

# Evaluation des méthodes rapides d'analyse des composés organiques dans les terres polluées



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° 03-0509/1A**

**EVALUATION DES METHODES RAPIDES  
D'ANALYSE DES COMPOSES ORGANIQUES  
DANS LES TERRES POLLUEES**

**RAPPORT FINAL**

**juillet 2006**

**J. CARRE – LACE - UCB Lyon I  
P. MONIER – ARCADIS - ESG**

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 collégialement 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**, Evaluation des méthodes rapides d'analyse des composés organiques dans les terres polluées, 2006, 120 p, n°03-0509/1A.
- ✓ 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, 2006

## SOMMAIRE

<b>1. INTRODUCTION</b>	<b>8</b>
<b>1.1. CADRE ET BUT DU PROJET – PRESENTATION DU RAPPORT</b>	<b>8</b>
<b>1.2. LES SITES ET SOLS POLLUES EN FRANCE</b>	<b>9</b>
<b>2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>13</b>
<b>2.1. PRELEVEMENT DES ECHANTILLONS</b>	<b>13</b>
<b>2.2. METHODES ANALYTIQUES DE TERRAIN</b>	<b>15</b>
2.2.1. ANALYSEURS PORTABLES DE COV	15
2.2.2. TESTS KITS COLORIMETRIQUES	16
2.2.3. TECHNIQUES IMMUNOASSAY	16
2.2.4. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE	17
2.2.5. INFRA ROUGE PORTABLE	18
2.2.6. FTIR	18
2.2.7. DETECTEURS A FIBRE OPTIQUE	19
2.2.8. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE	20
2.2.9. SPECTROMETRIE DE MASSE PORTABLE	21
<b>2.3. NORMES ET TEXTES NORMATIFS EXISTANTS</b>	<b>22</b>
<b>2.4. SYNTHESE</b>	<b>26</b>
<b>3. COMPARAISON TECHNIQUE DE TERRAIN – MESURES DE LABORATOIRE</b>	<b>29</b>
<b>3.1. SELECTION DES PRODUITS</b>	<b>29</b>
<b>3.2. DESCRIPTION DES PRODUITS</b>	<b>29</b>
<b>3.3. FICHES PRODUITS EN ANNEXE</b>	<b>31</b>
<b>3.4. MATERIEL ET METHODE</b>	<b>31</b>
3.4.1. ANALYSES A L’AIDE DE TECHNIQUES DE LABORATOIRE	31
3.4.2. CHOIX DES KITS DE TERRAIN	35
<b>3.5. POLLUTIONS SYNTHETIQUES AU LABORATOIRE</b>	<b>37</b>
3.5.1. PREPARATION DES SOLS POLLUES	37
3.5.2. PRELEVEMENTS POUR ANALYSES LABORATOIRES	39
3.5.3. METHODOLOGIE D’ANALYSE A L’AIDE DES KITS TERRAIN	39
<b>3.6. ANALYSES SUR SITE</b>	<b>41</b>
3.6.1. SELECTION, DESCRIPTION DES SITES ET PRELEVEMENTS D’ECHANTILLONS	41
3.6.2. TECHNIQUES ANALYTIQUES	42
<b>4. RESULTATS</b>	<b>43</b>

<b>4.1. ANALYSES DES POLLUTIONS SYNTHETIQUES</b>	<b>43</b>
4.1.1. SP95 ET GAZOLE	43
4.1.2. SOLVANTS CHLORES	47
4.1.3. PCB	49
4.1.4. HAP	52
4.1.5. SYNTHESE ET COMMENTAIRES	55
<b>4.2. ANALYSES SUR SITE</b>	<b>57</b>
4.2.1. HYDROCARBURES	57
4.2.2. SOLVANTS CHLORES	59
4.2.3. PCB	60
4.2.4. HAP	60
<b><u>5. BILAN DE L'ETUDE</u></b>	<b><u>61</u></b>
<b>5.1. REMARQUES PRELABLES</b>	<b>61</b>
<b>5.2. CONCLUSIONS</b>	<b>63</b>
<b><u>6. CONCLUSIONS GENERALES - PROSPECTIVES</u></b>	<b><u>65</u></b>

## TABLEAUX

Tableau 1 : Toxicologie des substances retenues – tableau ARCADIS, compilation de données bibliographiques .....	11
Tableau 2 : Valeurs de référence .....	28
Tableau 3 : Matériels de terrain et substances détectées.....	35
Tableau 4 : Résultats des mesures terrains - hydrocarbures.....	43
Tableau 5 : Tableau des quantités prélevées pour analyse des hydrocarbures.....	44
Tableau 6 : Tableau des quantités utilisées pour l'extraction.....	44
Tableau 7 : Résultats des dosages pour le gazole.....	44
Tableau 8 : Résultat synthétique sur les hydrocarbures .....	46
Tableau 9 . Résultats des mesures terrains – Solvants chlorés.....	47
Tableau 10 : Conditions opératoires – Solvants chlorés.....	48
Tableau 11 : Résultats d'analyse – Solvants chlorés .....	48
Tableau 12 : Résultats synthétiques sur les solvants chlorés.....	49
Tableau 13 : Résultats des mesures terrains - PCB.....	50
Tableau 14 : Résultats des mesures au photomètre – kits Ensys - PCB .....	50
Tableau 15 : Résultats des mesures au kit enzymatique - PCB.....	50
Tableau 16 : Résultats synthétiques sur les PCB.....	51
Tableau 17 : Résultats des mesures terrains - HAP.....	53
Tableau 18 : Résultats des mesures au photomètre – kits Ensys - HAP.....	53
Tableau 19 : Résultats des mesures au kit enzymatique – HAP .....	53
Tableau 20 : Résultats synthétiques sur les HAP.....	54
Tableau 21 : Synthèse des résultats benzo(a)pyrène.....	55
Tableau 22 : Synthèse des résultats Naphtalène.....	55
Tableau 23 : Tableau synthétique des résultats de mesure de volatils .....	56
Tableau 24 : Résultats synthétiques des mesures terrains.....	56
Tableau 25 : Résultats synthétiques des mesures en laboratoire .....	57
Tableau 26 : Résultats des mesures terrains – échantillon terrain HCT.....	58
Tableau 27 : Conditions d'extraction – échantillon terrain HCT.....	58
Tableau 28 : Résultats des dosages pour les hydrocarbures – échantillon terrain. ....	58
Tableau 29 : Résultats des mesures terrains – Solvants chlorés .....	59
Tableau 30 : Conditions opératoires de prélèvement – échantillons terrains - Solvants chlorés ..	59
Tableau 31 : Résultats d'analyse – échantillons terrains – Solvants chlorés.....	59
Tableau 32 : Résultats des mesures terrains - PCB.....	60
Tableau 33 : Résultats des mesures terrains - PCB.....	60

## FIGURES

Figure 1 : Graphe de répartition des polluants principaux dans les sites et sols pollués (données BASOL) .....	9
Figure 2 : principe de dégradation du tétrachloroéthylène.....	30
Figure 3 : Principe de pollution volontaire des gamelles – Section horizontale de la gamelle montrant la position des points de pollution volontaire. ....	38
Figure 4 : Chromatogramme de l'échantillon SP 95 .....	45
Figure 5 : Chromatogramme de l'échantillon GO.....	45
Figure 6 : Présentation des résultats en mg/kg – SP 95.....	46
Figure 7 : Présentation des résultats en mg/kg – GO .....	47
Figure 8 : Présentation des résultats en mg/kg - PCB 10 mg/kg.....	52
Figure 9 : Présentation des résultats en mg/kg - PCB 50 mg/kg.....	52

## ANNEXES

ANNEXE 1 : Fiches produits

ANNEXE 2 : Fiches matériels

ANNEXE 3 : Notices techniques

## GLOSSAIRE

µGC : micro chromatographe  
AFNOR : association française de normalisation  
B(a)P : benzo (a) pyrène  
BASOL : Base de données sur les sites et sols pollués ou potentiellement pollués  
BRGM : Bureau de Recherches Géologiques et Minières  
BTEX : benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes  
CH : hydrocarbures  
CIRC centre international de recherche sur le cancer ou IARC : international agency for research on cancer  
CLHP : chromatographie liquide haute performance  
CNRSSP : centre national de recherche sur les sites et sols pollués  
COHV : composés organo halogénés volatils  
COV : composés organiques volatils  
CPT : mobile cone penetrometer  
CSAC : sol CSAC (sol sous culture du lycée agricole de la Cote Saint André)  
DCE : dichloroéthylène  
ECD : détecteur à capture d'électrons  
EPA : Environmental Protection Agency *voir aussi US EPA*  
FID : Détecteur à ionisation de flamme  
FOCS : Fiber Optic Chemical Sensors  
FTIR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy  
GC : chromatographie en phase gazeuse  
GC/MS : couplage chromatographie/spectrométrie de masse  
GO : gasoil  
HAP : hydrocarbures aromatiques polycycliques  
HCT : hydrocarbures totaux  
HELP : Hanby Environmental Laboratory Procedures, Inc  
HPLC : high performance liquid chromatography  
INSA : Institut National des Sciences Appliquées  
IR : infrarouge  
K1 : centre d'enfouissement technique de classe 1  
K2: centre d'enfouissement technique de classe 2  
K3: centre d'enfouissement technique de classe 3  
LED : diode électroluminescente  
LIF : fluorescence induite par laser (Laser Induced Fluorescence)  
MS : spectrométrie de masse  
NIST : National Institute of Standards and Technology (bibliothèque informatique)  
PCB : polychlorobiphényles  
PCE : perchloroéthylène  
PID : Détecteur à photo-ionisation

ppb : « part per billion » c'est-à-dire partie pour milliard ( $10^{-12}$ )  
ppm : « part per million » c'est-à-dire partie pour millions ( $10^{-9}$ )  
ppmV : « part per million » c'est-à-dire partie pour millions ( $10^{-9}$ ) en composés volatils  
ppt : « part per trillion » c'est-à-dire partie pour mille milliard ( $10^{-15}$ )  
SC : système cardiovasculaire  
SGI : système gastro-intestinal  
SH : système hémato(lympho)poïétique  
SI : système immunitaire  
SN : système nerveux  
SNC : système nerveux central  
SNP : système nerveux périphérique  
SP95 : essence sans plomb à indice d'octane 95  
SR : système respiratoire  
SS : système  
SVL : tube en verre à fermeture SVL (systèmes de jonction à vis et montages évitant l'usage de graisse)  
SVOC : semi-volatile organic chemical  
TCD (ou catharomètre) : détecteur à conductibilité thermique (ou HWD : hot wire detector)  
TCE : trichloroéthylène  
TGI : tractus gastro-intestinal  
TPH : hydrocarbures totaux (Total Petroleum Hydrocarbons)  
UE : Union européenne  
USEPA : United states – environmental protection agency  
VCI n.s. : valeur de constat d'impact – usage non sensible  
VCI s. : valeur de constat d'impact – usage sensible  
VDSS : valeur de définition d'une source sol

## 1. INTRODUCTION

### 1.1. CADRE ET BUT DU PROJET – PRESENTATION DU RAPPORT

Le but de ce projet est d'évaluer la pertinence analytique de méthodes rapides d'analyse de composés organiques en regard des nécessités des bureaux d'études et des clients de ces bureaux, en regard des méthodologies en vigueur, et en regard des autres méthodes analytiques disponibles (analyses en laboratoire et normes utilisées).

Cette évaluation est basée sur la comparaison entre les résultats des procédés analytiques de terrain et les résultats d'analyse laboratoire sur des pollutions synthétiques et sur des pollutions réelles.

Les pollutions synthétiques présentent l'avantage de constituer des cas simples avec un seul polluant ou une seule famille de polluants présents, dans des concentrations maîtrisées qui correspondent au choix des expérimentateurs donc à l'application des mesures environnementales en fonction de la destination prévue pour le sol réhabilité. Cette phase constitue donc une étape obligatoire dans l'analyse des techniques de terrain.

Elle est suivie par la comparaison des résultats obtenus par les deux techniques analytiques (terrain et laboratoire) sur une pollution réelle, donc plus complexe, avec d'éventuelles interférences des différents produits présents dans les résultats de terrains.

Le gros avantage des techniques analytiques de terrain est de permettre une réponse quasi immédiate, sur le site, sans transport et stockage des échantillons, donc d'avoir un résultat rapide et à moindre coût permettant d'orienter la suite des opérations (de diagnostic ou de réhabilitation).

En préambule à cette étude, une synthèse bibliographique présente un état de l'art des différentes techniques disponibles tant en méthodes dites de terrain, qu'en méthodes de laboratoire. De même ce chapitre présente les principales recommandations et normes existant concernant les prélèvements, vu que ces prélèvements influent sur la qualité et la représentativité des analyses réalisées ultérieurement.

Devant le très grand nombre de substances susceptibles d'être rencontrées dans le cadre de la problématique des sites et sols pollués, cette étude s'est restreinte à quatre familles représentant l'essentiel des problématiques rencontrées :

- les hydrocarbures aromatiques et aliphatiques ;
- les HAP ;
- les solvants chlorés ;
- les PCB.

## 1.2. LES SITES ET SOLS POLLUES EN FRANCE

Depuis près de 20 ans, les sites et sols pollués en France font l'objet de mesure de recensement, d'étude et de traitement.

En janvier 2004, la banque de données BASOL (réalisée par le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable – [http : //basol.environnement.gouv.fr](http://basol.environnement.gouv.fr)) recense 3735 sites en France ayant fait ou faisant l'objet d'études.

Pour tous ces sites, les 10 principaux polluants rencontrés (seuls ou en mélange) sont les suivants :

Hydrocarbures	37,88 %
H.A.P.	15,72 %
Plomb	15,39 %
Zinc	10,04 %
Solvants halogénés	12,29 %
Chrome	13,04 %
Cuivre	12,16 %
Arsenic	10,07 %
Nickel	8,41 %
Cadmium	5,49 %

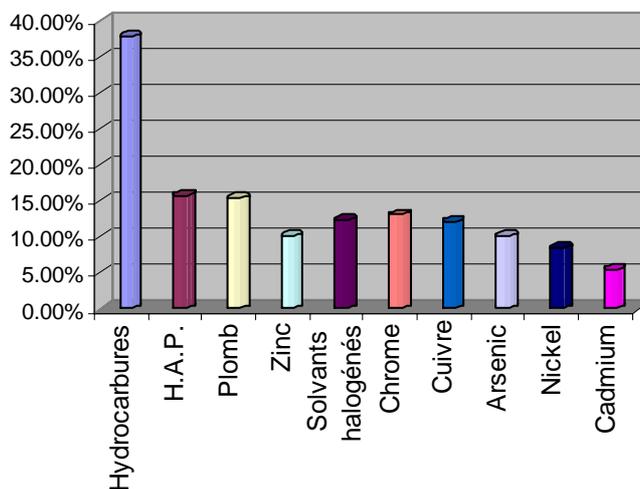


Figure 1 : Graphe de répartition des polluants principaux dans les sites et sols pollués (données BASOL)

A eux seuls, les hydrocarbures et les HAP représentent près de la moitié des pollutions rencontrées sur les sites en France. Ce point valide et justifie le fait de tester la représentativité et la fiabilité des méthodes de terrains pour ces produits.

Ces différents produits ne présentent pas des dangers similaires pour la santé humaine. Le tableau de la page suivante présente les principales voies d'absorption et les effets sur la santé humaine.

Composés	Voie d'absorption		Effets systémiques			Effets cancérigènes		CAS RN
	principale	secondaire	Organes cibles			Classification		
			Ingestion	Inhalation	contact cutané	CIRC	EPA	
<b>Hydrocarbures totaux</b>								
<b>Aliphatiques</b>	ingestion, inhalation, contact cutané		reins, foie, système hématologique	foie, système hématologique	3	D		
<b>Aromatiques</b>	ingestion, inhalation, contact cutané		rein, foie, diminution poids corporel	diminution poids corporel	3	D		
<b>HAP</b>								
acénaphtène	inhalation, ingestion, contact cutané		Foie	Foie	Foie			83-32-9
acénaphtylène						NC	NA	208-96-8
anthracène	ingestion, inhalation, contact cutané		Pas d'organe cible	Pas d'organe cible	Pas d'organe cible	3	D	120-12-7
benzo(a)anthracène	Ingestion	Inhalation	Systèmes hématopoïétique et lymphoïque	Système respiratoire		2A	B2	/
benzo(a)pyrène	ingestion, inhalation, contact cutané					2A	B2	50-32-8
benzo(b)fluoranthène	ingestion, inhalation, contact cutané		non déterminé	système immunologique	non déterminé	2B	B2	205-99-2
benzo(g,h,i)perylene	Pas d'information sur la toxicité pour l'homme					3	D	191-24-2
benzo(k)fluoranthène	Pas d'information sur la toxicité pour l'homme					2B	B2	207-08-9
chrysène	ingestion, inhalation, contact cutané		Tissus adipeux, foie, poumon, peau			3	B2	218-01-9
dibenz(a,h)anthracène	ingestion, inhalation, contact cutané		non déterminé	système immunologique	non déterminé	2B	B2	53-70-3

Composés	Voie d'absorption		Effets systémiques			Effets cancérogènes		CAS RN
	principale	secondaire	Organes cibles			Classification		
			Ingestion	Inhalation	contact cutané	CIRC	EPA	
fluoranthène	ingestion, inhalation, contact cutané		Foie, rein, sang	Foie, rein, sang	Foie, rein, sang	3	D	206-44-0
fluorène	ingestion, inhalation, contact cutané		Foie, sang	Foie, sang	Foie, sang	3	D	86-73-7
indeno(1,2,3-c,d)pyrène	ingestion, inhalation, contact cutané		non disponible	non disponible	non disponible	2B	B2	193-39-5
naphtalène	ingestion, inhalation, contact cutané		SS, yeux	Yeux, SS, SGI, SNC, foie, rein	Non déterminé	2B	C	91-20-3
phénanthrène	inhalation	cutané		TGI, poumons		3	D	85-01-8
pyrène	Pas d'information sur la toxicité pour l'homme					3	D	129-00-0
<b>COHV majeurs</b>								
tétrachloréthylène	Inhalation	Ingestion, contact cutané	Foie, rein	SNC, foie, rein	Pas d'information	2A	B/C	127-18-4
Trichloroéthylène	Inhalation	Ingestion	SN, SR, TGI, SI, SC	SNC, foie, rein	irritation locale	2A	B2/C	06/01/1979
dichloroéthylène-1,2 Cis	Inhalation	Ingestion	Non déterminé	Non déterminé		3	D	156-59-2
dichloroéthylène-1,2 Trans						NC	NA	156-60-5
Chlorure de vinyle	Inhalation	Ingestion	Peau, os, rate, SC, SI	Douleurs articulaires, foie, SNC		1	A	
tétrachlorure de carbone						2B	B2	56-23-5
trichloroéthane-1,1,1	Inhalation	Ingestion	Tissus adipeux, foie, poumon, muscles			-	D	71-55-6
PCB								
PCB	ingestion, contact cutané		Peau, yeux, SN, TGI		Troubles cutanés, neurologiques et hépatiques	2A	B2	

Tableau 1 : Toxicologie des substances retenues – tableau ARCADIS, compilation de données bibliographiques

## Légendes

## Organes cibles

SC : système cardiovasculaire

SNP : système nerveux périphérique

SNC : système nerveux central

SR : système respiratoire

TGI : tractus gastro-intestinal

SI : système immunitaire

SH : système hémato(lympho)poïétique

## Classification effets cancérigènes

	<b>USEPA</b>	<b>CIRC</b>	<b>UE</b>
Cancérogène: données suffisantes	A	1	1
Probablement cancérogène (connaissances limitées chez l'homme)	B1	2A	2
(données uniquement chez l'animal)	B2		
Cancérogène possible	C	2B	2
Inclassable / préoccupation (UE)	D	3	3
Probablement non cancérigène	E	4	

## 2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Afin de dresser une synthèse des différentes techniques et méthodes publiées, nous avons, dans un premier temps, effectué une recherche informatique en interrogeant les « Chemical Abstracts » avec comme mots clés : composés organiques, analyse sur site ou matériel portable.

58 références ont pu être ainsi récupérées.

L'examen des résumés et des articles eux-mêmes (pour ceux qui ont pu être obtenus rapidement) nous conduit à faire les commentaires suivants :

- la référence a pu être sélectionnée dès qu'un élément du montage était portable (exemple GC portable) même si le reste de la chaîne analytique était constitué de matériel de laboratoire et que le travail avait donc lieu au laboratoire.
- Les références les plus nombreuses existent pour les techniques en voie de développement, comme la fluorescence induite par laser. Par contre, nous n'avons pas trouvé de référence sur des méthodes « basiques » comme les tests colorimétriques.
- Tous les essais comparatifs entre techniques ont été publiés dans des congrès, ce qui rend l'obtention des textes intégraux correspondants quasiment impossibles.

Pour toutes ces raisons nous avons effectué des recherches complémentaires sur les sites des agences environnementales nationales et nous avons trouvé sur le site de l'Environmental Protection Agency (EPA) des informations concernant la plupart des techniques analytiques employées sur site, avec le matériel commercial utilisé.

Toutefois ce document informatique présente les défauts suivants :

- il n'y a apparemment pas eu de mise à jour récente,
- le matériel cité est uniquement d'origine Nord Américaine.

La comparaison des informations provenant des deux sources nous permet de présenter les résultats suivants, qui s'ajoutent au « savoir-faire professionnel » connu de tous.

Pour des raisons de lisibilité du rapport, nous avons traité l'information technique après avoir développé un chapitre sur le prélèvement des échantillons.

### 2.1. PRELEVEMENT DES ECHANTILLONS

Trois démarches ont été dégagées à la fois de notre étude bibliographique et de notre expérience sur le sujet:

- Prélèvement avec excavation (utilisé surtout pour les prélèvements à faible profondeur),
- Carottage avec prélèvement d'un échantillon de sol au cœur de la carotte (1),
- Utilisation des pénétromètres (2) (CPT : mobile cone penetrometer). Ce montage permet de descendre à plusieurs dizaines de mètres dans le sol. Il offre diverses possibilités : désorption thermique in situ des Composés Organiques Volatils ou semi-volatils. Dans le deuxième cas la désorption a lieu à 450°C et le CPT est chauffé à 250°C pour éviter toute condensation. Des possibilités d'isoler un volume de sol traité doivent permettre une approche quantitative.

Toutes les techniques analytiques avec transmission optique ou électrique du signal sont utilisables directement avec implantation de l'élément d'analyse à la base du pénétromètre et acquisition des résultats à la surface du sol.

Ces techniques décrites plus loin sont : la fluorescence induite par laser (LIF), la spectroscopie Infra Rouge, les capteurs colorimétriques, etc...

Nous n'avons pu récupérer les informations concernant ce matériel CPT. Une information sera, à notre avis, accessible auprès du CNRSP de Douai qui développe, à notre connaissance, l'utilisation d'un tel matériel avec un couplage GC/MS dans le cadre d'un contrat européen.

En ce qui concerne les désorptions thermiques de Composés Organiques Volatils ou Semi-volatils, il faut noter qu'il existe des possibilités de prélèvements multiples (Multipoint Sampler) et que la plupart des analyses sont effectuées en surface par couplage GC/MS (2).

#### **Références utilisées:**

1. Extraction et analyses de composés organiques volatils (COV) dans un sol contaminé. Exploitation des résultats obtenus J. M. BLANCHARD, J. CARRE, M. POPESCU  
Déchets, Sciences & Techniques 5, 1997, 46
2. J.H. ALDSTADT, H. JOSEPH, A.F. MARTIN  
Analytical chemistry and the cone penetrometer. In situ chemical characterization of the subsurface.  
Mikrochimica Acta (1977) 127(1-2), 1-18.
3. Etude comparative de la faisabilité de biotraitement des sols pollués par des produits pétroliers. D. JUC, J. CARRE, J. M. BLANCHARD, Déchets, Sciences & Techniques 27, 2002, 18-22
4. Dépollution des sols par extraction sous pression réduite : étude de quelques paramètres  
C. DUTHEIL, thèse Lyon, 2003, 03ISAL0016

5. Manual of sampling and analytical methods for petroleum hydrocarbons in groundwater and soil American Petroleum Institute 1987

6. U. S. Environmental Protection Agency. *Field Analytical Technologies Encyclopedia*

Disponible sur: <http://fate.clu-in.org/technologies.asp>.

## **2.2. METHODES ANALYTIQUES DE TERRAIN**

### **2.2.1. Analyseurs portables de COV**

Ces détecteurs travaillant uniquement en phase gazeuse donnent un dosage total des COV gazeux à la surface du sol ou avec n'importe quel montage permettent de récupérer les gaz du sol (canne à gaz ou pénétrromètre CPT).

Les caractéristiques de ces détecteurs sont (3):

- Détecteur à photo-ionisation (PID). Détection non spécifique avec réponse variable d'un composé à l'autre. Est selon notre expérience sensible à la présence de vapeur d'eau. Norme AFNOR sur l'indice PID (4).
- Détecteur à ionisation de flamme (FID). Détection non spécifique avec réponse variable d'un composé à l'autre. Norme AFNOR sur l'indice FID (5).
- Spectromètre photo-acoustique infra-rouge à transformée de Fourier, permet une certaine résolution des mélanges et une quantification partielle des composés.
- Spectromètre ultraviolet. Permet une certaine résolution des mélanges et une quantification partielle des composés.

La seule publication décelée dans notre interrogation informatique concerne l'utilisation d'un détecteur PID (6).

Références utilisées:

3. PR NF ISO 10381-7 Janvier 2004 - Qualité du sol - Echantillonnage - Partie 7 : lignes directrices pour l'investigation et l'échantillonnage des gaz du sol - Indice de classement : X31-008-7PR - Statut : Projet de norme à l'enquête publique

4. Norme AFNOR XP X31-612 1997

5. Normes AFNOR NFX 43 301, 1991 et NFT 35-004, 1990.

6. A.D. HEWITT, J.E. LUKASH

Field Analytical and Technology (1999), 3(3), 193-200.

### 2.2.2. Tests kits colorimétriques

La totalité des informations de cette rubrique est tirée du site EPA (7).

Nous y avons référencé deux normes EPA :

EPA 8510 RDX in soil  
EPA 9078 PCB in soils

Les kits réactifs présentés dans le document EPA sont les suivants :

- Hanby test : kits pour dosages de produits pétroliers, BTEX, HAP. Extraction par solvant puis catalyseur (réaction d'alkylation Friedel-Crafts). Couleur comparée à un index photographique.

Limite de sensibilité: 1 mg/kg.

Fabricant : Hanby Environmental Laboratory Procedures, Inc (HELP).

- Dexsil clor-N-Soil kits : chlore total dans PCBs. Extraction par réaction avec sodium pour extraire les chlorures d'où coloration jaune.

Paraît surtout qualitatif. Interférences : autres chlorés.

- PetroFLAG™ : kits pour dosages des hydrocarbures : matériel de laboratoire portable pour préparer (avec pesée) la solution extraite : un turbidimètre donne un résultat quantitatif avec deux points d'étalonnage : blanc et 1 ppm. Interférences : huiles végétales etc...

Limite de sensibilité : 20 ppm pour CH lourds, 200 ppm pour légers.

Fabricant : Dexsil corporation.

- Envirol Quick Test™ : photométrie pour HAP. Limite : 1 ppm.

Nous n'avons trouvé aucune publication dans Chemical Abstract sur le sujet.

Références utilisées:

7. U. S. Environmental Protection Agency. Field Analytical Technologies Encyclopedia  
<http://fate.clu-in.org/technologies.asp>

### 2.2.3. Techniques immunoassay

Technique colorimétrique basée sur le développement d'anticorps.

Les normes EPA relevés (7) sont les suivantes :

EPA 4020 PCBs dans sol  
EPA 4035 Screening des HAP dans le sol  
ETA 4060 Trichloréthylène dans le sol.

Produits analysés : BTEX, produits pétroliers, HAP.

Les limites de détection sont données pour les mesures en phase gazeuse avec plusieurs gammes (ppm, ppb, ppt).

Les contaminants ne peuvent pas être analysés directement dans les sols mais doivent être extraits en phase liquide (souvent par du méthanol).

Les avantages sont nombreux : vitesse d'analyse, portabilité, facilité d'emploi, coût relativement peu élevé.

Par contre les tests sont fragiles. Ils doivent être conservés au froid et à l'abri de la lumière, ce qui impose des conditions particulières sur site.

EPA fournit une liste de six revendeurs de kits, dont cinq peuvent concerner des composés organiques : Hach Company, New Horizons, Diagnostics Corporation, R-Biopharm Inc., Strategic Diagnostics, inc.

Publications :

7. U. S. Environmental Protection Agency. Field Analytical Technologies Encyclopedia  
<http://fate.clu-in.org/technologies.asp>

8. M. NORDING, K. FRECH, P. HAGLUND Analysis of HAP in soils (titre abrégé).  
Organohalogen Compounds 60 (2003) 327-330.

9. M.L. MILLER Field Immunoassay for PCBs (titre abrégé),  
AT-ONSITE 2(1) (1996) 149-153.

#### **2.2.4. Spectroscopie infrarouge**

La majorité des informations de cette rubrique est tirée du site EPA (7).

Deux variants apparaissent : la spectroscopie classique et la technologie FTIR. La FTIR est préférée car l'interférométrie apporte de la rapidité, de la fiabilité et des performances.

Les produits analysés sont les composés volatils et les composés semi-volatils. Les limites de détection sont 10 à 100 ppm pour les sols et 0,5 à 10 ppm dans l'eau en IR traditionnel. La sensibilité FTIR est annoncée de la ppm à la ppb (dans l'air).

Ces techniques sont intéressantes, car il s'agit de mesures optiques. Des fenêtres de mesure en saphir peuvent ainsi être positionnées dans la paroi d'un pénétromètre et une cascade de miroirs et fibres optiques permet de récupérer en surface le signal lumineux et de l'exploiter [Aldstadt et Coll.(2)].

Par contre les seules publications sur ces techniques IR et FTIR obtenues dans notre interrogation Chemical Abstract concernent des actes de Congrès donc forcément incomplètes et difficiles à obtenir.

