

# Etudes expérimentales des modes de conservation des échantillons des matrices solides en poudre sur les valeurs des analyses de composés minéraux et organiques



C4H5O2\_5 2/ 9/99 THERMC 4H 50 2 0G 300.000 5000.000 1392.000 1  
1.64121890E+01 1.20184883E-02-4.40468566E-06 7.30124728E-10-4.42784365E-14 2



ETUDE N° 00-0116/1A

**ÉTUDES EXPERIMENTALES DES MODES DE CONSERVATION  
DES ECHANTILLONS DES MATRICES SOLIDES EN POUDRE  
SUR LES VALEURS DES ANALYSES  
DE COMPOSES MINERAUX ET ORGANIQUES**

**RAPPORT FINAL**

juillet 2001

**F. GENET** - LEM Environnement

Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

**Avertissement :**

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :

**RECORD**, Etudes expérimentales des modes de conservation des échantillons des matrices solides en poudre sur les valeurs des analyses de composés minéraux et organiques, 2001, 57 p, n°00-0116/1A.

- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)  
[www.ademe.fr](http://www.ademe.fr)

© RECORD, 2001

# SOMMAIRE

---

<b>1. CONTEXTE DE L'ÉTUDE</b>	<b>4</b>
<b>2. OBJECTIFS ET PLAN DE L'ÉTUDE</b>	<b>5</b>
<b>3. VALIDATION DES MÉTHODES D'ANALYSE</b>	<b>7</b>
<b>3.1. ECHANTILLONNAGE</b>	<b>7</b>
3.1.1. LES DIFFÉRENTES NATURES DE MATRICES ÉTUDIÉES	7
3.1.2. DÉROULEMENT DE L'ÉCHANTILLONNAGE	7
<b>3.2. MATIÈRES SÈCHES</b>	<b>7</b>
3.2.1. MÉTHODE	7
3.2.2. JUSTESSE ET FIDÉLITÉ	8
3.2.3. ESSAIS DE RÉPÉTABILITÉ INITIAUX SUR LES ÉCHANTILLONS DE L'ÉTUDE	9
<b>3.3. LES HYDROCARBURES TOTAUX</b>	<b>10</b>
3.3.1. MÉTHODE	10
3.3.2. JUSTESSE ET FIDÉLITÉ	10
3.3.3. COMPARAISON DES MÉTHODES NF X 31 – 410 ET NF T 90-114	11
3.3.4. ESSAIS DE RÉPÉTABILITÉ INITIAUX SUR LES ÉCHANTILLONS DE L'ÉTUDE	14
3.3.5. CONCLUSION	14
<b>3.4. LES MÉTAUX</b>	<b>16</b>
3.4.1. MÉTHODE	16
3.4.2. MODE OPÉRATOIRE	16
3.4.3. JUSTESSE ET FIDÉLITÉ	17
3.4.4. ESSAIS DE RÉPÉTABILITÉ INITIAUX SUR LES ÉCHANTILLONS DE L'ÉTUDE	18
3.4.5. COMPARAISON DES DEUX MÉTHODES DE MINÉRALISATION	18
3.4.6. CONCLUSION	19
<b>3.5. LES HAP</b>	<b>20</b>
3.5.1. MÉTHODE	20
3.5.2. MODE OPÉRATOIRE	20
3.5.3. JUSTESSE ET FIDÉLITÉ	22
3.5.4. ESSAIS DE RÉPÉTABILITÉ INITIAUX SUR LES ÉCHANTILLONS DE L'ÉTUDE	23
3.5.5. CONCLUSION	23
<b>3.6. CONCLUSION</b>	<b>24</b>
<b>4. INFLUENCE DES CONDITIONS DE STOCKAGE AU COURS DU TEMPS</b>	<b>25</b>
<b>4.1. ORGANISATION DE L'ESSAI ET ECHANTILLONNAGE</b>	<b>25</b>
<b>4.2. INFLUENCE DU MATÉRIAU DE FLACONNAGE</b>	<b>26</b>
4.2.1. INFLUENCE DU FLACONNAGE SUR LE TAUX DE MATIÈRES SÈCHES	26
4.2.2. INFLUENCE DU FLACONNAGE SUR LA TENEUR EN HYDROCARBURES TOTAUX (HCT)	27
4.2.3. INFLUENCE DU FLACONNAGE SUR LA TENEUR EN MÉTAUX	28
4.2.4. INFLUENCE DU FLACONNAGE SUR LA TENEUR EN HAP	29
4.2.5. CONCLUSION	30
<b>4.3. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE CONTRÔLE</b>	<b>31</b>
4.3.1. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LE TAUX DE MATIÈRES SÈCHES	31
4.3.2. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LES HCT	32
4.3.3. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA TENEUR EN MÉTAUX	33
4.3.4. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURES SUR LA TENEUR EN HAP	34
4.3.5. CONCLUSION	35
<b>4.4. INFLUENCE GLOBALE DU TEMPS</b>	<b>36</b>
4.4.1. INFLUENCE GLOBALE DU TEMPS SUR LE TAUX DE MATIÈRES SÈCHES	36
4.4.2. INFLUENCE GLOBALE DU TEMPS SUR LES HCT	37
4.4.3. INFLUENCE GLOBALE DU TEMPS SUR LES MÉTAUX	38
4.4.4. INFLUENCE GLOBALE DU TEMPS SUR LES HAP	41
4.4.5. CONCLUSION	41
<b>5. CONCLUSION GÉNÉRALE</b>	<b>42</b>
<b>5.1. COMPARAISON DE MÉTHODES</b>	<b>42</b>
5.1.1. COMPARAISON DES MINÉRALISATIONS	42
5.1.2. COMPARAISON DES MÉTHODES D'ANALYSE DES HCT	42
<b>5.2. BILAN DE L'ÉTUDE DU CONDITIONNEMENT</b>	<b>43</b>
5.2.1. MATÉRIAU DE FLACONNAGE	43
5.2.2. TEMPÉRATURE DE STOCKAGE	43
5.2.3. DURÉE DE STOCKAGE	43
5.2.4. TABLEAU RÉCAPITULATIF DE L'INFLUENCE DU CONDITIONNEMENT	44
<b>5.3. PERSPECTIVES ET EXTENSION DE L'ÉTUDE</b>	<b>44</b>
<b>ANNEXES</b>	<b>45</b>

## ABREVIATIONS

---

Liste des abréviations utilisées dans le texte :

<b>AGLAE</b>	: Association Générales des Laboratoires d'Analyses Environnementales
<b>BTEX</b>	: Benzène, Toluène, Ethyl-benzène, Xylènes
<b>CFE</b>	: 1,1,2 trichloro 1,2,2 trifluoroéthane (appelé aussi fréon 113)
<b>CV</b>	: Coefficient de variation
<b>GC-FID</b>	: Gas Chromatography – Flame Ionisation Detector
<b>HAP</b>	: Hydrocarbon Aromatic Polycyclique (même chose que HPA)
<b>HCT</b>	: Hydrocarbures totaux
<b>HPA</b>	: Hydrocarbure polycyclique aromatique (même chose que HAP)
<b>HPLC</b>	: High performances Liquid Chromatography
<b>ICP-AES</b>	: Inducted Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometer
<b>IRTF</b>	: Infra Rouge à Transformée de Fourier
<b>LD</b>	: Limite de Détection
<b>LQ</b>	: Limite de Quantification
<b>MS</b>	: Matières sèches
<b>PB</b>	: Produit Brut
<b>PE</b>	: Polyéthylène
<b>VB</b>	: Verre brun

## 1. CONTEXTE DE L'ETUDE

---

Lors d'étude environnementale sur les sols ou sur les déchets, il est nécessaire d'effectuer des analyses sur les polluants organiques et inorganiques pouvant être présents afin de déterminer le risque de contamination et de pollution de l'environnement présent ou futur. Dans ce cadre, il est nécessaire d'effectuer des prélèvements qui sont ensuite analysés au laboratoire. Sans tenir compte de la manière d'échantillonner, de la représentativité de l'échantillon (qui sont des difficultés importantes dans la représentativité des résultats) et des conclusions qui pourront être tirées de ces résultats, le conditionnement de l'échantillon et sa stabilité dans le temps sont des informations importantes pour garantir les résultats à venir.

Dans le domaine de l'eau, les normes sur les modes de conservation des échantillons et sur la durée de validité des résultats ont été établies soit empiriquement (voir de façon conventionnelle) soit expérimentalement à partir des recommandations dans les méthodes de dosage. Ces recommandations sont reprises dans les normes ISO puis dans les normes européennes (EN) et dans les normes françaises (NF) soit : NF EN ISO 5667-3 Qualité de l'eau – Echantillonnage – Partie 3 : Guide général pour la conservation et la manipulation des échantillons.

Dans les domaines des sols, des déchets, des boues, les recommandations dans ce domaine ne sont pas clairement établies. Il existe des normes donnant le mode de préparation des échantillons ou de pré-traitement avant les analyses mais peu d'exigence quant à la nature de flacon à utiliser ou du temps de conservation maximale en fonction des analyses à réaliser sur les échantillons. Il existe néanmoins des règles de bonnes pratiques qui ne sont pourtant pas, pour beaucoup, fondées sur des études expérimentales.

Ce projet sur l'étude expérimentale des modes de conservation des échantillons solides en poudre doit permettre d'apporter des données techniques permettant la réflexion sur les projets de normes européenne sur l'échantillonnage et la conservation des échantillons. Il doit permettre de connaître pour un paramètre donné (un composé organique par exemple), les influences des divers modes de conservation ( temps, matériau et type de flaconnage, température et conservateur) sur les résultats de l'analyse du paramètre.

## 2. OBJECTIFS ET PLAN DE L'ETUDE

---

L'étude a été réalisée à partir d'échantillons réels. Les échantillons initialement choisis étaient trois matrices solides : un sol pollué, une cendre volante de centrale thermique et une boue de station d'épuration.

Les paramètres à analyser au cours de l'étude étaient les suivants :

- Matières sèches
- Les HAP
- Les hydrocarbures totaux suivant la méthode NF X 31-410 par IRTF
- Les métaux : Chrome, Plomb, Arsenic et Zinc suivant les méthodes de minéralisation NF EN 13346 et de dosage par ICP-AES NF EN ISO 11885.

Initialement, ces analyses étaient prévues sur chaque matrice. Cependant, après les premiers essais, les HAP ont été analysés uniquement sur la matrice « sol » et les hydrocarbures totaux uniquement recherchés dans les matrices sols et boues.

De même, il est à noter qu'initialement, le dosage des BTEX (méthode NF ISO 11423-1 par Head Space et GC-FID) était prévu. Suite aux premiers essais négatifs cette recherche a été délaissée au profit des HAP.

Les HAP analysés au cours de cette étude sont les suivants :

- Fluorène
- Fluoranthène
- Benzo(b)fluoranthène
- Benzo(k)fluoranthène
- Benzo(a)pyrène
- Benzo(g,h,i)pérylène
- Indéno(1,2,3-c,d)pyrène

Les 6 derniers constituent la liste des HAP désignée par les directives du Conseil des Communautés Européennes, choisis pour leur représentativité de la famille des HAP et de leur identification relativement aisée. Le premier (fluorène) a été ajouté à la liste pour sa volatilité supérieure aux 6 autres.

On notera que ces 7 HAP sont facilement détectés par spectrofluorimétrie.

La première partie de l'étude devait permettre de vérifier les protocoles analytiques de dosage et de préparation (minéralisation et extraction) avec des échantillons solides certifiés de type AGLAE.

Cette étape a permis de valider les méthodes utilisées dans le cadre de l'étude et d'en déterminer la justesse et la fidélité.

Enfin, deux comparaisons de méthode de dosage ont été initialement réalisées afin de déterminer les écarts possibles :

- Comparaison des méthodes d'analyse des hydrocarbures totaux par IRTF XP T 90-114 et NF X 31-410
- Comparaison des méthodes de minéralisation NFX 31-101 (mise en solution totale) et NF EN 13346 (métaux extractibles par l'eau régale à chaud).

La seconde partie de cette étude a permis d'étudier les effets croisés du temps, du type de flaconnage et de la température de conservation sur les valeurs de paramètres physiques

(matières sèches) et de concentrations des espèces organiques (hydrocarbures, HAP) et inorganiques (métaux) :

- L'influence du matériau de flaconnage a été déterminée à partir de flacons en polyéthylène et en verre brun de laboratoire.
- L'influence de la température de conservation a été déterminée en comparant des échantillons placés à 4°C et 20°C pour le cas des cendres et à 4°C et -20°C pour les sols et boues.
- L'influence du temps a été déterminé en mesurant régulièrement sur 9 mois (points à 0 h, 24h, 48h, 5j, 15j, 21j, 1 mois, 1,5 mois, 2 mois, 3 mois, 4mois, 5 mois, 6 mois, 9 mois) les variations de concentration des différentes espèces suivies.



### **3. VALIDATION DES METHODES D'ANALYSE**

---

La validation des méthodes d'analyse a été effectuée suivant la norme XP T 90-210. Cette validation permet de déterminer le domaine de linéarité des méthodes, la justesse et la fidélité des analyses sur des matrices solides.

#### **3.1. ECHANTILLONNAGE**

##### **3.1.1. LES DIFFERENTES NATURES DE MATRICES ETUDIEES**

Initialement, le projet portait sur l'étude de trois type différents de matrices :

- Une cendre volante de centrale thermique (analyse des métaux et matières sèches)
- Une terres provenant d'une friche industrielle (analyse des HCT, HAP, métaux et matières sèches)
- Une boues de station d'épuration (analyse des HCT, métaux et matières sèches)

Le premier échantillon de terre reçu ne contenant ni hydrocarbures ni HAP, l'envoi d'un second lot de terre a eu lieu.

Ce second échantillon de terre a permis l'étude des HAP et HCT alors que le premier échantillon a été utilisé pour le suivi des métaux et des matières sèches.

Malheureusement, l'essai sur les boues n'a pas pu être réalisé suite à la grande difficulté de trouver des boues contaminées en hydrocarbures et/ou en métaux.

##### **3.1.2. DEROULEMENT DE L'ECHANTILLONNAGE**

Le principe de l'étude reposait sur un échantillonnage unique au « temps 0 ». L'échantillon principal a été divisé en autant de sous-échantillons que nécessitait l'étude.

Les échantillons globaux de terres ont été homogénéisés par la méthode préconisée dans la norme Afnor X31-100 (« *Echantillonnage - méthode de prélèvement d'échantillons de sol* »). L'échantillon a été versé dans un bac en plastique et homogénéisé à l'aide d'une petite pelle. Les mottes ont été émiettées et les cailloux d'un diamètre moyen d'environ 2 cm ont été écartés.

On remarquera que le premier échantillon de terre reçu était nettement plus homogène que le second. En effet, ce dernier présentait nettement plus de mottes et de roches. Ainsi, environ 20% en masse sous forme de roches ont été retirés de l'échantillon utilisé.

Enfin, l'échantillonnage des cendres volantes n'a pas posé de problème particulier grâce à la grande homogénéité des ces dernières.

Les échantillons ont été conditionnés dans les différents types d'emballage (polyéthylène et verre brun) puis placés dans les différentes conditions de température le même jour (« jour 0 »). Seul une série de 10 prises d'essais (série de validation) a été immédiatement analysée afin de déterminer les concentrations de départ.

#### **3.2. MATIERES SECHES**

##### **3.2.1. METHODE**

###### **➤ Références aux normes**

Les méthodes utilisées pour la détermination des matières sèches dans les cendres, les sols et les boues est la norme NF ISO 11465 août 1994 « Détermination de la teneur pondérale en

matière sèche et en eau » et la norme PrEN 12880 « Caractérisation des boues- Détermination de la teneur en matière sèche et de la teneur en eau ». Elles sont applicables à la détermination de la qualité du sol et des boues.

➤ **Mode opératoire**

Une coupelle d'aluminium préalablement passé à l'étuve (105°C pendant 45 minutes) ou sortant d'un dessiccateur est pesé à 0.1 mg près ( $M_0$ ). Une masse d'environ 15 à 20 g de matière brute est prélevée de façon homogène en éliminant brindilles et pierres. La masse exacte à 0.1 mg près ( $M_{brut}$ ) est notée. Lorsque la masse ne varie plus (une nuit de séchage pour les sols suffit largement), le récipient et son contenu sont pesés à nouveau et la masse de l'ensemble est notée à 0.1 mg près ( $M_{sec}$ ).

Le taux de matières sèches (en %) est déterminé de la manière suivante :

$$MS (\%) = 100 \cdot \frac{M_{sec} - M_0}{M_{brut} - M_0}$$

**3.2.2. JUSTESSE ET FIDELITE**

La justesse et la fidélité de la méthode sont déterminées sur des échantillons de sols et de boues certifiés provenant de l'AGLAE et sur les échantillons réels.

➤ **Vérification des essais à blancs**

Une dizaine de coupelles ont été testées de la même manière que des échantillons. Le tableau ci-dessous donne les résultats obtenus lors de la vérification en perte de masse :

Echantillon	Perte de masse en g	Perte de masse en %
1	0,0009	0,0271
2	0,0004	0,0120
3	0,0017	0,0516
4	0,002	0,0607
5	0,0026	0,0784
6	0,0007	0,0210
7	0,0028	0,0848
8	0,0016	0,0486
9	-0,0009	-0,0272
10	0,0015	0,0453
	<b>Moyenne</b>	<b>0.04</b>
	<b>Ecart type</b>	<b>0.03</b>

La perte observée pour les essais à blanc est de 0.04% en moyenne sur 10 essais, avec un écart type correspondant de 0.03%.

