

Analyse rapide des métaux et autres minéraux dans des milieux solides pollués (déchets, sols) à l'aide de méthodes non destructives de terrain par fluorescence X



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

**ANALYSE RAPIDE DES METAUX ET AUTRES MINERAUX
DANS DES MILIEUX SOLIDES POLLUES (DECHETS, SOLS)
A L'AIDE DE METHODES NON DESTRUCTIVES DE TERRAIN
PAR FLUORESCENCE X**

RAPPORT FINAL

mai 2008

**A. BOUZONVILLE, A. COLIN, L. DURIN, V. GRUFFAT - CSD AZUR
T. CHASSAGNAC - 3C**

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

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

Avertissement :

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

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

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :
RECORD, Analyse rapide des métaux et autres minéraux dans des milieux solides pollués (déchets, sols) à l'aide de méthodes non destructives de terrain par fluorescence X, 2008, 150 p, n°06-0135/1A.
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

© RECORD, 2008

RESUME

L'analyse rapide des métaux et autres minéraux dans des milieux solides pollués, est un enjeu important pour les différents industriels travaillant dans le domaine des déchets. Suite à une étude bibliographique des techniques d'analyses actuelles, les appareils à fluorescence X de terrain semblent mettre en œuvre une méthode innovante et adaptée pour effectuer une analyse rapide des éléments dans différentes matrices (sols, déchets, ...).

Bien que ces appareils deviennent de plus en plus performants et fiables, les valeurs mesurées ne sont souvent pas représentatives et directement comparables à des analyses effectuées en laboratoires. Cette étude s'est attachée à évaluer la performance de deux types d'appareils de terrain : un appareil portable de type pistolet et un appareil mobile. Ces appareils ont été testés sur plusieurs matrices :

- sol contaminé par des retombées atmosphériques,
- refus de tri des Objets Encombrants,
- sédiments de dragage (portuaire et fluviale),
- boues et poussières d'aciéries.

L'influence de plusieurs paramètres a été testée sur ces matrices afin de mettre en évidence les limites de ces appareils. Des expérimentations et des mesures, portant sur la granulométrie, la teneur en eau, le nombre de mesures, la préparation de la surface, la préparation des pastilles, ont été réalisées sur ces différentes matrices. Il apparaît, à l'issue de cette étude, que la précision des appareils ne couvre généralement pas les seuils réglementaires ou techniques demandés par les utilisateurs. Il est donc nécessaire pour chaque matrice de mettre en place un protocole de calibration de l'appareil, de préparation et de mesure adapté afin d'obtenir des résultats représentatifs et interprétables.

MOTS CLES

Fluorescence x, analyse de terrain, mesure in situ, limites, protocoles, sol, sédiments portuaires et fluviales, boues et poussières d'aciéries, refus de tri des Objets Encombrants, paramètres influant, préparation, échantillons, métaux, Chlore.

SUMMARY

Rapid tracking of metals and other minerals in solid contaminated environments matters greatly to the various firms working in waste disposal. In order to facilitate decision-making that rely on non-destructive and rapid on-site methods of analysis, a review of such methods has been carried out through Scientific publications and Technical reports. Only X-fluorescence is presented as suitable, albeit with some limitations.

In order to check the collected bibliographical data and to test both the limits and the limitations imposed by the use of portable XRF instruments, several series of experiments were conducted using two types of portable instruments: a gun-like instrument and a portable-class instrument.

With the help of such instruments, the experiments were mainly oriented towards applications that are neglected in field research with regards to waste materials such as:

- bulky curbside refuse,
- contaminated land,
- sludge from the dredging of ports and rivers,
- steelwork slurries and dust particles.

As these instruments make it possible to obtain samples before analysis, more in-depth evaluation of this aspect is relevant. Thus the number of samples to be analyzed, the kind of conditioning (grinding, sifting), the moisture, are parameters that require evaluation for each individual case and each different type of waste matter. Such aspect can be especially iffy when heterogeneous waste matter like recycling refuse is handled.

In fact, the precision of the instruments usually do not cover the regulation thresholds or the techniques that are require by users. It is therefore necessary for the users of these instruments to be aware of the utilization limits and to develop protocols that are suitable for each situation, in order to get readings that are representative and can be interpreted.

KEY WORDS

X-fluorescence analysis, on-site methods of analysis, limits, protocols, soil, curbside refuse, sludge from the dredging of ports and rivers, steelwork slurries and dust particles, influent parameters, conditioning, sample, metals, Chlorine.

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION	10
1.1. CONTEXTE DE LA DEMANDE.....	10
1.2. CADRE ET OBJECTIF.....	10
2. RESULTATS DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	12
2.1. METHODE D'ANALYSES HABITUELLEMENT UTILISEES EN LABORATOIRE.....	12
2.1.1. <i>Sujet et domaine d'application</i>	12
2.1.2. <i>Références normatives</i>	12
2.1.3. <i>Principes</i>	12
2.1.4. <i>Echantillons qualité</i>	13
2.1.5. <i>Identification et quantification des concentrations en métaux :</i>	13
2.1.6. <i>Interférences</i>	14
2.2. METHODE PAR FLUORESCENCE X.....	14
2.2.1. <i>Principe</i>	14
2.2.2. <i>Appareillage et méthodes de mesures</i>	14
2.2.3. <i>Choix des appareils</i>	16
2.2.4. <i>Description</i>	17
2.2.5. <i>Conclusion</i>	18
2.3. MATRICES.....	18
2.3.1. <i>Etat des connaissances</i>	18
2.3.2. <i>Application aux sols</i>	19
2.3.3. <i>Application aux sédiments</i>	21
2.3.4. <i>Application aux matrices spécifiques de type industrielle</i>	21
2.3.5. <i>Autres applications</i>	22
2.3.6. <i>Conclusion</i>	22
2.4. ELEMENTS CHIMIQUES ANALYSES	23
2.4.1. <i>Conditions de détection</i>	23
2.4.2. <i>Conclusion</i>	26
2.5. PARAMETRES INFLUENÇANT LA MESURE	26
2.5.1. <i>Choix des paramètres</i>	26
2.5.2. <i>Conditions liées à l'appareillage et à la mesure</i>	27
2.5.3. <i>Conditions liées à l'échantillon</i>	30
2.5.4. <i>Conclusion</i>	33
3. CONCLUSIONS DE L'ETAT DE L'ART	34
4. OBJECTIFS DES EXPERIMENTATIONS	36
4.1. MATRICE SOL	38
4.2. MATRICE SEDIMENTS	38
4.3. MATRICE REFUS DE TRI DU BROUAGE DES OBJETS ENCOMBRANTS (OE)	39
4.4. MATRICE RESIDUS MINERAUX	39
5. MATERIEL ET METHODES	40
5.1. OUTILS D'ANALYSE	40

5.1.1.	<i>L'utilisation de l'appareil XRF de type pistolet</i>	40
5.1.2.	<i>L'utilisation de l'appareil XRF de type mobile</i>	42
5.1.3.	<i>Les différents types de mesures utilisés et les préparations associées</i>	43
5.1.4.	<i>Analyses en laboratoire</i>	45
5.2.	PROTOCOLES MIS EN ŒUVRE	48
6.	EXPERIMENTATIONS	49
6.1.	SEDIMENTS PORTUAIRES ET FLUVIATILES	49
6.1.1.	<i>Présentation de la matrice étudiée</i>	49
6.1.2.	<i>Objectif : test des méthodes de séchage des échantillons</i>	50
6.1.3.	<i>Déroulement</i>	51
6.1.4.	<i>Résultat : Efficacité des méthodes de séchage :</i>	53
6.1.5.	<i>Pertinence des différentes méthodes de séchage et conclusions</i>	54
6.2.	MATRICE SOL	56
6.2.1.	<i>Présentation du site d'étude</i>	56
6.2.2.	<i>Influence de la préparation de l'échantillon et du mode d'utilisation de l'appareil</i>	58
6.2.3.	<i>Influence de la teneur en eau sur les mesures XRF</i>	70
6.3.	REFUS DE TRI DU BROYAGE DES OBJETS ENCOMBRANTS (OE)	78
6.3.1.	<i>Présentation de la matrice étudiée</i>	78
6.3.2.	<i>Influence de la granulométrie sur la représentativité des mesures XRF</i>	79
1.1.1.1.5.	<i>Influence du nombre de mesures sur l'échantillon brut</i>	81
1.1.1.1.6.	<i>Contribution des trois fractions granulométriques à la composition :</i>	83
6.3.3.	<i>Influence de la teneur en chlore sur les mesures XRF</i>	93
6.3.4.	<i>Influence de la teneur en eau</i>	96
6.4.	SEDIMENTS	101
6.4.1.	<i>Utilisation des appareils XRF sur une matrice sédiment et influence de la teneur en eau</i>	101
6.4.2.	<i>Influence de la teneur en chlore sur les analyses XRF</i>	108
6.5.	RESIDUS MINERAUX	111
6.5.1.	<i>Présentation de la matrice étudiée</i>	111
6.5.2.	<i>Influence d'une mesure « on site » ou en mode « laboratoire » et temps de mesure optimum</i>	112
6.5.3.	<i>Influence de l'opérateur :</i>	121
7.	SYNTHESE ET CONCLUSIONS	124
7.1.	APPAREILS	124
7.2.	PREPARATION	124
7.3.	MATRICES	124

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1 : BIBLIOGRAPHIE

ANNEXE 2 : DESCRIPTIF TECHNIQUE ET LIMITES DE DETECTION DE L'APPAREIL XRF DE TYPE PISTOLET

ANNEXE 3 : DESCRIPTIF TECHNIQUE ET LIMITES DE DETECTION DE L'APPAREIL XRF DE TYPE MOBILE

ANNEXE 4 : SEUILS REGLEMENTAIRES APPLICABLES

ANNEXE 5 : PROTOCOLE EXPERIMENTAL UTILISE

ANNEXE 6 : INFLUENCE DE LA TENEUR EN EAU –MATRICE SOL

ANNEXE 7 : INFLUENCE DU FILM EN MYLAR DE 6 μ M D'EPaisseur SUR LES ANALYSES DE REFUS DE TRI

ANNEXE 8 : RESULTATS D'ANALYSE XRF REALISES SUR LES DIFFERENTES MATRICES

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1 : LIMITES DE DETECTION MOYENNE DES APPAREILS [US-EPA]	15
FIGURE 2 : PRECISION MOYENNE DES MESURES [US-EPA]	16
FIGURE 3 : COURBE DE SECHAGE DU SEDIMENT FLUVIATILE POUR DIFFERENTES METHODES DE SECHAGE	53
FIGURE 4 : ZONES D'INFLUENCE DES ACTIVITES DU SITE INDUSTRIEL	57
FIGURE 5 : SCHEMA DE LA LOCALISATION DES POINTS D'ETUDE SUR LE TERRAIN CARTOGRAPHIE	59
FIGURE 6 : CONCENTRATIONS MASSIQUES PAR ICP-AES SUR MS VERSUS CONCENTRATIONS MASSIQUES PAR XRF SUR BRUT AVEC L'APPAREIL DE TYPE PISTOLET	64
FIGURE 7 : RESULTATS D'ANALYSES ICP-AES VERSUS XRF CORRIGEEES DE LA TENEUR EN EAU	67
FIGURE 8 : MESURES BRUTES DU PLOMB AVEC L'APPAREIL XRF DE TYPE PISTOLET ET SUR MATIERE SECHE PAR ICP-AES SUR LES DEUX HORIZONS ETUDIES AUX DIFFERENTS POINTS DE CARTOGRAPHIE	69
FIGURE 9 : COURBE DE SECHAGE DE L'ECHANTILLON BRUT P13-5CM A 80°C	71
FIGURE 10 : RESULTATS DES ANALYSES XRF DU MEME SOL AVEC LES APPAREILS DE TYPE PISTOLET ET DE TYPE MOBILE EN FONCTION DE LA TENEUR EN EAU	76
FIGURE 11 : RESULTATS DES ANALYSES XRF VERSUS ICP-AES SUR ECHANTILLON DE REFUS DE TRI BRUT	87
FIGURE 12 : RESULTATS D'ANALYSES XRF EN FONCTION DU DOPAGE AU CHLORE ET AU PLOMB SUR UNE MATRICE DE TYPE REFUS DE TRI DU BROUAGE DES OBJETS ENCOMBRANTS (OE)	95
FIGURE 13 : COURBE DE SECHAGE A 65°C DU REFUS DE TRI BRUT	96
FIGURE 14 : COURBES DE SECHAGE DU REFUS DE TRI A 65°C DANS UN FOUR ENTROUVERT : EVOLUTION DU POIDS ET DE LA TENEUR EN EAU (RECALCULEE) EN FONCTION DU TEMPS	98
FIGURE 15 : INFLUENCE DE LA TENEUR EN EAU SUR LES ANALYSES XRF REALISEES SUR UN ECHANTILLON DE REFUS DE TRI	100
FIGURE 16 : COURBE DE SECHAGE DU SEDIMENT FLUVIATILE DANS UN FOUR ENTROUVERT A 80°C	101
FIGURE 17 : COURBE DE SECHAGE DU SEDIMENT PORTUAIRE DANS UN FOUR ENTROUVERT A 80°C	102
FIGURE 18 : BILAN DES ANALYSES SUR ECHANTILLON SEC DE SEDIMENT FUVIAL ET PORTUAIRE EFFECTUEES AVEC LES APPAREILS XRF DE TYPE MOBILE ET DE TYPE PISTOLET	105
FIGURE 19 : ANALYSES XRF EN FONCTION DE LA TENEUR EN EAU D'UN SEDIMENT FLUVIAL	106
FIGURE 20 : ANALYSES XRF EN FONCTION DE LA TENEUR EN EAU D'UN SEDIMENT PORTUAIRE	107
FIGURE 21 : CONCENTRATIONS MASSIQUES EN CHLORE MESUREES DANS LE SEDIMENT FLUVIAL PAR LES APPAREILS XRF EN FONCTION DES CONCENTRATIONS MASSIQUES MESUREES EN LABORATOIRE (PPM)	110
FIGURE 22 : RESULTATS D'ANALYSES XRF SUR LA MATRICE « PORTEUR D'ALUMINE » EN FONCTION DU TEMPS	118
FIGURE 23 : RESULTATS D'ANALYSES XRF SUR LA MATRICE « BOUE D'ACIERIE » EN FONCTION DU TEMPS	120

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1 : TYPE DE SOURCE ET ELEMENTS DETECTES	17
TABLEAU 2 : NOMBRE DE MESURES XRF DANS UN SOL POUR UNE ANALYSE EN LABORATOIRE	20
TABLEAU 3 : OBJECTIFS D'ASSURANCE QUALITE SELON L'EPA.....	21
TABLEAU 4 : EXACTITUDES DES ELEMENTS DITS NON QUANTIFIABLES.....	23
TABLEAU 5 : SYNTHESE DES RESULTATS	23
TABLEAU 6 : CORRELATION ENTRE ANALYSES EN LABORATOIRE ET MESURE « IN SITU » POUR LE CAS D'UN SOL POLLUE AU PLOMB (RAPPORT INTERNE CSD).....	24
TABLEAU 7 : COMPARAISON DES METHODES DE CALIBRATION	28
TABLEAU 8 : EVOLUTION DE LA PRECISION EN FONCTION DU TEMPS DE MESURE [23].....	30
TABLEAU 9 : INFLUENCE DE LA FORME DES PARTICULES [7].....	31
TABLEAU 10 : EXPERIENCES XRF MENEES.....	37
TABLEAU 11 : METHODES, NORMES, LIMITES DE QUANTIFICATION ET INCERTITUDES ASSOCIEES AUX ANALYSES EN LABORATOIRE.....	47
TABLEAU 12 : RESUME DES PROTOCOLES EXPERIMENTAUX.....	48
TABLEAU 13 : RESULTATS D'ANALYSE DES ECHANTILLONS DE BOUE PORTUAIRE ET DE BOUE FLUVIATILE EFFECTUEES DANS UN LABORATOIRE ACCREDITE COFRAC.....	50
TABLEAU 14 : EXPERIMENTATIONS REALISEES POUR LE TEST DES METHODES DE SECHAGES SUR LE SEDIMENT FLUVIATILE.....	51
TABLEAU 15 : RESULTATS D'ANALYSE AVEC LES APPAREILS XRF DU SEDIMENT FLUVIATILE SECHE PAR DIFFERENTES METHODES	55
TABLEAU 16 : CONTEXTE METEOROLOGIQUE DE LA CARTOGRAPHIE REALISEE LES 21 ET 22 MAI 2007	58
TABLEAU 17 : RESUME DES EXPERIENCES DE CARTOGRAPHIE REALISEES SUR UN TERRAIN.....	60
TABLEAU 18 : FOURCHETTE DES TENEURS PRESENTES DANS LES ECHANTILLONS	65
TABLEAU 19 : RECAPITULATIF DES RESULTATS DE CARTOGRAPHIE, RAMENES EN CONCENTRATIONS MASSIQUES SUR MATIERE SECHE. 68	
TABLEAU 20 : EVALUATION DU TEMPS DE SECHAGE EN FONCTION DE SA TENEUR EN EAU	72
TABLEAU 21 : RESUME DES EXPERIENCES REALISEES SUR LA MATRICE SOL AFIN DE DETERMINER L'INFLUENCE DE LA TENEUR EN EAU SUR DES ANALYSES XRF	73
TABLEAU 22 : RESUME DES EXPERIENCES REALISEES SUR LE REFUS DE TRI AFIN DE DETERMINER L'INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE ET DU NOMBRE DE MESURE	80
TABLEAU 23 : REPARTITION GRANULOMETRIQUE DU REFUS DE TRI BRUT	83
TABLEAU 24 : RESULTATS D'ANALYSE XRF EN PPM SUR 10 COUPELLES AVEC FILM EN MYLAR D'ECHANTILLON DE REFUS DE TRI BRUT . 86	
TABLEAU 25 : RESULTATS D'ANALYSE EN PPM OBTENUS PAR ICP-AES EN LABORATOIRE, SUR ECHANTILLON BRUT DE REFUS DE TRI. 86	
TABLEAU 26 : RESULTATS D'ANALYSE XRF EN PPM D'ECHANTILLONS DE REFUS DE TRI DECOUPE AU MASSICOT.....	91
TABLEAU 27 : RESULTATS D'ANALYSES LABO DES ECHANTILLONS DE REFUS DE TRI	92
TABLEAU 28 : RESULTATS D'ANALYSE LABO D'UN ECHANTILLON DE POUDDRE DE PVC.....	93
TABLEAU 29 : EXPERIENCES REALISEES SUR LA MATRICE SEDIMENT AFIN DE DETERMINER L'INFLUENCE DE LA TENEUR EN EAU SUR DES ANALYSES XRF	103
TABLEAU 30 : RESUME DES EXPERIENCES REALISEES SUR LA MATRICE SEDIMENT AFIN DE DETERMINER L'INFLUENCE DE LA TENEUR EN EAU SUR DES ANALYSES XRF	109
TABLEAU 31 : RESULTATS D'ANALYSE LABO DES 4 ECHANTILLONS DE RESIDUS MINERAUX.....	112
TABLEAU 32 : RESUME DES EXPERIENCES REALISEES SUR LES MATRICES « RESIDU MINERAL » AFIN DE DETERMINER L'INFLUENCE DE LA MODALITE D'ANALYSE XRF ET DU TEMPS DE MESURE.....	114
TABLEAU 33 : COMPARAISON DES ANALYSES EN MODE ANALYTIQUE ET EN MODE SOL AVEC L'APPAREIL XRF DE TYPE MOBILE	116
TABLEAU 34 : INFLUENCE DE L'OPERATEUR SUR LES ANALYSES XRF ON SITE ET EN LABORATOIRE	123

GLOSSAIRE

8 métaux	Arsenic (As), Cadmium (Cd), Chrome (Cr), Cuivre (Cu), Nickel (Ni), Plomb (Pb), Zinc (Zn), Mercure (Hg).
BRGM	Bureau de la Recherche Géologique et Minière
DEEE	Déchets d'équipements électriques et électroniques
GTSP	Groupe de Travail Sols Pollués pour le compte du Ministère de l'Environnement
INERIS	Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques
INRA	Institut National de la Recherche Agronomique
In situ	Mesure réalisée sur l'échantillon en place
On site	Mesure réalisée sur l'échantillon après prélèvement et éventuel prétraitement
LSDEEE	Limitation des substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques
MEDD	Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable
PE	Polyéthylène
ppm	particules par million
Précision des mesures	Rapport entre l'incertitude de la mesure et la valeur réelle. Une précision qui « diminue » est dans le sens d'une amélioration de la mesure
PVC	polychlorure de vinyle
Re.Co.R.D.	Réseau coopératif de recherche sur les déchets
RoHS	Restriction on Hazardous Substances
Sédiment	Dépôt meuble, minérale et organique, laissé par les eaux, le vent et les autres agents d'érosion, et qui, selon son origine, peut être marin, fluvial, lacustre ou glaciaire.
Sol	Couche supérieure de la croûte terrestre composée de particules minérales, de matière organique, d'eau, d'air et d'organismes" (selon le projet de norme internationale ISO/TC 190 sur la qualité des sols).
USEPA	United States Environmental Protection Agency
WEEE	Waste Electrical and Electronic Equipment
XRF	X-Ray Fluorescence
XRF de terrain	Terme regroupant tout les appareils XRF utilisables sur le terrain (mobile et portable)
XRF mobile	Appareil de mesure par XRF de laboratoires pouvant être transporté sur le terrain
XRF portable	Appareil de mesure par XRF portable

1. INTRODUCTION

1.1. Contexte de la demande

Les membres du réseau Re.Co.R.D. ont manifesté leur besoin d'information concernant les différentes méthodes d'analyse rapide des métaux et autres éléments dans des milieux solides pollués ou non (déchets, sols) à l'aide de méthodes non destructives de terrain.

Dans ce cadre, le bureau d'étude CSD AZUR a été mandaté pour la réalisation d'une étude intitulée « Analyse rapide des métaux et autres minéraux dans des milieux solides pollués (déchets, sols) à l'aide de méthodes non destructives de terrain notamment par fluorescence X ».

Le pilotage de l'étude est assuré par des tuteurs de secteurs différents (établissement public, association, centre de recherche appliquée, industriels, Bureau de contrôle) : ADEME, EDF, INSA DE LYON, LAFARGE CEMENTS, RECORD, SARP INDUSTRIES, ONYX, SITA FD, SOCOTEC, SOLVAY.

Les auteurs remercient les sociétés INNOV-X et Fondis Electronic de leur contribution au projet.

1.2. Cadre et objectif

Les publications scientifiques, bien qu'intéressantes sur le plan technique (procédés existants ou innovants, expérimentations à grande échelle) apportent peu d'éléments décisionnels. Les rapports ou notes techniques sur l'application de la fluorescence X dans des projets industriels sont encore insuffisants. Enfin, il n'existe aucun guide français en la matière.

L'originalité de la recherche est qu'elle est orientée vers l'utilisation, plutôt que vers l'interprétation phénoménologique :

- En présence d'un échantillonnage représentatif, qu'est-ce qui conditionne la mesure?
- De quelle façon et pour quel objectif peut-on utiliser la mesure ?

Une autre originalité forte de ce travail est que l'on s'intéresse aussi à l'applicabilité de la fluorescence X aux matrices de type déchets (refus de tri) y compris les plastiques.

L'objectif de l'état de l'art est de synthétiser l'information existante, de faire ressortir les limites et contraintes d'application selon l'usage et définir des critères d'applicabilité de la mesure des métaux et autres minéraux dans des milieux solides pollués ou non (déchets, sols) à l'aide de méthodes par fluorescence X.

L'objectif final est d'identifier les hypothèses de travail de l'étape présentée dans la suite du rapport.

Parmi l'ensemble des techniques développées dans le cadre de la gestion des pollutions des sols et des eaux¹, peu de techniques peuvent convenir à l'analyse de métaux dans des matrices solides *in situ* (sols et

¹ « Détection et caractérisation appliquées aux sites pollués : Investigations géophysiques et mesures de polluants sur site », ADEME, Cahiers techniques 1997.

sédiments). Les kits chimiques et méthodes géophysiques se révèlent mal adaptés, voir inopérants. Seule la Fluorescence X est présentée comme adaptée sous réserve de certains facteurs limitant (teneur en eau, granulométrie,...).

En l'absence d'autres méthodes avérées, la fluorescence X est donc retenue dans la présente étude.

Le fait que les fabricants proposent des appareils de fluorescence X portables, miniaturisés, est à l'origine d'un intérêt croissant de la part d'utilisateurs d'analyses de métaux dans des matrices solides (gestionnaires de déchets, propriétaires de sites contaminés, Bureaux d'études) car le développement d'analyses rapide sur site, fiables, permettrait de diminuer les coûts d'analyse en laboratoire (sans toutefois les supprimer) ainsi que les délais de prise de décision.

Les objectifs généraux de cette étude sont les suivants :

- Situer la méthode par FluoX par rapport aux autres méthodes (si elles existent),
- Définir les substances et les paramètres stratégiques retenus pour les expérimentations,
- Identifier ce qui sera le plus déterminant par rapport aux études déjà existantes,
- Proposer un protocole d'expérimentation
- Réaliser des expérimentations sur des matrices de type déchets,
- Evaluer l'adéquation de ces appareils avec les besoins actuels.

2. RESULTATS DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

2.1. Méthode d'analyses habituellement utilisées en laboratoire

2.1.1. Sujet et domaine d'application

En laboratoire, une méthode est utilisée pour la mesure quantitative élémentaire de la teneur en arsenic, cadmium, chrome, cuivre, plomb, nickel, zinc, aluminium, manganèse, fer, barium, cobalt, molybdène, Strontium, étain, argent, vanadium, tungstène, antimoine et sélénium par ICP-AES et est conforme à la norme NEN-EN-ISO 11885.

2.1.2. Références normatives

La méthode de mesure suit la norme NEN-EN-ISO 11885. La minéralisation à l'eau régale pour les échantillons de sol, boue et d'eaux résiduaires est basée sur la norme NEN 6465.

NEN 6465 – minéralisation à l'eau régale

- L'échantillon est détruit au micro-ondes et non sur plaque chauffante.
- Pour les échantillons d'eau résiduaire, une quantité maximale de 20ml d'échantillon est prélevée, au lieu de 50ml.
- Le minéralisat n'est pas complété jusqu'à 100 ml dans une fiole.