Une liste récente de fabricants de matériel (10) est présentée ci dessous :

### 2.2.5. Infra rouge portable

INTERSPECTRUMOU – [www.interspectrum.ee](http://www.interspectrum.ee)

RESULTEC ANALYTICAL EQUIPMENT – [www.resulted.de](http://www.resulted.de)

SENSIR EUROPE LIMITED – [www.sensir.com](http://www.sensir.com)

SPECAC LIMITED – [www.specac.com](http://www.specac.com)

SPECTRAPROBE LIMITED – [www.spectraprobe.com](http://www.spectraprobe.com)

SPECTROSCOPIC & ANALYTICAL DEVELOPMENTS LTD – [www.spectroscopic.co.uk](http://www.spectroscopic.co.uk)

WILKS ENTERPRISES, INC – [www.wilksu.com](http://www.wilksu.com)

### 2.2.6. FTIR

DIGILAB EUROPE LIMITED – [www.degilabglobal.com](http://www.degilabglobal.com)

HAMILTON SUNDSTRAND APPLIED

INSTRUMENTS TECHNOLOGIES – [www.hs.ait.com](http://www.hs.ait.com)

MTEC PHOTOACOUSTICS, INC – [www.intecpas.com](http://www.intecpas.com)

SPECAC LIMITED – [www.specac.com](http://www.specac.com)

Références utilisées:

7. U. S. Environmental Protection Agency. Field Analytical Technologies Encyclopedia  
<http://fate.clu-in.org/technologies.asp>

2. J.H. ALDSTADT, H. JOSEPH, A.F. MARTIN

Analytical chemistry and the cone penetrometer. In situ chemical characterization of the subsurface.

Mikrochimica Acta (1977) 127(1-2), 1-18.

10. SPECTROSCOPY Europe. Buyers'guide and Directory 2004

### 2.2.7. Détecteurs à fibre optique

La norme EPA identifiée est la suivante :EPA 418.1

Nous avons inclus, dans la rubrique "détecteurs à fibre optique" (FOCS : Fiber Optic Chemical Sensors) la fluorescence induite par laser (LIF : Laser Induced Fluorescence) qui est généralement associée à un pénétromètre (CPT : mobile Cone Penetrometer).

La technique associe une source de lumière (LED ou laser), une fibre optique (verre ou matériau plastique) capable de transmettre la lumière sur une centaine de mètres et un détecteur (photodiode, tube photomultiplicateur, compteur de photons).

EPA cite neuf fabricants de matériel dont des fibres spécifiques (trichloréthylène, produits pétroliers, gaz dans le sol).

En ce qui concerne la fluorescence induite par laser, EPA fait état de deux montages fiables SCAPS et ROST™. Le premier a été développé par l'armée américaine et le deuxième est commercial (FUGRO, Inc). ROST™ est à laser à production de lumière à longueur d'onde variable (généralement 290 nm), le signal final étant envoyé sur un photomultiplicateur.

Ce type d'appareil peut détecter tous les produits pétroliers (avec un seuil de détection de 50 à 1000 mg/kg). De nombreuses interférences existent en particulier avec d'autres produits chimiques (détergents), la matière organique naturelle et des produits minéraux du sol (calcite).

Les systèmes analytiques récents (10) à fibre optique sont listés ci-dessous :

DIGILAB EUROPE LIMITED

[www.digilabglobal.com](http://www.digilabglobal.com)

HELLMA GMBH & CO.KG

[www.hellma-worldwide.com](http://www.hellma-worldwide.com)

OK TEC CERAMOPTRONICS

[www.ceramoptronics.com](http://www.ceramoptronics.com)

REMSPEC CORPORATION

[www.remspec.com](http://www.remspec.com)

Références utilisées:

7. U. S. Environmental Protection Agency. Field Analytical Technologies Encyclopedia

<http://fate.clu-in.org/technologies.asp>

11. V. BULAKOV, V.V. GRIDIN, F. POLYAK, I. SCHECHTER

Application of pulsed laser methods to in situ probing of highway originated pollutants.

Analytica Chimica Acta (1997) 343(1-2), 93-99.

12. K. BATEREAU, M. MULLER, B. BARCZEWSKI

In situ analysis : new devices and procedures for exposing old wastes sites.

Terra Tech, (2002) 11(1) 28-34.

### **2.2.8. Chromatographie en phase gazeuse**

Nous n'avons pas mentionné de normes, car elles concernent essentiellement la chromatographie de paillasse, les appareils portables étant très spécifiques avec leur aspiration intégrée.

Nous avons limité la bibliographie sur cette technique car nous avons une bonne expérience du matériel portable sur site ayant eu la possibilité d'utiliser nous-mêmes les appareils portables Photovac, Varian et Agilent Technologies (ex. MTT).

Les productions de Varian et Agilent Technologies sont pratiquement identiques (microchromatographes ( $\mu$ GC) rapides à colonnes microbores) et détecteurs TCD (détecteur à conductibilité thermique ou catharomètre).

Le Photovac Voyager possède des colonnes capillaires et un détecteur PID (photoionisation) ou ECD (capture d'électrons). Nous avons eu des problèmes sur site avec ce dernier appareil à cause de la sensibilité à l'eau du détecteur.

Les analyses ont lieu en phase gazeuse après aspiration (pompe intégrée) du mélange gazeux à analyser, ce qui nous a conduit à nous intéresser aux publications sur les techniques de vaporisation portables et à nous procurer les articles originaux (13) (14).

Les détecteurs utilisés, à part la spectrométrie de masse, ne permettent pas l'identification des polluants. C'est pourquoi nous nous sommes particulièrement intéressés, dans les informations EPA, au couplage chromatographie/spectrométrie de masse (GC/MS) portables (voir spectrométrie de masse). En ce qui nous concerne, nous utilisons en quasi routine un montage transportables (microchromatographe Agilent portable associé à un spectromètre de masse Agilent 5973 de laboratoire rendu transportable) pour pouvoir bénéficier sur site de l'identification immédiate par la bibliothèque informatique NIST.

Un avantage supplémentaire du spectromètre de masse de paillasse est l'utilisation d'une pompe à diffusion d'huile pour l'obtention du vide secondaire, d'un coût de fonctionnement bien inférieur aux pompes ioniques ou à adsorption utilisées sur site (coût de remplacement du "getter").

HEWITT et collaborateurs ont associé un GC/MS portable à un désorbeur thermique de laboratoire dans l'optique d'un emploi sur site (13).

Références utilisées:

7. U. S. Environmental Protection Agency. Field Analytical Technologies Encyclopedia  
<http://fate.clu-in.org/technologies.asp>

13. A.D. HEWITT, P. MIYARES, H. PAUL, D.C. DANIEL, J.F. JENKINS  
 comparison of analytical methods for determination of VOCs in soils  
 Environ. Sci. And Techn., (1992) 26(10) 1932-1038

14. A. ROBBAT, T.Y. LIU, B.M. ABRAHAM  
 Evaluation of a thermal desorption gas chromatograph/mass spectrometer : on-site detection of polychlorinated biphenyls at a hazardous waste site  
 Analytical Chem. (1992) 64(4) 358-64.

### 2.2.9. Spectrométrie de masse portable

Il est très difficile de dissocier la spectrométrie de masse de la chromatographie en phase gazeuse à cause de l'utilisation fréquente du couplage. Les normes EPA listées dans (7) sur l'utilisation de la spectrométrie de masse (MS) sont :

EPA 8270C : semi-volatile organic chemical (SVOC)  
 EPA 8240 : volatile organic chemicals (VOC)  
 EPA 8260B : halogenated VOC  
 Limite de détection en mode SIM; ppb pour quadripole

Nous trouvons dans ce même document EPA 11 références de fabricants de MS de terrain dont 5 de GC/MS portables :

BRUKER Daltonics ;  
 BRUKER-Franzen Analytical Systems, Inc ;  
 INFICON, Inc ;  
 Field Portable Analytical, Inc ;  
 Viking Instruments Corporation.

Nous pouvons ajouter (10):

ADDMS – [www.flash.net/acqsol/addms.htm](http://www.flash.net/acqsol/addms.htm)  
 ION SIGNATURE TECHNOLOGY, INC – [www.consigtech.com](http://www.consigtech.com)  
 KORE TECHNOLOGY LTD – [www.kore.co.uk](http://www.kore.co.uk)

Ces appareils de terrains sont généralement des appareils à quadripôle, de gamme de masse limitée. Le vide secondaire est généralement obtenu avec un "getter", ce qui augmente très fortement le coût de fonctionnement mais privilégie la portabilité. L'informatique de traitement

des spectres est souvent limitée à l'obtention des spectres (mode SCAN) ou au traitement quantitatif de produits connus ou attendus en mode SIM (sélection préalable d'ions caractéristiques). Toutefois les modèles les plus évolués (portable HAPSITE GC/MS et et Bruker EM 640S transportable GC/MS system) font état de l'utilisation sur site d'une bibliothèque informatique NIST d'identification à partir des spectres obtenus.

Références utilisées:

7. U. S. Environmental Protection Agency. Field Analytical Technologies Encyclopedia  
<http://fate.clu-in.org/technologies.asp>
10. SPECTROSCOPY Europe. Buyers'guide and Directory 2004

### **2.3. NORMES ET TEXTES NORMATIFS EXISTANTS**

Plusieurs textes de référence ont déjà été publiés concernant les méthodes de prélèvement, d'échantillonnage et d'analyse dans les sols et dans les eaux.

#### **2004 :**

- PR NF ISO 10381-7 Janvier 2004 - Qualité du sol - Echantillonnage - Partie 7 : lignes directrices pour l'investigation et l'échantillonnage des gaz du sol - Indice de classement : X31-008-7PR - Statut : Projet de norme à l'enquête publique
- PR NF ISO 18287 Janvier 2004 - Qualité du sol - Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) - Méthode par chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse (CG-SM) - Indice de classement : X31-170PR - Statut : Projet de norme - Projet de norme à l'enquête publique

#### **2003 :**

- NF ISO 15009 Février 2003 - Qualité du sol - Détermination par chromatographie en phase gazeuse des teneurs en hydrocarbures aromatiques volatils, en naphthalène et en hydrocarbures halogénés volatils - Méthode par purge et piégeage avec désorption thermique - Indice de classement : X31-426 - Statut : Norme homologuée
- PR NF EN ISO 17993 Juin 2003 - Qualité de l'eau - Dosage de 15 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'eau par HPLC avec détection par fluorescence après extraction liquide-liquide - Indice de classement : T90-115PR - Statut : Projet de norme - Norme élaborée sous mandat donné au CEN par la commission dans le cadre d'une directive Européenne :
  - DI 98/83/CE 01/11/1998 Directive relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine
  - DI 2000/60/CE 01/10/2000 Directive établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau

- ISO 15680:2003 Novembre 2003 - Qualité de l'eau - Dosage par chromatographie en phase gazeuse d'un certain nombre d'hydrocarbures aromatiques monocycliques, du naphthalène et de divers composés chlorés par dégazage, piégeage et désorption thermique - Statut : Norme internationale
- NF ISO 10381-2 2003 – Qualité des sols - Echantillonnage du sol (partie 2)

ISO TC 190/SC 2 du 08/12/03 - Qualité du sol- échantillonnage - Partie 7 : lignes directrices pour l'investigation et l'échantillonnage des gaz du sol - projet

**2002 :**

- PR NF EN 14345 Avril 2002 - Caractérisation des déchets - Détermination de la teneur en hydrocarbures par gravimétrie - Indice de classement : X30-449PR - Statut : Projet de norme
- ISO 17993:2002 Août 2002 - Qualité de l'eau - Dosage de 15 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'eau par HPLC avec détection par fluorescence après extraction liquide-liquide - Statut : Norme internationale
- ISO 15009:2002 Octobre 2002 - Qualité du sol - Détermination par chromatographie en phase gazeuse des teneurs en hydrocarbures aromatiques volatils, en naphthalène et en hydrocarbures halogénés volatils - Méthode par purge et piégeage avec désorption thermique - Statut : Norme internationale - Norme(s) française(s) identique(s) : NF ISO 15009

**2001 :**

- PR NF EN ISO 15680 Novembre 2001 - Qualité de l'eau - Dosage par chromatographie en phase gazeuse d'un certain nombre d'hydrocarbures aromatiques monocycliques, du naphthalène et de divers composés chlorés par purge et piégeage puis désorption thermique - Indice de classement : T90-129PR - Statut : Projet de norme
- ISO / FDIS 10381-3 2001 – Qualité des sols – Echantillonnage – Partie 3 : lignes directrices relatives à la sécurité

**2000 :**

- XP X33-012 Mars 2000 - Caractérisation des boues - Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des polychlorobiphényles (PCB) - Indice de classement : X33-012 - Statut : Norme expérimentale

- PR NF EN 14039 Décembre 2000 - Caractérisation des déchets - Détermination de la teneur en hydrocarbures par chromatographie en phase gazeuse dans la plage C10-C40 - Indice de classement : X30-405PR - Statut : Projet de norme
- FD X31-615 Décembre 2000 – Qualité des sols – Méthode de détection et de caractérisation des pollutions – Prélèvement et échantillonnage des eaux souterraines dans un forage - Indice de classement : X31-615

**1999 :**

- NF ISO 13877 Avril 1999 - Qualité du sol - Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques - Méthode par chromatographie en phase liquide à haute performance. - Indice de classement : X31-417 - Statut : Norme homologuée
- XP X31-614 octobre 1999 – Qualité des sols – Méthodes de détection et de caractérisation des pollutions – Réalisation d'un forage de contrôle de la qualité de l'eau souterraine au droit d'un site potentiellement pollué

**1998 :**

- ISO 13877:1998 Septembre 1998 - Qualité du sol - Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques - Méthode par chromatographie en phase liquide à haute performance - Statut : Norme internationale - Norme(s) française(s) identique(s) : NF ISO 13877
- NF T90-115 Septembre 1998 – Essais des eaux – Dosage de 6 hydrocarbures aromatiques polycycliques – Méthode par chromatographie liquide haute pression (CLHP) - Indice de classement : T90-115

**1997 :**

- ISO 10301:1997 Avril 1997 - Qualité de l'eau. Dosage des hydrocarbures halogénés hautement volatils. Méthodes par chromatographie en phase gazeuse. - Statut : Norme internationale
- FD X31-611-1 Juillet 1997 - Qualité du sol - Méthodes de détection et de caractérisation des pollutions - Partie 1 : guide général pour les analyses des gaz des sols in situ employées en criblage de terrain.- Indice de classement : X31-611-1 - Statut : Fascicule de documentation
- NF EN ISO 10301 Juillet 1997 - Qualité de l'eau - Dosage des hydrocarbures halogénés hautement volatils - Méthodes par chromatographie en phase gazeuse. - Indice de classement : T90-125 - Statut : Norme homologuée

- FD X31-610 Novembre 1997 - Qualité du sol - Méthode de détermination semi-quantitative des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans les sols - Guide de sélection et d'utilisation des kits de dosage immunoenzymatiques. - Indice de classement : X31-610
- XP X31-612 Novembre 1997 - Qualité du sol - Méthodes de détection et de caractérisation des pollutions - Mesure in situ des COV dans les gaz du sol et du sous-sol d'un site. - Indice de classement : X31-612 – Statut : Norme expérimentale
- XP X31-613 Novembre 1997 - Qualité du sol - Méthodes de détection et de caractérisation des pollutions – Prélèvement dynamique des gaz dans les sols en vue d'un criblage de terrain - Indice de classement : X31-613 – Statut : Norme expérimentale

**1996 :**

- Recueil de normes françaises AFNOR 1996 – Qualité des Sols
- NF EN ISO 5667-3 Février 1996 – Qualité de l'eau – Echantillonnage – Guide général pour la conservation et la manipulation des échantillons
- NF EN 25667-2 Décembre 1996 - Qualité de l'eau – Echantillonnage – Guide général sur les techniques d'échantillonnage

**1995 :**

- NF X43-294 Juin 1995 – Air des lieux du travail – Echantillonnage et analyse des hydrocarbures aromatiques – indice de classement : X43-294
- XP P94-202 Décembre 1995 – Sols : reconnaissance et essais – Prélèvement des sols et des roches – Méthodologie et procédures – indice de classement : P94-202
- ISO 5667-12 Décembre 1995 – Qualité de l'eau – Echantillonnage – Guide général pour l'échantillonnage des sédiments

**1994 :**

- Recueil de normes françaises AFNOR 1994 – Qualité des Sols
- X31-410 septembre 1994. - Extraction des hydrocarbures au fréon 113 et analyse quantitative par CPG avec détecteur à ionisation de flamme ou par spectrométrie infrarouge.

**1993 :**

- ISO 5667-11 1993 – Qualité des eaux – Echantillonnage – partie 11 : guide général pour l'échantillonnage des eaux souterraines

**1990 :**

- X 43-270 Juin 1990 – Air des lieux du travail –Détermination du chlorure de vinyle – Méthode par tube à charbon actif / chromatographie en phase gazeuse

**1988 :**

- NF T90-115 Septembre 1988 - Essais des eaux - Dosage de 6 hydrocarbures aromatiques polycycliques - Méthode par chromatographie liquide haute pression (CLHP). - Indice de classement : T90-115 - Statut : Norme homologuée
- NF X43-025 Octobre 1988 - Qualité de l'air - Air ambiant - Détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques - Dosage par chromatographie liquide haute performance et par chromatographie gazeuse. - Indice de classement : X43-025 - Statut : Norme homologuée

**Normes non datées et / ou en projet :**

- X 31D en projet – Qualité des sols – Détermination du potentiel d'oxydoréduction – Méthode de terrain
- X 31B en projet – Qualité des sols – Echantillonnage des gaz du sol (partie 7)

## **2.4. SYNTHÈSE**

La synthèse des données collectées selon les différents aspects de cette recherche permet de dresser le tableau de la page suivante.

Substances	Valeurs guides			Acceptation décharge (Grille FNADE/UPDS du 15 mai 2002)			Effets cancérigènes	Appareillages terrain disponibles
	VDSS	VCI n.s.	VCI s	K3	K2	K1		
Hydrocarbures aromatiques et aliphatiques	2500	5000	25000	C<200	200<C<2000	2000<C<10000	Inclassable	PID Kits colorimétriques Techniques immunoassay DéTECTEURS à fibre optique Chromatographie en phase gazeuse Spectrométrie Pyrolyse
HAP	Valeurs par substances			C<20	20<C<100	2000<C<10000	Inclassable à cancérogène probable	PID Kits colorimétriques Techniques immunoassay DéTECTEURS à fibre optique Chromatographie en phase gazeuse Spectrométrie Pyrolyse

Substances	Valeurs guides			Acceptation décharge (Grille FNADE/UPDS du 15 mai 2002)			Toxicologie	Appareillages disponibles
	VDSS	VCI n.s.	VCI s	K3	K2	K1		
Solvants chlorés	Valeurs par substances			C<2	2<C<10	10<C<100	Inclassable à cancérogène	PID Kits colorimétriques Techniques immunoassay Détecteurs à fibre optique Chromatographie en phase gazeuse Spectrométrie
PCB	Valeurs par substances			C<1	1<C<10	10<C<50	Cancérogène probable	Techniques immunoassay Chromatographie en phase gazeuse Spectrométrie

Tableau 2 : Valeurs de référence

*Pour les abréviations voir le glossaire en début de volume*

### 3. COMPARAISON TECHNIQUE DE TERRAIN – MESURES DE LABORATOIRE

#### 3.1. SELECTION DES PRODUITS

Quatre familles de polluants ont été choisies. Ces polluants correspondent à des types de pollution majeurs :

- carburants,
- solvants chlorés,
- HAP
- PCBs.

En ce qui concerne les carburants, le SP95 et le gazole ont été retenus, ces carburants constituent un mélange complexe d'hydrocarbures avec d'ailleurs des recoupements de produits entre hydrocarbures les plus lourds du SP95 et les hydrocarbures les plus légers du gazole.

Pour les solvants chlorés, les HAP et les PCBs, deux produits seulement ont été suivis à l'intérieur de chaque famille dans les pollutions synthétiques et donc dans les analyses de laboratoire : le trichloroéthylène et le tétrachloroéthylène pour les solvants chlorés, le naphthalène et le benzo(a)pyrène pour les HAP, le 22'55' tétrachlorobiphényle (PCB 52) et le 22'44'55' hexachlorobiphényle (PCB 153) pour la famille des PCBs.

#### 3.2. DESCRIPTION DES PRODUITS

Les deux carburants (SP95 et gazole) sont des liquides volatils (surtout le SP95) et inflammables. Ils subissent une biodégradation importante dans le sol, surtout le SP95, ce qui constitue d'ailleurs un des procédés de dépollution.

Le trichloroéthylène et le tétrachloroéthylène sont également des liquides volatils qui subissent également une biodégradation dans le sol. L'évolution est bien connue, le trichloroéthylène étant d'ailleurs une étape de la dégradation du tétrachloroéthylène (BARBERIS D. [1990]1990 - Contribution à l'étude de l'adsorption du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène sur les solides naturels. Thèse sci. : Université René Descartes Paris. 134 pages). Pour les deux produits, la dégradation, si elle est poursuivie, aboutit au chlorure de vinyle qui est un produit majeur du processus à cause de sa toxicité.

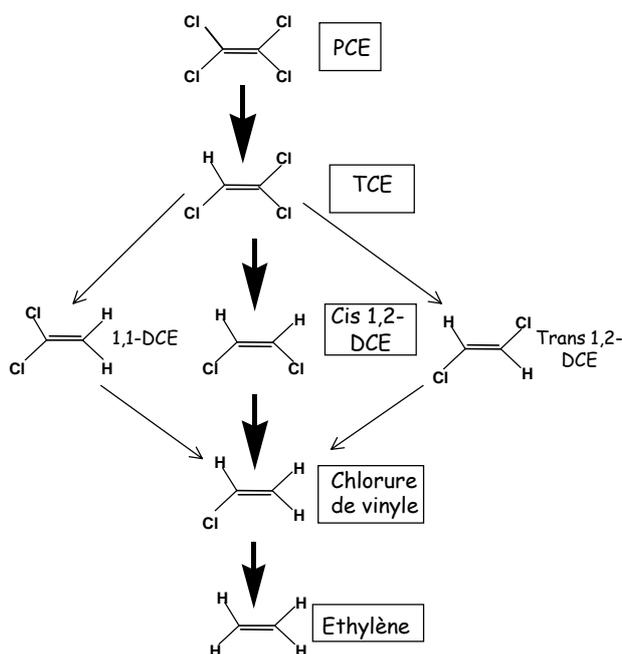


Figure 2 : principe de dégradation du tétrachloroéthylène

Tous les HAP sont des solides avec souvent une pression de vapeur de sublimation qui conduit ces produits à être odorants.

Ils sont malgré tout très peu volatils, quasiment insolubles dans l'eau et peu biodégradables ce qui entraîne une grande stabilité des pollutions dans le sol.

Les pollutions par les HAP sont, de fait, nombreuses et proviennent d'anciennes cokeries, de sites de manipulations de goudrons, bitumes, etc.

Les PCBs présentent des caractéristiques physiques voisines (solides stables, peu biodégradables), mais les sites pollués sont beaucoup plus limités, et représentés essentiellement par les lieux d'anciens transformateurs électriques. Ces sites sont toutefois préoccupants à cause de la possibilité éventuelle de formation de dioxines.

La démarche générale demandée étant de bien isoler les composés caractérisés (choix de deux HAP et deux PCB) nous avons trouvé judicieux d'étendre cette démarche aux hydrocarbures. En particulier, l'hydrocarbure caractéristique choisi pour schématiser dans les fiches produits le comportement du gazole est le pentadécane : il existe seulement en traces dans les carburants sans plomb et il est aussi trop léger pour être présent notablement dans les huiles.

### **3.3. FICHES PRODUITS EN ANNEXE**

Pour chaque produit, une fiche synthétique présentant les principales caractéristiques ainsi que les méthodes analytiques retenues est présentée en annexe 1.

### **3.4. MATERIEL ET METHODE**

#### **3.4.1. Analyses à l'aide de techniques de laboratoire**

Les analyses des carburants et solvants chlorés ont été effectuées en utilisant un couplage GC/MS.

Par contre, les analyses des PCBs ont été effectuées par chromatographie en phase gazeuse (détecteur à capture d'électrons ECD) et celles des HAP par HPLC (chromatographie liquide haute performance).

La chromatographie en phase gazeuse (GC/MS) est indispensable pour le dosage des carburants et des solvants chlorés.

Par contre les analyses des PCBs et des HAP peuvent être effectuées par chromatographie en phase gazeuse ou par HPLC (Norme AFNOR 33-012).

Dans tous les cas une extraction par solvant est indispensable avant l'analyse. Elle a été effectuée au laboratoire par sonication pour les carburants, solvants chlorés et HAP, ce qui permet une agitation efficace et exactement reproductible d'un échantillon à l'autre. Pour les PCBs, l'extraction et l'analyse ont été faites par le laboratoire de recherche TREDI.

Les pots de sols pollués (pollution synthétique) ou de déchets (pollution réelle) ont été fournis à TREDI avec un repérage anonyme (pots 1,2 et 3).

##### ***3.4.1.1. Extraction des polluants***

Pour les composés qui étaient nouveaux pour le LACE (HAP), la norme AFNOR 33-012 correspondante a rigoureusement été respectée.

Pour les composés habituellement dosés au laboratoire (produits pétroliers et solvants chlorés), nous avons optimisé extraction et analyse en utilisant les techniques développées au laboratoire, à partir d'ailleurs des normes AFNOR, en les orientant en fonction du matériel choisi pour l'analyse et de l'expérience accumulée.

Les mesures sont effectuées à deux niveaux sur des petites quantités de terre (de l'ordre d'un kg) polluées artificiellement et sur des échantillons de terrain (pollutions réelles) fournis par les industriels les plus concernés par la pollution présente.

Dans tous les cas, les terres polluées ont été transmises au laboratoire sous forme de carotte et/ou dans des pots à fermeture vissée étanche d'une contenance d'environ 250 cm<sup>3</sup>. Un prélèvement (terre polluée par des carburants) a été fourni dans un sac fermé de façon étanche.

Les carottes sont obtenues par carottage vertical, le haut et le bas de chaque carotte étant repérés.

Nous avons effectué 3 prélèvements sur chaque carotte de terre, le premier à environ 1 cm du sommet, le deuxième au centre et le troisième à environ 1 cm de la base.

Ces trois prélèvements sont regroupés dans un tube en verre à fermeture SVL pour effectuer l'extraction par solvant.

En ce qui concerne les pots (ou le sac) de terre polluée, la terre est prélevée sur une dizaine d'endroits dans le pot ou le sac et ces prélèvements sont également regroupés dans un tube en verre à fermeture SVL pour effectuer l'extraction par solvant.

L'extraction est effectuée au dichlorométhane à chaud pour les carburants (norme EPA 625 :GC/MS extractables, Manual of sampling and analytical methods for petroleum hydrocarbons in groundwater and soil 1987, Thèse JUC, Lyon 1998) et pour les solvants chlorés. Du bromododécane est ajouté comme étalon interne dans le solvant d'extraction, solution qui a également été utilisée pour la préparation des mélanges d'étalonnage.

L'extraction au C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>F<sub>3</sub> avec reprise à l'hexane pour l'extraction des carburants préconisée dans la norme AFNOR X31410 nous paraît trop complexe, car elle est faite pour un dosage par infra rouge en plus de la chromatographie. C'est pourquoi nous avons validé précédemment l'extraction au dichlorométhane pour les carburants à partir du Manual of sampling and analytical methods for petroleum hydrocarbons in groundwater and soil pour les hydrocarbures. La qualité de l'extraction avait alors été vérifiée par réextraction au CO<sub>2</sub> supercritique.

En ce qui concerne l'extraction des solvants chlorés, après avoir validé à partir d'une collaboration avec l'Institut Français du Pétrole dans le cadre d'un contrat ADEME sur la traitabilité des sols pollués le mélange cyclohexane (85% en volume) - acétone (15%), nous avons utilisé des pollutions synthétiques sur du sol CSAC (sol sous culture du lycée agricole de la Cote Saint André) (Thèse DUTHEIL, Lyon 2003) pour valider également l'utilisation du dichlorométhane à chaud. Ceci permet de réduire le temps d'analyse (chauffage du four du chromatographe à 5°.min<sup>-1</sup> au lieu de 1°.min<sup>-1</sup>) et de pouvoir détecter des produits chlorés plus légers que le trichloréthylène tout en gardant des performances d'extraction équivalentes.

Pour les HAP, l'extraction est faite à l'acétonitrile (norme AFNOR 33-012).

Dans tous les cas, l'échantillon de sol totalement recouvert de solvant est placé pour sonication dans un tube en verre à fermeture SVL totalement étanche (vérification par pesée avec chauffage à une température proche de la température d'ébullition du solvant). La même masse de sulfate de sodium anhydre que celle de l'échantillon de sol est ajoutée pour éliminer l'humidité du sol. La sonication a lieu durant 28 minutes afin de désagréger le sol et de rendre l'extraction plus efficace. Après l'extraction, les tubes sont à nouveau pesés afin de vérifier qu'il n'y a pas eu d'évaporation de solvants. Les échantillons sont ensuite filtrés à 0,45µm avant analyse. Les filtres utilisés (*Millex<sup>®</sup>-LCR*) sont en téflon afin d'éviter l'adsorption des composés organiques (polluants et étalon interne) lors de cette opération.

Les échantillons étant pesés avant addition de sulfate de sodium, les résultats obtenus correspondent au sol brut humide.

Lorsque l'analyse est effectuée au laboratoire, une deuxième extraction de vérification est effectuée au début de chaque cycle d'extraction.

Après sonication, une injection d'environ 1 µL de la solution surnageante est effectuée en couplage GC/MS.

#### ***3.4.1.2. Analyse par couplage GC/MS et HPLC***

Tous les polluants identifiés étant des composés organiques, l'analyse laboratoire a été effectuée dans tous les cas par chromatographie (GC ou HPLC) et dans le cas de la chromatographie en phase gazeuse (GC) un couplage GC/MS a pu être utilisé.