La précision de la méthode peut donc être considérée comme égale à 0.1 % MS.

➤ **Fidélité**

La fidélité de la méthode a été déterminée par la répétabilité et la reproductibilité de la méthode sur des échantillons de matrice solide de type sols et boues. Ces premiers essais ont été réalisés sur des échantillons de sols et de boues réels reçus au laboratoire. Le tableau ci-dessous donne les valeurs obtenues en matières sèches pour deux échantillons de sols et de boues :

<b>Echantillon</b>	<b>Sols</b>	<b>Boues</b>
essai 1	81,60	14,48
essai 2	81,44	13,76
essai 3	81,40	13,96
essai 4	81,47	14,07
essai 5	81,59	13,74
<b>Moyenne</b>	<b>81,50</b>	<b>14,00</b>
<b>Ecart type</b>	<b>0,09</b>	<b>0,30</b>
<b>CV (%)</b>	<b>0,11</b>	<b>2,14</b>

Le coefficient de répétabilité pour un sol est de l'ordre de 0.1 % pour une concentration de 81.5 % de MS et pour des boues de l'ordre de 0.3 % pour une concentration de 14 % de MS.

### 3.2.3. ESSAIS DE REPETABILITE INITIAUX SUR LES ECHANTILLONS DE L'ETUDE

Initialement, un essai de répétabilité des analyses a été effectué sur 10 prises d'essai prélevées sur les échantillons de terre et de cendre de l'étude.

Les résultats des 10 essais indépendants sur les cendres et le sol sont résumés dans le tableau suivant :

<b>Essai</b>	<b>Cendres</b>	<b>Sol</b>
1	99,99	81,64
2	99,99	86,82
3	99,98	81,61
4	99,98	81,91
5	99,99	82,06
6	99,99	82,01
7	99,98	82,45
8	99,99	81,91
9	99,98	81,79
10	99,99	81,73
<b>Moyenne</b>	<b>99,98</b>	<b>82,39</b>
<b>Ecart type</b>	<b>0,01</b>	<b>1,57</b>
<b>CV</b>	<b>0,01%</b>	<b>1,91%</b>

Les écart type sont très faibles, voire négligeables dans le cas des cendres (matrice particulièrement homogène). Cependant, dans le cas des sols, on notera le CV de 1.91% plus important que celui relevé lors de la série de détermination de la fidélité.

Ce CV supérieur dénote une hétérogénéité de la matrice enflaconnée.

### 3.3. LES HYDROCARBURES TOTAUX

#### 3.3.1. METHODE

##### ➤ *Références aux normes, réglementations et bibliographie*

Les hydrocarbures totaux sont dosés par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier, après extraction au trichlorotrifluoroéthane (fréon113 ou CFE), purification sur colonne chromatographique et dosage par calcul à partir des absorbances déterminées par les coefficients d'absorption définis empiriquement, selon la norme NF X31 – 410, « *Dosage des huiles minérales – méthode A par spectrométrie à l'infrarouge* ».

Une comparaison a été réalisée avec la méthode NF T 90-114, « *Dosage des hydrocarbures totaux – méthode par spectrophotométrie infrarouge* » dans laquelle l'extraction est réalisée avec du tétrachlorure de carbone et le dosage par comparaison d'une courbe de calibration déterminée par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier.

##### ➤ *Mode opératoire*

La méthode est applicable aux dosages des huiles minérales au-dessus de 5 mg/kg de matière sèche.

Une prise d'essai d'environ 15g est prélevé et séchée chimiquement avec du sulfate de sodium anhydre par broyage au mortier et pilon.

Les hydrocarbures sont extraits par environ 40 ml de CFE sous agitation mécanique durant 1 heure.

Après filtration, l'extrait est purifié avec 5 g d'adsorbant hygroscopique type Florisil sous agitation. Cette étape permet de supprimer la majorité des composés polaires susceptible d'interférer l'analyse. Après filtration, l'extrait est jaugé à 50 ml, puis analysé par IRTF.

Le spectre d'absorption infrarouge de l'extrait est enregistré de 3 125 cm<sup>-1</sup> à 2 800 cm<sup>-1</sup>. La mesure de la concentration en hydrocarbures repose sur l'absorption de trois bandes distinctes. La concentration en huile minérale est calculée en affectant des coefficients d'absorption définis empiriquement à partir d'huile de référence.

On résume dans le tableau suivant les différents paramètres :

Bande d'absorption	Longueur d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Coefficient d'absorption spécifique
-CH <sub>3</sub>	2957	5,2
-CH <sub>2</sub>	2927	3,9
-CH aromatique	3030	0,68

#### 3.3.2. JUSTESSE ET FIDELITE

##### ➤ *Limite de quantification*

Les limites de détection (LD) et de quantification (LQ) de la méthode sont calculées suivant la norme XPT 90-210 basée sur la mesure de l'écart type et de la moyenne des blancs selon les formules suivantes :

- LQ = moyenne + 10.ecart-type
- LD = moyenne + 3.ecart-type

Les résultats de 10 essais à blanc sont regroupés dans le tableau suivant :

	Hydrocarbures totaux mg/kg MS
Moyenne	0,114
Ecart type	1,859

Des essais à blanc (solvant pur et purification) montre qu'une limite de détection de 6 mg/kgMS et une limite de quantification de 20 mg/kgMS sont raisonnables.

➤ **Justesse et fidélité**

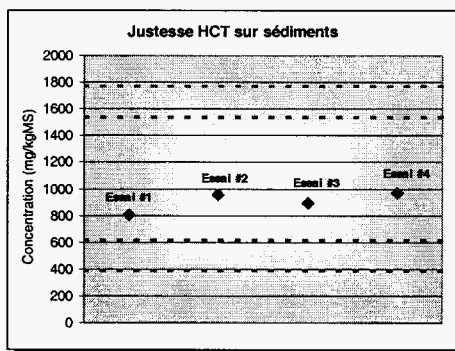
Le protocole analytique est vérifié en comparant les résultats d'analyse de matrices sédiments certifiées ayant les caractéristiques suivantes :

Concentration (mg/kgMS)	1080,7
Ecart type	230,2
CV	21,3%

Le tableau ci-dessous donne les résultats d'analyse obtenus sur l'échantillon certifié :

Essai	Concentration en mg/kg MS
Essai 1	801
Essai 2	958
Essai 3	894
Essai 4	967
<b>Moyenne</b>	<b>905</b>
<b>Ecart type</b>	<b>76,6</b>
<b>CV</b>	<b>8,5%</b>
<b>Biais</b>	<b>16,3%</b>

La moyenne obtenue est de 905 mg/kg MS avec un coefficient de répétabilité de 8,7 %. Le biais à la méthode est de 16.3 %. Cependant le biais ne dépasse pas le coefficient de variation de l'échantillon certifié.



La méthode de dosage des hydrocarbures selon la norme NF X 31 – 410 est considérée comme juste avec un biais de l'ordre de 15 % et un coefficient de répétabilité d'environ 10 %.

**3.3.3. COMPARAISON DES METHODES NF X 31 – 410 ET NF T 90-114**

Une comparaison des deux méthodes par spectrométrie à infrarouge a été réalisée sur différents échantillons de sols.

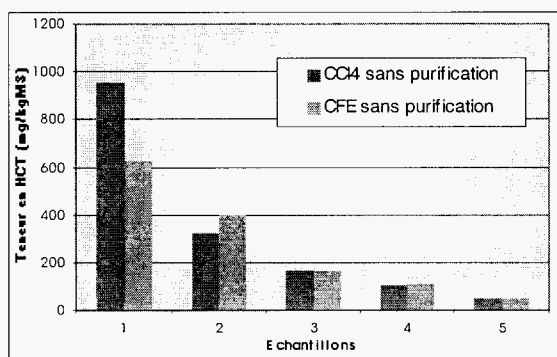
Pour rappel, la NFT 90-114 diffère de la NFX 31-410 principalement par le choix du solvant et la quantification à l'aide de 4 longueurs d'onde (au lieu de 3).

Le tableau ci-dessous donne les résultats obtenus avec ou sans purification pour les deux méthodes et pour 5 échantillons indépendants.

Echantillon	NFT 90-114 CCl4 - 4bandes		NFX 90-410 CFE - 3 bandes	
	CCl4 Sans purif	CCl4 Purif colonne	CFE Sans purif	CFE Purif colonne
1	953	477	625	88
2	320	253	396	55
3	168	107	166	27
4	100	66	109	16
5	46	41	51	10

➤ *Comparaison des extractions sans purification.*

On visualise mieux les différences à l'aide du graphique suivant :



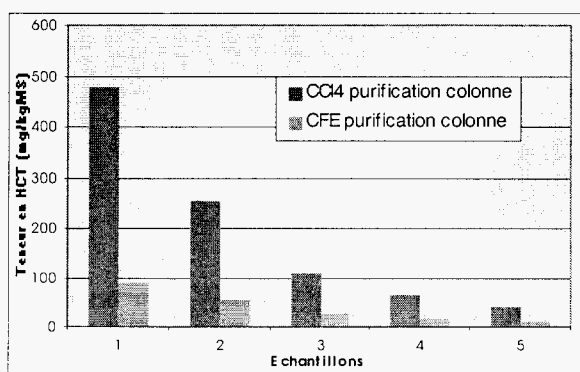
De prime abord, on constate que le tétrachlorure de carbone (CCl<sub>4</sub>) est un meilleur solvant d'extraction que le fréon pour des concentrations relativement élevées. Toutefois, il convient de souligner que la nature plus polaire du CCl<sub>4</sub> est susceptible de solvater plus facilement les composés polaires d'origine humique (entre autres) des sols. Cette dernière remarque est confortée par la couleur nettement plus prononcée des extraits obtenus avec le CCl<sub>4</sub> par rapport aux extraits obtenus avec le fréon 113.

Enfin, on remarque que les différences deviennent négligeables pour les faibles concentrations.

En conclusion, l'extraction au fréon (norme NFX 31-410) paraît plus adaptée à l'analyse des HCT dans la mesure où celui-ci se montre plus sélectif que le CCl<sub>4</sub>, suspecté de solubiliser et d'entraîner les composés polaires des sols (composés humiques entre autres).

➤ *Comparaison des extractions après purification*

Les différences entre les deux méthodes sont visualisées dans le graphique suivant :



On remarque que les concentrations obtenues après purification sont inférieures d'environ 80% pour l'extraction au CFE par rapport au CCl<sub>4</sub>, malgré une diminution d'un facteur d'environ 2 de l'ensemble des résultats, par rapport à l'extrait pur.

Le CCl<sub>4</sub> étant un solvant plus polaire que le CFE, les composés polaires (tels les acides humiques et fulviques, fortement présents dans les sols) sont mieux solvatés et, donc, moins retenus par la phase de purification.

La nature faiblement polaire du fréon le rend plus sélectif que le CCl<sub>4</sub> en ne retenant que les composés les moins polaires, comme les hydrocarbures totaux.

La méthode NF X 31-410 à spectrométrie à infrarouge apparaît mieux appropriée pour le dosage des hydrocarbures totaux dans les sols. La méthode NF T 90-114, moins sélective, donne des résultats par excès.

➤ **Validation sur une série de 5 essais**

Un essai de répétabilité d'extraction a été réalisée sur l'échantillon de l'étude afin de valider les conclusions des précédentes parties. Une série de 5 essais a été extraite parallèlement au CCl<sub>4</sub> et au CFE. Le tableau ci-dessous en donne les valeurs statistiques importantes:

Essai	Moyenne (mg/kgMS)	Ecart type	CV
CFE – purifié	599,2	67,3	11,2%
CFE - non purifié	956,8	111,1	11,6%
CCl <sub>4</sub> – purifié	1787,3	238,2	13,3%
CCl <sub>4</sub> - non purifié	2594,2	372,7	14,4%

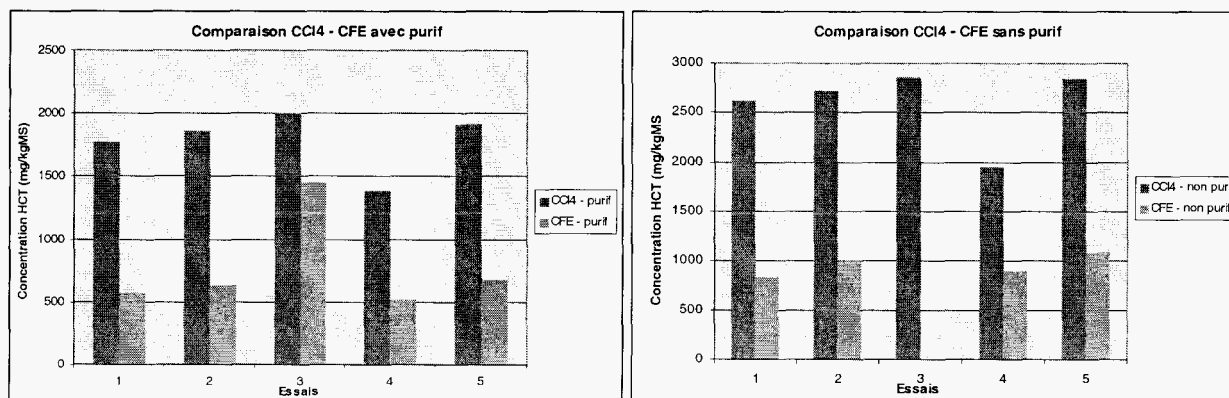
On remarque que les différences entre les deux types d'extraction sont répétables. Le tableau ci-dessous montre les rapports existant entre les différents mode d'extraction, avec ou sans purification :

	CCl <sub>4</sub> -P / CFE-P	CCl <sub>4</sub> -NP / CFE-NP	CCl <sub>4</sub> P/NP	CFE P/NP
Moyenne	3,0	2,7	1,5	1,6
CV	6,1%	14,5%	2,4%	6,8%

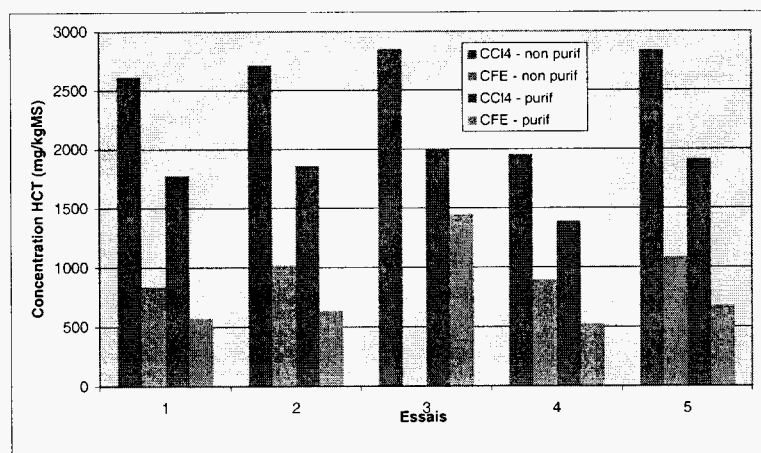
NP = non purifié ; P = purifié

On notera les rapports P/NP très comparables malgré la différence de solvant. De même, les rapports CCl<sub>4</sub>/CFE sont très proche, que les extraits soient purifiés ou non.

Les graphiques suivant visualisent les différences entre les différents modes d'extraction :



Toutefois, les concentrations obtenues dans les mêmes conditions de purification sont toujours nettement supérieures en utilisant le CCl<sub>4</sub> comme solvant :



### 3.3.4. ESSAIS DE REPETABILITE INITIAUX SUR LES ECHANTILLONS DE L'ETUDE

Les hydrocarbures dans les cendres et les terres initiales n'ayant pas été détectés, un nouveau lot de terre a été étudié. Ce nouvel échantillon s'est révélé chargé en HAP et en hydrocarbures totaux.

Initialement, un essai de répétabilité des analyses a été effectué sur 10 prises d'essai prélevées sur l'échantillon de terre, le jour de l'échantillonnage.

Les résultats des 10 essais indépendants sur les terres sont résumés dans le tableau suivant :

Essai sur 10 prises d'essais	
Moyenne	43,1
Ecart type	14,7
CV (%)	34,1%

L'écart type relativement important de cet essai est dû en partie à l'hétérogénéité de la matrice, évoquée plus haut dans le chapitre 3.1 concernant l'échantillonnage, et à la médiocre précision de la méthode.

L'analyse des HCT par spectrométrie IR est une méthode globale et rapide, elle permet de donner une ordre de grandeur précis d'une contamination en HCT, mais ne permet pas de mesurer avec précision et justesse une concentration.

### 3.3.5. CONCLUSION

L'analyse des HCT par spectroscopie IR montre rapidement les limites de cette méthode par les coefficients de variation importants des essais inter-laboratoires et intra-laboratoires (série de validation de l'étude). Ces faibles performances s'expliquent par la médiocre sélectivité de la méthode. Cette dernière est donc une méthode globale permettant d'estimer plus que de quantifier les teneurs en HCT dans les sols.

Pour une quantification plus fine et plus représentative, l'utilisation d'une méthode d'analyse chromatographique (GC-FID) s'avère nettement plus appropriée. Celle-ci permet en outre d'obtenir des « empreintes » chromatographiques susceptibles de donner des informations sur la nature des hydrocarbures présents dans les échantillons.