NEN-EN-ISO 11885 – analyse des métaux par ICP-AES

- L'appareil est recalibré tous les 60 échantillons. Un échantillon de contrôle tous les 10 échantillons et la mesure d'un blanc tous les 10 échantillons assurent la fiabilité de la mesure.
- La norme est destinée à la surveillance de la qualité des eaux. La méthode est suivie au plus près pour l'analyse des échantillons de sol, boues, sédiments, eaux résiduaires et air

2.1.3. Principes

Pour les analyses de sol, boue, sédiments, eaux résiduaires, une étape préliminaire de destruction de l'échantillon à l'eau régale (mélange acide chlorhydrique et acide nitrique) est nécessaire avant toute mesure de métaux lourds par ICP-AES. Cette étape de destruction, ou minéralisation, consiste à mettre en solution les métaux sous l'effet de l'acide et de la température (micro-ondes).

L'échantillon peut ensuite être analysé par ICP-AES. L'analyse par spectrométrie d'émission atomique est une méthode générale de dosage des éléments qui repose sur l'étude optique des radiations émises par les atomes passés dans un état excité, généralement ionisé. La torche à plasma (ou torche ICP) est le procédé le plus performant pour exciter les atomes en solution aqueuse. Le plasma à couplage inductif est obtenu à l'aide d'une tension haute fréquence produite par action d'un champ magnétique. Le plasma est amorcé par

un courant d'argon ionisé par décharge Tesla. Sa température peut dépasser 8000K et l'énergie apportée aux atomes de l'échantillon pendant l'ionisation sera libérée sous forme de photons lors de la relaxation.

Chaque élément émet des rayonnements caractéristiques à des longueurs d'onde propres. Pour la détermination de la teneur en métaux, on utilise un système dispersif polychromatique à prisme de Ca₂F qui fait apparaître une multitude de radiations de longueurs d'ondes et d'intensités différentes. Sachant que pour un échantillon la matrice (ensemble des autres éléments présents et solution) est généralement émissive, l'identification d'un élément, notamment pour de très faibles concentrations de l'ordre du ppm, de même que son dosage, reposent sur des mesures faites à plusieurs longueurs d'onde (sorte d'empreinte du métal).

L'analyse par émission atomique exige un matériel très performant capable de repérer des radiations faibles situées à proximité d'autres qui sont beaucoup plus intenses. D'où l'apparition de phénomènes d'interférences. Pour limiter ces phénomènes, il est préférable de travailler avec des appareils dont la gamme dynamique est large. Les appareils couvrent en général l'ensemble de la gamme de longueurs d'onde de 174 à 785nm. Ainsi, cela permet d'analyser avec le même appareil des concentrations allant de l'ultratrace à la concentration élevée.

2.1.4. Echantillons qualité

Blanc

Si l'échantillon doit être minéralisé à l'eau régale, le blanc l'est également.

Echantillon de contrôle

Entre chaque série d'analyse (maximum 30 échantillons), un échantillon de référence est analysé pour vérifier la qualité de la mesure. Un écart de 10% par rapport à la concentration théorique du mélange est toléré. Si l'échantillon doit être minéralisé à l'eau régale, l'échantillon de contrôle l'est également.

Dilutions

Bien que la réponse du détecteur soit linéaire en fonction de l'intensité de l'émission (donc de la concentration en métal dans l'échantillon), des déviations sont constatées au-delà d'un certain domaine de concentration. La limite basse est définie comme la limite de quantification. La limite haute est différente en fonction du métal dosé. Si elle est dépassée, l'échantillon sera dilué et mesuré à nouveau.

2.1.5. Identification et quantification des concentrations en métaux :

Blanc

Un échantillon blanc est passé sur l'appareil pour vérifier le bruit de fond (il doit être inférieur à 70% de la limite de quantification).

Echantillon de contrôle

L'échantillon est mesuré si et seulement si les résultats de l'échantillon de contrôle sont tous conformes à la composition théorique +/- 10%.

Echantillon de mesure

La calibration de la machine fournit directement la teneur en chacun des métaux présents dans l'échantillon de mesure, en µg/l ou mg/kgms. La concentration finale devra être rectifiée en fonction :

- du facteur de dilution le cas de fortes concentrations

- du volume total de l'échantillon de mesure (volume initial d'eau prélevé + eau régale), rapporté au volume initial dans le cas d'eau résiduaire.

2.1.6. Interférences

Interférences générales

Les résultats sont recontrôlés lorsque la concentration totale en métaux alcalins dépasse 1000 mg/l (cas de l'eau salée). L'échantillon est alors dilué au moins 2x pour réduire la matrice interférente. Si le résultat est toujours supérieur à 1000 mg/l, l'opération est renouvelée jusqu'à une concentration totale en métaux alcalins inférieure à ce seuil. Une remarque apparaît alors dans le rapport : les limites de quantifications ont été augmentées en raison de la présence d'une matrice interférente.

Interférences spectrales spécifiques

Lorsqu'un élément est en très haute concentration par rapport aux autres, celui-ci peut interférer : une raie très lointaine peut être alors suffisamment intense pour perturber la mesure d'une raie principale d'un autre métal et/ou induire une réponse faussement positive.

- Nickel (>10.000 µg/l) : peut donner un pic vers le cobalt (228.613) et le zinc (213.858)
- Chrome (>500 µg/l) : peut donner un pic vers l'antimoine (206.839)
- Fer (>20.000 µg/l) peut donner un pic vers le manganèse (259.373)

2.2. Méthode par fluorescence X

2.2.1. Principe

La spectrométrie de fluorescence X (SFX ou FX, ou en anglais XRF pour X-ray fluorescence) est une méthode d'analyse chimique élémentaire utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X.

Lorsque l'on bombarde de la matière avec des rayons X, la matière réémet de l'énergie sous la forme, entre autres, de rayons X ; c'est la fluorescence X, ou émission secondaire de rayons X.

Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon, en analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments.

L'analyse du spectre peut se faire de deux manières :

- par analyse dispersive en longueur d'onde (WD-XRF, *wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry*) ;
- par analyse dispersive en énergie (ED-XRF, *energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry*).

2.2.2. Appareillage et méthodes de mesures

En 1998, l'US EPA a développé un programme de validation des appareils financé par le SITE (*Superfund Innovative Technology Evaluation*). Au total, 8 appareils ont été soumis à des essais en laboratoire afin d'évaluer :

- les caractéristiques techniques,
- les aspects de fonctionnement internes et opérationnels,
- la précision des mesures,
- les aspects d'utilisation (formation) et de maintenance,
- l'estimation du temps et des coûts.

Ces tests s'inscrivent dans un programme de recherche et de normalisation global sur les sites et sols contaminés permettant de définir des protocoles de mesure et d'échantillonnage en respectant les objectifs d'un plan d'assurance qualité défini. Les campagnes ont lieu tous les deux ans environ. La dernière a eu lieu en février 2006.

Ces différentes études servent d'éléments de comparaison pour les tests plus récents des appareils XRF de terrain. On compare ainsi le temps nécessaire pour réaliser une analyse, la limite de détection moyenne des appareils et la justesse des mesures. Ces informations permettent de visualiser l'adéquation de l'appareil avec l'utilisation désirée en sols pollués.

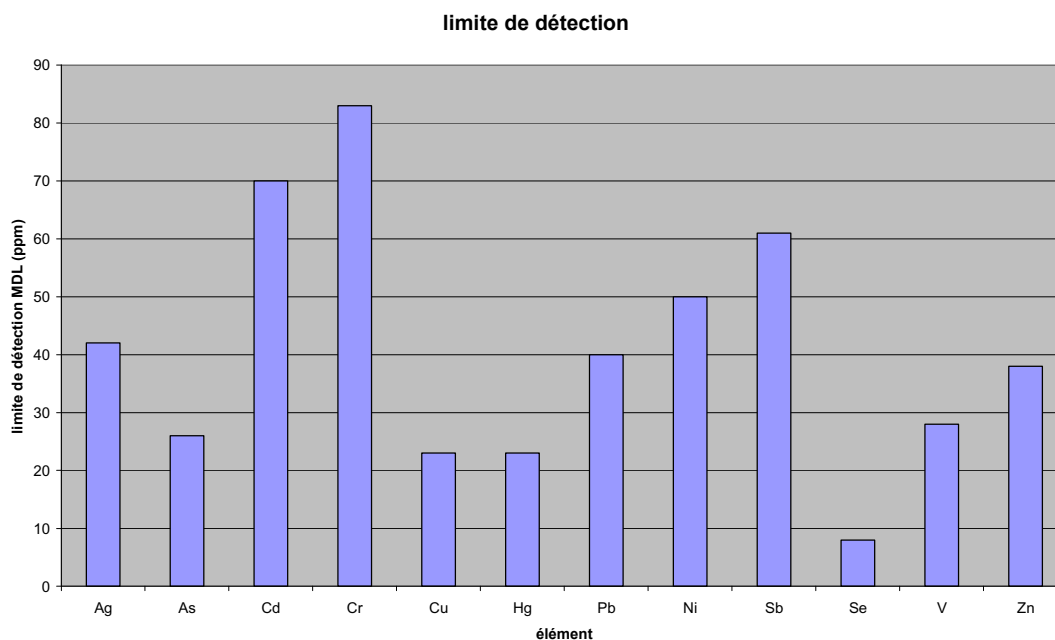


FIGURE 1 : LIMITES DE DETECTION MOYENNE DES APPAREILS [US-EPA]

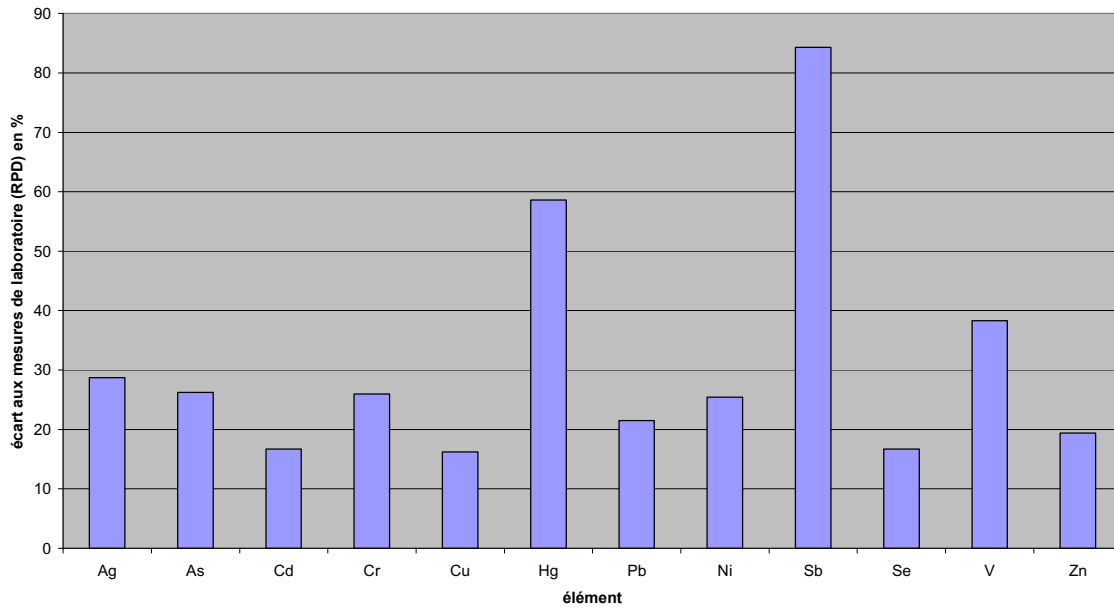


FIGURE 2 : PRECISION MOYENNE DES MESURES [US-EPA]

2.2.3. Choix des appareils

2.2.3.1. Relations entre les sources et les éléments analysés

Les différents éléments mesurés par les XRF portables dépendent des types de sources des appareils à travers la relation de dispersion de l'énergie et des longueurs d'ondes [23]. En XRF portable, la technique de dispersion d'énergie est la plus utilisée car l'équipement utilisé par cette technologie est moins encombrant.

La faible demi-vie des sources (Co-57 et Cd-109) nécessite le retour régulier (tous les 2 ans en général) de l'appareil en usine au risque de réduire la sensibilité des éléments analysés avec ces sources.

Il existe également des tubes à rayons X fonctionnant par accélération d'un faisceau d'électrons venant frapper une cible ou anode métallique. Ce métal conditionne la fréquence et l'énergie des rayons X produits, et donc les éléments détectables. Ces tubes ont une durée de vie moyenne estimée de 3 à 5 ans.

Isotope / source	Demi-vie	Energie (keV)	Plage d'éléments excités ²	Rais
Fe 55	2,7 ans	5,9	S - Cr	K lines
			Mo - Ba	L lines
Co 57	270 jours	121,9	Co – Ce	K lines
			Ba – Pb	L lines
Cd 109	1,3 ans	22,1	Ca – Rh	K lines
		25	Ta – Pb	K lines
Am 241	470 ans	88,03	Ba – U	L lines
		26,4	Cu – Tm	K lines
Cm 244	17,8 ans	59,6	W – U	L lines
		14,2	Ti - Se	K lines
Gd 153	230 jours	42	La - Pb	L lines
			Fe – U	K lines
Tube à anode au palladium ou rhodium			F - U	
Tube à anode au tungstène (ou au titanium ou au rhodium)			Na - Pu	
Tube à anode au Molybdène			Al - Y	
			Pd - U	
Tube programmable			Ti à U	
Tube à anode à Ag			Na à U	

TABLEAU 1 : TYPE DE SOURCE ET ELEMENTS DETECTES

Les sources les plus fréquemment utilisées sont les suivantes : Fe-55, Co-57, Cd-109 et Am-241. Les sources sont habituellement combinées dans les différents appareils pour obtenir un large spectre d'éléments analysés [4].

Actuellement en France, la Direction Générale de la Sûreté Nucléaire et de la Radioprotection (DGSNR) ne délivre plus de permis d'utilisation pour ces appareils à source radioactive, si il existe l'équivalence en utilisant un tube à rayon X. Les constructeurs développent ainsi de plus en plus d'appareils de ce type.

2.2.4. Description

2.2.4.1. Appareils portables (« pistolets »)

Ces appareils sont portable et d'un poids moyen de 1,5 kg avec batterie (autonomie moyenne de 6 heures). Ils sont souvent certifié IP55 (utilisable en zone contenant des atmosphères explosibles) et étanches aux projections d'eau et de poussières. Ils peuvent fonctionner dans des conditions de températures comprises entre -10°C et 50°C. Ces appareils portables sont équipés d'une fenêtre de mesure par laquelle transite le

² La plage d'éléments correspond aux éléments classés par leur nombre atomique (Z)

rayonnement émis et réfléchis. Un dispositif de sécurité (bouton poussoir) nécessite de placer le pistolet contre l'échantillon à analyser.

Ces appareils sont souvent équipés d'un ordinateur de bord (Pocket Pc ou électronique dédiée), détachable ou non, permettant de stocker les données (plus de 3000 mesures) et de les transférer sur un ordinateur (connexion câble ou sans fil).

Ces appareils permettent d'être utilisés en mode laboratoire en les plaçant sur un poste de mesure démontable.

2.2.4.2. Appareils mobiles

A la différence des appareils portables, les appareils mobiles ne permettent pas de réaliser une analyse sur la matrice en place. En effet, ces appareils sont des versions miniaturisées (masse d'environ 15kg) des appareils de fluorescence X de labo.

Ils sont composés de trois volets : un ordinateur portable (avec système d'exploitation), un bloc contenant la source avec la fenêtre de mesure sur le dessus, ainsi qu'un capot permettant de protéger l'opérateur. Un dispositif de sécurité empêche l'émission des rayons X si le capot n'est pas rabattu.

L'échantillon doit être préalablement extrait de la matrice à analyser. Le volume maximal de l'échantillon est de l'ordre de 2 litres afin de pouvoir refermer le capot. Ce type d'appareillage permet donc de réaliser des mesures sur échantillon préparé de sols ou de déchets mais ne permet pas de quantifier les éléments sur de plus grosses matrices et lorsque des échantillons ne peuvent être extraits.

La puissance de la source est augmentée par rapport aux appareils portables. On dispose ainsi d'un tube à rayon X de 10 W, permettant d'augmenter la rapidité des mesures effectuées et de disposer d'une meilleure précision dans l'analyse des raies d'absorption.

2.2.5. Conclusion

Actuellement, les appareils à source radioactive sont de moins en moins utilisés en France et la politique de la Direction Générale de la Sûreté Nucléaire et de la Radioprotection tend à remplacer les appareils disposant de sources radioactives par des appareils utilisant des tubes à rayon X. Ces appareils deviennent plus précis et permettent une meilleure représentativité des mesures dans le temps puisque l'on n'observe pas de baisse du niveau d'énergie comme sur les appareils à source radioactive.

Il est important de noter que la fluorescence X de terrain n'est pas destinée à remplacer les analyses effectuées en laboratoire mais à mettre en place des protocoles de tri et d'identification rapide des éléments dans différentes matrices.

2.3. Matrices

2.3.1. Etat des connaissances

Historiquement (depuis 1970), les appareils XRF portables ont été développés afin de répondre aux problématiques de pollution au plomb des peintures en place dans les habitations.

D'abord appliqués à la quantification et à la détection du plomb contenu dans les peintures murales et dans les poussières atmosphériques [17], le champ d'application de ces appareils s'est progressivement élargi aux

sols et aux sédiments du fait de la dispersion des morceaux de peinture dans l'environnement proche du site d'application de celles-ci.

La grande variabilité des matrices sols et sédiments, et la possibilité d'analyser plusieurs éléments métalliques, ont mis en évidence la nécessité de mettre en place des protocoles d'analyses et des études de validation afin d'étudier la corrélation de cette technique de mesure avec les analyses effectuées en laboratoire [30] [4] [34].

2.3.2. Application aux sols

Depuis les années 1990, l'application la plus détaillée et étudiée reste la quantification et la détection d'éléments dans les sols et les sédiments. Des organismes d'état ainsi que les fabricants privés se sont intéressés à évaluer les performances et la précision de ces appareils de mesures, notamment vis-à-vis des différentes techniques d'analyses laboratoire disponibles (US-EPA, ADEME, FONDIS, Innov-X). En parallèle, des bureaux d'études privés et groupement de recherche (CSD, BRGM, CNRSSP) se sont intéressés au développement de cette technique de mesure *in situ* afin de vérifier l'adéquation avec les attentes d'un diagnostic de site pollué.

Dans les sols, les mesures effectuées avec des appareils XRF portables sont notamment appliqués dans le but d'identifier les zones sources de pollution permettant de faire un état des lieux des teneurs en éléments métalliques sur la surface d'un site [4] [34]. Ils permettent de multiplier les mesures en limitant le nombre d'analyses en laboratoire [3]. La précision des mesures sur site reste variable ce qui ne permet pas de remplacer les analyses effectuées en laboratoire mais de les réduire et de réaliser une sélection des échantillons [1] [3] [4] [23] comme indiqué sur le Tableau 2.

Référence	Nombre de mesures XRF par analyse	Précision des mesures
Demougeot-Renard, Steyer, CNRSSP, 2005 [3]	3 à 5 analyses XRF consécutives pour un échantillon. Corrélation systématique des mesures par ICP-AES dont 10% dans un autre laboratoire.	Bonne corrélation de 94% pour Pb, 90% pour Sr et 95% pour Zn. Mauvaise corrélation pour Ag, As, Cr, Hg, Sb, Se, Sn, Ni. Corrélation moyenne (60%) pour Fe, Rb, Cu, Mn avec de fortes incertitudes
Laperche, BRGM, 2005 [4]	Une analyse par échantillon. Corrélation systématique des mesures par ICP-AES	Corrélation entre 80 et 100% pour les éléments < 1% (sauf pour Hg ≈ 50 %). Au delà, surestimation de +10% pour Pb, +30% pour Fe, +40% pour Zn, +70% pour Ba.
Kalnicky, Singhvi, 2001[23]	Une mesure XRF par échantillon. Analyse conjointe de minimum 5% des échantillons par une technique de laboratoire pour objectif de cartographie et 20% pour un objectif de réhabilitation de site.	Les mesures doivent avoir une corrélation de 70% pour satisfaire un objectif de réhabilitation (sol pollué).
METHOD 6200, US-EPA, 1998	7 mesures consécutives pour un échantillon. Analyse conjointe de minimum 5% des échantillons par une technique de laboratoire (à déterminer en fonction des objectifs qualités)	Si la corrélation est supérieure à 70%, la mesure XRF satisfait des objectifs de cartographie et évaluation. Les corrélations supérieures à 90% sont considérées représentatives à 99%.
<i>The Superfound Lead contaminated Residential Site Handbook, US EPA, 2003</i>	20 analyses labo et XRF couplées. Possibilité de réduire à 5% les analyses en labo.	<i>Pas d'information disponible.</i>

TABEAU 2 : NOMBRE DE MESURES XRF DANS UN SOL POUR UNE ANALYSE EN LABORATOIRE

Dans le cas de sols pollués au plomb, l'US-EPA préconise qu'un nombre minimal d'échantillons soit analysé conjointement à l'aide d'un appareil XRF portable et d'une technique de laboratoire afin d'établir une relation statistique spécifique au site étudié. Le nombre de mesures à partir duquel une analyse de contrôle en laboratoire est nécessaire a été choisi égal à 20, mais il pourrait être réduit à 5% des analyses effectuées une fois les contraintes de précision établies pour le site [31].

Depuis 1995, les différents paramètres d'incertitude, de fiabilité, et représentativité ont été évalués par l'US-EPA avec différents objectifs sur les sites contaminés (« *SITE Program Final Demonstration Plan for the Evaluation of Field Portable X-Ray Fluorescence Technologies* », US EPA, 1995).

En fonction des objectifs de qualité, l'US-EPA définit 3 types de plan d'assurance qualité (Quality Assurance – QA) notés QA1, QA2 et QA3. [23]

Objectif qualité	Objectif visé	Protocole de mesure / analyses XRF
QA1	Réaliser un diagnostic rapide et préliminaire de la contamination d'un site. Détermine les polluants présents sans les quantifier (démarche O/N)	Mesures « in situ » adaptés sur échantillon brut Possibilité de faire des mesures « on site »
QA2	Objectif de vérification des données acquise par une méthode QA2. Déterminer l'étendue d'une contamination ou vérification des objectifs de réhabilitation	Mesures « in situ » ou « on site » Vérification de 10% des mesures par une méthode labo (ICP ou AA)
QA3	Nécessite des données précises et des seuils très bas par rapport à un objectif de réhabilitation	Préparation des échantillons avec protocoles permettant de limiter l'incertitude de certains paramètres (séchage, broyage, tamisage). Rarement utilisé avec des XRF de terrain

TABLEAU 3 : OBJECTIFS D'ASSURANCE QUALITE SELON L'EPA

2.3.3. Application aux sédiments

De part la similitude structurelle des sédiments avec certains sols et leur teneur élevée en métaux (problématique de pollution métallique portuaire par exemple), les analyses sur ces matrices sont menées en utilisant des protocoles expérimentaux similaires [5] [6]. Cependant l'objectif des études varie selon les matrices.

Pour les sols il s'agit de quantifier, cartographier et délimiter les zones sources de pollution [3] [4] et l'on attend une réponse de type « impacté/non impacté ».

Dans la littérature, les éléments dans les sédiments sont quantifiés [5] [27] afin d'étudier la précision des mesures [32]. Les études montrent que la détection d'éléments sur un échantillon brut est limitée du fait de l'influence des paramètres physiques des sédiments [5] (cf. paragraphe 2.5).

2.3.4. Application aux matrices spécifiques de type industrielle

Progressivement, les appareils XRF portables ont été appliqués dans le domaine industriel afin de contrôler la qualité et la toxicité des matériaux et des produits comme les plastiques ou les alliages [1].

Dans l'**industrie automobile et métallurgique**, les mesures avec des appareils XRF portables permettent de contrôler la qualité des alliages et des applications métalliques de précision.

En fin de vie des produits, il est fait mention des analyses par XRF portable, uniquement pour quantifier le Brome dans les résidus de broyage automobile [21], les autres éléments étant quantifiés par des méthodes d'analyses classiques.

La détection des éléments toxiques présents dans la **fabrication du plastique** est un axe étudié au cours de la fabrication [22]. Du fait de l'application des directives 2002/95/CE (LSDEEE ou RoHS) et 2002/96/CE (DEEE ou WEEE), de plus en plus d'études s'intéressent à la quantification et à la détection des métaux lourds dans les déchets d'équipements électriques et électroniques afin de pratiquer un tri et un recyclage sélectif ou de réaliser un contrôles des déchets incinérés [1] [20].

Les appareils XRF portables sont particulièrement efficaces puisqu'ils permettent d'atteindre des limites de détection inférieures aux attentes législatives (en Cd et Pb) en moins d'une minute [1] [14]. Pour cette application, les appareils XRF de laboratoire classiquement utilisés se miniaturisent et deviennent mobiles.

Des programmes de calibration particuliers sont mis en place par les fabricants de matériels permettant d'obtenir des seuils de détection de 100 à 1000 ppm en 30 secondes pour les éléments comme le Cadmium, le Mercure, le Brome ou le Plomb (substances liées à la directive RoHS).

A ce stade aucune information n'a été trouvée concernant l'application des appareils XRF portables pour l'analyse des éléments contenus dans les macro-résidus de dragage, les résidus de tris (hors DEEE) ou les boues de lagunage. Concernant ces derniers, on pourrait vraisemblablement se rapprocher des mesures effectuées sur les sédiments (présence d'organiques, granulométrie, teneur en eau,...).

2.3.5. Autres applications

Parmi les applications innovantes, les matrices animales [9] et végétales [18] [19] [20] font leurs apparitions dans les études, principalement pour quantifier le Plomb. En effet ce type de matrice n'est pas propice à une destruction ou un traitement préalable, et l'analyse non destructive avec des appareils XRF portables semble particulièrement adaptée.

2.3.6. Conclusion

Le sol est la matrice dont la bibliographie est la plus fournie à l'heure actuelle. De nombreuses études s'intéressent aux différents aspects de la quantification des éléments dans cette matrice et les limites et incertitudes sont bien cadrées.

Il reste néanmoins des interrogations sur l'influence de certains paramètres physico-chimiques, du fait de l'hétérogénéité des sols en termes de structure et de composition.

Ces mêmes études sont menées sur des sédiments, du fait de leurs similitudes avec les sols. Toutefois, les sédiments doivent être préalablement prétraités (séchage, tamisage) avant leur analyse par XRF de terrain ce qui introduit la nécessité de mettre en place un facteur correctif vis-à-vis des analyses effectuées en laboratoire.