##### ***Conditions opératoires :***

Nous avons utilisé un couplage GC5890 / MS5973 Agilent Technologies pour les analyses après extraction par solvant. Le GC est équipé d'une colonne J&W DB-5MS (longueur : 60 mètres, diamètre : 0,257 mm, phase stationnaire : copolymère de diphényl (5%) et diméthyl (95%) siloxane).

Les conditions analytiques sont les suivantes : injection en mode splitless et au terme d'un palier de 2 minutes à 36°C, la température de la colonne est augmentée de 5°C/minute jusqu'à 300°C pour les analyses de SP 95 et des solvants chlorés, jusqu'à 320°C avec un palier final de 10 minutes à 320°C pour le gazole. Le gaz vecteur utilisé est l'Hélium avec un débit dans la colonne fixé à 1 mL.min<sup>-1</sup>. La température de l'injecteur du GC est fixée à 200°C.

##### ***Étalonnages.***

Nous avons utilisé l'étalonnage interne pour les carburants et les solvants chlorés avec la même quantité de bromododécane dans les solvants d'extraction servant à la préparation des solutions

étalons et à l'extraction. La solution d'extraction présentant toujours la même concentration en étalon interne, la droite d'étalonnage interne peut être obtenue à partir de l'équation :

$$[i] = a \cdot S_i / S_{\text{étalon interne}}$$

Les carburants constituant des mélanges complexes, la surface prise en compte est théoriquement la somme des surfaces de tous les pics. Nous avons considéré une composition constante du carburant entre les étalonnages et les analyses. Ceci est grossièrement vrai, car il y a biodégradation sélective dans le sol. Les solutions étalons ont été préparées à partir de carburants achetés dans une station service Total. Les analyses de pollutions synthétiques ont montré que tout dosage du SP95 était trop aléatoire à cause de la dégradation rapide dans le sol (disparition totale du carburant avec 10 jours de maturation dans le sol).

Nous présentons donc étalonnage et analyses sur le gazole uniquement. Nous avons effectué étalonnage et analyse en ne retenant que les pics principaux allant du décane à l'heneicosane (décane, undécane, dodécane, 7-méthyl-hexadécane, tridécane, 2,6,10-triméthyl-dodécane, tétradécane, pentadécane, hexadécane, eicosane, heneicosane). Cette démarche analytique augmente beaucoup la précision de l'analyse, pratiquement d'un facteur 10, car les pics principaux, représentant plus de 95% de la surface totale, sont ceux qui sont intégrés avec une bien meilleure précision.

Nous avons utilisé l'étalonnage externe pour les HAP. Les HAP étant dosés par HPLC, l'injection est automatique, donc selon un volume précis, ce qui affranchit de l'étalonnage interne.

Les HAP ont été dosés par HPLC au LAEPSI de l'INSA. Nous avons fourni les solutions d'étalonnage et les solutions d'extraction pour le dosage.

Toutes ces solutions « HAP » utilisent l'acétonitrile comme solvant.

Les solutions étalons de naphthalène sont préparées par addition de naphthalène solide.

Les solutions de benzo(a)pyrène sont préparées par reprise à sec de la solution de benzo(a)pyrène à 200mg/L dans l'isooctane ayant servi à la pollution.

Les PCBs ont été extraits et dosés par le laboratoire de recherche TREDI à Vandoeuvre les Nancy. Des pots de 250 cm<sup>3</sup> ont été envoyés et le quartage, l'extraction et l'analyse ont été effectués par le laboratoire TREDI.

Les équations correspondant aux droites d'étalonnage sont :

$$[\text{gazole}] \text{mg.g}^{-1} = 0,09594 \cdot S_T / S_{\text{étalon interne}} \text{ avec } R^2 = 0,9999$$

$$[\text{trichloroéthylène}] \text{mg.g}^{-1} = 0,010 S_{\text{trichlo}} / S_{\text{étalon interne}} \text{ avec } R^2 = 0,9997$$

$$[\text{tétrachloroéthylène}] \text{mg.g}^{-1} = 0,0093 S_{\text{tétrachlo}} / S_{\text{étalon interne}} \text{ avec } R^2 = 0,9999$$

Par contre, les résultats de dosage des HAP nous ont été rendus sans les courbes d'étalonnage.

### 3.4.2. Choix des kits de terrain

Plusieurs matériels de terrains se retrouvent en bibliographie qui s'appliquent chacun à des produits spécifiques.

Les techniques de terrain s'identifiant aux techniques de laboratoire (fluorescence induite par laser, FTIR, GC/MS) n'ont pas été retenues dans le cadre de cette étude, car elles sont d'une mise en œuvre délicate (niveau ingénieur analyste), nécessitent quelquefois un environnement lourd sur site (exemple triphasé 15 ampères) et sont peu accessibles (achat ou location d'un coût élevé).

Le tableau ci-dessous présente ces matériels et les substances concernées.

	HAP	HAP	COHV	COHV	HCT	HCT	PCB
	Naphtalène	Benzo(a)pyrène	TCE	PCE	SP95	GO	PCB
MultiPID	oui	oui	oui	oui	oui	oui	non
MiniRAE	oui	oui	oui	oui	oui	oui	non
Photovac	oui	oui	oui	oui	oui	oui	non
Kit Draegger	non	non	oui	oui	oui	oui	non
Kit HNU	non	non	non	non	oui	oui	oui
Kit Ensys TPH sol	non	non	non	non	oui	oui	non
Kit Ensys 16HAP sol	oui	oui	non	non	non	non	non
Kit Ensys PCB sol	non	non	non	non	non	non	oui
Kit Pétroflag	non	non	non	non	non	oui	non
Hanby Test	oui	oui	non	non	oui	oui	non
Dexsil clor-N-Soil kits	non	non	non	non	non	non	oui
Envirol Quick Test	oui	oui	non	non	non	non	non
Colorimètre TPH Hach&Lang	non	non	non	non	oui	oui	non
Pollut-Eval	non	non	non	non	oui	oui	non

**Tableau 3 : Matériels de terrain et substances détectées**

A l'étude, il apparaît que ces appellations commerciales se réfèrent parfois au même produit.

Ainsi Hanby Test et Kit HNU sont la même chose, Il en est de même pour Envirol Quick Test et Ensys qui sont deux marques successives du même produit. Colorimètre TPH Hach&Lang ne s'applique qu'aux eaux, enfin Dexsil clor-N-Soil kits est un produit distribué exclusivement aux Etats-Unis.

Nous pouvons donc oser la classification suivante dans les kits disponibles en France.

Mesures de volatils :

- MultiPID
- MiniRAE
- Photovac

Colorimétrie sur les vapeurs :

- Kit Draeger

Kits colorimétriques :

- Kit HNU
- Hanby Test
- Petroflag

Kits immuno-assay :

- Ensys
- Envirol Quick Test

Mesure par pyrolyse :

- Pollut-Eval

Parmi ces familles de matériels terrains, le Pollut-Eval nécessite des installations qui s'approchent du camion laboratoire. Ce procédé ne nous a pas semblé répondre au cahier des charges.

Parmi ces familles nous avons donc retenu un produit de chaque type de matériel ou les divers appareils dans la limite de leur disponibilité :

Mesures de volatils :

MultiPID  
MiniRAE  
Photovac

Colorimétrie sur les vapeurs :

Kit Dräger

Kits colorimétriques :

Kit HNU

Kits immuno-assay :

Ensys

En annexe 2, une fiche matériel résume les principales caractéristiques de chaque matériel de terrain.

### 3.5. POLLUTIONS SYNTHETIQUES AU LABORATOIRE

#### 3.5.1. Préparation des sols pollués

Le sol retenu est un sol caractéristique de la région parisienne. Il provient d'une carrière de sablon de la région parisienne (Bazainville – 78). Il s'agit d'un sable fin, silteux légèrement argileux.

Pour être le plus possible voisin d'une pollution réelle, les sols sont utilisés tels quels, non séchés. Leur provenance élimine la présence de cailloux et apporte une certaine homogénéité, homogénéité renforcée par le conditionnement en couches minces successives nécessaires à la mise en place de la pollution pour les HAP, carburants et solvants chlorés.

Pour éviter la perte par vaporisation des polluants, en particulier les plus volatils des récipients de maturation étanches en acier ont été utilisés. Un joint torique en Viton assure l'étanchéité de la fermeture.

Après introduction d'un kilogramme de terre et la réalisation de la pollution désirée, les récipients sont fermés et stockés au laboratoire à température ambiante.

**Les carburants (SP 95 et gazole) et les solvants chlorés (tétrachloroéthylène et trichloroéthylène) étant liquides à température ambiante la pollution est réalisée aussi vite que possible (pour éviter la vaporisation) à l'aide d'une micropipette, la quantité ajoutée étant mesurée par pesée.**

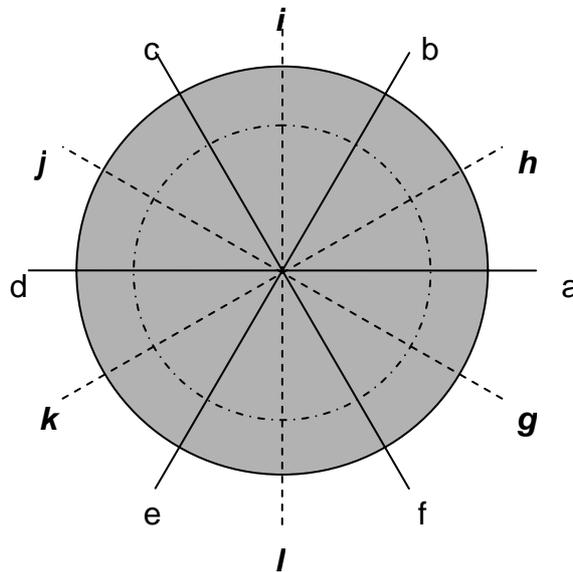
En ce qui concerne les HAP, la pollution est réalisée à partir d'une solution du HAP considéré (naphthalène ou benzo(a)pyrène) dans l'acétonitrile. L'acétonitrile n'interfère pas ultérieurement dans l'analyse puisqu'il s'agit du solvant d'extraction.

Un sol pollué a été préparé pour chaque pollution évoquée ci-dessus à savoir :

SP 95	1000 mg.kg <sup>-1</sup>
Gazole	1000 mg.kg <sup>-1</sup>
Trichloréthylène	10 mg.kg <sup>-1</sup>
Tétrachloroéthylène	10 mg.kg <sup>-1</sup>
Naphtalène	100 mg.kg <sup>-1</sup>
Benzo(a)pyrène	100 mg.kg <sup>-1</sup>
PCB 52	10 et 50 mg.kg <sup>-1</sup>
PCB 153	10 et 50 mg.kg <sup>-1</sup>

Dans les trois cas carburants, solvants chlorés et HAP, la pollution est effectuée de la façon suivante :

1. Pose de 2 cm d'épaisseur de matériaux filtrants recouvert d'une grille métallique ;
2. Introduction de 250 mg de terre déposée puis tassée ;
3. Pollution à l'aide d'une pipette en 6 points de la surface, régulièrement disposés grâce à l'utilisation d'un gabarit ;
4. Renouvellement 4 fois des opérations 2 et 3 avec rotation de la cuve de 30° ;
5. la terre est couverte d'une grille ;
6. Pose de matériaux filtrants ;
7. Pose d'une mousse en coton ;
8. fermeture hermétique du pot.



**Figure 3 : Principe de pollution volontaire des gamelles – Section horizontale de la gamelle montrant la position des points de pollution volontaire.**

La pollution est réalisée le plus rapidement possible afin qu'il y ait le moins d'évaporation possible du polluant.

On a choisi de faire la pollution artificielle en phase liquide pour simuler les accidents de pollution les plus courants.

Pour les PCBs, deux niveaux de pollution étant envisagés (10 et 50 mg.kg<sup>-1</sup>) une pollution globale a été effectuée pour les PCBs 52 et 153.

De plus, la solubilité des PCBs dans les solvants organiques étant très faible, la pollution a nécessité l'addition d'un demi-litre de solution à 100 mg.L<sup>-1</sup> dans l'isooctane pour la pollution la plus élevée et de 100 cm<sup>3</sup> pour la plus faible.

Le conditionnement du sol a donc consisté, après addition de la solution sur le sol dans un cristalliseur en une première phase d'évaporation du solvant. Après évaporation quasi totale (absence visuelle de phase liquide), le sol pollué ainsi obtenu est conditionné dans les récipients étanches comme précédemment.

### **3.5.2. Prélèvements pour analyses laboratoires**

Deux types de prélèvements ont été effectués sur les sols pollués artificiellement, prélèvement par carottage et prélèvement dans des pots étanches d'environ 250 cm<sup>3</sup>.

**Les prélèvements par carottage sont faits facilement étant donnée la malléabilité du sol.** Dans les deux cas, le prélèvement est fait immédiatement après ouverture du récipient et mise en œuvre de l'analyse à l'aide du kit de terrain correspondant.

La carotte est enveloppée d'une gaine en matériau plastique les extrémités étant fermées par deux obturateurs de couleur différente (rouge et noir) pour repérer le haut et le bas de la carotte.

Le prélèvement en pot de 250 cm<sup>3</sup> est effectué par quartage en une dizaine de points à l'aide d'une spatule en acier inoxydable.

Les prélèvements sont ensuite envoyés immédiatement par transport rapide au LACE qui assure les analyses laboratoires. Un maintien au froid est assuré par des blocs réfrigérants.

### **3.5.3. Méthodologie d'analyse à l'aide des kits terrain**

Plusieurs méthodes analytiques de terrain ont été employées selon les produits en présence et selon les types de méthodes.

#### ***3.5.3.1. Les mesures de volatils***

Les appareils MiniRAE, PhotoVAC et PID Dräger ont été utilisés. De maniement très simple, ils exigent cependant quelques précautions d'emploi et quelques rigueurs dans les manipulations.

Avant toute mesure, une calibration est nécessaire avec un gaz étalon. Généralement, l'isobutylène à 100 ppm est utilisé. Le calibrage répond à une séquence d'opération standardisée pour chaque appareil qu'il suffit de suivre scrupuleusement.

Des mesures par temps trop humide (en cas de pluies ou de brouillard) ne sont pas très fiables, les gouttes d'eau ayant tendance à crépiter sur la lampe et à la détériorer. Sur le PhotoVAC, nous utilisons un filtre permettant de limiter l'aspiration de particules d'eau.

Enfin, certains appareils proposent une lecture instantanée et une lecture moyennée. L'alternance d'affichage de ces deux mesures permet de maintenir la mesure jusqu'à obtention d'une valeur stabilisée.

### ***3.5.3.2. Les kits colorimétriques***

Le kit HNU NORDION commercialisé par Environnement Process & Analyse a été utilisé.

#### Présentation du Kit

Le kit se présente dans une mallette légère contenant :

- 30 ampoules de réactif extracteur ;
- 30 ampoules de réactif colorant ;
- 30 tubes à essais avec indice de remplissage ;
- 1 burette 10 ml graduée ;
- 1 récipient de mélange ;
- 1 bouteille destinée à recevoir les déchets liquides ;
- Des gants de protection ;
- Des lunettes de protection ;
- 1 spatule en acier

#### Utilisation du kit

La méthodologie à suivre est relativement simple et ne demande pas de travailler dans un local particulier (possibilité de travailler en extérieur).

La procédure est très rapide (environ 5 minutes) et ne demande pas de précautions particulières.

La lecture finale de la coloration s'effectue en regard d'une échelle de couleur. La seule difficulté réside parfois dans la détermination de la zone de référence.

### ***3.5.3.3. Les kits immuno-assays***

Les kits ENSYS commercialisés par R-Biopharm ont été utilisés.

#### Présentation du Kit

Le kit enzymatique se compose de 2 boîtes et d'une valise :

- 1 boîte pour la préparation et la dilution de l'échantillon ;
- 1 boîte pour la réalisation du test ;
- Une valise contenant le matériel non consommable et général pour les différents produits :
  - o pipette Gilson à déplacement positif
  - o chronomètre

- photomètre différentiel portable
- minibalance
- multipipette Eppendorf

### Utilisation du Kit

Selon les composés recherchés, la méthodologie diffère légèrement (exemple des HCT et PCB), il apparaît nécessaire de lire le mode opératoire fourni pour chaque type de polluants analysés avant sa réalisation.

Une utilisation de plusieurs kits simultanément par échantillon apparaît difficile à l'utilisation.

Pour une bonne maîtrise du premier kit il faut compter environ 1,5 heure pour le premier test.

La notice explicative de réalisation du test est bien détaillée. Toutefois, 2 points sont difficilement compréhensibles :

- la dilution : le schéma avec les fioles utilisées est placé tout à la fin du document et peu compréhensible ;
- le lavage des fioles de réaction avant la réalisation du test colorimétrique – ce point primordial dans la réalisation du test n'apparaît pas clairement dans la procédure : il faudrait des numéros.

Pour la réalisation en routine par une personne expérimentée, 4 échantillons peuvent être traités simultanément pour un même composé. Il faut alors compter de 45 min à une heure. Enfin, la réalisation de ce test sur le terrain nécessite un endroit propre et plan comme un véhicule aménagé (camion laboratoire par exemple) ou un Algeco pour un travail dans de bonnes conditions pour des analyses en série.

Pour plus de détail voir les notices techniques en annexe 3.

## **3.6. ANALYSES SUR SITE**

### **3.6.1. Sélection, description des sites et prélèvements d'échantillons**

Il n'y a pas eu de véritable sélection des sites, étant donné le peu de disponibilité de sites contaminés correspondant au cahier des charges au moment de cette phase de l'étude :

- Présence d'une pollution des sols ;
- Pollution mono famille ;
- Gammes de concentrations de l'ordre de celles recherchées dans les pollutions synthétiques ;
- Sols facilement accessibles.

Les sites « solvants chlorés, HAP, PCB » ont été fournis par les partenaires RECORD, le site « carburants » a été proposé par ARCADIS après consultation des partenaires RECORD.

Le site « HAP » et « PCB » est un stockage de déchets. Sur ce site, les déchets sont stockés selon leur provenance, ce qui permet une connaissance de la famille de polluants présents (dans notre cas HAP sur un échantillon et PCB sur le second échantillon) et un respect des données du cahier des charges. Nous n'avons pas maîtrisé le prélèvement initial (HAP et PCB) effectué par l'exploitant du site et envoyé sous récipient étanche. Un envoi a été effectué pour le LACE à fin d'analyses selon les techniques de laboratoire dans des pots à fermeture vissée étanche d'une contenance d'environ 250 cm<sup>3</sup>.

Pour les hydrocarbures, les échantillons proviennent d'un chantier d'excavation de terres polluées aux hydrocarbures et donc d'un site ayant déjà fait l'objet de diagnostic ce qui a permis de maîtriser les concentrations attendues dans les échantillons. Les échantillons ont été prélevés au creux du godet de la pelle hydraulique afin d'éviter les trop grandes pertes de volatils. La même zone de prélèvement a été répartie en deux sacs étanches contenant chacun environ 2 kg de terre. Le conditionnement en deux sacs étanches a été effectué par ARCADIS. L'un a servi à la mesure avec les kits de terrain, l'autre a été expédié par transport rapide au LACE pour la mise en œuvre des analyses laboratoires.

En ce qui concerne le site « chlorés » celui-ci se situe dans le port d'Amsterdam aux Pays-Bas. Les prélèvements ont été effectués au carottier battu manuel. Après foration d'un avant trou à la tarière manuelle sur environ 0,80 m, un carottier manuel a été employé permettant de prélever des échantillons sous gaine plastique. Après extraction de la gaine et de la carotte du corps du carottier et étanchéification des extrémités de la carotte, des mesures de volatils ont été réalisées au travers du film d'étanchéification. Lorsque les valeurs étaient remarquables (largement supérieures à quelques ppm), des tronçons de carotte ont été prélevés et isolés pour envoi au LACE à des fins d'analyse. De nouvelles mesures de volatils ont été alors réalisées aux extrémités de carottes correspondants au tronçon prélevé.

### **3.6.2. Techniques analytiques**

En ce qui concerne tous les échantillons, les analyses ont été effectuées comme pour les analyses sur les terres polluées synthétiquement.

Les extractions et analyses en laboratoire ont été rigoureusement effectuées de la même façon que pour les pollutions synthétiques.

## 4. RESULTATS

### 4.1. ANALYSES DES POLLUTIONS SYNTHETIQUES

#### 4.1.1. SP95 et gazole

##### Analyses terrains

Les pollutions synthétiques ont fait l'objet de plusieurs mesures différentes.

Tout d'abord les volatils ont été mesurés au PhotoVAC calibré à l'isobuthyl 100 ppmV. Lors de l'ouverture du pot d'essence SP95, les mesures ont atteint 2000 ppmV pour redescendre très vite à 1100 ppmV puis à 240 ppmV. Pour le pot de GO les mesures oscillent entre 180 et 200 ppmV.

Les autres mesures de volatils donnent les résultats suivants :

	SP 95	GO
PID	80 ppmV	64 ppmV
RAE	101 ppmV	92,8 ppmV

**Tableau 4 : Résultats des mesures terrains - hydrocarbures**

En ce qui concerne le kit colorimétrique HNU, pour la pollution à l'essence, trois prélèvements ont été effectués :

- En partie superficielle, l'absence de coloration mentionne l'absence du produit ;
- En partie médiane, la coloration jaune/blanche correspond à environ 100 ppm
- En partie basse, la coloration assez pâle correspond entre 0 et 80 ppm.

Pour la pollution au gasoil, deux prélèvements ont été réalisés. Le premier donne une coloration beige ocre soit une concentration entre 200 et 500 ppm. Le second donne une coloration gris foncé – noir située entre les marques 500 à 1000 ppm.

Ces résultats ne sont pas tous directement comparables en l'état. Certains résultats (colorimétrie) déterminent des concentrations sol en ppm (donc en mg/kg) alors que les résultats de mesure de volatils mesurent des composés à l'état de gaz à rapprocher de concentrations sol suite à une volatilisation.

##### Analyses laboratoires

Les différentes quantités prélevées sont rassemblées dans le tableau 5.

Référence carotte	Haut g	Milieu g	Bas g	Total g
Tube 1 SP95	0,7793	1,3334	1,0110	3,1237
Tube 2 SP95	1,0237	0,7461	0,6097	2,3795
Tube 1 gazole	0,9352	0,7488	0,7585	2,4425
Tube 2 gazole	0,6216	0,7547	0,5108	1,8871

**Tableau 5 : Tableau des quantités prélevées pour analyse des hydrocarbures**

Les quantités utilisées pour l'extraction sont précisées dans le tableau 6.

Référence carotte	Masse de terre g	Masse de dichlorométhane g
Tube 1 SP95	3,1237	8,2808
Tube 2 SP95	2,3795	8,6818
Tube 1 gazole	2,4425	6,0414
Tube 2 gazole	1,8871	6,9174

**Tableau 6 : Tableau des quantités utilisées pour l'extraction**

L'examen comparé des spectres chromatographiques d'étalonnage et d'analyse montre que nous ne détectons plus la moindre trace de carburant dans la terre polluée au SP95.

Par contre en ce qui concerne le gazole, nous retrouvons les mêmes produits lors de l'étalonnage et lors de l'analyse, ce qui montre bien la présence de gazole dans la terre.

Les résultats du dosage quantitatif sont reportés dans le tableau 7.

Analyse	S <sub>T</sub> / S <sub>étalon interne</sub>	[gazole] mg.g <sup>-1</sup>	Gazole extrait mg	Teneur dans terre mg.Kg <sup>-1</sup>
Tube 1 gazole	5,51	0,53	3,20	1310
Tube 2 gazole	3,75	0,36	2,49	1320

**Tableau 7 : Résultats des dosages pour le gazole**

Les deux résultats obtenus sont très proches, mais relativement différents de la pollution appliquée (1000 mg.Kg<sup>-1</sup>). La proximité des deux résultats provient à notre avis, du fait que le quartage a été effectué de la même façon sur deux carottes prélevées verticalement, donc dans deux zones proches (diamètre 98,3 mm). Par contre, le prélèvement a dû être effectué dans des zones proches des points de dépôt du gazole, ce qui explique que la teneur observée soit supérieure à la pollution appliquée.

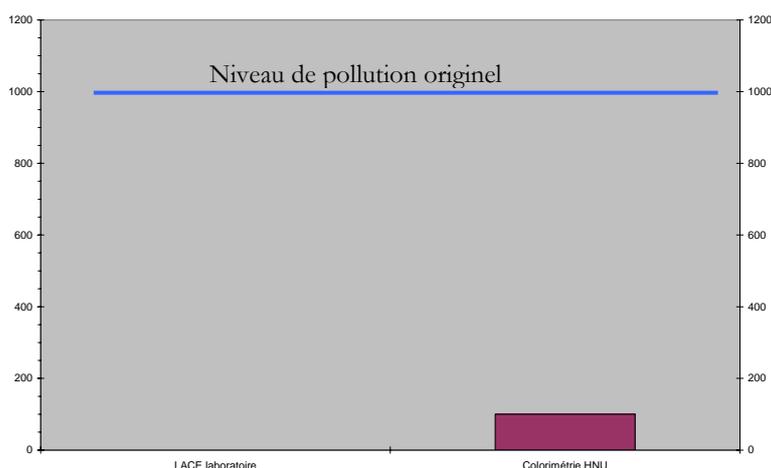


Ces spectres sont voisins de ceux obtenus au LACE pour les étalonnages (SP95 et gazole), par contre le spectre du SP95 a totalement disparu dans l'analyse du sol maturé.

De manière synthétique, les résultats sont donc les suivants.

	SP 95	GO
<b>Résultats direct SOL</b>		
LACE laboratoire	0	1310 mg/kg 1320 mg/kg
Colorimétrie HNU	100 mg/kg	Haut : 200 – 500 Bas : 500 - 1000
<b>Résultats indirect vapeurs</b>		
PhotoVAC	2000 ppmV décroît rapidement	180 – 200 ppmV
PID	80 ppmV	64 ppmV
Mini RAE	101 ppmV	92,8 ppmV

**Tableau 8 : Résultat synthétique sur les hydrocarbures**



**Figure 6 : Présentation des résultats en mg/kg – SP 95**

Donc en conclusion, l'essence très volatile se détecte très bien lors des mesures de composés volatils à l'ouverture du pot et les autres mesures ne permettent plus que de quantifier des teneurs résiduelles qui s'observent encore sur le chromatogramme. Ce constat témoigne donc de la difficulté de prélever un échantillon représentatif de pollution à l'essence et orienterait les mesures terrains vers des mesures de volatils in situ plus fiables si les gaz du sol sont naturellement piégés que les mesures sur échantillon prélevé.

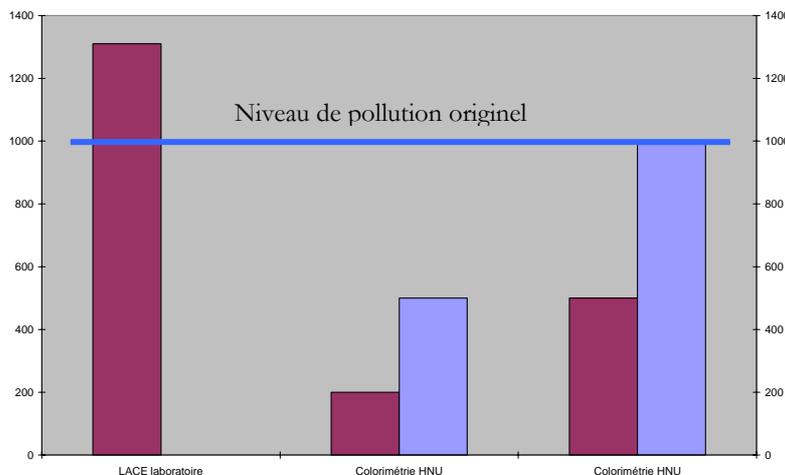


Figure 7 : Présentation des résultats en mg/kg – GO

En ce qui concerne le gasoil, les résultats de mesure de volatils ne sont guère probants ce qui est normal vu la faible volatilité de ce produit. En revanche et corrélativement, les mesures colorimétriques en zone protégée sont plus proches de la réalité sous réserve de la représentativité des échantillons.

#### 4.1.2. Solvants chlorés

##### Analyses terrains

Les analyses de terrain ont consisté en la détermination des composés volatils à l'aide de photo ionisateur et de tubes colorimétriques spécifiques pour les deux composés introduits dans le pot.

Les résultats sont les suivants :

	Tétrachloroéthylène	Trichloroéthylène
PhotoVAC	164 ppmV	110 ppmV
Mini RAE	48 ppmV	65 ppmV
Tubes colorimétriques DRAEGER	300 ppm	260 ppm

Tableau 9 . Résultats des mesures terrains – Solvants chlorés

Ces résultats ne sont pas directement comparables avec les concentrations initialement introduites dans la gamelle. Les résultats de mesure de volatils quantifient des composés à l'état de gaz à rapprocher de concentrations sol suite à une volatilisation. De plus, il faut prendre en compte un facteur correctif entre la teneur mentionnée par l'appareil et la concentration dans l'air du fait des différentes lampes utilisables.

**Analyses laboratoires**

Les conditions opératoires sont présentées dans le tableau 4. Les résultats sont consignés dans le tableau 5.

Echantillon	Prélèvement Haut	Prélèvement Milieu	Prélèvement Bas	Total	Masse solvant
Carotte trichlo 1	0,6552 g	0,7631 g	0,7605 g	2,1788 g	3,0782 g
Carotte trichlo 2	1,7295 g	0,6691 g	0,5417 g	2,9403 g	3,3665 g
Carotte perchlo 1	0,8823 g	0,6410 g	0,5239 g	2,0466 g	3,6506 g
Pot perchlo	-	-	-	3,1324 g	4,4868 g

**Tableau 10 : Conditions opératoires – Solvants chlorés**

Echantillon	Sx/Sétalon interne	Concentration mg.g <sup>-1</sup> dans solvant	Concentration dans sol mg.Kg <sup>-1</sup>
Carotte trichlo 1	2,09	2,09 x 10 <sup>-2</sup>	29,5
Carotte trichlo 2	0,974	0,974 x 10 <sup>-2</sup>	11,2
Carotte perchlo 1	Strichlo/Sétalon = 0,77 Sperchlo/Sétalon ≅ 0	0,77 x 10 <sup>-2</sup> Traces	13,7 Traces
Pot perchlo	Strichlo/Sétalon = 0,7214 Sperchlo/Sétalon = 0,0826	0,721 x 10 <sup>-2</sup> 0,077 x 10 <sup>-2</sup>	10,3 1,10

**Tableau 11 : Résultats d'analyse – Solvants chlorés**

L'examen des résultats apporte les commentaires suivants :

Le prélèvement sur la carotte "trichloréthylène 1" conduit à un résultat très élevé laissant penser à des quartages effectués sur des zones plus polluées (dispersion imparfaite de cette pollution). Par contre les trois autres résultats sont beaucoup plus cohérents avec la pollution initiale.