Dans la cas de l'extraction des HCT, l'expérience à montré que le  $\text{CCl}_4$  donnait des teneurs en hydrocarbures nettement supérieures par rapport au CFE. Cependant, le  $\text{CCl}_4$ , moins sélectif que le CFE, entraîne nettement plus de composés polaires que ce dernier. Ces composés polaires interfèrent alors la mesure en absorbant aux longueurs d'onde d'analyse. Il a donc été démontré que le CFE est plus approprié que le  $\text{CCl}_4$  dans le cadre de l'extraction des HCT des sols.

La méthode NF X 31-410 de dosage des HCT dans les sols par spectrométrie IR et extraction au CFE se révèle donc plus sélective que la méthode NF T 90-114 par extraction au  $\text{CCl}_4$ .

### 3.4. LES METAUX

#### 3.4.1. METHODE

##### ➤ *Référence aux normes*

##### *Minéralisation*

L'analyse des métaux dans les sols passe par une étape de minéralisation. En principe, cette dernière correspond à la norme NFX 31-147 « *Mise en solution totale par calcination et attaque acide* ».

En pratique, au niveau du laboratoire, la minéralisation totale présente l'inconvénient d'être relativement lourde à mettre en place et nettement plus risquée.

En général, la minéralisation des sols, sauf demande particulière, s'effectuent selon la norme NF EN 13346 « *Méthode d'extraction à l'eau régale à chaud* ». Ce type de minéralisation présente l'avantage d'être plus court et nettement plus adapté aux grandes séries par sa facilité et sa rapidité.

Ainsi, dans le cadre de l'étude (pour l'analyse des métaux dans les sols et dans les cendres), la méthode de minéralisation adoptée est la NF EN 13346 de mise en solution des éléments extractibles à l'eau régale à chaud.

Toutefois, afin d'évaluer concrètement les différences entre ces deux types de minéralisation, une série de « validation » de 5 essais a été minéralisée selon les 2 méthodes, en parallèle (voir chapitre 3.4.5).

##### *Analyse*

Les éléments métalliques de cette étude sont dosés à l'aide d'un spectromètre d'émission atomique par plasma couplé par induction (ICP-AES), selon la norme NF EN ISO 11885.

#### 3.4.2. MODE OPERATOIRE

##### ➤ *Minéralisation (NF EN 13346)*

Un équivalent d'environ 1 g d'échantillon sec est pesé à 0.1 mg près dans un tube de verre. Il est humidifié avec environ 2 ml d'eau déminéralisée. Il est ajouté 16 ml de l'eau régale (4 ml d'acide nitrique et 12ml d'acide chlorhydrique) et des billes de verre régulatrices d'ébullition. Le tube est chauffé sous reflux à 122 °C durant 10 minutes. Le tube est ensuite rincé avec 10 ml d'eau distillée puis chauffé à nouveau à reflux pendant 5 minutes. Après refroidissement, le contenu est transvasé dans une fiole et jaugé à 100 ml.

##### ➤ *Analyse*

Les échantillons sont nébulisés et l'aérosol ainsi produit est injecté dans une torche à plasma où il est atomisé. Les spectres d'émission spécifiques à chaque élément sont générés par un plasma induit par hautes fréquences. Le spectre est diffracté par un prisme puis par un spectromètre à réseau et l'intensité des raies est évaluée par des détecteurs photosensibles. Les signaux électriques provenant des détecteurs sont traités par un système informatique approprié.

Afin de minimiser les interférence (nébulisation, nature de la matrice, ...), la calibration utilise un standard interne d'Yttrium à 1 mg/l, choisi pour sa rareté et son absence dans les échantillons.

Les différentes solutions de calibration sont préparées à partir de solutions mères mono-élémentaires commerciales. La gamme d'étalonnage est la suivante :

0,2 mg/l	0,5 mg/l	1 mg/l	2 mg/l
----------	----------	--------	--------

Ci-dessous figure les différentes raies utilisées pour le dosage des éléments recherchés :

Eléments	Longueur d'onde (nm)	Ordre
As	189.042	177
Cr	283.563	118
Pb	220.353	152
Zn	213.856	157

### 3.4.3. JUSTESSE ET FIDELITE

#### ➤ Vérification des essais à blancs

Des blancs de minéralisation ont été mesurés pour les 4 éléments : arsenic, chrome, plomb et zinc. Le tableau ci-dessous donne les résultats de la moyenne et de l'écart type de 10 blancs :

Eléments	As	Cr	Pb	Zn
Moyenne	1,77	1,17	1,29	4,28
Ecart type	0,63	0,41	0,90	0,18
LD	4	2	4	4

Les limites de détection sont donc pour l'arsenic de 4 mg/kg MS, pour le chrome de 2 mg/kg MS, pour le plomb et le zinc de 4 mg/kg MS.

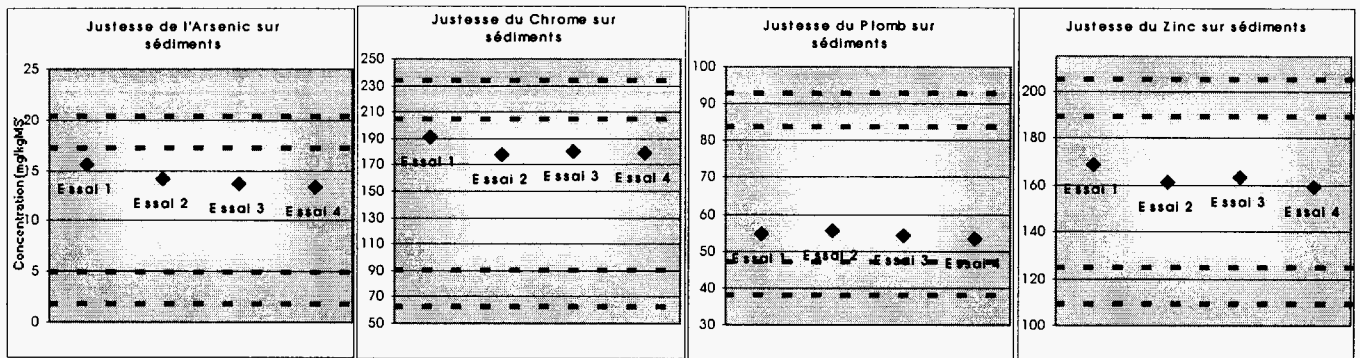
#### ➤ Justesse et fidélité

Le protocole analytique est vérifié en comparant les résultats d'analyse de matrices sédiments certifiées aux valeurs admises de ceux-ci. Le tableau ci-dessous donne les résultats des essais :

Essai	Valeur certifiée			Valeur mesurée			Biais (%)
	Moyenne	Ecart type	CV	Moyenne	Ecart type	CV	
As mg/kg MS	11,16	3,07	27,5%	14,18	0,93	6,6%	27,06
Cr mg/kg MS	148,47	28,51	19,2%	182	6,06	3,3%	22,58
Pb mg/kg MS	65,64	9,14	13,9%	54,4	0,83	1,5%	17,12
Zn mg/kg MS	157,57	16,07	10,2%	163	4,32	2,7%	3,45

La méthode est juste car les biais obtenus sont inférieurs à trois fois les CV des valeurs certifiées (soit de 10 à 28 %). Les CV obtenus sur les 4 essais effectués sur cet échantillon certifié sont satisfaisant (moins de 10%).

Ci-dessous, les 4 essais sont représentés sous forme de diagramme (un par éléments). Les limites tracées sont  $\bar{x} \pm 2.\sigma$  et  $\bar{x} \pm 3.\sigma$ .



### 3.4.4. ESSAIS DE REPETABILITE INITIAUX SUR LES ECHANTILLONS DE L'ETUDE

Initialement, un essai de répétabilité des analyses a été effectué sur 10 prises d'essai prélevées sur l'échantillon de terre et l'échantillon de cendre, le jour de l'échantillonnage. Les résultats des 10 essais indépendants sur les cendres sont résumés dans le tableau suivant :

CENDRES - Résultats en mg/kgMS					
	As	Cr	Pb	Zn	Totaux
<b>Moyenne</b>	5,0	85,2	8,8	37,0	136,1
<b>Ecart type</b>	1,05	7,02	0,27	1,20	8,14
<b>CV</b>	21,1%	8,2%	3,0%	3,2%	6,0%

Les résultats des 10 essais indépendants sur les terres sont résumés dans le tableau suivant :

SOLS - Résultats en mg/kgMS					
	As	Cr	Pb	Zn	Totaux
<b>Moyenne</b>	7,5	25,8	79,0	96,2	208,6
<b>Ecart type</b>	1,59	1,94	8,03	8,03	9,87
<b>CV</b>	21,1%	7,5%	10,2%	8,3%	4,7%

### 3.4.5. COMPARAISON DES DEUX METHODES DE MINERALISATION

Comme évoqué dans le chapitre 3.4.1, la méthode de minéralisation NF EN 13346 (mise en solution dans l'eau régale à chaud) a été retenue dans le cadre de cette étude, pour des raisons de faisabilité et d'application aux grandes séries analytiques.

Afin d'estimer les performances d'extraction de la méthode à l'eau régale NF EN 13346 par rapport à une minéralisation totale NFX 31-147 (mise en solution totale), deux séries de 5 échantillons de terre et de cendres ont été minéralisées conjointement selon les deux méthodes de minéralisation.

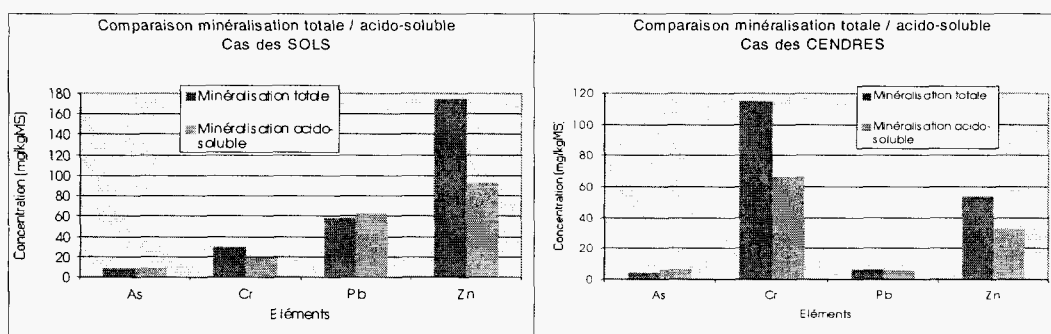
Pour les terres, les résultats sont les suivants :

Minéralisation	Éléments	As	Cr	Pb	Zn	Métaux totaux
Totale	Moyenne	9,0	29,5	58,2	174,6	201,4
	Ecart type	0,6	2,1	0,7	44,6	101,7
	CV (%)	6,3%	7,0%	1,2%	25,5%	50,5%
Acido-soluble	Moyenne	9,2	18,9	62,4	92,2	133,3
	Ecart type	1,6	1,7	3,6	7,2	71,0
	CV (%)	0,2	0,1	0,1	0,1	0,5

Pour les cendres, les résultats sont les suivant :

Minéralisation	Eléments	As	Cr	Pb	Zn	Métaux totaux
Totale	Moyenne	4,2	114,7	6,7	53,5	179,2
	Ecart type	1,1	2,6	0,3	3,6	6,4
	CV (%)	25,5%	2,3%	5,1%	6,7%	3,6%
Acido-soluble	Moyenne	6,7	66,5	5,8	32,3	110,2
	Ecart type	1,7	1,7	0,2	2,4	2,9
	CV (%)	25,7%	2,6%	3,3%	7,3%	2,6%

On résume, dans les graphiques suivant, les différences entre les deux méthodes (moyenne des 5 essais pour chaque éléments), pour les cendres et les métaux.



De même le tableau suivant donne les valeur des rapports minéralisation totale / minéralisation eau régale :

Eléments	As	Cr	Pb	Zn	Métaux totaux
Sols	0,98	1,56	0,93	1,89	1,51
Cendres	0,63	1,72	1,15	1,66	1,63

On remarque que la minéralisation totale est meilleure pour les métaux faiblement volatils, tels le Chrome et le Zinc, mais que le rapport tend vers 1 (voire à l'avantage de la minéralisation à l'eau régale) pour les métaux plus volatils tels l'Arsenic et le Plomb.

En effet, les métaux dits « volatils » (tels que l'arsenic et le plomb) subissent une perte par volatilisation lors de l'étape de calcination à 500°C, ce qui n'est pas le cas pour les métaux classiques (faiblement volatils) tels que le zinc ou le chrome.

Cependant, la différence entre les deux modes de minéralisation reste raisonnable, et la minéralisation à l'eau régale est retenue pour l'étude, d'autant plus qu'elle présente une bonne répétabilité.

### 3.4.6. CONCLUSION

L'analyse des métaux par ICP-AES est une méthode relativement précise : les coefficients de variations constatés restent très limités.

La minéralisation totale par attaque acide (NFX 31-147) ne s'est pas révélée beaucoup plus performante que la méthode à l'eau régale à chaud (NF EN 13346) dans le cas des métaux analysés et de leurs niveaux de concentration. En outre, on a démontré que le rendement de la minéralisation totale pouvait être légèrement inférieur à celui de la minéralisation à l'eau régale pour les métaux dits « volatils », tels l'arsenic ou le plomb.

## 3.5. LES HAP

### 3.5.1. METHODE

#### ➤ *Référence aux normes*

#### **Extraction**

La méthode d'extraction utilisée est basée en partie sur la norme XP X 33-012 Mars 2000 du dosage des HAP et PCB dans les boues.

Les espèces sont extraites par un mélange acétone/hexane (1/1), après séchage par un sel hygroscopique, puis concentrées. Un changement de solvant permet d'analyser l'extrait en HPLC.

La phase d'extraction s'effectue au moyen d'un appareil d'extraction automatique (Dionex ASE200) qui permet d'automatiser (gain de répétabilité et de temps) les opérations.

#### **Analyse**

L'extrait est analysé par chromatographie hautes performances (HPLC) couplée à un détecteur spectrofluorimétrique, selon la norme XP X 33-012 de mars 2000 «Caractérisation des boues : Dosage des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques et des Polychlorobiphényles» et NFT 90-115 de Septembre 1988 : «Dosage de 6 hydrocarbures aromatiques polycycliques».

### 3.5.2. MODE OPERATOIRE

#### ➤ *Extraction*

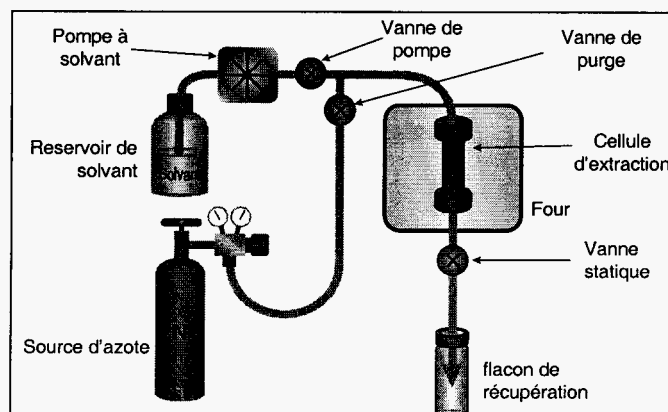
L'extraction est assurée par un extracteur automatique Dionex ASE200. Ce type d'appareillage permet un gain de temps et de reproductibilité ainsi qu'une réduction substantielle des volumes de solvants. De plus, l'automatisation permet de lancer de grandes séries d'échantillon.

Avec ce type d'appareillage, l'utilisation d'une température élevée (de l'ordre 100°C) permet d'augmenter le pouvoir de solubilisation du solvant en apportant l'énergie nécessaire pour rompre les liaisons matrice-soluté.

De plus, la viscosité du solvant diminue lorsque la température augmente, permettant ainsi une meilleure pénétration des pores de la matrice.

Le volume de solvant d'extraction est injecté au travers de la cellule en plusieurs par plusieurs portions. Cette technique permet de régénérer le solvant et de favoriser l'extraction en plusieurs cycles *injection de solvant / période statique*.

Le schéma ci-dessous décrit le principe du système :



Environ 5 g d'échantillon brut sont pesés puis broyés dans un mortier et séchés par un desséchant type Hygromatrix (celite).

Le mélange est alors introduit dans une cellule d'extraction. Le solvant d'extraction est constitué de dichlorométhane.

Après le cycle d'extraction, l'extrait est placé plus de 2 heures au congélateur afin de précipiter les composés polaires. L'extrait est alors filtré, à l'aide d'un entonnoir, au travers d'un coton de verre et d'environ 5 g de sulfate de sodium anhydre.

L'extrait est alors évaporé presque à sec puis récupéré et jaugé à 50ml dans une fiole avec le solvant d'analyse (acétonitrile).

### ➤ *Analyse*

L'extrait est placé dans un vial puis analysé en HPLC couplé à un détecteur spectrofluorimétrique.

La séparation des espèces est assurée par une colonne de phase inverse type C18 (LC-PAH Supelco 5  $\mu$ m 200\*3.2mm dans notre cas). Celle-ci est constituée de micro-grain de gel de silice greffée.

Les caractéristiques du gel de silice évoluent dans le temps, ce qui entraîne un défaut de reproductibilité des séparations. Pour y remédier, on fixe (greffage) des molécules organiques plus ou moins apolaires sur les groupements silanols de la silice. On parle alors de chromatographie de partage à polarité de phase inversée : les composés les moins polaires éluent plus vite que les plus polaires.

Les phases stationnaires en silice greffée sont beaucoup plus stable dans le temps que le gel de silice classique, on parvient à une grande reproductibilité dans la séparation.

