que le test de Grubbs montrent que la préparation de l'échantillon peut avoir un effet sur l'analyse de ce métal.

Enfin, le molybdène est le métal pour lequel les écarts les plus forts sont observés. Dans l'essai complet, le CV_R est de 80% (plus fort CV_R observé dans tout l'essai), car aux potentiels problèmes dus à la préparation de l'échantillon s'ajoutent le fait que les LQ des laboratoires sont souvent proches des valeurs retrouvées, ajoutant ainsi une source supplémentaire de variabilité. Les laboratoires H et J sont tous deux identifiés par le test de Grubbs comme rendant des résultats aberrants dans les deux essais. Quant aux laboratoires D et F, ils sont tous deux identifiés comme rendant des résultats aberrants dans l'essai spécifique seulement. Le test n'a pas été fait dans l'essai complet pour ces deux derniers laboratoires, car le laboratoire D n'a pas quantifié le molybdène ($LQ_D = 2$ mg/kg MS) et le laboratoire F ne l'a pas recherché.

Avec 4 laboratoires présentant des résultats très élevés dans l'essai spécifique, il est naturel d'observer un très fort effet interlaboratoires (81%) dans les résultats de l'ANOVA robuste.

Pour ces trois métaux (Cr, Ni et Mo), les résultats de l'essai « spécifique » montrent un très fort effet interlaboratoires (cf Figure 4). Cela indique que ces métaux peuvent être particulièrement affectés par les étapes de préparation de l'échantillon. Les laboratoires D, H, F et J semblent ainsi avoir des pratiques de prétraitement susceptibles de contaminer les échantillons pour au moins un de ces trois métaux (dans le cas du laboratoire M, il s'agit plus vraisemblablement d'un problème d'ordre analytique, les résultats élevés pour ce laboratoire n'étant obtenus que dans l'essai « complet » et pas dans l'essai « spécifique »).

Les renseignements sur les pratiques de prétraitement des échantillons de sédiment fournis par les laboratoires D, F et H n'ont pas permis d'expliquer cette possible contamination pour ces trois métaux. Pour les laboratoires D et H, l'hypothèse d'une contamination par le broyeur utilisé peut *a priori* être écartée, ces laboratoires ayant indiqué recourir à du matériel en agate ou en « alliage sans métaux ». En revanche, le laboratoire J (dont le matériel de broyage est en PTFE) a indiqué

avoir utilisé un homogénéiseur de la marque Ultra-Turrax sur les échantillons de sédiment brut. Or, les outils de dispersion de ces homogénéiseurs peuvent être en acier inoxydable, qui pourrait être responsable de la contamination observée en Cr, Ni et Mo pour ce laboratoire.

En conclusion, cette étude de cas ciblée sur le chrome, le nickel et le molybdène permet de souligner les risques de contamination en métaux lors de l'utilisation de matériel en acier inoxydable. Cette contamination apporte une source de variabilité supplémentaire, à laquelle peut s'ajouter une variabilité due à une LQ élevée par rapport aux concentrations dans l'échantillon (observé avec Mo). Il est donc recommandé d'éviter l'utilisation de matériel en acier inoxydable si des analyses de métaux sont prévues.

3.3. CONCLUSION POUR LES METAUX

Dans le cadre de cette comparaison interlaboratoires, 17 laboratoires ont réalisé des analyses sur au moins un métal. Pour la plupart des métaux étudiés, il apparaît que la préparation des échantillons n'a pas ou peu d'influence sur la variabilité globale des résultats. Des CV_R de l'ordre de 10% à 20% ont été obtenus dans l'essai « complet » pour la majorité des métaux, tandis que tous les CV_R de l'essai « spécifique » sont inférieurs ou égaux à 14%.

Plusieurs exceptions doivent toutefois être soulignées. Notamment, l'étude des résultats obtenus pour Cr, Ni et Mo montre que ces trois métaux sont affectés par l'étape de préparation des échantillons. Ainsi, l'utilisation de matériel inadapté peut entraîner des contaminations des échantillons. Il peut par exemple s'agir de l'utilisation de matériel en acier inoxydable au cours de la préparation des échantillons. Cet effet de la préparation pour ces trois métaux est limité à quelques laboratoires et n'est pas généralisé. AQUAREF rappelle que pour des analyses de métaux, il est nécessaire de limiter au maximum l'emploi de matériel en acier inoxydable et de privilégier des matériaux non contaminants vis-à-vis de ces métaux, comme le plastique (pour les spatules par exemple) ou l'agate (pour le matériel de broyage) [20].

D'autres sources de variabilité, d'ordre analytique, ont été identifiées. Le cas de Ti, élément réfractaire, a mis en évidence une forte variabilité dans l'essai « complet ». Cela souligne la nécessité de s'assurer que les méthodes de minéralisation sont suffisamment efficaces pour doser correctement les métaux. Cette efficacité peut par exemple être contrôlée en réalisant l'analyse de matériaux de référence certifiés.

Par ailleurs, pour plusieurs métaux, les LQ des laboratoires sont proches des concentrations dans l'échantillon. En conséquence, des variabilités parfois élevées ($CV_R > 15\%$) ont été observées pour des métaux tels que Ag, Sb, Se et Tl, pour lesquels il est difficile d'abaisser les LQ. Pour ces 4 métaux, moins de la moitié des laboratoires a rendu des résultats quantifiés. Les laboratoires ont encore besoin de progresser pour atteindre ces faibles LQ (pour rappel, les LQ demandées par l'avis agrément pour ces métaux sont de 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ pour Ag et de 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ pour Sb, Se et Tl).

Le cas de Ba reste à part, avec une forte variabilité interlaboratoires (à la fois dans les essais « complet » et « spécifique ») qu'il est difficile d'expliquer à ce stade.

Cette comparaison interlaboratoires apporte ainsi de nouvelles données pour une meilleure prise en compte de l'étape de préparation des échantillons de sédiments, notamment pour des métaux comme Cr, Ni et Mo pour lesquels l'utilisation de matériel inadapté lors de cette étape peut contaminer les échantillons.

4. Résultats pour les substances organiques

4.1. INTRODUCTION

Les 23 substances organiques analysées dans le cadre de cette comparaison interlaboratoires sont mentionnées dans le Tableau 6, ainsi que leur code SANDRE, la famille chimique et les LQ du laboratoire central. Cette comparaison interlaboratoires a porté sur 18 HAP, 4 phtalates et l'antraquinone. Parmi ces 23 substances organiques, 18 font partie de l'avis agrément [2].

Substances	Code SANDRE	Famille chimique SANDRE	LQ laboratoire central µg/kg MS
Antraquinone *	2013	aldéhydes et cétone	10
Benzo(a)anthracène *	1082	HAP	1
Benzo(a)pyrène *	1115	HAP	2
Benzo(b)fluoranthène *	1116	HAP	1
Benzo(k)fluoranthène *	1117	HAP	1
Benzo(g,h,i)pérylène *	1118	HAP	1
Fluoranthène *	1191	HAP	2
Indéno(123cd)pyrène *	1204	HAP	1
Acénaphène	1453	HAP	5
Anthracène *	1458	HAP	5
Chrysène *	1476	HAP	1
Naphtalène *	1517	HAP	10
Phénanthrène	1524	HAP	5
Pyrène *	1537	HAP	2
Méthyl-2-naphtalène *	1618	HAP	10
Méthyl-2-fluoranthène	1619	HAP	1
Dibenzo(ah)anthracène *	1621	HAP	1
Fluorène *	1623	HAP	5
Anthanthrène *	7102	HAP	20
DBP *	1462	phtalates	10
DEP	1527	phtalates	10
DiBP *	5325	phtalates	10
DEHP	6616	phtalates	400

Tableau 6 : Substances organiques de la comparaison interlaboratoires, codes SANDRE, et limite de quantification du laboratoire central ; les substances marquées * font partie de l'avis agrément [2].

Pour l'analyse des HAP et des phtalates, le laboratoire central a réalisé une extraction au solvant par ASE (selon la norme XP X 33-012). L'extrait a ensuite été séparé en 2. Une purification par SPE sur silice puis une analyse instrumentale en HPLC a été réalisée pour les HAP, et une purification par SPE sur alumine puis une analyse instrumentale par GC/MS a été réalisée pour les phtalates. Entre les différentes étapes, les extraits ont été stockés dans le solvant dans des flacons sertis, au froid. Pour l'analyse de l'antraquinone, l'extraction a été réalisée par QuEChERS et l'analyse instrumentale par GC-MS/MS.

4.2. RESULTATS DE L'ETUDE D'HOMOGENEITE

L'homogénéité est vérifiée en utilisant l'écart-type de l'essai « complet » (σ , cf. paragraphe 2.5). Les résultats complets sont donnés en annexe 8. Un premier traitement, montre que :

- pour 12 substances, ce critère est respecté ;
- pour 7 substances (anthanthrène, acénaphène, fluorène, naphtalène, DEP, DiBP, DBP), il n'est pas possible d'évaluer l'homogénéité car les résultats de l'essai « complet » et de l'étude d'homogénéité sont inférieurs aux LQ ou le nombre de laboratoires est trop faible ;
- 4 substances (benzo(a)pyrène, chrysène, fluoranthène, pyrène) ne respectent pas le critère (S_s/σ compris entre 0,31 et 0,44 selon les substances). Cependant, un examen détaillé des données montre que, de façon similaire pour les HAP et le DEHP, un résultat sur les 20 est nettement plus faible, d'un facteur 3 en moyenne (préparation 23b, Figure 9). Un problème d'extraction a pu se produire pour la préparation 23b, d'autant que cela n'est pas constaté pour l'antraquinone, extrait un jour différent et avec un protocole différent. En retirant le flacon 23 du traitement des données, l'homogénéité est bien vérifiée pour ces 5 substances. Ce traitement est fait dans le cadre de cet essai car il ne s'agit pas d'un essai d'aptitude et aucun z-score n'est fourni.

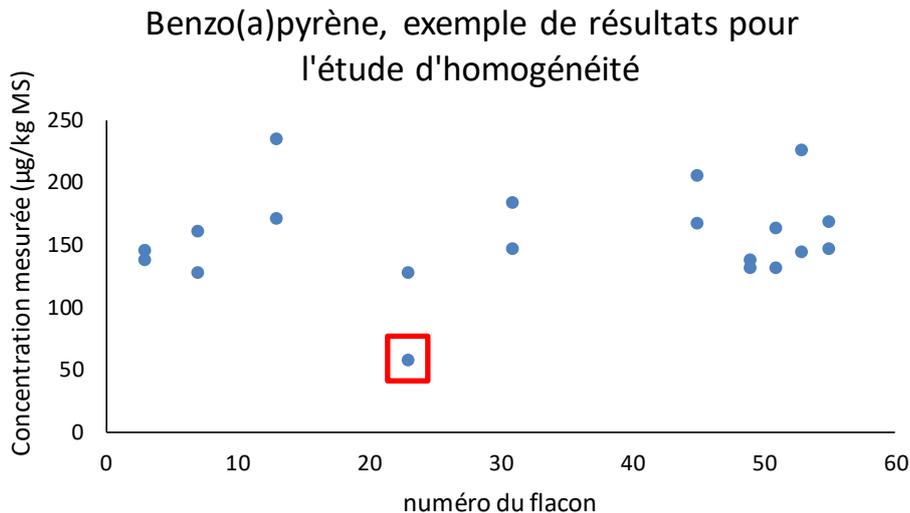


Figure 9 : Exemple de résultats pour l'étude d'homogénéité (benzo(a)pyrène), mettant en évidence une concentration plus faible pour une mesure (entourée en rouge)

En conclusion, sur les 23 substances organiques étudiées, l'homogénéité :

- est vérifiée pour 16 substances ;
- ne peut pas être évaluée pour 7 substances, car les résultats (des laboratoires et de l'étude d'homogénéité) sont inférieurs aux LQ (acénaphène, fluorène, naphtalène, DEP, DiBP, DBP), ou bien parce que le nombre de laboratoires est trop faible (anthanthrène).

4.3. RESULTATS DES ESSAIS

Les résultats sont présentés, pour chaque substance à l'exception de DEP et DBP, dans les Figure 38 à Figure 61 (annexe 9). Elles regroupent les résultats de l'étude d'homogénéité, de l'essai « complet » et de l'essai « spécifique ». Du fait que la plupart des résultats des laboratoires et du laboratoire central sont inférieurs à la LQ pour DEP et DBP, les résultats de l'essai

« complet » pour ces 2 substances sont présentés sous forme de tableau dans le paragraphe 4.3.3. De plus, les moyennes des laboratoires sont données pour chaque substance dans un tableau de l'annexe 10.

Les laboratoires K et P n'ont analysé que les métaux. Leurs préparations n'ont donc pas été analysées dans le cadre de l'essai « spécifique » pour les organiques. En effet, pour éviter de mélanger des laboratoires dont les niveaux de pratique sont différents, il a été conclu que si ces laboratoires ne pratiquaient pas l'analyse de composés organiques, ils ne disposaient probablement pas de la pratique et des exigences nécessaires à la préparation des échantillons. Les résultats du laboratoire central sont donc présentés pour 17 laboratoires.

En raison des dispersions importantes pour la plupart des substances organiques, et du faible nombre de laboratoires pour certaines substances, les résultats des tests de valeurs extrêmes (Grubbs et Cochran) ne sont pas présentés dans ce chapitre.

Le Tableau 7 récapitule les résultats statistiques suivants pour l'essai « complet » :

- le nombre de laboratoires ;
- les moyenne robuste (x^*) et dispersion (CV_R) robustes obtenues avec l'algorithme A ;
- la dispersion obtenue lors d'essais européens sur sédiment sec à des concentrations proches (CV essais SETOC, voir § 2.6.1).

Il est à noter que certains laboratoires ont souhaité rendre des résultats inférieurs à leur LQ habituelle pour cet essai.

Substances	Nombre de participants	Médiane LQ (µg/kg MS)	Moyenne Robuste de l'essai x* (µg/kg MS)	CV _R (%)	CV essais SETOC (%)
Dibenzo(ah)anthracène *	16	10	19	137	31
DEHP	8	100	760	101	pas de données
Acénaphthène	14	10	20	98	35
Fluorène *	15	10	31	90	36
Méthyl-2-fluoranthène	10	10	52	72	pas de données
Naphtalène *	14	10	43	64	50
Méthyl-2-naphtalène *	11	10	32	63	pas de données
Anthracène *	15	10	62	57	34
Anthraquinone *	7	4	43	51	pas de données
Phénanthrène	15	10	210	43	21
Indéno(123cd)pyrène *	16	10	202	41	22
Benzo(g,h,i)pérylène *	16	10	188	35	23
Benzo(k)fluoranthène *	16	10	102	32	21
Benzo(b)fluoranthène *	16	10	262	31	22
Pyrène *	15	10	368	30	18
Benzo(a)anthracène *	16	10	229	26	22
Chrysène *	16	10	231	26	23
Fluoranthène *	17	10	439	22	18
Benzo(a)pyrène *	17	10	255	22	21
Anthanthrène *	1	50	NC	NC	pas de données
DBP *	5	100	NC	NC	pas de données
DEP	6	50	NC	NC	pas de données
DiBP *	6	100	NC	NC	pas de données

Tableau 7 : Résultats de l'essai « complet » pour les substances organiques – Classement par CV_R décroissant (de cet essai) – « NC » : non calculable (car la plupart des résultats sont <LQ ou 1 seul laboratoire dans le cas de anthanthrène) - les substances marquées * font partie de l'avis agrément [2].

4.3.1. Résultats pour les HAP

Pour les HAP, entre 10 et 17 laboratoires ont participé à l'essai « complet », selon les substances, sauf pour l'anthanthrène pour lequel il n'y a qu'un seul laboratoire. Cette substance figure pourtant dans l'avis agrément avec une exigence de LQ à partir du 31 décembre 2018 [2]. Les capacités analytiques nationales semblent donc très faibles pour cette substance au moment de la réalisation de cet essai (avril 2018).

Concernant les résultats individuels des laboratoires, les observations suivantes peuvent être faites :

- Les laboratoires N et S ont des résultats supérieurs aux autres laboratoires pour la plupart des HAP, ce qui n'est pas retrouvé de façon systématique par le laboratoire central (voir exemple du benzo(a)pyrène, Figure 10). Les résultats élevés de ces 2 laboratoires semblent donc dus à une difficulté analytique de leur part.
- Le laboratoire B a un résultat plus élevé dans la préparation 1b que dans les 3 autres pour la plupart des HAP, ce qui est retrouvé dans l'essai « spécifique » (voir exemple du benzo(a)pyrène, Figure 10 : les 2 analyses réalisées par le laboratoire central sur la préparation B1b montrent des concentrations plus élevées que dans la préparation B2b). Néanmoins, étant donné que le laboratoire central n'a pas eu à analyser la seconde

préparation du même bocal (préparation B1a, ayant servi à l'analyse des métaux), il est difficile d'identifier une raison pour ces résultats plus élevés.

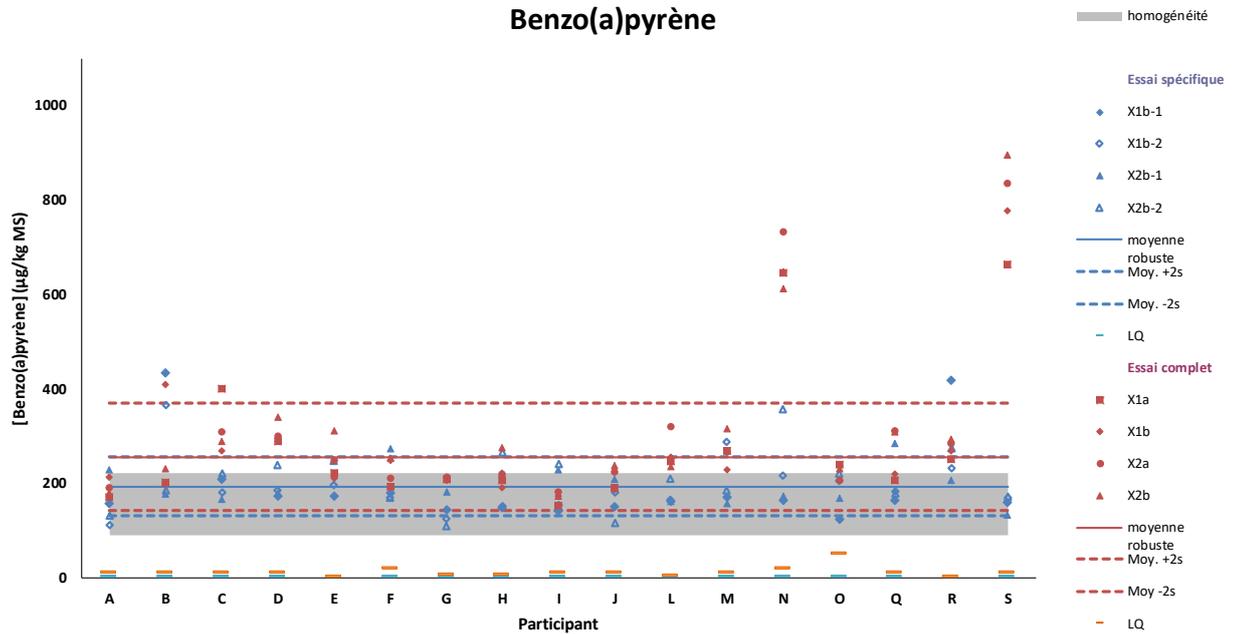


Figure 10 : Résultats de l'analyse du benzo(a)pyrène obtenus pour l'homogénéité (en gris), pour l'essai « complet » (en rouge) et pour l'essai « spécifique » (en bleu).

Les CV_R obtenus dans l'essai « complet » ont été comparés à ceux obtenus dans le cadre des essais européens SETOC, pour des concentrations proches de ceux du présent essai, comme présenté en 2.6.1. :

- Pour 6 substances, la différence entre le CV_R de l'essai « complet » et le CV_R SETOC est faible. Il s'agit des substances suivantes : benzo(a)anthracène, fluoranthène, chrysène, benzo(a)pyrène, benzo(b)fluoranthène, naphthalène. On ne constate donc pas d'augmentation importante de la dispersion entre cet essai, réalisé sur un sédiment humide, et les essais SETOC, réalisés sur sédiment sec.
- Pour 9 substances, les dispersions obtenues dans l'essai « complet » sont sensiblement plus fortes que celles obtenues dans le cadre des essais SETOC. Il s'agit des substances suivantes : anthracène, fluorène, phénanthrène, pyrène, benzo(k)fluoranthène, dibenzo(a,h)anthracène, indéno(1,2,3,c,d)pyrène, benzo(g,h,i)pérylène et acénaphène.

Il est difficile de conclure précisément sur l'influence des étapes de préparation avec ces résultats et notamment de donner une explication précise pour l'augmentation de la dispersion constatée dans cet essai par rapport aux essais SETOC pour certains HAP.

De plus, pour 2 HAP (méthyl-2-naphtalène et méthyl-2-fluoranthène), il n'y a pas d'essai SETOC, donc pas de point de comparaison. Pour ces 2 molécules, les CV_R sont élevés dans l'essai « complet » (respectivement 63% et 72% pour méthyl-2-naphtalène et méthyl-2-fluoranthène). Néanmoins, il est important de noter que les concentrations pour ces 2 substances sont faibles (50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ MS ou inférieure). De plus, pour le méthyl-2-fluoranthène, cette dispersion élevée est notamment due aux résultats de 2 laboratoires (N et R), qui ont des résultats particulièrement différents des autres. En effet, en retirant ces laboratoires du traitement statistique, le CV_R passe à 22%. Pour cette substance, le nombre de participants étant faible (8 laboratoires ont des résultats supérieurs à leur LQ), la puissance des statistiques robustes est amoindrie.

Pour examiner les étapes de préparations du sédiment, les résultats de l'essai « spécifique » ont été traités en utilisant une ANOVA robuste tel que décrite dans le paragraphe 2.5.3. Cela est présenté sous forme d'un graphique (Figure 11), qui présente la valeur du coefficient de variation (CV'_R) des résultats obtenus par le laboratoire central sur les échantillons préparés par les laboratoires et l'identification des contributions (analytique, intra-laboratoire et interlaboratoires):

Ainsi, par exemple, dans le cas de l'antracène, la variabilité totale lors de l'analyse par le laboratoire central des échantillons préparés par les laboratoires peut se décomposer comme suit : 37% est due à l'analyse, 32% est due à l'effet intra-laboratoire et 31% est dû à l'effet interlaboratoires.

Il n'a pas été possible de mettre en œuvre l'ANOVA robuste pour l'acénaphthène et le naphtalène car les concentrations sont trop proches de la LQ. La majorité des laboratoires n'a pas quantifié ces substances, et les résultats du laboratoire central sont inférieurs à la LQ.

Substances	Moyenne (µg/kg MS)	CV' _R (%)	Part de l'effet "analyse" (% de variance)	Part de l'effet "intra-laboratoire" (% de variance)	Part de l'effet "interlaboratoire" (% de variance)
Anthracène *	28	56	45	55	0
Fluorène *	10	47	25	42	33
Méthyl-2-naphtalène *	36	44	32	43	25
Phénanthrène	143	44	36	41	22
Méthyl-2-fluoranthène	14	37	73	4	22
Pyrène *	284	33	42	58	0
Benzo(a)anthracène *	173	32	47	53	0
Fluoranthène *	369	32	43	49	8
DEHP	644	31	56	8	36
Chrysène *	177	31	56	44	0
Benzo(k)fluoranthène *	101	30	54	46	0
Benzo(a)pyrène *	193	29	68	32	0
Anthanthrène *	95	29	87	0	13
Dibenzo(ah)anthracène *	19	28	67	22	11
Benzo(b)fluoranthène *	231	27	61	39	0
Indéno(123cd)pyrène *	154	26	54	46	0
Benzo(g,h,i)pérylène *	114	25	63	37	0
Anthraquinone *	43	23	7	48	45
Acénaphène	NC	NC	NC	NC	NC
Naphtalène *	NC	NC	NC	NC	NC
DBP *	NC	NC	NC	NC	NC
DEP	NC	NC	NC	NC	NC
DiBP *	NC	NC	NC	NC	NC

Tableau 8 : Résultats de l'essai « spécifique » pour les substances organiques – Classement par CV'_R décroissant

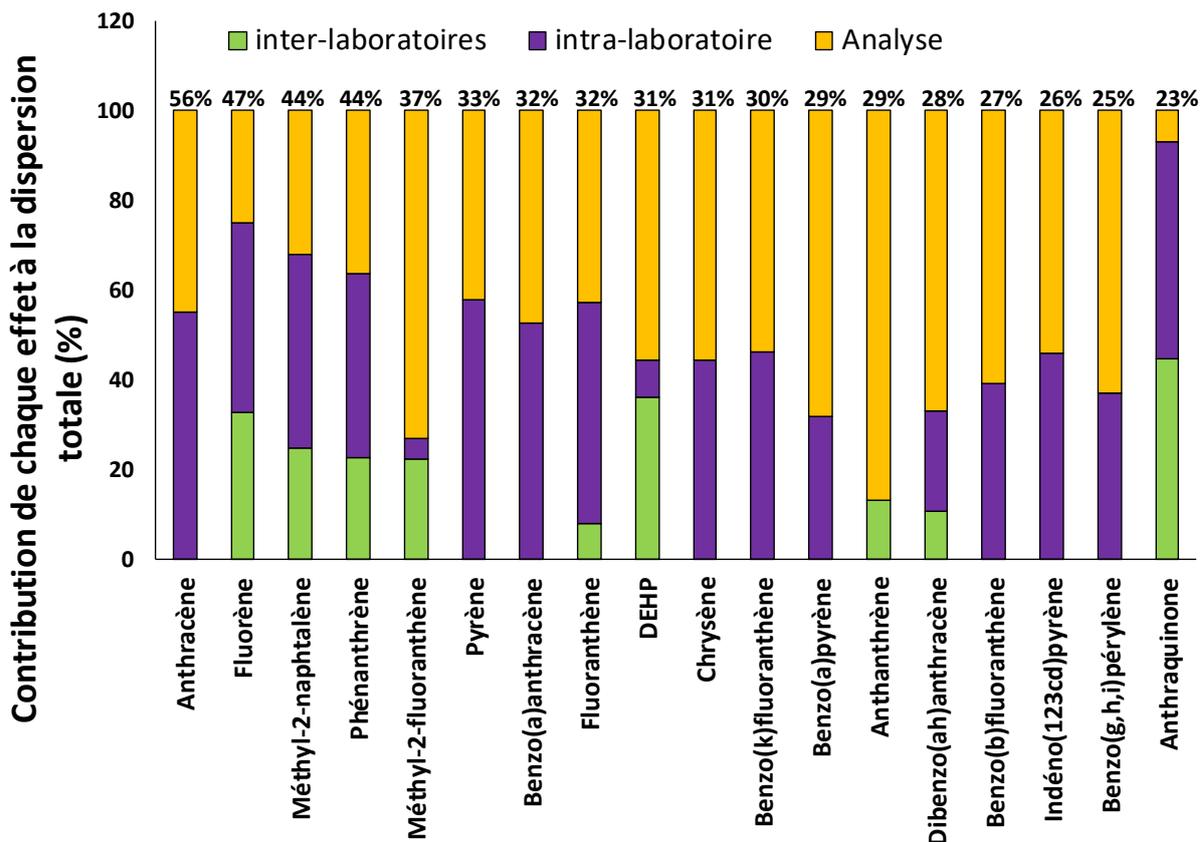


Figure 11 : Contribution de chaque effet à la variabilité totale pour chaque substance organique de l'essai, dans le cadre de l'essai « spécifique ». Les valeurs au-dessus de chaque histogramme correspondent aux CV'_R (variabilité globale). L'absence d'histogramme signifie que de nombreux résultats étaient inférieurs à la limite de quantification et qu'il n'a pas été possible de réaliser les calculs statistiques par ANOVA robuste

Pour tous les HAP, la contribution de l'effet interlaboratoires est inférieure à 50%.