En ce qui concerne les carottes provenant du pot perchloroéthylène, la quasi disparition du perchloréthylène et son remplacement par le trichloréthylène montre la transformation par biodégradation des solvant chlorés au sein d'un sol.

Les résultats chlorés totaux sont du même ordre (10,3 + 1,1 = 11,4 mg.Kg<sup>-1</sup> voisin de 13,7 mg.Kg<sup>-1</sup>).

De manière synthétique, les résultats sont donc les suivants.

	PCE	TCE
<b>Concentrations de départ</b>	10 mg/kg	10 mg/kg
<b>Résultats direct SOL</b>		
LACE laboratoire	Traces de PCE + 13,7 mg/kg TCE	29,5 mg/kg
	1,10 mg/kg PCE + 10,3 mg/kg TCE	11,2 mg/kg
<b>Résultats indirect vapeurs</b>		
PhotoVAC	164 ppmV	110 ppmV
Mini RAE	48 ppmV	65 ppmV
Tubes colorimétriques DRAEGER	300 ppm	260 ppm

Tableau 12 : Résultats synthétiques sur les solvants chlorés

**Remarques :** le tétrachloroéthylène et le trichloroéthylène sont des produits très instables qui se volatilisent facilement et qui, de plus, se dégradent rapidement en produits tout aussi volatils. Les mesures sur ces pollutions synthétiques témoignent de la difficulté à caractériser parfaitement ces polluants au niveau des sols, phénomènes bien connu des bureaux d'études. La mesure des composés volatils permet ainsi une lecture globale de la problématique des COHV sans discriminer chaque produit séparément. On remarque ainsi que les teneurs en volatils mesurées sont du même ordre de grandeur pour les deux pollutions synthétiques.

### 4.1.3. PCB

#### Analyses terrains

Les analyses terrains ont combinées deux techniques différentes : une analyse des fractions volatiles et une analyse par kit immuno-assay.

Les teneurs en volatils ont été mesurées avec un MiniRAE et avec un Dräger Multi PID. Ces mesures ont été réalisées dans un sac étanche dans lequel les pots contenant les échantillons des pollutions synthétiques ont été ouverts. Le PhotoVAC n'a pas été employé, cet appareil n'étant pas sensible aux PCB (note du constructeur).

Les résultats de mesure des composés volatils correspondants sont les suivants :

PCB 52	(3)	(2)	(2)
	10 mg/kg	50 mg/kg	50 mg/kg
Dräger Multi PID	1195 ppmV	1520 ppmV	1230 ppmV
MiniRAE	360 ppmV	437 ppmV	340 ppmV

**Tableau 13 : Résultats des mesures terrains - PCB**

La sensibilité de ces deux appareils apparaît nettement différente. Le Dräger est muni d'une lampe aux ultra violets peut être plus sensible aux PCB qu'une lampe classique.

Le kit immuno-assay (PCB Ensys) a été utilisé sur des gammes de concentrations 1, 5, 50 et 100 ppm calées sur l'arochlor 1254 / 1260.

Les résultats sont les suivants :

Résultats bruts des mesures au photomètre :

Gamelle	Teneur	Mesure 5 ppm	Mesure 50 ppm	Mesure 100 ppm
PCB (3)	10 mg/kg	-0.39	0.40	0.20
PCB (2)	50 mg/kg	-0.93	-0.30	0.31
PCB (2)	50 mg/kg	-0.73	-0.03	0.38
PCB (Terrain)	?	-1.01	-0.94	0.22

**Tableau 14 : Résultats des mesures au photomètre – kits Ensys - PCB**

Interprétation des résultats ci-dessus :

PCB 52	(3)	(2)	(2)
	10 mg/kg	50 mg/kg	50 mg/kg
PCB Ensys	Entre 5 et 50 mg/kg	Entre 50 et 100 mg/kg	Entre 50 et 100 mg/kg

**Tableau 15 : Résultats des mesures au kit enzymatique - PCB**

Si les appareils de quantification de volatils ne permettent pas de donner un ordre de grandeur fiable pour les concentrations de départ, les kits immuno enzymatiques donnent des résultats cohérents avec les concentrations de départ.

**Analyses laboratoires**

Les prélèvements des deux sols pollués (l'un à 10 mg.Kg<sup>-1</sup>, l'autre à 50 mg.Kg<sup>-1</sup>) ont été conditionnés dans des flacons de 250cm<sup>3</sup> transmis par transport rapide à TREDI.

Les résultats obtenus sont les suivants :

- pollution à 10 mg.Kg<sup>-1</sup> : 9,8 mg.Kg<sup>-1</sup> de congénère 52 et 13,0 mg.Kg<sup>-1</sup> de congénère 153
- pollution à 50 mg.Kg<sup>-1</sup>: 25,0 mg.Kg<sup>-1</sup> de congénère 52 et 22,2 mg.Kg<sup>-1</sup> de congénère 153

Pour la pollution à 10 mg.Kg<sup>-1</sup>, les concentrations sont voisines pour les deux congénères, ce qui est normal puisque les deux PCB sont à la même concentration dans la même solution de pollution. Ces concentrations sont proches de la pollution appliquée que nous pouvons supposer homogène si le ruissellement des 100 cm<sup>3</sup> appliqués s'est fait de façon identique dans tout le volume de sol.

Pour la pollution à 50 mg.Kg<sup>-1</sup>, les concentrations sont voisines pour les deux congénères, mais elles sont inférieures d'un facteur 2 par rapport à la pollution appliquée. Ceci ne peut pas provenir d'une insolubilité partielle des PCBs dans l'isooctane puisque la même solution a été utilisée pour les deux niveaux de pollution.

De manière synthétique, les résultats sont donc les suivants.

	PCB 52 – 10 mg/kg	PCB 52 – 50 mg/kg	PCB 52 – 50 mg/kg
	(3)	(2)	(2)
Dräger Multi PID	1195 ppmV	1520 ppmV	1230 ppmV
MiniRAE	360 ppmV	437 ppmV	340 ppmV
PCB Ensys	Entre 5 et 50 mg/kg	Entre 50 et 100 mg/kg	Entre 50 et 100 mg/kg
LACE	/	/	/
TREDI PCB 52	9,8		25
TREDI PCB 153	13		22,2

**Tableau 16 : Résultats synthétiques sur les PCB**

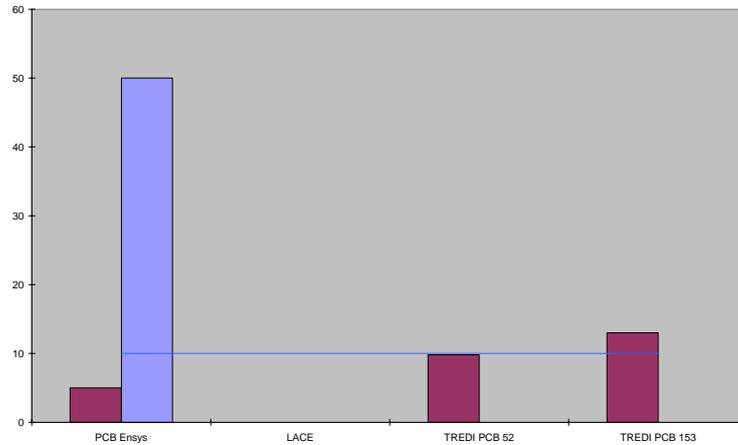


Figure 8 : Présentation des résultats en mg/kg - PCB 10 mg/kg

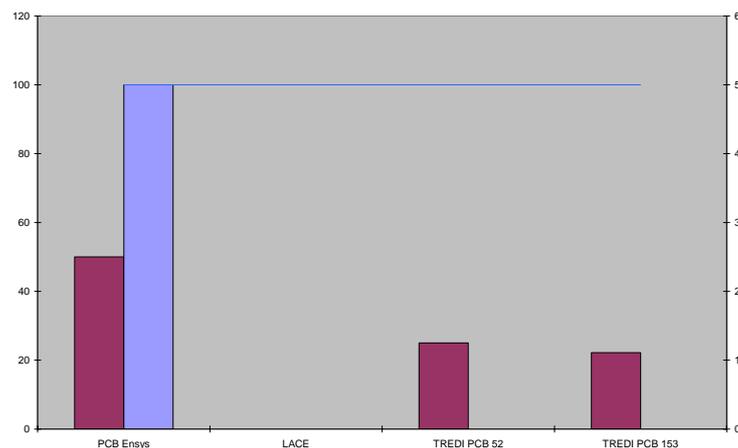


Figure 9 : Présentation des résultats en mg/kg - PCB 50 mg/kg

Pour les PCB, dans la mesure où les concentrations de référence du kit immuno-assay sont cohérentes avec les teneurs présentes, cette méthode donne des résultats satisfaisants. La détection de volatils n'est pas suffisamment discriminante pour transcrire correctement les variations de teneurs originelles.

#### 4.1.4. HAP

##### Analyses terrains

De la même manière que pour les PCB, les analyses terrains ont combinées deux techniques différentes : une analyse des fractions volatiles et une analyse par kit immuno-assay.

Les teneurs en volatils ont été mesurées avec un MiniRAE et avec un Dräger Multi PID. Ces mesures ont été réalisées dans un sac étanche dans lequel les pots contenant les échantillons des pollutions synthétiques ont été ouverts. Le PhotoVAC n'a pas été employé, cet appareil n'étant pas sensible aux HAP peu volatils (note du constructeur).

Les résultats correspondants sont les suivants :

HAP	Benzo(a)pyrène	Naphtalène
	100 mg/kg	100 mg/kg
Dräger Multi PID	1,3 ppmV	1750 ppmV
MiniRAE	9 ppmV	1600 ppmV

**Tableau 17 : Résultats des mesures terrains - HAP**

Les résultats obtenus sont cohérents avec les caractéristiques physico-chimiques du benzo(a)pyrène et du naphtalène. Très peu de volatils sont détectés pour la pollution synthétique au benzo(a)pyrène alors que ces teneurs sont significatives pour le naphtalène.

Le kit immuno-assay (HAP Ensys) a été utilisé sur des gammes de concentrations 1, 10 et 100 ppm.

Les résultats sont les suivants :

Résultats bruts des mesures au photomètre :

	Teneur	Mesure 1 ppm	Mesure 10 ppm	Mesure 100 ppm
Naphtalène (2)	100 mg/kg	-0.72	0.49	0.59
Naphtalène (3)	100 mg/kg	-0.15	0.09	-0.02
Benzo(a)pyrène	100 mg/kg	-1.25	-0.15	0.12

**Tableau 18 : Résultats des mesures au photomètre – kits Ensys - HAP**

Interprétation des résultats ci-dessus :

	Teneur	Kit immuno-assay
Naphtalène (2)	100 mg/kg	Entre 1 et 10 ppm
Naphtalène (3)	100 mg/kg	Résultat ininterprétable
Benzo(a)pyrène	100 mg/kg	Entre 10 et 100 ppm

**Tableau 19 : Résultats des mesures au kit enzymatique – HAP**

Le résultat du deuxième échantillon de naphthalène est à prime abord non interprétable car la lecture brut du photomètre serait supérieur à 1 ppm, inférieur à 10 ppm et supérieur à 100 ppm. Néanmoins, la lecture à 100 ppm est très proche de 0 ce qui signifierait qu'il n'y a pas de différence entre l'étalon et la tube de dilution et donc une concentration très proche de 100 ppm. Reste le problème de lecture à 10 ppm qui, même en prenant en compte la plage de variation de lecture ne peut expliquer cette non cohérence avec les autres mesures.

### Analyses laboratoires

Les prélèvements des deux sols pollués (l'un au naphthalène, l'autre au benzo(a)pyrène) ont été conditionnés dans des flacons de 250 cm<sup>3</sup>. L'extraction a été effectuée au LACE.

Les quantités utilisées sont les suivantes :

- Pollution au naphthalène : 3,6020 g de sol, 5,3120 g d'acétonitrile extractant soit 6,784 mL
- Pollution au benzo(a)pyrène : 1,6873g de sol, 4,8325 g d'acétonitrile extractant soit 6,172 mL.

Le dosage au LAEPSI a donné une concentration de 52,5 mg/L en naphthalène et 15,4 mg/L en benzo(a)pyrène.

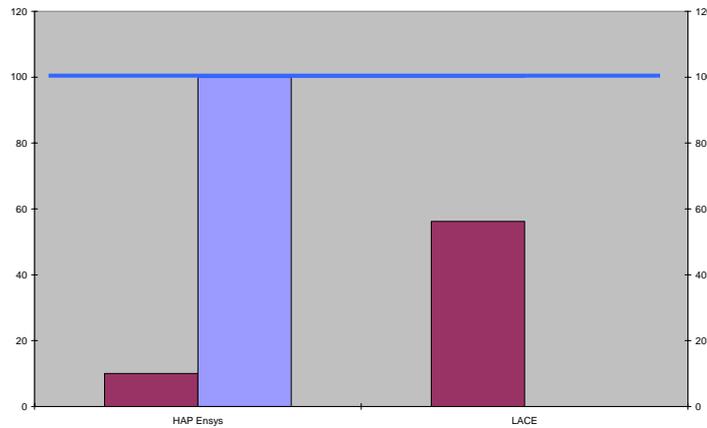
Les concentrations finales sont donc de 98,9 mg.Kg<sup>-1</sup> de sol pour le naphthalène et de 56,2 mg.Kg<sup>-1</sup> de sol pour le benzo(a)pyrène.

La concentration en naphthalène est très proche de la concentration appliquée (100 mg.Kg<sup>-1</sup>). Par contre, la concentration en benzo(a)pyrène est beaucoup plus faible : nous retombons sur les aléas de l'échantillonnage.

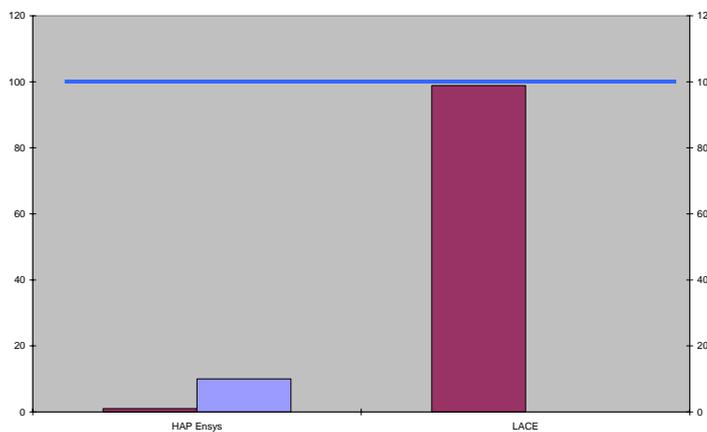
De manière synthétique, les résultats sont donc les suivants.

HAP (100 mg/kg)	Benzo(a)pyrène	Naphtalène
<b>Mesure des volatils</b>		
Dräger Multi PID	1,3 ppmV	1750 ppmV
MiniRAE	9 ppmV	1600 ppmV
<b>Mesure des concentrations</b>		
HAP Ensys	Entre 10 et 100 ppm	Entre 1 et 10
LACE	56,2 mg/kg	98,9 mg/kg

Tableau 20 : Résultats synthétiques sur les HAP



**Tableau 21 : Synthèse des résultats benzo(a)pyrène**



**Tableau 22 : Synthèse des résultats Naphtalène**

En conclusion, les résultats ne sont guère cohérents les uns par rapport aux autres ce qui soulève le problème de la représentativité de l'échantillon. Le petit nombre de mesure ne permet pas de remettre en cause les techniques.

#### 4.1.5. Synthèse et commentaires

La comparaison des résultats entre techniques dites de terrains et les analyses en laboratoire donne des résultats très contrastés.

**Mesures de volatils :**

	HAP		HCT		COHV		PCB	
	B(a)p	Naphtalène	SP95	GO	PCE	TCE	Arochlor	
Teneurs de départ en mg/kg	100	100	1000	1000	10	10	10	50
Mesures en ppmV								
Dräger Multi PID	1,3	1750	80	64	/	/	1195	1520 1230
MiniRAE	9	1600	101	92,8	48	65	360	437 340
PhotoVAC	/	/	2000	180 – 200	164	110	/	/

Tableau 23 : Tableau synthétique des résultats de mesure de volatils

**Mesures de concentrations**Kits terrains

	HAP		HCT		COHV		PCB	
	B(a)p	Naphtalène	SP95	GO	PCE	TCE	Arochlor	
Teneurs de départ en mg/kg	100	100	1000	1000	10	10	10	50
Mesures en ppm								
Petroflag	/	/	100	500 à 1000	/	/	/	/
Ensys	Entre 10 et 100	Entre 1 et 10	/	/	/	/	Entre 5 et 50	Entre 50 et 100

Tableau 24 : Résultats synthétiques des mesures terrains

Les kits colorimétriques et les kits immuno-assay donnent des résultats variables qu'il faut lire à la lumière des caractéristiques physico-chimiques des produits. Il n'est pas certain que les concentrations résiduelles lors de la mesure soient égales à la concentration de départ. Pour des produits très volatils, le simple fait d'échantillonner la gamelle peut induire une perte de produit non négligeable.

Laboratoire

	HAP		HCT		COHV		PCB	
	B(a)p	Naphtalène	SP95	GO	PCE	TCE	Arochlor	
Teneurs de départ en mg/kg	100	100	1000	1000	10	10	10	50
PCB 52 Mesures en mg/kg								
LACE	56,2	98,9	/	1310 1320	Traces de PCE + 13,7 mg/kg TCE  1,10 mg/kg PCE + 10,3 mg/kg TCE	29,5 mg/kg  11,2 mg/kg	/	/
TREDI	/	/	/	/	/	/	9,8	25

**Tableau 25 : Résultats synthétiques des mesures en laboratoire**

A la lecture de tous ces résultats, il semble que la représentativité des échantillons analysés doit être invoquée pour expliquer les écarts obtenus entre concentration de départ de résultats analytiques. Parfois les résultats convergent parfaitement avec la quantité de polluant déversée dans la gamelle mais parfois de grande variation apparaissent. Certaines s'expliquent parfaitement par la forte volatilité des produits et par leur forte dégradabilité. Pour d'autres (B(a)P et PCB), seule une hétérogénéité dans la répartition du produits semble expliquer les écarts mesurés.

**4.2. ANALYSES SUR SITE**

Les mêmes protocoles que précédemment ont été employés. Nous ne présenterons donc que les résultats.

**4.2.1. Hydrocarbures***Analyses terrains*

Les analyses ont été effectuées sur les terres ensachées.

Les résultats sont les suivants :

	Mesures brutes	Mesures sur échantillon terrain
Dräger Multi PID	/	0 ppmV
MiniRAE	/	14,8 ppmV
HCT Ensys	Mesure 100 ppm : -1.25 Mesure 500 ppm : -0,19 Mesure 1000 ppm : -0,11	> 1000 ppm

**Tableau 26 : Résultats des mesures terrains – échantillon terrain HCT**

### Analyses laboratoires

La terre polluée (environ 10 Kg) a été reçue dans un sac étanche.

Deux quartages avec une dizaine de prélèvements dans tout le volume ont été effectués (prélèvements effectués dans des points choisis différents pour les deux quartages). Les quantités utilisées pour l'extraction sont précisées dans le tableau ci-dessous.

Référence quartage	Masse de terre g	Masse de dichlorométhane g
quartage 1	1,95	5,92
quartage 2	1,28	3,85

**Tableau 27 : Conditions d'extraction – échantillon terrain HCT**

L'analyse GC/MS montre l'absence de SP95 et la présence de gazole.

Les résultats du dosage quantitatif sont reportés dans le tableau ci-dessous.

Analyse	$S_T / S_{\text{étalon interne}}$	[gazole] mg.g <sup>-1</sup>	Gazole extrait mg	Teneur dans terre mg.Kg <sup>-1</sup>
quartage 1	1,02	0,0973	0,576	295
quartage 2	1,50	0,143	0,550	430

**Tableau 28 : Résultats des dosages pour les hydrocarbures – échantillon terrain.**

La différence entre les résultats montre à nouveau le problème de l'échantillonnage : cette différence montre bien l'absence d'homogénéité de la pollution dans le sol. Le kit enzymatique a tendance à surestimer la concentration par rapport aux résultats laboratoires alors que tous les deux évaluent une teneur globale (étalonnage et mesures laboratoires faits par rapport aux fractions dominantes avec un bilan fait sur la teneur globale).

## 4.2.2. Solvants chlorés

### Analyses terrains

Echantillon	PhotoVac	MiniRAE
Carotte 1	371 ppmV	54 ppmV
Carotte 2	244 ppmV	0 ppmV
Carotte 3	1850 ppmV	71 ppmV
Carotte 4	>2000 ppmV	348 ppmV

Tableau 29 : Résultats des mesures terrains – Solvants chlorés

### Analyses laboratoires

Quatre tubes ont été prélevés sur site sans repérage du haut et du bas étant donné le facteur d'échelle très faible entre le prélèvement et la zone polluée. Toutefois nous avons repéré arbitrairement un haut et un bas correspondant au sens d'ouverture du tube au laboratoire. Les conditions opératoires de l'extraction sont rappelées dans le tableau ci-dessous.

Echantillon	Prélèvement Haut	Prélèvement Milieu	Prélèvement Bas	Total	Masse solvant
Carotte 1	0,7510 g	0,7631 g	0,8655 g	2,3796 g	6,64 g
Carotte 2	0,6974 g	0,7728 g	0,7199 g	2,1901 g	5,11 g
Carotte 3	0,5797 g	0,6426 g	0,5569 g	1,7792 g	7,03 g
Carotte 4	0,7854 g	0,7227 g	1,4121 g	2,9202 g	7,06 g

Tableau 30 : Conditions opératoires de prélèvement – échantillons terrains - Solvants chlorés

Echantillon	Strichlo/SEI	Concentration mg.g <sup>-1</sup> dans solvant	Concentration trichloréthylène mg.Kg <sup>-1</sup>
Carotte 1	0,495	0,495 x 10 <sup>-2</sup>	13,8
Carotte 2	0,445	0,445 x 10 <sup>-2</sup>	10,4
Carotte 3	0,466	0,466 x 10 <sup>-2</sup>	18,4
Carotte 4	0,490	0,490 x 10 <sup>-2</sup>	11,8

Tableau 31 : Résultats d'analyse – échantillons terrains – Solvants chlorés

Nous n'avons pas détecté de tétrachloréthylène. La pollution en trichloréthylène, présent dans tous les échantillons, varie de 10,4 à 18,4 mg.Kg<sup>-1</sup>. Il faut également noter la présence, quasi systématique, et à teneur variable de chloroforme (non dosable dans le programme analytique appliqué). D'autres produits chlorés, plus légers, s'ils sont présents, ne peuvent être mis en évidence (extinction du détecteur de masse pendant 10 minutes).

La présence de ces chlorés légers volatils est à même de fausser complètement les résultats des kits de terrain.

### 4.2.3. PCB

#### Analyses terrains

Les analyses ont été effectuées sur les terres ensachées.

Les résultats sont les suivants :

	Mesures brutes	Mesures sur échantillon terrain
Dräger Multi PID	/	0 ppmV
MiniRAE	/	300 ppmV
PCB Ensys	Mesure 5 ppm : -1.01 Mesure 50 ppm : -0,94 Mesure 100 ppm : +0,22	Entre 50 et 100 ppm

Tableau 32 : Résultats des mesures terrains - PCB

#### Analyses laboratoires

L'analyse effectuée chez TREDI a donné 22,0 mg.Kg<sup>-1</sup> de congénère 52 et 290 mg.Kg<sup>-1</sup> de congénère 153.

La différence dans les produits de référence (congénères pour les analyses laboratoires et arochlor pour les kits immuno-assay) rend délicate la comparaison des résultats, ceux-ci ne portant pas sur les mêmes substances.

### 4.2.4. HAP

#### Analyses terrains

Les analyses ont été effectuées sur les terres envoyées par TREDI.

Les résultats sont les suivants :

	Mesures brutes	Mesures sur échantillon terrain
Dräger Multi PID	/	0 ppmV
MiniRAE	/	60 ppmV
HAP Ensys	Mesure 1 ppm : -1.25 Mesure 10 ppm : -1.25 Mesure 100 ppm : -1.25	> 100 ppm

Tableau 33 : Résultats des mesures terrains - HAP

### **Analyses laboratoires**

L'extraction a été réalisée avec 9,81 g d'acétonitrile, soit 12,53 cm<sup>3</sup> sur 8,57 g d'échantillon SITA (prélèvements en une dizaine de points).

L'analyse effectuée par HPLC au LAEPSI sur la solution filtrée donne 426 mg/L de naphthalène et 3,21 mg/L de benzo(a)pyrène.

La teneur finale dans l'échantillon SITA est donc 623 mg/Kg de naphthalène et 4,69 mg/Kg de benzo(a)pyrène.

La faible part de volatil détectée provient sans doute du dégazage de l'échantillon lors du prélèvement et de son transport.

Le kit enzymatique donne une concentration supérieure à 100 ppm pour une teneur laboratoire de plus de 600 ppm.

## **5. BILAN DE L'ETUDE**

### **5.1. REMARQUES PRELABLES**

Nous avons essayé d'être le plus fiable et le plus efficace possible dans un laps de temps limité. En effet, même si le temps de déroulement du contrat a été plus long qu'initialement prévu en raison de problèmes extérieurs à l'étude, les délais impartis pour les analyses ont souvent été courts pour deux raisons :

- il fallait réaliser en même temps les analyses laboratoire et les analyses à l'aide des kits de terrain ;
- les campagnes d'analyse en particulier l'étude des pollutions sur site sont mise en place très tardivement par suite de la difficulté à trouver les sites pollués adéquats.

Ceci explique pourquoi nous avons, en ce qui concerne les analyses laboratoire, cherché le matériel adapté et les compétences optimales où nous pensions pouvoir les trouver :

- analyses HAP au LAEPSI/INSA
- analyses PCB chez TREDI

Nous tenons d'ailleurs à signaler l'efficacité et la rapidité de réponse de ces deux partenaires sur l'étude.

Par contre il est évident que les analyses des carburants et des solvants chlorés ne nous ont pas posé des problèmes à les réaliser rapidement chez nous, puisque nous travaillons depuis longtemps sur les analyses de ces polluants dans les sols et le matériel et les techniques étaient immédiatement disponibles.

Le but de l'étude était la comparaison de la réponse des résultats d'analyse à l'aide des kits de terrain et des analyses au laboratoire. Une telle comparaison doit prendre en compte les éléments extérieurs suivants qui conditionnent très fortement la validité des résultats et donc la pertinence des conclusions :

- En ce qui concerne les analyses en laboratoire ou sur le terrain, l'échantillonnage conditionne très fortement le résultat.
- Nous avons, pour les analyses faites au LACE et sur certains kits, effectué des duplicats ou triplicats des prélèvements qui d'une part fiabilisent les résultats annoncés, mais aussi montrent la dispersion des résultats obtenus.
- Il est évident que nous aurions pu multiplier ces échantillonnages, mais ce n'était pas le but de l'étude. Nous avons seulement effectué des analyses avec les précautions habituelles (2 ou 3 prélèvements avec échantillonnage à 3 niveaux dans des carottes de faible dimension et quartage sur une dizaine de points réparties pour les conditionnements en flacons ou sacs).

De ce fait la véritable comparaison entre la réponse des deux techniques analytiques, kits de terrain et analyses au laboratoire, est surtout obtenue à partir des pollutions synthétiques.

La réponse des deux techniques est bien en rapport aux polluants introduits. Les quantités introduites sont bien connues. Les différences de l'analyse laboratoire avec les quantités introduites sont soit dues aux hétérogénéités de la pollution, malgré les précautions prises et à l'échantillonnage, soit dues à une dégradation et à des volatilisations importantes. Les phénomènes de dégradation ont bien été mis en évidence avec un bilan de matière par rapport aux quantités introduites.

Par contre, la comparaison entre les deux techniques sur les pollutions réelles est beaucoup plus aléatoire : les kits de terrain donnent une pollution globale sur tous les composés de la famille, alors que l'analyse laboratoire donne, selon le cahier des charges établi par RECORD, un résultat ciblé sur 2 composés par famille : dichloroéthylène et tétrachloroéthylène dans les cas des solvants chlorés, naphthalène et benzo(a)pyrène dans le cas des HAP, congénères 52 et 153 dans le cas des PCBs.

Ceci doit donc conduire théoriquement à un résultat supérieur pour les kits de terrain. Mais il peut s'y ajouter des interférences pour les kits de terrain dues aux composés d'autres familles chimiques présentes dans le cas de pollution réelles complexes. C'est pourquoi à notre avis, la comparaison entre les résultats des deux techniques est seulement fiable sur les pollutions synthétiques.

Par contre l'étude des pollutions réelles montre bien :

- la réponse des kits du terrain aux pollutions réelles avec tous les composés de la famille chimique présents ;

- la sélectivité des résultats de l'analyse laboratoire qui ne prendra jamais en compte, sauf si l'on procède par équivalence, la totalité des composés de la famille contrairement aux kits de terrain, même dans le respect des réglementations ou normes environnementales (choix limitatif de 5 PCBs ou de 15 HAP).
- la difficulté d'un échantillonnage reproductible.

## 5.2. CONCLUSIONS

La divergence des résultats de mesure entre des techniques dites de terrain et des mesures de laboratoire montre la difficulté mais aussi le manque de convergence d'une telle comparaison :

- Les buts et qualités des deux techniques sont très différents ;
- Les domaines d'incertitude sont eux aussi très différents ;
- Les fiabilités des deux types d'analyses sont totalement disproportionnées ce qui induit des limites dans les possibilités de comparaison.