L'élution est réalisée au moyen d'un mélange de solvant polaire (eau + acétonitrile) à gradient de polarité selon l'évolution suivante :

Temps	% acétonitrile	% eau
0	50	50
7	50	50
30	80	20
45	100	0

Le débit est maintenu constant à 0.5 ml/min.

La détection des HAP étudiés est basée sur leurs propriétés de fluorescence, c'est-à-dire de leur capacité à ré-émettre sous forme de lumière tout ou partie du rayonnement de la source excitatrice, auquel ils sont soumis.

En pratique, la fluorescence est détectée dans une direction perpendiculaire à celle du rayonnement de la source excitatrice. L'intensité de la fluorescence est alors proportionnelle (dans un certain domaine de linéarité) à la quantité de molécules fluorescentes présentes dans la cellule.

Par rapport à la classique détection par détecteur spectrophotométrique UV-Visible, le détecteur spectrofluorimétrique présente l'avantage d'être beaucoup plus sélectif (pour une onde excitatrice donnée, seule l'espèce concernée présente le phénomène de fluorescence) et très sensible.

Les différentes espèces analysées sont détectées aux longueurs d'onde d'excitation et d'émission suivantes :

Espèce	Longueur d'onde d'excitation (nm)	Longueur d'onde d'émission (nm)
Fluorène	270	323
Fluoranthène	250	420
Benzo(b)fluoranthène	250	440
Benzo(k)fluoranthène	250	440
Benzo(a)pyrène	250	440
Benzo(g,h,i)pérylène	280	470
Indeno(1,2,3-c,d)pyrène	280	470

Les données brutes sont traitées par un logiciel approprié (Millenium).

### 3.5.3. JUSTESSE ET FIDELITE

#### ➤ Vérification des essais à blancs

Une série de 15 essais indépendants (séries différentes) d'extraction à blanc a été réalisée et les concentrations des 7 HAP étudiés ont été relevées.

Le tableau suivant donne les moyennes et écarts types obtenus, ainsi que les limites de détection (LD) et de quantification (LQ) obtenues (selon la norme XPT 90-210 ; cf. Chapitre 3.3.2).

Composés	Résultats en mg/kg			
	Moyenne	Ecart-type	LD	LQ
<i>Fluorène</i>	0,0025	0,0032	<b>0,01</b>	<b>0,03</b>
<i>Fluoranthène</i>	0,0038	0,0063	<b>0,02</b>	<b>0,07</b>
<i>Benzo(b)fluoranthène</i>	0,0036	0,0053	<b>0,02</b>	<b>0,06</b>
<i>Benzo(k)fluoranthène</i>	0,0021	0,0011	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>
<i>Benzo(a)pyrène</i>	0,0030	0,0038	<b>0,01</b>	<b>0,04</b>
<i>Benzo(g,h,i)pérylène</i>	0,0048	0,0086	<b>0,03</b>	<b>0,09</b>
<i>Indéno(1,2,3-c,d)pyrène</i>	0,0038	0,0076	<b>0,03</b>	<b>0,08</b>

#### ➤ Justesse et fidélité

Le protocole analytique est vérifié en comparant les résultats d'analyse de matrices sédiments certifiées aux valeurs admises de ceux-ci. Le tableau ci-dessous donne les résultats des essais :

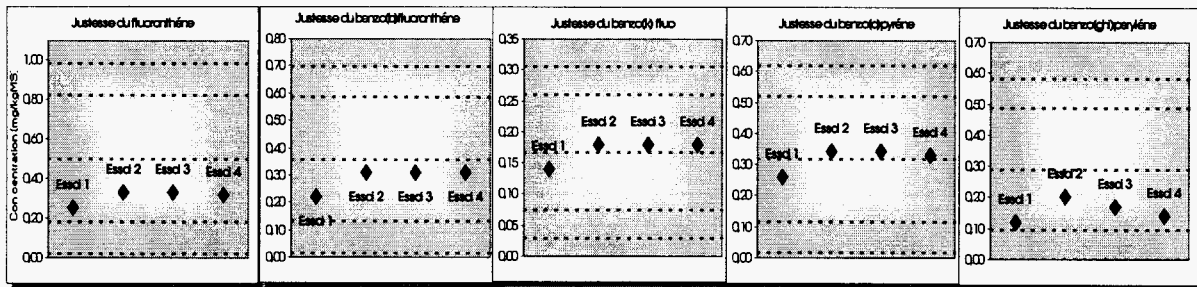
Composés	Valeur certifiée			Valeur mesurée			Biais (%)
	Moyenne	Ecart type	CV	Moyenne	Ecart type	CV	
Fluoranthène	0,50	0,161	32,1%	0,31	0,039	12,6%	<b>38,6%</b>
Benzo(b)fluoranthène	0,36	0,114	31,9%	0,29	0,045	15,7%	<b>19,5%</b>
Benzo(k)fluoranthène	0,17	0,046	27,5%	0,17	0,020	11,8%	<b>1,8%</b>
Benzo(a)pyrène	0,32	0,100	31,5%	0,32	0,039	12,2%	<b>0,2%</b>
Benzo(g,h,i)pérylène	0,29	0,097	33,4%	0,16	0,035	22,2%	<b>45,7%</b>

*Résultats en mg/kgMS*

La méthode est juste car les biais obtenus sont inférieurs à trois fois les CV des valeurs certifiées. Les CV obtenus sur les 4 essais effectués sur cet échantillon certifié sont satisfaisant au regard des CV constatés sur les valeurs certifiées.



Ci-dessous, les 4 essais sont représentés sous forme de diagramme (un par molécule). Les limites tracées sont  $\bar{x} \pm 2.\sigma$  et  $\bar{x} \pm 3.\sigma$  et la moyenne ( $\bar{x}$ ).



### 3.5.4. ESSAIS DE REPETABILITE INITIAUX SUR LES ECHANTILLONS DE L'ETUDE

Initialement, un essai de répétabilité des analyses a été effectué sur 10 prises d'essai prélevées sur l'échantillon de sol, le jour de l'échantillonnage.

Les résultats des 10 essais indépendants sur les terres sont résumés dans le tableau suivant :

Résultats en mg/kgMS								
	Fluorène	Fluoranthène	Benzo(b)fluoranthène	Benzo(k)fluoranthène	Benzo(a)pyrene	Benzo(g,h,i)pyrène	Indéno(1,2,3-c,d)pyrène	SOMME
<b>moyenne</b>	223	100	72	127	47	55	277	902
<b>ecart type</b>	141	28	26	33	11	10	180	396
<b>cv (%)</b>	63%	28%	37%	26%	23%	19%	65%	44%

Il est à noter que les écarts types sont importants. Ils résultent de l'hétérogénéité de la matrice. On verra dans la suite de présent rapport que l'homogénéité de la matrice a une grande influence sur la cohérence des résultats.

### 3.5.5. CONCLUSION

La méthode d'analyse des HAP ne présente pas de difficultés particulières. Cependant, l'échantillon de l'étude présentant une hétérogénéité non négligeable, les coefficients de variation obtenus sur la série de validation demeurent élevés en comparaison des performances effectives de l'ensemble de la méthode (extraction et analyse).

L'homogénéisation de l'échantillon prend alors toute son importance.

### 3.6. CONCLUSION

Au delà des simples validations, cette première partie a permis d'évaluer les performances des méthodes utilisées au cours de cette étude :

- L'analyse des HCT par spectroscopie IR montre rapidement ses limites. Il s'agit d'une méthode globale rapide mais peu sélective qui donne une estimation de la teneur en HCT plutôt qu'une quantification précise (cf. *Chap 3.3.5.*).
- De même, l'extraction des HCT au CCl<sub>4</sub> se révèle moins sélective que l'extraction au CFE. La méthode au CCl<sub>4</sub> donne des résultats par excès par rapport à l'extraction au CFE (cf. *Chap 3.3.5.*).
- La minéralisation totale des échantillons a montré qu'elle n'était pas beaucoup plus performante (pour les éléments concernés) que la minéralisation à l'eau régale. Cette dernière se révèle d'ailleurs nettement plus adaptée aux grandes séries analytiques dans la mesure où elle génère moins de manipulations (cf. *Chap 3.4.6.*).
- L'étude des HAP (et celle des HCT) a démontré toute l'importance de l'homogénéisation de l'échantillon. En effet, une matrice hétérogène génère d'importantes incertitudes sur les résultats (cf. *Chap. 3.5.5.*)

## 4. INFLUENCE DES CONDITIONS DE STOCKAGE AU COURS DU TEMPS

---

### 4.1. ORGANISATION DE L'ESSAI ET ECHANTILLONNAGE

Afin de mener à bien la présente étude, la totalité des échantillons nécessaires aux différents essais a été enflaconnée le jour de l'échantillonnage (jour 0). Un planning d'analyse sur 9 mois a été préétabli afin de pouvoir gérer les analyses.

Chaque paramètre de l'étude (température, flaconnage) a fait l'objet d'une double analyse, par précaution et afin de se prémunir de valeurs aberrantes ou de problèmes analytiques. Ainsi, chaque échantillon (correspondant au jour J, à la température T et au flaconnage F) a fait l'objet d'une double prise d'essai indépendante c'est à dire 2 flacons indépendants par point (J,T,F).

Les sols ont fait l'objet de l'étude des paramètres suivants :

- Taux de matières sèches
- HCT
- HAP
- Métaux

Les cendres ont fait l'objet de l'étude des paramètres suivants :

- Taux de matières sèches
- Métaux

Les températures de contrôle des différentes matrices différaient selon leurs natures :

- Sols : -20°C et +4°C
- Cendres : +4°C et +20°C

Enfin, les analyses des métaux et matières sèches d'une part et des HCT et HAP d'autre part ont été effectuées sur deux échantillons de sol indépendants.

En effet, le premier échantillon de sol reçu au laboratoire ne présentait pas de traces quantifiables d'espèces organiques (HAP, HCT, BTEX). Celui-ci a donc été utilisé uniquement pour les analyses des métaux et matières sèches.

Un second échantillon a été envoyé afin de suivre l'évolution des HAP et HCT.

La nature des deux sols était assez différente :

- L'échantillon de sol de l'étude des métaux et matières sèches était sableux et relativement homogène.
- L'échantillon de sol de l'étude des HAP et HCT était argileux et relativement hétérogène.

#### **Remarque :**

Les données d'analyse des métaux devaient couvrir une période de plus de 9 mois. Malheureusement, un problème technique (disque dur) nous a fait perdre les données des trois derniers mois d'analyse.

## 4.2. INFLUENCE DU MATERIAU DE FLACONNAGE

Afin d'évaluer l'effet du matériau de flaconnage au cours du temps sur les différents teneurs en composés organiques (HAP, HCT) et inorganiques (Métaux) et sur les caractéristiques physiques (matières sèches) des échantillons, deux types de flaconnage ont été retenus pour cette étude :

- Flacons 125ml en verre brun de laboratoire avec bouchon à vis et joints polypropylène.
- Flacons 100ml en polyéthylène, capsule d'étanchéité et bouchon à vis en polyéthylène.

En outre, chaque type de flacons a été placé à deux températures de contrôle différentes :

- 4°C et 20°C pour les cendres
- 4°C et -20°C pour les sols

Le suivi de l'évolution de chaque paramètre a été effectué en moyennant d'une part les valeurs obtenues sur les deux flacons (double échantillonnage) et d'autre part les valeurs obtenues aux deux températures de contrôle (afin d'isoler les effets éventuels de la température). Globalement, chaque point représente donc la moyenne de 4 mesures indépendantes.

### 4.2.1. INFLUENCE DU FLACONNAGE SUR LE TAUX DE MATIERES SECHES

Cette étude a été menée conjointement sur des échantillons de cendres et de terre.

#### ➤ Cas des cendres

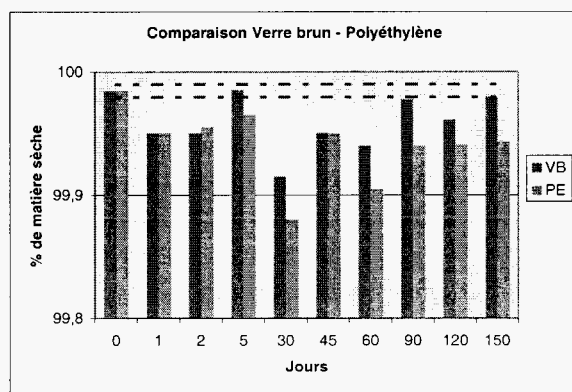
Les résultats, à ce jour (12 avril), sur 5 mois sont résumés dans le *tableaux 1&2* en ANNEXE 1.

Afin de suivre l'évolution globale de la matière sèche dans les deux types de flaconnage, un graphique a été établi en moyennant les valeurs à 20°C et à 4°C de chaque flaconnage :

Jours	0	1	2	5	30	45	60	90	120	150
Verre brun	99,98	99,95	99,95	99,99	99,92	99,95	99,94	99,98	99,96	99,98
Polyéthylène	99,98	99,95	99,96	99,97	99,88	99,95	99,91	99,94	99,94	99,94

*En % de matière sèche*

Les résultats sont mieux visualisés par un graphe :



La nature et l'origine des cendres volantes de charbon leur confèrent un taux de matières sèches très proche de 100%.

Les variations sont très faibles en variant de 99.88 à 99.99. Cependant, on remarque une légère diminution (sensible, car supérieure à l'erreur sur la mesure) du taux de matières sèches pour le flaconnage en polyéthylène, probablement due à un relargage de l'humidité adsorbée sur les parois du flacon vers son contenu.

Toutefois, les variations du taux de matière sèche des cendres étant très faibles, on peut considérer comme négligeable l'impact du matériau de flaconnage sur ce paramètre physique.

➤ *Cas des sols*

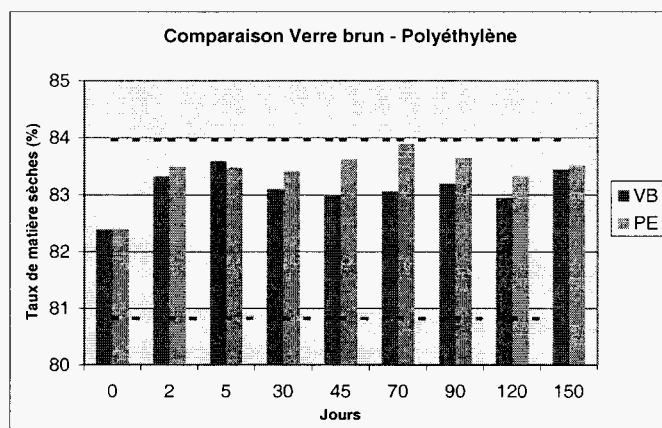
Les résultats, sur 5 mois sont résumés dans le *tableau 2*, en *ANNEXE 1*.

Afin de suivre l'évolution globale de la matière sèche dans les deux types de flaconnage, un graphique a été établi en moyennant les valeurs à 20°C et à 4°C de chaque flaconnage :

Jours	0	2	5	30	45	70	90	120	150
VB	82,39	83,32	83,59	83,10	83,00	83,06	83,19	82,95	83,44
PE	82,39	83,50	83,48	83,42	83,62	83,90	83,65	83,32	83,51

*En % de matière sèche*

On visualise ces résultats sur le graphe suivant :



Malgré une légère tendance à un taux de matières sèches supérieur dans le cas des flacons en polyéthylène, l'écart type important (par rapport aux variations) ne permet pas de valider cette observation. Sur le graphe, les 2 limites en pointillés représente la moyenne de l'essai préliminaire plus ou moins l'écart type ( $\bar{x} \pm \sigma$ ).

On peut conclure que la valeur du taux de matières sèches des sols ne diffère pas de façon significative d'une nature de matériau de flaconnage à l'autre.

#### 4.2.2. INFLUENCE DU FLACONNAGE SUR LA TENEUR EN HYDROCARBURES TOTAUX (HCT)

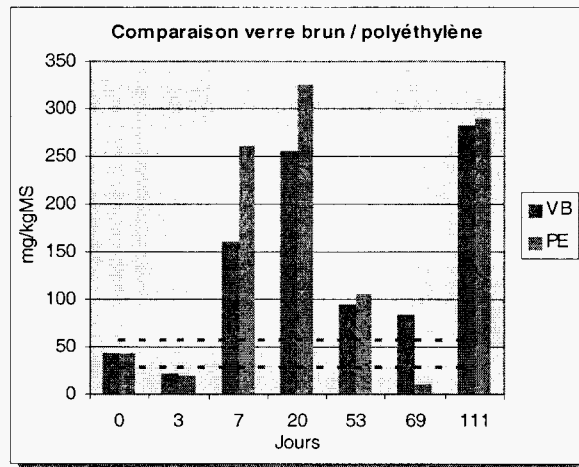
L'étude des variations de la teneur en HCT s'est effectué sur un échantillon de terre. Les valeurs obtenues pour ce paramètre sont regroupées dans le *Tableau 1* en *ANNEXE 3*.

Afin de suivre l'évolution globale de la teneur en HCT dans les deux types de flaconnage, un graphique a été établi en moyennant les valeurs à 4°C et à -20°C de chaque flaconnage :

Jour	0	3	7	20	53	69	111
VB	43,1	20,7	159,8	255,9	95,4	168,7	283
PE	43,1	19,6	261,5	325,5	105,3	21,2	289

*En mg/kgMS*

On visualise ces données sur le graphique suivant :



Les résultats obtenus sont très irréguliers. Ils sont probablement le résultat de la médiocre homogénéité de la matrice, déjà évoquée dans les chapitres précédent.