Pour 9 HAP (anthracène, pyrène, chrysène, benzo(a)anthracène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, benzo(b)fluoranthène, indéno(1,2,3,c,d)pyrène, benzo(g,h,i)pérylène), la contribution de l'effet interlaboratoires est négligeable, car proche de 0 selon le calcul par l'ANOVA robuste.

Pour 3 HAP (fluoranthène, anthanthrène et dibenzo(a,h)anthracène), la contribution de l'effet interlaboratoires dans la variabilité globale est de l'ordre de 10%. On peut considérer que cet effet est donc négligeable par rapport aux deux autres effets que sont la répétabilité analytique du laboratoire central et la répétabilité de prélèvement de la prise d'essai et de préparation par les laboratoires (intra-laboratoire).

Pour les 4 autres HAP (fluorène, méthyl-2-naphtalène, phénanthrène et méthyl-2-fluoranthène), la contribution de l'effet interlaboratoires dans la variabilité globale est de l'ordre de 30%. Même si cette contribution reste faible, et n'est pas prépondérante, elle n'est pas négligeable par rapport aux effets de répétabilité d'analyse du laboratoire central et de répétabilité de prélèvement de la prise d'essai et de préparation par les laboratoires.

Pour tous les HAP, à l'exception du méthyl-2-naphtalène, un test de Fisher a confirmé que l'effet interlaboratoires était négligeable par rapport aux autres effets. Ce test a également montré la

forte importance de l'effet intra-laboratoire, incluant la répétabilité de préparation dans les laboratoires, mais également la répétabilité de la prise d'essai par les laboratoires et l'hétérogénéité de l'échantillon. Cette contribution forte de la variabilité intra-laboratoire signifie qu'il y a plus de variabilité lorsqu'un laboratoire prépare 2 fois le même échantillon que lorsque ces 2 préparations sont réalisées par des 2 laboratoires différents. Cela pourrait être dû à des difficultés liées au prélèvement de la prise d'essai dans les bocaux de sédiment humide. Les réponses au questionnaire relatives aux méthodes de prétraitement pour l'analyse des organiques sont données ci-dessous :

- 4 laboratoires n'ont pas renvoyé le questionnaire
- 5 laboratoires déclarent sécher l'intégralité du contenu du bocal reçu
- Les 9 laboratoires réalisant le séchage d'une aliquote du contenu du bocal utilisent des masses et des méthodes d'homogénéisation diverses, comme cela est détaillé dans le Tableau 9.

A ce stade, l'examen des réponses au questionnaire n'a pas permis d'avancer une explication concernant la variabilité intra-laboratoire observée. En effet, les réponses au questionnaire ne sont pas directement corrélées aux dispersions observées dans l'essai « spécifique ». Par exemple, le laboratoire Q a séché l'intégralité du contenu des bocaux reçus et pourtant une variabilité importante est observée dans l'essai « spécifique ». On peut noter que tous les laboratoires qui ne sèchent pas l'intégralité du bocal reçu procèdent à une homogénéisation avant de réaliser le sous échantillonnage.

		homogénéisation	nombre de laboratoires
		"spatule" ou "cuillère"	3
		"manuelle"	2
		"carottier"	1
		"ultraturrax"	1
		"quartage"	1
masse à sécher (g)	nombre de laboratoires		
50	1		
100-150	6		
200	1		

Tableau 9 : Pour les 9 laboratoires n'ayant pas séché l'intégralité du contenu du bocal reçu, masses utilisées pour le séchage de l'aliquote de sédiment brut (à gauche) et méthode d'homogénéisation avant aliquotage (à droite)

4.3.2. Résultats pour l'antraquinone

Le nombre de laboratoires participants pour l'antraquinone est relativement faible (7) comparé aux HAP. Cette substance étant dans l'avis agrément à partir du 31 décembre 2018 [2], les capacités analytiques nationales semblent donc très faibles pour cette substance au moment de la réalisation de cet essai (avril 2018). Les résultats sont présentés dans la Figure 12.

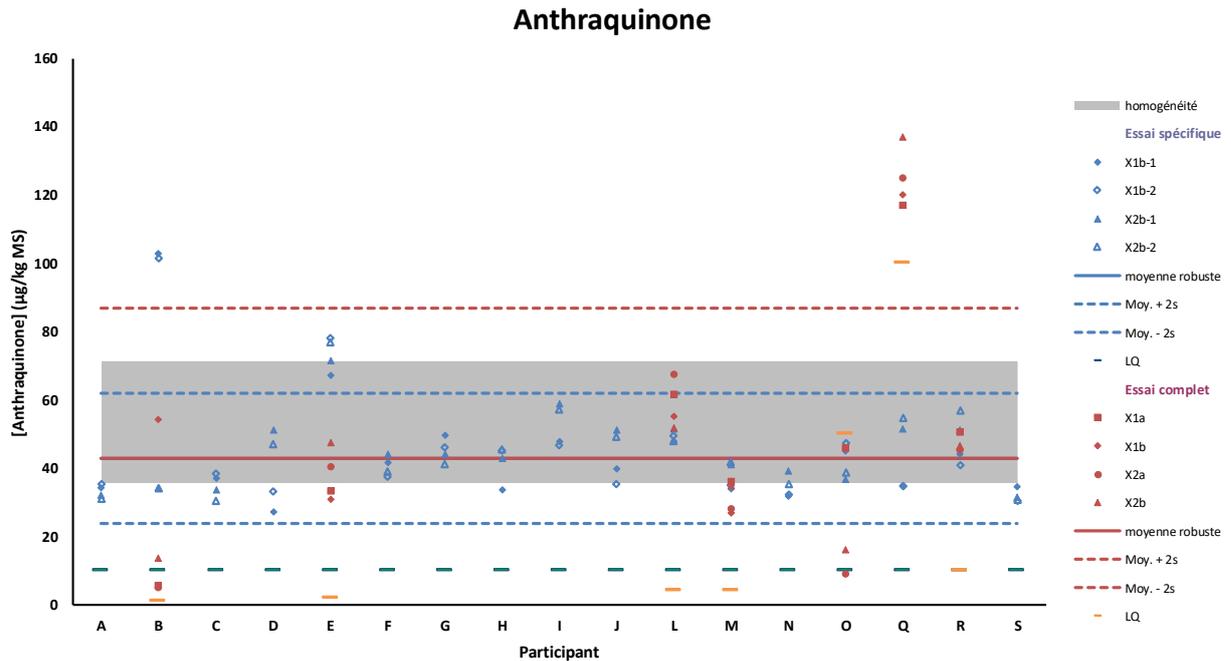


Figure 12 : Résultats de l'analyse de l'antraquinone obtenus pour l'homogénéité (en gris), pour l'essai « complet » (en rouge) et pour l'essai « spécifique » (en bleu).

La variabilité pour l'antraquinone (CV_R) est de 50% dans l'essai « complet ». Cette substance n'est pas analysée dans le cadre des essais interlaboratoires SETOC, ni dans les essais AGLAE et BIPEA. Il n'y a donc pas de valeur de dispersion de comparaison sur sédiment sec. Cette dispersion de 50% peut paraître élevée, mais il faut rappeler que la concentration est relativement faible par rapport à la LQ du laboratoire central (facteur 4) et de la médiane des LQ des laboratoires (facteur 10).

Pour l'antraquinone, l'exploitation par ANOVA robuste a mis en évidence une variabilité analytique faible, puisque la répétabilité est de l'ordre de 6%. La contribution des effets intra- et inter-laboratoires, liés à la préparation, sont identifiés comme prépondérants par rapport à l'effet d'analyse. Cependant, comme le montre la Figure 12, les dispersions liées à ces effets, obtenues sur l'essai « spécifique », restent du même ordre de grandeur que l'hétérogénéité de lot. Cela est confirmé par un test de Fischer qui montre que l'effet interlaboratoires n'est pas significatif par rapport aux autres effets (en particulier par rapport à l'effet intra-laboratoire, incluant la répétabilité de préparation par les laboratoires, la répétabilité de la prise d'essai et l'hétérogénéité de lot). On ne peut donc pas considérer que des effets significatifs sont liés à la préparation du matériau brut par différents laboratoires pour ce paramètre. En revanche, le prélèvement de la prise d'essai utilisée pour la préparation du sédiment pourrait être un facteur de dispersion des résultats, mais une corrélation directe n'est pas possible, notamment du fait du faible nombre de participants.

Concernant les résultats individuels des laboratoires, les observations suivantes peuvent être faites :

- Les résultats du laboratoire Q sont très supérieurs à ceux des autres laboratoires. De plus, la LQ de ce laboratoire est très élevée et les résultats qu'il a rendus sont proches de cette LQ. Ces valeurs élevées ne sont pas retrouvées par le laboratoire central, ce qui laisse penser à une difficulté analytique du laboratoire Q entraînant une surestimation de la concentration.

- Plusieurs difficultés sont à mentionner pour le laboratoire B. Pour les préparations de ce laboratoire, le laboratoire central trouve des résultats bien supérieurs à ceux du laboratoire (102 µg/kg MS contre 30 µg/kg MS et 38 µg/kg MS contre 9 µg/kg MS, respectivement pour les deux bocal). Le résultat trouvé par le laboratoire central pour le deuxième bocal (38 µg/kg MS) est cohérent avec l'ensemble des données pour les autres laboratoires. On peut suspecter que ce laboratoire a des difficultés non seulement pour la préparation, puisque les analyses réalisées par le laboratoire central sur 2 préparations conduisent à des résultats différents mais également pour l'analyse, puisque le laboratoire mesure des concentrations plus faibles que le laboratoire central (pour une même préparation) et les autres laboratoires.
- Les résultats du laboratoire E sont cohérents avec ceux des autres laboratoires. En revanche, le laboratoire central trouve des valeurs supérieures aux autres laboratoires lors de l'analyse des préparations réalisées par ce laboratoire, mais il est difficile de trouver une explication à ce constat.

4.3.3. Résultats pour les phtalates

Le nombre de laboratoires ayant réalisé des analyses de phtalates est relativement faible (5 à 8) comparé aux HAP. Pourtant, parmi les 4 substances demandées dans cette famille, 3 sont dans l'avis agrément à partir du 31 décembre 2018 [2]. Les capacités analytiques nationales semblent donc très faibles pour ces substances au moment de la réalisation de cet essai (avril 2018).

Les concentrations des phtalates dans le sédiment sont faibles. L'objectif était de déterminer si les laboratoires engendrent des contaminations des échantillons lors de la préparation physique, du fait de la présence de phtalates dans de nombreux plastiques et matériels de laboratoire.

Pour le DEHP, 8 laboratoires ont participé. Le CV_R de l'essai « complet » est très élevé (101%) avec des résultats allant de 30 à 3500 µg/kg MS. Les résultats sont présentés dans la Figure 13, mais la moyenne des laboratoires de l'essai « complet » n'a pas été calculée du fait de la dispersion importante.

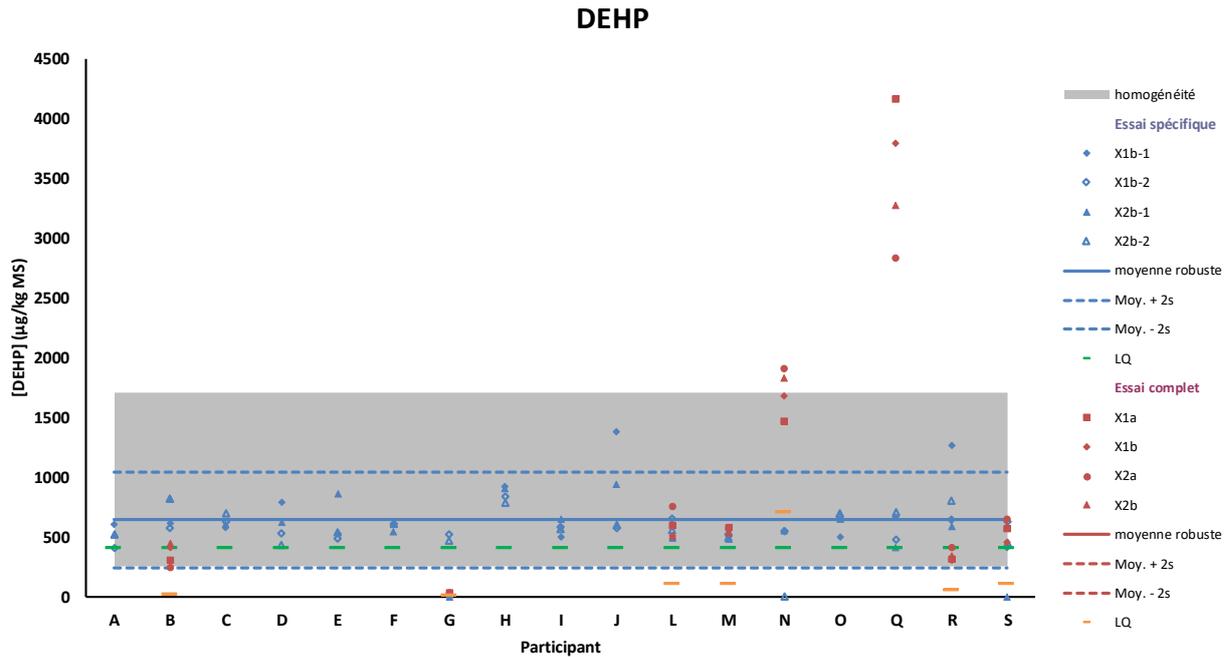


Figure 13 : Résultats de l'analyse du DEHP obtenus pour l'homogénéité (en gris), pour l'essai « complet » (en rouge) et pour l'essai « spécifique » (en bleu). Pour cette substance, la moyenne de l'essai « complet » n'a pas été calculée du fait de la dispersion

En revanche, les résultats du laboratoire central pour l'analyse des échantillons préparés par les laboratoires sont nettement moins dispersés puisque le CV_R est de 31%.

Pour l'analyse du DEHP, on peut noter que :

- 2 laboratoires rendent des résultats nettement supérieurs aux autres ; il s'agit des laboratoires N et Q, dont les résultats élevés ne sont pas retrouvés par le laboratoire central. Les préparations effectuées par ces 2 laboratoires n'ont pas engendré de contamination dans les échantillons puisque les résultats du laboratoire central sont cohérents avec ceux des autres laboratoires. Ces surestimations semblent donc liées à des difficultés analytiques des laboratoires N et Q.
- le laboratoire G rend des résultats particulièrement faibles (30 µg/kg MS).

L'analyse RANOVA (Tableau 8 et Figure 11) montre :

- une variabilité analytique interne du laboratoire central relativement importante (la répétabilité est de l'ordre de 17%)
- une très faible variabilité de préparation intra-laboratoire
- une variabilité interlaboratoires inférieure à la répétabilité analytique. De plus, la dispersion totale de l'essai « spécifique » est inférieure à la dispersion obtenue lors de l'étude d'homogénéité et le test de Fischer a montré que l'effet interlaboratoires n'est pas significatif par rapport aux autres effets. Aucun effet significatif dû à la préparation de l'échantillon par différents laboratoires ne peut être identifié.

L'analyse du DEHP, même lorsqu'elle est réalisée par un seul laboratoire comme dans le cas de cet essai, reste une source importante de variabilité, en raison de la contamination qui est aléatoire et difficile à maîtriser.

Pour les autres phtalates, les tests statistiques n'ont pas été réalisés car le nombre de laboratoires est plus faible et les résultats sont inférieurs à la LQ. Seul l'aspect « contamination » est abordé.

Pour le DiBP, 6 laboratoires ont participé. 4 laboratoires ont rendu des résultats inférieurs à la LQ, avec des LQ très hétérogènes (de 2 à 200 µg/kg MS). Un laboratoire (O) a rendu des résultats très élevés (autour de 3000 µg/kg MS) mais le laboratoire central ne retrouve pas ces fortes concentrations : on peut donc suspecter une difficulté analytique pour ce laboratoire autre qu'une contamination lors de la préparation.

Pour les analyses réalisées par le laboratoire central, 69% des résultats sont inférieurs à la LQ (100 µg/kg MS). Les laboratoires ne semblent pas engendrer de contamination significative lors de la préparation des échantillons de sédiment. Ponctuellement, des concentrations plus élevées sont toutefois mesurées. Notamment, dans le cas du laboratoire I, pour la préparation I1b, des concentrations élevées (470 µg/kg MS) ont été mesurées (Figure 61, annexe 9). Cependant, cela n'est pas retrouvé dans la préparation I2b (< LQ). Il est donc difficile de conclure mais il semble qu'il s'agisse plutôt de difficultés analytiques pour l'analyse du DiBP rencontrées par le laboratoire central.

Les résultats des laboratoires (essai « complet ») pour DEP et DBP sont donnés sous forme de tableaux (Tableau 10 et Tableau 11).

DEP	bocal 1	bocal 1	bocal 2	bocal 2
participant	mesure 1	mesure 2	mesure 1	mesure 2
B	418	365	375	191
G	<2	<2	<2	<2
M	<100	<100	<100	<100
O	225	324	193	173
Q	< 50	< 50	< 50	< 50
R	<25	<25	<25	<25

Tableau 10 : Résultats de l'essai « complet » pour DEP en µg/kg MS – en gris, résultat <LQ

DBP	bocal 1	bocal 1	bocal 2	bocal 2
participant	mesure 1	mesure 2	mesure 1	mesure 2
B	<200	<200	<200	<200
G	<4	<4	<4	<4
M	31	26	45	53
Q	< 50	< 50	< 50	< 50
R	<100	<100	117	<100

Tableau 11 : Résultats de l'essai « complet » pour DBP en µg/kg MS – en gris, résultat <LQ

Pour le DEP, 6 laboratoires ont participé. 4 laboratoires ont des résultats inférieurs à la LQ (LQ de 2 à 100 µg/kg MS) tandis que 2 laboratoires (B et O) ont des résultats de l'ordre de 200 à 400 µg/kg MS. Toutes les mesures réalisées par le laboratoire central dans le cadre de l'essai « spécifique » sont inférieures à la LQ (25 µg/kg MS). Nous pouvons conclure que les laboratoires n'induisent pas de contamination par cette substance lors de la préparation du sédiment.

Pour le DBP, 5 laboratoires ont participé. Tous les résultats sont inférieurs à la LQ, sauf le laboratoire M, mais dont les résultats sont du même ordre de grandeur que les LQ des autres

laboratoires. Les résultats de tous les participants sont donc globalement cohérents. Il existe néanmoins de fortes différences de LQ entre les laboratoires, puisqu'elles vont de 4 à 200 µg/kg MS. 87% des résultats du laboratoire central, obtenus dans le cadre de l'essai « spécifique » sont inférieurs à la LQ (100 µg/kg MS). Les résultats supérieurs à la LQ vont de 100 à 360 µg/kg MS, proches de la LQ du laboratoire central et de l'avis agrément (données non présentées). Les laboratoires n'induisent pas de contamination significative pour le DBP lors de la préparation de leurs échantillons.

Ces résultats confirment également que le risque pris pour le flaconnage d'utiliser le joint orange pour assurer l'étanchéité du flacon est très limité en regard des dispersions analytiques.

4.4. CONCLUSIONS POUR LES SUBSTANCES ORGANIQUES

17 laboratoires sur les 19 inscrits à l'essai ont réalisé les analyses des substances organiques, parmi les HAP, phtalates et anthraquinone. On peut noter que les niveaux de concentrations étaient relativement faibles, comparés à ceux testés dans les essais interlaboratoires français sur sédiment sec. On constate que :

- la dispersion est comprise entre 18% et 98% pour les HAP, 51% pour anthraquinone et 101% pour le DEHP, lorsque les laboratoires réalisent l'ensemble de l'analyse ;
- la dispersion engendrée par la préparation physique des sédiments ne semble pas être l'effet majoritaire expliquant la variabilité observée. En revanche, une dispersion importante liée à la répétabilité de préparation des laboratoires (préparation de 2 flacons identiques) a été mise en évidence. Elle peut être liée à la répétabilité de prélèvement de la prise d'essai dans le bocal (lorsque le laboratoire ne prépare pas l'intégralité du sédiment).
- la dispersion des résultats de mesure d'un composé organique dans un sédiment brut par différents laboratoires est principalement due à l'analyse (extraction + analyse instrumentale). Même en tentant de réduire la contribution de cette étape au maximum, c'est-à-dire, dans cet essai, en faisant analyser par un même laboratoire toutes les préparations des laboratoires participants, la contribution de l'étape d'analyse reste prépondérante pour la plupart des composés organiques, en particulier pour les phtalates pour lesquels des contaminations lors des étapes d'analyse sont suspectées.

Avec les performances analytiques actuelles, l'ajout de l'étape de préparation par les laboratoires ne semble pas impacter significativement les résultats. En effet, cette étape ne semble pas engendrer de pertes ou de contaminations. En revanche une question se pose sur le sous échantillonnage réalisé par les laboratoires dans les flacons pour prélever la prise d'essai ; cette prise d'essai n'étant peut-être pas rigoureusement représentative de l'échantillon reçu.

5. Conclusion

Cette comparaison interlaboratoires avait pour objectif d'évaluer l'impact de l'étape de préparation des sédiments par les laboratoires, en vue de l'analyse de métaux et de composés organiques réglementaires. Cette étape n'est actuellement pas prise en compte dans les comparaisons interlaboratoires de routine pour les sédiments car elles sont réalisées sur des échantillons prétraités au préalable par l'organisateur de l'essai.

Pour cette étude, un échantillon de sédiment brut, c'est-à-dire tel que prélevé (et tamisé à 2 mm sur site) a été envoyé aux laboratoires. 46 substances ont été ciblées : 22 métaux (dont mercure), 18 HAP, 4 phtalates et l'antraquinone. 19 laboratoires ont participé, dont certains uniquement pour les métaux ou pour les substances organiques.

Concernant la mise en place et la réalisation de cet essai, il a été difficile de maîtriser l'ensemble de la chaîne d'analyse. En effet, la partie concernant les métaux a été contrôlée plus facilement car l'ensemble de la chaîne a été gérée par AQUAREF (y compris l'analyse). En revanche, quelques difficultés sont à souligner concernant l'analyse des substances organiques par un laboratoire externe à AQUAREF, qui ont rendu l'exploitation des données difficiles (délais de rendu des résultats, cohérence de certaines données...).

Pour les métaux, 17 laboratoires sur les 19 inscrits à l'essai ont rendu des résultats pour au moins un métal. Les coefficients de variation obtenus lors de l'essai « complet » vont de 6 à 80% en fonction des métaux. Les fortes variabilités obtenues peuvent en général s'expliquer par :

- des contaminations lors de la préparation du sédiment, pour Ni, Mo et Cr, qui peuvent être apportées par utilisation de matériel en acier inoxydable contenant ces métaux, par exemple lors de l'homogénéisation des sédiments humides.
- des difficultés d'ordre analytique, notamment pour Ag, Sb, Se, Sn, U et dans une moindre mesure Hg. Il peut s'agir de concentrations faibles en regard des LQ des laboratoires, qui induisent une variabilité des résultats particulièrement importante, ou d'autres problèmes non-identifiés qui entraînent une surestimation des concentrations en métaux dans les sédiments.

Pour les substances organiques, 17 laboratoires sur les 19 inscrits à l'essai ont réalisé les analyses, parmi les HAP, phtalates et anthraquinone. Les niveaux de concentrations étaient relativement faibles comparés à ceux testés dans les essais interlaboratoires français sur sédiment sec. On constate que :

- lorsque les laboratoires réalisent l'ensemble de l'analyse, la dispersion (CV_R) est comprise entre 18 et 98% pour les HAP, 51% pour anthraquinone et 101% pour le DEHP ;
- la dispersion engendrée par la préparation physique des sédiments ne semble pas être l'effet majoritaire expliquant la variabilité observée. En revanche, une dispersion importante liée à la répétabilité de préparation des laboratoires (préparation de 2 flacons identiques) a été mise en évidence. Elle peut être liée à la répétabilité de prélèvement de la prise d'essai dans le bocal (lorsque le laboratoire ne prépare pas l'intégralité du sédiment) ;
- la dispersion des résultats de mesure d'une substance organique dans un sédiment brut par différents laboratoires est principalement due à l'analyse (extraction + analyse instrumentale). Même en réduisant la contribution de cette étape au maximum, c'est-à-

dire, dans cet essai, en faisant analyser par un même laboratoire toutes les préparations des laboratoires, la contribution de l'étape d'analyse reste prépondérante pour la plupart des substances organiques, en particulier pour les phtalates pour lesquels des contaminations lors des étapes d'analyse sont suspectées ;

- avec les performances analytiques actuelles, l'ajout de l'étape de préparation par les laboratoires ne semble pas impacter significativement les résultats pour l'analyse des molécules organique (HAP, phtalates, anthraquinone). Les dispersions observées ne sont pas liées à des pertes ou à des contaminations pendant les étapes de préparation. En revanche le sous échantillonnage pour réaliser la prise d'essai dans les flacons reçus semble être un point de difficulté, puisque cette prise d'essai n'est peut-être pas rigoureusement représentative de l'échantillon reçu.

Cet essai permet de rappeler qu'il est recommandé de limiter au maximum l'utilisation de matériel en acier inoxydable tout au long du processus d'analyse d'échantillon (prélèvement, prétraitement et analyse) pour l'analyse des métaux. Cela permet d'éviter les contaminations, notamment pour les éléments Mo, Ni et Cr, et donc de garantir une meilleure fiabilité des résultats. Pour les substances organiques, notamment, l'assurance de la représentativité de la prise d'essai, lors du sous échantillonnage du sédiment dans le flacon réceptionné, permettrait de garantir la qualité des résultats ; cette prise d'essai n'étant peut-être pas rigoureusement représentative de l'échantillon reçu.