### a) – But et qualité des méthodes

Les kits de terrains et les analyses en laboratoire ne doivent pas être envisagés selon le même but :

- Les kits terrains sont destinés à fournir une vision très rapide de la présence / absence de pollution et de donner une idée de l'ampleur de la pollution. Cette vision ne peut rester que très fruste car elle ne présente pas de caractère discriminant vis-à-vis de pollution polymorphe.
- En revanche, la comparaison de proche en proche de mesures effectuées avec le même appareil ou le même kit permet une cartographie relative de bonne qualité qui peut ainsi permettre de guider l'échantillonnage ultérieur pour analyse en laboratoire et de limiter le nombre d'échantillon à analyser.
- In fine, les analyses laboratoire permettent alors une lecture fine des différents constituants réellement présents dans l'échantillon et d'interpréter ces résultats selon les méthodologies d'évaluation de risque ou de mise en œuvre de solutions de réhabilitation.

De toute manière, il faut souligner le fait qu'une mesure isolée avec un kit terrain est difficilement exploitable.

### b) – Domaines d'incertitude

Les kits terrains possèdent une forte incertitude qui n'est pas quantifiée par les fabricants et qui dépend d'un très grand nombre de facteurs tels que le spectre de la pollution (mono produit, hétéro familles, etc.), la nature des sols (sable propre ou argile par exemple), le kit ou l'appareil utilisé, l'ancienneté de l'appareil et des pièces de détection (lampe neuve ou plus ancienne par exemple).

Les analyses en laboratoire possèdent, en revanche, des incertitudes très bien maîtrisées même si elles sont rarement communiquées lors de la transmission des résultats. Ces incertitudes

dépendent de la valeur de la concentration, les incertitudes étant plus élevées pour des concentrations proches de la limite de détection que pour des concentrations plus fortes.

En ce qui concerne l'ensemble analytique au laboratoire du LACE (extraction, analyse), nous retiendrons une évaluation globale moyenne de l'incertitude comprise entre 2 et 5 %, évaluation qui tient compte des incertitudes sur les pesées pour l'extraction et de la précision de l'analyse. En ce qui concerne cette dernière, la marge d'erreur augmente quand la concentration dans la solution d'extraction diminue (influence du bruit de fond). C'est pourquoi nous avons effectué l'extraction avec la quantité minimale de solvant, nous réservant la possibilité de refaire une extraction dans le cas de solutions trop concentrées, donc avec le risque d'extractions incomplètes, ce qui ne s'est jamais produit.

Pour éviter toute interférence d'autres produits dans l'analyse, surtout possibles dans le cas du gazole, toutes nos mesures GC/MS ont été effectuées en mode SCAN (tous les ions pris en compte) avec identification systématique. L'utilisation du mode SIM aurait augmenté la sensibilité et la précision, mais aurait laissé possible un risque d'interférence.

Or, étant donnés les incertitudes liées à l'échantillonnage, la précision obtenue était tout à fait suffisante.

Donc en laboratoire l'incertitude affecte la valeur mesurée alors que pour les kits terrains l'incertitude affecte la valeur du résultat mais aussi la connaissance des composés correspondants à cette valeur.

#### c) – Limites

Nous avons essayé de respecter le mieux possible l'esprit de cette étude. Nous tenons toutefois à attirer l'attention sur les points suivants.

1°) variation de la teneur en polluant avec le temps de maturation :

les résultats d'analyse correspondent aux teneurs en polluants présents dans le sol au moment de l'extraction pour analyse au laboratoire ou au moment de l'analyse elle-même dans le cas d'un kit de terrain appliqué directement.

2°) fiabilité du prélèvement :

des critères de prélèvement ont été définis et respectés. Ceci permet une reproductibilité de méthodologie de prélèvement d'un échantillon à l'autre, mais ne garantit absolument pas que le prélèvement effectué est représentatif de l'échantillon total.

Pour pallier à cette difficulté, nous avons effectué toutes les pollutions synthétiques en phase liquide, ce qui augmente le volume appliqué dans le cas d'un solide et donc à priori permet de mieux homogénéiser l'application de la pollution.

3°) limitation du nombre de produits analysés :

la limitation du nombre de produits analysés à deux composants par famille (HAP, PCB, solvants chlorés) simplifie l'étude dans le cas des pollutions synthétiques et donc a forcément un effet bénéfique sur la fiabilité des résultats. Par contre, le dosage des pollutions réelles présente des problèmes à deux niveaux :

- les kits de terrain ont une réponse globale, par famille de polluants, ce qui fait que le résultat ne correspond pas uniquement aux deux composants retenus ;
- à l'inverse, le dosage de laboratoire identifie tous les composants apparaissant avec la méthode analytique. Le dosage porte uniquement sur les deux produits préalablement définis. Il est de toute façon illusoire de penser pouvoir doser l'ensemble des composants présents, car nous serons toujours limité dans l'obtention des étalons correspondants (exemple, solution de HAP limitée aux 15 HAP prioritaires), ce qui fait qu'il sera toujours difficile de comparer kits de terrain et analyses laboratoires sur les pollutions réelles. C'est pour cette raison que le nombre de polluants a été limité à deux par famille par RECORD, qui nous a également défini ces deux polluants.

## **6. CONCLUSIONS GENERALES - PROSPECTIVES**

En conclusion, la comparaison des kits de terrain avec des mesures en laboratoire permet de mettre en avant les différences d'approche et de validité des résultats. Les kits terrains travaillent en effet au mieux par famille (voire par type de composés – les volatils par exemple) et non par substance spécifique comme en laboratoire.

Ces méthodes soulignent de même le problème de la prise de l'échantillon et de sa représentativité par rapport à l'ensemble de la problématique d'un site. Seuls quelques grammes sont analysés (quelle que soit la méthode) au sein d'un contexte naturaliste et environnemental complexe. Les conditions de collecte et de conservation vont influencer les conditions de préservation des polluants et donc directement la qualité de la lecture finale.

Les kits terrains sont très sensibles à plusieurs paramètres :

- Conditions climatiques
- Nature des terrains
- Age de la pollution
- Age du matériel et son état
- Gammes de concentrations retenues
- Etc.

En revanche, le travail sur un site « stable » et facilement accessible est aussi un gage de qualité des résultats.

Les méthodes de terrain s'avèrent particulièrement adaptées pour réaliser des cartographies sommaires de pollutions qui permettent alors de guider l'échantillonnage et de limiter le nombre d'analyses à réaliser en laboratoire.

**Cet aspect des choses permet donc d'affirmer la complémentarité des deux approches et non leur parallélisme.**

Suite à ces premiers résultats qui permettent de mieux situer l'intérêt des deux approches et leur complémentarité, il serait intéressant de continuer ces études en se focalisant alors sur une méthode et de multiplier alors les analyses comparatives sur un même site (ou en d'autres termes sur une famille de polluants) de manière à tester l'influence des paramètres propres au site (lithologie, répartition ZS – ZNS – frange capillaire, gammes e concentrations etc.).

\* \* \*

## **ANNEXES**

ANNEXE 1 : Fiches produits

ANNEXE 2 : Fiches matériels

ANNEXE 3 : Notices techniques

# **ANNEXE 1**

## FICHES PRODUITS

## RECORD - Fiche produit

<b>Famille :</b>	<b>Polluant :</b>
<b>Hydrocarbures</b>	<b>Gazole (GO)</b>

<b>Caractéristiques d'un des composés du Gazole : Cétane (fiche INRS)</b>			
Formule	C21-H44 (Cétane)		
Numéro CAS	8006-61-9		
Masse molaire	226,45 g		
Masse volumique (15°C)	845 kg/m <sup>3</sup>		
Solubilité dans l'eau :	0.00009 mg/l à 25 deg C		
Pression de vapeur saturante à 20°C (Pa) :	1 mm Hg à 105.3 deg C		
Constante de Henry	0.228 atm-cu m/mole		
Propriété physique	Forte odeur de goudron perçue à 0,3ppm ; Emet des vapeurs dès la température ambiante.		
<b>Méthode(s) analytique(s) de terrain</b>		<b>LD</b>	<b>0/N</b>
Utilisé dans le cadre du projet	<b>PhotoVAC</b>		O
	<b>PID</b>		O
	<b>Mini RAE</b>		O
	<b>Colorimétrie HNU</b>		O
	<b>Pyrolyse – Pollut-Eval</b>		N
Norme(s) de référence	2003 – NF ISO 15009 Février 2003 – Qualité du sol – Détermination par chromatographie en phase gazeuse des teneurs en hydrocarbures aromatiques volatils, en naphthalène et en hydrocarbures halogénés volatils – Méthode par purge et piégeage avec désorption thermique – Indice de classement : X31-426 : Norme homologuée.		
Recommandations EPA	/		
Autres...	<b>Hanby test</b> fabriqué par Hanby Environmental Laboratory Procedures, Inc		N
	<b>Enviroil Quicktest<sup>TM</sup></b>		N
	<b>Immunoassay - EPA 4035</b>		N
	<b>Spectrométrie de masse portable</b>		N
<b>Méthode(s) analytique(s) de laboratoire</b>			
Utilisées dans le cadre du projet	<b>Chromatographie en phase gazeuse (couplage GC/MS)</b>		
	<b>Spectrométrie de masse (couplage GC/MS)</b>		
Autres...	<b>Spectroscopie infrarouge</b>		
	<b>Pyrolyse – Pollut-Eval</b>		
Norme(s) de référence	X31-410 (Norme AFNOR) NEN 5733 (Norme Hollandaise)		
<b>Méthode(s) de pollution volontaire</b>		<b>Infos</b>	
Méthode(s)	Utilisation d'une gamelle étanche par joint thorique en acier de 150mm de hauteur - 98,3mm de diamètre intérieur et de 13,5mm d'épaisseur.	Voir fiche spécifique	
Valeur seuil	1000 mg/kg (tel que défini par l'assemblée RECORD le 25/06/2004)		
<b>Méthode(s) de prélèvements de terrain</b>		<b>Infos</b>	
Site(s) sélectionné(s)	Marseille		
Méthode de prélèvement	Pelle hydraulique		
<b>Limite(s), incertitude(s), précaution(s)</b>			
En général	Biodégradation du produit dans le sol – moins rapide que le SP95 – incertitude moindre sur la concentration effective/réelle du composé analysé		
	Mélange complexe : nombreux hydrocarbures présents.		
Sur le terrain	Idem		
En laboratoire	Idem		

## RECORD - Fiche produit

<b>Famille :</b>	<b>Polluant :</b>
<b>Hydrocarbures</b>	<b>Essence (SP95)</b>

<b>Caractéristiques du produit d'un des composés de l'essence : Heptane (fiche INRS)</b>			
Formule	C7-H16		
Numéro CAS	142-82-5		
Masse molaire	100,20 g		
Masse volumique à 15°C	755 kg/m <sup>3</sup>		
Solubilité dans l'eau à 20°C°	3 µg/ml		
Pression de vapeur saturante à 37,8°C :	45-90 kPa		
Constante de Henry	230*10 <sup>3</sup> Pa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>		
Propriété physique	L'heptane est un liquide incolore, volatil, de faible odeur caractéristique (seuil olfactif à partir de 150 ppm). Il est pratiquement insoluble dans l'eau mais miscible à de nombreux solvants organiques.		
<b>Méthode(s) analytique(s) de terrain</b>		<b>LD</b>	<b>0/N</b>
Utilisé dans le cadre du projet	<b>PhotoVAC</b>		○
	<b>PID</b>		○
	<b>Mini RAE</b>		○
	<b>Colorimétrie HNU</b>		○
	<b>Pyrolyse – Pollut-Eval</b>		N
Norme(s) de référence	2003 – NF ISO 15009 Février 2003 – Qualité du sol – Détermination par chromatographie en phase gazeuse des teneurs en hydrocarbures aromatiques volatils, en naphthalène et en hydrocarbures halogénés volatils – Méthode par purge et piégeage avec désorption thermique – Indice de classement : X31-426 : Norme homologuée.		
Recommandations EPA	/		
Autres...	<b>Hanby test</b> fabriqué par Hanby Environmental Laboratory Procedures, Inc		
	<b>Immunoassay - EPA 4035</b>		N
	<b>Spectrométrie de masse portable</b>		N
<b>Méthode(s) analytique(s) de laboratoire</b>			
Utilisées dans le cadre du projet	<b>Chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (couplage GC/MS)</b>		
	<b>Spectroscopie infrarouge</b>		
Norme(s) de référence	X31-410 (Norme AFNOR)		
	NEN 5733 (Norme Hollandaise)		
<b>Méthode(s) de pollution volontaire</b>		<b>Infos</b>	
Méthode(s)	Utilisation d'une gamelle étanche par joint thorique en acier de 150mm de hauteur - 98,3mm de diamètre intérieur et de 13,5mm d'épaisseur.	Voir fiche spécifique	
Valeur seuil	1000 mg/kg (tel que défini par l'assemblée RECORD le 25/06/2004)		
<b>Méthode(s) de prélèvements de terrain</b>		<b>Infos</b>	
Site(s) sélectionné(s)	Marseille		
Méthode de prélèvement	Pelle hydraulique		
<b>Limite(s), incertitude(s), précaution(s)</b>			
En général	Volatilité du produit		
	Biodégradation du produit dans le sol – incertitude sur la concentration effective/réelle du composé analysé		
	Mélange complexe : nombreux hydrocarbures présents. Impact notamment sur les analyses avec kits de terrain.		
Sur le terrain	Idem		
En laboratoire	Idem		

## RECORD - Fiche produit

<b>Famille :</b>	<b>Polluant :</b>
<b>Composés organo-halogénés volatils</b>	<b>Tétrachloréthylène (ou PCE)</b>

<b>Caractéristiques du produit (fiche INRS)</b>			
Formule	C2-Cl4 ou Cl <sub>2</sub> C=CCl <sub>2</sub>		
Numéro CAS	127-18-4		
Masse molaire	165.85 g		
Masse volumique (20°C)	1630 kg/m <sup>3</sup>		
Solubilité dans l'eau (25°C)	150 mg/L (Presque insoluble dans l'eau)		
Pression de vapeur saturante à 20°C	1,9 kPa		
Constante de Henry (25°)	0.7 H		
Propriété physique	Liquide incolore, volatile, avec une odeur type éther ou chloroforme. Il est pratiquement insoluble dans l'eau.		
<b>Méthode(s) analytique(s) de terrain</b>		<b>LD</b>	<b>0/N</b>
Utilisé(es) dans le cadre du projet	<b>Photovac 2020</b>	0	O
	<b>MiniRAE</b>	0	O
Autres...	<b>Kit Draeger</b>		N
Norme(s) de référence	PR NF ISO 10381-7 Janvier 2004 - Qualité du sol - Echantillonnage - Partie 7 : lignes directrices pour l'investigation et l'échantillonnage des gaz du sol - Indice de classement : X31-008-7PR - Statut : Projet de norme à l'enquête publique		
	A.D. HEWITT, J.E. LUKASH Field Analytical and Technology (1999), 3(3), 193-200.		
	XP X31-612 Novembre 1997 - Qualité du sol - Méthodes de détection et de caractérisation des pollutions - Mesure in situ des COV dans les gaz du sol et du sous-sol d'un site. - Indice de classement : X31-612 – Statut : Norme expérimentale		
<b>Méthode(s) analytique(s) de laboratoire</b>			
Utilisées dans le cadre du projet	<b>Chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (couplage GC/MS)</b>		
Autres...	<b>Chromatographie en phase gazeuse</b>		
	<b>Spectrométrie de masse</b>		
	<b>Spectroscopie infrarouge</b>		
Norme(s) de référence	AFNOR XP X31-612, 1997		
	AFNOR NFX 43 301, 1991		
	AFNOR NFT 35-004, 1990.		
	NF EN ISO 10301		
<b>Méthode(s) de pollution volontaire</b>		<b>Infos</b>	
Méthode(s)	Utilisation d'une gamelle étanche par joint thorique en acier de 150mm de hauteur - 98,3mm de diamètre intérieur et de 13,5mm d'épaisseur.	Voir fiche spécifique	
Valeur seuil (mg/kg)	10 (telle que définie par l'assemblée RECORD le 25/06/2004)		
<b>Méthode(s) de prélèvements de terrain</b>		<b>Infos</b>	
Site(s) sélectionné(s)	Amsterdam		
Méthode de prélèvement	Carottier battu manuel		
<b>Limite(s), incertitude(s), précaution(s)</b>			
En général	Volatilité du produit		
	Biodégradation du produit dans le sol		
	– incertitude sur la biodégradation du trichloréthylène en tétrachloréthylène		
	– incertitude sur la concentration effective/réelle du composé analysé		
Sur le terrain	Idem		
En laboratoire	Idem		

## RECORD - Fiche produit

<b>Famille :</b>	<b>Polluant :</b>
<b>Composés organo-halogénés volatils</b>	<b>Trichloréthylène (TCE)</b>

<b>Caractéristiques du produit (fiche INRS)</b>			
Formule	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>		
Numéro CAS	79-01-6		
Masse molaire	131.4 g		
Masse volumique (20C°)	1460 kg/m <sup>3</sup>		
Solubilité dans l'eau (mmol*10 <sup>-1</sup> ) :	1100 mg/L (Légèrement soluble)		
Pression de vapeur saturante à 25°C :	9,08 kPa		
Constante de Henry (25°)	0.4 H		
Propriété physique	Liquide incolore (sauf si teinté) avec une odeur sucrée de type chloroforme. Produit sensible à la lumière.		
<b>Méthode(s) analytique(s) de terrain</b>		<b>LD</b>	<b>0/N</b>
Utilisé(es) dans le cadre du projet	<b>Photovac 2020</b>	0	O
	<b>MiniRAE</b>	0	O
Autres...	<b>Kit Draeger</b>		N
Norme(s) de référence	2003 – NF ISO 15009 Février 2003 – Qualité du sol – Détermination par chromatographie en phase gazeuse des teneurs en hydrocarbures aromatiques volatils, en naphthalène et en hydrocarbures halogénés volatils – Méthode par purge et piégeage avec désorption thermique – Indice de classement : X31-426 : Norme homologuée.		
<b>Méthode(s) analytique(s) de laboratoire</b>			
Utilisées dans le cadre du projet	<b>Chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (couplage GC/MS)</b>		
Autres...	<b>Chromatographie en phase gazeuse</b>		
	<b>Spectrométrie de masse</b>		
	<b>Spectroscopie infrarouge</b>		
Norme(s) de référence	AFNOR XP X31-612, 1997		
	AFNOR NFX 43 301, 1991		
	AFNOR NFT 35-004, 1990.		
	NF EN ISO 10301		
<b>Méthode(s) de pollution volontaire</b>		<b>Infos</b>	
Méthode(s)	Utilisation d'une gamelle étanche par joint thorique en acier de 150mm de hauteur - 98,3mm de diamètre intérieur et de 13,5mm d'épaisseur.		Voir fiche spécifique
Valeur seuil	10 mg/kg (telle que définie par l'assemblée RECORD le 25/06/2004)		
<b>Méthode(s) de prélèvements de terrain</b>		<b>Infos</b>	
Site(s) sélectionné(s)	Amsterdam		
Méthode de prélèvement	Carottier battu manuel		
<b>Limite(s), incertitude(s), précaution(s)</b>			
En général	Volatilité du produit		
	Biodégradation du produit dans le sol		
	– incertitude sur la biodégradation du trichloréthylène en tétrachloréthylène		
	– incertitude sur la concentration effective/réelle du composé analysé		
Sur le terrain	Idem		
En laboratoire	Idem		

## RECORD - Fiche produit

<b>Famille :</b>	<b>Polluant :</b>
<b>Hydrocarbures aromatiques polycycliques</b>	<b>Benzo(a)pyrène</b>

<b>Caractéristiques du produit (fiche INRS)</b>			
Formule	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>		
Numéro CAS	50-32-8		
Masse molaire (g/mol)	252.31 g		
Masse volumique	252.32 kg/m <sup>3</sup>		
Solubilité dans l'eau (mmol*10 <sup>-1</sup> ) :	0.00000038 g/100 mL (Insoluble)		
Pression de vapeur saturante à 25°C (Pa) :	5.49 10 <sup>-9</sup> Pa		
Constante de Henry	4.63 10 <sup>-5</sup>		
Propriété physique	Cristaux jaunes – Peu volatil		
<b>Méthode(s) analytique(s) de terrain</b>		<b>LD</b>	<b>0/N</b>
Utilisé(es) dans le cadre du projet	<b>Photovac 2020</b> distribué par Autochim		N
	<b>MiniRAE</b>		O
	<b>Dräger Multi PID</b>		O
Autres...	<b>Hanby test</b> fabriqué par Hanby Environmental Laboratory Procedures, Inc		N
	<b>Enviroil Quicktest™</b>		N
	<b>Immunoassay</b> - EPA 4035 – Screening des HAP dans le sol		O
Norme(s) de référence	/		
<b>Méthode(s) analytique(s) de laboratoire</b>			
Utilisées dans le cadre du projet	<b>Dosage HPLC - Chromatographie en phase liquide (Norme AFNOR X31-417)</b>		
Autres...	Chromatographie en phase gazeuse		
	Spectrométrie de masse		
	Spectroscopie infrarouge		
	Chromatographie en phase gazeuse – Couplage GC/MS		
	Dosage HPLC - Chromatographie en phase liquide (Norme AFNOR X31-417)		
Norme(s) de référence	<b>X31-417 (Norme AFNOR )</b>		
	XP X 33-012 par GC/MS (Norme AFNOR)		
	NF T 90-115 (Norme Hollandaise)		
<b>Méthode(s) de pollution volontaire</b>		<b>Infos</b>	
Méthode(s)	Utilisation d'une gamelle étanche par joint thorique en acier de 150mm de hauteur - 98,3mm de diamètre intérieur et de 13,5mm d'épaisseur.	Voir la fiche spécifique	
Valeur seuil	100 mg/kg (telle que définie par l'assemblée RECORD le 25/06/2004)		
<b>Méthode(s) de prélèvements de terrain</b>		<b>Infos</b>	
Site(s) sélectionné(s)	Site de stockage de déchets		
Méthode de prélèvement	Prélèvement sur tas		
<b>Limite(s), incertitude(s), précaution(s)</b>			
En général	Interférence avec les autres HAPs		
Sur le terrain	Idem		
En laboratoire	Idem		

## RECORD - Fiche produit

<b>Famille :</b>	<b>Polluant :</b>
<b>Hydrocarbures aromatiques polycycliques</b>	<b>Naphtalène</b>

<b>Caractéristiques du produit (fiche INRS)</b>			
Formule	C <sub>10</sub> -H <sub>8</sub>		
Numéro CAS	91-20-3		
Masse molaire	128 g		
Masse volumique (20C°)	1153 kg/m <sup>3</sup>		
Solubilité dans l'eau (mg/l) :	31		
Pression de vapeur saturante à 25°C :	10,9 Pa		
Constante de Henry (25°C)	4,5 * 10 <sup>-3</sup>		
Propriété physique	Poudre cristalline blanche ; Forte odeur de goudron perçue à 0,3ppm ; Emet des vapeurs dès la température ambiante.		
<b>Méthode(s) analytique(s) de terrain</b>		<b>LD</b>	<b>0/N</b>
	<b>Photovac 2020</b> distribué par Autochim		N
	<b>MiniRAE</b>		O
	<b>Dräger Multi PID</b>		O
	<b>Immunoassay</b> - EPA 4035 – Screening des HAP dans le sol		O
Norme(s) de référence	2003 – NF ISO 15009 Février 2003 – Qualité du sol – Détermination par chromatographie en phase gazeuse des teneurs en hydrocarbures aromatiques volatils, en naphtalène et en hydrocarbures halogénés volatils – Méthode par purge et piégeage avec désorption thermique – Indice de classement : X31-426 : Norme homologuée.		
<b>Méthode(s) analytique(s) de laboratoire</b>			
Utilisées dans le cadre du projet	<b>Dosage HPLC - Chromatographie en phase liquide (Norme AFNOR X31-417)</b>		
Autres...	Chromatographie en phase gazeuse		
	Spectrométrie de masse		
	Spectroscopie infrarouge		
	Chromatographie en phase gazeuse – Couplage GC/MS		
	Dosage HPLC - Chromatographie en phase liquide (Norme AFNOR X31-417)		
Norme(s) de référence	<b>X31-417 (Norme AFNOR )</b>		
	XP X 33-012 par GC/MS (Norme AFNOR)		
	NF T 90-115 (Norme Hollandaise)		
	2003 – NF ISO 15009 Février 2003 – Qualité du sol – Détermination par chromatographie en phase gazeuse des teneurs en hydrocarbures aromatiques volatils, en naphtalène et en hydrocarbures halogénés volatils – Méthode par purge et piégeage avec désorption thermique – Indice de classement : X31-426 : Norme homologuée.		
<b>Méthode(s) de pollution volontaire</b>		<b>Infos</b>	
Méthode(s)	Utilisation d'une gamelle étanche par joint thorique en acier de 150mm de hauteur - 98,3 mm de diamètre intérieur et de 13,5mm d'épaisseur.		Voir fiche spécifique
Valeur seuil	100 mg/kg (telle que définie par l'assemblée RECORD le 25/06/2004)		
<b>Méthode(s) de prélèvements de terrain</b>		<b>Infos</b>	
Site(s) sélectionné(s)	Site de stockage de déchets		
Méthode de prélèvement	Prélèvement sur tas		
<b>Limite(s), incertitude(s), précaution(s)</b>			
En général	Interférence avec les autres PCBs		
Sur le terrain	Idem		
En laboratoire	Idem		

## RECORD - Fiche produit

<b>Famille :</b>	<b>Polluant :</b>
<b>Polychlorobiphényles</b>	<b>PCB n°52</b>

<b>Caractéristiques du produit d'un des composés PCB : n°52 (fiche INRS)</b>			
Formule	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> (Tétrachlorobiphényle)		
Numéro CAS	53469-21-9		
Masse molaire	291,99 g		
Solubilité dans l'eau (mmol*10 <sup>-1</sup> ) :	0.000024 g/100 mL (légèrement soluble)		
Pression de vapeur saturante à 25°C (Pa) :	/		
Constante de Henry (25°C)	/		
Propriété physique	La solubilité des PCBs diminue avec l'augmentation de la chloration.		
<b>Méthode(s) analytique(s) de terrain</b>		<b>LD</b>	<b>0/N</b>
Utilisé dans le cadre du projet	Dräger Multi PID		O
	MiniRAE		O
Autres...	<b>Envirol Quicktest™</b>		N
	<b>Immunoassay</b> - EPA 4035 – Screening des HAP dans le sol Remarque : cette analyse ne peut pas être réalisée directement dans les sols ; les contaminants doivent d'abord être extraits en phase liquide (par du méthanol par exemple).		O
	<b>Chromatographie en phase gazeuse</b>		N
	<b>Spectrométrie de masse portable</b>		N
	<b>Pyrolyse</b>		N
Norme(s) de référence			
<b>Méthode(s) analytique(s) de laboratoire</b>			
Utilisées dans le cadre du projet	<b>Chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (couplage GC/MS)</b>		
Autres...	<b>Chromatographie en phase gazeuse</b>		
	<b>Spectrométrie de masse</b>		
	<b>Spectroscopie infrarouge</b>		
Norme(s) de référence	Norme 33-012 (Norme AFNOR)		
	NF – EN – ISO 6468 (Norme AFNOR et Hollandaise)		
<b>Méthode(s) de pollution volontaire</b>		<b>Infos</b>	
Méthode(s)	Utilisation d'une gamelle étanche par joint thorique en acier de 150mm de hauteur - 98,3 mm de diamètre intérieur et de 13,5 mm d'épaisseur.	Voir la fiche spécifique	
Valeurs seuils	10 mg/kg et 50 mg/kg (telles que définies par l'assemblée RECORD le 25/06/2004)		
<b>Méthode(s) de prélèvements de terrain</b>		<b>Infos</b>	
Site(s) sélectionné(s)	Site de stockage de déchets		
Méthode de prélèvement	Prélèvement sur tas		
<b>Limite(s), incertitude(s), précaution(s)</b>			
En général	Interférence avec les autres PCBs, Produit dangereux, etc...		
Sur le terrain	Idem		
En laboratoire	Idem		

## **ANNEXE 2**

### FICHES MATERIELS

## RECORD - Fiche matériel

<b>Méthode :</b>	<b>Matériel :</b>
Analyse terrain	Kit colorimétrique Pétroflag

Photographie du matériel	Descriptif
	<p> <b>Dimensions :</b> N/A  <b>Poids :</b> N/A  <b>Débit d'entrée :</b> N/A  <b>Limite de détection :</b> 10 ppm (vieux gasoil : 200 ppm)  <b>Lampe :</b> N/A  <b>Lampe adaptable (en option) :</b> N/A  <b>Réactif colorant :</b> N/A    <b>Affichage :</b> ppm ou mg/kg    <b>Descriptif technique :</b>            Le système Pétroflag est une méthode d'analyse de terrain pour la détermination des hydrocarbures dans les sols.            Ce kit ne distingue pas les aromatiques des aliphatiques mais quantifie les fiouls, les huiles et les graisses.            Chaque test nécessite environ 15 minutes (jusque 20 échantillons à la fois).    <b>Descriptif kit :</b>            Turbidimètre portable comprenant une sonde interne de température,            Mini-balance portable,            Chronomètre            +            Kit de dosage des Hydrocarbures Totaux (<b>sauf essence</b>),            10 tests,            1 standard de calibration.    <b>Polluants identifiés :</b>            Hydrocarbures.    <b>Limites :</b>            - 1000 ppm pour le diesel,            - 15 ppm pour la plupart des hydrocarbures.         </p>