Les appareils XRF de terrain sont utilisés dans l'industrie métallurgique et de recyclage des déchets électroniques. En effet, les mesures fournies par les XRF portables sont en réelle adéquation avec les

attentes de contrôle qualité ou de tri. Elles sont suffisamment précises pour ce type de vérifications, rapides, et présentent l'avantage d'être non destructives.

Aucune information spécifique n'a été trouvée concernant l'application de la fluorescence X des éléments contenus dans les résidus de dragage, les résidus de tris (hors DEEE) ou les boues de lagunage.

2.4. Eléments chimiques analysés

2.4.1. Conditions de détection

Certains éléments ne sont pas quantifiés à l'aide des XRF de terrain du fait de la différence de grandeur des limites de détection avec les objectifs (cas du Mercure par exemple [4] [23]).

On peut aussi notamment citer les éléments suivants :

	As	Cd	Cr	Hg	Ni	Sb
limite de détection (ppm)	26	70	83	23	50	61
exactitude RPD (%)	26,2	16,7	26	58,6	25	84,3

TABLEAU 4 : EXACTITUDES DES ELEMENTS DITS NON QUANTIFIABLES

Source : [USEPA, Vérification report, 02/2006]

L'exactitude représente l'écart de la moyenne des valeurs XRF à la valeur de laboratoire, ainsi que l'écart des différentes valeurs XRF entre elles.

Il est à noter que les seuils de détection dépendent très sensiblement de la composition de l'échantillon (fortes interférences) [23]. Cette moyenne date de 1998, et certains appareils font mieux actuellement.

2.4.1.1. Corrélation par élément avec les analyses en laboratoires

Pour assurer les exigences de qualité lors d'un suivi environnemental, les mesures « in situ » sont validées par des analyses en laboratoire. L'expérience de CSD en la matière [24] [28] [29], a permis de corréler les deux types de résultats.

Le Tableau 5 montre que les corrélations sont élevées pour le plomb, le zinc et le cuivre

Elément	Rapport XRF/Labo	Tendance moyenne de la mesure XRF	coefficient de corrélation	80% de chance d'obtenir un rapport compris entre	Seuil de détection
Plomb	95%	très bonne	0,84	0,48 et 1,87	<50ppm
Zinc	128%	surestimation	0,90	0,59 et 1,89	≈50ppm
Cuivre < 250 ppm	161%	surestimation	0,77	/	≈ 50ppm
Cuivre>250 ppm	60%	sous-estimation	0,61	/	≈ 50ppm

TABLEAU 5 : SYNTHESE DES RESULTATS

➤ Le Plomb

Des mesures ont été effectuées sur différents matériaux terreux. Les résultats pour un sol contaminé au plomb montrent que, lors d'une mesure XRF :

- la probabilité de sous-estimer la teneur en plomb augmente avec la concentration et évolue de 1 sur 5 à 1 sur 3 (la mesure surestime les valeurs et cette surestimation diminue avec la concentration).
- la moyenne des mesures « in situ » donne des résultats bien corrélés avec les analyses de laboratoire. On peut donc proposer de multiplier les mesures sur site pour compenser la diminution des analyses en laboratoire.
- la dispersion des points autour de la droite de corrélation est plus importante pour des concentrations élevées ce qui est rapporté à des questions d'hétérogénéité des échantillons et de méthodes de préparation avant l'analyse en laboratoire (effet pépète).

Limite de détection constatée en ppm	Teneur de 0 à 250 ppm	Teneur >500ppm
<50 (la surestimation est sécuritaire)	surestimation de 10%	sous-estimation de 10%

TABLEAU 6 : CORRELATION ENTRE ANALYSES EN LABORATOIRE ET MESURE « IN SITU » POUR LE CAS D'UN SOL POLLUE AU PLOMB (RAPPORT INTERNE CSD)

➤ Le Zinc

Des mesures ont été effectuées sur différents matériaux terreux. Les résultats pour un sol contaminé au zinc montrent que, lors d'une mesure XRF :

- pour les faibles concentrations, la fiabilité de l'XRF portable est convenable, en dessous de 50ppm,
- la probabilité de sous-estimer la teneur en zinc évolue peu avec la concentration. Cette probabilité passe de 1 sur 3 à 2 sur 5 (ce qui revient à dire que pour le zinc, l'XRF a tendance à surestimer les valeurs avec l'augmentation des concentrations).

➤ Le cuivre

Des mesures ont été effectuées sur différents matériaux terreux. Les résultats pour un sol contaminé au cuivre montrent que, lors d'une mesure XRF :

- la probabilité de sous-estimer la teneur en cuivre augmente avec la concentration. Cette probabilité évolue de 1 sur 14 entre 50 et 250 ppm à 1 sur 6 entre 250 et 500 ppm.
- La distribution des rapports XRF/Labo est hétérogène, il ne s'agit pas d'une loi Normale de type gaussien ce qui limite les possibilités de correction.
- la dispersion des points autour de la droite de corrélation est plus importante pour des concentrations élevées ce qui est rapporté à des questions d'hétérogénéité des échantillons et des méthodes de préparation avant l'analyse en laboratoire. Pour des teneurs supérieures à 250 ppm l'XRF tend à sous-estimer la teneur en cuivre

➤ Les halogènes

Si les halogènes sont théoriquement détectables avec la plupart des appareils (avec une source Fe -55), peu d'études expérimentales ont été menées. Une des raisons de ce manque peut être l'existence d'autres techniques fiables et bien connues (détection infrarouge notamment) permettant de détecter ces éléments.

Relativement peu de références décrivent l'utilisation d'appareils à XRF pour l'analyse des plastiques.

Dans les matrices plastiques, la présence de Brome et d'Antimoine dans les PE et PVC influe sur les mesures effectuées avec les appareils XRF [1].

Les résultats de l'étude montrent que la limite de détection est variable, en fonction de la présence ou de l'absence de certains éléments. En particulier, la présence de Brome induit une limite de détection plus élevée (multipliée par 1,5 à 2) que celle de l'Antimoine. D'autre part, la limite de détection dans un PVC est plus élevée (multipliée par 1,5 à 2) que dans un PE. [1] D'après S. Piorek, [1], le Brome peut être détecté dans les plastiques (PVC et PE), avec une limite de détection de 6 à 12 ppm selon le plastique.

Depuis 2006, les fabricants s'intéressent à la quantification des halogènes comme le Chlore ou le Soufre dans les plastiques. Des progrès sont effectifs sur les détecteurs notamment.

2.4.1.2. Interférences entre les éléments

Lorsque les teneurs en certains éléments sont élevées, on observe des interférences entre les mesures, et ce, quel que soit le type d'appareil.

Ces interférences sont provoquées par la quantification des éléments par pics d'intensité. Des éléments avec des teneurs importantes provoquent des pics qui « débordent » sur les raies des éléments voisins. Ceci induit une surestimation de certains éléments et de ce fait, la non représentativité des mesures.

Celles-ci peuvent être compensées par l'appareil mais mettent en évidence des limites pour certaines applications comme par exemple lors des analyses sur des sols fortement pollués [4] [6] [28] [29].

On distingue plusieurs effets qui sont liés soit à l'appareil et l'adéquation énergétique source/élément, soit à la composition des différentes matrices.

➤ Les interférences liées à la source utilisée

Si la différence d'énergie entre les raies de deux éléments (mesuré en eV) est inférieure à la résolution de l'appareil ou de la source (exprimée en eV), le récepteur ne sera pas capable de faire la différence entre les deux pics³.

Une correspondance entre les éléments analysés et les sources de détections est nécessaire afin d'obtenir une quantification des éléments. Cette correspondance est donnée en annexe 1

Un exemple typique est l'interférence entre les raies (K) de l'Arsenic et (L) du Plomb. Même si des modèles mathématiques intégrés corrigent ces défauts avec une précision et une efficacité croissante [6], on considère par exemple que l'Arsenic ne peut être quantifié dans un échantillon, si le rapport Pb/As est supérieur à 10. [4] [30] [33] ;

³ on parle dans ce cas des « interférences K/L, K/M et L/M »

➤ **Interférences entre les éléments dans une matrice.**

L'interférence la plus communément observée est celle liée à la superposition des spectres d'un élément (rai K_{β} de l'élément Z-1, voir tableau Mendeleïev) et de l'élément voisin (rai K_{β} de l'élément Z). Cet effet est appelé « interférence K_{α}/K_{β} ».

Parmi ces interférences, on peut noter les plus communes :

- Fe/Cu : le rai du fer a tendance absorber celle du cuivre,
- Cr/Fe : en présence importante de Fer, on observe une surestimation du Chrome,
- Cr/V : surestimation de la valeur en Vanadium lors de la mesure en Chrome et inversement,
- Co/Fe : surestimation de la valeur en Fer lors de la mesure en Cobalt et inversement.

On estime en général à 7 pour 1 le rapport entre les intensités des rais K_{α}/K_{β} pour invalider les mesures [33].

2.4.2. Conclusion

Les éléments majoritairement analysés à l'aide des XRF de terrain sont les éléments métalliques (Ag, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Co, Fe, Hg, K, Mo, Mn, Pb, Ni, Rb, Sb, Se, Sr, Ti, V, Zn, Zr...etc... [23], car ce sont ceux qui donnent les meilleurs résultats. Certains paramètres ne sont pas détectables

Les interférences dans la matrice sol sont les XXX les plus détaillées parmi les différentes études. En particulier, la présence de teneurs en Fer importantes, fréquente dans un contexte de sites pollués. [4] [27] [28] [33], peut causer d'importantes interférences.

2.5. Paramètres influençant la mesure

2.5.1. Choix des paramètres

Certains paramètres ont tendance à influencer sur les limites de détection ainsi que sur la précision des appareils de mesures par Fluorescence X de terrain. Certaines interférences (hétérogénéité de l'échantillon, teneur en eau) peuvent être inhérentes à l'échantillon analysé alors que d'autres (les méthodes de calibration, mode de mesure) résultent du fonctionnement de l'appareil et de la méthode d'analyse.

Généralement, les protocoles de préparation des échantillons, préalable à la mesure, permettent d'augmenter la précision des mesures puisqu'alors les conditions de préparation se rapprochent de celles effectuées par une technique de laboratoire. Ainsi les principaux prétraitements sont le séchage, le broyage et le tamisage.

2.5.2. Conditions liées à l'appareillage et à la mesure

2.5.2.1. Préparation de l'échantillon

Dans le cas d'un sol, les méthodes de prélèvements sur site en vue d'une analyse en laboratoire sont normalisées (norme NF X 31-620 par exemple). Les études actuelles portent sur la représentativité de mesures de terrain par rapport aux analyses en laboratoire [4] [7]. En particulier, de nombreuses études comparent la validité des mesures réalisées par XRF portable avec des techniques de laboratoire [4] [6] [7].

L'influence de la préparation de l'échantillon sur site est fortement liée au fait de se rapprocher ou non des conditions de mesures en laboratoire (séchage, broyage, tamisage...).

Laperche [4] montre notamment que les valeurs sont sous estimées de 20 à 30 % pour les échantillons tamisés à 2mm alors que la précision diminue à 7-10% lorsque l'échantillon est broyé à 100 µm.

Concernant les autres matrices, les protocoles restent à créer ou adapter en fonction des objectifs. Il serait intéressant d'étudier jusqu'ou aller dans la préparation des échantillons dans les matrices non étudiées, et de tester différentes formes de traitement rapide.

2.5.2.2. Influence du protocole de mesure

Le positionnement de l'échantillon sous la fenêtre de mesure est une source potentielle d'incertitude puisque la puissance de la source diminue avec la distance. Un contact direct entre l'échantillon et la fenêtre de mesure permet de minimiser l'incertitude.

Pour effectuer les mesures avec les appareils XRF de terrain, on peut utiliser plusieurs modes de mesure :

- les mesures « *in situ* » effectuées en posant directement l'appareil de mesure et la fenêtre sur l'échantillon sans l'extraire de son milieu. Ces mesures sont réalisables par la totalité des appareils XRF portables. [4] [28] [29]
- les mesures « *on site* » effectuées en réalisant un échantillon représentatif (traité ou non) et quantifié à l'aide des appareils XRF portables et les appareils mobiles. [27]
- les mesures « *en laboratoire* » effectuées en plaçant l'échantillon représentatif (traité ou non) sur la fenêtre de l'analyseur XRF portable, complété par un dispositif permettant de disposer d'un appareil fixe avec socle sur lequel les échantillons sont analysés. Ce mode d'utilisation est réalisé par la totalité des appareils portables et mobiles.

Toutefois, il n'a pas été trouvé de quantification de l'incertitude en fonction du protocole de mesure disponible à l'heure actuelle. Cela pourrait être intéressant de tester ces 3 types de mesures.

D'autre part, on note que la profondeur de pénétration des rayons X dans l'échantillon, et donc la profondeur de mesure est d'environ 2 mm avec une source radioactive [23]. Dans le cas d'une mesure « on site », il est donc important que l'échantillon analysé soit le plus homogène possible.

2.5.2.3. Influence de la calibration de l'appareil

Les analyses sur site sont de plus en plus effectuées par des opérateurs moins qualifiés que le personnel de laboratoire classique. Les appareils sont de plus en plus simplifiés et intègrent maintenant les différents

dispositifs d'étalonnage de l'appareil. La simplification, nécessaire à une application sur site, est un facteur susceptible d'avoir une forte incidence sur la précision des mesures. Il existe différentes façons de procéder pour calibrer un appareil XRF portable.

➤ **L'étalonnage d'usine** (ou « méthode des paramètres fondamentaux » ou « méthode sans étalon ») [33]

A l'aide des paramètres fondamentaux, il est possible de réaliser une calibration « universelle » de la machine en usine quel que soit le type d'échantillon. Cette calibration reste valable si l'échantillon est homogène et que tous les éléments sont mesurés ou estimés. Le constructeur procède à un étalonnage de la sensibilité de chaque élément, rai par rai à l'aide d'un étalon fait généralement de l'élément pur en question.

Le constructeur procède, dans la majorité des cas, à l'étalonnage « qualitatif » (mise en mémoire du rai de chaque élément). Cependant, le logiciel permettant de prendre en compte la matrice et ainsi d'obtenir des mesures quantitatives (type XpertEase d'Oxford, ou UniQuant d'electron ...etc) n'est pas toujours fourni avec l'appareil.

Cette méthode a le défaut de ne pas garantir la précision de la mesure puisque les caractéristiques physiques de l'étalon ne sont pas nécessairement les mêmes que celles de l'échantillon analysé.

Les avantages et inconvénients de cette méthode sont détaillés dans le Tableau 6, ci-dessous.

➤ **L'étalonnage spécifique** (ou « méthode empirique ») [23] [12]

Cet étalonnage est spécifique à chaque série d'analyse et la difficulté réside dans la création d'étalons. On peut procéder en utilisant des étalons spécifiques certifiés réalisés par un organisme indépendant (Standard Reference Materials Catalog, NIST). Une autre méthode consiste en la réalisation individuelle d'étalons que l'on caractérisera par une autre méthode d'analyse (ICP-AES ou ICP-MS par exemple).

L'étalonnage spécifique (méthode empirique)	L'étalonnage d'usine (méthode des paramètres fondamentaux)
Des échantillons doivent être analysés pour être référencés comme standards et certifiés par des méthodes d'analyses en laboratoire	Il est nécessaire de connaître ou d'estimer la composition de l'échantillon, y compris les paramètres non mesurés.
Côut supplémentaires induits par l'analyse des échantillons en laboratoire et le temps nécessaire pour recevoir les données	Des éléments purs ou des échantillons certifiés de référence peuvent être utilisés comme étalon
Calibration du XRF de terrain avec les données spécifiques du terrain avant le début du projet	Pas de calibration spécifique au site, mesure applicable à tout type de site avec le même type d'échantillon
Un nombre important d'échantillon peut être nécessaire pour modéliser et corriger les effets de matrice	Tous les éléments sont inclus dans les algorithmes de calcul et de correction des valeurs
Les résultats basés sur un bon modèle de calibration seront précis et directement comparables aux analyses en laboratoire	Nécessite un paramétrage d'origine avec des éléments certifiés de référence

TABLEAU 7 : COMPARAISON DES METHODES DE CALIBRATION

La totalité des appareils actuellement sur le marché permettent de choisir parmi les deux types de calibration, laissant l'utilisateur libre de faire son choix en fonction de ses attentes et de ses contraintes.

➤ **L'étalonnage adaptatif** (ou « matrice fantôme »)

Une calibration particulière se développe actuellement sur certains appareils, la calibration en « matrice fantôme ». Des algorithmes intégrés à l'appareil vont intégrer une analyse de l'échantillon en tenant compte de l'effet Compton afin de déterminer et d'ajuster au mieux les résultats en fonction de la granulométrie et du type de matrice. Ce type de paramétrage serait bien adapté à des mesures sur des matrices hétérogènes (sols argileux, terre végétale,...).

2.5.2.4. Temps de mesure

La rapidité de la mesure est conditionnée par le potentiel de la source (exprimée en eV). **Ainsi plus la source est puissante et plus la limite de détection et l'incertitude deviendront faibles** à temps de mesure égal.

Il n'existe pas de **temps de mesure** nécessaire ou obligatoire à respecter pour les différentes matrices. Toutefois, la limite de détection et la précision pour chaque élément diminue alors que le temps de mesure augmente [23] [4]. Les temps d'analyses effectuées avec un appareil de terrain en laboratoire sont généralement d'une durée de 10 min⁴ [5] alors que les mesures effectuées sur le terrain sont proches de 2 minutes [4] [12] [28] [29], durée généralement admise comme suffisante pour les objectifs de précision attendus [4] [17] [23] [30].

A titre indicatif, le tableau suivant, de Kalnicky et Singhvi [23] présente l'évolution l'incertitude de la mesure obtenue en fonction du temps de mesure. On note une diminution de l'écart par rapport à la concentration moyenne avec l'augmentation du temps de mesure.

⁴ à titre de comparaison, le temps moyen d'une analyse de contrôle en laboratoire interne est de 15 à 30 min pour la préparation de l'échantillon, 15 min pour l'analyse et 10 minutes pour l'exportation des données.

Comparison of DLs (mg/kg) in relationship to measuring times

Element	Measuring time (s)						Average concentration ^a
	15	30	60	120	240	480	
K	1573	1402	745	667	285	362	14278
Ca	1369	882	681	500	265	211	21187
Ti	630	574	445	321	129	120	4155
CrLO ^b	465	252	173	151	117	53	-56 ^c
CrHI ^b	817	516	562	348	137	188	29
Mn	1217	757	756	248	313	225	634
Co	705	567	555	406	252	274	243
Ni	211	140	121	73	84	49	18
Cu	187	148	83	69	32	17	17
Zn	160	120	46	42	45	32	119
As	94	42	52	30	36	17	17
Se	95	25	34	26	12	6	-15 ^c
Sr	104	41	34	34	18	15	351
Zr	54	45	22	14	10	7	196
Mo	14	9	7	6	3	2	3
Hg	95	92	77	56	23	17	-21 ^c
Pb	61	41	42	22	12	11	26
Rb	52	32	18	14	9	6	51
Cd	319	242	105	88	93	46	55
Sn	139	138	52	59	39	36	-13 ^c
Sb	109	90	47	39	29	17	-2 ^c
Ba	87	45	36	30	22	16	336
Fe	2851	2929	2072	1461	855	459	35848

^a Determined by the average of the twelve 480 s measurements (mg/kg).

^b CrLO and CrHI relate to the determination of Cr using the Cd-109 and Fe-55 sources, respectively.

^c Negative values for elements with concentrations below the DL are provided for information purposes only; they do not affect MDL calculations.

TABLEAU 8 : EVOLUTION DE LA PRECISION EN FONCTION DU TEMPS DE MESURE [23]

2.5.2.5. Température

La **température** ambiante peut faire varier la précision de la mesure. Cependant la plupart des appareils XRF de terrain possèdent un système permettant de compenser les fluctuations de température et de calibrer l'appareil à une fréquence fixée. La fréquence de ces calibrations partielles suggérée, dépendante du Plan d'Assurance Qualité est : toutes les 10 à 20 mesures, 1 fois par heure ou lorsque la température fluctue de 5 à 10 °C [33].

2.5.3. Conditions liées à l'échantillon

2.5.3.1. Influence de la granulométrie

L'**hétérogénéité** des échantillons (taille des particules, uniformité, forme de la surface sous la fenêtre d'analyse) va avoir l'effet le plus important sur la corrélation des mesures avec des analyses effectuées en laboratoire [2] [6] [23] [30].

Le tableau ci-dessous [7] présente un exemple de calcul théorique de l'incertitude dans le cas d'un échantillon de sol contenant des particules riches en plomb (type écailles de peinture au plomb). σ_{FE} représente

l'incertitude fondamentale ; c'est-à-dire la fraction de l'écart type aux mesures de référence, due à la nature, forme et minéralogie des particules plombées.

La concentration en plomb dans le contaminant est, dans tous les cas, proche de 400ppm. Les particules sont supposées sphériques, excepté les écailles de peinture, supposées plates et carrées. Etant donné que les particules réelles ont des formes, tailles et concentrations très variables, cette étude ne peut être vue que comme une approximation grossière.

Contaminant particle	Assumptions	Sample or subsample size (grams)	σ_{FE} (%)
Lead shot, 2 mm dia.	95 % Pb, density 11.3 g/cm ³	100	>100
Paint chips, 2 x 2 mm	20 mg/cm ² Pb	100	14.1
Paint chips, 1 x 1 mm	20 mg/cm ² Pb	100	7.1
Paint, .500 mm (#35)	15 % Pb, density 2 g/cm ³	0.3	40.5
Paint, .500 mm (#35)	15 % Pb, density 2 g/cm ³	1.0	22.2
Paint, .250 mm (#60)	15 % Pb, density 2 g/cm ³	0.3	14.3
Paint, .250 mm (#60)	15 % Pb, density 2 g/cm ³	1.0	7.8
Paint, .125 mm (#120)	15 % Pb, density 2 g/cm ³	0.3	5.1
Paint, .125 mm (#120)	15 % Pb, density 2 g/cm ³	1.0	2.8

TABLEAU 9 : INFLUENCE DE LA FORME DES PARTICULES [7]

2.5.3.2. Influence de la cristallographie

Lors de la **présence de cristaux dans la matrice ou d'une disposition en plusieurs couches**, une interférence des mesures est induite du fait de l'utilisation de spectrographie par émissions par les appareils XRF de terrain. En effet, ces éléments participent à la perte d'une partie du signal par réflexion et diffraction des rayons émis par la source. [23]

2.5.3.3. Influence de la teneur en eau

La **teneur en eau** est un paramètre important pour la justesse des mesures. Lors de la calibration de l'appareil (étalonnage usine ou spécifique cf. 2.5.2.3) ou de la corrélation par des méthodes de laboratoire, la teneur en eau doit être connue. Un écart de 5 à 20% de la teneur en eau ne permet plus d'obtenir des valeurs significatives et homogènes.

D'après Laperche [4], entre 20 et 25% d'humidité, peu différent des sols, la corrélation entre les mesures de laboratoire et XRF est assez bonne. Selon elle, un coefficient de correction peut être appliqué afin de corriger l'effet spécifique de l'humidité. Cependant, la méthode n'est pas détaillée dans cette publication [4].

	P1b	P5a	P8	P10	P15	P26
H ₁₀₅ %	25,2	24,7	20,3	20,1	16,4	22,6
[Pb] ICP-AES	9086,4	977,7	357,2	176,6	363,8	2501,5
[Pb] Fluo X	7084,8	924,8	244,2	102,8	432,0	1509,6
[Pb] Fluo X-H	9472,5	1221,5	303,2	128,5	508,6	1913,9
[Pb] Fluo X-coef.	9205,8	1201,7	317,3	133,6	561,3	1961,5
[Zn] ICP-AES	13023,0	1254,4	500,8	284,0	437,1	2910,1
[Zn] Fluo X	10796,8	968,8	335,8	200,2	417,6	1708,8
[Zn] Fluo X-H	14436,0	1279,6	417,0	250,3	491,6	2166,5
[Zn] Fluo X-coef.	13213,6	1185,7	411,0	245,0	511,1	2091,9

Illustration 19 - Taux d'humidité, concentrations en Pb et Zn par ICP-AES et par fluorescence X corrigées (mg kg⁻¹) sur 5 échantillons (Fluo : analyse fluo X terrain, Fluo-H : teneur corrigée par rapport au taux d'humidité et Fluo-coef. : teneur corrigée par rapport à la pente de la droite de régression).

Il existe des améliorations des résultats par connaissance du comportement des échantillons.

Ceci peut être compensé par une préparation (séchage) de l'échantillon l'aide d'un four convectif (le micro-onde n'est pas recommandé en cas de forte teneur métallique de l'échantillon) [5] [23] [33].

2.5.4. Conclusion

Les interférences liées aux limites des appareils sont relativement bien connues puisqu'elles sont valables quel que soit le type de matrice. Afin de limiter l'influence de ces paramètres les appareils proposent plusieurs méthodes d'étalonnage. Ces méthodes permettent de compenser en partie ces incertitudes mais n'empêchent pas les autres paramètres de fluctuer et de provoquer des biais dans la mesure.

La teneur en eau ou les aspects physiques de l'échantillon sont des paramètres faisant fortement fluctuer les valeurs et qui sont très bien anticipés dans les sols mais moins dans les autres matrices.

Pour les protocoles de mesures existants pour les sols, la teneur en eau doit être maintenue constante et en dessous de 20%, le temps de mesure de 2 min.

Le type de préparation de l'échantillon (broyage, tamisage, séchage) est variable et dépend du type de sol mais la plupart des études proposent de se rapprocher des conditions de laboratoires (ce qui peut être contraignant sur site) :

- choisir un échantillon représentatif,
- sécher l'échantillon,
- exclure les particules de taille >2mm,
- broyer les particules,
- quarter et mélanger,
- envoyer un nombre déterminé d'échantillons pour vérification en laboratoire.

On pourrait envisager de tester l'intérêt de raccourcir le temps de mesure avec un temps de préparation plus court. Ainsi on pourrait trouver une relation entre le degré de préparation de l'échantillon et la précision obtenue.

3. CONCLUSIONS DE L'ETAT DE L'ART

Les différents paramètres liés à la matrice, à l'appareil ou au protocole de mesure induisent des interférences parfois importantes dans les mesures sur le terrain.

Dans l'analyse rapide des métaux dans les milieux solides pollués, seule la fluorescence X est présentée comme adaptée dans la littérature.

Son application concerne les sols, les sédiments, les plastiques et les alliages. L'utilisation pour caractériser sur site des résidus de dragage et des boues de lagunage est moins directe du fait de teneurs en eau élevées et des interférences entre les éléments, très concentrés. L'application à la détection de métaux dans les végétaux semble prometteuse.