Bibliographie

1. **P. Moreau, L. Amalric, J. Ghestem, M. Coquery, A. Dabrin, and A. Yari**, "Méthodologie de réalisation d'un lot homogène d'échantillons de sédiment brut en vue d'un essai interlaboratoires - rapport AQUAREF 2017 - 24p", (2017).
2. **Ministère de l'écologie du développement durable et de l'énergie**, "Avis relatif aux limites de quantification des couples "paramètre matrice" de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques - 14 avril 2018.", (2018).
3. **F. Eymery, J. Choubert, B. LEPOT, J. Gasperi, M. Lachenal, and M. Coquery**, "Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants prioritaires et émergents en assainissement collectif et industriel.", (2011).
4. "NF EN ISO 17892-4 - Reconnaissance et essais géotechniques - Essais de laboratoire sur les sols - Partie 4: Détermination de la distribution granulométrique des particules - AFNOR - janvier 2018", (2018).
5. "NF ISO 11465 - Qualité du sol - Détermination de la teneur pondérale en matière sèche et en eau - Méthode gravimétrique", (1994).
6. "NF ISO 10694 - Qualité du sol - Dosage du carbone organique et du carbone total après combustion sèche (analyse élémentaire)", (1995).
7. "NF ISO 13528 - Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaison interlaboratoires", (2015).
8. **A. M. Commitee**, AMC technical brief, **6** (2001).
9. **A. M. Commitee**, Analyst, **114** (1989).
10. **A. M. Commitee**, Analyst, **114** (1989).
11. **E. Lionard, A. Dabrin, M. Coquery, J. Ghestem, and F. Botta**, "Essai collaboratif sur l'échantillonnage des sédiments de rivière - rapport AQUAREF 2015 - 142p", (2015).
12. **AFNOR**, "NF EN 13346 - Caractérisation des boues - Détermination des éléments traces et du phosphore - Méthodes d'extraction à l'eau régale.", (2000).
13. "NF ISO 11466 : Qualité du sol - Extraction des éléments en traces solubles dans l'eau régale, juin 1995", (1995).
14. **AFNOR**, "NF EN ISO 15587-1 - Qualité de l'eau - Digestion pour la détermination de certains éléments dans l'eau - partie 1: digestion à l'eau régale.", (2002).
15. "NF EN ISO 13650: Amendements du sol et supports de culture - Extraction d'élément solubles dans l'eau régale - juillet 2002", (2002).
16. "NF EN ISO 11885 - Qualité de l'eau - Dosage d'éléments choisis par spectrométrie d'émission atomique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES) - (2009)", (2009).

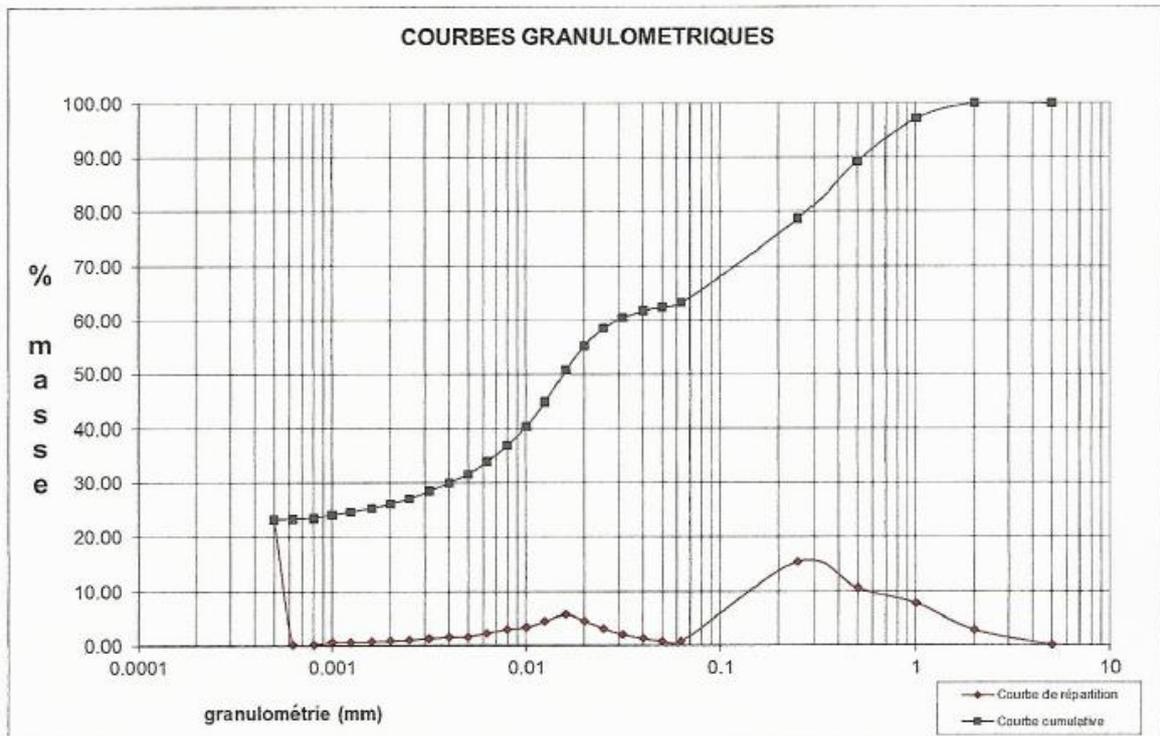
17. "NF EN ISO 17294-1 - Qualité de l'eau - Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) (2007)", (2007).
18. "NF EN ISO 17294-2 - Qualité de l'eau - Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) - Partie 2: Dosage des éléments sélectionnés y compris les isotopes d'uranium (2016)", (2016).
19. "NF ISO 12914 : Qualité du sol – Extraction assistée par micro-ondes de la fraction soluble dans l'eau régale pour la détermination des éléments - 2012 - AFNOR", (2012).
20. **AQUAREF**, "Opérations d'échantillonnage de sédiments en milieu continental (cours d'eau et plan d'eau) dans le cadre des programme de surveillance DCE - Recommandations techniques - Edition 2017", (2017).

Annexe 1

Résultats de l'analyse granulométrique du sédiment

Intervalle granulométrique	Passant à (mm)	% dans l'intervalle	% cumulés
> 2mm	5,00000	0.02	100.00
de 1 à 2 mm	2,00000	2.85	99.98
de 500 µm à 1 mm	1,00000	7.83	97.13
de 250 à 500 µm	0,50000	10.62	89.30
de 63 à 250 µm	0,25000	15.46	78.68
de 50 à 63 µm	0,06300	0.76	63.22
de 40 à 50 µm	0,05000	0.76	62.46
de 31,5 à 40 µm	0,04000	1.26	61.70
de 25 à 31,5 µm	0,03150	2.02	60.44
de 20 à 25 µm	0,02500	3.16	58.42
de 16 à 20 µm	0,02000	4.55	55.26
de 12,5 à 16 µm	0,01600	5.75	50.70
de 10 à 12,5 µm	0,01250	4.49	44.95
de 8 à 10 µm	0,01000	3.41	40.46

Intervalle granulométrique	Passant à (mm)	% dans l'intervalle	% cumulés
de 6,3 à 8 µm	0,00800	3.03	37.05
de 5 à 6,3 µm	0,00630	2.34	34.01
de 4 à 5 µm	0,00500	1.64	31.67
de 3,15 à 4 µm	0,00400	1.52	30.03
de 2,5 à 3,15 µm	0,00315	1.33	28.51
de 2 à 2,5 µm	0,00250	1.01	27.19
de 1,6 à 2 µm	0,00200	0.82	26.17
de 1,25 à 1,6 µm	0,00160	0.70	25.35
de 1 à 1,25 µm	0,00125	0.57	24.66
de 0,8 à 1 µm	0,00100	0.57	24.09
de 0,63 à 0,8 µm	0,00080	0.19	23.52
de 0,5 à 0,63 µm	0,00063	0.13	23.33
< 0,5 µm	0,00050	23.20	23.20



Annexe 2

Formulaire participants : modalités de traitement des échantillons

Merci de répondre aux questions suivantes relatives à la méthode de préparation des échantillons :

1-	A quel(s) document(s) normatif(s) vous référez-vous pour la préparation de vos échantillons ?
métaux	
organiques	

FRACTION GRANULOMETRIQUE POUR ANALYSE

2-	Sur quelle fraction granulométrique de l'échantillon avez-vous réalisé les essais ? (totalité de l'échantillon, fraction < 2mm, autre fraction à spécifier,...)
métaux	
organiques	

3-	Dans le cas où vous avez réalisé un tamisage, s'agissait-il d'un tamisage humide ou d'un tamisage à sec ? Dans le cas d'un tamisage humide, préciser quel type d'eau a été utilisé.

4-	Dans le cas où vous avez réalisé un tamisage, avez-vous eu un refus ? Si oui, comment l'avez-vous traité ?

QUARTAGE, HOMOGENEISATION

5-	Avant toute opération, avez-vous réalisé une homogénéisation des échantillons ? Si oui, comment avez-vous procédé ?

6-	Avez-vous retiré un surnageant d'eau avant de réaliser les étapes de préparation ? Si oui, comment avez-vous procédé (siphonage, direct, ...) ?

7-	Dans chaque bocal reçu, vous deviez réaliser 2 préparations indépendantes. Comment avez-vous réalisé le sous échantillonnage ?

8-	Pour chaque préparation, pouvez-vous indiquer l'ordre des différentes étapes de préparation (retrait d'un surnageant d'eau, homogénéisation, séchage, quartage, tamisage, broyage...)

SECHAGE

9-	Approximativement, quelle masse avez-vous mise à sécher pour chaque sous échantillon d'un même bocal ?
métaux	
organiques	

10-	Quelle technique avez-vous utilisé pour le séchage (lyophilisation, étuve, à l'air...) ?
métaux	
organiques	

11-	Dans le cas d'un séchage à l'étuve, quelle a été la température de séchage ? Dans le cas d'une lyophilisation, merci de décrire l'étape de congélation (délai après réception, durée au congélateur, température, ...)
métaux	
organiques	

12-	Quelle a été la durée de séchage ?
métaux	
organiques	

BROYAGE

13-	Avez-vous réalisé un broyage ? Si oui, par quelle méthode (automatique/manuel, matériau, ...) ?
métaux	
organiques	

14-	Si vous avez réalisé un broyage, à quelle granulométrie avez-vous broyé l'échantillon ?
métaux	
organiques	

15-	Avez-vous réalisé une étape supplémentaire après le broyage ? (quartage, tamisage,...)
métaux	
organiques	

ANALYSE DES METAUX / MERCURE

16-	Quelles références normatives avez-vous suivies ? (minéralisation, analyse)
métaux	
mercure	
17-	Quelle méthode de minéralisation avez-vous mise en oeuvre? (acides, durée, température, micro onde, plaque chauffante, ...)
métaux	
mercure	
18-	Quelle méthode d'analyse avez-vous mise en œuvre ? (précisions éventuelles par rapport à la référence normative)
métaux	
mercure	
19-	Quelle prise d'essai avez-vous minéralisée ?
métaux	
mercure	

ANALYSE DES PARAMETRES ORGANIQUES

20-	Quelles méthodes avez-vous mises en œuvre? (références normatives, solvant d'extraction, type d'extraction, méthode d'analyse)
HAP	
phtalates	
anthraquinone	
21-	Quelle a été votre prise d'essai pour les analyses des composés organiques ?
HAP	
phtalates	
anthraquinone	

QUESTIONS SUR L'ESSAI

23-	Dans le cas d'un séchage par lyophilisation ou d'un séchage à une température inférieure à 105°C, réalisez vous une évaluation de l'humidité résiduelle à 105°C ou la considérez vous comme négligeable?
24-	Avez-vous rencontré des difficultés particulières pour cet essai ?
25-	Avez-vous des commentaires ou remarques concernant cet essai ?

Annexe 3

Consignes pour les laboratoires participants



Formulaire de consignes

Comparaison interlaboratoires sur « sédiment brut »

1- Objectifs de l'essai

Dans le cadre de ses travaux d'amélioration des opérations d'analyse, AQUAREF organise un essai collaboratif portant sur l'effet de la préparation physique (séchage, broyage, homogénéisation) d'échantillons de sédiment sur les résultats d'analyse. Les substances concernées sont des substances organiques et des métaux faisant partie de listes de surveillance réglementaires et/ou susceptibles d'être affectés par les opérations de préparation de la matrice avant analyse.

Des consignes très précises sont données dans ce document concernant la préparation des échantillons et le renvoi d'une partie de l'échantillon préparé. Merci de lire ce document avant de commencer toute opération sur les échantillons.

2- Matériau d'essai

Un échantillon de sédiment de cours d'eau sera distribué. L'échantillon a été tamisé sur site à 2 mm lors de l'échantillonnage, puis homogénéisé en laboratoire et réparti dans des bocaux pour l'essai. Chaque participant recevra 2 bocaux en verre contenant environ 500 g de sédiment humide (non séché, non broyé).

3- Liste des paramètres

Les paramètres à analyser sont répertoriés dans le tableau suivant :

Code SANDRE	Nom SANDRE	Famille chimique
1387	Mercure	Métaux
1361	Uranium	Métaux
1364	Lithium	Métaux
1368	Argent	Métaux
1369	Arsenic	Métaux
1370	Aluminium	Métaux
1373	Titane	Métaux
1376	Antimoine	Métaux
1379	Cobalt	Métaux
1380	Etain	Métaux
1382	Plomb	Métaux
1383	Zinc	Métaux



Code SANDRE	Nom SANDRE	Famille chimique
1384	Vanadium	Métaux
1385	Sélénium	Métaux
1386	Nickel	Métaux
1388	Cadmium	Métaux
1389	Chrome	Métaux
1392	Cuivre	Métaux
1393	Fer	Métaux
1394	Manganèse	Métaux
1395	Molybdène	Métaux
1396	Baryum	Métaux
2555	Thallium	Métaux
1082	Benzo(a)anthracène	HAP
1115	Benzo(a)pyrène	HAP
1116	Benzo(b)fluoranthène	HAP
1117	Benzo(k)fluoranthène	HAP
1118	Benzo(ghi)pérylène	HAP
1191	Fluoranthène	HAP
1204	Indéno(1,2,3-cd)pyrène	HAP
1453	Acénaphène	HAP
1458	Anthracène	HAP
1476	Chrysène	HAP
1517	Naphtalène	HAP
1524	Phénanthrène	HAP
1537	Pyrène	HAP
1618	Méthyl-2-naphtalène	HAP
1619	Méthyl-2 fluoranthène	HAP
1621	Dibenzo(ah)anthracène	HAP
1623	Fluorène	HAP
7102	Anthanthrène	HAP
2013	Anthraquinone	Anilines et dérivés
1462	n-Butyl phtalate	Phtalates
1527	Diéthylphtalate	Phtalates
5325	Diisobutyl phthalate	Phtalates
6616	Di(2-ethylhexyl)phtalate (DEHP)	Phtalates



4- Planning et déroulement de l'essai

Chaque participant se voit attribuer une lettre d'identification.

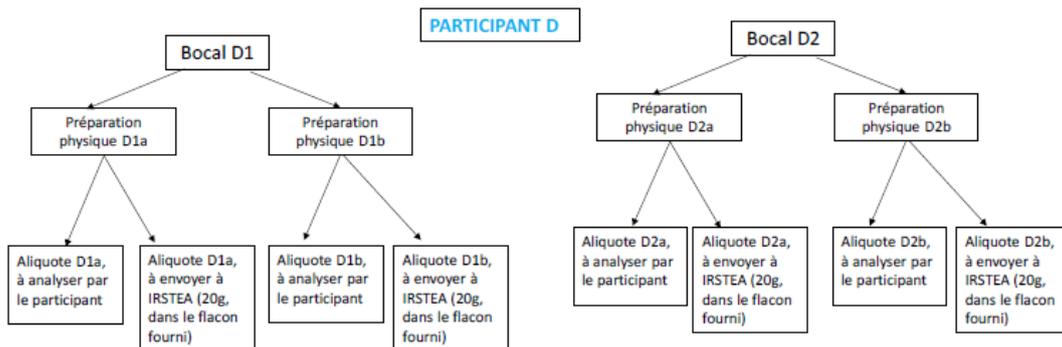
Pour chaque bocal reçu par le participant, 2 préparations physiques complètes (séchage, broyage,...) indépendantes sont à réaliser : pour chaque bocal, le laboratoire prélève 2 aliquotes de l'échantillon brut qui sont ensuite chacune soumises au séchage, broyage... Sur chaque préparation, une partie est analysée par le participant (paramètres du tableau § 3.) et une partie doit être envoyée à l'Irstea dans le flacon en verre ambré fourni.

Le logigramme ci-dessous résume le protocole à suivre (exemple du participant codé « D »).

Le participant « D » reçoit 2 bocaux de sédiment brut D1 et D2. Il réalise 2 préparations (séchage, broyage,...) indépendantes pour le bocal D1 (D1a et D1b) et 2 préparations (séchage, broyage,...) indépendantes pour le bocal D2 (D2a et D2b).

Pour chaque préparation D1a, D1b, D2a et D2b, le laboratoire analyse une aliquote pour l'ensemble des paramètres du tableau § 3 et prélève une autre aliquote de 20 g environ à envoyer à Aquaref dans les flacons en verre ambré fournis.

Le laboratoire transmettra donc 4 résultats d'analyses (cotés D1a, D1b, D2a et D2b) dans le formulaire qui sera envoyé par mail, et enverra 4 flacons (également cotés D1a, D1b, D2a et D2b). Ces flacons seront analysés par un laboratoire central pour les éléments du tableau §3.





A réception, le laboratoire accusera la bonne réception des échantillons en retournant par mail l'accusé de réception joint au colis.

La préparation des 2 bocaux d'échantillon devra être démarrée dans les 24 h suivant la réception.

L'analyse devra être réalisée dans les 10 jours suivant la fin de la préparation.

L'envoi des flacons contenant les aliquotes préparés devra être fait au plus tard le 20 avril à l'adresse ci-dessous, dans l'emballage de votre choix (le carton de l'essai peut être réutilisé). Il n'est pas nécessaire de réfrigérer les échantillons pour le transport, mais il est essentiel de s'assurer que les échantillons sont emballés avec soin pour éviter tout dommage. Les frais d'envoi ne sont pas pris en charge par AQUAREF.

Lors de l'envoi des flacons, merci d'informer M. Anice Yari (Irstea), qui confirmera la bonne réception des colis.

Irstea Lyon-Villeurbanne – M. Anice YARI
Laboratoire de chimie des milieux aquatiques (LAMA)
5 rue de la Doua
CS 20244
69 625 Villeurbanne Cedex
Tél. : 04 72 20 89 46
Mail : anice.yari@irstea.fr

Opération	Date
Envoi des colis contenant les échantillons et les flacons vides par le BRGM	Mardi 10 avril 2018
Réception des colis par les participants	Mercredi 11 avril 2018 (avant 13 h) Les échantillons sont à conserver dès réception à l'obscurité et au froid ($5 \pm 3^{\circ}\text{C}$) jusqu'au début du traitement
Etape de préparation des échantillons (séchage, congélation, lyophilisation...)	A démarrer dans les 24 h suivant la réception
Renvoi à Irstea des 4 flacons contenant un sous échantillon préparé	Vendredi 20 avril au plus tard
Analyse	A réaliser dans les 10 jours suivant la préparation physique
Envoi des résultats par mail au BRGM	Vendredi 25 mai 2018 (formulaire transmis par mail)



5- Résultats et métadonnées

Pour les micropolluants organiques, les résultats d'analyse seront exprimés en $\mu\text{g}/\text{kg}$ matière sèche ($\mu\text{g}/\text{kg}$ MS à 105°C). Pour les métaux et mercure, les résultats d'analyse seront exprimés en mg/kg matière sèche (mg/kg MS à 105°C), sauf pour Al et Fe, pour lesquels les résultats d'analyse seront exprimés en g/kg matière sèche (g/kg MS à 105°C). Le laboratoire veillera à déterminer l'humidité résiduelle entre l'échantillon préparé pour l'analyse des contaminants et l'échantillon séché à 105°C pour exprimer les résultats sur la matière sèche à 105°C .

Les laboratoires devront remplir le formulaire de résultats et renseigner les modalités de traitement des échantillons (onglet « résultats » et onglet « méthode ») et le retourner par mail à l'adresse indiquée ci-dessous.

Pour toute question relative à l'essai, et pour l'envoi des fichiers de résultats, contacter Pauline Moreau :
p.moreau@brgm.fr
02 38 64 31 29

Annexe 4

Planning pour la réalisation de l'essai

Opération	Date
mail d'information aux laboratoires via le mailing Aquaref	13 mars 2018
prélèvement du sédiment	4 avril 2018
envoi des consignes aux participants	6 avril 2018
mise en bocaux du sédiment	9 avril 2018
Envoi des colis aux participants	10 avril 2018
Réception des colis par les participants	11 avril 2018
Renvoi à Aquaref des 4 flacons contenant un sous échantillon préparé	20 avril 2018
Envoi des résultats par mail au BRGM	25 mai 2018
réception des résultats pour les métaux par le laboratoire central	18 juin 2018
réception des résultats pour les organiques par le laboratoire central	21 septembre 2018

Annexe 5

Résultats de l'étude d'homogénéité pour les métaux, avec le nombre de laboratoires ayant rendu des résultats quantifiés par rapport au nombre de laboratoires ayant rendu des résultats

Elément	Nombre de laboratoires ayant rendu des résultats quantifiés	Ecart-type d'homogénéité Ss (mg/kg MS)	Ecart-type de l'essai « complet » σ (mg/kg MS)
Ag	3/10	0,00603	0,107
Al	17/17	0	3,92
As	17/17	0	3,38
Ba	14/14	0	89,8
Cd	17/17	0	0,215
Co	16/16	0	2,13
Cr	17/17	0	8,03
Cu	17/17	0	6,50
Fe	17/17	0	3,68
Hg	15/17	0	0,0226
Li	10/10	0	5,16
Mn	17/17	0	86,3
Mo	8/15	0,0215	0,901
Ni	17/17	0,584	3,90
Pb	17/17	0	9,95
Sb	7/14	0,103	0,849
Se	5/16	0	0,560
Sn	14/15	0	1,43
Ti	15/15	0	295
Tl	6/13	0	0,173
U	8/9	0	0,731
V	13/13	0	8,26
Zn	17/17	0	36,7

Annexe 6

Résultats métaux (graphiques)

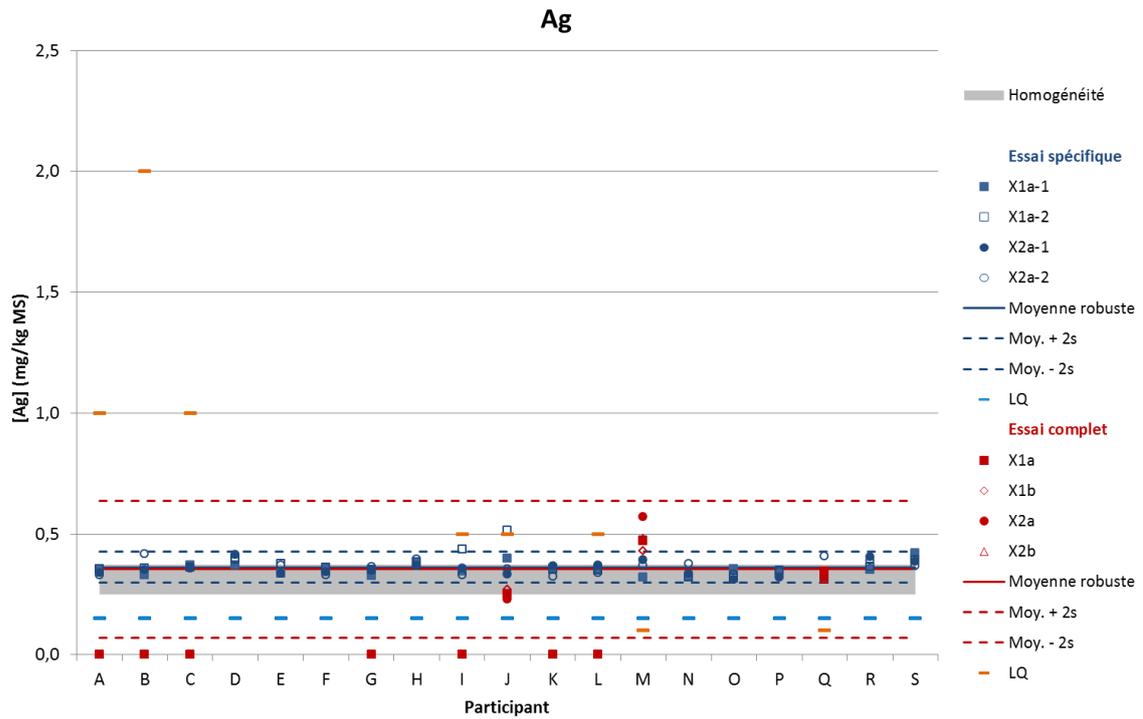


Figure 14 : Résultats de l'analyse de l'argent obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu). Les LQ des laboratoires G et K (5 et 10 mg/kg MS respectivement) ont été retirées par souci d'échelle.