## RECORD - Fiche matériel

<b>Méthode :</b>	<b>Matériel :</b>
Analyse terrain	Mini RAE

Photographie du matériel	Descriptif
	<p><b>Dimensions :</b> 218mm L x 76.2mm W x 50.8mm H  <b>Poids :</b> 553gm  <b>Débit d'entrée :</b> de 0,4 à 0,6 l/mn  <b>Précision de mesure :</b> ± 2%  <b>Lampe :</b> 10,6 électronvolts (eV).  <b>Lampe adaptable (en option) :</b> 9,8 et 11,7 eV.  <b>Gaz de calibrage :</b> Isobutylène à 100ppm</p> <p style="text-align: right;">-----</p> <p><b>Affichage :</b> ppmv</p> <p style="text-align: right;">-----</p> <p><b>Descriptif technique :</b>            Le Mini RAE est un détecteur à photo-ionisation utilisé pour la mesure de composés organiques volatils et autres gaz toxiques dans des concentrations allant de 0.1 à 10.000 ppm</p> <p style="text-align: right;">-----</p> <p><b>Polluants identifiés (liste non exhaustive) :</b>            Aromatiques : composés formé d'un anneau benzénique, inclus : benzène, toluène, éthylbenzène et xylène ;            Cétones et Aldéhydes : composés avec un lien C=O, inclus : acétone, méthyl-éthyl-cétone (MEK) et acétaldéhyde ;            Amines et Amides : composés carbone contenant de l'hydrogène, inclus : di-éthyl-amine ;            Hydrocarbures chlorés : Trichloréthylène (TCE), Perchloréthylène (PCE) ;            Composés sulfurés : mercaptans, sulfites.            Hydrocarbures insaturés : inclus, butadiène et isobutylène ;            Alcools : inclus, isopropanol et éthanol ;            Hydrocarbures saturés : inclus, butane et octane mais aussi des composés inorganiques sans carbone tels que l'ammoniac ;</p> <p style="text-align: right;">-----</p> <p><b>Limites :</b>            Le Mini RAE ne mesure pas la radiation, l'air (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O), le CO, le HCN, le SO<sub>2</sub>, le Méthane, l'Ethane, l'PHCl, l'PHF, le HNO<sub>3</sub>, l'Ozone, les PCBs ou les Graisses.</p>

## RECORD - Fiche matériel

<b>Méthode :</b>	<b>Matériel :</b>
Analyse terrain	Kit colorimétrique HNU Nordion – FTK

Photographie du matériel	Descriptif
<b>Kit colorimétrique HNU Nordion – FTK</b>	<p><b>Dimensions :</b> 410 L x 210 l x 160 mm H</p> <p><b>Poids :</b> 2,35 kg</p> <p><b>Débit d'entrée :</b> N/A</p> <p><b>Précision de mesure :</b> N/A</p> <p><b>Lampe :</b> N/A</p> <p><b>Lampe adaptable (en option) :</b> N/A</p> <p><b>Réactif colorant :</b> Chlorure d'Aluminium</p> <p style="text-align: right;">-----</p> <p><b>Affichage :</b> Gamme de coloration</p> <p style="text-align: right;">-----</p> <p><b>Descriptif technique :</b> Kit d'analyse colorimétrique des hydrocarbures pour la pollution des sols. Chaque test nécessite moins de 2 minutes.</p> <p style="text-align: right;">-----</p> <p><b>Polluants identifiés :</b> Hydrocarbures aromatiques (BTEX), Polychlorobiphényles (PCB) &amp; Arochlors, Essence, Kérosène, Diesel (mazout).</p> <p style="text-align: right;">-----</p> <p><b>Limites :</b> Gamme de coloration du produit d'analyse par le polluant.</p>

o o o

## RECORD - Fiche matériel

<b>Méthode :</b>	<b>Matériel :</b>
Pollution volontaire	Gamelle

Photographie du matériel	Descriptif
	<p><b>Matériau :</b> Tube en acier  <b>Format :</b> 98,3 mm de diamètre – 150 mm de hauteur – 13,5 mm d'épaisseur  <b>Étanchéité :</b> l'étanchéité est assurée par un joint torique résistant au TCE.</p> <p style="text-align: center;">-----</p> <p><b>Descriptif :</b>            Le fond du pilote est constitué d'un disque d'acier de 13,5 mm d'épaisseur soudé à la colonne. Un couvercle métallique de 13,5 mm d'épaisseur permet la fermeture de la colonne par boulonnage.            Une couche de graviers de 20 mm d'épaisseur est disposée au fond de la colonne, afin de répartir le flux de gaz de façon homogène, si une circulation de gaz doit être assurée pour prélèvement des gaz du sol. Une grille métallique (maillage 1,5 mm) sépare les graviers du sol.</p> <p style="text-align: center;">-----</p> <p><b>Homogénéité :</b>            L'homogénéité de la perméabilité étant un facteur important pour l'étude, le compactage du sol fera l'objet d'une attention particulière. Le pilote est rempli de sol en quatre fois. Un quart de la masse de sol est déposé au fond de la colonne et compacté en le pilonnant de façon régulière à l'aide d'un récipient métallique à fond plat, ceci afin d'atteindre un quart du volume occupé par le sol. Cette opération est répétée quatre fois, jusqu'à atteindre une hauteur de sol de 108 mm. La quantité totale du sol utilisée chaque fois est de 1000 g. A la fin, une grille et une couche de graviers de 20 mm d'épaisseur sont déposées au-dessus du sol. Le pilote est alors fermé de façon étanche par le joint torique et la plaque métallique boulonnée. Nous avons choisi de faire la pollution artificielle en phase liquide pour simuler les accidents de pollution les plus courants.</p> <p style="text-align: center;">-----</p> <p><b>Pollution :</b>            La pollution a été réalisée au cours du remplissage du pilote en quatre couches de terre propre de masse fixée (250 g) et uniformément tassées. Un volume de polluant correspondant au taux de pollution visé est déversé à la pipette en six points de la surface de la couche, positionnés grâce à l'utilisation d'un gabarit. La couche de terre suivante vient recouvrir la précédente, limitant l'évaporation du polluant. Le gabarit est alors positionné après rotation de 45° par rapport à la couche précédente afin d'améliorer la répartition spatiale du polluant. L'opération est répétée pour les quatre couches de terre du pilote, qui est ensuite fermé hermétiquement.            La colonne polluée par cette méthode présente un taux de pollution de 6 g/kg sol (pipette 2 mL déversement de 0,32 mL/trou).</p> <p style="text-align: center;">-----</p>

## RECORD - Fiche matériel

<b>Méthode :</b>	<b>Matériel :</b>
Analyse terrain	Kit colorimétrique Ensys

Photographie du matériel	Descriptif
<p><b>Kit colorimétrique Ensys</b></p> 	<p><b>Dimensions :</b> N/A  <b>Poids :</b> N/A  <b>Débit d'entrée :</b> N/A  <b>Limite de détection :</b> à définir par l'utilisateur  <b>Lampe :</b> N/A  <b>Lampe adaptable (en option) :</b> N/A  <b>Réactif colorant :</b> N/A</p> <p style="text-align: right;">-----</p> <p><b>Affichage :</b> ppm</p> <p style="text-align: right;">-----</p> <p><b>Descriptif technique :</b>            Le kit Ensys TPH permet d'obtenir un résultat semi-quantitatif à partir d'un échantillon de sol contaminé par des hydrocarbures pour un tri à des seuils de détection préalablement fixés par l'utilisateur.            Le test est basé sur l'utilisation d'anticorps monoclonaux immobilisés sur les parois de tubes en plastique qui fixent de manière spécifique soit les TPH dans l'échantillon, soit le conjugué enzymatique. Les molécules de TPH de l'échantillon et le conjugué enzymatique entrent en compétition pour les mêmes sites de fixation dans les tubes. Plus il y a de molécules de TPH dans l'échantillon, moins de conjugués enzymatiques se fixeront sur les anticorps immobilisés sur la paroi du tube.</p> <p>Durée du test à déterminer.</p> <p style="text-align: right;">-----</p> <p><b>Descriptif kit :</b>            Photomètre différentiel,            Mini-balance portative + Chronomètre,            Micropipette à déplacement positif M25,            Pipette à distribution multiple,            Portoir réactifs + échantillons,            Chargeur,            +            1 kit d'immuno dosage (48 tubes sensibilisés),            12 séries d'ampoules de dilution,            12 systèmes d'extraction.</p> <p style="text-align: right;">-----</p> <p><b>Polluants identifiés :</b>            Hydrocarbures totaux</p> <p style="text-align: right;">-----</p> <p><b>Limites :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Essence : 10 à 10.000 ppm,</li> <li>- Diesel : 15 à 10.000 ppm,</li> <li>- Huiles : 15 à 10.000 ppm.</li> </ul>

## RECORD - Fiche matériel

<b>Méthode :</b>	<b>Matériel :</b>
<b>Analyse terrain</b>	<b>Dräger : Tubes colorimétriques avec pompe Accuro</b>

Photographie du matériel	Descriptif
	<p><b>Dimensions :</b> 85 x 170 x 45 mm  <b>Poids :</b> 0,225 kg  <b>Débit d'entrée :</b> à partir de 300ml/mn  <b>Précision de mesure :</b> ± 10% ou ± 2ppm selon la valeur la plus élevée  <b>Lampe :</b> N/A  <b>Lampe adaptable (en option) :</b> N/A  <b>Gaz de calibrage :</b> Tube spécifique en fonction du polluant analysé</p> <p style="text-align: center;">-----</p> <p><b>Affichage :</b> ppm</p> <p style="text-align: center;">-----</p> <p><b>Descriptif technique :</b>            La pompe Accuro (avec ses tubes colorimétriques) est un appareil de mesure de produits volatils dont les mesures sont réalisées rapidement avec un petit nombre de coups de pompe.            Les tubes et systèmes échantillonneurs Dräger sont utilisés pour l'identification et la mesure de mélanges complexes de gaz, ou lorsque plusieurs substances similaires sont présentes en même temps. Les contaminants de l'air sont prélevés par adsorption ou chimisorption sur un agent adapté tel que du charbon actif ou du gel de silice. L'échantillon est ensuite analysé qualitativement sur site et quantitativement en laboratoire.            Un agent se situe dans le tube en verre. Cet agent réagit au gaz ou à la vapeur en changeant de couleur. La concentration du produit est déterminée par la longueur de la décoloration.</p> <p style="text-align: center;">-----</p> <p><b>Polluants identifiés (liste non exhaustive) :</b>            Composés organiques volatils. Plus de 500 substances.</p> <p style="text-align: center;">-----</p> <p><b>Limites :</b>            Aucune information spécifique de la part du constructeur.</p>

## RECORD - Fiche matériel

<b>Méthode :</b>	<b>Matériel :</b>
Analyse terrain	Dräger Multi PID

Photographie du matériel	Descriptif
	<p><b>Dimensions :</b> 25mm L* 80mm l* 70mm H  <b>Poids :</b> 0,79 kg  <b>Débit d'entrée :</b> à partir de 300ml/mn  <b>Précision de mesure :</b> ± 10% ou ± 2ppm selon la valeur la plus élevée  <b>Lampe :</b> à rayons ultraviolets fournissant 10,6 électronvolts (eV).  <b>Lampe adaptable</b> (en option) : à rayons ultraviolets fournissant 11,7 eV.  <b>Gaz de calibrage :</b> Isobutylène à 100ppm</p> <p style="text-align: right;">-----</p> <p><b>Affichage :</b> ppm</p> <p style="text-align: right;">-----</p> <p><b>Descriptif technique :</b>            Le Multi PID est un appareil de mesure de gaz portable pour la surveillance continue de vapeurs organiques volatiles (avec une lampe lumineuse à gaz 10,6eV) ou de composants chlorés (avec une lampe lumineuse à gaz 11,7eV) contenues dans l'air ambiant au poste de travail. La gamme de mesures allant de 0.5 à 2.000 ppm (20.000 ppm si une sonde de dilution est utilisée).-----</p> <p><b>Polluants identifiés (liste non exhaustive) :</b>            Composés organiques volatils.</p> <p style="text-align: right;">-----</p> <p><b>Limites :</b>            Aucune information spécifique de la part du constructeur.</p>

## RECORD - Fiche matériel

<b>Méthode :</b>	<b>Matériel :</b>
<b>Analyse terrain</b>	<b>Photovac 2020</b>

Photographie du matériel	Descriptif
	<p><b>Affichage :</b> ppm ou mg/m<sup>3</sup> -----</p> <p><b>Descriptif technique :</b> Le 2020 est un analyseur d'air contrôlé par un microprocesseur pour mesurer la présence d'éléments chimiques photoionisables dans l'air au niveau du ppm. Un mélange d'isobutylène à concentration connue peut être utilisée pour régler la sensibilité. Si le 2020 est étalonné avec de l'isobutylène, il affiche des concentrations en unité-équivalent ppm d'isobutylène.-----</p> <p><b>Polluants identifiés (liste non exhaustive) :</b> Naphtalène, Tetrachloréthylène, Trichloréthylène (TCE), Cis-1,2-dichloroéthylène, Trans-1,2-dichloroéthylène, Chlorure de Vinyle. -----</p> <p><b>Limites :</b> Le 2020 mesure la concentration de gaz ou de vapeurs photoionisables présents dans l'air, affiche et enregistre automatiquement des concentrations. Il ne fait pas la distinction entre les différents polluants. L'affichage représente la concentration totale en éléments photoionisables présents dans l'échantillon au facteur de réponse près de chaque gaz. Le Photovac 2020 est capable d'analyser les composés d'une pression vapeur d'au moins 1mm Hg à 25°C. A l'exception du Naphtalène, les composés semi-volatils tels que les PCBs et les Hydrocarbures Polyaromatiques ne peuvent pas être mesurés.</p>

## **ANNEXE 3**

### NOTICES TECHNIQUES



## KIT D'ANALYSE COLORIMETRIQUE HNU NORDION

E.P.A (Environnement *P*rocess & *A*nalyse) vous présente le FTK (Field Test Kit destiné à l'analyse de la pollution des sols par :

- 1) Hydrocarbures Aromatiques (BTEX)
- 2) Poly chloro Biphényles (PCB) & Arochlors
- 3) Essence, Kérosène, diesel (mazout) ,

Chaque kit, contenu dans une mallette légère et résistante contient :

- ☞ 30 ampoules de réactif extracteur ( 10 ml )
- ☞ 30 ampoules de réactifs colorant,
- ☞ 30 tubes à essai avec indice de remplissage
- ☞ 1 x burette de 10 ml graduée,
- ☞ 1 x Récipient de mélange de 50 ml
- ☞ 1 x bouteille destinée à recevoir les déchets liquides,
- ☞ 6 x paires de gants de protection,
- ☞ 1 x paire de lunette de protection,
- ☞ 1 x spatule en acier Inox
- ☞ 1 x Set d'instruction / Manuel en Français.

La méthodologie est extrêmement simple de mise en œuvre :

A / Prendre un échantillon de sol de 5 g (la pesée est conseillée pour une meilleure précision mais non obligatoire) : la spatule livrée contient, normalement remplie, environ 5g de sol.

B / Verser cet échantillon dans le bécher prévu à cet effet.

C / Verser une des trente (30) ampoules de solvants extracteur dans le bécher.

D / Mélanger le tout pendant 2 minutes.

E/ Attendre une minute que les sédiments se déposent au fond du bécher et verser une partie du liquide surnageant (solvant extracteur chargé de la "pollution") dans l'un des trente (30) tubes à essai prévus à cet effet.

F/ Verser alors le réactif colorant en prenant soin de mélanger le liquide et le réactif puis "lire" la couleur résultant du type de pollution et de sa concentration !

Le prélèvement ainsi que la procédure totale ne prend pas plus de 3-4 minutes et peut être réalisé par tout le monde.

Vos avantages :

- 1) Très simple et pratique d'utilisation et de transport : pas d'électricité, pas d'eau
- 2) Aucune connaissance nécessaire préalable en chimie ou géologie pour faire procéder à une analyse et interpréter le/les résultats.
- 3) Ces kits sont utilisés quotidiennement par de nombreuses sociétés spécialisées en audit et dépollution tant en France qu'à l'étranger (Grande Bretagne, Allemagne, Italie, etc...)
- 4) Le temps d'analyse est très faible et ne nécessite que quelques minutes.
- 5) Le coût par analyse étant très faible, cela vous permet de mieux "cerner" une pollution et ne n'envoyer au laboratoire que des échantillons "critiques"

# KIT D'ANALYSE COLORIMÉTRIQUE HC POUR POLLUTION DES SOLS

- KIT TRÈS SIMPLE D'EMPLOI.
- ANALYSE SOLS TRÈS RAPIDE  
(MOINS DE 2 MINUTES PAR TEST).
- NE NÉCESSITE AUCUNE CONNAISSANCE CHIMIE  
ET/OU GÉOLOGIE
- DÉJÀ UTILISÉ PAR DE NOMBREUX CABINETS  
AUDIT ENVIRONNEMENT.
- COÛT PAR ANALYSE TRÈS FAIBLE.



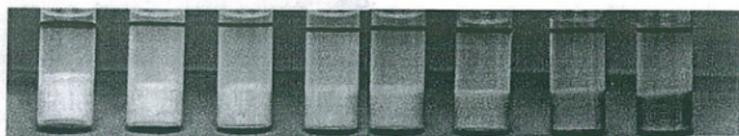
E.P.A c'est aussi : Analyseurs portable PID, chromatographe portable, chromatographe fixe COV, analyseur COV totaux (PID ou FID), analyseurs eau (NH<sub>3</sub>, fluor, chlore etc).

**Environnement Process & Analyse (E.P.A)**

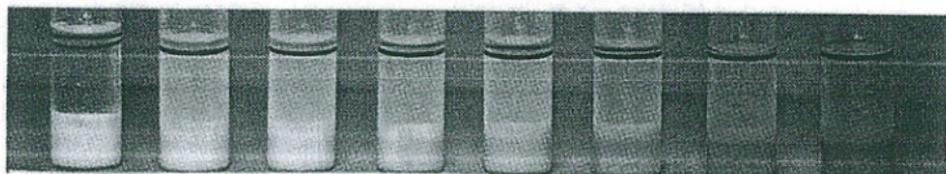
Tel : 05-57-64-57-64 - Email : [commercial@epanalyse.com](mailto:commercial@epanalyse.com)



Blank  
Fuel Oil (ppm)



Blank  
Diesel (ppm)



Blank  
Gasoline (ppm)



## TARIFS

### KIT DE TERRAIN HYDROCARBURES / CHLORES

Nos kits de terrain permettent une analyse rapide et peu coûteuse des hydrocarbures, Aromatiques ou des Hydrocarbures chlorés dans les sols.

Chaque kit, contenu dans une mallette légère et résistante contient :

- ☞ 30 ampoules de réactif extracteur ( 10 ml )
- ☞ 30 ampoules de réactifs colorant,
- ☞ 30 tubes à essai avec indice de remplissage
- ☞ 1 x burette de 10 ml graduée,
- ☞ 1 x Récipient de mélange de 50 ml
- ☞ 1 x bouteille destinée à recevoir les déchets liquides,
- ☞ 6 x paires de gants de protection,
- ☞ 1 x paire de lunette de protection,
- ☞ 1 x spatule en acier Inox
- ☞ 1 x Set d'instruction / Manuel

**ENVIRONNEMENT  
PROCESS  
ANALYSE**



Référence                      Description                      Prix EUR HT

**KIT HC DE TERRAIN**

FTK-ARS	Kit de terrain (FTK) pour Aromatiques / HC dans les sols	850
FTK-CHS	Kit de terrain (FTK) pour Solvants Chlorés dans les sols	850

**REACTIFS SUPPLEMENTAIRES**

FTK-RGTS	Réactifs pour <u>Aromatiques/HC dans les sols</u> comprenant ⌘ 30 ampoules de réactif extracteur ( 10 ml ) ⌘ 30 ampoules de réactifs colorant, ⌘ 30 tubes à essai avec indice de remplissage	550
FTK-RCHS	Réactifs pour <u>Solvants Chlorés dans les sols</u> comprenant ⌘ 30 ampoules de réactif extracteur ( 10 ml ) ⌘ 30 ampoules de réactifs colorant, ⌘ 30 tubes à essai avec indice de remplissage	550

**REMISES POUR COMMANDE EN NOMBRE**

SI COMMANDE

REMISE

⌘ 3 x Kits de recharge	Frais de port Express Offerts
⌘ 5 x Kits de recharge	5 % de remise sur la totalité de votre commande.
⌘ 10 x Kits de recharge	8 % de remise sur la totalité de votre commande

E.P.A. ZA Les Pins 33820 St Aubin de Blaye Tel : 05-57-64-57-64 Fax : 05-57-64-57-74

Email : [commercial@epanalyse.com](mailto:commercial@epanalyse.com)

S.A.R.L au capital de 15 000 € enregistrée au RCS de Blaye

N° SIRET 451 930 416 00016 Code APE/NAF : 518L



**TERMES DE PAIEMENT & CONDITIONS COMMERCIALES**

**TERMES DE PAIEMENT:** 1ère Commande : Paiement avec la commande  
Commande(s) suivante(s) : 30 Jours date de facture

**PRIX:** En Euros Hors Taxes.  
**DELAI:** Sur stock (sauf commande en nombre)  
**VALIDITE OFFRE :** 30 jours.  
**GARANTIE :** Standard 12 Mois.  
**TRANSPORT :** FORFAIT 25 EUROS (Deux jours livraison)  
**& EMBALLAGE** FORFAIT 60 EUROS LIVRAISON LENDEMAIN (commande  
passée avant 12 h)

**E.P.A.**  
**ENVIRONNEMENT  
PROCESS**

Pour le compte de Environnement Process & Analyse, (E.P.A)

**Xavier MOUCHEZ**  
Responsable Commercial

**MODE OPERATOIRE  
 PETROFLAG**  
 (référence : SDPET01)



**1 - EXTRACTION - FILTRATION - REALISATION DU TEST :**

<p>Peser 10 g <math>\pm</math> 0,1g de sol avec une spatule en fer.                      Régler le chronomètre sur 5 minutes.</p>	<p>10 g de sol</p> <p>5 minutes</p>
<p>Casser une ampoule du solvant d'extraction.                      Vider l'ampoule dans la fiole à bouchon bleu.                      Transférer ensuite l'échantillon de sol dans la fiole d'extraction.</p>	<p>solvant d'extraction</p> <p>fiole d'extraction à bouchon bleu</p> <p>10 g de sol</p>
<p>Déclencher le chronomètre.                      Agiter énergiquement pendant 15 secondes et par intermittence toutes les minutes, pendant 4 minutes.                      Au bout de 4 minutes, laisser reposer la fiole pendant 1 minute.</p>	<p>Agiter 15 sec. Toutes les min. pendant 4 min.</p> <p>Laisser reposer 1 min.</p>
<p>Transvaser doucement l'extrait de la fiole dans la partie inférieure du système de filtration.                      Emboîter la partie supérieure dans la partie inférieure et appuyer doucement pour filtrer.                      Eliminer les premières gouttes filtrées.</p>	<p>partie inférieure du système de filtration</p> <p>Eliminer les 1ères gouttes</p>
<p>Préparer un flacon de développement par échantillon (petit flacon en verre à bouchon noir contenant 6ml du liquide de développement).                      Remplir ensuite le flacon de développement avec le filtrat jusqu'au niveau indiqué par une flèche.</p>	<p>Niveau de remplissage</p> <p>Fiole de développement</p>
<p>Régler le chronomètre sur 10 minutes.                      Fermer le flacon de développement.                      Agiter pendant 10 secondes.                      Déclencher le chronomètre.                      Laisser la réaction se développer pendant 10 minutes.</p>	<p>Agiter 10 sec.</p> <p>10 minutes</p>

## 2 - LECTURE DES RESULTATS :

Placer le flacon en verre dans le compartiment du turbidimètre destiné à cet effet.

Appuyer sur la touche READ.

Lire la valeur sur l'écran qui correspond à la concentration en mg/kg (ppm).

turbidimètre portable



### A - Lecture avec calibration du turbidimètre :

Cette procédure doit être suivie une fois par jour et lors de l'utilisation d'un nouveau lot.

Préparer le blanc et le standard comme décrit dans le paragraphe ci-dessous.

Les blancs et les solutions de calibration peuvent être préparées :

- soit en utilisant un échantillon de sol propre [blanc = 10 g du sol + 1 fiole de solvant d'extraction puis filtration et développement de la réaction]  
[standard = 10 g du sol + 1 fiole de solution de calibration puis filtration et développement de la réaction] ce qui correspond à « SOIL CALIBRATION » (SC),
- soit en utilisant uniquement les réactifs fournis dans chaque kit (sans étape d'extraction) [blanc = 1 fiole de solvant d'extraction]  
[standard = 1 fiole de solution de calibration] ce qui correspond à « REAGENT CALIBRATION » (RC).

Mettre en marche le turbidimètre en appuyant sur le bouton READ/ON. Le turbidimètre affichera la dernière valeur lue pendant 2 secondes et affichera ensuite le mode de calibration et le facteur de réponse préalablement choisis. Le turbidimètre est alors prêt pour la calibration.

Retourner au menu principal en appuyant sur la touche NEXT. Le mode de calibration et le facteur de réponse s'afficheront sur l'écran. Le mode de calibration commencera à clignoter.

Appuyer sur la touche SCROLL afin de choisir le mode de calibration SC ou RC. Choisir le mode voulu et appuyer sur la touche SELECT/OFF. Le mode de calibration est ainsi sélectionné.

Le facteur de réponse commencera alors à clignoter. Appuyer sur la touche SCROLL jusqu'au facteur de réponse voulu (voir paragraphe « CHOIX DU FACTEUR DE REPONSE »). Appuyer sur la touche NEXT. Le turbidimètre est prêt pour le calcul et affichera la température ambiante.

Appuyer sur la touche NEXT afin de sortir du menu principal. Le turbidimètre est alors prêt à commencer la procédure de calibration. Il affichera en clignotant « -BL- ».

Placer le flacon de développement en verre correspondant au blanc préalablement développé dans le turbidimètre. Refermer le turbidimètre et appuyer sur la touche READ/ON. Le lecteur affichera « 0 » et ensuite « CSd » en clignotant. Il est alors prêt à lire le standard.

Enlever le flacon du blanc du turbidimètre et remplacer le avec le flacon de développement en verre correspondant au standard de calibration préalablement développé. Refermer le turbidimètre et appuyer sur la touche READ/ON. Le lecteur affichera « 1000 » et ensuite clignotera. Il est alors prêt à lire les échantillons.

Placer les flacons correspondants aux échantillons un par un et appuyer sur la touche READ/ON.

Le turbidimètre affichera en clignotant le mode de calibration et le facteur de réponse et ensuite CALC pendant 3 secondes et enfin le résultat en mg/kg apparaîtra sur l'écran.

## **B- Lecture sans calibration du turbidimètre :**

Placer le turbidimètre sur une surface plane.

Mettre en marche le turbidimètre en appuyant sur le bouton **READ/ON**. Le turbidimètre affichera la dernière valeur lue pendant 2 secondes et affichera ensuite le mode de calibration et le facteur de réponse préalablement choisis. Le turbidimètre est alors prêt pour la lecture.

Dévisser le bouchon noir du turbidimètre.

Essuyer le flacon en verre à l'aide d'un tissu propre et placer le dans le compartiment réservé à cet effet .

Visser le bouchon noir du turbidimètre.

Appuyer sur la touche **READ/ON**.

Le turbidimètre affichera en clignotant le mode de calibration et le facteur de réponse et ensuite **CALC** pendant 3 secondes et enfin le **résultat en mg/kg apparaîtra sur l'écran**.

## **3 - CHOIX DU FACTEUR DE REPONSE :**

Le microprocesseur du turbidimètre utilise les données de calibration saisies afin de convertir les densités optiques en concentration (ppm ou mg/kg).

Il utilise le facteur de réponse pour calculer la concentration correcte du contaminant présent dans l'échantillon. Il est donc important de choisir un facteur de réponse approprié pour les hydrocarbures ou la famille d'hydrocarbures présents sur site.

Le facteur de réponse peut être modifié à tout moment sans affecter la calibration de l'appareil.

Dans le cas d'un contaminant identifié ou suspecté, choisissez le facteur de réponse du tableau ci-contre.

Dans le cas d'un mélange d'hydrocarbures, choisissez le facteur de réponse le plus bas.

Dans le cas d'un contaminant inconnu, choisissez le facteur de réponse du contaminant éventuellement présent sur site. En examinant le tableau ci-contre, la majorité des facteurs de réponse sont compris entre 5 et 10.

### **FACTEURS DE REPONSE ET LIMITES DE DETECTION**

Contaminants	Facteur de réponse	Limite minimale de quantification sans dilution	Limite maximale de quantification (QL) sans dilution
Transformer Oil	10	15 ppm	Si facteur de réponse est: 15 → Max QL=730ppm 10 → Max QL=1000ppm 5 → Max QL=2000ppm 2 → Max QL=5000ppm
Grease	9	15 ppm	
Hydraulic Fluid	8	10 ppm	
Transmission Fluid	7	19 ppm	
Motor Oil	7	19 ppm	
#2 Fuel Oil	7	25 ppm	
#6 Fuel Oil	6	18 ppm	
Diesel Fuel	5	13 ppm	
Gear Oil	5	22 ppm	
Low Aromatic Diesel	4	27 ppm	
Pennsylvania Crude Oil	4	20 ppm	
Kerosene	4	28 ppm	
Jet A	4	27 ppm	
Weathered Gasoline	2	1000 ppm	

## **PROCEDURE DE PREPARATION DES ECHANTILLONS POUR ATTEINDRE DES SEUILS DE DETECTION**

### **ALLANT DE 250 ppm A 12000 ppm (référence SDPET02):**

**Matériel nécessaire** : micropipette Gilson à déplacement positif capable de distribuer 250 microlitres.

**Composition du kit de dilution** : ampoules de dilution contenant 2,75 ml du méthanol, pipettes en plastique, embouts roses à piston en plastique, casse ampoule.

#### **Procédure :**

Peser 10 g (+/- 0,1 g) du sol et placer les dans la fiole d'extraction à bouchon bleu fournie dans le kit Petroflag. Casser une ampoule de solvant d'extraction (ne pas confondre les ampoules contenant le solvant d'extraction des ampoules de solution standard ayant la même taille) et vider son contenu dans la fiole d'extraction. Ne pas jeter l'ampoule vide (A) qui servira plus tard dans la procédure.

Agiter bien la fiole d'extraction pendant 20 secondes et par intermittence chaque minute, pendant 4 minutes. Puis laisser reposer pendant 1 minute.

Prendre la partie inférieure du système de filtration et s'assurer que le disque de filtration soit bien vissé dans la seringue.