Cependant, il conviendra d'attendre les résultats suivant (encore indisponibles lors de la rédaction de ce rapport) pour conclure sur ces grandes disparités de concentration d'un échantillon à l'autre.

#### 4.2.3. INFLUENCE DU FLACONNAGE SUR LA TENEUR EN METAUX

Cette étude a été menée conjointement sur des échantillons de cendres et de terre.

##### ➤ Cas des cendres

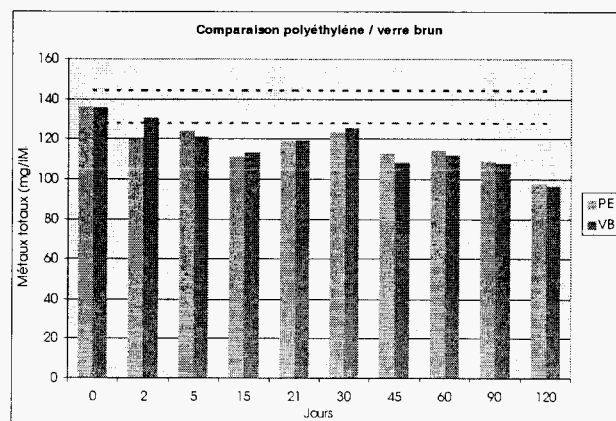
Les résultats de l'étude sur l'évolution de la teneur en métaux (arsenic, chrome, plomb, zinc) effectuée sur l'échantillon de terre sont regroupés dans le *tableaux 1 & 2* en ANNEXE 3.

Afin de suivre l'évolution global de la teneur en métaux dans les deux types de flaconnage, un graphique a été établi en moyennant les valeurs à 20°C et à 4°C de chaque flaconnage et en sommant l'ensemble des métaux tracés (As, Cr, Pb, Zn) :

Jours	0	2	5	15	21	30	45	60	90	120
PE	136,05	119,78	124,17	111,31	119,08	123,35	112,88	114,34	108,89	97,63
VB	136,05	130,44	121,17	113,40	119,27	125,51	108,42	111,70	107,57	96,36

Concentration en mg/kgMS

Ce graphe permet de mieux visualiser ces résultats :



Sur ce graphique figure les limites en pointillé de la moyenne + ou - l'écart type.

La différence entre verre brun et polyéthylène est négligeable (bien inférieur à l'écart type). La différence de flaconnage n'a donc pas d'impact significatif sur la teneur en métaux des cendres.

#### ➤ Cas des sols

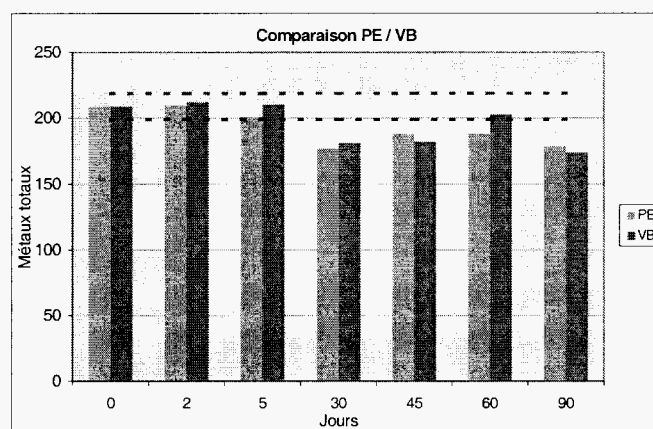
Les résultats de l'étude sur l'évolution de la teneur en métaux (arsenic, chrome, plomb, zinc) effectuée sur l'échantillon de terre sont regroupées dans le **tableaux 1 & 2** en **ANNEXE 4**.

Afin de suivre l'évolution globale de la teneur en métaux dans les deux types de flaconnage, un graphique a été établi en moyennant les valeurs à 20°C et à 4°C de chaque flaconnage et en sommant l'ensemble des métaux tracés (As, Cr, Pb, Zn) :

Jours	0	2	5	30	45	60	90
PE	208,6	209,2	200,4	176,8	187,7	188,0	178,1
VB	208,6	212,0	209,9	180,9	181,8	202,7	173,5

Concentrations en mg/kgMS

Ce graphe permet de mieux visualiser ces résultats :



Sur ce graphique figure les limites en pointillé de la moyenne + ou - l'écart type.

La différence entre verre brun et polyéthylène est négligeable (bien inférieur à l'écart type). La différence de flaconnage n'a donc pas d'impact significatif sur la teneur en métaux des sols.

#### 4.2.4. INFLUENCE DU FLACONNAGE SUR LA TENEUR EN HAP

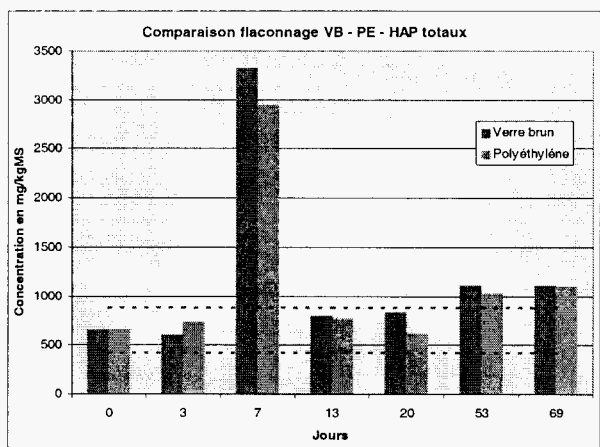
L'étude des variations de la teneur en HAP s'est effectué sur un échantillon de terre. Les valeurs obtenues pour ce paramètre sont regroupées dans les **tableaux 1 & 2** en **ANNEXE 5**.

Afin de suivre l'évolution globale de la teneur en HAP dans les deux types de flaconnage, un graphique a été établi en moyennant les valeurs à 20°C et à 4°C de chaque flaconnage et en sommant l'ensemble des HAP tracés. De plus, le tableau ci-dessous donne les valeurs de concentration des échantillons bruts et ramenés en matière sèche.

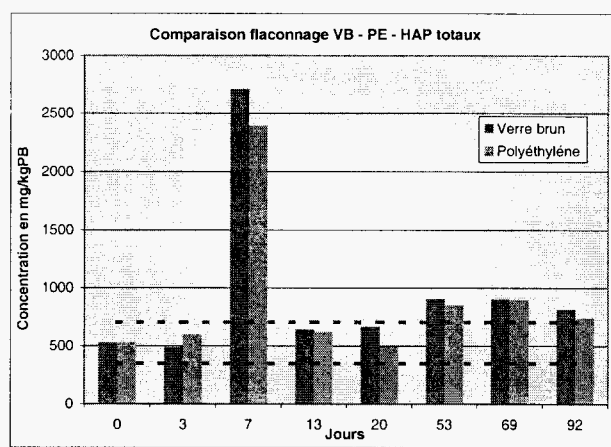
		Jours	0	3	7	13	20	53	69	92
MS	Polyéthylène		653	744	2944	767	619	1025	1102	1017
	Verre brun		653	606	3325	796	827	1109	1111	924
PB	Polyéthylène		526	599	2393	619	496	849	894	739
	Verre brun		526	488	2711	642	664	905	903	814

Concentrations en mg/kgMS ou mg/kgPB

On visualise ces données sur le graphique suivant :



**Résultats ramenés  
en matières sèches**



**Résultats des  
échantillons bruts**

Sur ce graphique figurent les limites en pointillé de la moyenne + ou - l'écart type.

Que l'on considère ou non le taux de matière sèche, la différence entre verre brun et polyéthylène est négligeable (bien inférieure à l'écart type). La différence de flaconnage n'a donc pas d'impact significatif sur la teneur en HAP des sols.

On remarquera un point aberrant au jour 7 qui peut s'expliquer par l'échantillonnage d'une « motte » de concentration en HAP largement supérieure à la teneur moyenne de l'échantillon.

#### 4.2.5. CONCLUSION

Au terme de cette étude, nous pouvons conclure que le matériau de flaconnage n'a pas d'influence significative sur l'évolution des paramètres chimiques (métaux, HAP, HCT) et physiques (matières sèches) étudiés.



### 4.3. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE CONTROLE

Afin d'évaluer l'effet de la température de stockage au cours du temps sur les différents teneurs en composés organiques (HAP, HCT) et inorganiques (Métaux) et sur les caractéristiques physiques (matières sèches) des échantillons, trois températures de contrôle ont été retenues pour cette étude, selon la nature de l'échantillon :

- +20°C (température ambiante du laboratoire) pour les cendres uniquement.
- +4°C (chambre froide du laboratoire) pour les cendres et les sols.
- -20°C (congélateur) pour les sols uniquement.

Chaque échantillon était en outre conditionné en flacons de verre brun et en flacons de polypropylène.

Les paramètres analytiques étudiés se répartissaient tels que :

- Cendres : métaux , matière sèche
- Sol : HAP, HCT, matière sèche, métaux

Le suivi de l'évolution de chaque paramètre a été effectué en moyennant d'une part les valeurs obtenues sur les deux flacons (double échantillonnage) et d'autre part les valeurs obtenues pour les deux type de flaconnage (afin d'isoler les effets éventuels du flaconnage). Globalement, chaque point représente donc la moyenne de 4 mesures indépendantes.

#### 4.3.1. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE TAUX DE MATIERES SECHES

Cette étude a été menée conjointement sur les échantillons de terres et de cendres.

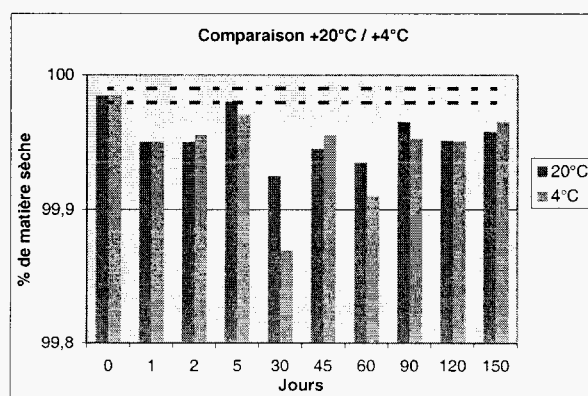
##### ➤ Cas des cendres

Les résultats, à ce jour (12 avril), sur 5 mois sont résumés dans les **tableau 1** en ANNEXE 1. Afin de suivre l'évolution global de la matière sèche aux deux températures de contrôle (+20°C et +4°C pour les cendres), un graphique a été établi en moyennant les valeurs obtenues pour chaque type de flaconnage.

J	0	1	2	5	30	45	60	90	120	150
20°C	99,98	99,95	99,95	99,98	99,93	99,95	99,94	99,97	99,95	99,96
4°C	99,98	99,95	99,96	99,97	99,87	99,96	99,91	99,95	99,95	99,97

*En % de matière sèche*

Le graphe suivant exprime ces résultats :



La nature et l'origine des cendres volantes (centrale thermique) leur confèrent un taux de matières sèches très proche de 100%.

Les variations sont très faibles en variant de 99.88 à 99.99, et aucune tendance ne peut être dégager de l'évolution sur 150 jours. La température de stockage n'a pas d'effet significatif sur le taux de matière sèches des cendres.

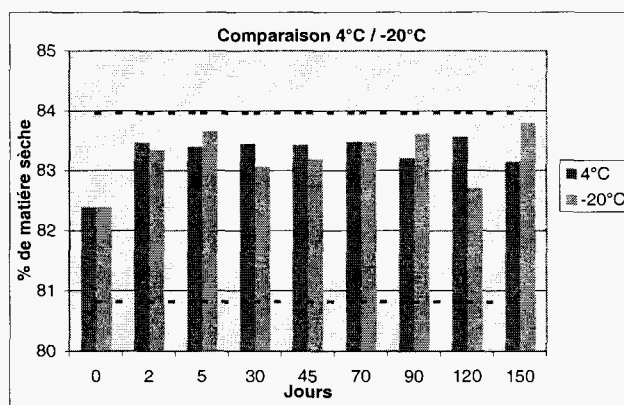
### ➤ Cas des sols

Les résultats, à ce jour (12 avril), sur 5 mois sont résumés dans les **tableau 2** en **ANNEXE 1**. Afin de suivre l'évolution global de la matière sèche aux deux températures de contrôle (+4°C et -20°C pour les sols), un graphique a été établi en moyennant les valeurs de chaque flaconnage (verre brun et polyéthylène) :

Jours	0	2	5	30	45	70	90	120	150
4°C	82,39	83,47	83,40	83,45	83,43	83,48	83,21	83,57	83,15
-20°C	82,39	83,35	83,66	83,07	83,19	83,48	83,63	82,70	83,80

*En % de matière sèche*

Le graphe suivant exprime ces résultats :



Sur ce graphique figure les limites en pointillé de la moyenne + ou - l'écart type.

La différence entre les deux températures de contrôle est négligeable (bien inférieur à l'écart type). La température de stockage n'a donc pas d'impact significatif sur le taux de matière sèches des sols.

### 4.3.2. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES HCT

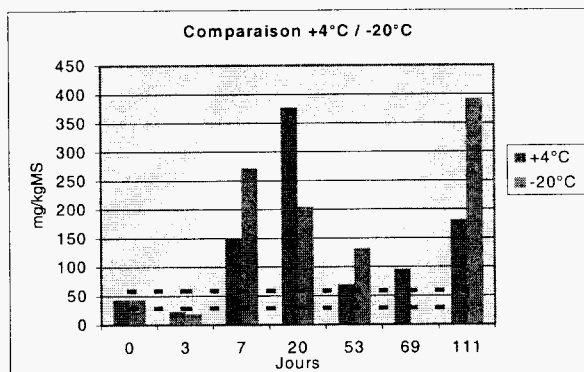
L'étude des variations de la teneur en HCT s'est effectué sur un échantillon de terre. Les valeurs obtenues pour ce paramètre sont regroupées dans le **Tableau 1** en **ANNEXE 3**.

Afin de suivre l'évolution globale de la teneur en HCT au deux températures (+4°C et -20°C), un graphique a été établi en moyennant les valeurs de chaque flaconnage (verre brun et polyéthylène) :

Jour	0	3	7	20	53	69	111
+4°C	43	23	150	377	69	95	180
-20°C	43	18	272	204	132	-	391

*En mg/kgMS*

Le graphe suivant exprime ces résultats :



Les résultats obtenus sont très irréguliers. Ils sont le résultats de la médiocre homogénéité de la matrice, déjà évoquée dans les chapitres précédent.

Cependant, il conviendra d'attendre les résultats suivant (encore indisponibles lors de la rédaction de ce rapport) pour conclure sur ces grandes disparités de concentration d'un échantillon à l'autre.

#### 4.3.3. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA TENEUR EN METAUX

Cette étude a été menée conjointement sur un échantillon de terre (placé à +4°C et -20°C) et de cendres (placé à +20°C et +4°C).

##### ➤ Cas des cendres

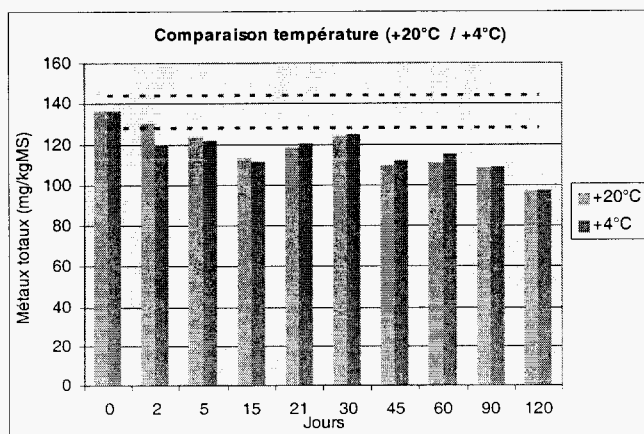
Les résultats de l'étude sur l'évolution de la teneur en métaux (arsenic, chrome, plomb, zinc) effectuée sur l'échantillon de terre sont regroupés dans le *tableaux 1 & 3* en ANNEXE 3.

Afin de suivre l'évolution global de la teneur en métaux aux deux températures (+20°C et +4°C), un graphique a été établi en moyennant les valeurs obtenues à la fois dans le flaconnage en verre brun et en polyéthylène pour chaque température et en sommant l'ensemble des métaux tracés (As, Cr, Pb, Zn) :

Jours	0	2	5	15	21	30	45	60	90	120
+20°C	136,1	130,5	123,5	113,3	118,1	124,1	109,3	110,9	107,9	96,4
+4°C	136,1	119,7	121,8	111,4	120,2	124,8	112,0	115,1	108,5	97,6

En mg/kgMS

Ces résultats sont mieux visualisés dans le graphique suivant :



Sur ce graphique figure les limites en pointillé de la moyenne + ou - l'écart type.

La différence de teneur en métaux des échantillons placés à +20°C et à +4°C est négligeable (bien inférieure à l'écart type). La température de stockage des cendres n'a donc pas d'impact significatif sur la teneur en métaux.