Des interrogations demeurent sur le niveau d'influence des paramètres physico-chimiques de la matrice du fait de l'hétérogénéité des sols en termes de structures et de composition.

Lors de la comparaison entre les mesures sur site et les mesures en laboratoire, les éléments donnant les meilleurs résultats sont les métaux. L'application aux halogènes est possible mais très peu décrite dans la littérature.

Il y a des interférences entre les éléments, qui peuvent rendre la mesure par fluorescence X invalide à partir d'un certain rapport entre les deux éléments (l'exemple le plus significatif étant le rapport Pb/As) Le Fer cause également d'importantes interférences

L'hétérogénéité de l'échantillon et sa teneur en eau sont parmi les paramètres intrinsèques qui influencent le plus la mesure. La calibration de l'appareil, le choix de la référence, le temps de mesure, sont ses paramètres « opératoires » tout aussi important dans la validité de la réponse de l'appareil.

Pour s'affranchir de l'influence de ces paramètres, ce que l'on peut retenir de l'état de l'art c'est que la littérature préconise trois approches qui conditionnent la qualité de la mesure par fluorescence X, à adapter selon les objectifs :

1. **multiplier les mesures sur site** afin de définir un nombre minimum d'analyses de contrôle en laboratoire et d'établir une relation statistique spécifique au site étudié. Une fois les contraintes de précision établies pour le site, le nombre d'analyses de contrôle pourrait ensuite être réduit. Une corrélation de 70% pourrait suffire dans un objectif de cartographie et de diagnostic de site. L'avantage de cette méthode est que l'on s'affranchit d'une préparation de l'échantillon. Mais a priori la corrélation serait insuffisante pour rejeter en toute confiance une hypothèse quant à la destination d'un déchet (terres polluées, résidu de tri...). Elle nous semble bien adaptée pour un diagnostic de site, une cartographie ou un pré-diagnostic « en urgence » sans possibilité de préparer l'échantillon avant la mesure.
2. **préparer l'échantillon avant la mesure** (séchage, broyage, tamisage) afin de se rapprocher des méthodes de mesures en laboratoire. Cette méthode permet d'améliorer la corrélation entre une mesure sur site et une mesure laboratoire et serait donc adaptée pour un objectif de quantification par rapport à un seuil, par exemple pour le tri des déchets. Son inconvénient est qu'il ne faut pas que le temps de préparation de l'échantillon soit supérieur à celui d'une analyse dans un laboratoire interne. Cette méthode nous semble plutôt adaptée pour des analyses « routinières » en l'absence de laboratoire sur place (par exemple pour un suivi de terres polluées ou une collecte de déchets).
3. **définir un étalon de référence par site** (calibration empirique). L'étalonnage est alors spécifique à chaque série d'analyse. La méthode nécessiterait de calibrer l'appareil avec les données spécifiques du terrain à l'aide d'un nombre d'échantillons initiaux important. Mais le surcoût engendré par l'étape de calibration permet d'obtenir des résultats directement comparables aux analyses de laboratoires. Il apparaît donc que cette méthode s'appliquerait sur des échantillons assez homogènes (à grande échelle), pour des sites importants. Cette méthode nous semble plutôt adaptée pour des analyses « routinières » devant donner une réponse de bonne qualité dans des délais courts. On pourrait par exemple imaginer la calibration sur un échantillon de la même matrice, dopé au niveau des valeurs réglementaires.

Aucune méthode ne se suffit à elle seule et un protocole exhaustif serait probablement à rechercher dans une approche « mixant » les trois méthodes énoncées ci-dessus.

4. OBJECTIFS DES EXPERIMENTATIONS

L'objectif de cette étude expérimentale est de tester les limites et les contraintes d'utilisation d'appareils XRF portatifs appliqués à des matrices diverses (de la matrice «sol » ou « sédiment » à des matrices moins étudiées de type « refus de tri » ou « résidus minéraux »). Plus particulièrement Il s'agit de définir un protocole rigoureux de préparation des échantillons et d'analyse XRF pour chaque type de matrice. et reproductible par les industriels

Dans ce cadre, les expériences permettent d'évaluer les aptitudes d'appareils XRF, en considérant :

- la justesse de l'appareil : l'écart entre la valeur indiquée par l'appareil et la valeur exacte (inconnue mais assimilée à la mesure effectuée en laboratoire) doit être inférieur à l'incertitude prévue par l'appareil ;
- la précision de l'appareil : l'incertitude relative de l'appareil (liée à l'imperfection de l'appareil, aux défauts de la méthode de mesure...) doit être la plus faible possible. Elle dépend de l'appareil, mais aussi de l'élément recherché, et de la matrice dans laquelle se trouve cet élément ;
- la sensibilité de l'appareil, soit la plus petite variation de concentration en un élément détectée. Elle dépend de la méthode de préparation de l'échantillon et du matériau analysé ;
- la fidélité de l'appareil, c'est-à-dire sa capacité à donner toujours le même résultat pour une même analyse; elle conditionne la répétabilité des mesures par un opérateur.

Pour chaque type de matrice, les utilisateurs ont des contraintes spécifiques. Afin de répondre à leurs interrogations, plusieurs paramètres concernant le protocole de préparation des échantillons et le protocole d'analyse, ont été testés pour les différentes matrices; le tableau 10 synthétise le travail effectué. Les objectifs des expérimentations sont développés plus précisément pour chaque matrice ci-après.

		Sol	Refus de tri du broyage des Objets Encombrants (OE)	Sédiments	Résidu minéral
Eléments chimiques analysés	avec les appareils XRF	Pb, Zn, Fe, As, Cd, Cr	Pb, Zn, Fe, As, Cd, Cr, Sb, Cl, S	Pb, Zn, Cu, As, Cr, Ni, Fe et Cl	Fe, Zn, Pb, Cd, Cr, As, Ni, Cl
	en laboratoire	As, Cd, Cr, Pb, Fe, Zn	Pb, Zn, Fe, As, Cd, Cr, Al, Sb, Cl, Br, S	Pb, Zn, Cu, As, Cr, Ni, Al, Fe, Cl	Fe, Zn, Pb, Cd, Cr, As, Ni Al, Cl
	Attentes des utilisateurs	Cartographie et délimitation des zones sources de polluants ou des zones impactées	Orientation rapide vers la filière adaptée, vérification de la conformité à des normes pour la réutilisation (cimenteries)	Orientation sur site vers la filière adaptée (analyse rapide) Test d'une méthode de séchage rapide pour la préparation de l'échantillon avant analyse	Orientation vers la filière adaptée, vérification de la conformité à des normes pour la réutilisation (cimenteries)
Paramètres testés comme influant sur les mesures XRF	Temps de mesure	X			X
	Teneur en eau	X	X	X	
	Représentativité de l'échantillon	X	X		X
	Type d'appareil	X	X	X	X
	Teneur en Cl		X	X	
	Eléments en fortes teneurs				X
	Répétabilité				X
Granulométrie		X			

TABLEAU 10 : EXPERIENCES XRF MENEES

Remarque : les cases blanches signifient que le paramètre n'a pas été testé pour le matériau correspondant, cela ne correspond pas aux paramètres non influents dans les mesures mais à un choix d'investigation au regard des contraintes du projet.

4.1. Matrice sol

L'objectif de l'étude est de valider l'utilisation des appareils XRF portatifs pour la cartographie sur site. Cet outil d'analyse rapide de terrain intéresse en effet de nombreux utilisateurs qui souhaitent par exemple au stade du diagnostic préciser l'extension d'un impact, intervenir régulièrement dans les plans de surveillance des sols de surface ou encore lors d'excavation valider le choix d'orientation de terres.

Les éléments retenus pour l'étude sont le Pb, Zn, Fe, As, Cd, Cr. L'aluminium n'a pas été retenu puisqu'il n'est pas mesurable par fluorescence X, étant un élément chimique trop léger pour la grande majorité des appareils actuels.

Les paramètres testés ont été :

- la représentativité d'un échantillon moyen (profondeur),
- la préparation de l'échantillon sur site et en laboratoire
- l'influence de la teneur en eau,
- la modalité de mesure (répétabilité et reproductibilité).

4.2. Matrice sédiments

La caractérisation rapide doit permettre d'orienter le lot vers la filière de traitement ou de valorisation la plus appropriée. A terme, les industriels concernés souhaiteraient orienter les lots plus rapidement en procédant à un pré-tri sur site des sédiments extraits.

L'objectif de l'étude est de tester les possibilités d'appareils XRF portatifs pour l'analyse de ce type de matrice, de préciser la confiance à accorder aux mesures afin de définir un protocole de mesure rapide et adapté.

Les polluants Pb, Zn, Cu, As, Cr, Ni, Fe et Cl ont été analysés. L'aluminium a été analysé en laboratoire pour caractériser le sédiment.

Les paramètres testés sont :

- la teneur en eau
- l'influence du Cl sur la mesure (dopage des échantillons)
- le type d'appareil utilisé
- la méthode de séchage rapide de l'échantillon

4.3. Matrice refus de tri du broyage des Objets Encombrants (OE)

L'objectif est de tester les possibilités d'appareils XRF portatifs sur ce type de matrice légère et très hétérogène.

Quelques industriels sont en effet intéressés par l'utilisation de ces appareils afin de valider l'orientation de déchets vers la filière d'évacuation la plus adaptée. De grands cimentiers souhaiteraient pouvoir multiplier grâce à ces appareils les contrôles qu'ils effectuent sur des refus de tri avant leur utilisation comme combustible de récupération (vérification de conformité du déchet aux normes en matière d'émissions atmosphériques...).

Les éléments retenus pour étude sont le Pb, Zn, Fe, As, Cd, Cr, Cl, Br et S.

L'aluminium n'a pas été analysé avec les appareils XRF puisqu'il n'est actuellement pas mesurable par fluorescence X, étant un élément chimique trop léger pour les appareils actuels ; il a cependant été mesuré en laboratoire.

L'analyse du Br n'est pas prévue dans le programme de l'appareil XRF de type pistolet fourni. L'appareil de type mobile ne l'effectue que dans un mode spécial RoHS⁵ qui n'a pas été utilisé ; le brome a été analysé uniquement en laboratoire afin de caractériser le déchet.

Les paramètres testés sont :

- la teneur en eau,
- l'influence d'un échantillon moyen de granulométrie réduite
- la séparation en fractions granulométriques
- la teneur en Cl de l'échantillon (dopage au PVC)

4.4. Matrice résidus minéraux

L'objectif de l'étude est de préciser les possibilités d'appareils XRF face à ces matrices.

En effet, diverses industries (fer, aluminium, centrales thermiques...) évacuent dans des filières spécialisées des résidus liés à leur procédé de production. Ces industriels sont intéressés par les appareils XRF portatifs afin de valider rapidement l'orientation des résidus vers la bonne filière. De plus, de grands groupes de cimentiers réutilisent certains résidus minéraux comme constituants de substitution dans le ciment (apport de SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃) : ils souhaiteraient pouvoir sélectionner rapidement les résidus valorisables dans leur activité.

Les éléments retenus pour étude sont le Fe, Pb, Zn, Ni, As, Cd, Cr et Cl.

L'aluminium a été mesuré seulement en laboratoire pour savoir s'il peut induire des interférences.

Les paramètres testés sont :

- le temps de mesure,
- le mode d'analyse : intérêt d'une analyse XRF on site par rapport à une analyse XRF en mode laboratoire
- l'influence d'éléments présents en forte concentration dans la matrice sur la mesure
- le type d'appareil

⁵ RoHS : Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment

5. MATERIEL ET METHODES

5.1. Outils d'analyse

Il s'agit de déterminer dans quelle mesure les analyses XRF peuvent compléter les analyses effectuées en laboratoire et quelle confiance peut leur être accordée.

Deux types d'appareils XRF portatifs ont été testés. Le premier est un appareil XRF de type pistolet, adapté à des mesures in situ sur l'échantillon en place, mais qui peut être également utilisé comme appareil de laboratoire.

Le second est un appareil de type mobile, pouvant donc être aisément déplacé dans un laboratoire sur site, mais qui nécessite le prélèvement préalable d'un échantillon représentatif pour l'analyse, comme un appareil de laboratoire.

5.1.1. L'utilisation de l'appareil XRF de type pistolet

Cet appareil de type pistolet permet le transport et l'utilisation rapide sur site afin de déterminer rapidement la teneur en élément d'un sol ou d'un échantillon en place.

Un dispositif permet d'utiliser l'appareil de type pistolet en mode laboratoire en le plaçant sur un poste de mesure démontable. L'appareil se fixe alors sous le poste et l'échantillon est placé dessus, sous un capot plombé ; l'analyse ne peut débuter que si le capot est correctement fermé. Le lancement des analyses peut alors être piloté depuis l'ordinateur.

Le système de sécurité prévoit une gâchette qui doit être maintenue enclenchée durant toute l'analyse en mode terrain, et un bouton poussoir près de la fenêtre d'analyse qui confirme que l'échantillon obstrue bien la fenêtre d'analyse. En mode laboratoire, un capot plombé assure la protection des opérateurs.



Utilisation de l'appareil sur site



Dispositif adapté aux analyses en laboratoire (§ 5.1.3.4)

PHOTOGRAPHIE 1 : APPAREIL XRF DE TYPE PISTOLET

L'appareil de type pistolet est un analyseur de terrain portatif (1,4 kg) par fluorescence X . Les résultats obtenus sont présentés sous forme graphique (spectre RX) ou sous forme de concentrations.

La gamme d'analyse quantitative de l'appareil va, du plus léger au plus lourd, du soufre au plomb. Le programme fourni permet la mesure de 21 éléments avec deux types de filtres :

- un filtre « éléments lourds » : Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Ag, Cd, Sb, Ba, Hg et Pb
- un filtre « éléments légers » : S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V et Cr

Les échantillons peuvent se présenter sous forme compacte ou en poudre. Pour des mesures *in situ* ou *on site*, il n'existe pas de contrainte de taille de l'échantillon. En revanche, en mode laboratoire, la taille de l'échantillon est limitée par la dimension de la chambre de mesure.

L'appareil peut être utilisé pour une gamme de température comprise entre -7 et 49°C.

Les rayonnements sont émis à travers une fenêtre de mesure en polypropylène lorsque le tube est en fonctionnement. **La fenêtre d'analyse** mesure 1 cm x 2 cm. La section du faisceau (spot) à l'endroit où il touche l'échantillon est approximativement de 20mm.

L'excitation de l'échantillon se fait grâce à une unité électronique renfermant un générateur électrique de rayons X (pas de source radioactive). La tension maximale du tube est de 35kV, le courant maximum du tube X de 10 μ A ; son anode est en argent, et la fenêtre en béryllium mesure 0,127 millimètres d'épaisseur.

Un filtre, appliqué devant la fenêtre du tube pour limiter les interférences de ce dernier, permet de mesurer les « éléments lourds » en basses teneurs, qui, sans le filtre, ne seraient plus dissociables du bruit de fond du spectre. Ce filtre absorbant les rayons de basse énergie, est enlevé pour la mesure des éléments dits « légers », ce qui permet de collecter une intensité maximale pour ces éléments de « basse énergie ». Les concentrations sont mesurées en ppm, en masse par rapport à la masse totale humide. Le programme fourni n'est pas adapté pour les fortes concentrations.

Le détecteur est un semi conducteur refroidi par effet Peltier à -25°C et la résolution (largeur à mi hauteur de la raie K alpha de l'Argent) est typiquement de 210 eV. Le calcul de résolution est automatisé lors du calibrage du détecteur en cas de dérive constatée.

Le calibrage du détecteur doit être effectué chaque jour avant d'effectuer les analyses (durée inférieure à une minute), ainsi l'analyse d'un échantillon standard afin de juger de la contamination éventuelle de la fenêtre de mesure. Lors de la calibration, un Matériaux de Référence Certifiés (MRC) de NIST est placé sous la fenêtre de mesure. La matrice MRC représente la matrice la plus proche qui peut être considérée comme un échantillon de sol réel couramment rencontré. Pour notre série d'expériences, un unique échantillon de référence « sol » était disponible. Ainsi, la calibration spécifique a été réalisée uniquement pour les analyses de sols. Pour les autres matrices, la calibration automatique ou empirique a été utilisée.

Un écran tactile intégré permet de visualiser les analyses en direct, de changer les options et d'enregistrer le nom des échantillons. L'écran tactile est à calibrer une fois par semaine (la calibration dure quelques secondes lors du démarrage de l'appareil, cette calibration est invisible pour l'utilisateur). Six mille analyses peuvent être stockées dans le pistolet. Elles peuvent être transférées vers un ordinateur sous le format du logiciel propre au constructeur et sous format Excel ; les spectres de rayons X sont visualisables directement sur le pistolet, mais également après transfert sur un ordinateur et peuvent être retraités grâce au logiciel fourni.

La durée de l'analyse est variable et configurable. La mesure sur un échantillon de la concentration en éléments lourds et légers nécessite la mise en place d'un « filtre élément lourds » puis d'un « filtre élément légers ». On parle généralement des analyses de 2 x 2 min ou 2 x 4 minutes pour atteindre la précision généralement admise (cf. Partie 1 Etat de l'art). Ce changement de filtre est une manipulation interne à l'appareil, invisible pour l'utilisateur.

5.1.2. L'utilisation de l'appareil XRF de type mobile

Ce sont des versions miniaturisées des appareils de fluorescence X de laboratoire.

A la différence des appareils de type pistolet, les appareils mobiles ne permettent pas de réaliser d'analyse sur la matrice en place. L'échantillon doit être préalablement extrait de la matrice à analyser. Le volume de l'échantillon est limité par celui de la chambre, de dimension 30 cm x 20 cm x 12,5 cm. Ce type d'appareillage permet donc de réaliser des mesures sur échantillon préparé de sols ou de déchets mais ne permet pas de quantifier les éléments sur de plus grosses matrices et lorsque des échantillons ne peuvent être extraits.



PHOTOGRAPHIE 2 : APPAREIL XRF DE TYPE MOBILE

L'appareil fourni est portable (masse d'environ 9 kilogrammes et dimension totale de 30 cm x 33 cm x 20 cm), il peut être amené sur le terrain. Il est composé d'un ordinateur portable (avec système d'exploitation et écran tactile), d'un bloc contenant la source avec la fenêtre de mesure sur le dessus, ainsi que d'un capot protégeant l'opérateur des rayons X. Un dispositif de sécurité empêche l'émission des rayons X si le capot n'est pas rabattu.

La puissance de la source est augmentée par rapport aux appareils portables. On dispose ainsi d'un tube à rayons X de tension maximale 50 kV et de courant maximum de 200 μ A, permettant d'augmenter la rapidité des mesures effectuées et de disposer d'une meilleure précision dans l'analyse des raies d'absorption.

Les différents modes d'analyse fournis sont les modes « alliages », « sols », « RoHS » et « empirique ». Trente deux éléments sont analysables avec les programmes fournis, mais pas tous sous les mêmes modes :

- S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Br, Sr, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Hf, Ta, W, Re, Au, Hg, Pb et Bi.
- Les éléments « légers » ne sont analysables que sous le mode « sol ».

Quel que soit le mode utilisé, le détecteur doit être calibré chaque jour à l'aide d'un échantillon standard. Lorsque l'utilisateur dispose d'un échantillon correspondant au mode, il faut placer l'échantillon sur la fenêtre de mesure et la calibration se déroule automatiquement une fois le mode choisi. A défaut d'échantillons adaptés, la calibration est réalisée empiriquement.

Le mode « sol » est approprié pour des échantillons contenant une matrice d'éléments « légers » comme Si, Al, C. Il est généralement utilisé pour analyser du sable, du sol ou du sédiment. Il utilise deux énergies de 50kV pour les éléments « lourds » et de 15kV pour les éléments « légers » de type Cl, Cr et Ti. Cependant la calibration est faite avec des standards de matrice sol.

Le mode « empirique » est similaire au mode sol, mais il n'est pas calibré avec des échantillons de sols de composition connue et n'a qu'un faisceau à 50kV. Il donne en général les résultats les plus précis si l'utilisateur le calibre en utilisant des standards connus proches du matériau analysé. Cependant si le matériau testé est très différent du matériau utilisé pour calibrer l'appareil les résultats ne sont pas aussi précis, et c'est à l'utilisateur seul de vérifier si l'appareil est correctement calibré. Ce mode s'adresse donc à **un utilisateur formé et qui doit avoir des standards pour chaque type de matrice qu'il utilise.**

Le mode « analytique » est souvent utilisé pour analyser des alliages solides. Les alliages ont une base de métal de type Fe ou Cu. Parfois la base métallique est Al, mais le mode analytique peut le doser si c'est un alliage solide. Pour l'analyse d'une poudre minérale, ce mode est utilisable, mais le mode « sol » peut à priori être également satisfaisant.

Le **mode « RoHS »** est calibré avec des standards plastiques. Il permet de tester si l'échantillon répond à la législation européenne (directive 2002/95/CE) cependant il ne permet la mesure que des seuls éléments Pb, Hg, Br, Cd et Cr.

Pour notre série d'expériences, un unique échantillon de référence « alliage » était disponible. Ainsi, la calibration spécifique a été réalisée uniquement pour les résidus minéraux. Pour les autres matrices, la calibration automatique ou empirique a été utilisée. Cette approche a été conseillée par le fournisseur de l'appareil.

5.1.3. Les différents types de mesures utilisés et les préparations associées

5.1.3.1. Calibration des appareils

La calibration spécifique à l'aide d'un échantillon standard de concentration connue (NIST) n'est possible que pour les matériaux courants (sols, alliages, plastiques électroniques,...). Dans le cadre de nos expérimentations, des matrices spécifiques ont été testées sans avoir d'échantillon standard pour réaliser la calibration. Dans ce cas, le fournisseur de l'appareil conseille plusieurs solutions :

- Calibrer l'appareil avec un échantillon dont les caractéristiques (matière, densité, concentrations, ...) sont relativement proches de l'échantillon à analyser. Dans ce cas, il apparaît un biais difficilement quantifiable sur la représentativité des analyses.

- Calibrer l'appareil avec le mode de calibration « empirique » ou « adaptative » (cf.2.5.2.3)

- Calibrer l'appareil avec un échantillon représentatif de la matrice analysée sur lequel l'utilisateur aura réalisé une analyse en laboratoire. Toutefois, cette méthode est adaptée pour les industries spécifiques mais n'écarte pas les problématiques liés à la préparation de l'échantillon ou la variabilité de celui-ci.

Lors d'une mesure sur un échantillon avec un appareil à Fluorescence X, la limite de détection diminue avec le temps d'analyse (cf.2.5.2.4). Ainsi, les limites de détection présentées seront différentes pour tous les échantillons. De plus, pour obtenir une plus grande lisibilité dans les tableaux et les graphiques, dans la suite du rapport, certaines valeurs inférieures aux limites de détections seront notée égales à zéro.

5.1.3.2. Mesures « in situ »

Ce type de mesure n'est possible qu'avec l'appareil de **type pistolet**. La mesure se fait directement sur l'échantillon en place. Elle nécessite un opérateur qui maintient le pistolet au contact de l'échantillon durant toute la mesure. La fenêtre d'analyse doit être nettoyée entre chaque analyse (pinceau ou chiffon sec). Un film plastique (consommable de fluorescence X ou bien sac de congélation) peut être intercalé pour éviter une contamination de la fenêtre lorsque la matrice est trop humide. L'influence du film sur la mesure est alors prise en compte (absorption d'une partie du signal et analyse de la composition du film par l'appareil).

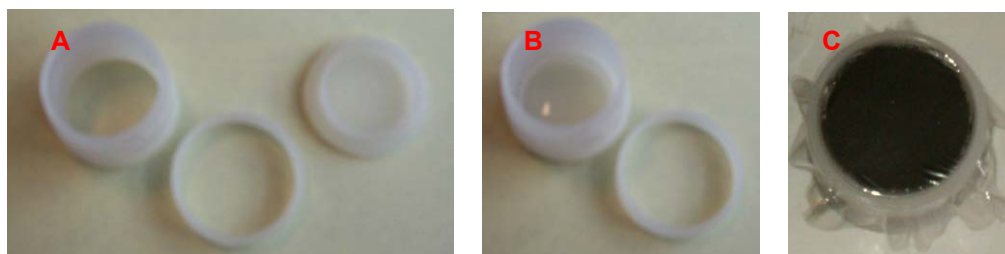
5.1.3.3. Mesures « on site »

L'analyse se fait sur le site sur un échantillon prélevé. Avec l'appareil de type pistolet, elle peut être réalisée de la même façon que la mesure « in situ ». Elle peut également être menée avec les appareils de type pistolet et de type mobile de la même façon que les mesures en mode laboratoire.

5.1.3.4. Mesures en mode laboratoire et préparation associée

En mode laboratoire, les mesures ont été réalisées avec les appareils de type pistolet et de type mobile.

- L'appareil de type pistolet est fixé sous un poste de mesure démontable. L'échantillon a été placé directement sur la fenêtre de mesure. Il est parfois préparé dans une coupelle à bague, afin de ne pas contaminer la fenêtre. Les coupelles utilisées pour cette étude sont constituées d'une bague de 32 millimètres de diamètre, recouverte d'un côté d'un film en Mylar de 6µm d'épaisseur et de l'autre d'un couvercle. L'échantillon est placé dans la coupelle au contact du film en Mylar, à travers lequel il est analysé.



Légende :

A - Bague, clip pour film et couvercle ;

B - bague et couvercle assemblés en coupelle et clip pour le film ;

C - coupelle assemblée avec film Mylar remplie par un échantillon de boue d'alumine

PHOTOGRAPHIE 3 : COUPELLES POUR PREPARATION D'ECHANTILLONS AVANT ANALYSE XRF.

-
- L'appareil de type mobile nécessite la préparation de la coupelle afin de ne pas contaminer la fenêtre et d'analyse.

Le film en Mylar utilisé est du polyester contenant uniquement du phosphore et du calcium en tant qu'impuretés.

La préparation habituelle de l'échantillon consiste en une homogénéisation, éventuellement un broyage selon la granulométrie de la matrice étudiée et un séchage. L'échantillon est tassé au maximum pour éviter l'absorption des rayons X par l'air.

5.1.4. Analyses en laboratoire

La mesure quantitative élémentaire de la teneur en métaux (arsenic, cadmium, chrome, cuivre, plomb, nickel, zinc, antimoine, aluminium et fer) a été effectuée par ICP-AES pour l'ensemble des matrices conformément à la norme NEN-EN-ISO 11885. La méthode de mesure suit la norme NEN-EN-ISO 11885. La minéralisation à l'eau régale pour les échantillons de sol et boue est basée sur la norme NEN 6465. Pour la matrice refus de tri du broyage des Objets Encombrants (OE) une autre méthode a été utilisée en supplément sur un échantillon brut : l'analyse a été effectuée par ICP-MS selon la norme ISO 15586 adaptée.