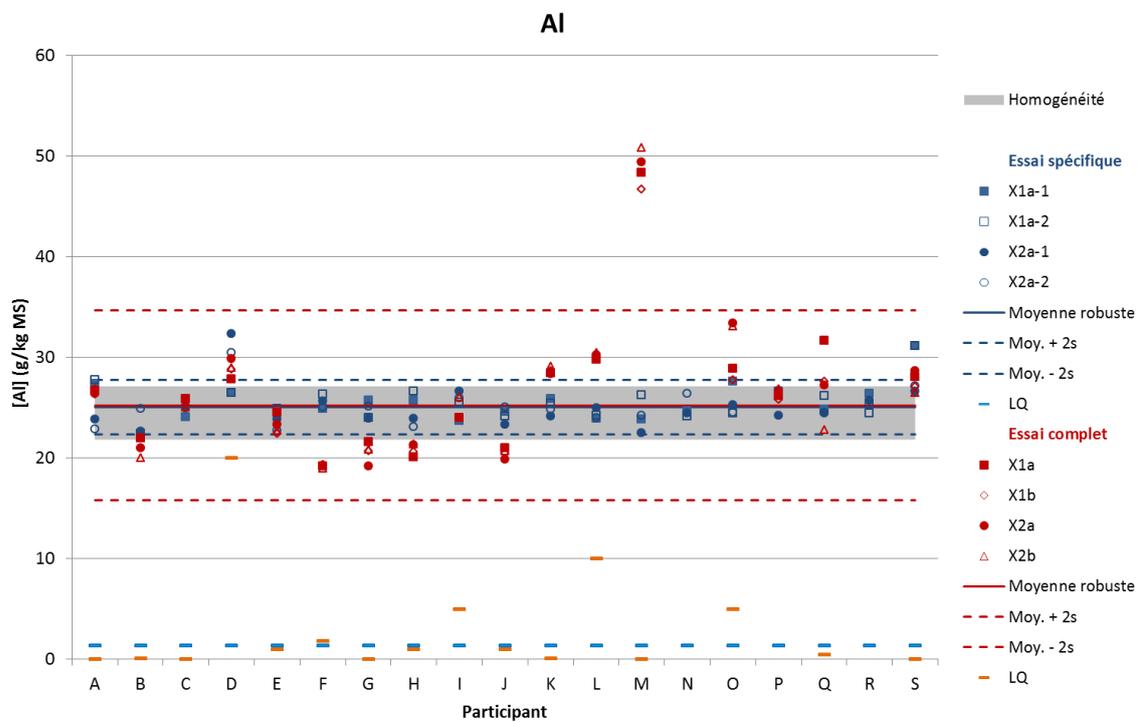


Figure 15 : Résultats de l'analyse de l'aluminium obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).

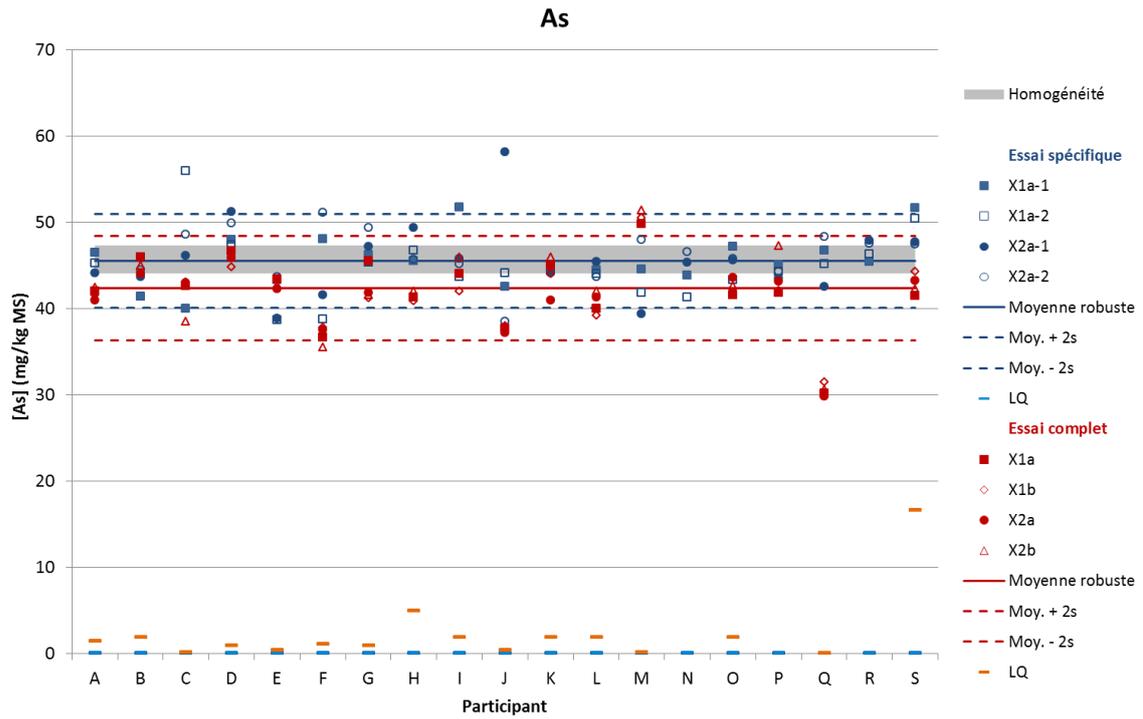


Figure 16 : Résultats de l'analyse de l'arsenic obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).

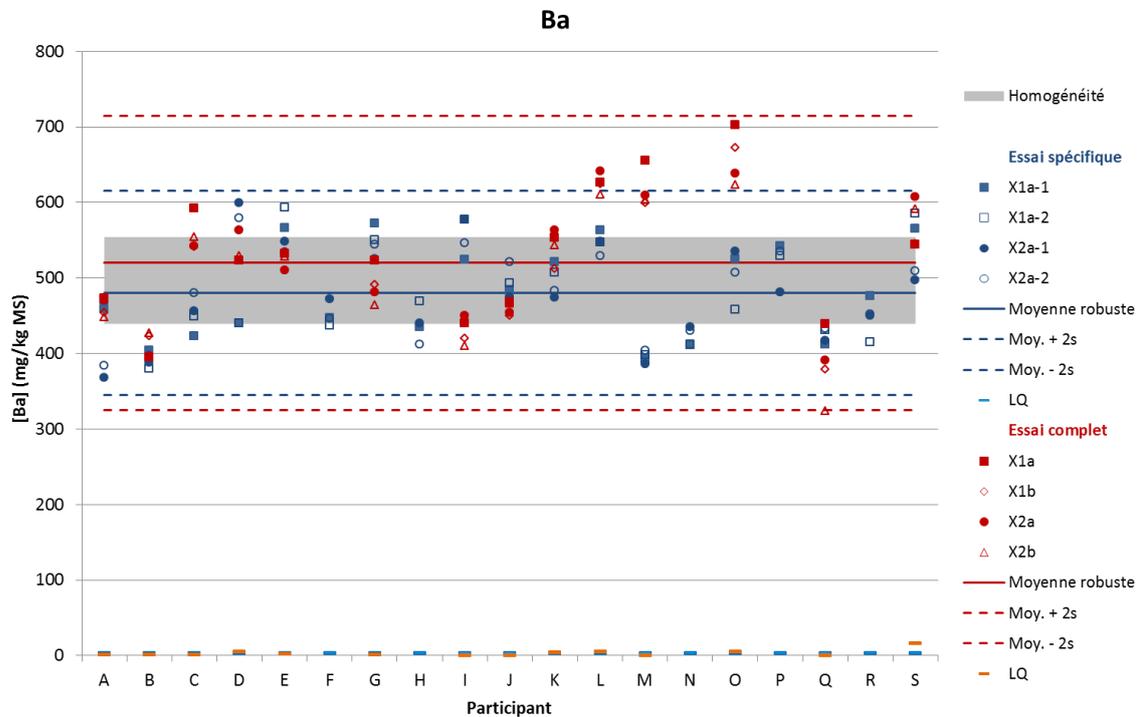


Figure 17 : Résultats de l'analyse du baryum obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).

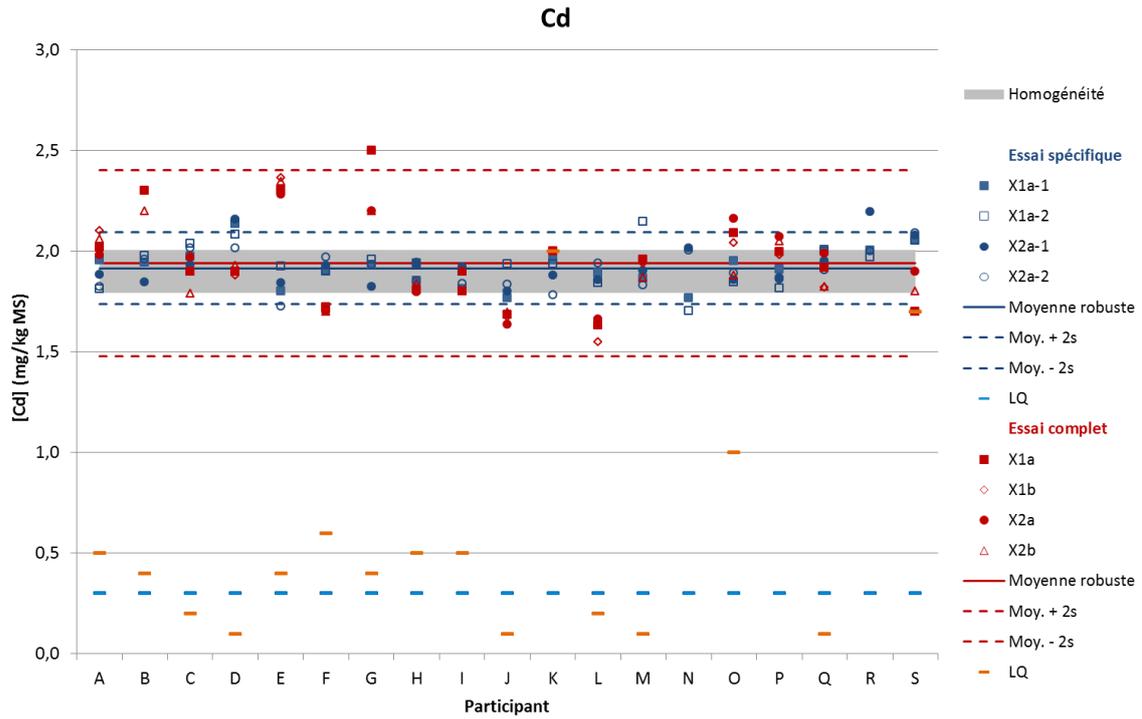


Figure 18 : Résultats de l'analyse du cadmium obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).

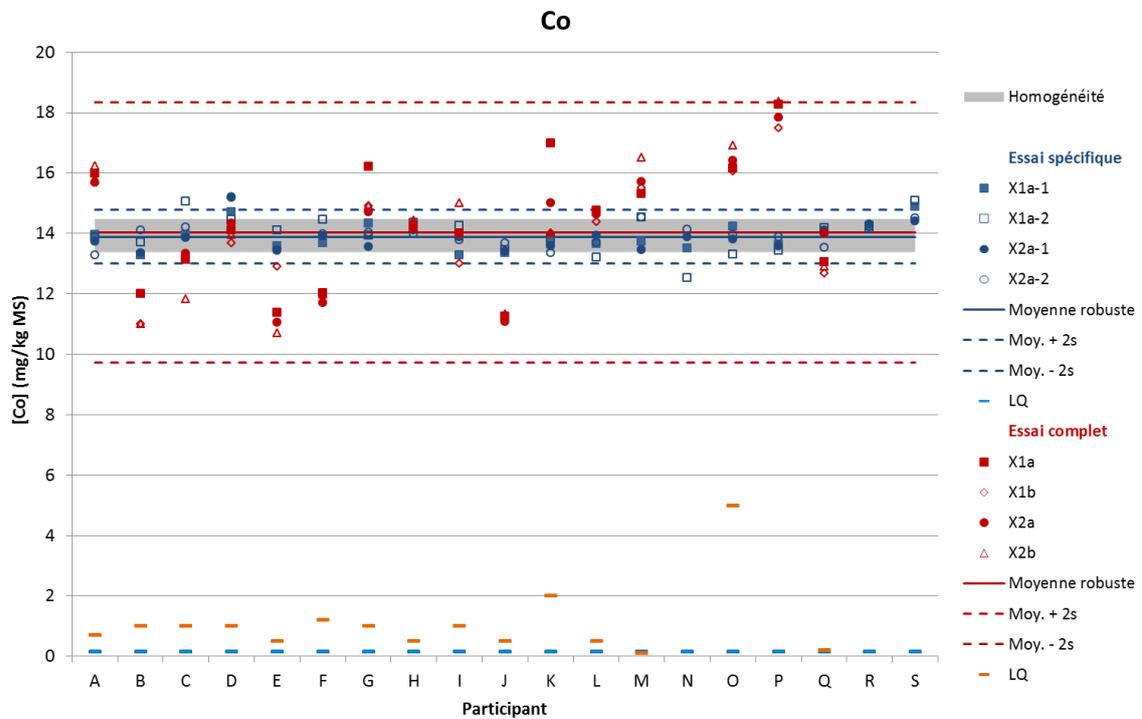


Figure 19 : Résultats de l'analyse du cobalt obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).

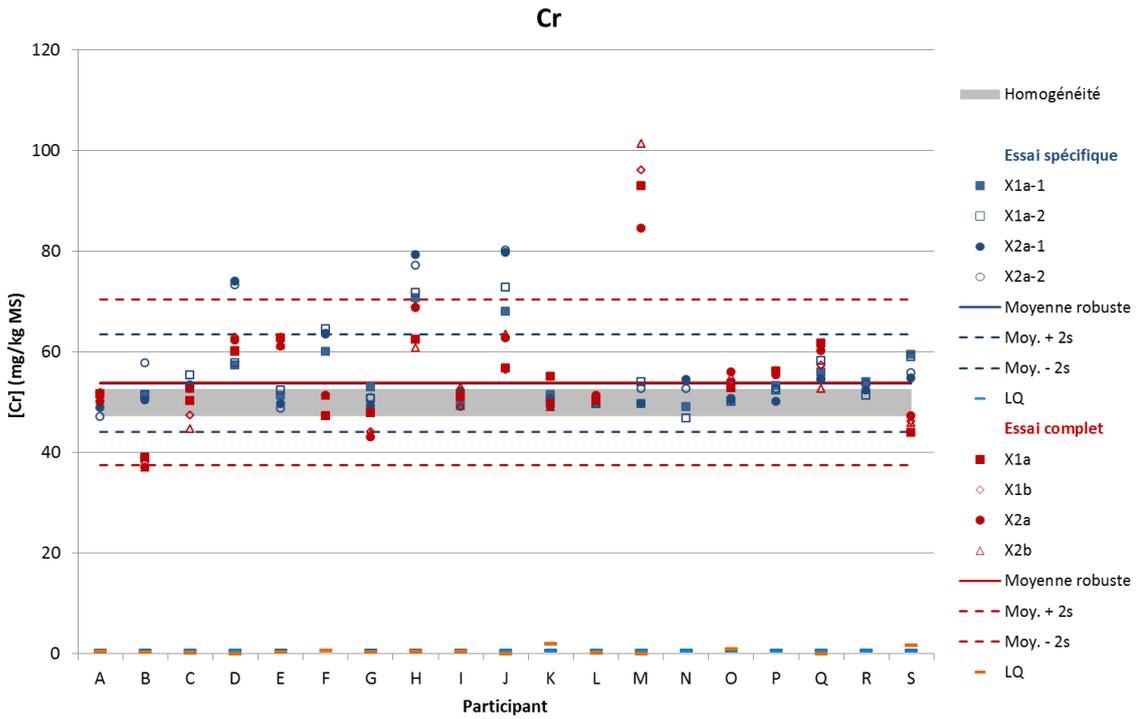


Figure 20 : Résultats de l'analyse du chrome obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).

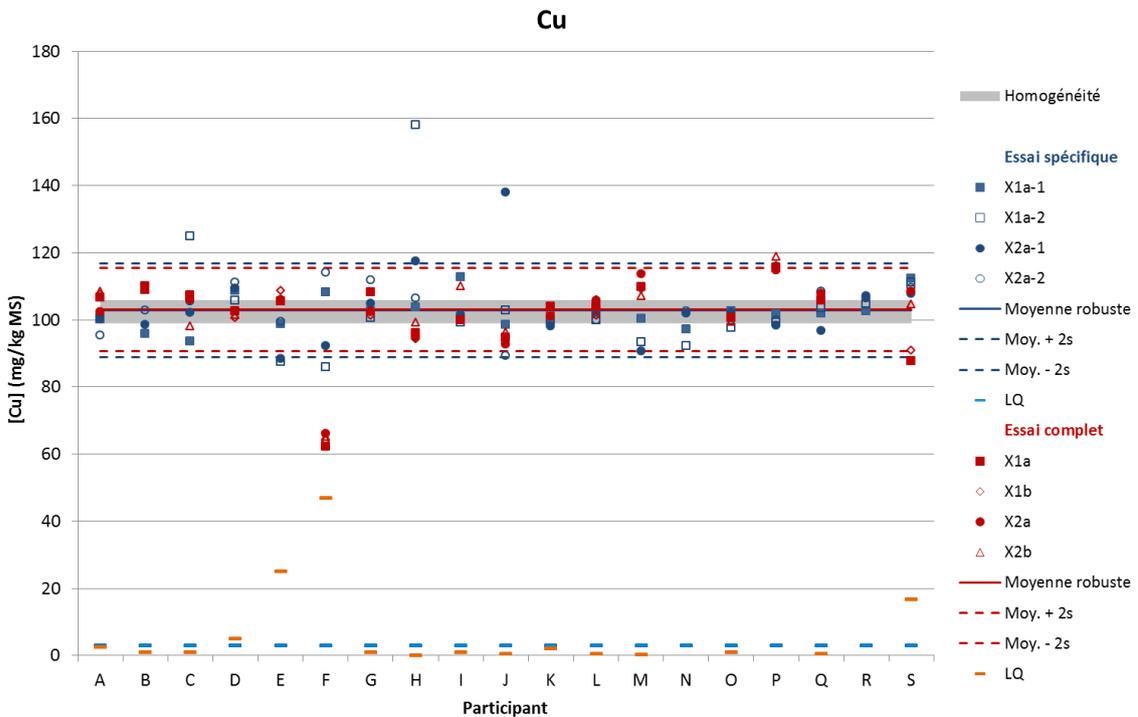


Figure 21 : Résultats de l'analyse du cuivre obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).

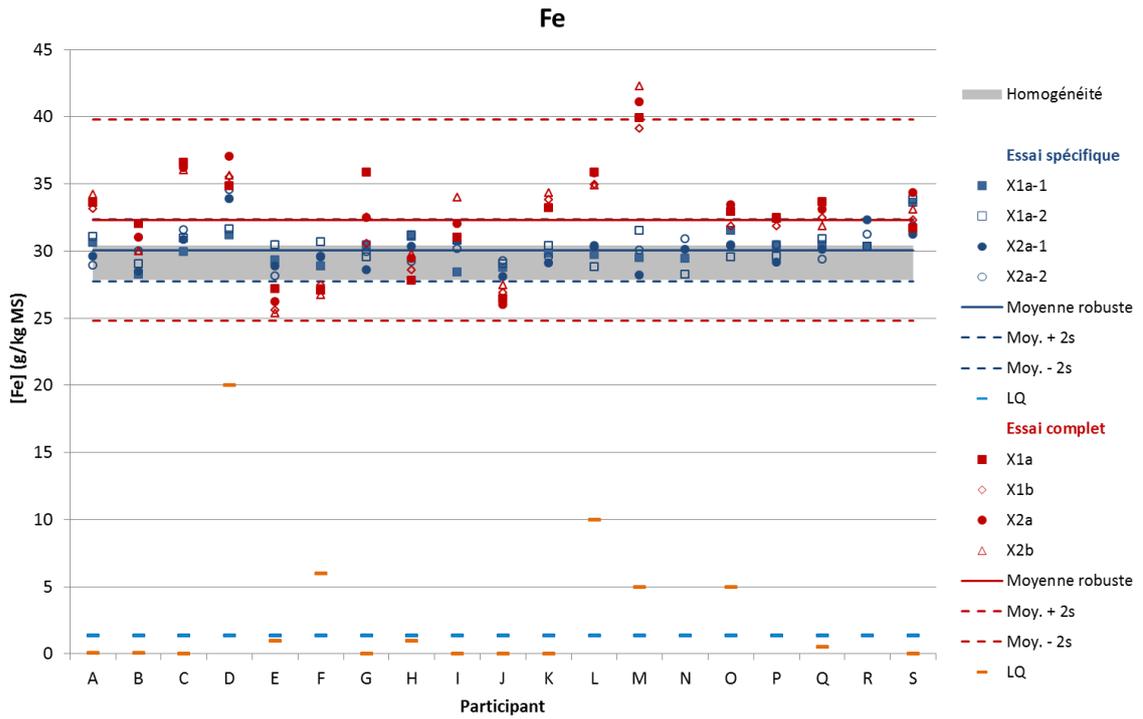


Figure 22 : Résultats de l'analyse du fer obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).

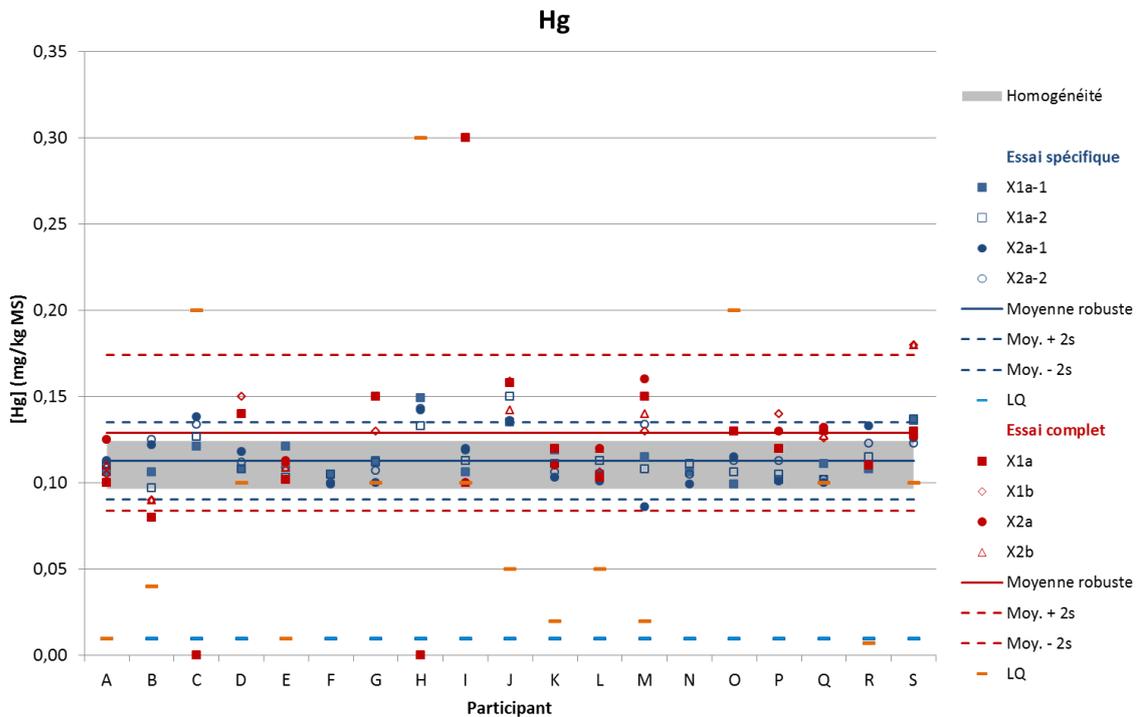


Figure 23 : Résultats de l'analyse du mercure obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).

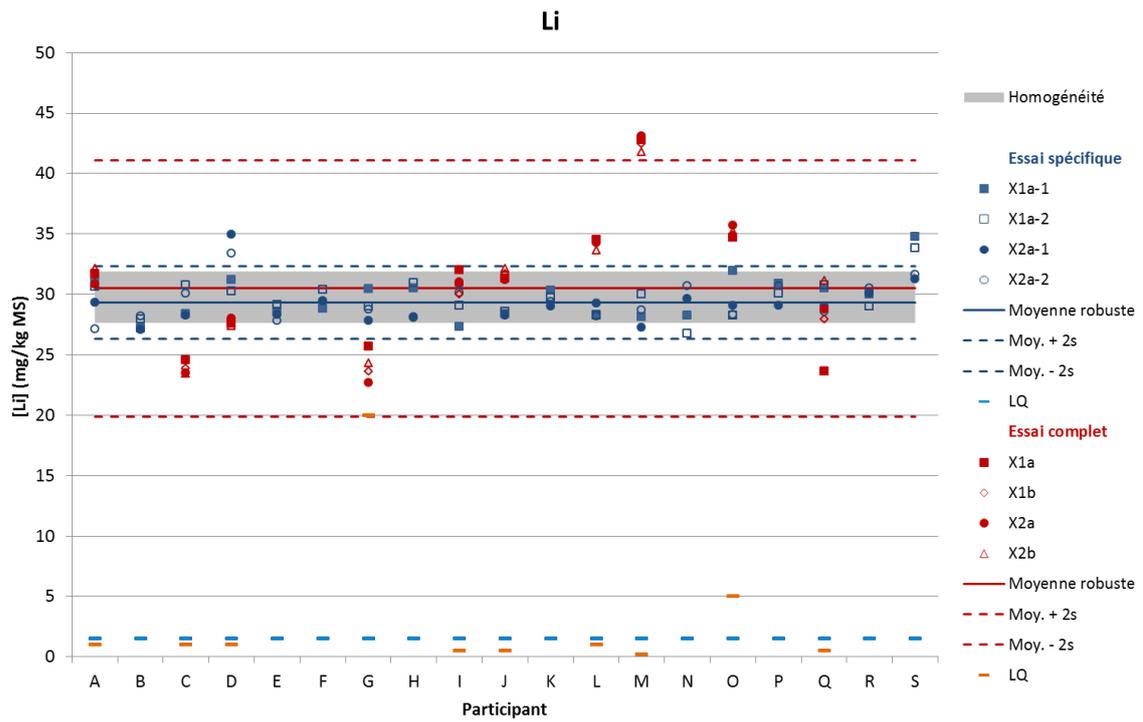


Figure 24 : Résultats de l'analyse du lithium obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).

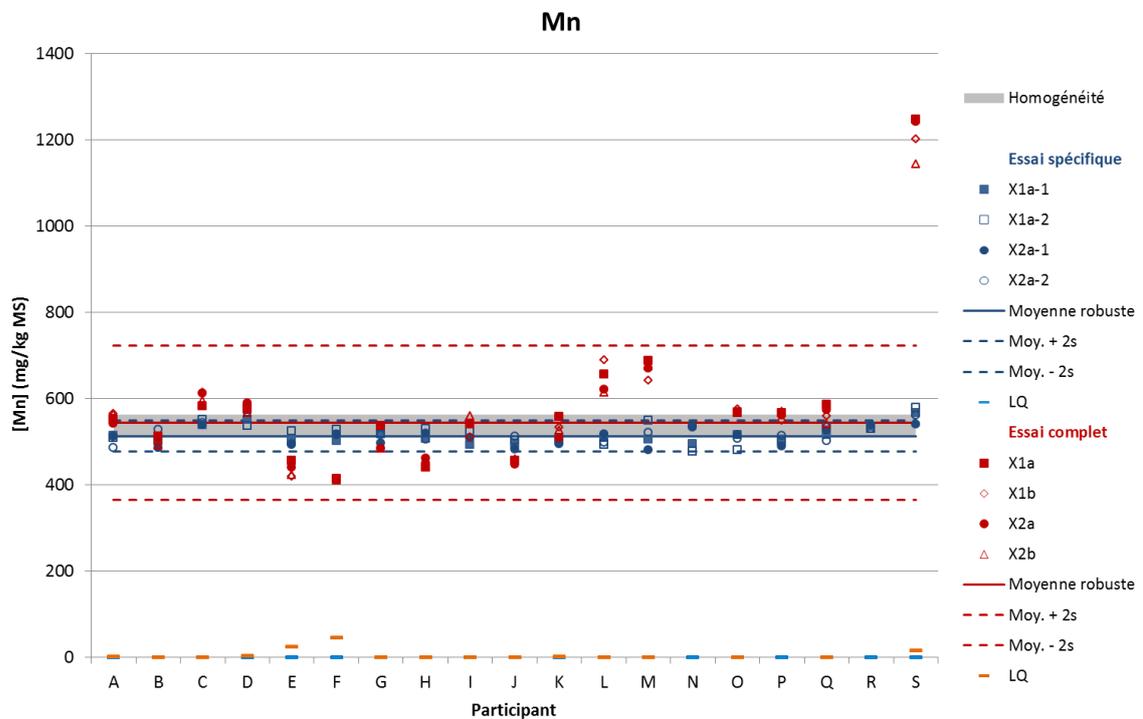


Figure 25 : Résultats de l'analyse du manganèse obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).