➤ *Cas des sols*

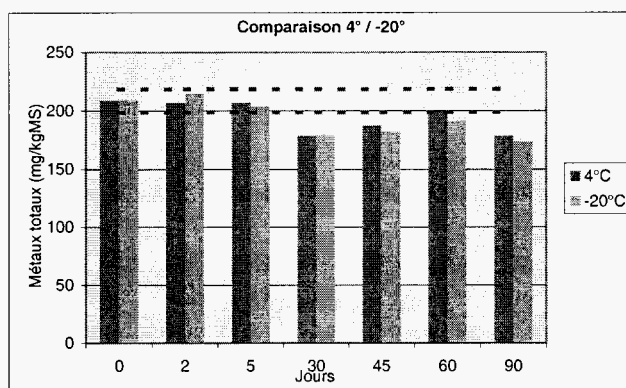
Les résultats de l'étude sur l'évolution de la teneur en métaux (arsenic, chrome, plomb, zinc) effectuée sur l'échantillon de terre sont regroupés dans le **tableaux 1 & 3** en **ANNEXE 4**.

Afin de suivre l'évolution global de la teneur en métaux aux deux températures (+20°C et +4°C), un graphique a été établi en moyennant les valeurs obtenues à la fois dans le flacon en verre brun et en polyéthylène pour chaque température et en sommant l'ensemble des métaux tracés (As, Cr, Pb, Zn) :

Jours	0	2	5	30	45	60	90
4°C	208,6	206,7	206,8	178,5	187,5	199,6	178,5
-20°C	208,6	214,5	203,5	179,2	182,1	191,1	173,1

*En mg/kgMS*

Ces résultats sont mieux visualisés dans le graphique suivant :



La différence entre verre brun et polyéthylène est négligeable (bien inférieur à l'écart type). La température de stockage n'a donc pas d'impact significatif sur la teneur en métaux des sols au bout de 90 jours.

**4.3.4. INFLUENCE DE LA TEMPERATURES SUR LA TENEUR EN HAP**

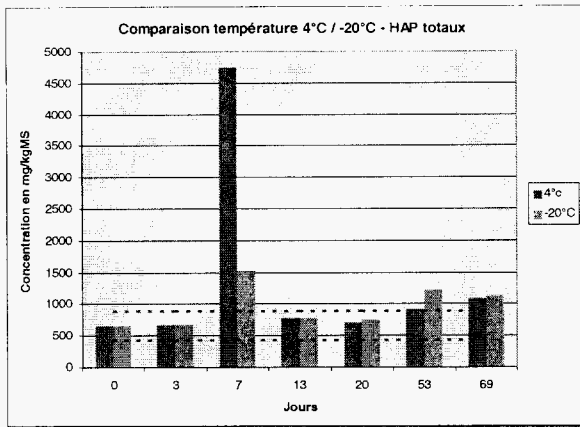
L'étude des variations de la teneur en HAP s'est effectuée sur un échantillon de terre. Les valeurs obtenues pour ce paramètre sont regroupées dans les **tableaux 1 & 3** en **ANNEXE 5**.

Afin de suivre l'évolution globale de la teneur en HAP aux deux températures de contrôle (4°C et -20°C), un graphique a été établi en moyennant les valeurs obtenues à la fois dans les flacons verre brun et polyéthylène et en sommant l'ensemble des HAP tracés :

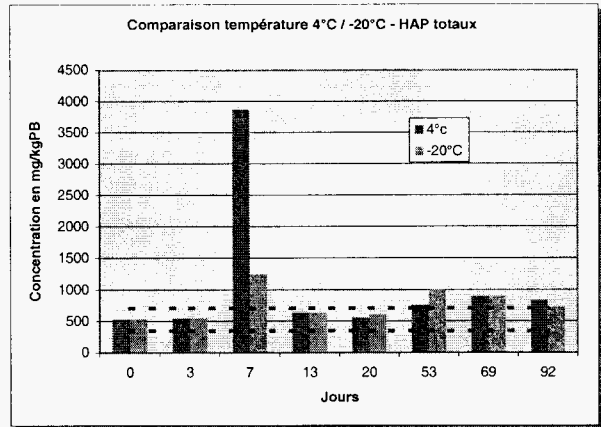
		Jours	0	3	7	13	20	53	69	92
<b>MS</b>	4°C		653	673	4748	779	697	918	1085	1037
	-20°C		653	676	1521	785	749	1215	1127	904
<b>PB</b>	4°C		526	543	3865	632	556	752	895	830
	-20°C		526	544	1238	629	604	1002	902	723

*En mg/kgMS ou mg/kgPB*

Ces résultats sont exprimés dans les graphiques suivant :



**Résultats ramenés en matières sèches**



**Résultats des échantillons bruts**

Mis à part le jour 7 et que l'on considère ou non le taux de matière sèche, les teneurs en HAP aux deux températures de contrôle ne sont pas significativement différentes au cours du temps. Les différences restent inférieures à l'écart type réalisé initialement sur la série de validation.

Le point du jour 7 n'est pas considéré comme significatif : les valeurs observées sont en effet extrêmement différentes de ce qui a été constaté d'une part au cours de la série de validation initiale et d'autre part avec les autres points.

En conclusion, la température de stockage n'a pas d'influence significative, au bout de 70 jours, sur la teneur en HAP des sols.

#### 4.3.5. CONCLUSION

La température de stockage (+4°C ou -20°C pour les sols / +20°C ou +4°C pour les cendres) n'a pas d'influence significative sur les résultats d'analyses des matières sèches, métaux, HAP et HCT sur la durée de l'étude (3 mois pour les paramètres organiques, 6 mois pour les paramètres inorganiques et physiques).

#### 4.4. INFLUENCE GLOBALE DU TEMPS

Afin de déterminer l'évolution des différentes teneurs en éléments organiques et inorganiques des matrices solides, l'étude portait, selon le cas, sur une durée variant de 3 mois (HAP, HCT) à 6 mois (MS, métaux).

Pour déterminer l'influence globale du temps sur les teneurs des différentes espèces tracées, la moyenne de l'ensemble des échantillons (tous types de flaconnage et toutes températures confondus) de chaque point temporel a été calculée.

Cette moyenne a permis de suivre globalement l'évolution sur le temps hors conditions particulières de flaconnage et de température.

##### 4.4.1. INFLUENCE GLOBALE DU TEMPS SUR LE TAUX DE MATIERES SECHES

Cette étude portait sur un échantillon de cendres et un échantillon de terre.

Cas des cendres

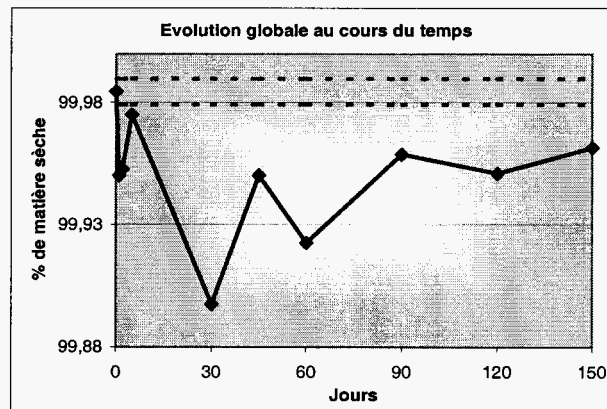
Les résultats, à ce jour (12 avril), sur 5 mois sont résumés dans les *tableau 1* en *ANNEXE 1*.

Afin de suivre l'évolution globale de la matière sèche (toutes températures et tous flaconnages confondus), un graphique a été établi en moyennant toutes les valeurs (20°C, 4°C, verre brun, polyéthylène) de chaque point temporel :

J	0	1	2	5	30	45	60	90	120	150
MS total	99,98	99,95	99,95	99,98	99,90	99,95	99,92	99,96	99,95	99,96

*En % de matière sèche*

On représente ces valeurs sur le graphique suivant :



La nature et l'origine des cendres volantes (centrale thermique) leur confèrent un taux de matières sèches très proche de 100%.

Les variations sont donc très faibles en variant de 99,91 à 99,99, cependant, l'écart type très faible (CV de 0,01%) obtenu sur la série initiale de validation permet de constater une légère diminution du taux de matières sèche (et donc une légère augmentation de l'humidité), dès le début de l'étude.

Cette légère variation est très probablement due à l'absorption de l'humidité adsorbée sur les parois des flacons.

Il est à noter que les variations sont identiques pour l'ensemble des essais (quelque soit le flaconnage ou la température de stockage).

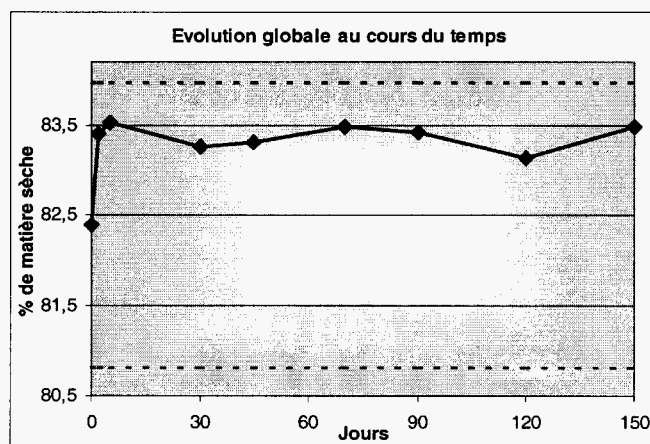
##### ➤ Cas de sols

Les résultats, à ce jour (12 avril), sur 5 mois sont résumés dans les *tableau 2* en *ANNEXE 1*.

Afin de suivre l'évolution globale du taux de matières sèches des sols, un tableau a été établi en moyennant l'ensemble des valeurs obtenues pour les différents flaconnages et aux différentes températures de contrôle :

Jours	0	2	5	30	45	70	90	120	150
total	82,39	83,41	83,53	83,26	83,31	83,48	83,42	83,14	83,48

Un graphique permet de mieux représenter ces valeurs :



A l'inverse des cendres, on observe une sensible augmentation du taux de matière sèche dans les premiers jours d'étude. Cette variation est toutefois à considérer avec précaution. En effet, les variations constatées ne dépassent pas l'écart type relevé lors de la série de validation initiale (tracé en pointillé rouge sur le graphe).

Cependant, une augmentation du taux de matière sèche peut parfaitement s'expliquer par un transfert d'humidité de l'échantillon (relativement humide) vers les parois du flacon (par adsorption sur ces dernières).

On notera que cette variation est équivalente quelque soit la température de stockage et le flaconnage.

#### 4.4.2. INFLUENCE GLOBALE DU TEMPS SUR LES HCT

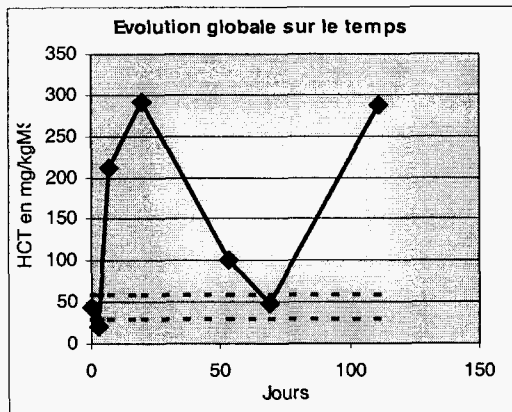
L'étude des variations de la teneur en HCT s'est effectuée sur un échantillon de terre. Les valeurs obtenues pour ce paramètre sont regroupées dans le *Tableau 1* en ANNEXE 3.

Afin de suivre l'évolution globale de la teneur en HCT des sols, un tableau a été établi en moyennant l'ensemble des valeurs obtenues pour les différents flaconnages et aux différentes températures de contrôle :

Jour	0	3	7	20	53	69	111
HCT globaux	43	20	211	291	100	95	286

*En mg/kgMS*

Ces valeurs sont mieux visualisées dans un graphique :



Comme lors des précédentes études d'influence, les HCT donnent des valeurs bien peu cohérentes, très probablement lié à l'hétérogénéité de la matrice de départ. Aucune conclusion quant à l'évolution globale des HCT au cours du temps n'est permise. Il conviendra d'attendre les résultats suivants afin de savoir si cette incohérence est persistante.

#### 4.4.3. INFLUENCE GLOBALE DU TEMPS SUR LES METAUX

Cette étude a été menée conjointement sur des échantillons de cendres et de terre.

##### ➤ Cas des cendres

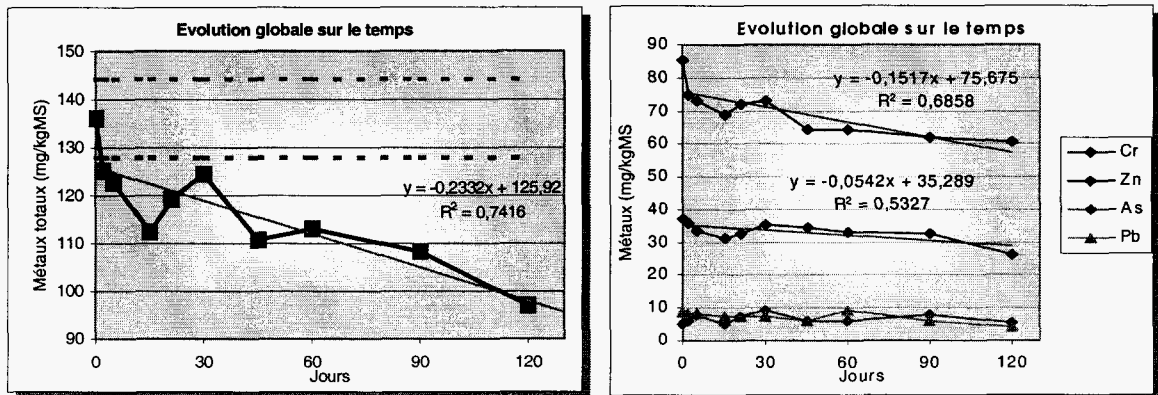
Les résultats de l'étude sur l'évolution de la teneur en métaux (arsenic, chrome, plomb, zinc) effectué sur l'échantillon de terre sont regroupées dans le **tableaux 1 & 4** en ANNEXE 3.

Afin de suivre l'évolution global de la teneur en métaux au cours du temps, un graphique a été établi en moyennant l'ensemble des valeurs obtenues, tous types de flaconnages et toutes températures confondus et en utilisant la somme des métaux (As, Cr, Pb, Zn) :

Jours	0	2	5	15	21	30	45	60	90	120
Mtx totaux	136,1	125,1	122,7	112,4	119,2	124,4	110,7	113,0	108,2	97,0

En mg/kgMS

Ces valeurs sont mieux représentées par un graphique :





On constate une diminution sensible et relativement régulière de la teneur en métaux au cours du temps. Le tableau ci-dessous donne les différentes pentes de décroissance des éléments étudiés :

	As	Cr	Pb	Zn	Mtx totaux
<b>Pente (mg.kg<sup>-1</sup>/jour)</b>	0,00	-0,15	-0,03	-0,05	-0,23
<b>Coeff. De corrélation</b>	0,00	0,69	0,54	0,53	0,74

Ainsi, on remarque que la courbe de tendance des métaux totaux a un coefficient de décroissance 0.23 mg.kg<sup>-1</sup>/jour. On notera que cette diminution concerne surtout le chrome et, dans une moindre mesure, le plomb. Il apparaît que les pertes sont plus élevées lorsque la concentration est plus importante.

On notera également que la pente des métaux totaux est supérieure à toutes les autres pentes. Cette particularité s'explique essentiellement par le meilleur coefficient de détermination de la droite de régression des métaux totaux par rapport à celles des métaux pris individuellement.

Il est important de souligner que cette diminution peut également provenir de l'échantillonnage et de l'hétérogénéité de la matrice de départ.

Cependant, l'échantillon principal initial présentait une bonne homogénéité (poudre très fine et très homogène), comme le confirme par ailleurs la stabilité du taux de matière sèche.

#### ➤ Cas des sols

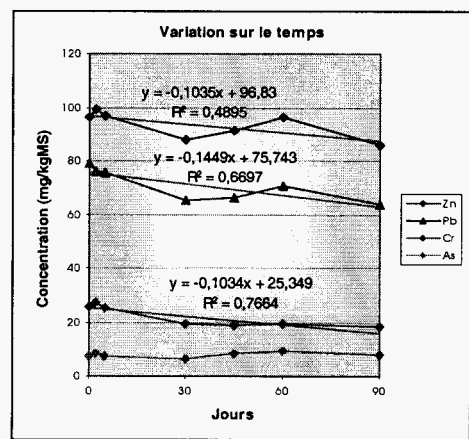
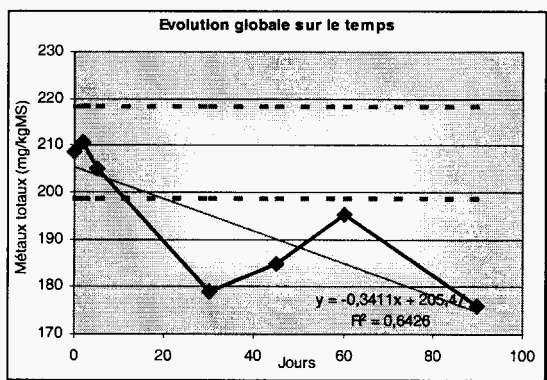
Les résultats de l'étude sur l'évolution de la teneur en métaux (arsenic, chrome, plomb, zinc) effectué sur l'échantillon de terre sont regroupées dans le **tableaux 1 & 4 en ANNEXE 4**.

Afin de suivre l'évolution globale de la teneur en métaux au cours du temps, un graphique a été établi en moyennant l'ensemble des valeurs obtenues, tous types de flaconnages et toutes températures confondus et en utilisant la somme des métaux (As, Cr, Pb, Zn) :

Jours	0	2	5	30	45	60	90
Métaux totaux	208,6	210,6	205,1	178,8	184,8	195,3	175,8

En mg/kgMS

Un graphique permet de visualiser ces valeurs :



\*

Comme dans le cas des cendres, on constate une diminution sensible (supérieur à l'écart type de la série de validation initiale) de la teneur en métaux au cours du temps.