Les chlorures ont été obtenus par chromatographie ionique.

L'analyse des halogènes sur la matrice refus de tri est exécutée selon une méthode interne au laboratoire consistant en une calcination suivie d'une chromatographie ionique.

Les limites de quantification et incertitudes sur les mesures sont indiquées Tableau 11.

Plusieurs opérations ou préparations de l'échantillon peuvent être réalisées par le laboratoire :

Le **broyage** (concassage à 4mm), est effectué lorsque la matrice est hétérogène ou grossière. Si l'échantillon de sol est composé d'humus et que quelques pierres sont présentes, la terre sera prélevée en évitant les pierres. Dans le cas de matrices diverses (déchets, bois, bitumes...), un broyage est généralement nécessaire. L'échantillon est broyé dans son intégralité à 4mm (cela dure de quelques minutes à une demi heure ; le broyeur est constitué d'une plaque fixe et d'une plaque mobile, permettant ainsi un broyage efficace tout en évitant de perdre un maximum d'éléments volatiles à cette étape préparative).

L'échantillon broyé récupéré est alors séparé en sous-échantillons par quartage pour les diverses analyses demandées (MS, métaux, anions). Le reste de l'échantillon est reconditionné dans son pot et stocké en chambre froide (3-4°C). Les sous-échantillons sont confiés aux différents départements pour l'extraction et la mesure, avant d'être éliminés.

La **mesure de la matière sèche** se fait de la manière suivante : l'échantillon est placé en étuve à 40°C pour éviter l'évaporation des éléments les plus volatiles, notamment le mercure (une nuit suffit à sécher la majorité des échantillons).

La **minéralisation avant analyse des métaux** se fait par ajout d'eau régale (solution aqueuse d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique) sur l'échantillon dans un tube en téflon. Ce tube est scellé afin de supporter l'augmentation de pression lors de la destruction sous micro-ondes (environ 30min, à comparer avec une méthode à reflux classique qui prend environ 2h30). Après minéralisation et centrifugation, les particules de

sol sont déposées au fond d'une solution acide aqueuse limpide. Cette solution sera analysée par ICP-AES pour les métaux sauf le mercure, analysé par AAS.

L'extraction pour la mesure des anions: est simplement réalisée à l'eau déminéralisée puisque, comme les métaux à l'état ionique, les anions sont solubles dans l'eau.

Composé	norme	Méthode d'analyse	LQ (ppm)	incertitude (%)
Teneur en eau	Basé sur ISO 11465 NEN ISO 11465	Séchage en étuve à 40°C	0,1% ☒	
As	basé sur ISO 11885 ISO 1586 adaptée	ICP-AES ICP-MS	4* 3 ☒	10 20
Cd	basé sur ISO 11885 ISO 17294-2	ICP-AES ICP-MS	0,4* 1☒	10 20
Cr	basé sur ISO 11885 ISO 17294-2	ICP-AES ICP-MS	15* 5 ☒	15 20
Cu	basé sur ISO 11885	ICP-AES	5*	10
Pb	basé sur ISO 11885 ISO 17294-2	ICP-AES ICP-MS	13* 1☒	10 20
Ni	basé sur ISO 11885	ICP-AES	3*	10
Zn	basé sur ISO 11885 ISO 17294-2	ICP-AES ICP-MS	20* 5 ☒	10 20
Sb	basé sur ISO 11885 ISO 17294-2	ICP-AES ICP-MS	4* ☒	10 20
Al	basé sur ISO 11885 ISO 17294-2	ICP-AES ICP-MS	50* 10 ☒	15 20
Fe	basé sur ISO 11885 ISO 17294-2	ICP-AES	50* 10 ☒	15 20
Chlorures	ISO 10304-1/2	Chromatographie ionique	10	10
Cl total		Calcination/chromatographie ionique	10 ☒	20
Br total		Calcination/chromatographie ionique	20 ☒	20
S total		Calcination/chromatographie ionique	10 ☒	20

*Basé sur une matrice sol. Si la matrice interfère, les limites de quantification seront augmentées. Pour les matrices diverses (plastiques, résidus, déchets...), des préparations, dilution ou contrôles spécifiques de l'échantillon peuvent être nécessaires. Ces tests sont effectués par le département R&D-Innovation du laboratoire.

☒ Basé sur une matrice déchet. Cette méthode n'a été utilisée que pour un échantillon brut du refus de tri du broyage des Objets Encombrants (OE)

TABLEAU 11 : METHODES, NORMES, LIMITES DE QUANTIFICATION ET INCERTITUDES ASSOCIEES AUX ANALYSES EN LABORATOIRE

Remarque : dans la suite du rapport, on parlera indistinctement de valeurs en [ppm] et en [mg/kg MS].

Plus d'informations concernant les méthodes d'analyses en laboratoire et les références normatives pour les sols sont disponibles dans le document suivant :

➡ « Guide MEDAD - Diagnostics de Site – Annexe G : Choix d'un laboratoire - Version du 08/02/07 »

5.2. Protocoles mis en œuvre

Afin de répondre aux objectifs énoncés page 36, un protocole d'expérimentation a été élaboré. Un résumé des expérimentations est présenté ci-dessous.

	expérimentations	protocole
test d'un protocole de séchage rapide	réalisation de courbes de séchage	séchage d'un sédiment fluvial au four convectif (40°C, 80°C, 100°C et 150°C), au micro-onde (380 Watts et 620 Watts), et mesures sur les échantillons obtenus
matrice sol	cartographie in situ	mesures XRF en 20 points et deux horizons avec différents protocoles de préparation
	test de l'influence de la teneur en eau	dopage de 3 échantillons à 0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25% et 30% d'eau
matrice sédiment : boue fluviale et boue portuaire	mesures sur brut	mesure sur les deux sédiments
	test de l'influence de la teneur en eau	mesures sur les deux sédiments séchés puis dopés en eau (5 teneurs pour le sédiment fluvial, et 7 pour le portuaire) la teneur maximale étant celle du brut
	test de l'influence de la teneur en sel	mesures sur le sédiment fluvial séché dopé de 0% à 2,36% de Cl
matrice refus de tri du broyage des Objets Encombrants (OE)	test de l'influence de la granulométrie	mesures sur échantillon brut puis sur échantillon découpé et sur leurs différentes fractions granulométriques
	test de l'influence de la teneur en eau	mesures sur un échantillon découpé séché puis dopé à 10%, 20% et 30% d'eau
	test de l'influence d'un dopage au PVC	mesures sur un échantillon découpé puis dopé en PVC en 5 paliers jusqu'à atteindre 1,5% de chlore et 450 ppm de plomb
matrice résidus minéraux : boues d'aciérie et porteurs d'alumine	influence d'une mesure on site et en laboratoire	mesures avec l'appareil de type pistolet sur les quatre matrices avec ces deux modes
	influence du temps de mesure	mesures on site avec le pistolet de 1*2 min 2*2 min et 2*5min, puis en mode laboratoire avec les deux appareils de 2*1min, 2*2min, 2*3min, 2*4min et 2*5min sur chaque échantillon
	influence de la teneur élevée en certains éléments	observation des spectres et comparaison des deux types de matrice (boue d'aciérie et porteur d'alumine)

TABLEAU 12 : RESUME DES PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

Le déroulement des expérimentations été décrit dans le détail dans la partie suivante, le protocole est détaillé en annexe 5.

6. EXPERIMENTATIONS

6.1. Sédiments portuaires et fluviaux

6.1.1. Présentation de la matrice étudiée

Un sédiment de **boue fluviale** et un sédiment de **boue portuaire** ont été étudiés. Ces sédiments ont été prélevés par un groupe industriel lors d'opération de dragage.

Afin de tester les possibilités des deux appareils XRF portatifs à mesurer les polluants Pb, Zn, Cu, As, Cr et Ni, un bidon de 8,5 kilogrammes pour le sédiment fluviale et de 7,5 kilogrammes pour le sédiment portuaire ont été fournis. Ils ont été conservés au réfrigérateur à 6°C dans un bidon en plastique fermé pendant toute la durée des expérimentations.

Remarque concernant la teneur en eau des échantillons :

La teneur en eau des échantillons de sols est donnée ou calculée selon la formule suivante :

$$\omega = 100 \times (M_h - M_s) / M_s$$

avec : ω : teneur en eau exprimée en %

M_h : masse de l'échantillon brut ou humide

M_s : masse de l'échantillon sec



PHOTOGRAPHIE 4 : APERÇU DE LA BOUE FLUVIALE ET DE LA BOUE PORTUAIRE BRUTES

Ces sédiments, de granulométrie très fine de type limon, sont très riches en matière organique, notamment la boue portuaire, dont la couleur noire et l'odeur indiquent la présence d'hydrocarbures.

L'analyse en laboratoire accrédité COFRAC de ces deux sédiments bruts donne les résultats suivants :

Description		Boue portuaire	Boue fluviale
Matière sèche	% massique	45,1	63,5
METAUX			
aluminium	mg/kg MS	<50	<50
arsenic	mg/kg MS	18	5.3
chrome	mg/kg MS	53	22
cuivre	mg/kg MS	450	23
plomb	mg/kg MS	290	37
nickel	mg/kg MS	15	18
fer	mg/kg MS	18000	15000
zinc	mg/kg MS	980	91
DIVERSES ANALYSES CHIMIQUES			
chlorures	mg/kg MS	18000	72

TABLEAU 13 : RESULTATS D'ANALYSE DES ECHANTILLONS DE BOUE PORTUAIRE ET DE BOUE FLUVIALE EFFECTUEES DANS UN LABORATOIRE ACCREDITE COFRAC

L'échantillon de boue portuaire est plus concentré en métaux que l'échantillon de boue fluviale. Les aptitudes des appareils XRF sont donc testées sur deux gammes de concentration. L'influence du sel contenu dans la boue portuaire sur les mesures XRF sera également évaluée.

6.1.2. Objectif : test des méthodes de séchage des échantillons

L'objectif du séchage de l'échantillon préalablement à la mesure est de réduire l'incertitude, liée à une teneur en eau qui serait variable.

L'objectif de l'expérimentation est d'identifier la méthode la plus rapide et respectueuse de la composition de la matrice

Le séchage devra être le plus rapide possible et non destructif. C'est pourquoi, après des tests rapides, l'utilisation d'un dessiccateur ou d'un décapeur thermique n'a pas été retenue. Le séchage doit évidemment permettre la préservation des éléments à mesurer : Fe, Pb, Zn, Cu, As, Cr, Ni, Al et Cl.

6.1.3. Déroulement

Les expérimentations menées sont résumées Tableau 14, avant d'être précisément décrites dans cette partie.

Types de séchage testés (réalisation d'une courbe de séchage)	Mesures XRF avec l'appareil de type pistolet	Mesures XRF avec l'appareil de type mobile	Analyse en laboratoire
four porte fermée à 150°C	-1 mesure de 2x4 min en mode laboratoire de chaque échantillon sec directement au contact de la fenêtre de mesure	- 1 mesure de 2x4 min en mode « sol » d'une coupelle préparée à partir de chaque échantillon sec et d'un film en Mylar de 6µm d'épaisseur	Analyse de l'échantillon de sédiment fluvial brut : Fe, Pb, Zn, Cu, As, Cr, Ni, Al et Cl (échantillons bruts et analyses exprimées en MS)
four porte entrouverte à 40°C			
four porte entrouverte à 80°C			
four porte entrouverte à 100°C			
four porte entrouverte à 150°C			
micro-onde puissance 380 watts			
micro-onde puissance 620 watts			

TABLEAU 14 : EXPERIMENTATIONS REALISEES POUR LE TEST DES METHODES DE SECHAGES SUR LE SEDIMENT FLUVIATILE

Des barquettes en aluminium jetables ayant une base de dimension 11,2*18 cm et supportant le four traditionnel et le micro-onde ont été utilisées.

Le protocole est le suivant :

- mélange du bac de sédiment
- Tarage de la barquette en aluminium sur une balance d'une précision de 10mg
- 150g de boue fluviale est étalée à l'aide d'une spatule en bois sur toute la surface de la barquette (couche d'une épaisseur d'environ 4mm).



PHOTOGRAPHIE 5 : PESEE D'UN SEDIMENT FLUVIATILE BRUT AVANT SECHAGE

- Pesée de la barquette
- Début du séchage
- Régulièrement, pesée de la barquette



Sédiment fluvialite partiellement sec



Sédiment fluvialite en fin de séchage

PHOTOGRAPHIE 6 : ASPECT DU SEDIMENT FLUVIATILE AU COURS DU SECHAGE,

Dans le cas du séchage au four traditionnel, la température précise dans le four est mesurée à l'aide d'un thermocouple. Le séchage n'est débuté que lorsque la température du four s'est stabilisée à la température souhaitée. La température précise est relevée pour contrôle avant chaque pesée.



PHOTOGRAPHIE 7 : FOUR TRADITIONNEL ENTROUVERT ET THERMOCOUPLE DE CONTROLE

Dans le cas du four micro-onde, la barquette est sortie 30 secondes avant la pesée pour permettre l'évacuation de la vapeur d'eau.

6.1.4. Résultat : Efficacité des méthodes de séchage :

Les expériences de séchage ont permis de tracer pour les différentes méthodes l'évolution du poids du sédiment en fonction du temps.

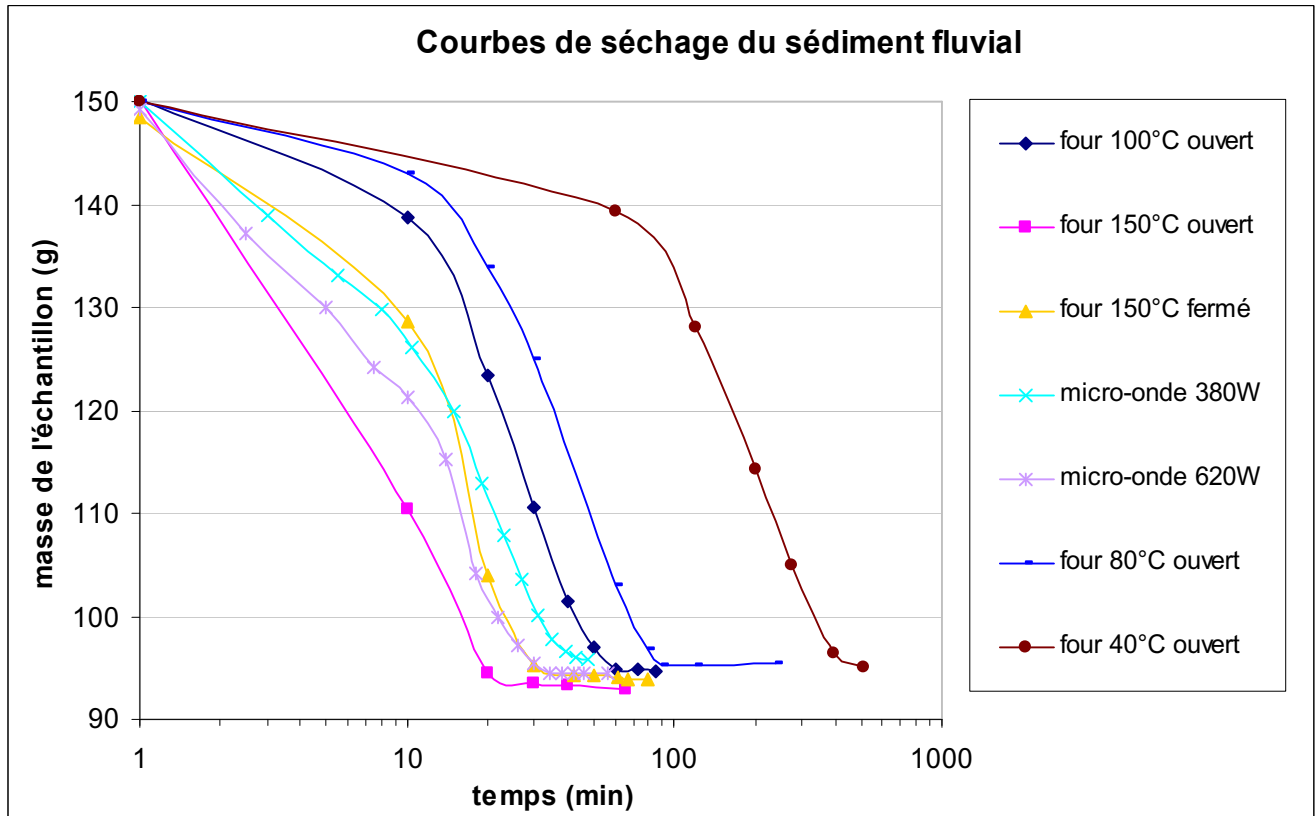


FIGURE 3 : COURBE DE SECHAGE DU SEDIMENT FLUVIATILE POUR DIFFERENTES METHODES DE SECHAGE

Les différentes méthodes de séchage rapide testées amènent une perte de 36 à 38% du poids initial. A 40°C, le séchage de 150 g de boue nécessite 7h. Le four traditionnel entrouvert à 150°C est également très efficace puisque le poids est presque stabilisé après 20 minutes.

Les méthodes utilisant le four micro-onde amènent une stabilisation du poids pour une perte de masse plus faible (36%). Au départ la perte de masse est très rapide mais lorsque la teneur en eau chute, la température de l'échantillon soumis aux micro-ondes n'est plus suffisante pour permettre une perte rapide de l'eau.

6.1.5. Pertinence des différentes méthodes de séchage et conclusions

Le séchage peut être à l'origine de la perte de certains éléments volatils. Il est important que cela soit sans conséquence sur les analyses prévues avec les appareils XRF.

Une analyse avec l'appareil XRF de type pistolet puis avec l'appareil XRF de type mobile a été effectuée sur les sédiments séchés avec les différentes méthodes précédemment décrites.

Pour chaque type de séchage :

- L'échantillon séché est passé au pilon (l'échantillon séché étant compact).
- Lorsque l'ensemble de l'échantillon possède une granulométrie inférieure à deux millimètres, quelques cm de l'échantillon sont placés au contact de la fenêtre de mesure de l'appareil XRF de type pistolet pour analyse ; une mesure de 2*4 minutes est effectuée. Le reste de l'échantillon est gardé dans un pot de 50ml plein pour éviter la réhydratation ultérieure de l'échantillon. Une coupelle avec film Mylar 6µm est préparée.
- Une mesure de 2*4 minutes est effectuée en mode « sol » à l'aide de l'appareil XRF de type mobile sur une coupelle (film Mylar 6µm) réalisée à partir de l'échantillon.

Les résultats de ces analyses sont présentés Tableau 15.

Sur les éléments étudiés, on ne note pas d'influence visible de la méthode de séchage, les résultats étant homogènes compte-tenu des incertitudes associées.

La méthode de séchage au four entrouvert à 80°C a été retenue. L'utilisation du four entrouvert permet en effet de contrôler la température de séchage, contrairement au micro-onde. De plus, elle ne monopolise pas la présence continue d'un opérateur. Enfin elle évite la concentration éventuelle de substances dangereuses lors du séchage, comme cela pourrait être le cas avec un micro-onde ou un four fermé (**risques d'explosion notamment en présence d'hydrocarbures**). La température de 80°C a été retenue, car elle permet un séchage relativement rapide (1h30 au lieu de 7h à 40°C) tout en limitant la perte éventuelle de volatils (par rapport à un séchage à 150°C).

Il est cependant important de rappeler que cette méthode ne protège pas l'utilisateur de l'évaporation de substances éventuellement dangereuses, et donc qu'un système de ventilation, une hotte, ou l'utilisation d'une étuve avec filtres est nécessaire, et relève de la responsabilité de l'utilisateur.

	durée de l'analyse (s)	Type de séchage	unité	Fe +/-	Pb +/-	Zn +/-	Cu +/-	As +/-	Cr +/-	Ni +/-	Cl +/-
Appareil de type Mobile	2*240	four 40°C ouvert	ppm	22737 114	43 3	84 7	35 11	0 11	73 4	0 41	0 813
	2*120	four 80°C ouvert	ppm	22310 153	44 4	86 11	0 50	0 18	82 6	0 60	0 1123
	2*240	four 100°C ouvert	ppm	23035 115	46 3	88 8	0 34	0 12	74 4	0 43	0 803
	2*240	four 150°C ouvert	ppm	23419 118	40 3	75 7	0 33	0 11	75 4	0 40	0 822
	2*240	four 150°C fermé	ppm	22794 114	41 3	82 7	0 31	0 11	78 4	0 40	0 802
	2*240	micro-ondes 380W	ppm	22631 96	44 3	93 7	0 33	0 11	80 3	0 41	0 662
	2*240	micro-ondes 620W	ppm	23563 118	47 3	90 7	0 33	0 11	81 4	0 40	0 811
Appareil de type Pistolet	2*240	four 40°C ouvert	ppm	18448.37 189.23	44.67 5.54	57.18 10.02	25.47 10.37	0 6.18	26.16 13.63	0 30.34	2910.78 1376.23
	2*120	four 80°C ouvert	ppm	19202.92 268.41	47.2 7.84	61.36 14.11	62.19 16.23	0 8.51	39.86 19.62	61.27 30.15	0 2959.31
	2*240	four 100°C ouvert	ppm	18674.52 187.42	55.62 5.8	58.35 9.85	35.18 10.48	0 6.35	55.76 14.13	0 29.58	4711.47 1416.77
	2*240	four 150°C ouvert	ppm	19240.78 191.96	47.41 5.62	69.01 10.28	28.5 10.49	6.57 4.23	52.88 13.97	54.26 21.53	3789.4 1408.63
	2*240	four 150°C fermé	ppm	18777.62 189.04	52.56 5.73	55.79 9.83	28.95 10.33	0 6.24	47.23 13.9	0 30.17	3404.78 1399.59
	2*240	micro-ondes 380W	ppm	18462.34 186.55	49.4 5.62	60.79 9.91	33.13 10.42	0 6.2	49.51 13.95	0 29.97	5161.31 1403.73
	2*240	micro-ondes 620W	ppm	19133.85 191.19	49.32 5.67	55.95 9.9	24.62 10.26	0 6.32	0 20.49	0 30.51	2264.87 1380.12
Analyse réalisées en laboratoire par ICP			mg/kg MS	15000	37	91	23	5.3	22	18	72

TABLEAU 15 : RESULTATS D'ANALYSE AVEC LES APPAREILS XRF DU SEDIMENT FLUVIATILE SECHE PAR DIFFERENTES METHODES

6.2. Matrice sol

6.2.1. Présentation du site d'étude

Une parcelle de soixante mètres sur trente mètres a été retenue à proximité d'un site Industriel anciennement émetteur de plomb atmosphérique. Ce site a été jugé intéressant à cartographier puisqu'il présente un impact connu au Pb et Cd. Suite à la prescription de la DRIRE, CSD Azur effectuée depuis 2000, un suivi des terrains en périphérie de l'usine.

L'industrie en question, a fabriqué du plomb de 2^{ème} fusion à partir de batteries usagées (environ 40 000 t/an). Cette activité est définitivement arrêtée depuis plusieurs années. Une activité de cassage et de broyage des batteries usagées subsiste sur le site, ainsi qu'une activité de recyclage du polypropylène.

Environ 45 prélèvements de sol superficiel sont réalisés chaque année depuis 2000 en périphérie de l'usine, dans un rayon d'un kilomètre. Les analyses dans le sol ont conduit à confirmer l'impact des émissions atmosphériques, vis à vis du cadmium et du plomb notamment. La surface concernée englobe la zone industrielle et également les zones résidentielles et agricoles.

Les activités anciennes du site ont contribué à l'envol de substances par voie atmosphérique à partir de la cheminée (émissions canalisées) et de l'envol de poussières depuis les zones de stockage et de manipulation (émissions diffuses).

La zone d'influence des activités du site, ainsi que les limites des zones concernées par des servitudes sont présentées dans la figure ci dessous. Le panache orienté nord-sud retrace l'influence de la direction des vents dominants. Localement des anomalies de concentration pourraient s'expliquer par l'influence des activités périphériques (zone industrielle, autoroute, sédimentation du ruisseau proche, ...).