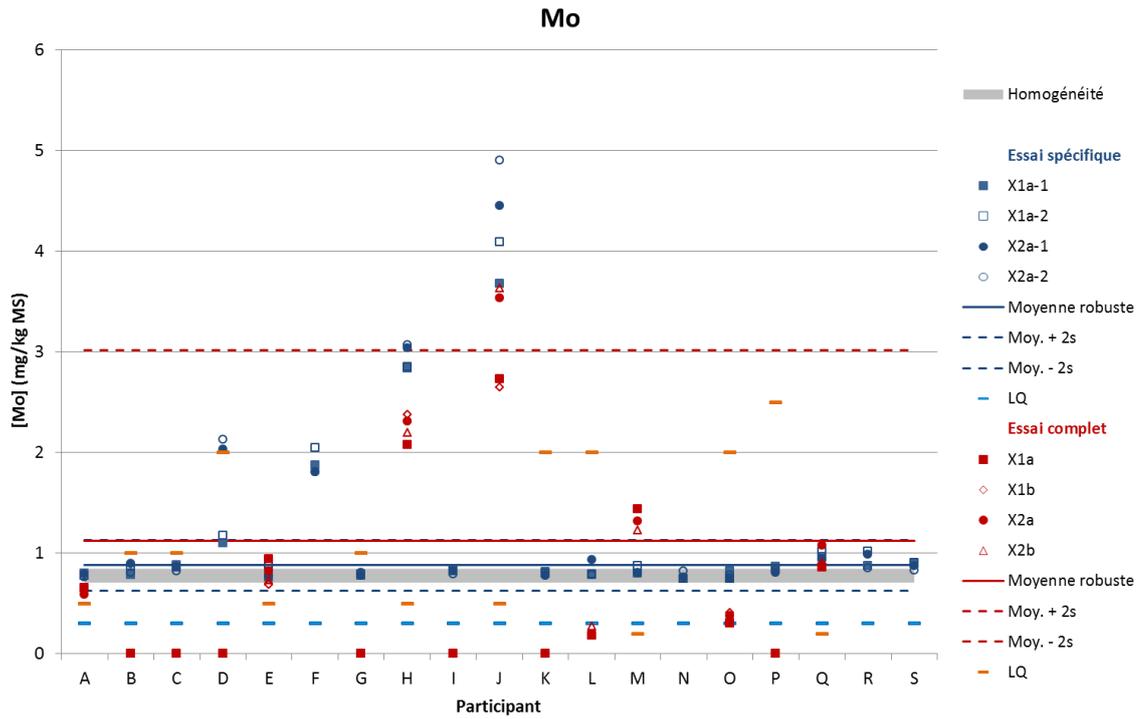


Figure 26 : Résultats de l'analyse du molybdène obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).

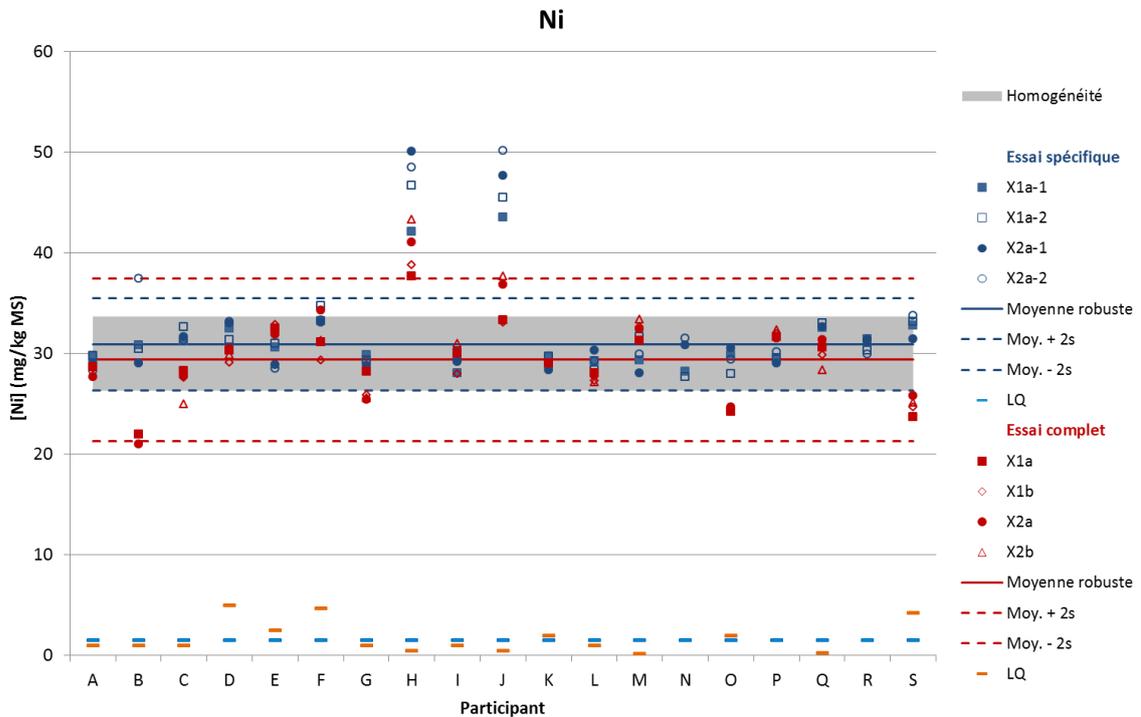


Figure 27 : Résultats de l'analyse du nickel obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).

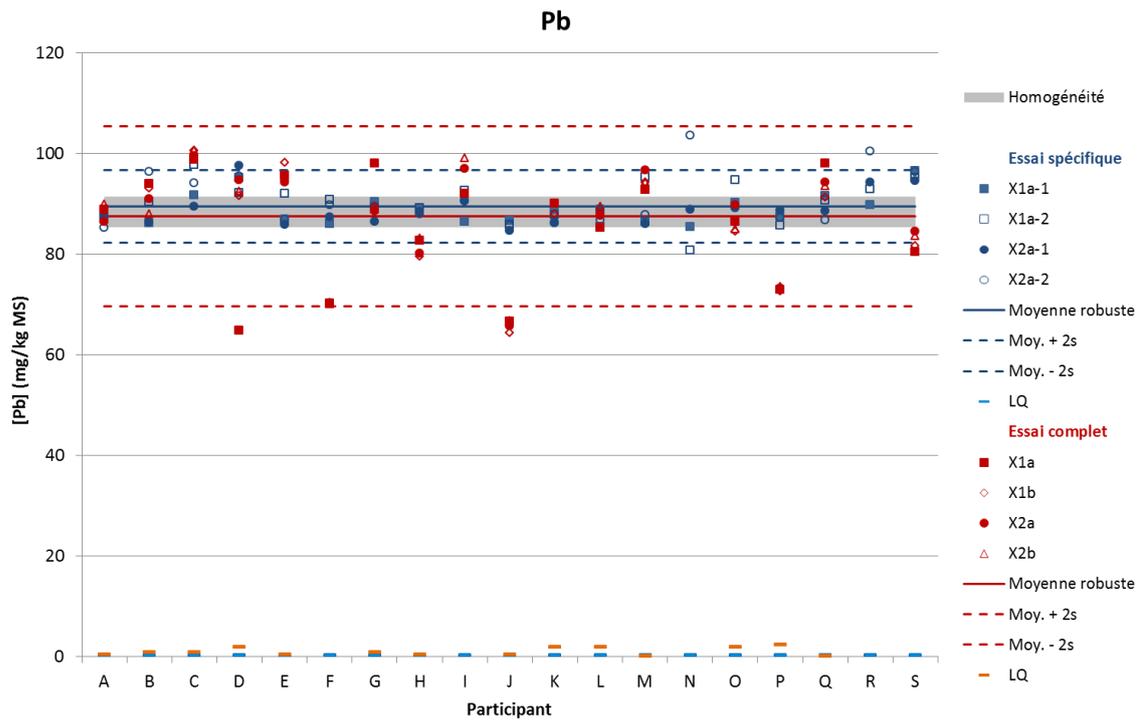


Figure 28 : Résultats de l'analyse du plomb obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).

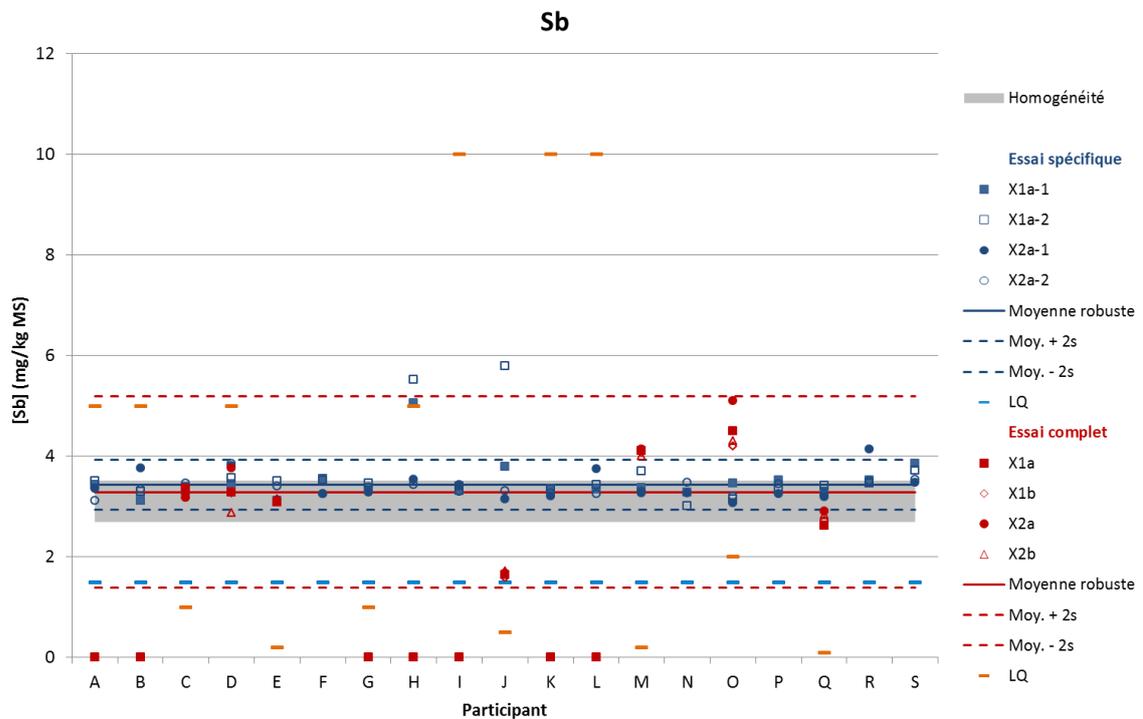


Figure 29 : Résultats de l'analyse de l'antimoine obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).

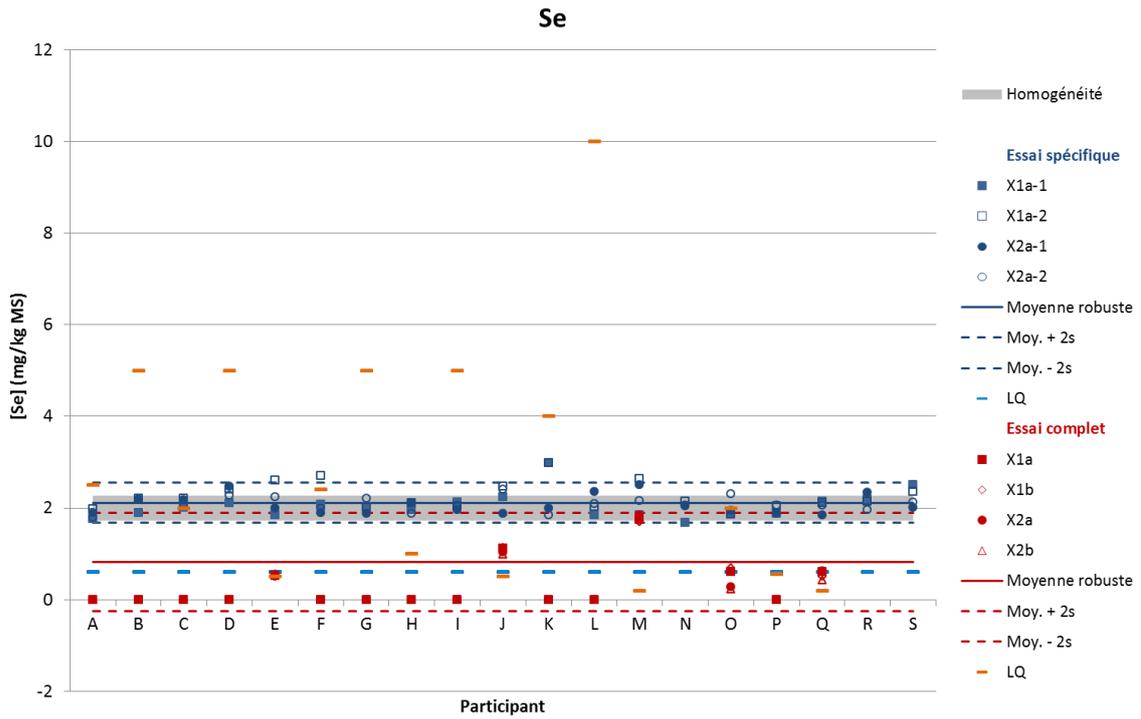


Figure 30 : Résultats de l'analyse du sélénium obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).

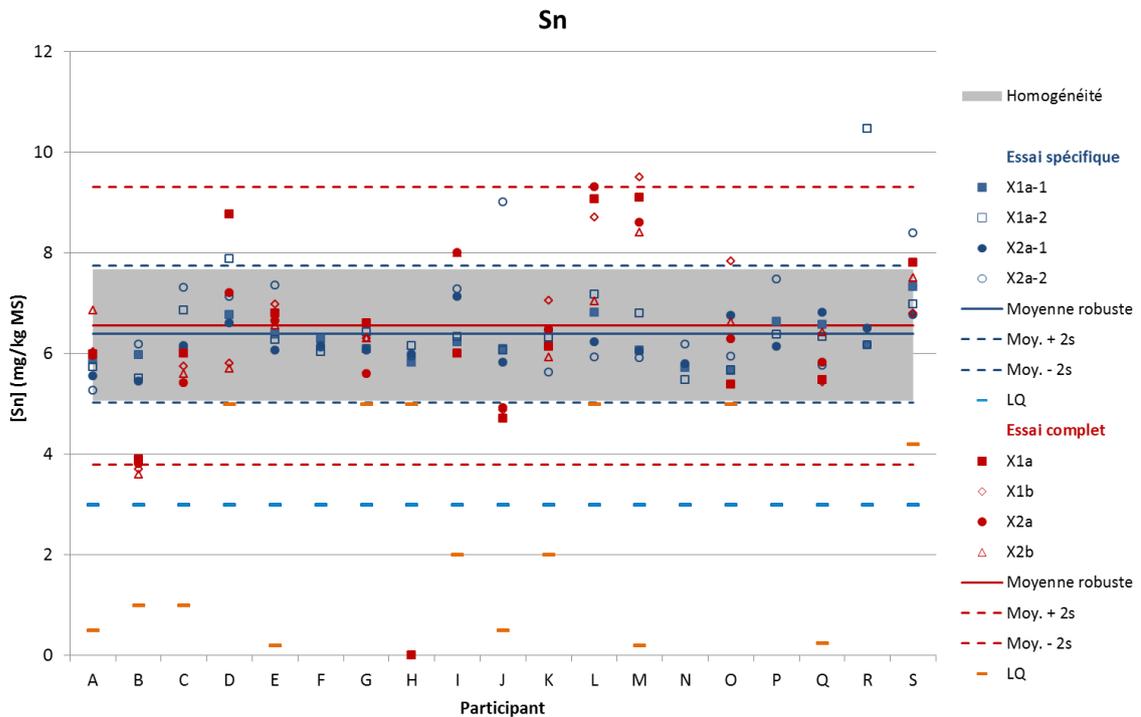


Figure 31 : Résultats de l'analyse de l'étain obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).

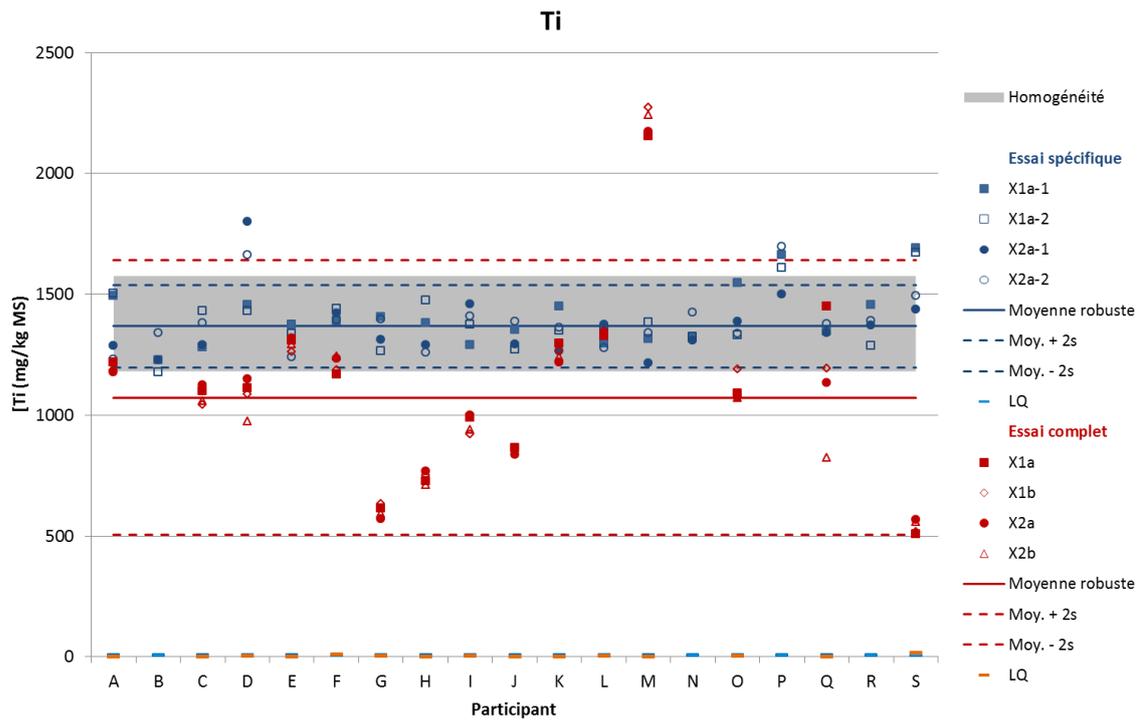


Figure 32 : Résultats de l'analyse du titane obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).

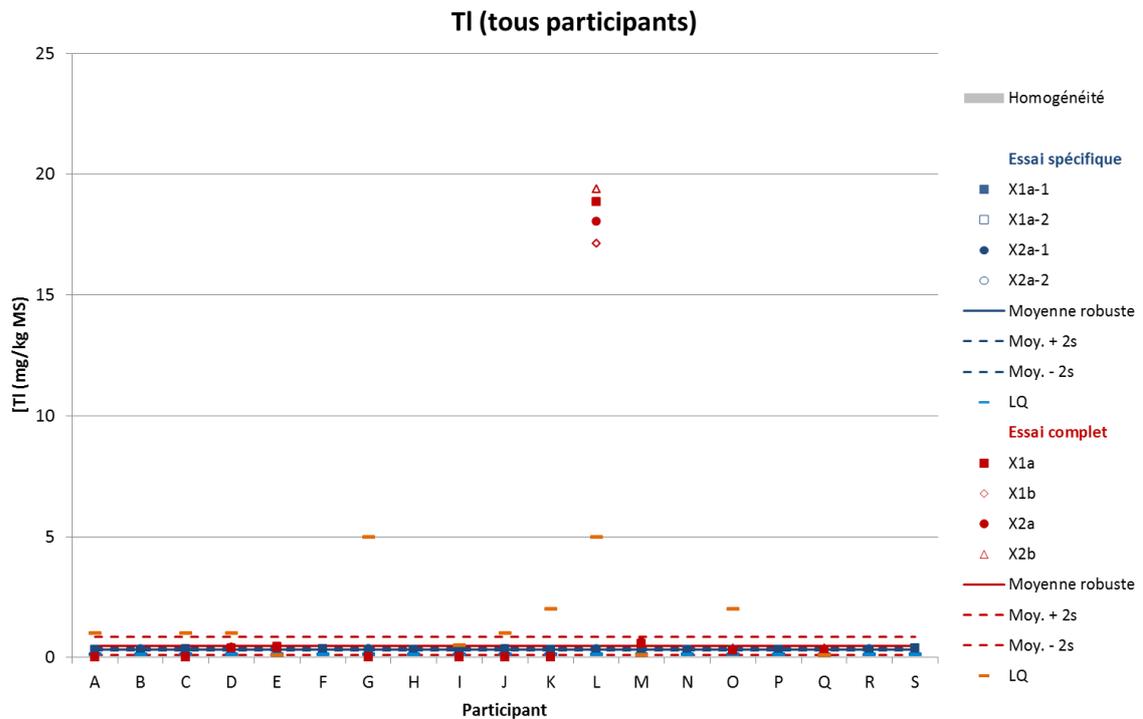


Figure 33 : Résultats de l'analyse du thallium obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).

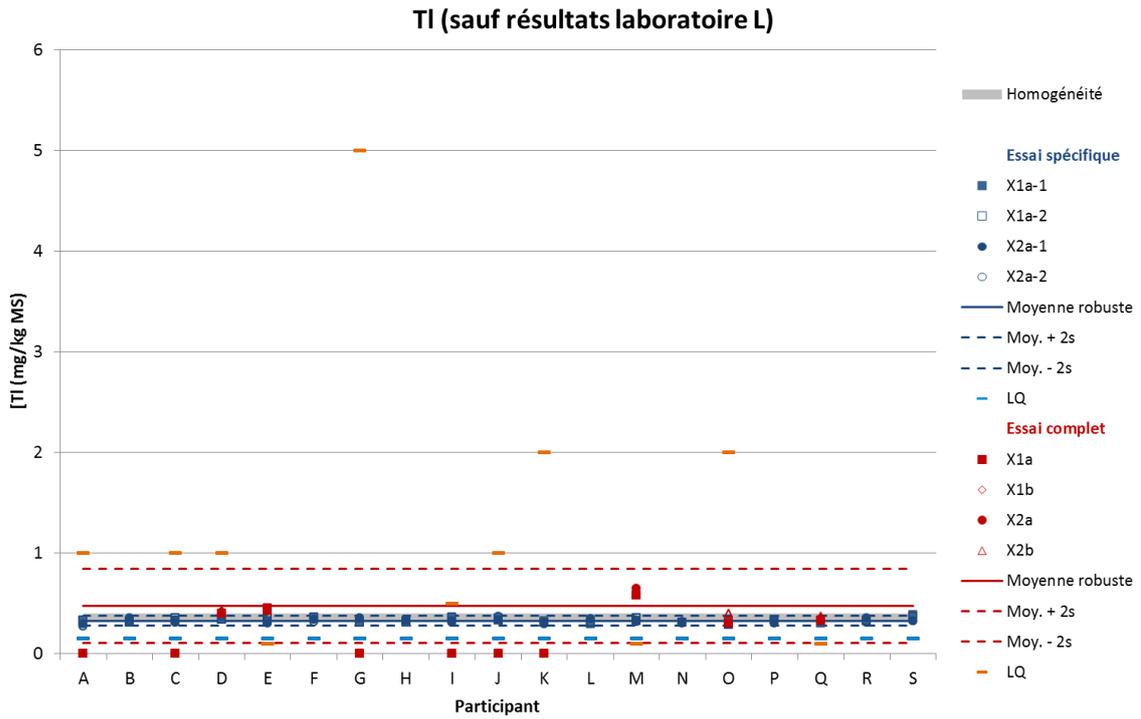


Figure 34 : Résultats de l'analyse du thallium obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu). Les résultats du laboratoire L (18 mg/kg MS en moyenne) ont été retirés par souci d'échelle.

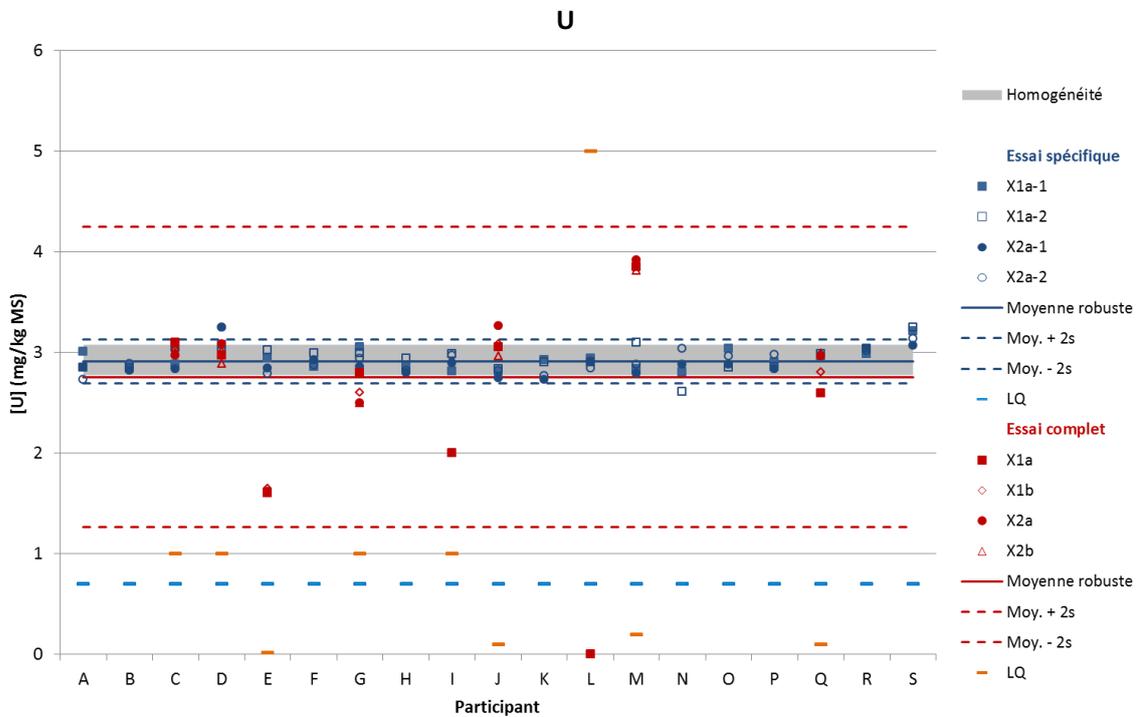


Figure 35 : Résultats de l'analyse de l'uranium obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).