	As	Cr	Pb	Zn	Mtx. totaux
<b>Pente (mg.kg<sup>-1</sup>/jour)</b>	0,011	-0,103	-0,145	-0,104	-0,341
<b>Coeff. De corrélation</b>	0,18	0,77	0,67	0,49	0,64

*En mg/kgMS*

Encore une fois, on note que cette diminution concerne surtout le plomb et le chrome. Ainsi, on remarque que la courbe de tendance des métaux totaux à un coefficient de décroissance 0.34 mg.kg<sup>-1</sup>/jour. On notera que cette diminution concerne surtout le plomb et, dans une moindre mesure, le zinc et le chrome. Il apparaît que la perte en zinc n'est pas la plus importante, bien que cet éléments soit majoritaire par rapport au 3 autres.

A l'instar du cas des cendres et a fortiori, il est important de souligner que cette diminution peut également provenir de l'échantillonnage et de l'hétérogénéité de la matrice de départ. Cependant, l'échantillon principal initial présentait une bonne homogénéité apparente, avec peu de mottes et peu de roches importantes. La relative stabilité du taux de matières sèches vient par ailleurs confirmer en partie cette constatation (homogénéité de la matrice de départ).

Dans les deux cas (cendres et sol), cette relative diminution globale de la teneur en métaux peut provenir de plusieurs facteurs :

- **Adsorption** des éléments sur la surface du matériau de flaconnage. Dans cette éventualité, le verre brun ne présenterait pas de différences significatives avec le polyéthylène quant au pouvoir d'adsorption des métaux.
- **Complexation** progressive des éléments métalliques libres par la matière organique et/ou biologique (acides fulvique et humique en particulier). Cependant, ne constatant pas de différences entre les résultats obtenus aux deux températures de contrôle, cette hypothèse reste assez peu probable. En effet, la congélation devrait théoriquement « bloquer » la complexation des métaux au sein de la matière organique gelée. De plus, on a vu que les cendres, totalement exemptes de matière organique, présentaient une décroissance similaire (au sol) de la teneur en métaux au cours du temps. De ce fait, il est peu probable que la diminution de la teneur en métaux des sol soit due à la complexation par la matière organique.
- **Hétérogénéité** de la matrice, comme cela fut évoqué précédemment.

Enfin, on notera qu'il n'existe pas d'effets matrices apparents susceptibles d'interférer l'étude des métaux, puisqu'il n'apparaît pas de différences fondamentales entre les évolutions des métaux dans les sols et dans les cendres. On note une décroissance semblable dans les deux types de matrice.

#### 4.4.4. INFLUENCE GLOBALE DU TEMPS SUR LES HAP

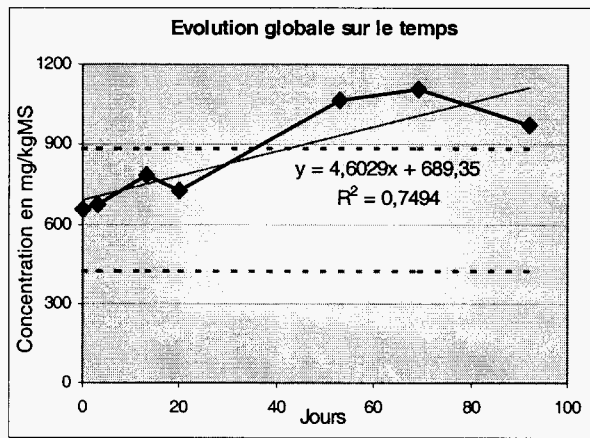
Les résultats de l'étude sur l'évolution de la teneur en HAP effectuée sur l'échantillon de terre sont regroupés dans les *tableaux 1 & 4* en ANNEXE 5.

Afin de suivre l'évolution global de la teneur en HAP au cours du temps, un graphique a été établi en moyennant l'ensemble des valeurs obtenues, tous types de flaconnages et toutes températures confondus et en utilisant la somme des sept HAP :

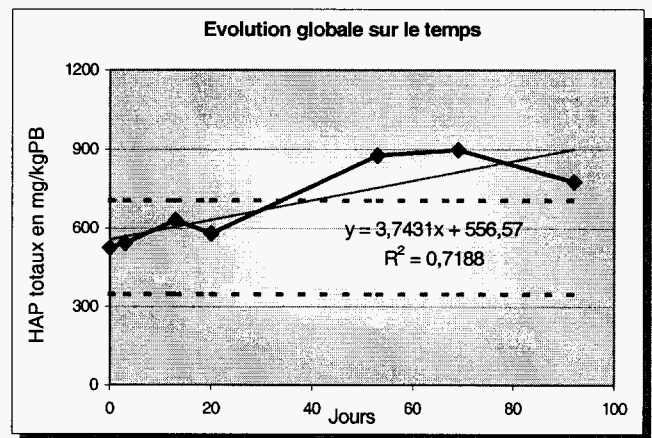
Jours	0	3	7	13	20	53	69	92
HAP totaux en PB	526	544	2552	631	580	877	898	777
HAP totaux en MS	653	675	3134	782	723	1067	1106	971

*En mg/kgMS ou mg/kgPB*

Ces valeurs sont mieux représentées par un graphique dont on a exclu volontairement la valeur du jour 7 apparemment aberrante (voir *chap. 4.2.4.*):



**Résultats ramenés  
en matières sèches**



**Résultats des  
échantillons bruts**

Mis à part le jour 7, la teneur globale (flaconnage et températures confondus) en HAP tendrait à augmenter sensiblement. Toutefois, cette variation demeure assez proche de la valeur d'écart type de la série de validation.

De plus, cette variation est uniforme quelque soit le matériau et surtout quelque soit la température de contrôle considérée. On attribuera donc davantage cette variation à l'hétérogénéité de la matrice plutôt qu'à un mécanisme biologique.

#### 4.4.5. CONCLUSION

L'étude des variations des différents paramètres (organiques et inorganiques) sur le temps montre qu'il existe une diminution significative de la teneur en métaux au cours du temps, pour les sols et les cendres.

Paradoxalement, on a noté une augmentation sensible de la teneur en HAP dans les sols. Toutefois, cette affirmation est à considérer avec précaution dans la mesure où l'échantillon de sol présentait une hétérogénéité relativement importante.

Enfin, aucune conclusion ne peut être réellement tirée de l'étude de la teneur en HCT, tant la méthode d'analyse de ces derniers est peu adaptée à une quantification précise.

## 5. CONCLUSION GENERALE

---

Ce programme de recherche a permis d'apporter des données techniques importantes sur l'influence du conditionnement des échantillons solides. Les expérimentations menées sur les échantillons de l'étude ont, d'une part, remis en question un certain nombre d'idées reçues en terme de conditionnement d'échantillon (flaconnage et température de stockage) et d'autre part permis de soulever de nouveaux problèmes, notamment en ce qui concerne l'homogénéité de l'échantillon.

### 5.1. COMPARAISON DE METHODES

#### 5.1.1. COMPARAISON DES MINERALISATIONS

L'étude a permis de comparer deux méthodes de minéralisation :

- Minéralisation totale par calcination puis attaque acide (NF X 31-147)
- Minéralisation à l'eau régale à chaud (NF EN 13346)

Au terme de deux séries de 5 essais, il apparaît que la méthode de minéralisation totale n'est pas beaucoup plus performante que la minéralisation à l'eau régale, pour les éléments analysés (As, Cr, Pb, Zn).

Ainsi, pour les métaux dits « volatils » (As, Pb), le bilan de la minéralisation totale est même moins bon que celui de la minéralisation à l'eau régale.

Pour les autres métaux, le rapport entre les deux types de minéralisation ne dépasse pas 2 (à l'avantage de la minéralisation totale).

#### 5.1.2. COMPARAISON DES METHODES D'ANALYSE DES HCT

L'étude a permis de comparer deux méthodes d'analyse des HCT par spectroscopie IR :

- Méthode NFX 31-410 : extraction au CFC et analyse par IRTF
- Méthode NFT 90-114 : extraction au  $\text{CCl}_4$  est analyse par IRTF

Il apparaît que la méthode au  $\text{CCl}_4$  donne des résultats par excès. Le  $\text{CCl}_4$  étant un solvant plus polaire, il entraîne donc plus facilement les composés polaires (d'origine humique en grande partie) que le CFE, même lors de l'étape de purification.

On a montré que la méthode NFX 31-410 utilisant le CFE est nettement plus appropriée pour l'analyse des HCT que la méthode NFT 90-114 utilisant le  $\text{CCl}_4$

Cependant, ces deux méthodes utilisant la spectroscopie IR pour le dosage des HCT montrent rapidement leurs limites. En effet, la faible sélectivité de cette méthode de quantification engendre des erreurs importantes.

Ces méthodes simples et rapides donnent une estimation plutôt qu'une quantification fine de la teneur en HCT des sols.

Pour une plus grande précision et une meilleure représentativité, l'utilisation d'une méthode de dosage chromatographique s'avère nettement plus appropriée. Celle-ci permet en outre d'obtenir des « empreintes » chromatographiques susceptibles de donner des informations sur la nature des hydrocarbures présents dans les échantillons.

## **5.2. BILAN DE L'ETUDE DU CONDITIONNEMENT**

L'étude a permis de dégager des recommandations de conditionnement (flaconnage, températures, durée de stockage), valables pour les sols et les cendres, dans le cadre des analyses de matière sèche, métaux, HCT et HAP.

### **5.2.1. MATERIAU DE FLACONNAGE**

Le matériau de flaconnage (verre brun ou polyéthylène) n'a pas d'influence significative au cours du temps sur les teneurs en métaux, HAP et HCT ainsi que sur le taux de matières sèches.

### **5.2.2. TEMPERATURE DE STOCKAGE**

La température de stockage n'a pas d'influence significative au cours du temps sur les teneurs en métaux, HAP et HCT ainsi que sur le taux de matières sèches.

Ainsi, nous n'avons noté aucune différence significative de teneur en HAP, au bout de 90 jours, sur les échantillons de sols stockés à +4°C et à -20°C

De même, aucune différence significative de teneur en métaux n'est à noter au bout de 120 jours pour les échantillons de cendres stockés à +20°C et +4°C et pour les échantillons de sol stockés à -20°C et +4°C.

### **5.2.3. DUREE DE STOCKAGE**

La durée de stockage a une influence significative sur la teneur en métaux, et, dans une moindre mesure, sur la teneur en HAP ainsi que sur le taux de matière sèche.

#### **➤ *Cas des métaux***

Ainsi, on note une baisse sensible (supérieure à l'écart type) après 5 jours (dans les sols) à 5 jours (dans les cendres) de la concentration en métaux. Il apparaît que les échantillons doivent être analysés dans le mois qui suit leur échantillonnage.

#### **➤ *Cas des HAP***

Le cas des HAP est particulier dans la mesure où leur concentration a tendance à augmenter sensiblement au delà de 30 jours. Toutefois, il convient de souligner que l'échantillon de base (ayant servi à la réalisation de l'étude) présentait une hétérogénéité sensible susceptible d'être (ou de participer) à l'origine de ces variations.

#### **➤ *Cas du taux de matière sèche***

Enfin, dans le cas des cendres, il apparaît également une diminution sensible du taux de matière sèche au cours des premiers jours de conditionnement. Cette variation est très probablement due au « relargage » de l'humidité adsorbée sur les parois des flacons.

Inversement, dans le cas des sol, on note une augmentation sensible du taux de matière sèche durant les premiers jours de conditionnement due très probablement à l'adsorption d'une partie de l'humidité sur les parois des flacons.

#### 5.2.4. TABLEAU RECAPITULATIF DE L'INFLUENCE DU CONDITIONNEMENT

	MS	METEAUX	HAP	HCT
<b>MATERIAU DE FLACONNAGE (VERRE BRUN OU POLYETHYLENE)</b>				
<b>Sols</b>	Non-significatif	Non-significatif	Non-significatif	Non-significatif
<b>Cendres</b>	Non-significatif	Non-significatif		
<b>TEMPERATURE DE STOCKAGE</b>				
<b>Sols</b> (+4 et -20 °C)	Non-significatif	Non-significatif	Non-significatif	Non-significatif
<b>Cendres</b> (+20 et +4 °C)	Non-significatif	Non-significatif		
<b>DUREE DE STOCKAGE</b>				
<b>Sols</b>	Légère diminution durant les premiers jours, puis stable.	Diminution graduelle sensible après 1 mois	Augmentation sensible après 30 jours	Non-significatif
<b>Cendres</b>	Légère augmentation durant les premiers jours, puis stable.	Diminution graduelle sensible après 5 jours		



Non déterminé.

Influence de l'hétérogénéité de la matrice.

### 5.3. PERSPECTIVES ET EXTENSION DE L'ETUDE

Cette étude a permis de mettre en avant la grande importance de l'homogénéité de l'échantillon dans la représentativité et la cohérence des résultats d'analyse. De même, il serait intéressant d'étendre l'étude à d'autres composés.

Ainsi, plusieurs points pourraient être développés :

- Extension de l'étude aux composés organiques volatils et semi-volatils.
- Préparation de l'échantillon : la présente étude a montré, notamment pour les paramètres organiques, toute l'importance de l'homogénéité de l'échantillon. Il serait intéressant de mener une étude comparative parallèlement sur une série d'échantillons bruts et préparés (séchage, broyage, tamisage) afin d'estimer les gains en précision mais aussi les pertes de composés engendrées par la préparation.
- Dopage de matrices : des essais de dopage (HAP, métaux...) d'échantillons permettraient d'estimer les pertes dues à l'échantillonnage et à la préparation. Un matériau dopé permet en outre de mieux évaluer les méthodes d'analyse (sur leur justesse et fidélité).
- Analyse des HCT par GC-FID : une comparaison de la méthode d'analyse des HCT par spectroscopie IR à la méthode par GC-FID permettrait d'en évaluer les performances réelles (justesse et précision).

# ANNEXES

---

- **Annexe 1** : Evolution des Matières Sèches
- **Annexe 2** : Evolution des HCT
- **Annexe 3** : Evolution des Métaux
- **Annexe 4** : Evolution des HAP

## ANNEXE 1

---

- **TABLEAU 1 :** Evolution du taux de **MATIERES SECHES** dans les **CENDRES**. Résultats exprimé en % de matière sèches.

Jours	Verre brun		Polyéthylène	
	20°C	4°C	20°C	4°C
0	99,98	99,98	99,98	99,98
1	99,95	99,95	99,95	99,95
2	99,95	99,95	99,95	99,96
5	99,99	99,98	99,97	99,96
30	99,92	99,91	99,93	99,83
45	99,95	99,95	99,94	99,96
60	99,95	99,93	99,92	99,89
90	99,98	99,97	99,95	99,93
120	99,96	99,96	99,94	99,94
150	99,96	100,00	99,96	99,93

- **TABLEAU 2 :** Evolution du taux de **MATIERE SECHES** dans les **SOLS**. Résultats exprimé en % de matière sèches.

Jours	Verre brun		Polyéthylène	
	VB 4°C	VB -20°C	PP 4°C	PP -20°C
0	82,39	82,39	82,39	82,39
2	83,25	83,38	83,68	83,31
5	83,41	83,76	83,39	83,56
30	83,01	83,19	83,89	82,94
45	83,21	82,78	83,65	83,59
70	83,41	82,71	83,55	84,24
90	83,07	83,31	83,35	83,94
120	83,41	82,49	83,73	82,92
150	83,25	83,64	83,05	83,97



## ANNEXE 2

---

- **TABLEAU 1** : Evolution de la teneur en hydrocarbures totaux (HCT) dans les sols. Résultats exprimé en mg/kgMS.

Jour	HCT en mg/kgMS			
	PE 4°C	PE -20°C	VB 4°C	VB -20°C
0	43,10	43,10	43,10	43,10
3	23,0	16,2	22,4	18,9
7	132,9	390,0	166,3	153,4
20	374,2	276,8	379,6	132,2
53	59,5	151,1	78,3	112,5
69	21,2	-	168,7	-
111	183,0	395,7	178,6	387,2

## ANNEXE 3

- **TABLEAU 1** : Etude de l'évolution de la teneur en METAUX sur les CENDRES. Résultats en mg/kgMS.