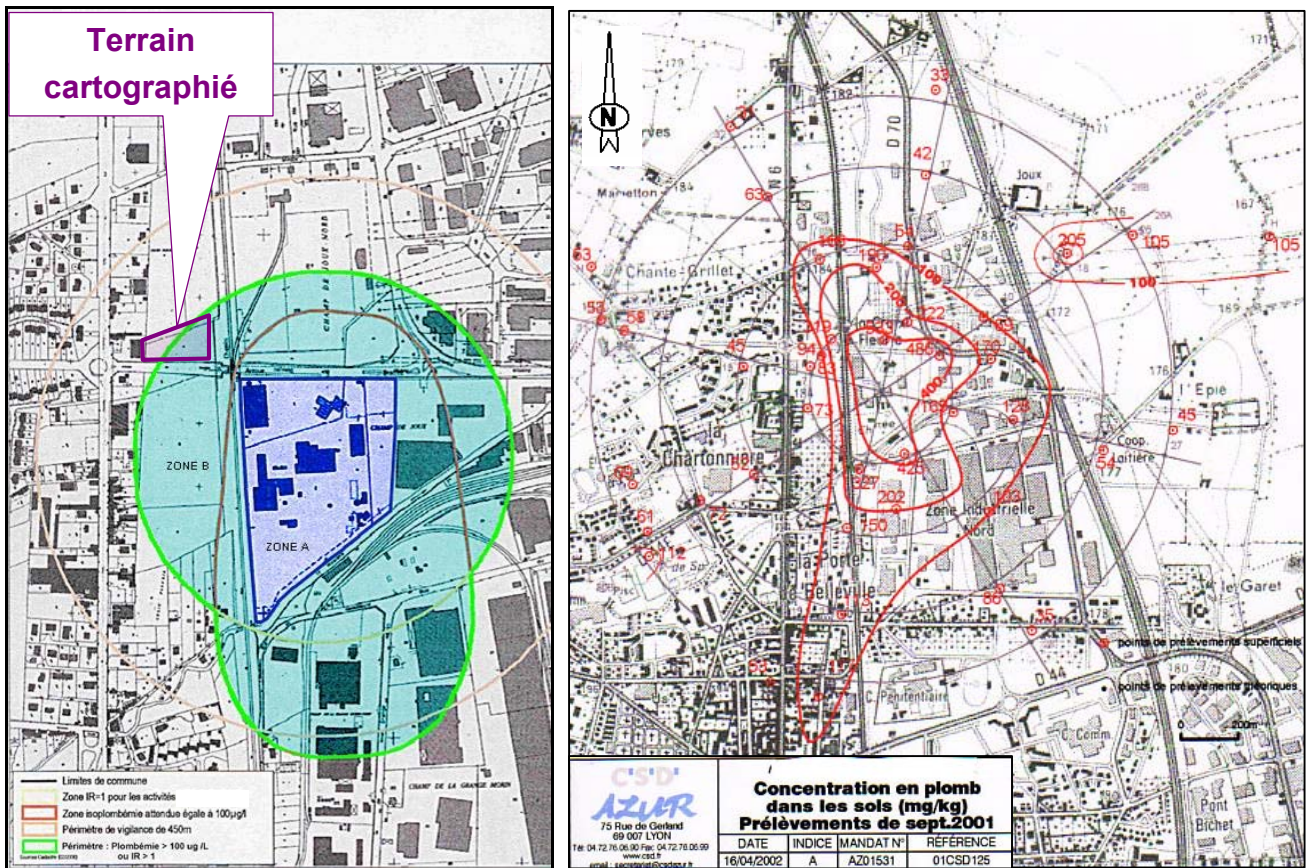


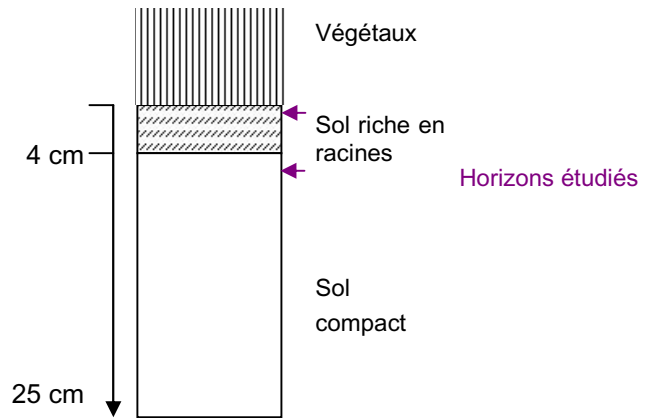
FIGURE 4 : ZONES D'INFLUENCE DES ACTIVITES DU SITE INDUSTRIEL

Le terrain choisi pour les expériences de cartographie se trouve en partie sur les zones de servitude actuelles. Au vu des lignes d'iso-concentrations en plomb, issues des études antérieures, ce terrain est particulièrement intéressant car il devrait permettre de préciser la capacité d'appareils XRF portatifs à détecter ce type de variation.

D'un point de vue géologique, les coupes de forages réalisés lors de la construction de l'usine et dans le cadre de la surveillance de la qualité des sols et de la nappe ont permis de distinguer les formations géologiques suivantes (de haut en bas) :

- un horizon très hétérogène, surmonté par un niveau argilo-limoneux d'un mètre d'épaisseur moyenne, caractérisé par de rapides variations de faciès latéral et composé essentiellement de limons argileux, incluant des niveaux de sables et de graviers. Ce complexe possède une épaisseur variable de douze à quinze mètres environ.
- un ensemble plus grossier de sables et de graviers, ponctué de passées argileuses peu épaisses. Sous le site, ce niveau grossier est épais de cinq à sept mètres. Il s'épaissit en direction de la rivière pour atteindre une quinzaine de mètres. Il constitue le premier aquifère important reconnu localement.

Le sol superficiel du site étudié ne présente pas quant-à lui d'élément grossier, il s'agit de terre végétale. La végétation est de type prairie herbacée. Les premiers centimètres sont donc en grande partie occupés par les racines des végétaux. Au delà peu de racines persistent.



PHOTOGRAPHIE 8 : SECTION VERTICALE DE LA PARTIE SUPERFICIELLE DU SOL DU SITE

Deux horizons ont été étudiés, le premier étant l'horizon de surface, riche en racines et le second situé à la profondeur de 5 cm, profondeur à laquelle peu de racines pénètrent.

6.2.2. Influence de la préparation de l'échantillon et du mode d'utilisation de l'appareil

6.2.2.1. Conditions générales de la campagne de mesure

La cartographie a été effectuée les 21 et 22 mai 2007 sur une zone située à proximité du site industriel .

Les informations météorologiques ont été communiquées par la « Communauté de Communes Beaujolais Saône Pierres Dorées » :

Le 21 mai, le ciel était un peu couvert et la température mesurée sur le terrain s'étalait de 23°C à 35°C au cours de la journée (températures minimale journalière de 11,8°C et maximale de 27,8°C .

Le 22 mai le ciel était dégagé avec une température mesurée sur le terrain de 26 à 35°C (température minimale journalière de 12,1°C et maximale de 28,4°C. Les précipitations ont été de 122,3 millimètres au cours du mois de mai 2007 avec notamment 48,3 millimètres pour le seul 14 mai.

date	Température mini	Température maxi	Pluviométrie
16/05/07	6,4	17	12,5 mm
17/05/07	11,2	16,4	3 mm
18/05/07	13,9	21,2	-
19/05/07	8,6	25,5	2,4 mm
20/05/07	15,8	27,5	-

TABLEAU 16 : CONTEXTE METEOROLOGIQUE DE LA CARTOGRAPHIE REALISEE LES 21 ET 22 MAI 2007

Les points de cartographie ont été placés selon une maille régulière de quinze mètres sur dix mètres sur une surface de soixante mètres sur quarante mètres.

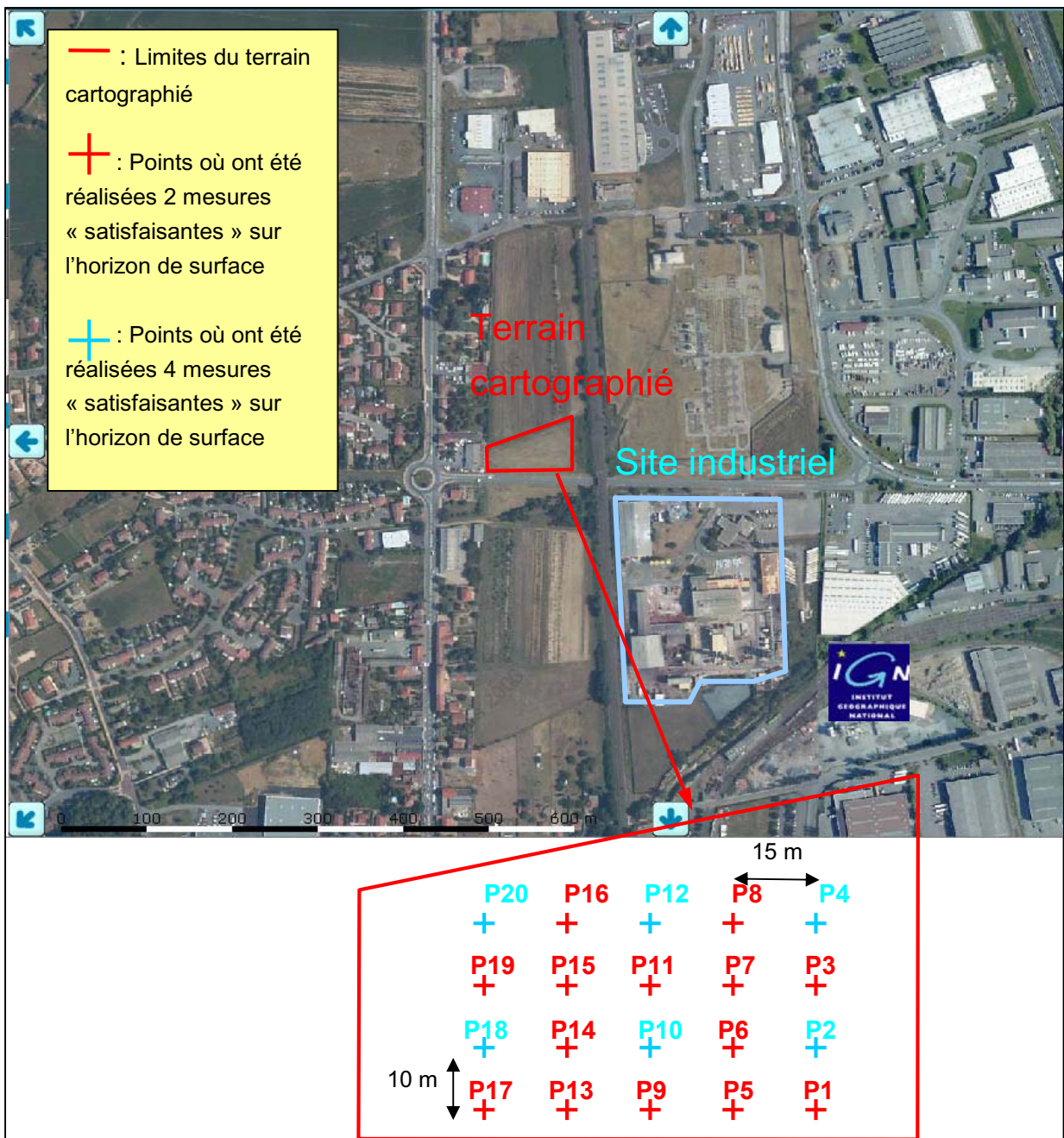


FIGURE 5 : SCHEMA DE LA LOCALISATION DES POINTS D'ETUDE SUR LE TERRAIN CARTOGRAPHIE

L'objectif est de mesurer, à l'aide d'un appareil XRF de type pistolet, le Pb, Zn, Fe, As et Cd présents dans le sol en surface et à cinq centimètres de profondeur, au niveau des différents points de cartographie.

Afin de juger des capacités de l'appareil XRF de type pistolet à répondre à la problématique Cr sur site, une mesure de 2*2 minutes (utilisation du filtre éléments lourds suivi du filtre éléments légers) a été effectuée en surface pour les points 2, 4, et 9. Le Cr n'a pas été détecté par l'appareil.

Une mesure avec les filtres « éléments légers » et « éléments lourds » combinés prenant deux fois plus de temps qu'une mesure avec le filtre « éléments lourds » seul, la mesure du chrome n'a pas été répétée car jugée trop longue par rapport à l'objectif d'utilisation.

Le tableau ci-après résume les mesures effectuées avec l'appareil XRF de type mobile. Le protocole est développé par la suite.

Nombre de points	Horizons concernés	Mesures avec l'appareil XRF de type pistolet			Analyses effectuées en laboratoire
		Nombre	Type de mesure	Durée et type de filtre	
20 points selon une maille 15mx10m (cf. Figure 6)	Horizon de surface	1	«insatisfaisante»	2min - filtre «éléments lourds»	Envoie de la moitié de l'échantillon moyen quarté : Pb, Zn, Fe, As, Cd, Cr
		2 à 4	«satisfaisantes»	2min - filtre «éléments lourds» <i>Excepté : points 2, 4 et 9, 2*2min - filtre « éléments lourds » puis « éléments légers »</i>	
		1	sur «échantillon moyen»	2 min - filtre «éléments lourds»	
	Horizon à 5 cm de profondeur	2	«satisfaisantes»	2 min - filtre «éléments lourds»	Envoie de la moitié de l'échantillon moyen quarté : Pb, Zn, Fe, As, Cd, Cr
		1	sur «échantillon moyen»	2 min - filtre «éléments lourds»	

TABLEAU 17 : RESUME DES EXPERIENCES DE CARTOGRAPHIE REALISEES SUR UN TERRAIN

Il est nécessaire de se référer à la Figure 5 pour connaître le nombre de mesures satisfaisantes en chaque point.

Le protocole de cartographie mis en œuvre permet de tester l'influence de différents paramètres sur la qualité d'une cartographie par fluorescence X.

6.2.2.2. Utilisation de l'appareil dite « insatisfaisante » : protocole

En chacun des points d'étude, la surface est sommairement décapée afin de rendre le sol visible entre les végétaux. Les racines des végétaux ne sont pas enlevées. Une mesure de deux minutes (avec le filtre éléments lourds seul) est effectuée à l'aide de l'appareil XRF type pistolet.

Cette mesure est appelée « insatisfaisante ». En effet les végétaux situés entre le sol et la fenêtre d'analyse sont analysés par l'appareil et absorbent une partie des rayons X émis ; la mesure devrait s'en trouver modifiée. Ce type de mesure a été mis en œuvre pour traduire une utilisation peu scrupuleuse des outils.



PHOTOGRAPHIE 9 : REALISATION D'UNE MESURE « INSATISFAISANTE »

6.2.2.3. Utilisation de l'appareil dite « satisfaisante » : Protocole

En chacun des points d'étude, une surface de 20cm*20cm est délimitée. Les végétaux et leurs racines sont enlevés en prenant garde de laisser au maximum en place la terre des mottes. La surface est tassée sommairement.

Deux mesures de deux minutes (avec le filtre éléments lourds seul) sont effectuées à l'aide de l'appareil XRF type pistolet sur la surface. Quatre mesures au lieu de deux ont été réalisées sur l'horizon de surface en certains des points d'étude selon une maille 30*20 mètres (cf. Figure 5). Le fait d'effectuer deux à quatre mesures permet d'évaluer l'hétérogénéité de la surface et donc le nombre de mesures nécessaires pour avoir une moyenne représentative.

Lors des mesures, un film Mylar jetable (consommable de fluorescence X) de six micromètres d'épaisseur est intercalé entre l'appareil et le sol afin de ne pas contaminer la fenêtre de mesure au contact du sol humide.

Ces mesures sont appelées par la suite mesures « satisfaisantes ».



PHOTOGRAPHIE 10 : PREPARATION D'UNE SURFACE DE 20X20 CM POUR LA REALISATION D'ANALYSES XRF « SATISFAISANTES » ET CREUSEMENT D'UN FOSSE

6.2.2.4. Influence de l'utilisation d'un échantillon moyen : Protocole

Un fossé de quelques dizaines de centimètres est ensuite réalisé en périphérie de la surface à l'aide d'une pioche. La surface terreuse est prélevée sur un centimètre de profondeur, en la découpant à partir du fossé. L'échantillon est placé sur film étirable jetable. Un maximum de racines est enlevé sur l'échantillon prélevé ; ce sont les racines qui n'ont pu être retirées avant la réalisation des mesures « satisfaisantes ». L'échantillon est mélangé en cassant les mottes.

Une mesure « on site » de deux minutes (filtre éléments lourds seul) est effectuée avec l'appareil XRF type pistolet. Cette mesure est par la suite appelée « mesure sur échantillon moyen ».

L'échantillon est alors quarté en deux pots de 258 millilitres : un destiné à l'analyse dans un laboratoire accrédité COFRAC, un autre gardé en réserve.

A ce stade, les quatre premiers centimètres de la surface délimitée sont retirés (découpage à partir du fossé). La surface se situe à présent à cinq centimètres de profondeur. Sur le nouvel horizon, les étapes décrites précédemment (excepté la mesure « insatisfaisante ») sont réitérées, à savoir :

- réalisation de deux mesures « satisfaisantes » ;
- réalisation d'une « mesure sur échantillon moyen » et constitution de deux bocaux de 258 millilitres avec l'échantillon.



Décapage de ma surface sur une épaisseur de 4 cm



Réalisation de 2 mesures « satisfaisantes »



Prélèvement d'une couche de 1 cm d'épaisseur



Homogénéisation de l'échantillon et mesure « on site ».

PHOTOGRAPHIE 11 : MESURES SATISFAISANTES ET PREPARATION D'UN ECHANTILLON MOYEN

Quelques difficultés ont été rencontrées lors de la réalisation de la cartographie. En effet le prélèvement d'un échantillon de surface est difficile, cet horizon étant très riche en racines. La quantité de terre était parfois insuffisante à la réalisation de deux bocal ; l'échantillon de réserve s'en est trouvé diminué, notamment aux points 2, 4, 10, 12, 18, 20. Au point 20, le prélèvement a été effectué sur une surface de 25cm*25cm.

6.2.2.5. Présentation des résultats

Les résultats d'analyse obtenus sur le terrain avec l'appareil XRF de type pistolet ont été comparés à ceux obtenus par ICP-AES sur l'échantillon moyen de l'horizon correspondant (cf. graphiques Figure 6).

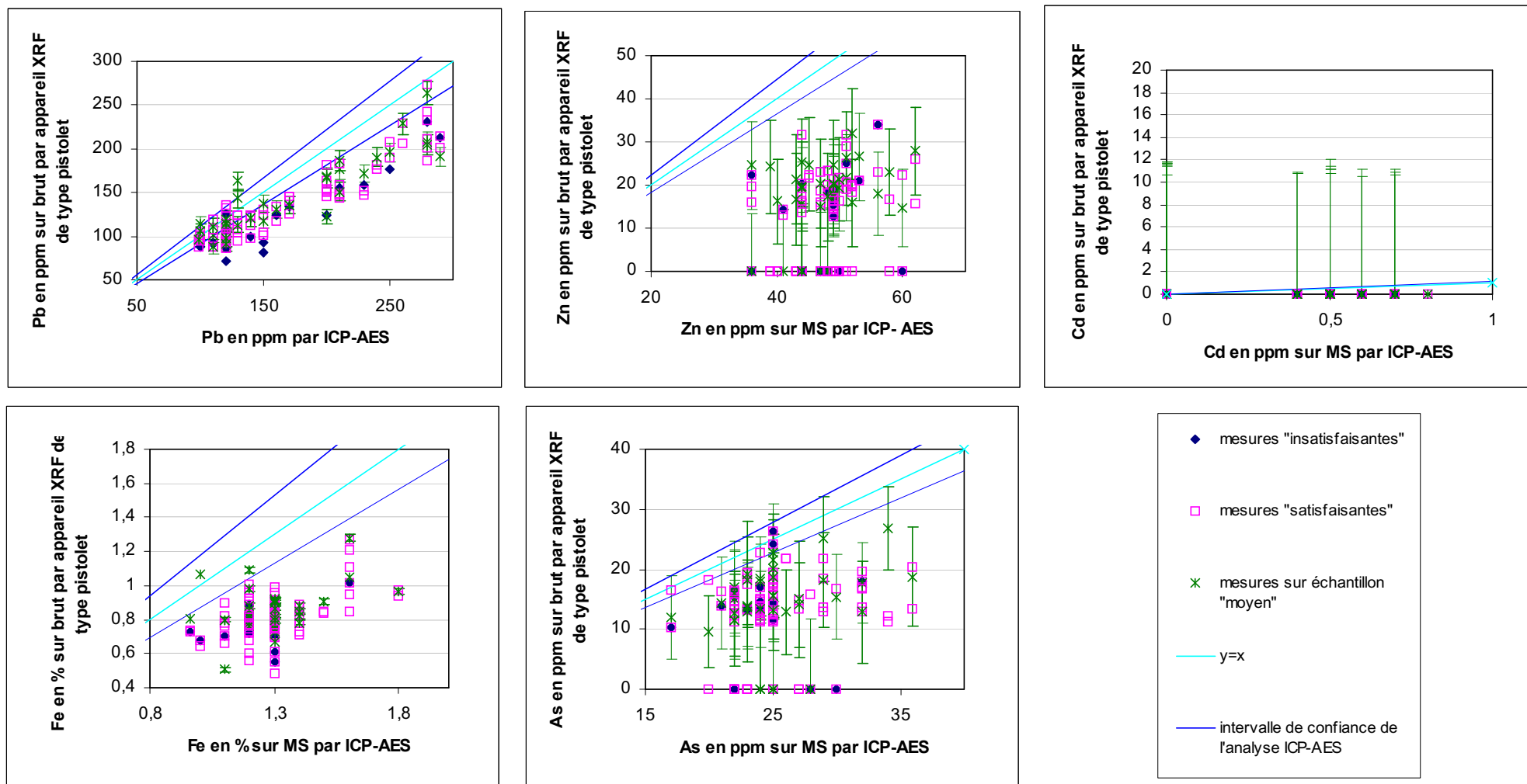


Figure 6 : concentrations massiques par ICP-AES sur MS versus concentrations massiques par XRF sur brut avec l'appareil de type pistolet
 Remarque : Les points des graphes sont alignés verticalement car à chaque "colonne" correspond un échantillon donné.

Pour plus de visibilité, seules les barres d'incertitudes associées aux mesures XRF sur « échantillon moyen » ont été tracées sur la Figure 6.

L'intervalle de confiance autour de la droite $y=x$ représente l'incertitude associée aux mesures ICP-AES, soit la zone dans laquelle doivent se trouver les points si les mesures XRF et les analyses ICP-AES donnent des résultats semblables.

Les résultats des analyses en laboratoire sont synthétisés dans le tableau suivant

Elément	Fourchette de concentration
Plomb	99 à 310 ppm
Zinc	36 à 62 ppm
Fer	0,96% à 1,8%
Arsenic	17 à 26 ppm
Cadmium	<0,4 à 0,8 ppm
Chrome	15 à 26 ppm

TABLEAU 18 : FOURCHETTE DES TENEURS PRESENTES DANS LES ECHANTILLONS

6.2.2.6. Résultats des mesures sur échantillons bruts

Les résultats des analyses XRF indiquent que l'appareil n'est pas adapté pour à la mesure du Cd pour des concentrations inférieures à 10 ppm (limite de détection de l'appareil pour deux minutes d'analyse) **et du Cr** pour des concentrations inférieures à 26 ppm (limite de détection de l'appareil au bout de deux minutes de mesure avec le filtre éléments légers).

Pour les autres éléments, **les mesures effectuées sous-estiment** globalement les concentrations massiques en éléments par rapport aux analyses par ICP-AES. Cette sous-estimation est prévisible, puisque les mesures effectuées sur le terrain avec l'appareil XRF donnent des concentrations massiques sur échantillon brut, alors que les analyses en laboratoire donnent les concentrations massiques sur échantillon sec.

Ceci met en valeur une difficulté majeure de suivi d'impact à l'aide d'appareils XRF de terrain. En effet afin d'avoir des analyses comparables et ne dépendant pas des conditions météorologiques, **il est important de ramener les concentrations massiques sur brut données par l'appareil à des concentrations massiques sur matière sèche**. Pour cela, on a utilisé les teneurs en eau mesurées par le laboratoire sur les échantillons prélevés ont été utilisées. Dans la pratique, l'utilisateur doit donc prélever quelques échantillons de sol afin d'estimer la teneur en eau lors des analyses. Les résultats sont présentés Figure 7.

6.2.2.7. Résultats corrigés avec la teneur en eau

Concernant le Fe, le Zn et l'As, la sous-estimation importante des valeurs persiste.

Le Tableau 19 résume les résultats XRF ramenés en concentration massique sur matière sèche et ICP-AES obtenus. MIN et MAX sont les valeurs minimales et maximales obtenues pour chaque type de mesure sur l'ensemble des 20 points de cartographie et pour les deux horizons étudiés. L'incertitude par rapport aux analyses ICP-AES a été calculée pour chaque mesure XRF corrigée de la teneur en eau. Les points de mesures où les valeurs étaient inférieures à la limite de détection de l'appareil XRF n'ont pas été pris en compte. La moyenne des incertitudes ainsi calculées est rapportée dans le tableau.

Les résultats XRF obtenus après correction pour le Pb sont corrélés avec ceux obtenus par ICP-AES, et les valeurs se situent bien souvent dans l'intervalle de confiance des analyses par ICP-AES. L'appareil de type pistolet complète bien les analyses en laboratoire, à condition que la correction liée à la teneur en eau soit correctement appliquée.

Lorsque les valeurs sont supérieures à la limite de détection de l'appareil, la concentration massique donnée par l'appareil XRF après correction de la teneur en eau présente toujours une sous estimation de l'ordre :

- de 40% à 50% pour le Zn quel que soit le type de mesure,
- de 12% à 28% pour le Fe et de 14% à 25% pour l'As.