Remplir la partie inférieure contenant le filtre avec l'extrait du sol.

Emboîter la partie supérieure dans la partie inférieure.

Pousser le piston et récupérer le filtrat ( $\approx 5$  mm de hauteur) dans l'ampoule vide (A).

Casser une ampoule de dilution contenant 2,75 ml.

Attacher un embout rose à piston propre à la micropipette Gilson. Régler la pipette sur 250  $\mu$ l.

Prélever 250  $\mu$ l du filtrat dans l'ampoule (A) et distribuer les dans l'ampoule de dilution. Pour bien homogénéiser, aspirer et refouler 10 fois.

Prendre un flacon de développement en verre à bouchon noir. A l'aide d'une pipette en plastique, prélever de l'ampoule de dilution et remplir le flacon de développement jusqu'à environ 1cm du bord supérieur (limite filetage).

Reboucher le flacon de développement et agiter pendant 10 secondes.

Laisser incuber le flacon pendant 10 minutes et lire la turbidité à l'aide du turbidimètre.

#### **Lecture des résultats :**

**Pour calculer la concentration en hydrocarbures dans l'échantillon dilué, multiplier la valeur affichée sur l'écran par un facteur de 12.**

#### **Interprétation des résultats :**

Le kit Petroflag est un test semi-quantitatif (screening) et donne un résultat inférieur ou supérieur à un seuil de détection. Comme pour toutes les méthodes analytiques, cette méthode comporte une marge d'erreur égale à 10%. C'est à dire, pour donner un bon résultat, nous vous conseillons d'incorporer cette marge d'erreur lors de l'interprétation des résultats.

Par exemple : pour un seuil de détection de 5000 ppm, si le résultat est supérieur à 4500 ppm (5000 ppm - 10% = 4500 ppm), celui ci doit être interprété comme supérieur à 5000 ppm.

Pour obtenir le maximum de performance avec le kit Petroflag, il est conseillé de calibrer le kit avec une méthode de laboratoire sur un échantillon de sol représentatif.

# R-Biopharm France

## Ensys PCB Risc®- sol

Réf.: SD7020301 (12 échantillons)  
SD7020302 (18 échantillons)

### 1 Les attentes du kit

Le kit Ensys pour la détection des PCB est un test immuno-enzymatique permettant de détecter les polychlorobiphényles (PCB) à partir de 1 ppm. Ce test permet de détecter les aroclors 1016, 1242, 1248 et 1260 avec différentes affinités. Il est présenté avec des standards aroclor 1248. Le kit peut être assemblé également pour d'autres aroclors selon la demande de l'utilisateur.

### 2 Spécificité

Le kit Ensys PCB permet d'obtenir un résultat semi-quantitatif à partir d'un échantillon de sol contaminé par des PCB pour un tri à des seuils de détection préalablement fixés par l'utilisateur.

La spécificité du test est propre aux PCB. L'anticorps spécifique des PCB reconnaît les aroclors avec différentes affinités :

Aroclor	LLD (Dose Limite inférieure détectable)
1248	1.0 ppm
1254	0.5 ppm
1260	0.5 ppm
1242	2.0 ppm
1232	4.00 ppm
1016	4.00 ppm

### 3 Principe du test

Le test Ensys PCB-sol est basé sur l'utilisation d'anticorps monoclonaux immobilisés sur les parois de tubes en plastique qui fixent de manière spécifique soit les PCB dans l'échantillon, soit le conjugué enzymatique (molécules de PCB couplé à une enzyme). Les molécules de PCB de l'échantillon et le conjugué enzymatique entrent en compétition pour les mêmes sites de fixation de l'anticorps dans les tubes.

1  Un échantillon contenant des molécules de PCB est introduit dans le tube. On ajoute ensuite le conjugué enzymatique qui entre en compétition avec les PCB pour les mêmes sites de fixation de l'anticorps. Plus il y a de molécules de PCB dans l'échantillon, moins de conjugués enzymatiques se fixeront sur les anticorps immobilisés sur la paroi du tube.

2  Le mélange est incubé pendant quelques minutes. Après incubation, les molécules non liées seront éliminées par lavage avec une solution de lavage.

3  Les substrats A et B sont ensuite ajoutés dans le tube. En présence du conjugué enzymatique lié à l'anticorps. Le substrat est transformé en un composé qui fait virer le chromogène au bleu.

**Une molécule d'enzyme peut catalyser plusieurs molécules de substrat, ce qui explique la grande sensibilité des tests immuno-enzymatiques.**

Comme le nombre de sites d'anticorps disponibles est identique pour chaque tube et que chaque tube reçoit le même nombre de molécules de conjugué enzymatique, un échantillon contenant une faible quantité de PCB permettra à un nombre important de molécules du conjugué enzymatique de se lier aux anticorps. C'est pourquoi une faible concentration en PCB dans l'échantillon donnera lieu à une solution bleue intense. Au contraire, une forte concentration en PCB permettra à moins de molécules du conjugué enzymatique de se lier aux anticorps, ce qui donnera une solution bleue pâle en lecture finale.

**NOTE : La couleur est inversement proportionnelle à la concentration.**

**bleu intense = faible concentration  
bleu pâle = forte concentration**

4  Après une courte période de réaction, une solution d'arrêt (acide dilué) est ajoutée au tube à essai. Cette variation de pH détruit l'enzyme, ce qui arrête immédiatement la réaction de conversion, et fait virer la couleur du bleu au jaune. La densité optique de la solution est alors mesurée à 450 nm. Une forte concentration en PCB dans l'échantillon se traduira par une faible coloration jaune.

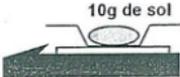
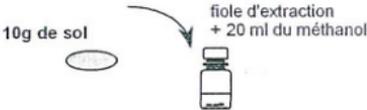
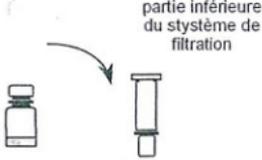
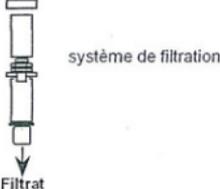
### 4 Précautions

- Conserver tous les composants du kit à température ambiante.
- En raison de la cinétique rapide du kit Ensys PCB sol, ne pas analyser plus de 12 tubes à la fois.
- Prendre toutes les précautions pendant la manipulation d'échantillons contaminés.



## 1 - EXTRACTION - FILTRATION

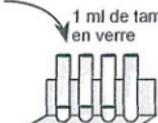
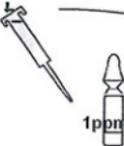
Exemple de détection à 1 et 10 ppm

<p>Peser 10 g de sol avec une spatule en bois (+/- 0,1g)</p>	 <p>10g de sol</p>
<p>Casser une ampoule de méthanol (20 ml) et transvaser la dans une fiole d'extraction</p> <p>Ajouter ensuite le sol dans la fiole d'extraction contenant le méthanol</p>	 <p>10g de sol</p> <p>fiole d'extraction + 20 ml du méthanol</p>
<p>Agiter une minute énergiquement</p> <p>Laisser décanter</p>	 <p>Agiter 1 minute</p>
<p>Avec une pipette à embout jetable, prélever en surface et remplir la moitié (minimum) de la partie inférieure du système de filtration</p>	 <p>partie inférieure du système de filtration</p>
<p>Emboîter la partie supérieure du système de filtration et appuyer doucement pour filtrer : on obtient le filtrat</p>	 <p>système de filtration</p> <p>Filtrat</p>

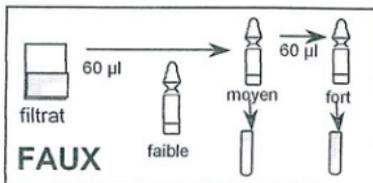
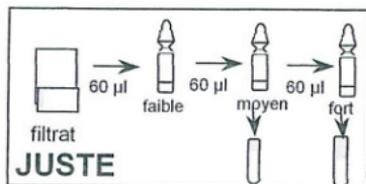
## 2 - ETIQUETAGE

- 1 ampoule 1 ppm + 1 tube en verre + 1 tube conjugué + 1 tube de réaction (coâtés) par échantillon
- 1 ampoule 10 ppm + 1 tube en verre + 1 tube conjugué + 1 tube de réaction (coâtés) par échantillon
- 1 ampoule standard + 2 tubes en verre + 2 tubes conjugués + 2 tubes de réaction par série d'analyses

### 3 - DILUTION DES ECHANTILLONS ET STANDARD

<p>Distribuer 1 ml de tampon PBS (buffer) dans chaque <b>tube en verre</b> (Eppendorf embout buffer mollette sur 4)</p>	 <p>1 ml de tampon dans chaque tube en verre</p> <p>tubes en verre</p>
<p><b>Dilution en cascade</b> Casser les ampoules de dilution. A l'aide de la micro-pipette (en changeant d'embout à chaque échantillon) :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Distribuer 60 µl de filtrat dans la première ampoule marquée 1 ppm</li> </ul>	 <p>1 ppm</p> <p>agiter 5 secondes</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Agiter 5 secondes</li> <li>- Distribuer 60 µl du mélange obtenu dans cette 1ère ampoule dans le tube en verre étiqueté 1 ppm. (Veiller à immerger l'embout de pipette de façon à limiter l'évaporation).</li> </ul>	 <p>1 ppm</p> <p>1 ppm</p> <p>tube en verre</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Prélever 60 µl du mélange obtenu dans cette 1ère ampoule marquée 1 ppm et le distribuer dans l'ampoule marquée 10 ppm (2ème ampoule).</li> </ul>	 <p>1 ppm</p> <p>10 ppm</p> <p>agiter 5 secondes</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Agiter 5 secondes</li> <li>- Distribuer 60 µl du mélange obtenu dans cette 2ème ampoule dans le tube en verre étiqueté 10 ppm.</li> </ul>	 <p>10 ppm</p> <p>10 ppm</p> <p>tube en verre</p>

**Remarque** S'il s'agit de dilution en cascades. Utiliser toujours toutes les séries d'ampoules de dilutions disponibles dans le kit. Diluer du plus faible au plus fort.

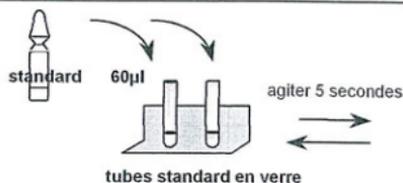


#### 4 - PREPARATION DU STANDARD

Ouvrir l'ampoule de standard (ampoule brune)

Distribuer 60µl de "standard" dans 2 tubes en verre étiquetés "standards" contenant chacun 1ml de tampon PBS

Agiter 5 secondes



#### 5 - REALISATION DU TEST

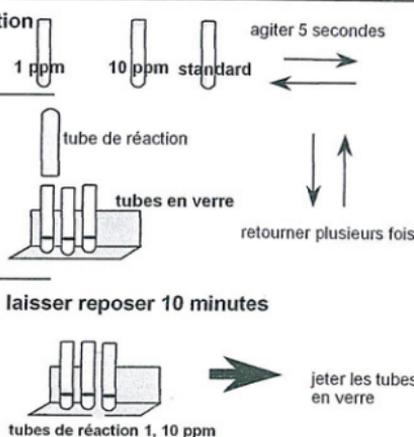
##### Transfert du tube de dilution au tube de réaction

Mélanger les tubes en verre préalablement étiquetés pendant 5 secondes

Emboîter les tubes de réaction sur les tubes en verre correspondants.

Démarrer le chronomètre sur 10 minutes et retourner la paire de tubes plusieurs fois afin d'obtenir un bon contact avec les parois du tube de réaction.

Laisser reposer jusqu'à la fin des 10 minutes avec le tube de réaction (le plus large) en bas.  
Jeter le tube en verre.



## Transfert du conjugué dans le tube de réaction

### Après la première période d'incubation :

Régler le chronomètre sur 5 minutes.

Déboucher les tubes conjugués et étiquetter-les.

Travailler dans le même ordre que précédemment.

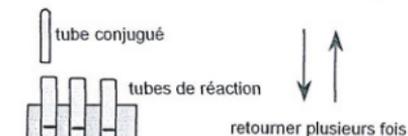
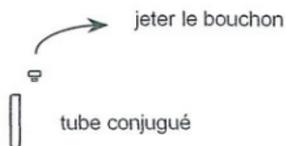
Démarrer le chronomètre et **immédiatement après :**

Emboîter les tubes conjugués sur les tubes de réaction correspondants.

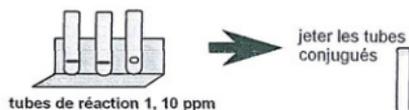
Retourner la paire de tubes plusieurs fois afin de dissoudre le conjugué (pastille blanche).

Laisser reposer **5 minutes** avec le tube de réaction (le plus large) en bas.

Jeter le tube conjugué.



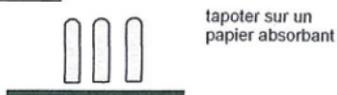
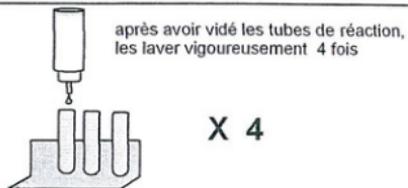
**laisser reposer 5 minutes**



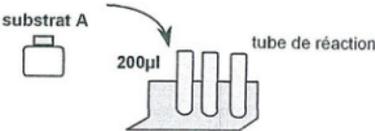
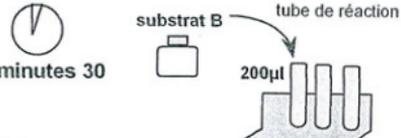
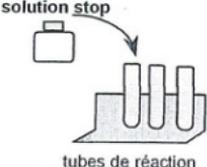
## LAVAGE

Au bout des 5 minutes, vider le tube "coaté" et le laver vigoureusement en le remplissant complètement et en les vidant successivement 4 fois avec la solution de lavage.

Éliminer l'excès de liquide en tapotant la partie supérieure du tube sur un papier absorbant

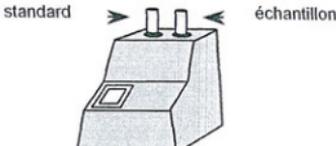


## 6 - DEVELOPPEMENT DES COULEURS

<p>Distribuer 200 µl de substrat A dans les tubes de réaction (Eppendorf, embout A molette sur 2)</p>	
<p>Régler le chronomètre sur 2 minutes 30</p> <p>Mettre le chronomètre en marche et distribuer 200µl de substrat B dans les tubes de réaction.</p>	
<p>A la fin des 2 minutes 30, stopper la réaction en distribuant 200µl de solution stop dans les tubes.</p> <p><b>Changer d'embout pour chaque produit.</b></p>	

## 7 - LECTURE ET INTERPRETATION

### SELECTION DU STANDARD

<p>Placer les deux tubes standards dans les puits de lecture du photomètre différentiel et conserver le tube qui en position de référence (position gauche) donne un résultat négatif. (Conserver le standard dont la DO est la plus élevée)</p>	
--	---

### MESURE

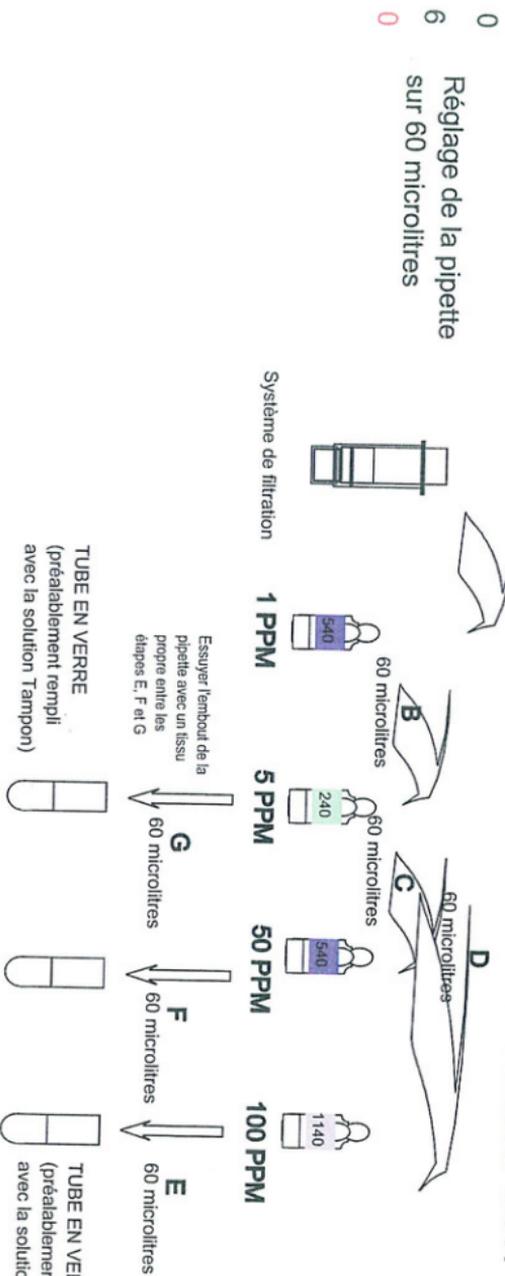
<p>Placer le standard sélectionné à gauche et mettre les tubes de réaction à droite. Pour chaque échantillon, lire les tubes à 1 et 10 ppm.</p> <p><b>Pour le tube 1 ppm</b> Si la lecture est positive (+), la concentration est inférieure à 1 ppm. Si la lecture est négative (-), la concentration est supérieure à 1ppm.</p> <p><b>Pour le tube 10 ppm</b> Si la lecture est positive (+), la concentration est inférieure à 10 ppm. Si la lecture est négative (-), la concentration est supérieure à 10 ppm.</p> <p><b>Pour une lecture sans spectrophotomètre différentiel</b> Ex : DO 1 ppm &lt; DO Std, présence de PCB à un seuil supérieur ou égal à 1 ppm Ex : DO 1 ppm &gt; DO Std, absence de PCB à un seuil de 1 ppm</p>
--

## Sché. 1 de dilution pour kit PCB E.1.sys

Placer les ampoules de dilution dans le portoir en moissant dans le même ordre que le schéma de dilution ci-dessous (en respectant l'ordre des couleurs). Régler la micropipette Gilson M25 à 60 microlitres (voir ci-dessous). Attacher un embout rose à piston à la micropipette M25. Préparer les dilutions en transférant 60 µl du filtrat du système de filtration dans la première ampoule de dilution et en suivant le schéma de dilution ci-dessous (étapes A -> D). Après chaque distribution, aspirer et rebouler 5 fois le liquide afin d'homogénéiser le liquide. Surveillez toutes les étapes de dilution, en s'assurant que chaque ampoule est bien homogénéisée.

Suivre les étapes E, F et G en transférant 60 µl de chaque ampoule de dilution dans le tube en verre correspondant. Commencer toujours par l'ampoule de dilution la plus concentrée.

### CONTAMINANT : AROCHLOR 1254 / 1260



CHAQUE AMPOULE COLOREE CORRESPOND AU SEUL DE DETECTION INDIQUE EN DESSOUS DE CELLE CI.  
ATTENTION : LORSQUE 2 AMPOULES POSSEDENT LA MEME COULEUR, CHAQUE CORRESPOND A UN SEUL DE DETECTION BIEN DEFINI.

CHAQUE AMPOULE COLOREE CORRESPOND AU SEUL DE DETECTION INDIQUE EN DESSOUS DE CELLE CI.  
ATTENTION : LORSQUE 2 AMPOULES POSSEDENT LA MEME COULEUR, CHAQUE CORRESPOND A UN SEUL DE DETECTION BIEN DEFINI.

## 1 Les attentes du kit

Le kit Ensys pour la détection des TPH est un test immuno-enzymatique permettant de détecter les hydrocarbures totaux dans le sol à partir de 10 ppm pour le pétrole et de 15 ppm pour le diesel. Ce test est reconnu par l'EPA SW-846 méthode 4030.

## 2 Spécificité

Le kit Ensys TPH permet d'obtenir un résultat semi-quantitatif à partir d'un échantillon de sol contaminé par des hydrocarbures pour un tri à des seuils de détection préalablement fixés par l'utilisateur.

Le kit offre une bonne corrélation avec la méthode analytique de référence chromatographie en phase gazeuse (EPA SW-846 méthode 8015 modifiée).

L'anticorps monoclonal utilisé dans ce kit reconnaît tous les hydrocarbures avec différentes sensibilités :

Type d'hydrocarbure	LLD (Dose Limite inférieure détectable)	MLD (Dose Limite supérieure détectable)
gazoline (essence)	10 ppm	10 000 ppm
diesel fuel	15 ppm	10 000 ppm
jet A fuel	15 ppm	10 000 ppm
jet fuel, JP-4	15 ppm	10 000 ppm
kérosène	15 ppm	10 000 ppm
fuel oil	15 ppm	10 000 ppm
Mineral Spirit	40 ppm	10 000 ppm

## 3 Principe du test

Le test Ensys TPH-sol est basé sur l'utilisation d'anticorps monoclonaux immobilisés sur les parois de tubes en plastique qui fixent de manière spécifique soit les TPH dans l'échantillon, soit le conjugué enzymatique. Les molécules de TPH de l'échantillon et le conjugué enzymatique entrent en compétition pour les mêmes sites de fixation de l'anticorps dans les tubes.

1  Un échantillon contenant des molécules de TPH est introduit dans le tube. On ajoute ensuite le conjugué enzymatique qui entre en compétition avec les TPH pour les mêmes sites de fixation de l'anticorps. Plus il y a de molécules de TPH dans l'échantillon, moins de

conjugués enzymatiques se fixeront sur les anticorps immobilisés sur la paroi du tube.

2  Le mélange est incubé pendant quelques minutes. Après incubation, les molécules non liées seront éliminées par lavage avec une solution de lavage.

3  Les substrats A et B sont ensuite ajoutés dans le tube. En présence du conjugué enzymatique lié à l'anticorps. Le substrat est transformé en un composé qui fait virer le chromogène au bleu.

**Une molécule d'enzyme peut catalyser plusieurs molécules de substrat, ce qui explique la grande sensibilité des tests immuno-enzymatiques.**

Comme le nombre de sites d'anticorps disponibles est identique pour chaque tube et que chaque tube reçoit le même nombre de molécules de conjugué enzymatique, un échantillon contenant une faible quantité de TPH permettra à un nombre important de molécules du conjugué enzymatique de se lier aux anticorps. C'est pourquoi une faible concentration en TPH dans l'échantillon donnera lieu à une solution bleue intense. Au contraire, une forte concentration en TPH permettra à moins de molécules du conjugué enzymatique de se lier aux anticorps, ce qui donnera une solution bleue pâle en lecture finale.

**NOTE : La couleur est inversement proportionnelle à la concentration.**

bleu intense = faible concentration  
bleu pâle = forte concentration

4  Après une courte période de réaction, une solution d'arrêt (acide dilué) est ajoutée au tube à essai. Cette variation de pH détruit l'enzyme, ce qui arrête immédiatement la réaction de conversion, et fait virer la couleur du bleu au jaune. La densité optique de la solution est alors mesurée à 450 nm. Une forte concentration en TPH dans l'échantillon se traduira par une faible coloration jaune.

## 4 Précautions

- Conserver tous les composants du kit à température ambiante.
- En raison de la cinétique rapide du kit Ensys Petro sol, ne pas analyser plus de 12 tubes à la fois.

- Prendre toutes les précautions pendant la manipulation d'échantillons contaminés.
- Ne pas utiliser les réactifs au delà de la date d'expiration.
- Ne pas utiliser des réactifs ou des tubes de kits portant des numéros de lots différents.
- La dilution ou l'altération des réactifs ou des échantillons faites à l'encontre de ce protocole peuvent donner des résultats inexacts.
- Les échantillons de sol prélevés proches de zones humides ou obtenus immédiatement après une pluie ou chutes de neige doivent être séchés avant de procéder au test (le taux d'humidité doit être inférieur à 30%).
- La contamination de TPH dans le sol peut être variable. Cette variabilité peut être minimisée grâce à une méthode d'échantillonnage adéquate dont le technicien est responsable.

## 5 Contenu du kit

- 48 tubes de réaction sensibilisés (sachets en aluminium)
- 48 tubes de conjugué enzymatique (sachets en plastique : tubes avec pastille blanche)
- 1 flacon de Substrat A
- 1 flacon de Substrat B
- 1 flacon de solution Stop
- 2 flacons de Solution de lavage
- 1 flacon de tampon (buffer)
- 4 embouts pour pipette Eppendorf
- nécessaire à prélever et peser la terre
- 12 ou 18 fioles d'extraction avec du méthanol
- 12 ou 18 systèmes de filtration
- 12 ou 18 embouts pour pipette Gilson à déplacement positif
- 2 ampoules en verre de Standard
- X x 12 ou X x 18 ampoules de dilution (X étant le(s) nombre(s) de seuils de détection)

## 6 Matériel nécessaire non fourni

- marqueur pour les tubes
- pipette Gilson à déplacement positif pour prélever 60µl
- chronomètre
- photomètre différentiel
- minibalance pour peser 10±0,1 g du sol
- multipipette Eppendorf

## 7 Réalisation du test

### Préparation de l'échantillon / extraction du sol

Suivre les instructions du mode opératoire avant de procéder au test.

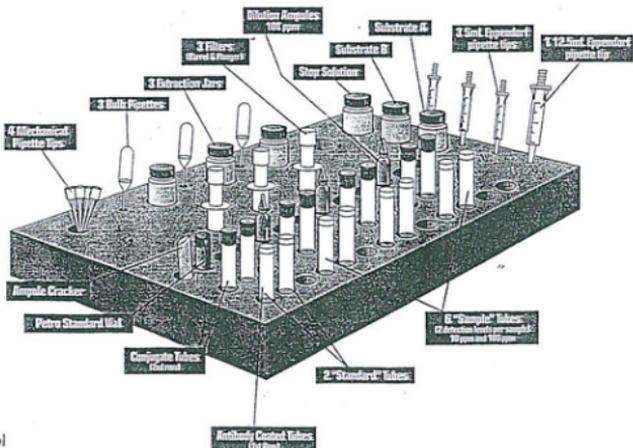
**NOTE :** transvaser le contenu des ampoules de Standard dans les petits flacons marrons à bouchon noir immédiatement après l'utilisation afin de minimiser l'évaporation. Etiqueter les flacons marrons « standards »

## 8 Assistance technique

Pour plus de renseignements, veuillez vous adresser à :

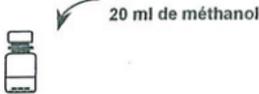
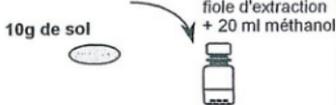
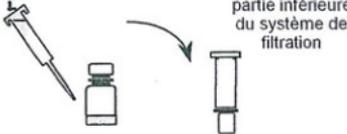
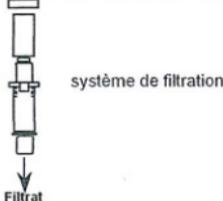
R-Biopharm France  
 Parc d'affaires de Crécy  
 17 avenue Charles de Gaulle  
 69370 SAINT-DIDIER AU MONT D'OR  
 Tél. : 04 78 64 32 00 Fax : 04 78 47 84 04

## 9 Organisation du plan de travail



## 1 - EXTRACTION - FILTRATION

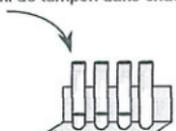
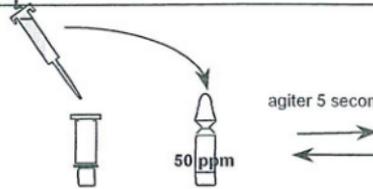
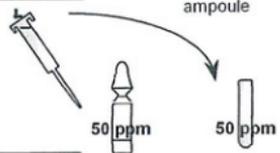
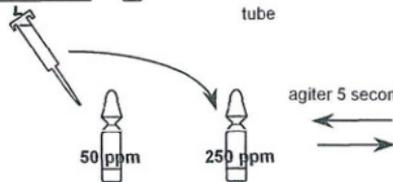
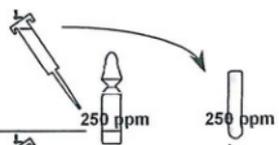
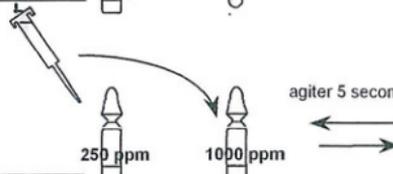
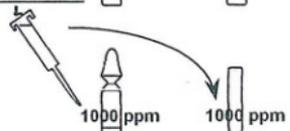
Exemple de détection à 50, 250 et 1000 ppm

<p>Peser 10g de sol avec une spatule en bois</p>	 <p>10g de sol</p>
<p>Casser une ampoule de 20 ml de méthanol dans la fiole d'extraction (bille d'acier)</p>	 <p>20 ml de méthanol</p>
<p>Ajouter ensuite l'échantillon de sol dans la fiole</p>	 <p>10g de sol</p> <p>fiole d'extraction + 20 ml méthanol</p>
<p>Agiter une minute énergiquement Laisser décanter</p>	 <p>Agiter 1 minute</p>
<p>Avec une pipette jetable, prélever en surface et remplir la moitié (minimum) de la partie inférieure du système de filtration</p>	 <p>partie inférieure du système de filtration</p>
<p>Emboîter la partie supérieure du système de filtration et appuyer doucement pour filtrer : on obtient le filtrat</p>	 <p>système de filtration</p> <p>Filtrat</p>

## 2 - ETIQUETAGE

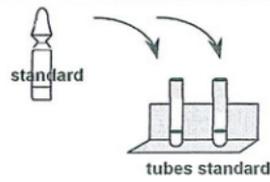
- 1 ampoule de standard + 2 tubes conjugué + 2 tubes coâtés par série d'analyses.
- 1 ampoule marquée 50 ppm + 1 tube conjugué + 1 tube coâté par échantillon
- 1 ampoule marquée 250 ppm + 1 tube conjugué + 1 tube coâté par échantillon
- 1 ampoule marquée 1000 ppm + 1 tube conjugué + 1 tube coâté par échantillon

### 3 - DILUTION DES ECHANTILLONS

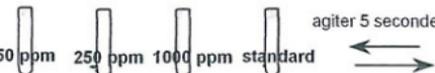
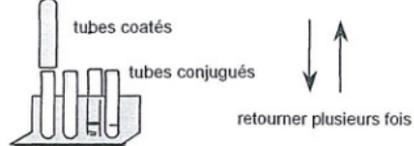
<p>Distribuer 1,25 ml de tampon (buffer) dans chaque tube de conjugué (Eppendorf embout 12,5ml mollette sur 5, 1 coup)</p>	<p>1,25 ml de tampon dans chaque tube</p> 
<p><b>Dilution en cascade</b></p>	
<p>A l'aide de la micro-pipette (en changeant d'embout à chaque échantillon) :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Distribuer 60 µl de filtrat dans l'ampoule marquée 50 ppm (1ère ampoule)</li> <li>- Agiter 5 secondes</li> </ul>	 <p>50 ppm ampoule</p> <p>agiter 5 secondes</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Distribuer 60µl du mélange obtenu dans cette 1ère ampoule dans le tube conjugué étiqueté 50 ppm.</li> </ul>	 <p>50 ppm tube</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Prélever 60µl du mélange obtenu dans cette 1ère ampoule 50ppm et le distribuer dans l'ampoule marquée 250ppm (2ème ampoule)</li> <li>- Agiter 5 secondes</li> </ul>	 <p>50 ppm 250 ppm</p> <p>agiter 5 secondes</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Distribuer 60µl du mélange obtenu dans cette 2ème ampoule dans le tube conjugué étiqueté 250 ppm.</li> </ul>	 <p>250 ppm 250 ppm</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Prélever 60µl du mélange obtenu dans cette 2ème ampoule 250ppm et le distribuer dans l'ampoule marquée 1000ppm (3ème ampoule)</li> <li>- Agiter 5 secondes</li> </ul>	 <p>250 ppm 1000 ppm</p> <p>agiter 5 secondes</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Distribuer 60µl du mélange obtenu dans cette 3ème ampoule dans le tube conjugué étiqueté 1000 ppm.</li> </ul>	 <p>1000 ppm 1000 ppm</p>

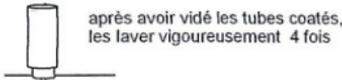
**Remarque** S'il s'agit de dilution en cascades. Utiliser toujours toutes les séries d'ampoules de dilutions disponibles dans le kit. Diluer du plus faible au plus fort.