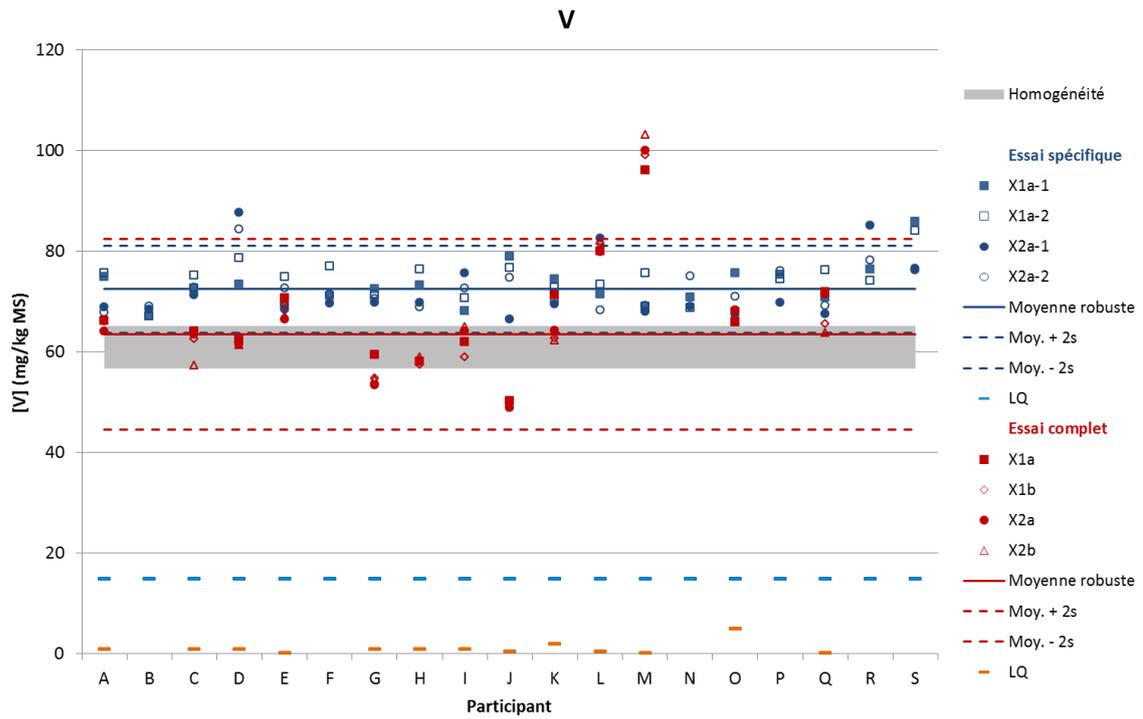


Figure 36 : Résultats de l'analyse du vanadium obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).

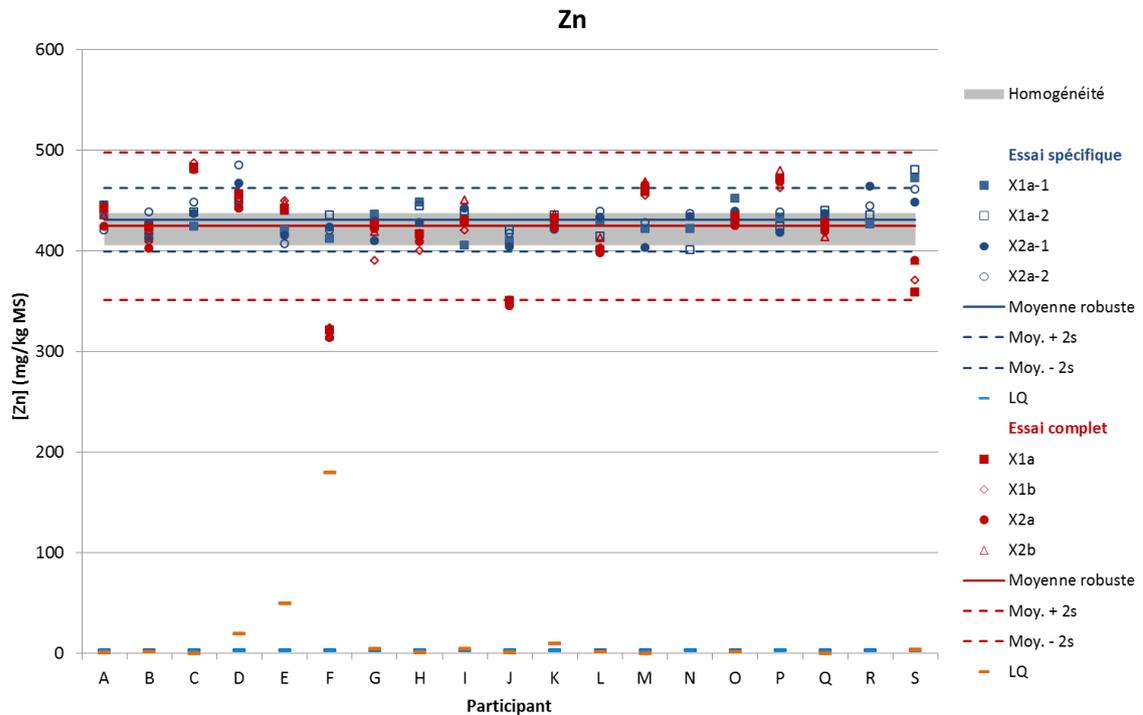


Figure 37 : Résultats de l'analyse du zinc obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).

Annexe 7

Moyennes des laboratoires pour les métaux obtenues dans l'essai complet

Participant	Ag	Al	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Li	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Ti	Tl	U	V	Zn
A	<LQ	26568	41.8	461	2.04	16.0	51.3	106	33650	0.110	31.6	556	0.633	28.4	88.4	<LQ	<LQ	6.21	1196	<LQ	N/A	65.6	436
B	<LQ	21000	45.3	410	2.28	11.5	37.8	109	31000	0.0850	N/A	503	<LQ	21.8	91.5	<LQ	<LQ	3.75	N/A	N/A	N/A	N/A	414
C	<LQ	25518	41.8	557	1.89	12.9	48.7	104	36308	<LQ	23.9	601	<LQ	27.2	99.9	3.25	<LQ	5.69	1082	<LQ	3.02	61.9	483
D	N/A	28850	45.9	545	1.90	14.0	61.3	102	35756	0.143	27.7	577	<LQ	29.9	85.9	3.30	<LQ	6.87	1081	0.410	2.99	61.8	450
E	N/A	23254	42.9	526	2.32	11.5	62.0	107	26110	0.109	N/A	435	0.795	32.4	95.9	3.11	0.523	6.75	1297	0.434	1.62	68.4	445
F	N/A	19193	36.9	N/A	1.71	11.9	49.3	64.4	27108	N/A	N/A	413	N/A	31.5	70.2	N/A	<LQ	N/A	1209	N/A	N/A	N/A	318
G	<LQ	20595	42.5	490	2.28	15.2	44.7	104	32853	0.145	24.1	498	<LQ	26.3	91.2	<LQ	<LQ	6.20	603	<LQ	2.60	55.5	414
H	N/A	20850	41.4	N/A	1.81	14.3	65.2	96.0	28903	<LQ	N/A	453	2.24	40.2	81.4	<LQ	<LQ	<LQ	740	N/A	N/A	58.1	411
I	<LQ	24500	44.0	430	1.85	14.0	51.0	103	32250	0.150	31.0	538	<LQ	29.8	95.0	<LQ	<LQ	7.50	963	<LQ	2.00	62.5	433
J	0.250	20500	37.7	460	1.67	11.2	59.8	94.6	26695	0.154	31.6	455	3.14	35.2	65.9	1.66	1.065	4.81	856	<LQ	3.09	49.8	349
K	<LQ	28623	44.0	543	2.00	15.0	50.8	102	33625	0.118	N/A	532	<LQ	29.0	89.5	<LQ	<LQ	6.40	1255	<LQ	N/A	65.1	428
L	<LQ	30188	40.7	625	1.62	14.6	50.6	104	35365	0.112	34.2	645	0.203	27.6	87.6	<LQ	<LQ	8.53	1339	18.3	<LQ	80.9	404
M	0.488	48800	50.4	617	1.93	15.8	93.7	110	40600	0.145	42.6	669	1.36	32.4	94.5	4.08	1.775	8.90	2211	0.618	3.88	99.6	462
N	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
O	N/A	30783	42.4	659	2.04	16.4	54.4	100	32820	0.130	35.1	570	0.368	24.4	86.4	4.53	0.448	6.53	1107	0.325	N/A	67.1	431
P	N/A	26363	43.6	N/A	2.02	18.0	55.8	116	32293	0.128	N/A	562	<LQ	31.9	73.0	N/A	<LQ	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	470
Q	0.324	27307	30.5	383	1.89	13.2	57.9	107	32763	0.129	27.9	565	0.933	30.0	94.3	2.77	0.542	5.79	1151	0.340	2.84	68.2	420
R	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	0.110	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
S	N/A	27558	42.8	572	1.78	N/A	45.8	97.9	32847	0.154	N/A	1209	N/A	24.8	82.5	N/A	N/A	7.48	538	N/A	N/A	N/A	377

Tableau 12 : Moyennes des laboratoires pour les métaux (essai complet)

Annexe 8

Résultats de l'étude d'homogénéité pour les substances organiques

Résultats de l'étude d'homogénéité. Pour les substances pour lesquelles Ss/σ (prenant en compte tous les flacons) est supérieur ou proche de 0.3, ce rapport a été calculé en retirant le flacon 23 (dernière colonne).

Substances	Moyenne homogénéité ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Homogénéité : écart type interflacon Ss	Homogénéité: Ss/σ	Homogénéité: Ss/σ après retrait flacon 23
Anthraquinone	53.5	0.0	0.00	
Acénaphène	NA	Pas de calcul	NA	
Anthanthrène	92.2	12.0	NA	
Anthracène	19.2	3.0	0.09	
Benzo(a)anthracène	132.7	16.7	0.28	0.15
Benzo(a)pyrène	155.3	21.5	0.38	0.23
Benzo(b)fluoranthène	173.8	23.5	0.29	0.18
Benzo(g,h,i)pérylène	84.1	12.4	0.19	
Benzo(k)fluoranthène	78.1	8.2	0.25	0.00
Chrysène	156.2	20.7	0.35	0.21
Dibenzo(ah)anthracène	17.1	0.5	0.02	
Fluoranthène	287.5	43.0	0.44	0.25
Fluorène	NA	NA	NA	
Indéno(123cd)pyrène	113.7	13.8	0.17	
Méthyl-2-fluoranthène	13.9	1.8	0.05	
Méthyl-2-naphtalène	22.1	0.0	0.00	
Naphtalène	NA	NA	NA	
Phénanthrène	107.4	7.9	0.09	
Pyrène	223.6	34.2	0.31	0.17
DBP	NA		NA	
DEHP	980.8	0.00	0.00	
DEP	NA		NA	
DiBP	NA		NA	

Annexe 9

Résultats substances organiques (graphique)

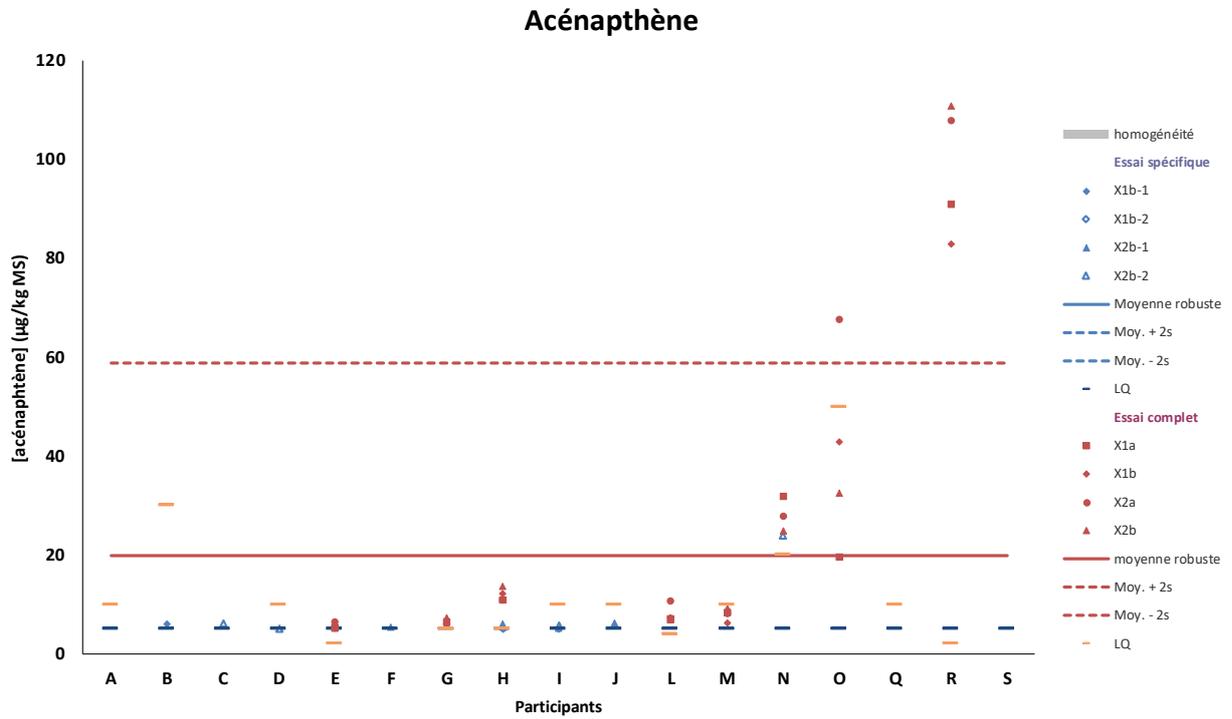


Figure 38 : Résultats de l'analyse de l'acénaphthène obtenus lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu). Pour cette substance, il n'y a pas de résultats pour l'étude d'homogénéité (cf paragraphe 4.2), du fait que les concentrations sont trop faibles (<LQ des laboratoires et du laboratoire central)

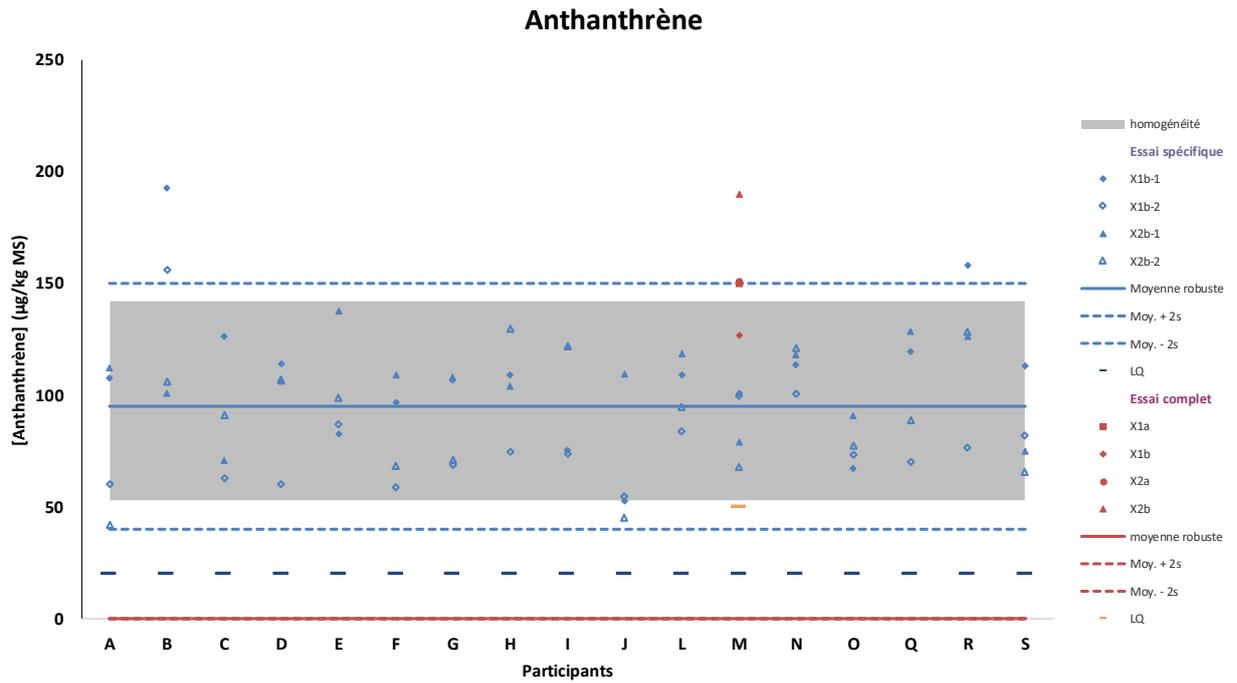


Figure 39 : Résultats de l'analyse de l'anthranthène obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).

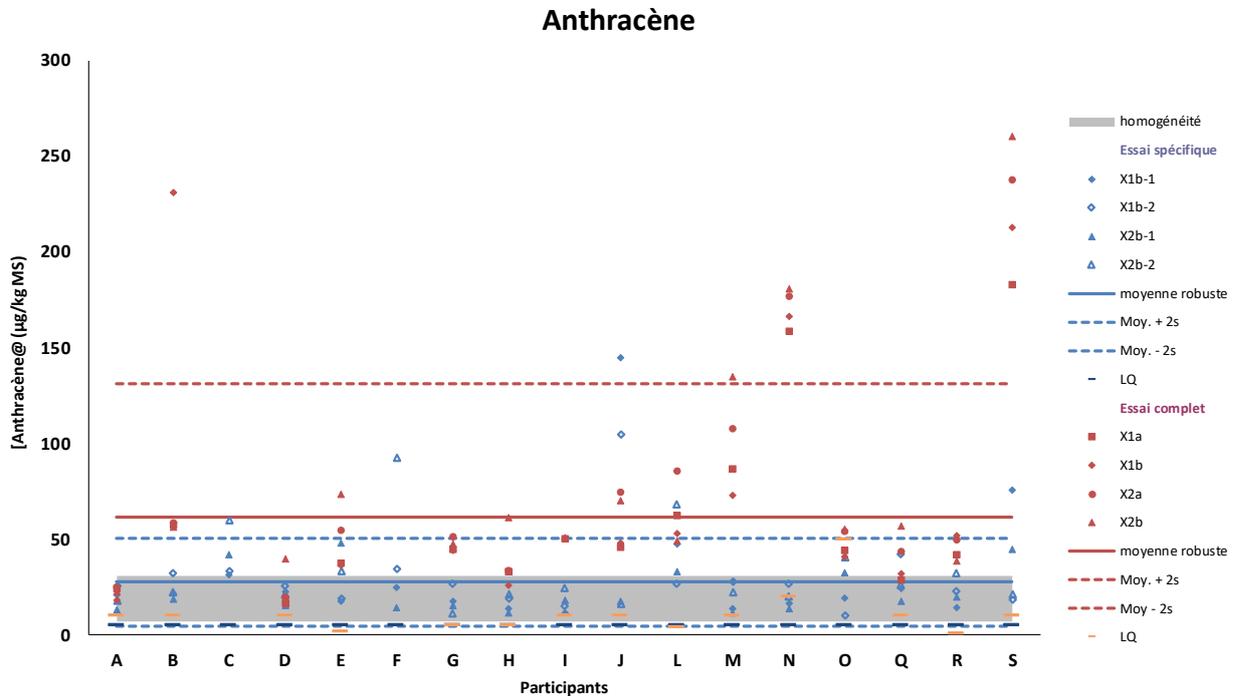


Figure 40 : Résultats de l'analyse de l'anthracène obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).

Benzo(a)anthracène

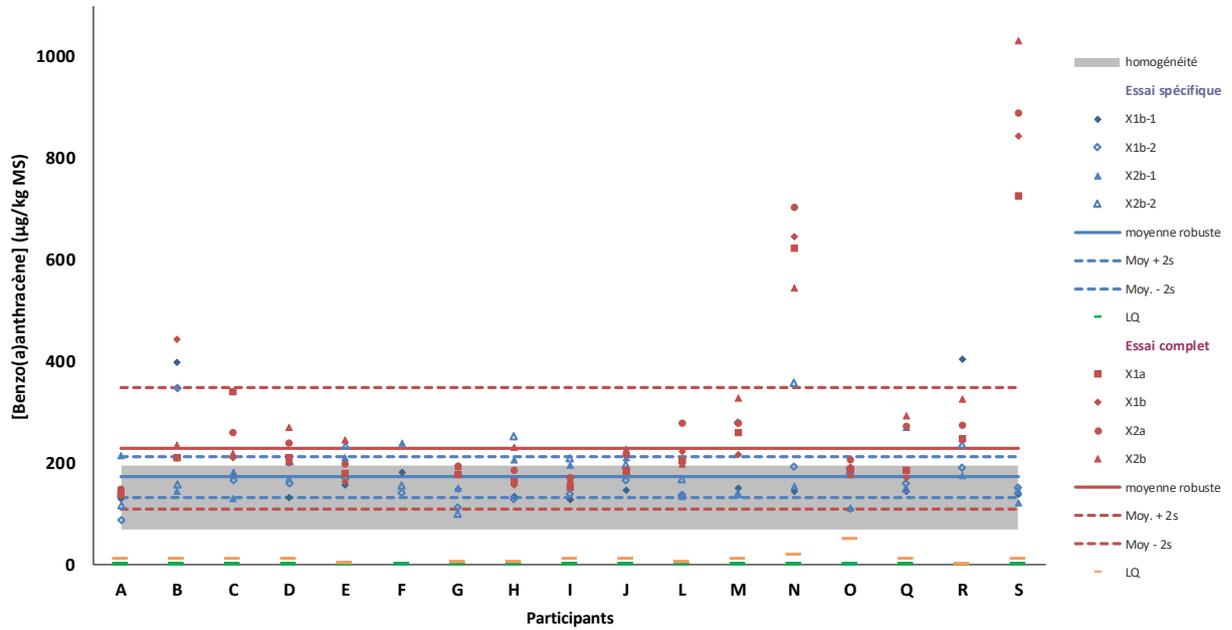


Figure 41 : Résultats de l'analyse du benzo(a)anthracène obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).

Benzo(a)pyrène

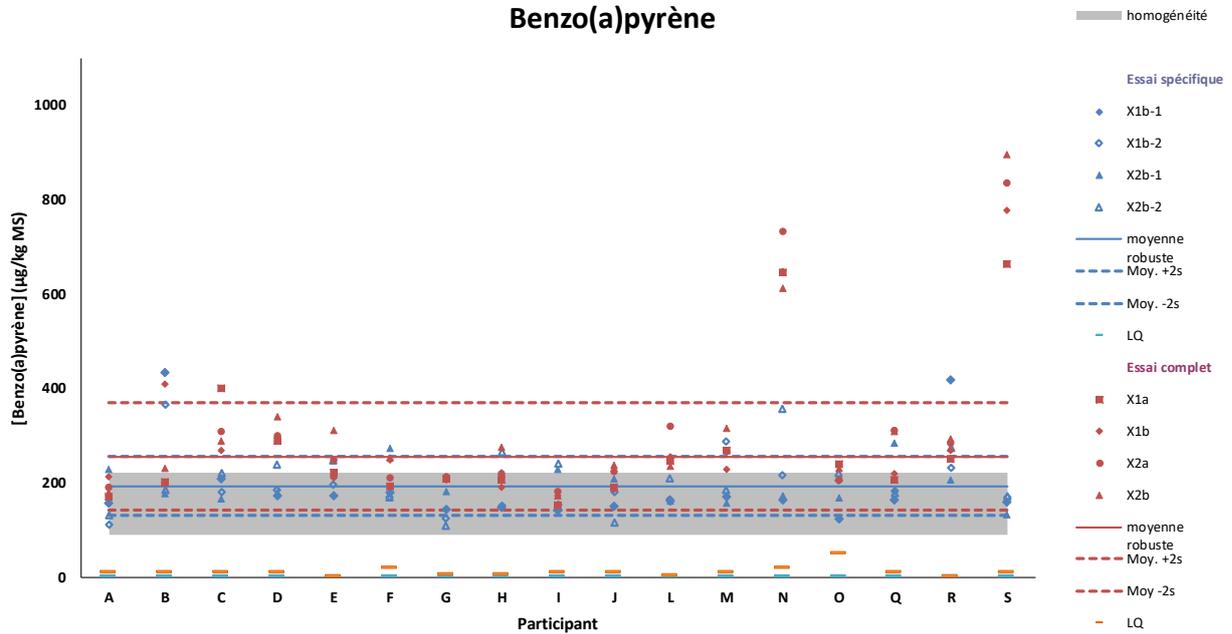


Figure 42 : Résultats de l'analyse du benzo(a)pyrène obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).