PE ; +20°C	As	Cr	Pb	Zn	Métaux totaux
0	4,98	85,21	8,83	37,03	136,05
2	3,91	72,58	7,89	36,32	120,70
5	8,62	74,11	8,39	35,23	126,35
15	4,53	68,81	7,15	32,87	113,36
21	7,87	70,91	6,76	32,33	117,87
30	7,93	71,31	7,13	34,43	120,81
45	5,34	65,74	6,21	32,82	110,11
60	5,72	66,30	5,79	30,78	108,58
90	8,51	62,30	5,88	31,11	107,81
120	5,38	61,42	4,16	25,73	96,70

PE ; +4°	As	Cr	Pb	Zn	Métaux totaux
0	4,98	85,21	8,83	37,03	136,05
2	6,13	70,24	7,99	34,48	118,85
5	6,94	72,60	7,80	34,65	121,98
15	4,98	67,18	7,00	30,11	109,26
21	7,81	72,32	7,28	32,88	120,29
30	10,92	72,58	6,96	35,42	125,88
45	7,71	66,03	5,93	35,98	115,66
60	7,82	65,83	11,57	34,87	120,09
90	8,12	62,89	5,40	33,55	109,97
120	5,82	61,86	4,33	26,55	98,57

VB ; +20°C	As	Cr	Pb	Zn	Métaux totaux
0	4,98	85,21	8,83	37,03	136,05
2	8,03	84,36	8,77	39,15	140,31
5	7,31	73,11	8,13	32,16	120,71
15	5,92	69,58	7,79	29,99	113,27
21	7,49	72,10	7,39	31,38	118,35
30	8,83	74,41	7,38	36,68	127,30
45	5,97	62,61	5,98	33,94	108,48
60	5,41	61,93	13,88	32,03	113,24
90	6,53	61,74	6,14	33,61	108,02
120	5,28	59,53	4,18	27,18	96,17

VB ; +4°C	As	Cr	Pb	Zn	Métaux totaux
0	4,98	85,21	8,83	37,03	136,05
2	6,41	71,56	8,47	34,13	120,57
5	8,29	72,49	8,53	32,32	121,63
15	5,27	69,28	7,80	31,17	113,52
21	6,42	72,64	8,13	33,00	120,18
30	8,41	73,21	7,17	34,94	123,72
45	5,00	63,33	5,90	34,14	108,36
60	5,68	63,22	6,30	34,97	110,17
90	7,77	60,93	5,95	32,47	107,12
120	6,46	59,67	4,48	25,94	96,55

- **TABLEAU 2** : Evolution de la teneur en métaux en fonction de la nature du flaconnage. Moyenne des teneurs à 4°C et à -20°C. Résultats en mg/kgMS.

	Jour	As	Cr	Pb	Zn	Mtx totaux
PE (4° + -20°)	0	4,98	85,21	8,83	37,03	136,05
	2	5,02	71,41	7,94	35,40	119,78
	5	7,78	73,36	8,09	34,94	124,17
	15	4,76	68,00	7,08	31,49	111,31
	21	7,84	71,61	7,02	32,60	119,08
	30	9,42	71,95	7,05	34,93	123,35
	45	6,53	65,89	6,07	34,40	112,88
	60	6,77	66,06	8,68	32,82	114,34
	90	8,32	62,60	5,64	32,33	108,89
VB (4° + -20°)	0	4,98	85,21	8,83	37,03	136,05
	2	7,22	77,96	8,62	36,64	130,44
	5	7,80	72,80	8,33	32,24	121,17
	15	5,60	69,43	7,79	30,58	113,40
	21	6,95	72,37	7,76	32,19	119,27
	30	8,62	73,81	7,27	35,81	125,51
	45	5,48	62,97	5,94	34,04	108,42
	60	5,54	62,57	10,09	33,50	111,70
	90	7,15	61,34	6,04	33,04	107,57
120	5,87	59,60	4,33	26,56	96,36	

- **TABLEAU 3** : Evolution de la teneur en métaux en fonction de la température de stockage. Moyenne des teneurs sur le verre brun et le polypropylène. Résultats en mg/kgMS.

	Jours	As	Cr	Pb	Zn	Mtx totaux
+20°C (PP + VB)	0	4,98	85,21	8,83	37,03	136,05
	2	5,97	78,47	8,33	37,73	130,51
	5	7,96	73,61	8,26	33,69	123,53
	15	5,23	69,19	7,47	31,43	113,32
	21	7,68	71,51	7,07	31,85	118,11
	30	8,38	72,86	7,26	35,56	124,06
	45	5,65	64,17	6,09	33,38	109,30
	60	5,57	64,11	9,83	31,40	110,91
	90	7,52	62,02	6,01	32,36	107,91
4°C (PP + VB)	0	4,98	85,21	8,83	37,03	136,05
	2	6,27	70,90	8,23	34,31	119,71
	5	7,62	72,55	8,16	33,48	121,81
	15	5,13	68,23	7,40	30,64	111,39
	21	7,12	72,48	7,70	32,94	120,24
	30	9,66	72,90	7,06	35,18	124,80
	45	6,36	64,68	5,92	35,06	112,01
	60	6,75	64,53	8,93	34,92	115,13
	90	7,94	61,91	5,67	33,01	108,54
120	6,14	60,77	4,40	26,25	97,56	

- **TABLEAU 4 :** Evolution globale de la teneur en métaux dans le temps. Moyenne des teneurs à 4°C et à -20°C et pour le verre brun et polyéthylène, tous confondus. Résultats en mg/kgMS.

	<b>t</b>	<b>As</b>	<b>Cr</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Mtx totaux</b>
<b>Variation totale sur le temps</b>	0	4,98	85,21	8,83	37,03	136,05
	2	6,12	74,69	8,28	36,02	125,11
	5	7,79	73,08	8,21	33,59	122,67
	15	5,18	68,71	7,44	31,03	112,36
	21	7,40	71,99	7,39	32,39	119,17
	30	9,02	72,88	7,16	35,37	124,43
	45	6,01	64,43	6,00	34,22	110,65
	60	6,16	64,32	9,38	33,16	113,02
	90	7,73	61,97	5,84	32,69	108,23
	120	5,74	60,62	4,29	26,35	97,00

## ANNEXE 4

- **TABLEAU 1** :Etude de l'évolution de la teneur en METAUX sur les SOLS. Résultats en mg/kgMS.

PE ; 4°C	As	Cr	Pb	Zn	Métaux totaux
0	7,53	25,83	79,05	96,23	208,64
2	8,92	25,80	71,08	97,76	203,55
5	7,57	26,64	73,79	96,46	204,46
30	6,98	17,82	60,00	85,21	170,01
45	9,96	17,99	62,21	90,11	180,25
60	8,33	18,29	70,43	93,97	191,02
90	8,82	17,47	71,34	84,02	181,65

VB ; 4°C	As	Cr	Pb	Zn	Métaux totaux
0	7,53	25,83	79,05	96,23	208,64
2	9,24	28,00	76,05	96,56	209,85
5	6,72	24,40	77,26	100,79	209,17
30	6,46	18,17	69,32	92,99	186,93
45	8,22	19,90	63,31	103,21	194,65
60	8,90	18,13	76,02	105,07	208,11
90	7,04	15,54	65,57	87,30	175,44

PE ; -20°C	As	Cr	Pb	Zn	Métaux totaux
0	7,53	25,83	79,05	96,23	208,64
2	6,34	26,99	77,92	103,56	214,80
5	6,69	25,09	74,42	90,06	196,27
30	6,23	20,58	67,37	89,44	183,62
45	8,39	20,48	79,03	87,23	195,13
60	9,57	20,89	68,96	85,52	184,93
90	7,61	18,44	60,03	88,49	174,56

VB ; -20°C	As	Cr	Pb	Zn	Métaux totaux
0	7,53	25,83	79,05	96,23	208,64
2	8,29	28,69	78,73	98,51	214,22
5	7,98	24,95	77,44	100,31	210,68
30	6,88	20,07	63,77	84,10	174,81
45	6,91	16,66	61,08	84,38	169,03
60	10,65	18,77	66,49	101,28	197,19
90	8,47	20,74	58,53	83,91	171,65

- **TABLEAU 2** : Evolution de la teneur en métaux en fonction de la nature du flaconnage. Moyenne des teneurs à 4°C et à -20°C. Résultats en mg/kgMS.

	PE/VB	As	Cr	Pb	Zn	Mtx totaux
PE (4° + -20°)	0	7,53	25,83	79,05	96,23	208,64
	2	7,63	26,39	74,50	100,66	209,18
	5	7,13	25,86	74,10	93,26	200,36
	30	6,60	19,20	63,69	87,33	176,82
	45	9,17	19,23	70,62	88,67	187,69
	60	8,95	19,59	69,70	89,75	187,98
	90	8,22	17,96	65,68	86,25	178,11
VB (4° + -20°)	0	7,53	25,83	79,05	96,23	208,64
	2	8,77	28,34	77,39	97,54	212,03
	5	7,35	24,68	77,35	100,55	209,92
	30	6,67	19,12	66,54	88,54	180,87
	45	7,56	18,28	62,20	93,80	181,84
	60	9,78	18,45	71,25	103,17	202,65
	90	7,75	18,14	62,05	85,60	173,55

- **TABLEAU 3** : Evolution de la teneur en métaux en fonction de la température de stockage. Moyenne des teneurs sur le verre brun et le polypropylène. Résultats en mg/kgMS.

	4°/-20°	As	Cr	Pb	Zn	Mtx totaux
4°C (PP + VB)	0	7,53	25,83	79,05	96,23	208,64
	2	9,08	26,90	73,56	97,16	206,70
	5	7,14	25,52	75,52	98,63	206,81
	30	6,72	17,99	64,66	89,10	178,47
	45	9,09	18,94	62,76	96,66	187,45
	60	8,62	18,21	73,22	99,52	199,57
	90	7,93	16,51	68,45	85,66	178,55
-20°C (PP + VB)	0	7,53	25,83	79,05	96,23	208,64
	2	7,32	27,84	78,32	101,03	214,51
	5	7,34	25,02	75,93	95,19	203,47
	30	6,55	20,33	65,57	86,77	179,21
	45	7,65	18,57	70,06	85,81	182,08
	60	10,11	19,83	67,73	93,40	191,06
	90	8,04	19,59	59,28	86,20	173,11

- **TABLEAU 4** : Evolution globale de la teneur en métaux dans le temps. Moyenne des teneurs à 4°C et à -20°C et pour le verre brun et polyéthylène, tous confondus. Résultats en mg/kgMS.

	t	As	Cr	Pb	Zn	Mtx totaux
Variation totale sur le temps	0	7,53	25,83	79,05	96,23	208,64
	2	8,20	27,37	75,94	99,10	210,60
	5	7,24	25,27	75,72	96,91	205,14
	30	6,63	19,16	65,12	87,93	178,84
	45	8,37	18,76	66,41	91,23	184,76
	60	9,36	19,02	70,48	96,46	195,32
	90	7,98	18,05	63,87	85,93	175,83

## ANNEXE 5

- **TABLEAU 1** : Etude de l'évolution de la teneur en **HAP** sur les **SOLS**. Résultats en mg/kgMS.

PE ; 4°C								
Jours	Fluoréne	Fluoranthéne	Benzo(b) fluoranthéne	Benzo(k) fluoranthéne	Benzo(a) pyrene	Benzo(g,h,i) péryléne	Indéno(1,2,3-c,d) pyrène	Somme des HAP
0	23	179	81	58	102	38	45	653
3	21	200	98	66	138	60	75	659
7	341	1155	1393	288	694	227	196	4296
13	57	247	122	77	173	80	83	838
20	36	210	88	70	129	36	76	645
53	24	218	254	59	77	66	170	868
69	22	276	261	59	140	49	194	1002
92	27	281	244	59	125	55	206	997

PE ; -20°C								
Jours	Fluoréne	Fluoranthéne	Benzo(b) fluoranthéne	Benzo(k) fluoranthéne	Benzo(a) pyrene	Benzo(g,h,i) péryléne	Indéno(1,2,3-c,d) pyrène	Somme des HAP
0	23	179	81	58	102	38	45	653
3	45	255	131	82	171	61	85	829
7	89	539	276	145	312	123	108	1593
13	26	199	113	69	143	72	74	697
20	29	182	83	65	123	37	75	594
53	38	295	313	73	163	76	223	1182
69	27	319	319	74	175	63	225	1201
92	18	213	225	53	112	49	181	851

VB; 4°C								
Jours	Fluoréne	Fluoranthéne	Benzo(b) fluoranthéne	Benzo(k) fluoranthéne	Benzo(a) pyrene	Benzo(g,h,i) péryléne	Indéno(1,2,3-c,d) pyrène	Somme des HAP
0	23	179	81	58	102	38	45	653
3	21	199	109	71	149	60	78	687
7	202	1194	1182	251	496	1384	490	5200
13	25	203	117	73	160	65	78	720
20	28	238	106	83	155	48	92	749
53	24	246	265	61	129	65	179	968
69	41	322	292	67	157	58	231	1168
92	23	300	269	63	137	61	225	1078

VB; -20°C								
Jours	Fluoréne	Fluoranthéne	Benzo(b) fluoranthéne	Benzo(k) fluoranthéne	Benzo(a) pyrene	Benzo(g,h,i) péryléne	Indéno(1,2,3-c,d) pyrène	Somme des HAP
0	23	179	81	58	102	38	45	653
3	16	136	92	56	116	49	59	524
7	110	439	282	117	247	125	128	1449
13	39	250	125	77	169	95	119	873
20	159	255	102	84	158	53	94	905
53	37	330	330	77	171	79	226	1249
69	21	263	275	63	150	56	225	1053
92	26	256	244	58	123	51	200	957

**TABLEAU 2** : Evolution de la teneur en HAP en fonction de la nature du flaconnage. Moyenne des teneurs à 4°C et à -20°C. Résultats en mg/kgMS.

<b>PE (moyenne 4°C / -20°C)</b>								
Jours	Fluoréne	Fluoranthéne	Benzo(b) fluoranthéne	Benzo(k) fluoranthéne	Benzo(a) pyrene	Benzo(g,h,i) péryléne	Indéno(1,2,3-c,d) pyrène	Somme des HAP
0	23	179	81	58	102	38	45	653
3	33	227	114	74	155	61	80	744
7	215	847	834	217	503	175	152	2944
13	41	223	118	73	158	76	79	767
20	33	196	85	67	126	37	75	619
53	31	257	284	66	120	71	196	1025
69	25	298	290	67	157	56	210	1102
92	23	247	234	56	118	52	194	924

<b>VB (moyenne 4° / -20°)</b>								
Jours	Fluoréne	Fluoranthéne	Benzo(b) fluoranthéne	Benzo(k) fluoranthéne	Benzo(a) pyrene	Benzo(g,h,i) péryléne	Indéno(1,2,3-c,d) pyrène	Somme des HAP
0	23	179	81	58	102	38	45	653
3	18	168	101	63	133	55	68	606
7	156	817	732	184	371	755	309	3325
13	32	226	121	75	164	80	98	796
20	93	246	104	84	156	50	93	827
53	31	288	297	69	150	72	202	1109
69	31	292	283	65	154	57	228	1111
92	24	278	256	60	130	56	213	1017

• **TABLEAU 3** : Evolution de la teneur en HAP en fonction de la température de stockage. Moyenne des teneurs sur le verre brun et le polypropylène. Résultats en mg/kgMS.

<b>4°C (moyenne VB - PE)</b>								
Jours	Fluoréne	Fluoranthéne	Benzo(b) fluoranthéne	Benzo(k) fluoranthéne	Benzo(a) pyrene	Benzo(g,h,i) péryléne	Indéno(1,2,3-c,d) pyrène	Somme des HAP
0	23	179	81	58	102	38	45	653
3	21	199	104	68	144	60	76	673
7	272	1175	1288	270	595	806	343	4748
13	41	225	119	75	166	72	81	779
20	32	224	97	76	142	42	84	697
53	24	232	260	60	103	65	174	918
69	31	299	277	63	149	54	213	1085
92	25	291	256	61	131	58	216	1037

<b>-20°C (moyenne VB - PE)</b>								
Jours	Fluoréne	Fluoranthéne	Benzo(b) fluoranthéne	Benzo(k) fluoranthéne	Benzo(a) pyrene	Benzo(g,h,i) péryléne	Indéno(1,2,3-c,d) pyrène	Somme des HAP
0	23	179	81	58	102	38	45	653
3	30	196	112	69	144	55	72	676
7	100	489	279	131	280	124	118	1521
13	32	225	119	73	156	83	96	785
20	94	218	93	75	140	45	84	749
53	38	313	321	75	167	78	224	1215
69	24	291	297	69	163	59	225	1127
92	22	234	234	55	118	50	191	904



- **TABLEAU 4** : Evolution globale de la teneur en HAP dans le temps. Moyenne des teneurs à 4°C et à -20°C et pour le verre brun et polyéthylène, tous confondus. Résultats en mg/kgMS.

<b>Temps (moyenne VB / PE / 4°C / -20°C)</b>								
Jours	Fluoréne	Fluoranthéne	Benzo(b) fluoranthéne	Benzo(k) fluoranthéne	Benzo(a) pyrene	Benzo(g,h,i) péryléne	Indéno(1,2,3-c,d) pyréne	Somme des HAP
0	23	179	81	58	102	38	45	653
3	26	197	108	69	144	58	74	675
7	186	832	783	200	437	465	231	3134
13	36	225	119	74	161	78	89	782
20	63	221	95	75	141	44	84	723
53	31	272	290	68	135	71	199	1067
69	28	295	287	66	156	56	219	1106
92	23	263	245	58	124	54	203	971

## **RESUME**

Au delà de l'échantillonnage sur le terrain, le conditionnement a aussi toute son importance quant à la représentativité des résultats d'analyse.

Cette étude a permis de déterminer les influences croisées du matériau de flaconnage, de la température de stockage et du temps sur les valeurs d'analyse de composés organiques (HCT, HAP) et inorganiques (matières sèches, métaux) pour les matrices solides (cendres et sol). Parallèlement, l'étude a permis de comparer deux méthodes de minéralisation ainsi que les deux modes d'extraction des HCT (Avec le  $\text{CCl}_4$  et le fréon 113).

Les résultats de l'étude vont à l'encontre d'idées reçues. Ainsi, la flaconnage ou la température de stockage n'ont pas d'influence réellement significatives sur les paramètres mesurés. De plus, l'étude a permis de soulever de nouveaux problèmes, notamment en ce qui concerne l'homogénéité de la matrice.