#### 4 - PREPARATION DU STANDARD

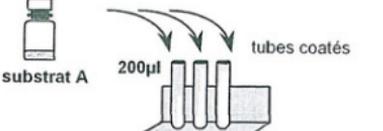
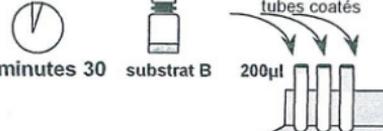
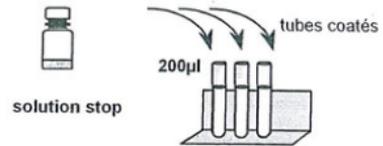
<p>Ouvrir l'ampoule de standard (ampoule brune)</p> <p>Distribuer 60µl de standard dans 2 tubes de conjugué étiquetés "standard" contenant chacun 1,25 ml de tampon (buffer).</p> <p>Distribuer en veillant à immerger l'embout de pipette de façon à limiter l'évaporation des hydrocarbures.</p>	
--	---

#### 5 - REALISATION DU TEST

<p><b>INCUBATION</b></p> <p>Mélanger chacun des tubes conjugués pendant 5 secondes</p>	
<p>Emboîter les tubes coâtés sur les tubes conjugués correspondants</p> <p>Démarrer le chronomètre sur 10 minutes et retourner les paires de tubes plusieurs fois afin d'obtenir un bon contact avec les parois du tube coâté.</p>	
<p>Laisser reposer jusqu'à la fin des 10 minutes avec le tube coâtés (le plus large) en bas.</p> <p>Jeter les tubes conjugués.</p>	<p><b>Incuber 10 minutes</b></p> 

<p><b>LAVAGE</b></p> <p>Au bout des 10 minutes, vider les tubes coâtés et les laver vigoureusement en les remplissant complètement et en les vidant successivement 4 fois avec la solution de lavage.</p>	 <p><b>X 4</b></p>
<p>Eliminer l'excès de liquide en tapotant la partie supérieure des tubes sur un papier absorbant</p>	 <p>tapoter sur un papier absorbant</p>

## 6 - DEVELOPPEMENT DES COULEURS

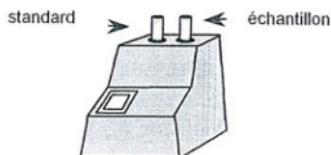
<p>Distribuer 200 <math>\mu</math>l de substrat A dans chaque tube de réaction (Eppendorf, embout 5 ml, mollette sur 2).</p>	 <p>substrat A 200<math>\mu</math>l tubes coâtés</p>
<p>Régler le chronomètre sur 2 minutes 30</p> <p>Mettre le chronomètre en marche et distribuer 200<math>\mu</math>l de substrat B dans chaque tube de réaction.</p>	 <p>2 minutes 30 substrat B 200<math>\mu</math>l tubes coâtés</p>
<p>A la fin des 2 minutes 30, stopper la réaction en distribuant 200<math>\mu</math>l de solution stop dans chaque tube de réaction (Eppendorf, embout 5 ml, mollette sur 2).</p>	 <p>solution stop 200<math>\mu</math>l tubes coâtés</p>

## 7 - LECTURE ET INTERPRETATION

### SELECTION DU STANDARD

Placer les deux tubes standards dans les puits de lecture du photomètre différentiel et conserver le tube qui en position de référence (position gauche) donne un résultat négatif.

Conserver le standard dont la DO est la plus élevée.



### MESURE

Placer le standard sélectionné à gauche et mettre le tube coâtés à droite.  
Pour chaque échantillon, lire les tubes à 50, 250 et 1000 ppm.

#### Pour le tube 50 ppm

Si la lecture est positive (+), la concentration est inférieure à 50 ppm.  
Si la lecture est négative (-), la concentration est supérieure à 50 ppm.

#### Pour le tube 250 ppm

Si la lecture est positive (+), la concentration est inférieure à 250 ppm.  
Si la lecture est négative (-), la concentration est supérieure à 250 ppm.

#### Même logique pour le tube 1000 ppm

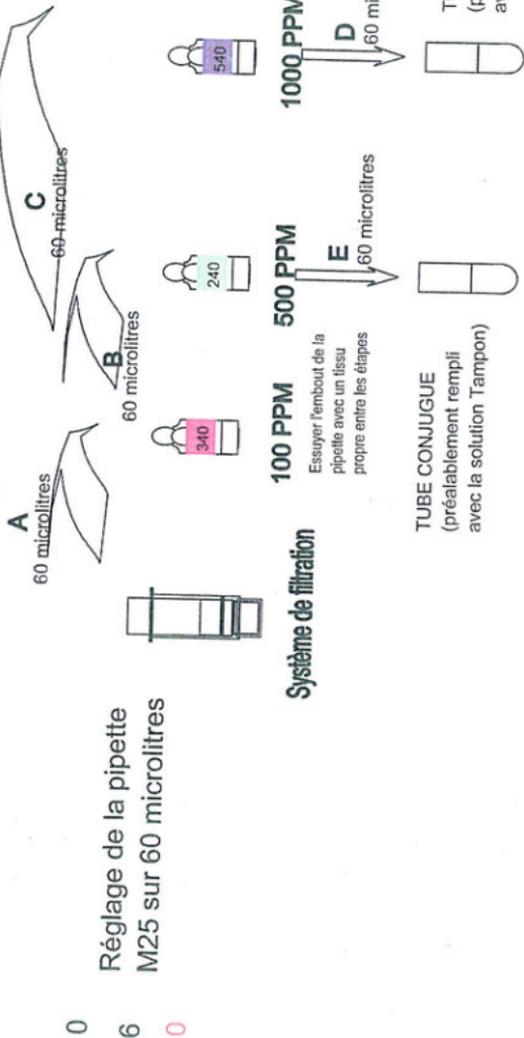
#### Pour une lecture sans spectro différentiel

Ex : Si DO 50 ppm < DO Std, présence de TPH à un seuil supérieur ou égal à 50 ppm  
Ex : Si DO 50 ppm > DO Std, absence de TPH à un seuil de 50 ppm

## Schéma de dilution pour kit TPH E.sys

Placer les ampoules de dilution dans le portoir en mousse dans le même ordre que le schéma de dilution ci-dessous (en respectant l'ordre des couleurs). Régler la micropipette Gilson M25 à 60 microlitres (voir ci-dessous). Attacher un embout rose à piston à la micropipette M25. Préparer les dilutions en transférant 60 µl du filtrat du système de filtration dans la première ampoule de dilution et en suivant le schéma de dilution ci-dessous (étapes A -> C). Après chaque distribution, aspirer et rebouler 5 fois le liquide afin d'homogénéiser le liquide. Suivre toutes les étapes de dilution, en s'assurant que chaque ampoule est bien homogénéisée.

Suivre les étapes D et E en transférant 60 µl de chaque ampoule de dilution dans le tube conjugué correspondant. Commencer toujours par l'ampoule de dilution la plus concentrée.



CHACQUE AMPOULE COLOREE CORRESPOND AU SEUIL DE DETECTION INDIQUE EN DESSOUS DE CELLE CI.  
ATTENTION : LORSQUE 2 AMPOULES POSSEDENT LA MEME COULEUR, CHACUNE CORRESPOND A UN SEUIL DE DETECTION BIEN DEFINI.

**Rhône-diagnostics technologies**  
**Ensys HAP Risc®- sol**  
**Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques**  
 Réf.: SD7061302 (12 échantillons)  
 SD7061303 (18 échantillons)

### ■ Les attentes du kit

Le kit Ensys pour la détection des HAP est un test immuno-enzymatique permettant de détecter les hydrocarbures aromatiques polynucléaires (HAP) à partir de 1 ppm. Ce test permet de détecter les 16 composés aromatiques donnés par la méthode « EPA SW-846 Method 4035 ».

### ■ Spécificité

Le kit Ensys HAP permet d'obtenir un résultat semi-quantitatif à partir d'un échantillon de sol contaminé par des HAP pour un tri à des seuils de détection préalablement fixés par l'utilisateur.

La spécificité du test est propre aux HAP. L'anticorps monoclonal utilisé dans ce kit est spécifique des HAP et reconnaît tous les HAP avec différentes sensibilités :

composés HAP	LLD (Dose Limite inférieure détectable)
naphtalène	200 ppm
acénaphène	8,1 ppm
acénaphylène	7,5 ppm
phénanthrène	1,0 ppm
anthracène	0,81 ppm
fluorène	1,5 ppm
benzo[a]anthracène	1,6 ppm
chrysène	1,2 ppm
fluoranthène	1,4 ppm
pyrène	3,5 ppm
benzo[b]fluoranthène	4,6 ppm
benzo[k]fluoranthène	9,4 ppm
benzo[a]pyrène	8,3 ppm
dibenzo[a,h]anthracène	> 200 ppm
indino[1,2,3-cd]pyrène	11 ppm
benzo[g,h,i]pérylène	> 200 ppm

### ■ Principe du test

Le test Ensys HAP-sol est basé sur l'utilisation d'anticorps monoclonaux immobilisés sur les parois de tubes en plastique qui fixent de manière spécifique soit les HAP dans l'échantillon, soit le conjugué enzymatique (HAP couplé à une enzyme). Les molécules de HAP de l'échantillon et le conjugué enzymatique entrent en compétition pour les mêmes sites de fixation de l'anticorps dans les tubes.

1 □ Un échantillon contenant des molécules de HAP est introduit dans le tube. On ajoute ensuite le conjugué enzymatique qui entre en compétition avec les HAP pour

les mêmes sites de fixation de l'anticorps. Plus il y a de molécules de HAP dans l'échantillon, moins de conjugués enzymatiques se fixeront sur les anticorps immobilisés sur la paroi du tube.

2 □ Le mélange est incubé pendant quelques minutes. Après incubation, les molécules non liées seront éliminées par lavage avec une solution de lavage.

3 □ Les substrats A et B sont ensuite ajoutés dans le tube. En présence du conjugué enzymatique lié à l'anticorps. Le substrat est transformé en un composé qui fait virer le chromogène au bleu.

**Une molécule d'enzyme peut catalyser plusieurs molécules de substrat, ce qui explique la grande sensibilité des tests immuno-enzymatiques.**

Comme le nombre de sites d'anticorps disponibles est identique pour chaque tube et que chaque tube reçoit le même nombre de molécules de conjugué enzymatique, un échantillon contenant une faible quantité de HAP permettra à un nombre important de molécules du conjugué enzymatique de se lier aux anticorps. C'est pourquoi une faible concentration en HAP dans l'échantillon donnera lieu à une solution bleue intense. Au contraire, une forte concentration en HAP permettra à moins de molécules du conjugué enzymatique de se lier aux anticorps, ce qui donnera une solution bleue pâle en lecture finale.

**NOTE : La couleur est inversement proportionnelle à la concentration.**

**bleu intense = faible concentration**  
**bleu pâle = forte concentration**

4 □ Après une courte période de réaction, une solution d'arrêt (acide dilué) est ajoutée au tube à essai. Cette variation de pH détruit l'enzyme, ce qui arrête immédiatement la réaction de conversion, et fait virer la couleur du bleu au jaune. La densité optique de la solution est alors mesurée à 450 nm. Une forte concentration en HAP dans l'échantillon se traduira par une faible coloration jaune.

### ■ Précautions

- Conserver tous les composants du kit à température ambiante.

- En raison de la cinétique rapide du kit Ensys HAP sol, ne pas analyser plus de 12 tubes à la fois.
- Prendre toutes les précautions pendant la manipulation d'échantillons contaminés.
- Ne pas utiliser les réactifs au delà de la date d'expiration.
- Ne pas utiliser des réactifs ou des tubes de kits portant des numéros de lots différents.
- La dilution ou l'altération des réactifs ou des échantillons faites à l'encontre de ce protocole peuvent donner des résultats inexacts.
- Les échantillons de sol prélevés proches de zones humides ou obtenus immédiatement après une pluie ou chutes de neige doivent être séchés avant de procéder au test (le taux d'humidité doit être inférieur à 30%).
- La contamination d'HAP dans le sol peut être variable. Cette variabilité peut être minimisée grâce à une méthode d'échantillonnage adéquate dont le technicien est responsable.

## ■ Contenu du kit

- 48 tubes de réaction sensibilisés (sachets en aluminium)
- 48 tubes de conjugué enzymatique (sachets en plastique : tubes avec pastille blanche)
- 1 flacon de Substrat A
- 1 flacon de Substrat B
- 1 flacon de solution Stop
- 2 flacons de Solution de lavage
- 1 flacon de tampon (buffer)
- 4 embouts pour pipette Eppendorf
- nécessaire à prélever et peser la terre
- 12 ou 18 feuilles d'extraction avec du méthanol
- 12 ou 18 systèmes de filtration
- 12 ou 18 embouts pour pipette Gilson à déplacement positif
- 2 ampoules en verre de Standard
- X x 12 ou X x 18 ampoules de dilution (X étant le(s) nombre(s) de seuils de détection)

## ■ Matériel nécessaire non fourni

- marqueur pour les tubes
- pipette Gilson à déplacement positif pour prélever 75µl
- chromomètre
- photomètre différentiel
- minibalance pour peser 10±0,1 g du sol
- multipipette Eppendorf

## ■ Réalisation du test

### Préparation de l'échantillon / extraction du sol

Suivre les instructions du mode opératoire avant de procéder au test.

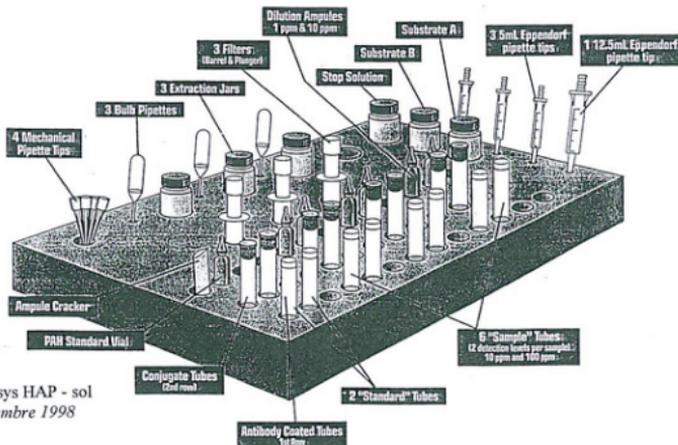
**NOTE :** transvaser le contenu des ampoules de Standard dans les petits flacons marrons à bouchon noir immédiatement après l'utilisation afin de minimiser l'évaporation. Etiqueter les flacons marrons « standards ».

## ■ Assistance technique

Pour plus de renseignements, veuillez vous adresser à :

Rhône-diagnostics technologies  
 Parc d'affaires de Crécy  
 17 avenue Charles de Gaulle  
 69370 SAINT-DIDIER AU MONT D'OR  
 Tél. : 04 78 64 32 00 Fax : 04 78 47 84 04

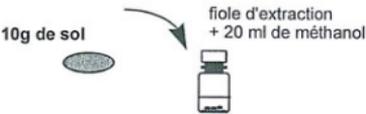
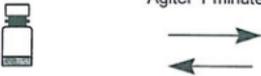
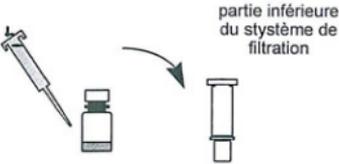
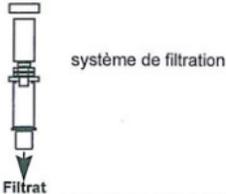
## ■ Organisation du plan de travail



**MODE OPERATOIRE**  
**Kits ENSYS - HAP sol**  
 Réf. 7061302 (12 échantillons)  
 Réf. 7061303 (18 échantillons)

**1 - EXTRACTION - FILTRATION**

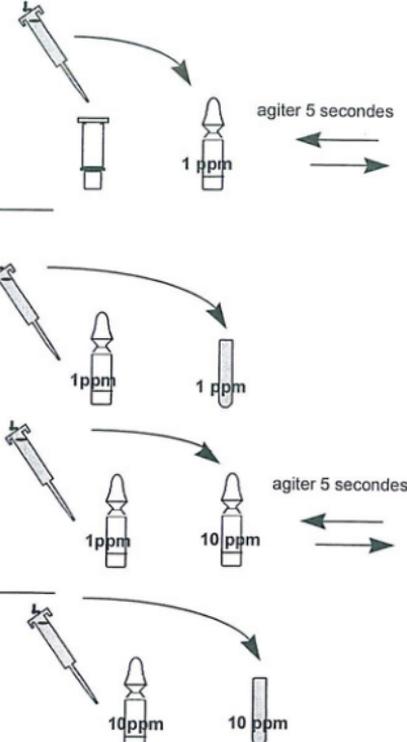
*Exemple de détection à 1 et 10 ppm*

<p>Peser 10 g de sol avec une spatule en bois (+/- 0,1g)</p>	 <p>10g de sol</p>
<p>Casser une ampoule de méthanol (20 ml) et transvaser la dans une fiole d'extraction</p> <p>Ajouter ensuite le sol dans la fiole d'extraction contenant le méthanol</p>	 <p>10g de sol</p> <p>fiole d'extraction + 20 ml de méthanol</p>
<p>Agiter une minute énergiquement</p> <p>Laisser décanter</p>	 <p>Agiter 1 minute</p>
<p>Avec une pipette à embout jetable, prélever en surface et remplir la moitié (minimum) de la partie inférieure du système de filtration</p>	 <p>partie inférieure du système de filtration</p>
<p>Emboîter la partie supérieure du système de filtration et appuyer doucement pour filtrer : on obtient le filtrat</p>	 <p>système de filtration</p> <p>Filtrat</p>

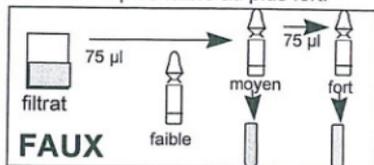
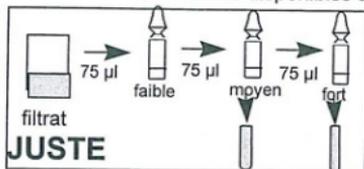
**2 - ETIQUETAGE**

- 1 ampoule marquée 1 ppm + 1 tube conjugué + 1 tube de réaction (coâtés) par échantillon
- 1 ampoule marquée 10 ppm + 1 tube conjugué + 1 tube de réaction (coâtés) par échantillon
- 1 ampoule de standard + 2 tubes conjugués standards + 2 tubes de réaction par série d'analyses

### 3 - DILUTION DES ECHANTILLONS

<p>Distribuer 1 ml de tampon PBS (buffer) dans chaque tube de conjugué (Eppendorf embout buffer mollette sur 4)</p>	
<p><b>Dilution en cascade</b></p> <p>Casser les ampoules de dilution.</p> <p>A l'aide de la micro-pipette (en changeant d'embout à chaque échantillon) :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Distribuer 75 µl de filtrat dans la première ampoule marquée 1 ppm</li> <li>- Agiter 5 secondes</li> <li>- Distribuer 75 µl du mélange obtenu dans cette 1ère ampoule dans le tube conjugué étiqueté 1 ppm.</li> <li>(Veiller à immerger l'embout de pipette de façon à limiter l'évaporation).</li> <li>- Prélever 75 µl du mélange obtenu dans cette 1ère ampoule marquée 1 ppm et le distribuer dans l'ampoule marquée 10 ppm (2ème ampoule).</li> <li>- Agiter 5 secondes</li> <li>- Distribuer 75 µl du mélange obtenu dans cette 2ème ampoule dans le tube conjugué étiqueté 10 ppm.</li> </ul>	

**Remarque** S'il s'agit de dilution en cascades. Utiliser toujours toutes les séries d'ampoules de dilutions disponibles dans le kit. Diluer du plus faible au plus fort.

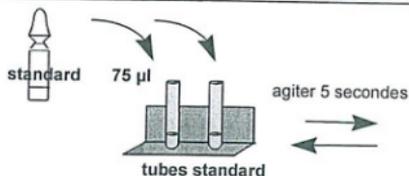


## 4 - PREPARATION DU STANDARD

Ouvrir l'ampoule de standard (ampoule brune)

Distribuer 75  $\mu$ l de "standard" dans 2 tubes de conjugué étiquetés "standards" contenant chacun 1ml de tampon PBS

Agiter 5 secondes



## 5 - REALISATION DU TEST

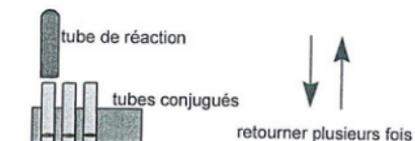
### INCUBATION

Mélanger les tubes conjugués pendant 5 secondes

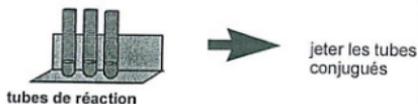
Emboîter les tubes de réaction sur les tubes conjugués correspondants.

Démarrer le chronomètre sur 10 minutes et retourner la paire de tubes plusieurs fois afin d'obtenir un bon contact avec les parois du tube de réaction.

Laisser reposer jusqu'à la fin des 10 minutes avec le tube de réaction (le plus large) en bas.  
Jeter le tube conjugué.



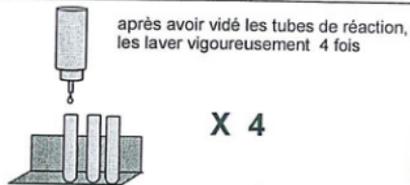
laisser reposer 10 minutes



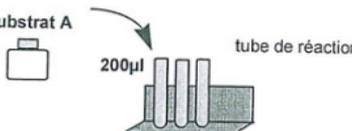
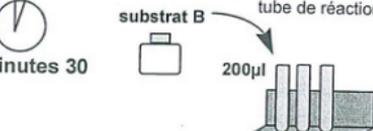
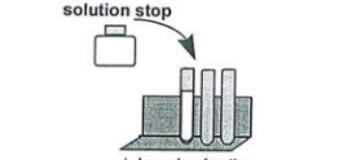
### LAVAGE

Au bout des 10 minutes, vider le tube "coaté" et le laver vigoureusement en le remplissant complètement et en les vidant successivement 4 fois avec la solution de lavage.

Éliminer l'excès de liquide en tapotant la partie supérieure du tube sur un papier absorbant

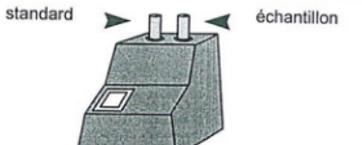


## 6 - DEVELOPPEMENT DES COULEURS

<p>Distribuer 200 <math>\mu</math>l de substrat A dans les tubes de réaction (Eppendorf, embout A molette sur 2)</p>	
<p>Régler le chronomètre sur 2 minutes 30</p> <p>Mettre le chronomètre en marche et distribuer 200 <math>\mu</math>l de substrat B dans les tubes de réaction.</p>	
<p>A la fin des 2 minutes 30, stopper la réaction en distribuant 200 <math>\mu</math>l de solution stop dans les tubes.</p> <p><b>Changer d'embout pour chaque produit.</b></p>	

## 7 - LECTURE ET INTERPRETATION

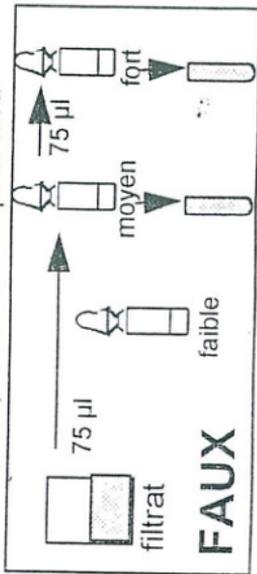
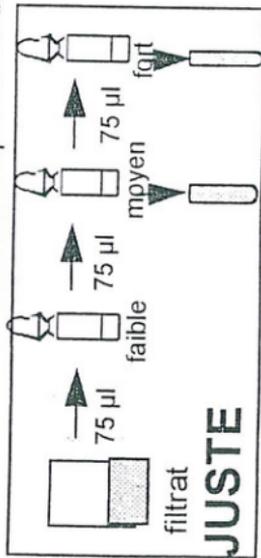
### SELECTION DU STANDARD

<p>Placer les deux tubes standards dans les puits de lecture du photomètre différentiel et conserver le tube qui en position de référence (position gauche) donne un résultat négatif. (Conserver le standard dont la DO est la plus élevée)</p>	
--	---

### MESURE

<p>Placer le standard sélectionné à gauche et mettre les tubes de réaction à droite. Pour chaque échantillon, lire les tubes à 1 et 10 ppm.</p>
<p><b>Pour le tube 1 ppm</b> Si la lecture est positive (+), la concentration est inférieure à 1 ppm. Si la lecture est négative (-), la concentration est supérieure à 1 ppm.</p>
<p><b>Pour le tube 10 ppm</b> Si la lecture est positive (+), la concentration est inférieure à 10 ppm. Si la lecture est négative (-), la concentration est supérieure à 10 ppm.</p>
<p><b>Pour une lecture sans spectrophotomètre différentiel</b> Ex : DO 1 ppm &lt; DO Std, présence de PCB à un seuil supérieur ou égal à 1 ppm Ex : DO 1 ppm &gt; DO Std, absence de PCB à un seuil de 1 ppm</p>

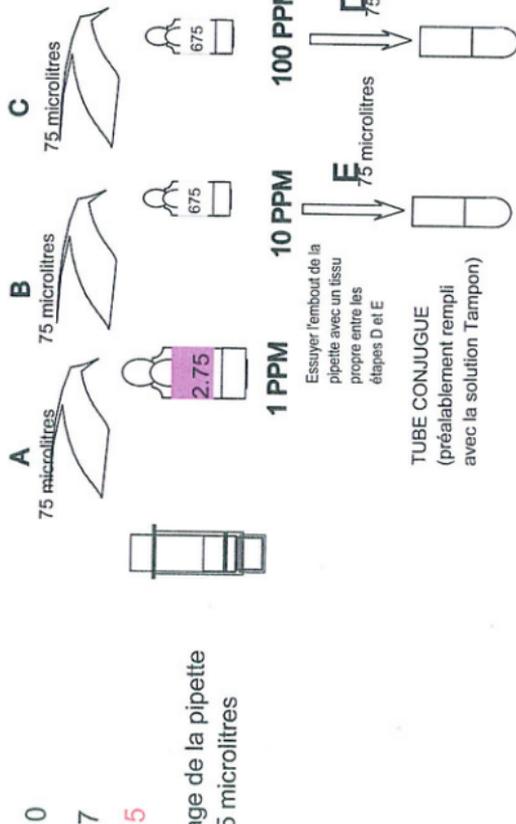
**Remarque** S'il s'agit de dilution en cascades. Utiliser toujours toutes les séries d'ampoules de dilutions disponibles dans le kit. Diluer du plus faible au plus fort.



## Schéma de dilution pour kit HAP E1.sys

Placer les ampoules de dilution dans le portoir en mousse dans le même ordre que le schéma de dilution ci-dessous (en respectant l'ordre des couleurs). Régler la micropipette Gilson M25 à 75 microlitres (voir ci-dessous). Attacher un embout rose à piston à la micropipette M25. Préparer les dilutions en transférant 75 µl du filtrat du système de filtration dans la première ampoule de dilution et en suivant le schéma de dilution ci-dessous (étapes A → C). Après chaque distribution, aspirer et retouler 5 fois le liquide afin d'homogénéiser le liquide. Suivre toutes les étapes de dilution, en s'assurant que chaque ampoule est bien homogénéiser.

Suivre les étapes D et E en transférant 75 µl de chaque ampoule de dilution dans le tube conjugué correspondant. Commencer toujours par l'ampoule de dilution la plus concentrée.



Réglage de la pipette sur 75 microlitres

Contaminant : HAP

CHAQUE AMPOULE COLOREE CORRESPOND AU SEUIL DE DETECTION INDIQUE EN DESSOUS DE CELLE CI.  
ATTENTION : LORSQUE 2 AMPOULES POSSEDENT LA MEME COULEUR, CHACUNE CORRESPOND A UN SEUIL DE DETECTION BIEN DEFINI.