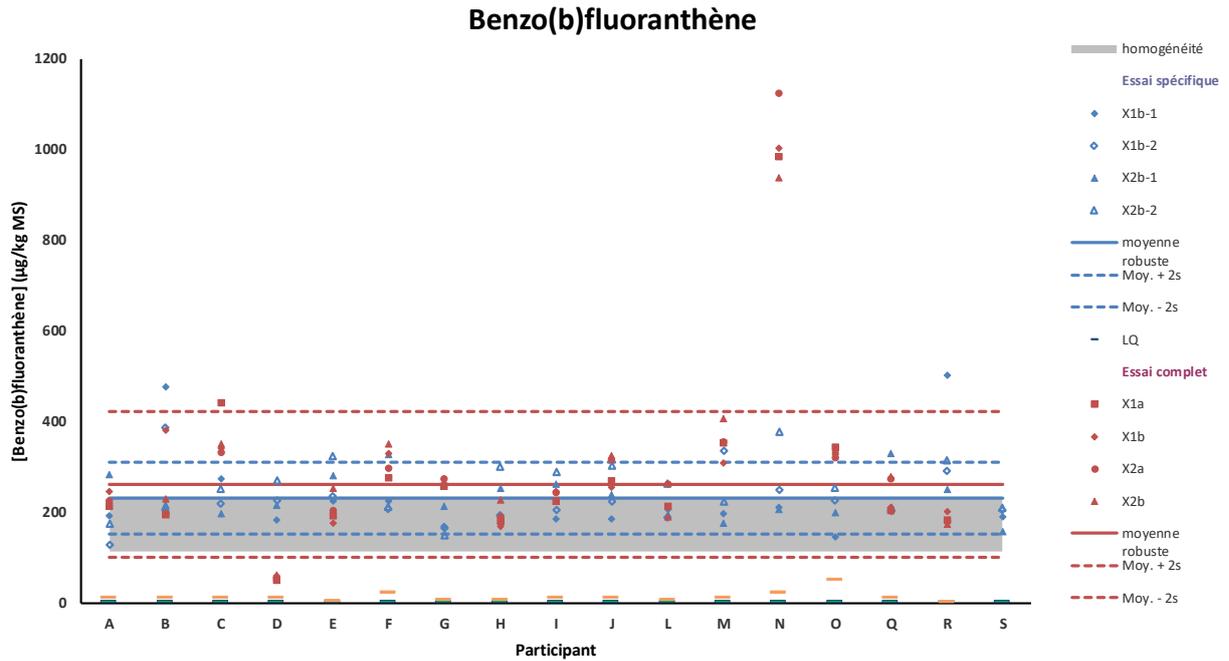


Figure 43 : Résultats de l'analyse du benzo(b)fluoranthène obtenus pour l'homogénéité (en gris lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).

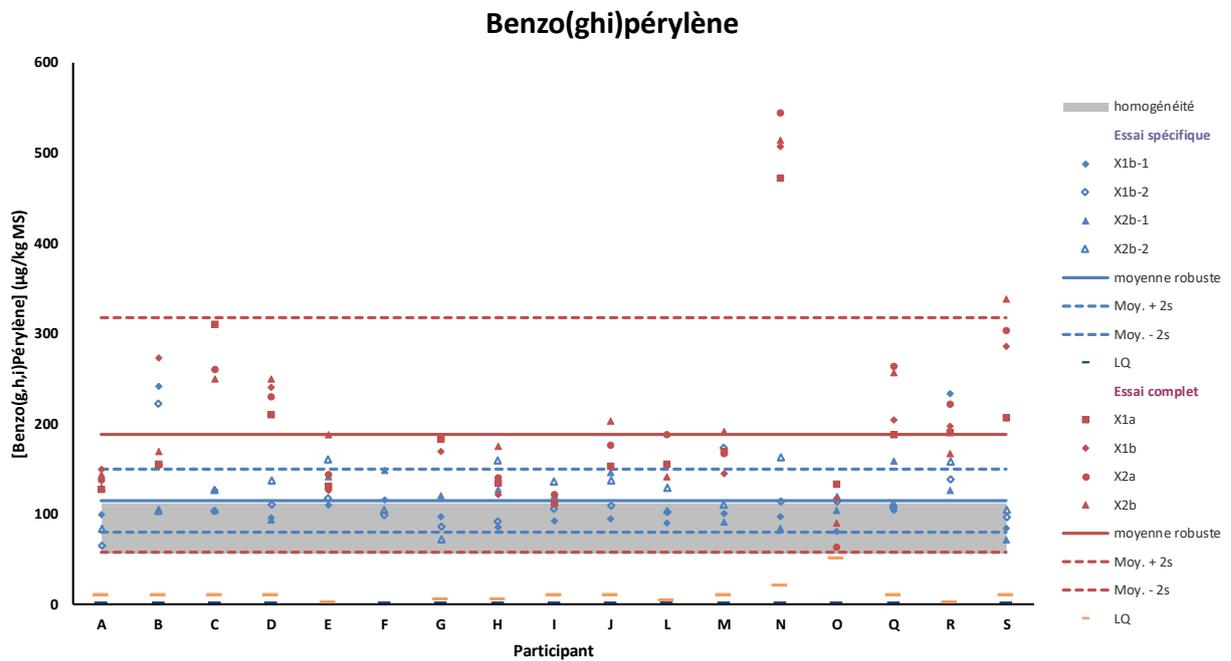


Figure 44 : Résultats de l'analyse du benzo(g,h,i)pérylène obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).

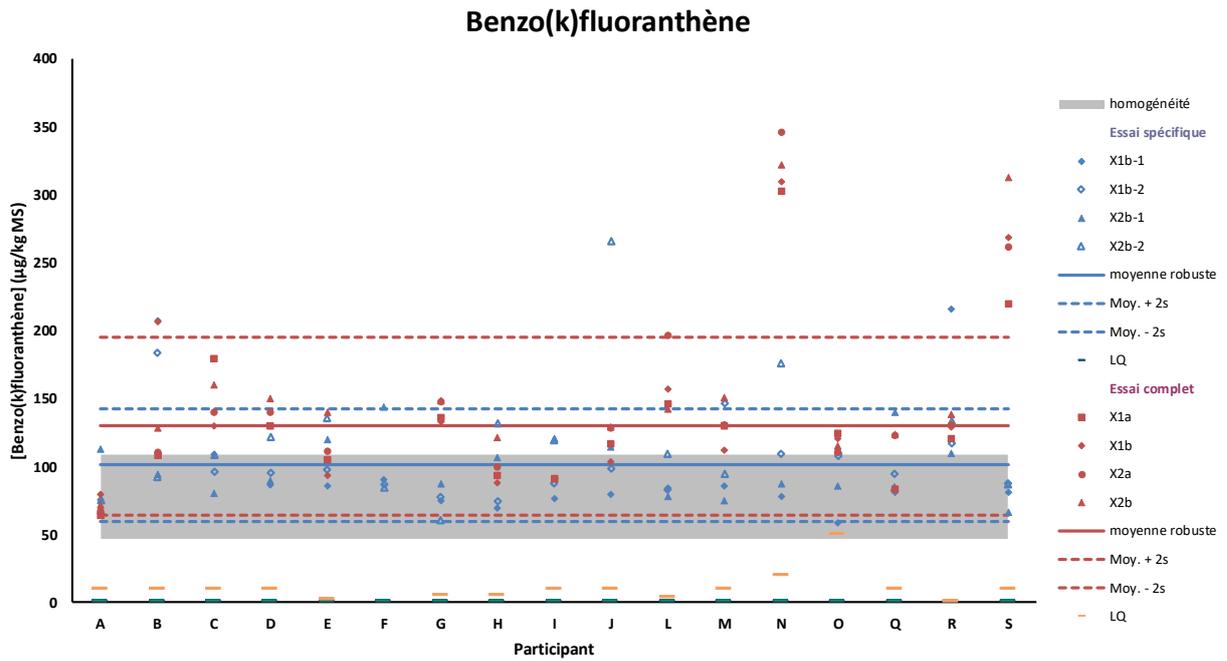


Figure 45 : Résultats de l'analyse du benzo(k)fluoranthène obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).

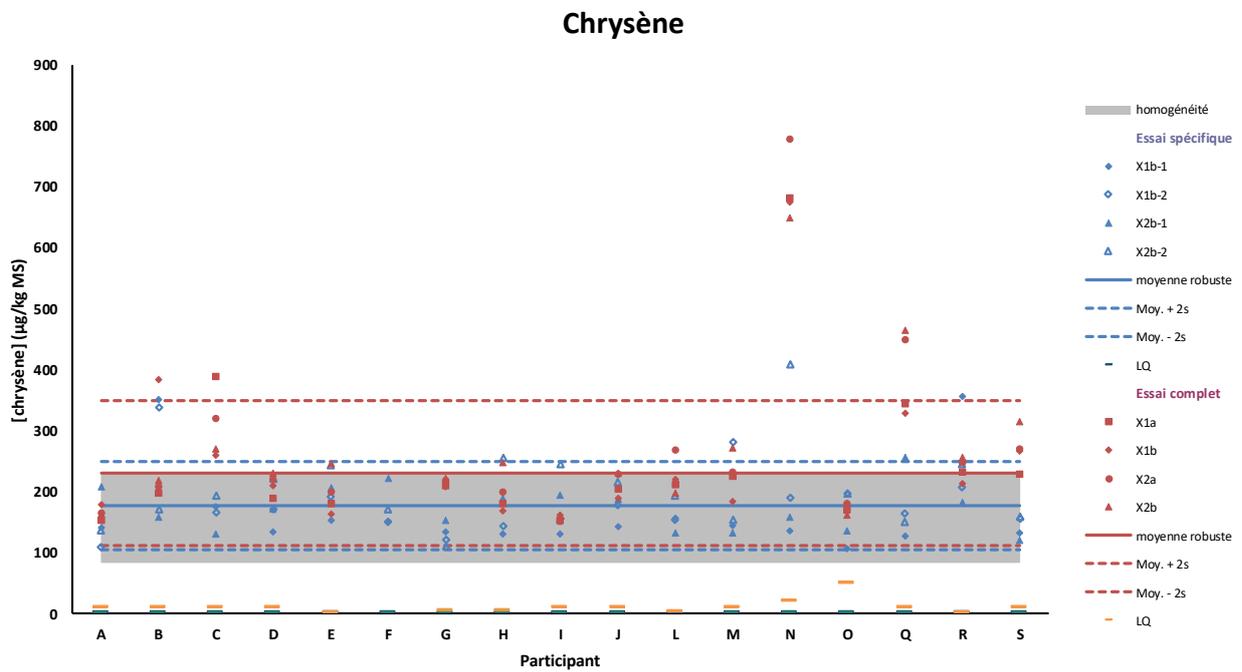


Figure 46 : Résultats de l'analyse du chrysène obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).

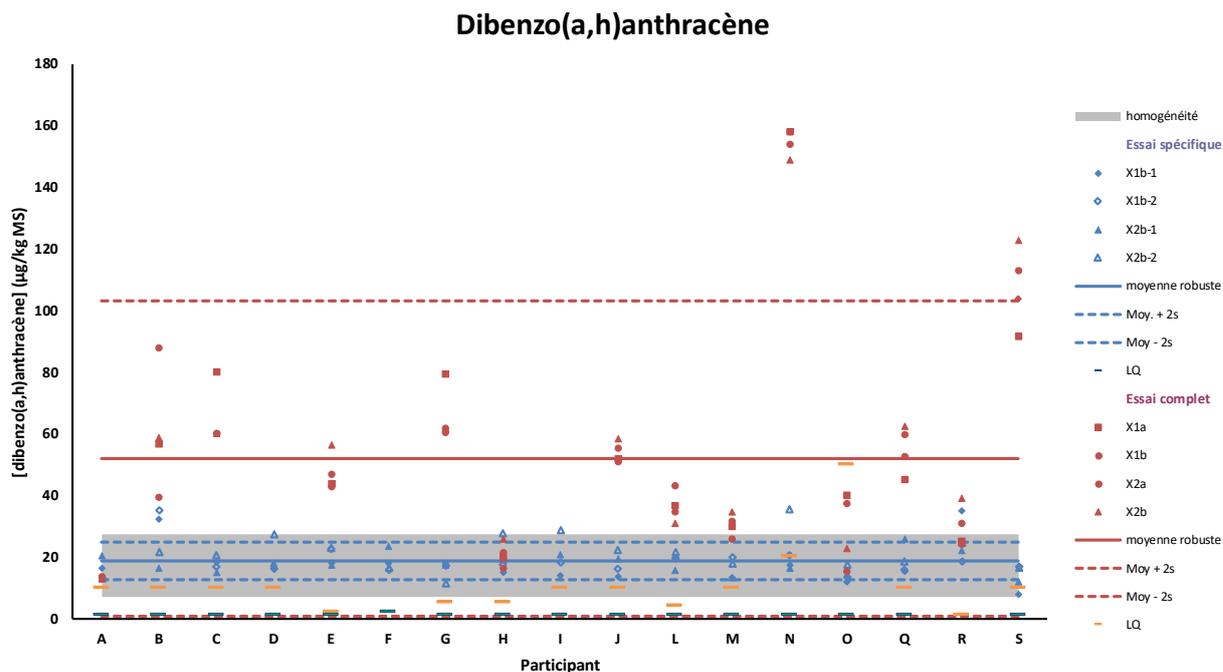


Figure 47 : Résultats de l'analyse du dibenzo(a,h)anthracène obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).

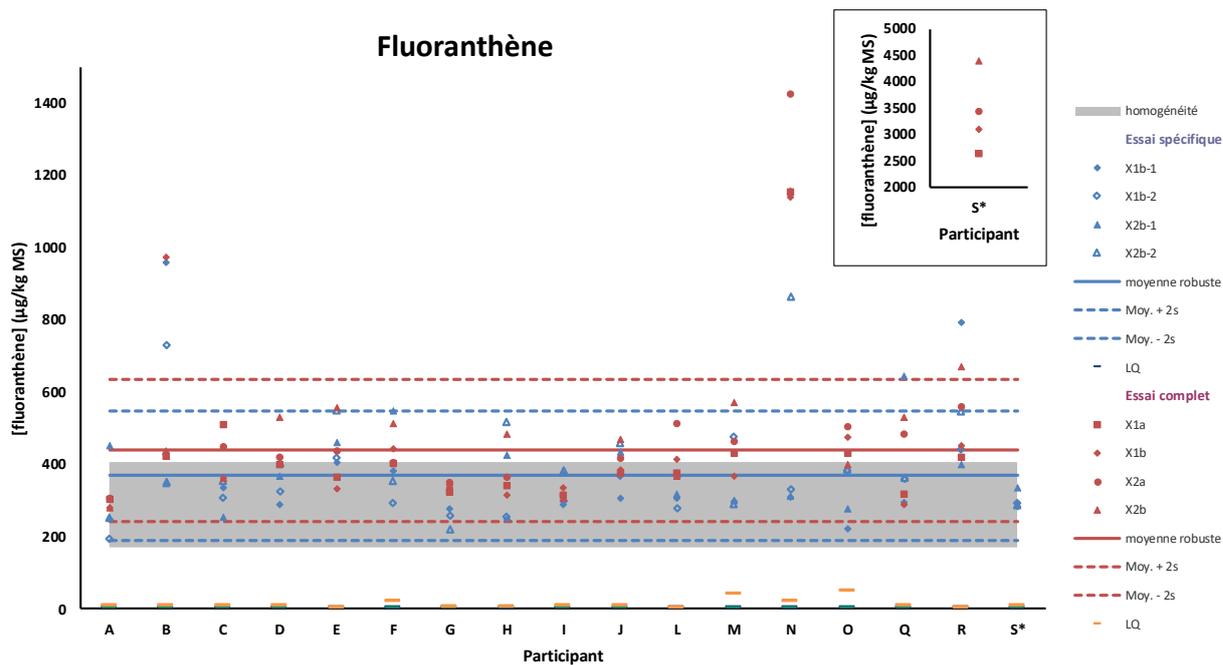


Figure 48 : Résultats de l'analyse du fluoranthène obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu). Note : pour cette substance, les résultats du labo S dans l'essai « standard », sont donnés dans un encart en haut à droite du graphe, pour des raisons d'échelles.

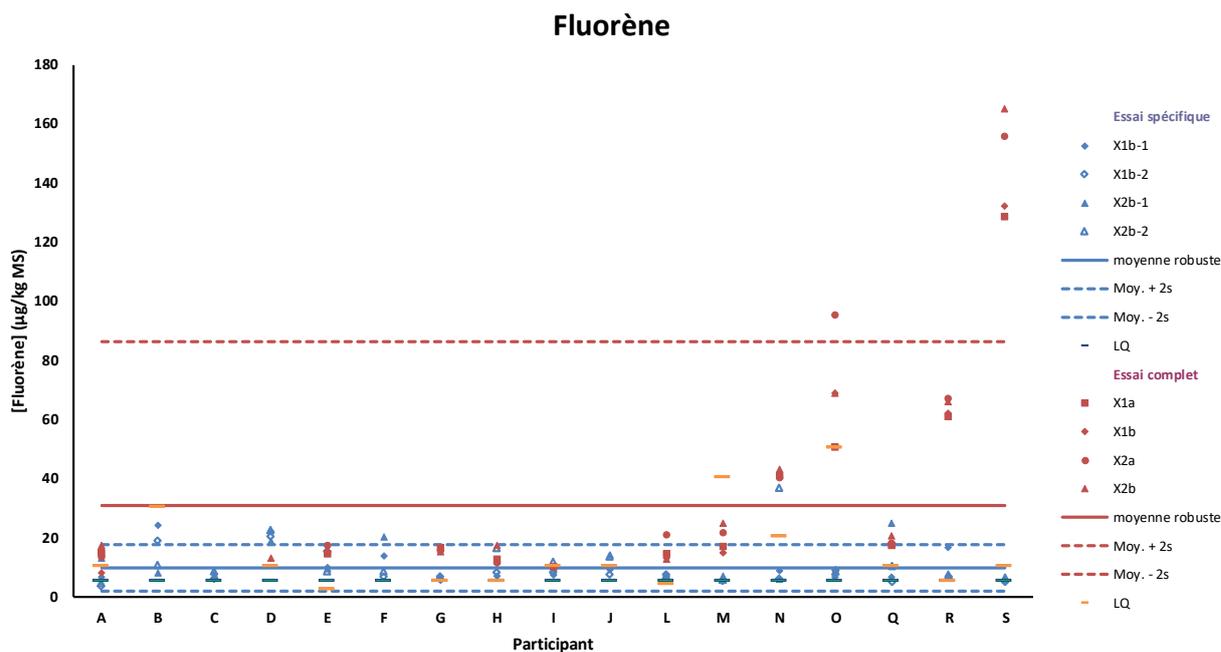


Figure 49 : Résultats de l'analyse du fluorène obtenus lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu). Pour cette substance, il n'y a pas de résultats pour l'étude d'homogénéité (cf paragraphe 4.1), du fait que les concentrations sont trop faibles (<LQ des laboratoires et du laboratoire central)

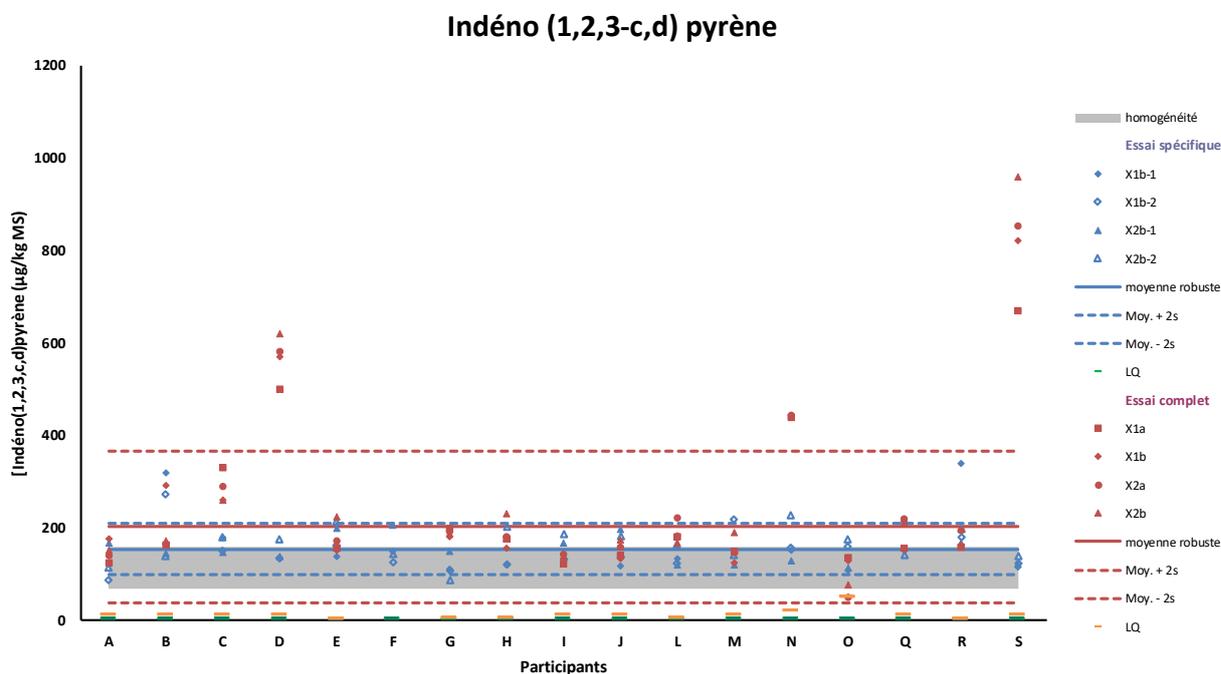


Figure 50 : Résultats de l'analyse de l'indéno(1,2,3,c,d)pyrène obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).

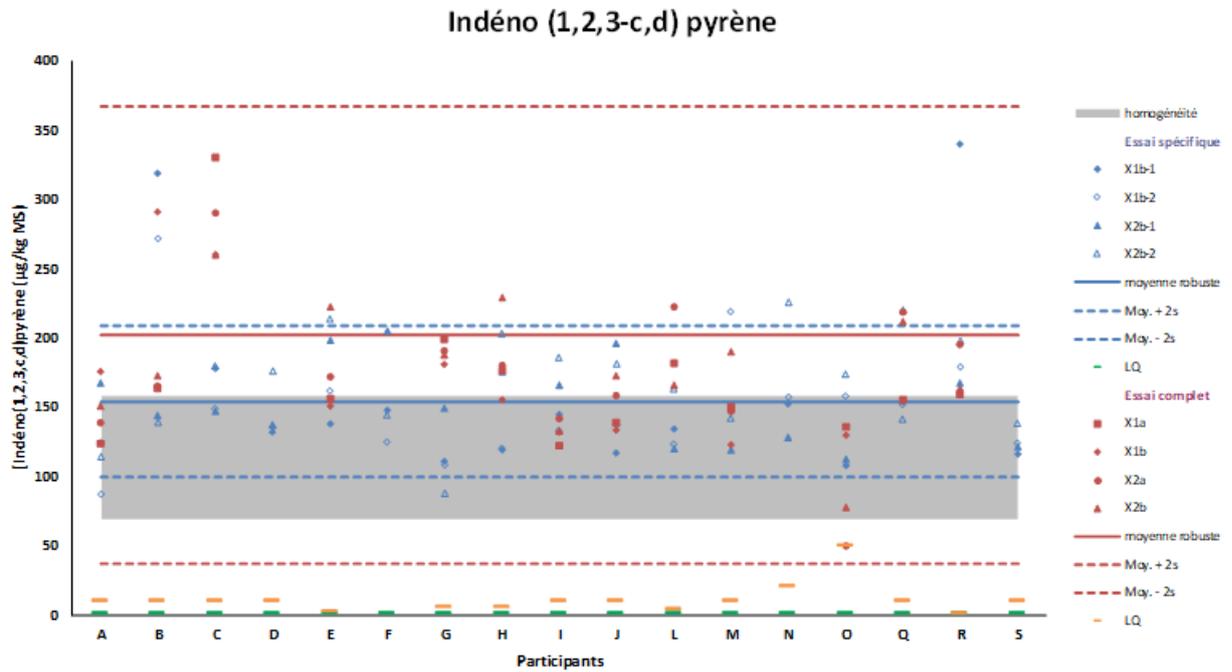


Figure 51 : Zoom de la Figure 50

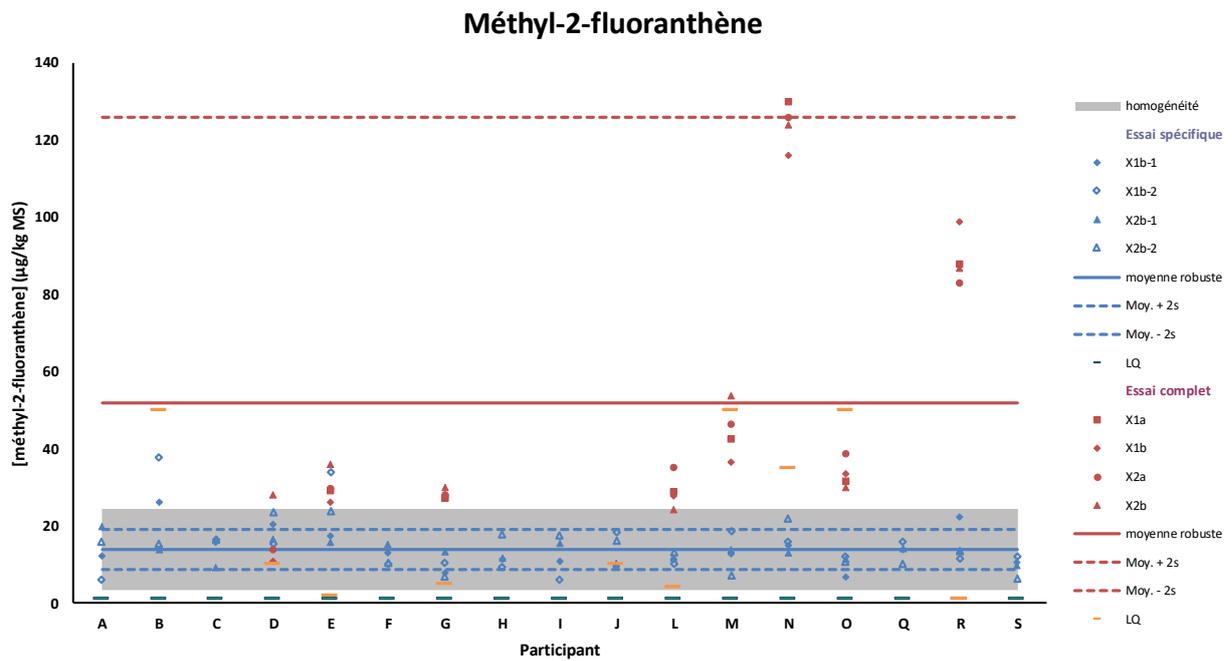


Figure 52 : Résultats de l'analyse du méthyl-2-fluoranthène obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).