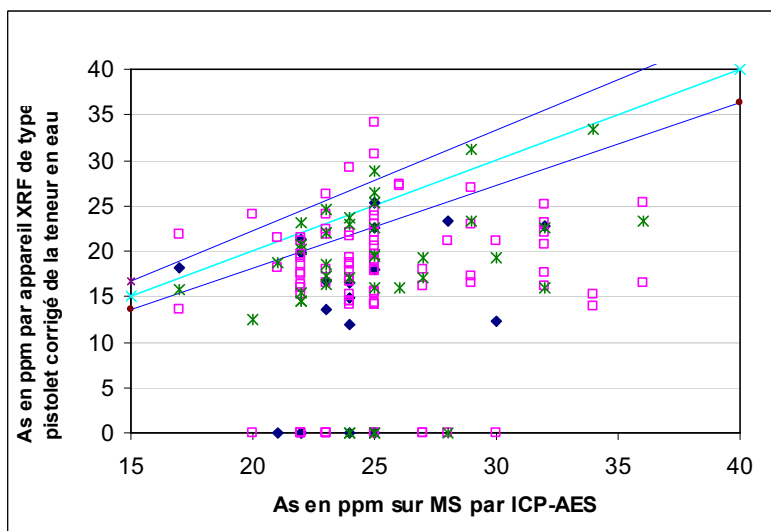
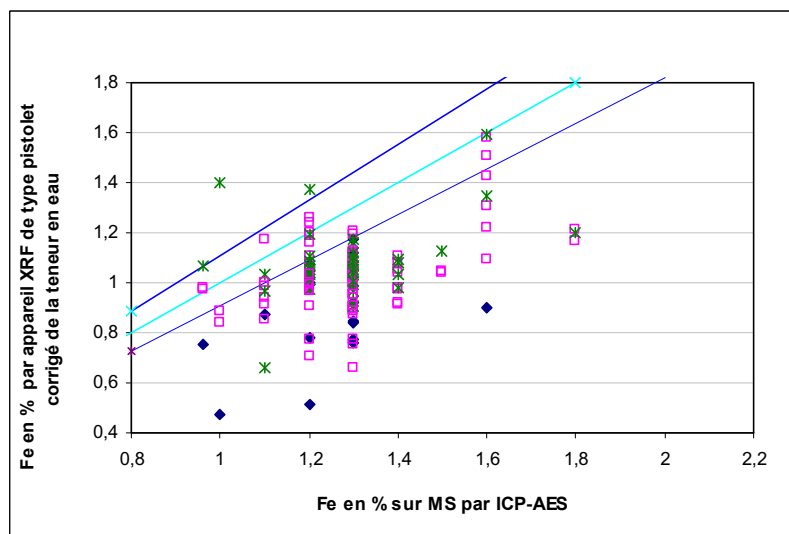
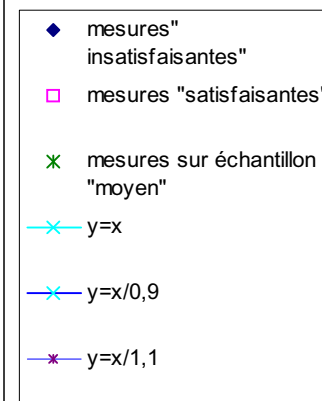
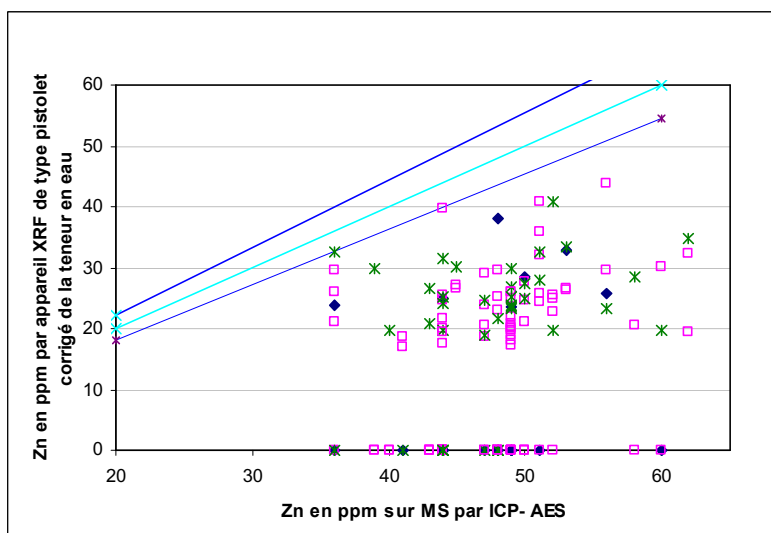
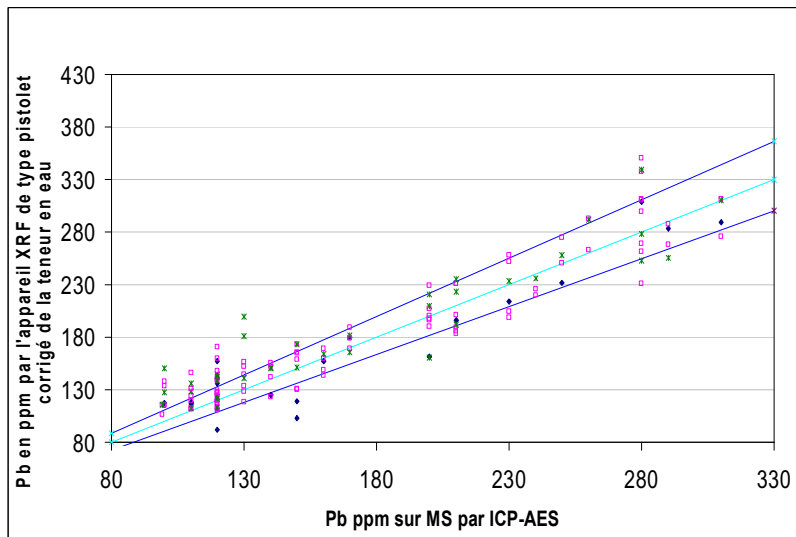


FIGURE 7 : RESULTATS D'ANALYSES ICP-AES VERSUS XRF CORRIGÉES DE LA TENEUR EN EAU

		horizon de surface				horizon à 5 cm		
		mesure "insatisfaisante"	mesure "satisfaisante"	mesure sur échantillon "moyen"	mesure ICP-AES	mesure "satisfaisante"	mesure sur échantillon "moyen"	mesure ICP-AES
Pb	MIN	91,92	110,14	112,18	100	106,19	113,28	99
	MAX	308,82	337,36	310,85	310	350,59	339,10	280
	moyenne	169,36	180,09	185,50	175,79	177,61	182,58	168,45
	nombre de mesures < LOD	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
	moyenne des erreurs par rapport aux analyses ICP-AES	-2,8%	3,5%	8,2%		7,0%	10,8%	
Zn	MIN	23,57	16,93	19,60	36	17,46	18,81	39
	MAX	38,14	43,81	33,48	60	35,93	40,86	62
	moyenne	28,25	25,62	15,96	47,26	23,93	27,08	47,55
	nombre de mesures < LOD	63%	38%	37%	0%	50%	10%	0%
	moyenne des erreurs par rapport aux analyses ICP-AES	-40,6%	-46,0%	-47,4%		-51,8%	-43,3%	
Fe	MIN	0,47	0,66	0,91	0,96	0,91	0,66	1,1
	MAX	1,18	1,43	1,40	1,6	1,58	1,59	1,80
	moyenne	0,89	1,01	1,07	1,23	1,07	1,10	1,34
	nombre de mesures < LOD	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
	moyenne des erreurs par rapport aux analyses ICP-AES	-28,0%	-19,3%	-12,6%		-19,4%	-16,9%	
As	MIN	11,85	13,58	14,56	17	13,96	12,49	20
	MAX	25,28	34,04	28,76	32	27,32	33,34	36
	moyenne	18,34	19,94	20,19	24,11	19,42	20,76	26,10
	nombre de mesures < LOD	26%	16%	21%	0%	20%	5%	0%
	moyenne des erreurs par rapport aux analyses ICP-AES	-24,0%	-16,9%	-14,1%		-25,6%	-20,7%	
Cd	MIN	-	-	-	0,4	-	-	0,4
	MAX	-	-	-	0,7	-	-	0,8
	moyenne	-	-	-	0,55	-	-	0,57
	nombre de mesures < LOD	100%	100%	100%	37%	100%	100%	40%

Remarque : Les valeurs Plomb, Zinc, Arsenic et Cadmium sont des concentrations massiques en ppm de ces éléments, pour le Fer ce sont des concentrations massiques en %

LOD : limite de détection

TABLEAU 19 : RECAPITULATIF DES RESULTATS DE CARTOGRAPHIE, RAMENES EN CONCENTRATIONS MASSIQUES SUR MATIERE SECHE.

6.2.2.8. Résultats selon le mode de mesure

1.1.1.1.1. Mode « insatisfaisant »

Les différents types de mesure testés ne donnent pas de résultats très différents.

Cependant sur l'horizon de surface, **les teneurs en plomb mesurées sont légèrement plus faibles pour les mesures dites « insatisfaisante »**. Pour les autres éléments, la différence n'est pas significative.

Dans un cas extrême, l'opérateur peut placer la fenêtre d'analyse sur un caillou, et donc obtenir une mesure non représentative. Cependant, sur le site d'étude, la proportion de cailloux est très faible, seules les racines ont influé sur l'analyse. Les racines étant peu denses, le faisceau de rayon X les a probablement traversées facilement, ce qui peut expliquer le faible impact sur l'analyse du sol.

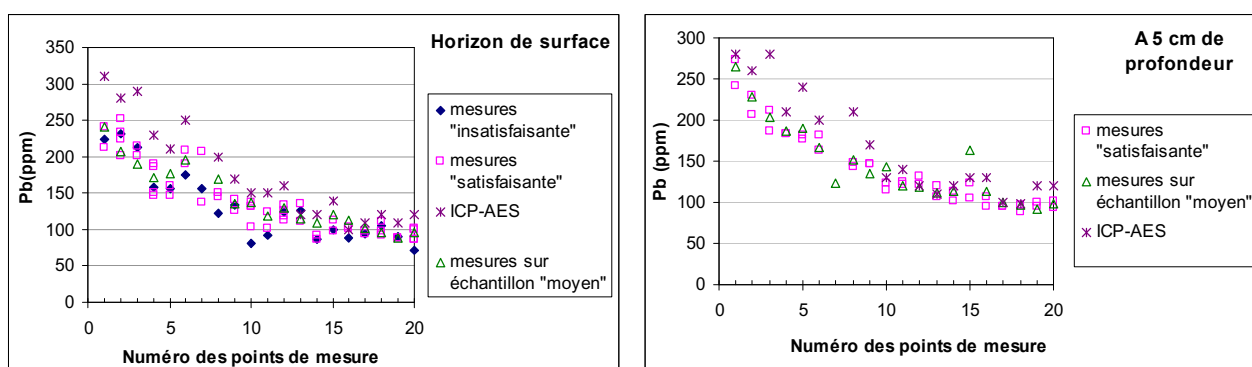
1.1.1.1.2. Echantillon moyen contre mesure « insatisfaisante »

Entre une mesure sur échantillon « moyen » et une mesure « satisfaisante », les différences sont faibles :

- Afin de limiter le nombre d'analyses en laboratoire, une mesure sur échantillon « moyen » est recommandée lorsque la matrice est hétérogène, ce qui n'est pas le cas du sol étudié.
- Lorsque les éléments sont présents à des concentrations faibles et proches des limites de détection de l'appareil XRF, la réalisation de **plusieurs** mesures « satisfaisantes » peut donner de meilleurs résultats que la réalisation d'**une seule** mesure sur échantillon « moyen ». Ceci est vrai notamment pour l'horizon de surface pour l'As et le Zn où plusieurs mesures sur échantillon « moyen » donnent des résultats inférieurs à la limite de détection.
- La réalisation de plusieurs mesures permet juger de la concentration de façon qualitative : juger que la concentration est « proche de la limite de détection » (puisque quelques mesures la dépassent légèrement) et non « nulle ».

6.2.2.9. Usage cartographique

Par ailleurs, concernant le plomb, les mesures XRF ont permis de confirmer la baisse des concentrations de la partie Est vers la partie Ouest du terrain, c'est-à-dire en s'éloignant du site industriel (Figure 8). De plus, la moyenne des incertitudes (Tableau 19) est la plus faible dans ce cas et ne dépasse pas 10%.



Les numéros des points de mesure correspondent aux points indiqués sur la Figure 5

FIGURE 8 : MESURES BRUTES DU PLOMB AVEC L'APPAREIL XRF DE TYPE PISTOLET ET SUR MATIERE SECHE PAR ICP-AES SUR LES DEUX HORIZONS ETUDIES AUX DIFFERENTS POINTS DE CARTOGRAPHIE.

La teneur en matière sèche des échantillons de sols varie entre 73,8 et 83,1 % en masse au regard des analyses effectuées en laboratoire.

Pour le plomb, l'appareil répond donc tout à fait aux objectifs de cartographie fixés initialement.

6.2.3. Influence de la teneur en eau sur les mesures XRF

La présence d'eau dans le sol modifie la concentration massique des éléments (effet dilution). Nous avons vu précédemment que les concentrations brutes doivent donc être ramenées à des concentrations sur sol sec. Cependant, après correction de la teneur en eau, une sous-estimation des concentrations en Zn, Fe et As persistait. En effet, l'eau absorbant les rayons X, elle peut nuire aux mesures effectuées par les appareils à fluorescence X. Il est donc important de quantifier l'impact de l'humidité sur la qualité des mesures, pour savoir si des mesures effectuées sur échantillon sec seraient de meilleure qualité.

Le séchage des échantillons avant analyse nécessitant parfois un temps long pour l'utilisateur, cette partie cherchera à établir un protocole de séchage puis à préciser le temps de séchage nécessaire et suffisant pour avoir des mesures fiables.

6.2.3.1. Protocole de traitement des échantillons

1.1.1.1.3. Séchage des échantillons

L'échantillon de réserve (bocal de 258 millilitres) du point de mesure P13 pour l'horizon situé à cinq centimètres de profondeur a été utilisé pour la réalisation d'une courbe de séchage. Afin d'avoir une courbe sur une large plage de teneurs en eau, l'échantillon a d'abord été entièrement séché puis enrichi à exactement 30% d'eau.

La méthode de séchage est celle retenue suite aux tests de séchage décrits au paragraphe 6.1. La température est contrôlée à hauteur de la grille du four à l'aide d'un thermocouple (précision de 0,1°C).

L'échantillon, d'un poids initial de 190 grammes (incertitude de la balance de 0,01gramme) est étalé à l'aide d'une spatule au fond d'une barquette alimentaire en aluminium⁶ de 11,2 cm*18 cm. La teneur en eau de l'échantillon brut indiquée par le laboratoire est 17,9%.

⁶ L'effet de l'aluminium sur la mesure des éléments chimiques considérés est considéré comme négligeable. En effet, ses raies d'émission étant de faible énergie, la seule interférence possible avec les raies d'émission des éléments analysés, serait avec la raie Lb de l'As (Ka1 et Ka2 de l'Al à 1,4867KeV et Lb de As à 1,317 eV). Etant donnée la faible énergie de la raie d'émission Lb de l'As il n'est pas possible que les constructeurs des appareils XRF utilisent celle-ci pour déterminer la concentration en As (l'élément le plus léger analysé actuellement est le P dont l'énergie des raies d'émission est de l'ordre de 2eV).



PHOTOGRAPHIE 12 : MATERIEL UTILISE POUR LE SECHAGE

L'échantillon est ensuite placé dans un four convectif entrouvert à 80°C et pesé régulièrement jusqu'à stabilisation du poids (variation de poids inférieure à un gramme sur trente minutes), indiquant que l'échantillon est sec, cf. Figure 9. C'est le cas au bout d'environ 75 minutes de séchage (durée totale du séchage 1h45).

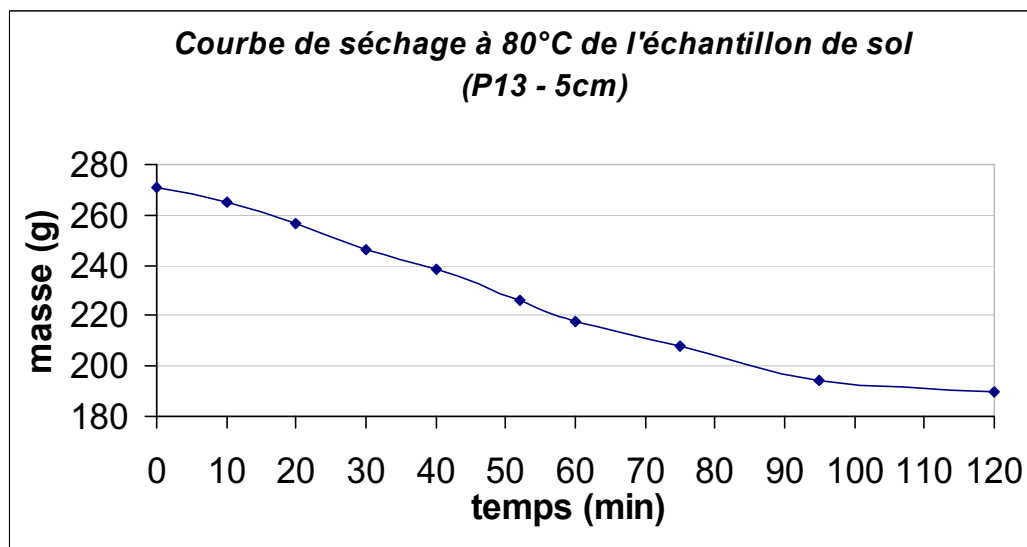


FIGURE 9 : COURBE DE SECHAGE DE L'ECHANTILLON BRUT P13-5CM A 80°C

La teneur en eau initiale est calculée à $16,6 \pm 1,0\%$, ce qui est relativement proche de la valeur de 17,9% donnée par le laboratoire. L'échantillon est donc considéré comme sec.

L'échantillon sec étant aggloméré, il est passé au pilon jusqu'à être passant au tamis de maille deux millimètres.

Afin d'enrichir l'échantillon à 30% d'eau, de l'eau distillée est ajoutée à l'aide d'une pipette graduée deux millilitres directement sur la balance. A l'aide d'une mini spatule en inox, l'échantillon est

homogénéisé en cassant les mottes au fur et à mesure afin d'obtenir une humidité homogène. L'échantillon est laissé une heure sous film étirable pour permettre une réhydratation de la terre.

L'échantillon obtenu est pesé dans une barquette en aluminium tarée et étalé sur tout le fond. Il est placé au four entrouvert dont la température est stabilisée à 80°C. Une pesée est réalisée toutes les dix minutes ainsi qu'un contrôle température, jusqu'à obtenir le poids sec.



30 % d'eau

Séchage en cours

Echantillon sec

PHOTOGRAPHIE 13 : APERCU DE L'ECHANTILLON A TROIS ETAPES DU SECHAGE

Le temps de séchage nécessaire pour obtenir un échantillon de terre sèche, en fonction de l'humidité initiale, est reporté dans le tableau 20. Il varie de 35 minutes pour une teneur en eau de 5% à 2 heures pour un échantillon à 30% de teneur en eau.

TENEUR EN EAU DE L'ECHANTILLON INITIAL (%)	5	10	15	20	25	30
TEMPS DE SECHAGE POUR OBTENIR UN ECHANTILLON SEC (min)	35	45	65	80	95	120

TABLEAU 20 : EVALUATION DU TEMPS DE SECHAGE EN FONCTION DE SA TENEUR EN EAU

1.1.1.1.4. Humidification et mesures

Afin d'évaluer l'influence de la teneur en eau sur les mesures XRF, trois échantillons prélevés sur le site d'investigation ont été utilisés (prélèvement P13-5 cm, P19-5 cm et P1-1cm).

Les expériences réalisées sont résumées Tableau 21.

Une mesure de 2*2 minutes (filtre élément lourds suivi du filtre éléments légers) est effectuée en mode laboratoire avec l'appareil de type pistolet, puis avec l'appareil de type mobile en mode « sol », sur une coupelle préparée à partir de chaque échantillon brut (film Mylar 6µm).

Les échantillons P19-5cm et P1-1cm sont ensuite séchés pendant deux heures afin de s'assurer de l'élimination de toute l'eau. Une pesée intermédiaire au bout d'1h30 permet de confirmer la stabilisation du poids en fin de séchage. Les échantillons secs cohérents sont pilonnés jusqu'à être passants au tamis deux millimètres. Les éventuels cailloux ou racines encore présents sont retirés (soit 2 grammes pour P1-1cm et 4 grammes pour P19-5cm). L'échantillon P13-5cm sec obtenu précédemment est récupéré.

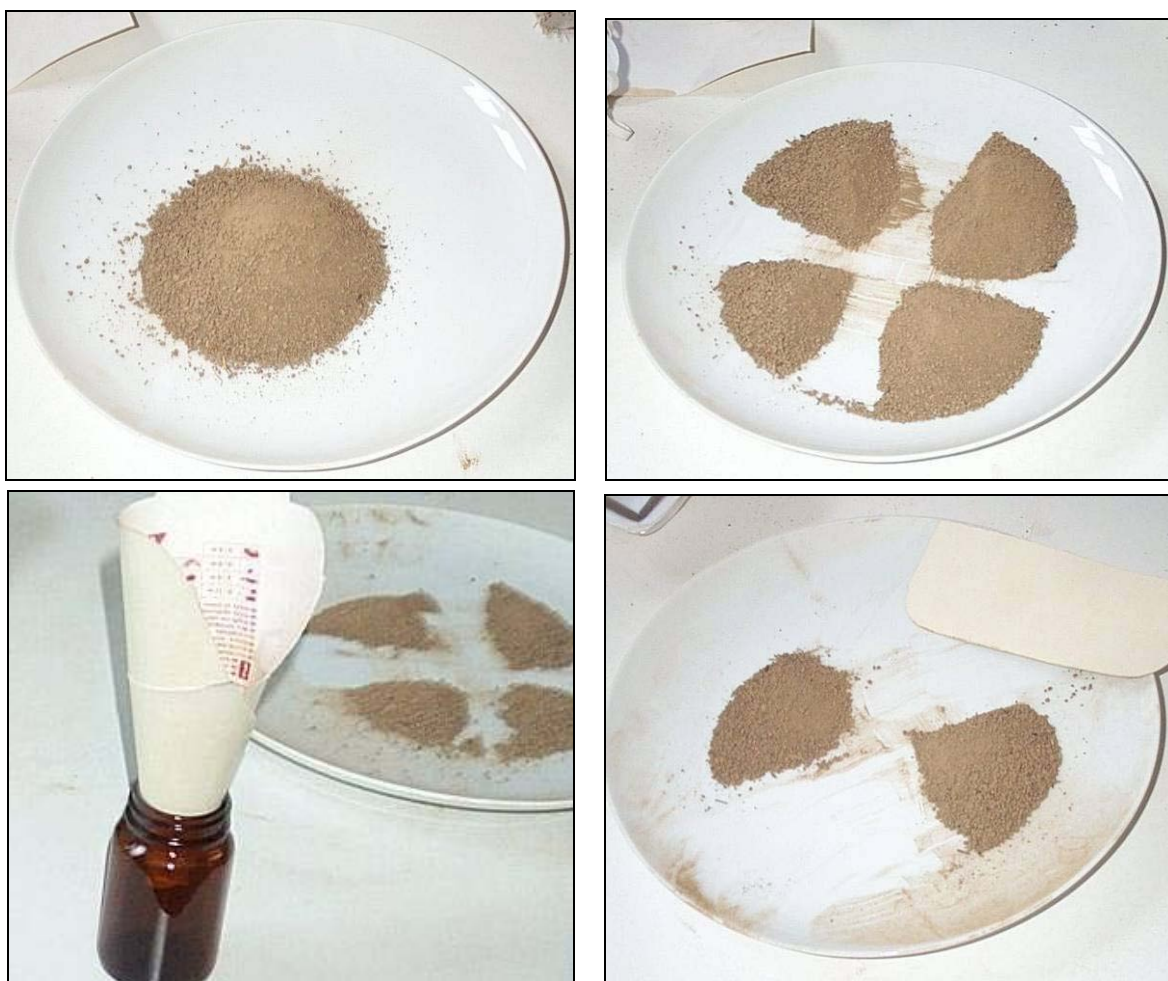
Nom des échantillons	préparation		Mesures avec l'appareil XRF de type pistolet			Mesures avec l'appareil XRF de type mobile			Analyses de référence en laboratoire
			Nombre de mesures	Protocole d'analyse	Durée et type de filtre	Nombre de mesures	Protocole d'analyse	Durée et type de filtre, mode	
P1-1cm, P13-5cm et P19-5 cm	Echantillon brut		1	En mode laboratoire directement au contact de la fenêtre de mesure	2*2 min / filtre « éléments lourds » suivi du filtre « éléments légers »	1	Préparation d'une coupelle avec un film en Mylar de 6 µm d'épaisseur	2*2 min / filtre « éléments lourds » suivi du filtre « éléments légers » en mode « sol »	Pb, Zn, Fe, As, Cd, Cr
	Echantillon séché et quarté, puis dopé en eau à :	0%	1			1			
		5%	1			1			
		10%	1			1			
		15%	1			1			
		20%	1			1			
		25%	1			1			
		30%	1			1			

TABLEAU 21 : RESUME DES EXPERIENCES REALISEES SUR LA MATRICE SOL AFIN DE DETERMINER L'INFLUENCE DE LA TENEUR EN EAU SUR DES ANALYSES XRF

Les échantillons sont ensuite quartés et les différentes fractions enrichies en différents teneurs en eau et mesurés avec les appareils XRF. Les teneurs en eau retenues sont : 0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25% et 30%, soit 7 teneurs.

Pour maîtriser au mieux la teneur en eau des échantillons, le protocole pour chacun des 3 échantillons secs, est le suivant :

- La terre sèche est versée en cône au centre d'une assiette ;
- A l'aide d'une feuille cartonnée rigide, le cône est partagé en quatre. Les deux quarts opposés sont rassemblés, pour former un échantillon ; à ce stade l'échantillon a été quarté en deux. L'opération est répétée sur les moitiés puis sur les quarts afin d'obtenir 8 échantillons : un échantillon de réserve et sept échantillons destinés à être enrichis en sept teneurs en eau différentes.



PHOTOGRAPHIE 14 : LES ETAPES DU QUARTAGE : CONSTITUTION D'UN CONE, DIVISION EN 4, RASSEMBLEMENT DES QUARTS OPPOSES DANS UN MEME PILULIER

Pour chacun des sept échantillons destinés à être enrichis en eau, l'échantillon est pesé, la quantité d'eau à ajouter pour obtenir la teneur en eau souhaitée est calculée, et le volume d'eau distillée nécessaire ajouté avec une pipette deux millilitres graduée. Le poids d'eau ajouté est contrôlé directement

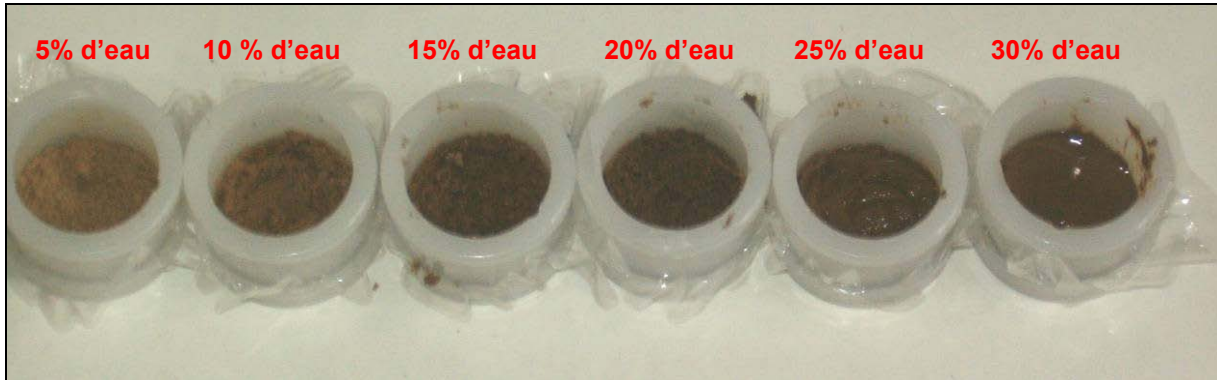
sur la balance. L'échantillon est alors homogénéisé avec une mini spatule en inox en écrasant les mottes puis conservé dans un pilulier de 50 millilitres en verre.



PHOTOGRAPHIE 15 : LES ETAPES DU DOPAGE EN EAU : PESEE DE L'ECHANTILLON, AJOUT DE LA QUANTITE D'EAU NECESSAIRE, HOMOGENEISATION

Une mesure de 2*2 minutes est effectuée sur l'échantillon sec et les échantillons enrichis à 5%, 10%, 15%, 20%, 25% et 30% d'eau avec l'appareil de type pistolet en mode laboratoire directement au contact de la fenêtre de mesure. Entre deux échantillons la fenêtre est nettoyée à l'aide d'eau distillée, d'un tissu sec et d'un pinceau.

Une coupelle est réalisée avec chacun des sept échantillons (film Mylar 6µm). Une mesure en mode « sol » de 2*2 minutes (filtre « éléments légers » suivi du filtre « éléments lourds ») est effectuée avec l'appareil de type mobile.