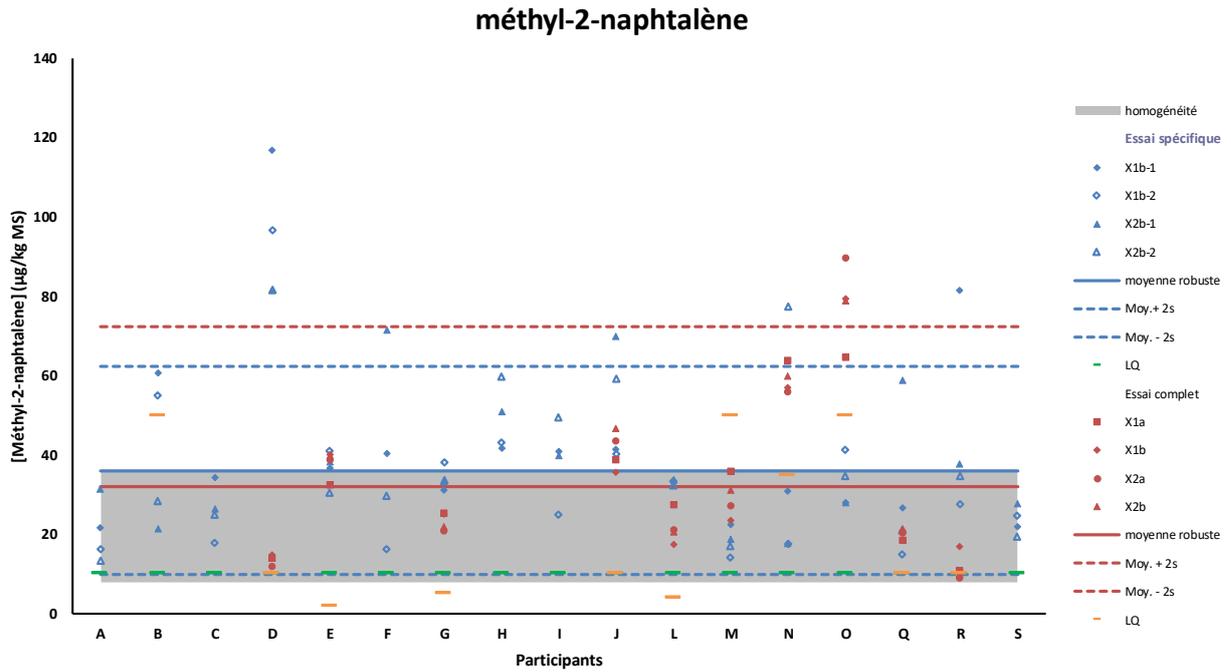


Figure 53 : Résultats de l'analyse du méthyl-2-naphtalène obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).

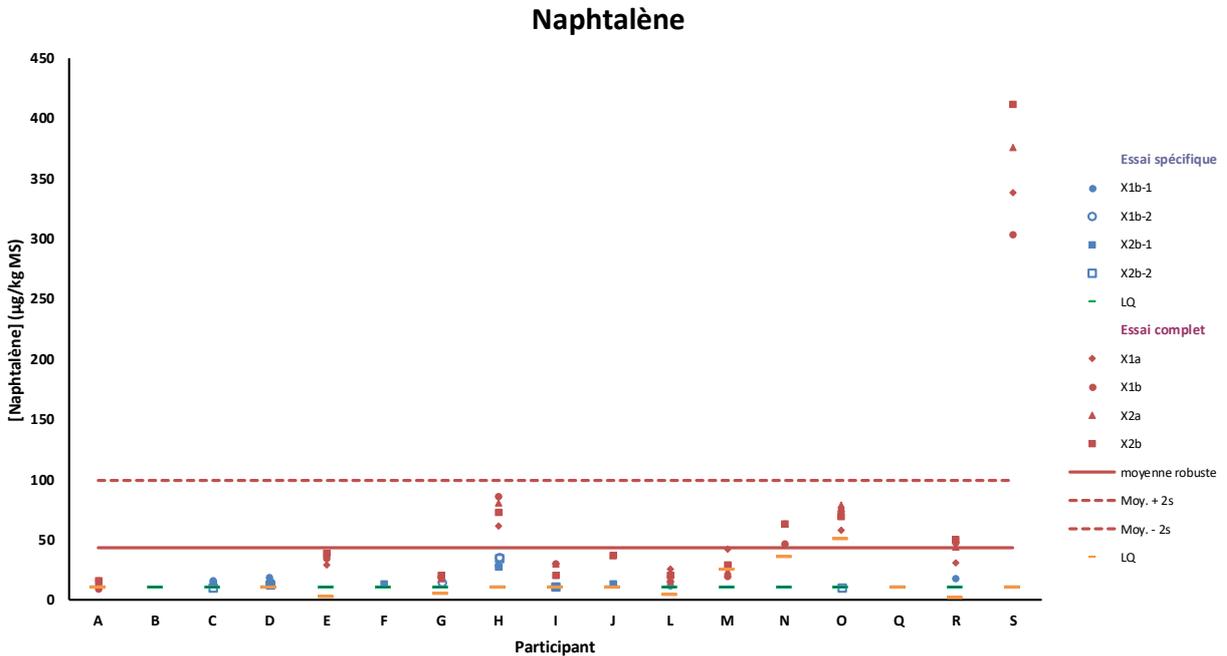


Figure 54 : Résultats de l'analyse du naphtalène obtenus lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu). Pour cette substance, il n'y a pas de résultats pour l'étude d'homogénéité (cf paragraphe 4.1), du fait que les concentrations sont trop faibles (<LQ des laboratoires et du laboratoire central)

Phénanthrène

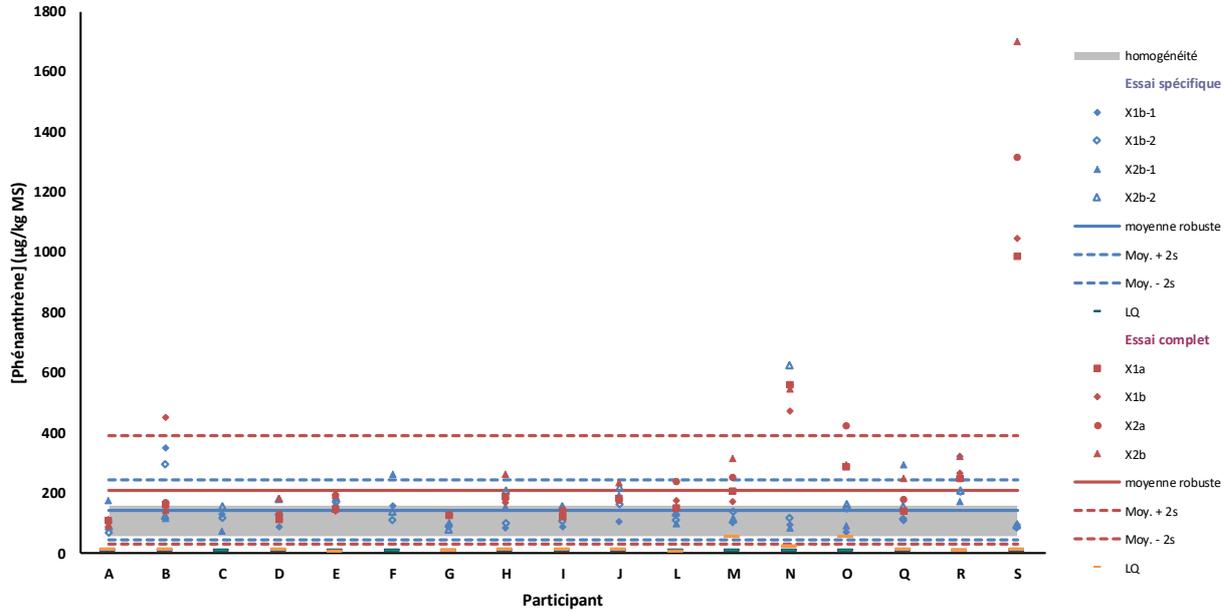


Figure 55 : Résultats de l'analyse du phénanthrène obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).

Phénanthrène

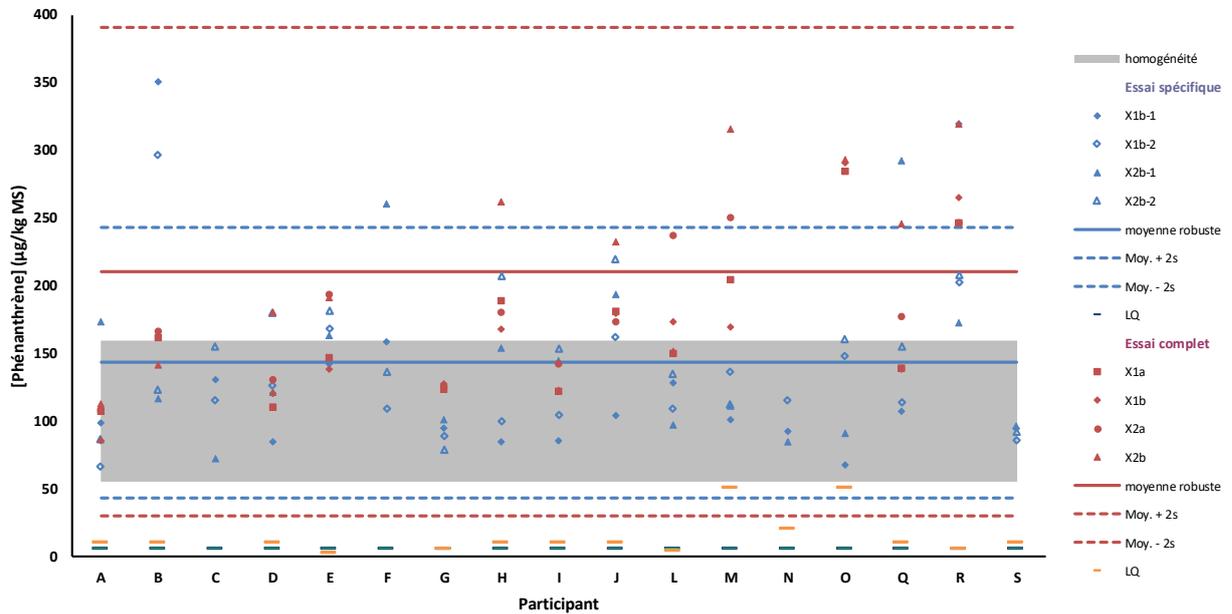


Figure 56 : Zoom de la Figure 55

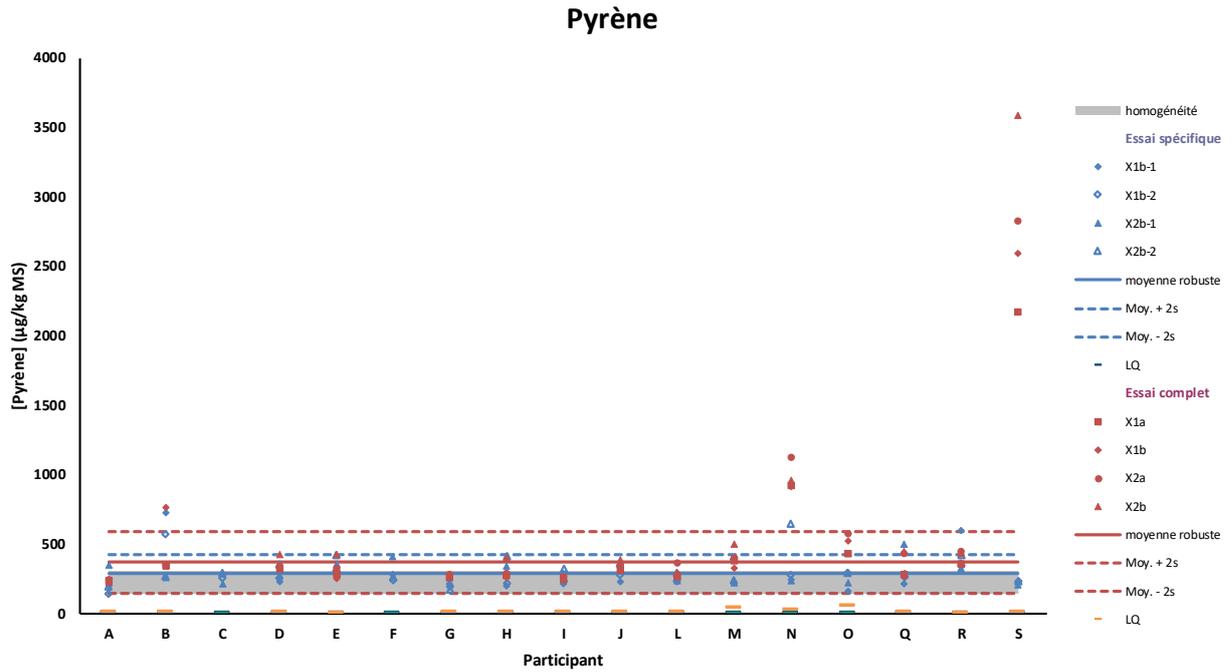


Figure 57 : Résultats de l'analyse du pyrène obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).

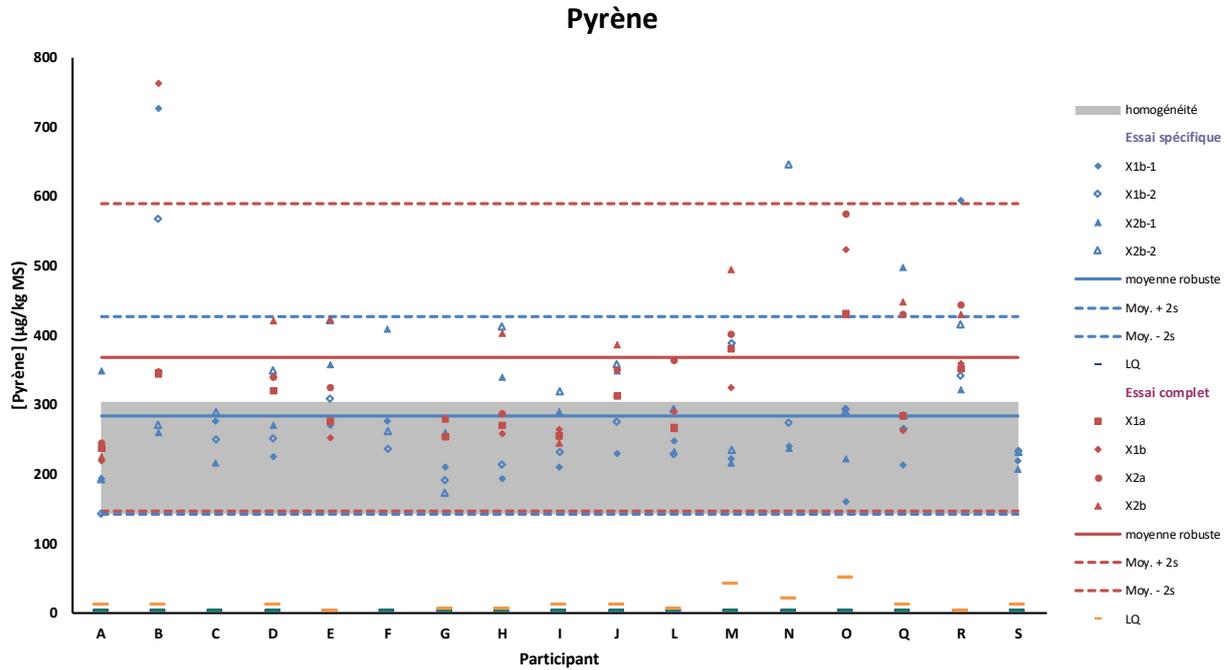


Figure 58 : Zoom de la Figure 57

Anthraquinone

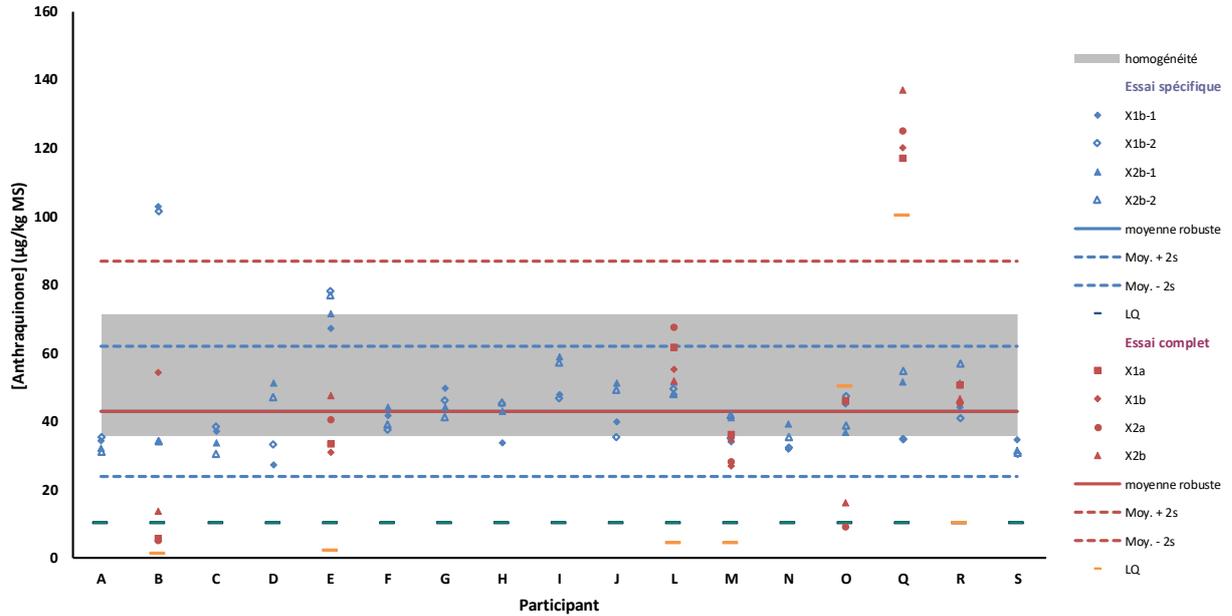


Figure 59 : Résultats de l'analyse de l'anthraquinone obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).

DEHP

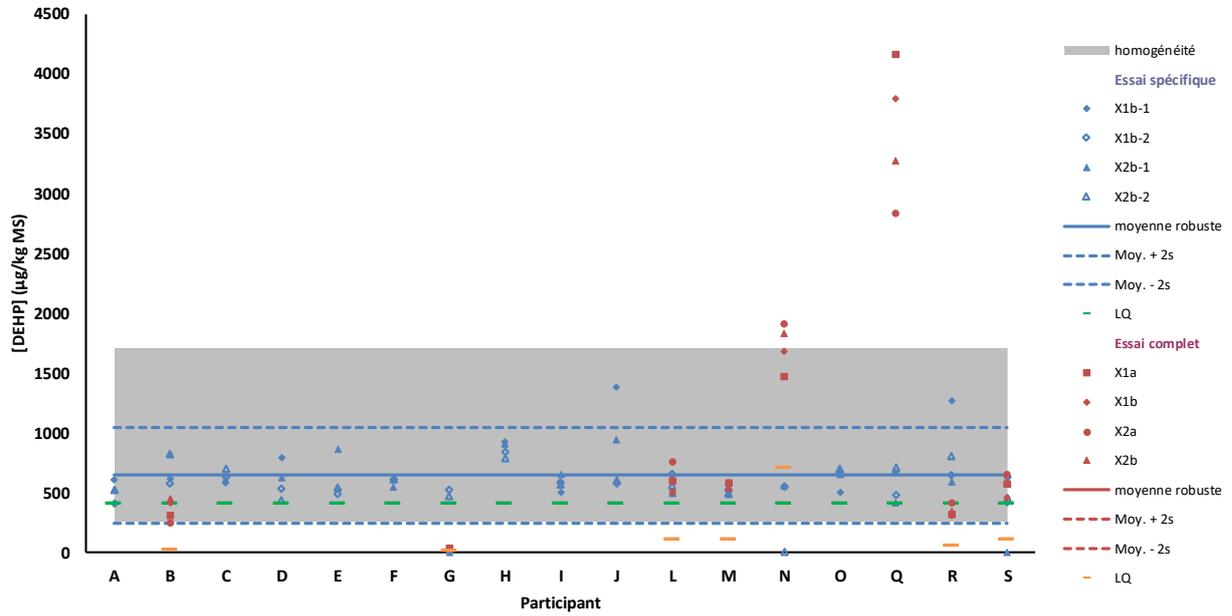


Figure 60 : Résultats de l'analyse du DEHP obtenus pour l'homogénéité (en gris), lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu).

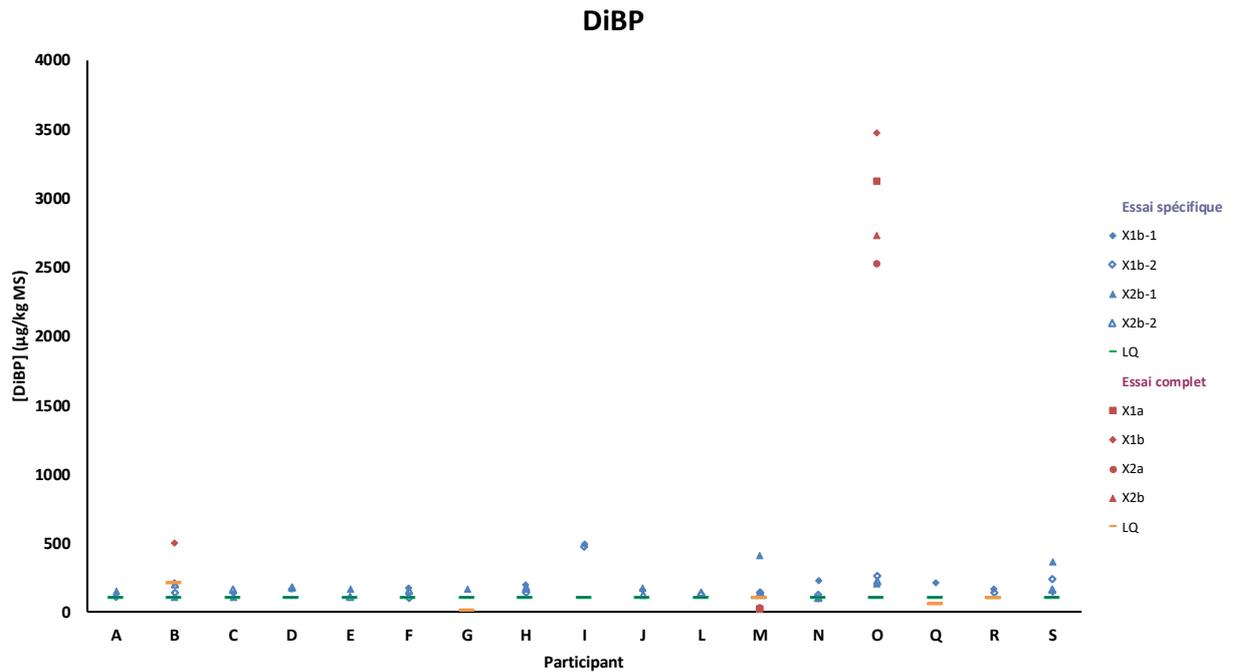


Figure 61 : Résultats de l'analyse du DiBP obtenus lors des essais « complet » (en rouge), et « spécifique » (en bleu). Pour cette substance, il n'y a pas de résultats pour l'étude d'homogénéité (cf paragraphe 4.1), du fait que les concentrations sont trop faibles (<LQ des laboratoires et du laboratoire central)

Annexe 10

Moyennes des laboratoires pour les substances organiques obtenues dans l'essai complet

Participant	acénaphène	anthracène	Benzo(a) anthracène	benzo(a) pyrène	benzo(b) fluoranthène	benzo(g,h,i) pérylène	chrysène	dibenzo(a,h) anthracène	fluoranthène	fluorène	indéno(1,2,3 ,c,d)pyrène	Méthyl-2- fluoranthène	Méthyl-2- naphtalène	naphtalène	Phénanthrène	pyrène	DEHP	Antra quinone
A	<LQ	22.8	141.3	188.5	224.2	139.9	165.1	13.3	291.7	13.3	147.3	NA	NA	14.3	103.0	230.6	NA	NA
B	<LQ	101.0	275.0	261.0	250.0	187.9	252.4	60.7	565.3	<LQ	197.9	<LQ	<LQ	NA	229.7	449.4	349.5	19.7
C	NA	NA	257.5	317.5	365.0	270.0	310.0	65.0	420.0	NA	285.0	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
D	<LQ	24.0	230.0	305.0	53.0	232.5	212.5	<LQ	442.5	<LQ	567.5	17.7	13.8	<LQ	135.0	355.0	NA	NA
E	5.9	50.8	197.0	248.3	205.8	147.2	197.0	47.5	422.9	15.7	175.4	30.2	37.9	35.4	167.3	318.5	NA	38.1
F	NA	NA	NA	226.5	312.5	NA	NA	NA	440.5	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
G	6.5	47.4	186.5	209.5	264.3	179.5	214.8	65.9	339.5	15.7	189.8	28.2	23.4	19.2	125.7	266.3	31.4	NA
H	11.9	38.8	184.6	223.8	191.2	142.9	199.2	20.9	376.4	13.1	185.3	NA	NA	75.1	199.6	304.0	NA	NA
I	<LQ	50.8	162.5	170.1	233.6	116.8	154.9	<LQ	317.4	10.2	132.0	NA	NA	27.9	132.0	253.9	NA	NA
J	<LQ	60.2	204.4	209.6	290.8	171.3	213.2	54.1	412.4	<LQ	150.9	<LQ	41.3	37.0	191.6	340.1	NA	NA
L	8.1	63.0	226.1	265.2	218.5	159.5	224.9	36.4	417.0	15.2	188.0	29.1	21.7	21.0	177.9	296.4	590.0	59.2
M	8.1	100.8	271.0	270.3	355.0	168.5	228.3	30.6	458.5	19.4	152.5	44.9	29.5	28.8	234.5	399.8	565.0	31.5
N	28.3	171.0	629.5	660.5	1011.3	509.8	696.5	154.8	1219.0	41.3	441.8	124.0	59.3	54.8	533.5	978.3	1718.5	NA
O	40.8	49.0	191.4	228.8	331.6	100.8	171.2	28.9	452.2	70.8	98.2	33.5	78.2	70.0	322.4	489.6	NA	29.3
Q	<LQ	40.6	231.0	262.2	240.9	228.8	397.3	54.9	405.4	18.3	185.1	NA	20.4	<LQ	174.8	355.7	3512.8	124.8
R	98.3	45.8	273.5	274.8	184.3	194.3	238.0	29.8	525.3	64.0	169.8	89.3	11.8	43.3	269.0	395.5	342.0	47.1
S	NA	223.8	872.7	793.7	NA	283.5	270.5	107.7	3407.1	145.2	825.0	NA	NA	358.0	1260.0	2795.3	564.5	NA

Tableau 13 : Moyennes des laboratoires pour chaque substance organique (essai complet)



Centre scientifique et technique
Direction des laboratoires
3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34
www.brgm.fr