PHOTOGRAPHIE 16 : COUPELLES REALISEES A PARTIR DE L'ECHANTILLON P19-5CM QUARTE ET DOPE EN EAU.

6.2.3.2. Résultats des analyses et conclusions :

Seuls les résultats des analyses avec les deux appareils XRF en fonction de la teneur en eau sont présentés sous forme graphique sur la Figure 10 pour l'échantillon P19-5cm ; pour les deux autres échantillons, les graphiques, similaires, ont été placés en annexe.

Les losanges oranges correspondent à l'appareil de type pistolet et les croix vertes à l'appareil de type mobile. Sont reportés sur les graphiques en rouge les résultats d'analyse en laboratoire sur matière sèche par ICP-AES. A partir de la mesure réalisée sur l'échantillon sec avec chaque type d'appareil XRF, une droite de dilution théorique est tracée.

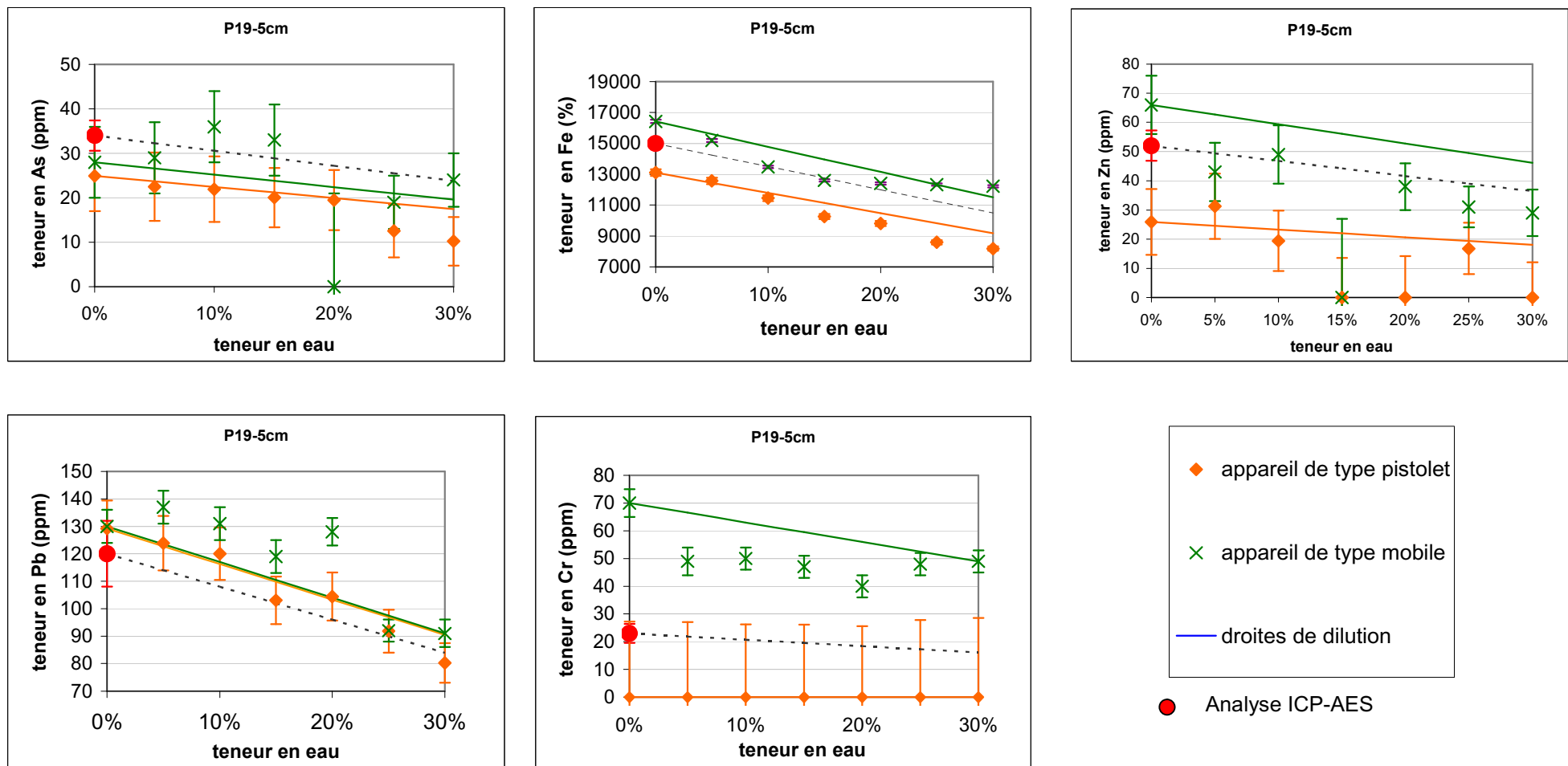


FIGURE 10 : RESULTATS DES ANALYSES XRF DU MÊME SOL AVEC LES APPAREILS DE TYPE PISTOLET ET DE TYPE MOBILE EN FONCTION DE LA TENEUR EN EAU

On constate que :

- Pour l'appareil de type pistolet, on constate que la mesure est inférieure à celle du laboratoire et que :
 - dans le cas du Pb, de l'As et du Fe, la différence avec la mesure en laboratoire augmente proportionnellement avec la teneur en eau (décroissance linéaire de points « losanges » sur la Figure 10) ; il existe donc un coefficient de corrélation (par échantillon) qui permettrait de corriger la valeur mesurée sans sécher l'échantillon.
 - dans le cas du Zn et du Cr, aucune corrélation ne paraît possible entre la teneur en eau et la mesure sur échantillon sec.
- Pour l'appareil de type mobile, on constate que :
 - les mesures semblent suivre une courbe sinusoïdale dans le cas de l'As, du Cr et du Pb (mais seulement jusqu'à 20% de teneur en eau)
 - dans le cas du Fe et du Zn, aucune corrélation ne paraît possible entre la teneur en eau et la mesure sur échantillon sec.

Pour les éléments présents en faible concentration comme le zinc, l'effet dilution peut suffire à faire passer la concentration sous la limite de détection de l'appareil. Une correction de la teneur en eau sur des mesures bruitées peut amener à surestimer ou sous estimer la concentration, sans n'avoir de moyen d'en préjuger. Il est donc préférable d'effectuer des mesures sur un échantillon sec dans le cas du Zn.

Dans la pratique il n'est pas toujours aisé de ramener une concentration sur brut à une concentration sur matière sèche, car il faut évaluer correctement la teneur en eau du sol.

Il est donc conseillé de sécher les échantillons en fonction des limites de détection de l'appareil. Si la concentration en l'élément que l'on cherche à analyser est largement supérieure à celle de la limite de détection de l'appareil, une simple correction de la teneur en eau après analyse peut suffire ; si l'on cherche à mesurer une concentration faible, sécher l'échantillon est préférable. Un séchage « parfait » n'a cependant aucune utilité.

En dehors de l'influence de la teneur en eau **la comparaison des résultats entre les deux appareils ne montre pas de tendance nette et les résultats diffèrent selon les éléments analysés :**

- ☞ As : sous estimation du pistolet et faible écart entre les valeurs, estimation moyenne correcte pour le mobile mais dispersion plus importante des résultats
- ☞ Pb : bonne estimation du pistolet et surestimation du mobile
- ☞ Cr : non détection par le pistolet (concentration inférieure au seuil de détection), surestimation pour le mobile
- ☞ Fe : surestimation pour le mobile sous-estimation pour le pistolet
- ☞ Zn : bonne estimation pour le mobile sous-estimation pour le pistolet

6.3. Refus de tri du broyage des Objets Encombrants (OE)

6.3.1. Présentation de la matrice étudiée

Un bidon de cent litres de refus de tri a été fourni par un grand groupe cimentier. Ce matériau est utilisé comme combustible de substitution et ce qui implique la réalisation de nombreuses analyses afin de contrôler le respect des normes d'incinération en vigueur avant de l'incinérer.

L'objectif des expérimentations est de tester la capacité des appareils XRF à mesurer les éléments lourds : Pb, Zn, Fe, Cd, Cr, et légers Cl et S dans cette matrice.

L'échantillon de refus de tri est très hétérogène. Il est constitué principalement de papier et de fibres de papier, de plastiques souples transparents et colorés, de polystyrène, de mousses et morceaux de filtres, de tissus, et accessoirement de morceaux de bois, de plumes et de papier métallisé.



PHOTOGRAPHIE 17 : ECHANTILLON DE REFUS DE TRI BRUT

6.3.2. Influence de la granulométrie sur la représentativité des mesures XRF

Lorsque l'analyse est effectuée sur un échantillon très hétérogène, comme c'est le cas des refus de tri, la granulométrie de l'échantillon joue donc un rôle très important pour avoir une mesure représentative (Cf. étude bibliographique Partie 1). Plus la granulométrie de l'échantillon est fine, plus le poids nécessaire pour obtenir un échantillon représentatif diminue.

Dans le cas du refus de tri fourni pour les expériences, le poids minimal d'un échantillon représentatif a été estimé à 200g, d'après le retour d'expérience de l'industriel concerné.

Il existe donc plusieurs solutions pour avoir une analyse moyenne correcte d'un échantillon de refus de tri :

1. multiplier le nombre de mesures,
2. diminuer la granulométrie
3. et/ou diviser l'échantillon en échantillons homogènes.

Plusieurs expériences ont été réalisées afin de déterminer un protocole « idéal » d'analyse avec les appareils XRF, elles sont résumées Tableau 22 et détaillées par la suite.

Poids de l'échantillon prélevé et préparation	fraction	Analyses en laboratoire	nombre de coupelles réalisées	Mesure avec l'appareil XRF de type pistolet		Mesure avec l'appareil XRF de type mobile	
				Nombre de mesures	Durée de chaque mesure	Nombre de mesures	Durée de chaque mesure
200 g brut	Echantillon brut	Analyse de Pb, Zn, Fe, As, Cd, Cr, Al	10	- 1 par coupelle avec film mylar® - 1 par coupelle sans film mylar®	2*2 min (filtre éléments légers et filtre éléments lourds)	1 par coupelle avec film mylar®	2*2 min (filtre éléments légers et filtre éléments lourds) en mode sol
	Fraction > 7,5 mm	Analyse de Pb, Zn, Fe, As, Cd, Cr, Al	6	1 par coupelle avec film mylar®			
	Fraction 3,5-7,5 mm	Analyse de Pb, Zn, Fe, As, Cd, Cr, Al	2				
	Fraction < 3,5 mm	Analyse de Pb, Zn, Fe, As, Cd, Cr, Al	2				
200 g de granulométrie réduite (<7,5 mm)	50 g de l'échantillon de granulométrie réduite	Analyse de Pb, Zn, Fe, As, Cd, Cr, Al, Cl, Br et S	5	1 par coupelle avec film mylar®	2*2 min (filtre éléments légers et filtre éléments lourds)	1 par coupelle avec film mylar®	2*2 min (filtre éléments légers et filtre éléments lourds) en mode sol
	Fraction <3,5 mm de 150 g de l'échantillon de granulométrie réduite	Analyse de Pb, Zn, Fe, As, Cd, Cr, Al	4				
	Fraction >3,5 mm de 150 g de l'échantillon de granulométrie réduite	Analyse de Pb, Zn, Fe, As, Cd, Cr, Al	4				

TABLEAU 22 : RESUME DES EXPERIENCES REALISEES SUR LE REFUS DE TRI AFIN DE DETERMINER L'INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE ET DU NOMBRE DE MESURE

6.3.2.1. Influence du film Mylar sur les mesures

Lors de la préparation des échantillons pour les analyses, un film Mylar d'une épaisseur de 6 μm est placé sur la coupelle de l'échantillon afin de le stabiliser. La mise en place d'un tel film, aussi fin soit-il, est susceptible d'introduire un biais dans les mesures réalisées.

Afin d'évaluer l'influence du film Mylar, plusieurs séries de mesures ont été réalisées sur un même échantillon avec et sans film.

Les résultats sont présentés en annexe 7, sous forme de graphiques « analyses avec film Mylar en fonction des analyses sans film Mylar ». Ces graphiques n'ont pas été effectués pour les éléments chimiques présents en quantité en dessous ou à la limite des seuils de détection des appareils.

L'expérience réalisée indique que l'on n'a pas d'influence significative du film Mylar sur la mesure de l'échantillon.

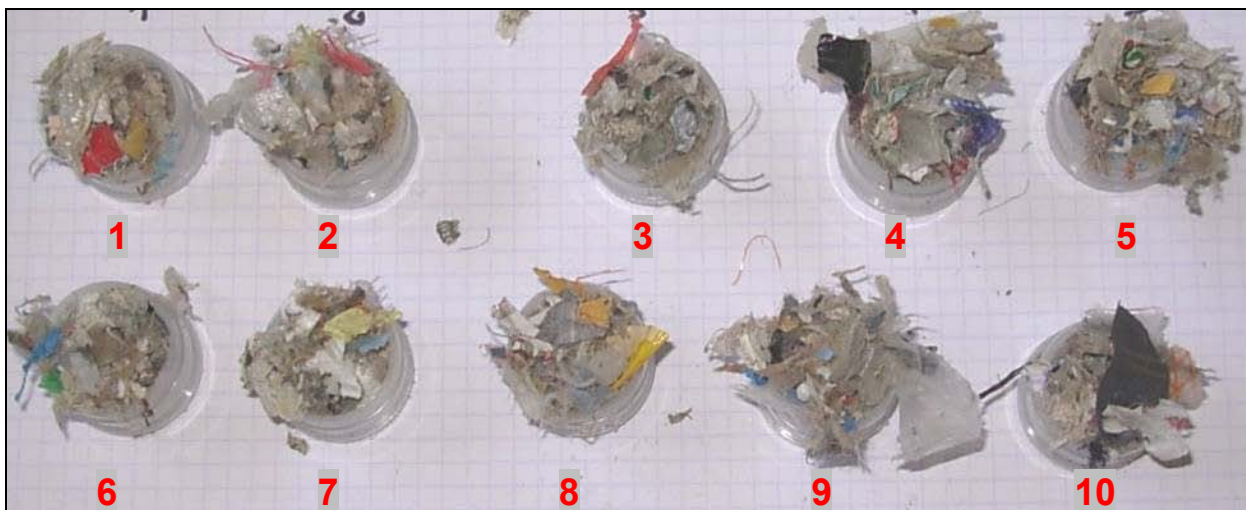
Par la suite le film Mylar sera toujours utilisé pour plus de facilité (tassement plus aisé du refus de tri du broyage des Objets Encombrants (OE)).

6.3.2.2. Test de protocoles d'analyse sur échantillon brut

1.1.1.1.5. Influence du nombre de mesures sur l'échantillon brut

Un échantillon représentatif de 200 grammes est prélevé. Il est étalé dans une barquette et dix petits échantillons, soit 21,87 grammes au total, sont prélevés au hasard parmi les deux cent grammes afin de remplir dix coupelles, soit une coupelle environ par vingt grammes d'échantillon.

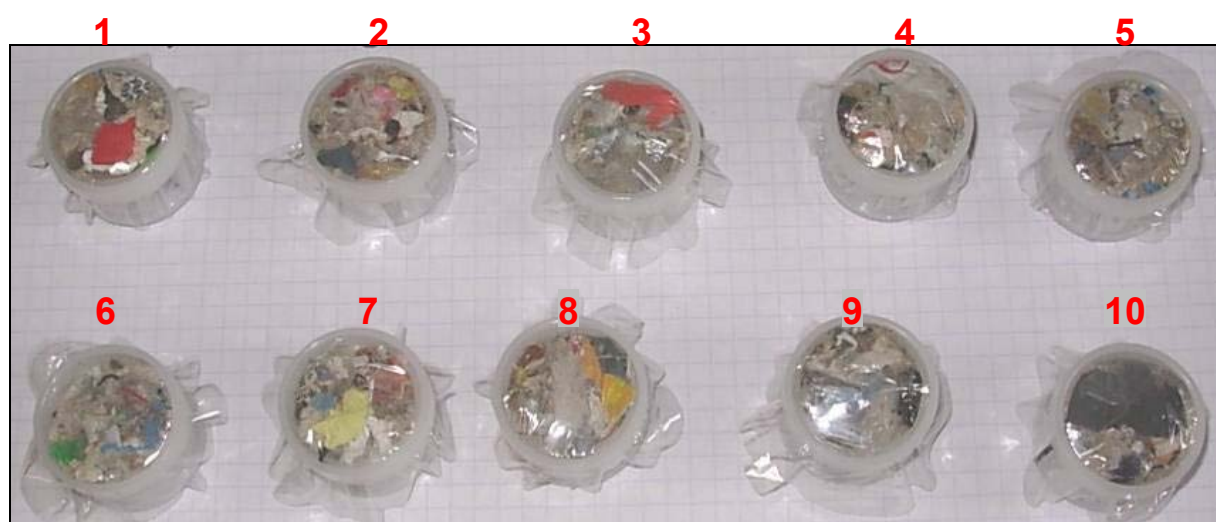
Afin de juger à ce stade de l'influence éventuelle du film en Mylar de 6 μm sur les analyses, celui-ci n'est tout d'abord pas mis en place.



PHOTOGRAPHIE 18 : COUPELLES REMPLIES DE REFUS DE TRI PRELEVE DANS UN ECHANTILLON BRUT REPRESENTATIF DE 200G, ET DESTINEES A UNE ANALYSE EN MODE LABORATOIRE AVEC L'APPAREIL XRF DE TYPE PISTOLET.

Chaque coupelle est délicatement retournée afin de placer l'échantillon au contact de la fenêtre de mesure de l'appareil de type pistolet en mode laboratoire. Un poids est placé au dessus de la coupelle afin de tasser au maximum l'échantillon (cf. gonflement spontané de l'échantillon placé dans les coupelles PHOTOGRAPHIE 18). Une analyse de 2x2 minutes (filtre éléments légers et éléments lourds) est alors réalisée).

Après cette première analyse, un film Mylar est placé au dessus de la coupelle en tentant de ne pas trop remuer le refus de tri. Une autre analyse de 2*2 minutes en mode laboratoire est effectuée avec l'appareil de type pistolet puis avec l'appareil de type mobile en mode « sol ».



PHOTOGRAPHIE 19 : COUPELLES REMPLIES DE REFUS DE TRI PRELEVE DANS UN ECHANTILLON BRUT REPRESENTATIF DE 200G, ET DESTINEES A UNE ANALYSE EN MODE LABORATOIRE AVEC LES APPAREILS XRF

Les différences constatées sont explicables par le changement de matériel situé devant la fenêtre d'analyse lors de la mise en place du film Mylar.

1.1.1.1.6. Contribution des trois fractions granulométriques à la composition :

Afin de caractériser la granulométrie de cette matrice, un échantillon représentatif de deux cent grammes a été tamisé travers deux tamis de mailles 7,5 millimètres et 3,5 millimètres.

Lors du tamisage, particulièrement difficile étant donné la nature filamenteuse et la cohésion du refus de tri, l'opérateur a remué l'échantillon durant 10 minutes dans chaque tamis ; ce temps est nécessaire pour stabiliser la répartition du matériau entre les différentes fractions. Est considéré comme refus la fraction coincée dans les mailles des tamis.



Fraction supérieure à 7,5 mm

Fraction comprise entre 7,5 et 3,5 mm

PHOTOGRAPHIE 20 : TAMISAGE A 7,5 MM ET 3,5 MM DU REFUS DE TRI BRUT

La répartition granulométrique est donnée dans le tableau ci dessous. La fraction prépondérante possède une granulométrie supérieure à 7,5 millimètres, traduisant un refus de tri grossier.

Fraction (en mm)	Proportion (% du poids total)
$x < 3,5$ mm	18,5
$3,5\text{mm} < x < 7,5\text{mm}$	19
$x > 7,5\text{mm}$	62,5

TABLEAU 23 : REPARTITION GRANULOMETRIQUE DU REFUS DE TRI BRUT

Les fractions granulométriques peuvent être brièvement décrites :

- fraction <3,5 mm : principalement fibres de papier, et accessoirement billes en polystyrène, morceaux de bois, plumes, plastiques transparents ou colorés,
- fraction 3,5-7,5 mm : beaucoup de papier, du polystyrène, des mousses, du plastique, un peu de papier métallisé,
- fraction >7,5 mm : plastiques transparents et colorés prédominants (taille souvent supérieure à deux centimètres), papiers (taille de deux à trois centimètres), polystyrène (un à deux centimètres), tissus, aluminium et quelques plumes.

En raison de la grande hétérogénéité de la matrice, plusieurs analyses ont du être effectuées en laboratoire accrédité COFRAC pour la caractériser.

Un échantillon de deux cent grammes a tout d'abord été prélevé. Pour réduire l'hétérogénéité de la matrice, sa granulométrie a été réduite à moins de 7,5 millimètres à l'aide d'un massicot, puis l'échantillon a été mélangé. Un échantillon de cinquante grammes a alors été prélevé et envoyé au laboratoire pour analyse en métaux et en halogènes. Le passant et le refus à 3,5 millimètres de l'échantillon des cent cinquante grammes restant ont été également envoyés en laboratoire pour analyse des métaux.

Un second échantillon de refus de tri brut de deux cent grammes a été prélevé, et environ cinquante grammes ont été envoyés en laboratoire ; les trois fractions granulométriques des cent cinquante grammes restants ont également été analysées.

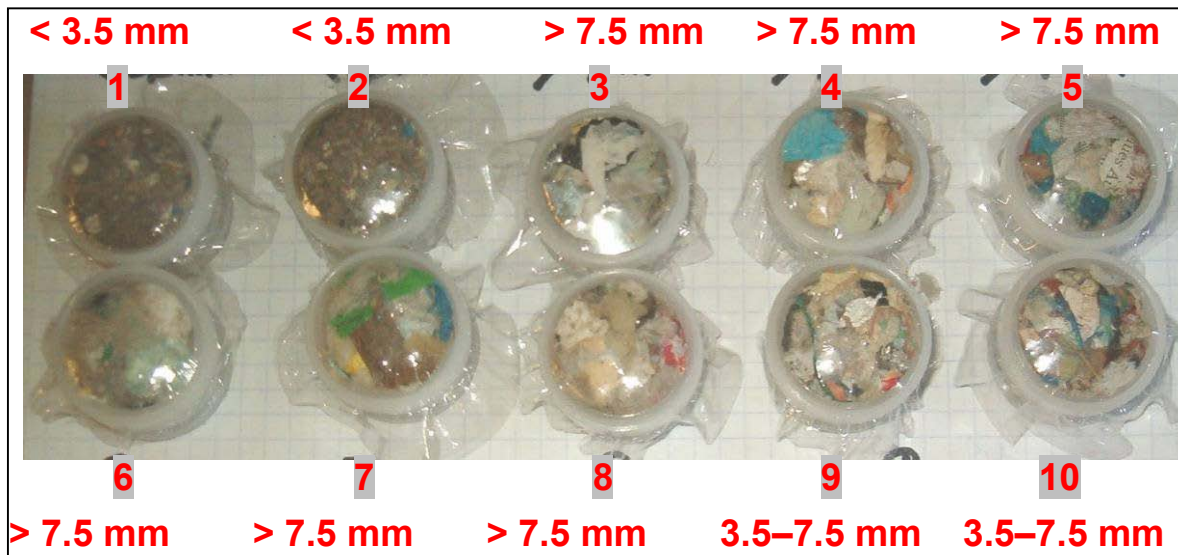
Ce sont sur ces mêmes échantillons qu'ont été effectuées les mesures avec les appareils XRF.

Afin de juger de la contribution des trois fractions granulométriques à la teneur en Pb, Zn, Fe, As, Cd, Cr, Cl et S, des coupelles de chaque fraction sont réalisées. Leur nombre est proportionnel au pourcentage poids représenté par chaque fraction : 6 coupelles sont réalisées avec la fraction >7.5mm, deux avec la fraction 3,5-7,5mm et deux avec la fraction <3,5mm, soit une coupelle par 20g environ d'échantillon, comme précédemment.

Une mesure de 2*2 minutes avec l'appareil XRF de type pistolet et puis une autre avec l'appareil XRF de type mobile, sont réalisées en mode laboratoire.



PHOTOGRAPHIE 21 : APERÇU DES 3 FRACTIONS GRANULOMETRIQUES DE L'ECHANTILLON REFUS DE TRI BRUT



PHOTOGRAPHIE 22 : COUPELLES REMPLIES DE REFUS DE TRI PRELEVE DANS LES DIFFERENTES FRACTIONS GRANULOMETRIQUES D'UN ECHANTILLON BRUT REPRESENTATIF DE 200G, ET DESTINEES A UNE ANALYSE EN MODE LABORATOIRE AVEC LES APPAREILS XRF

Un échantillon de chaque fraction granulométrique est envoyé en laboratoire pour analyse ; la moyenne des analyses donne la composition de l'échantillon brut initial.

6.3.2.3. Résultats des mesures réalisées sur échantillons bruts

1.1.1.1.7. Résultats sur échantillons bruts non fractionnés

L'analyse des coupelles d'échantillon brut avec les appareils XRF confirme la très grande hétérogénéité du matériel, et la contribution différente des fractions granulométriques à la teneur en métaux.

Ci-dessous sont données pour chaque appareil XRF les moyennes par élément des analyses des dix coupelles, les valeurs minimales et maximales mesurées et l'écart type entre les dix coupelles. Lorsqu'un élément se trouve sous le seuil de détection de l'appareil XRF, une concentration nulle a été considérée.

		Pb	Zn	Fe	As	Cd	Cr	Sb	Cl	S
appareil de type pistolet	moyenne	81.3	262.4	1479.8	4.9	0	559.2	0	34018.6	368.1
	min	16.6	146.9	926.2	0	0	0.0	0	14985.5	0
	max	479	715.8	2034.1	34.1	0	2303.0	0	165739	3681.2
	écart type	133.3	164.2	319.8	10.2	0	851.0	0	44053.2	1104.4
appareil de type mobile	moyenne	548.5	1212.9	3007.3	55.4	3.7	676.9	16.2	13045.3	5614.3
	min	83	544	1527	0.0	0	25.0	0	0	1591
	max	4418	5223	6774	554.0	5	5060.0	76	130453	10083
	écart type	1290.3	1351	1522	166.2	1.3	1499.1	26.2	39135.9	2547.9
Analyse en laboratoire sur brut		30	200	1700	<4	0.5	24	11		

TABLEAU 24 : RESULTATS D'ANALYSE XRF EN PPM SUR 10 COUPELLES AVEC FILM EN MYALR D'ECHANTILLON DE REFUS DE TRI BRUT

L'écart type très élevé (jusqu'à 235% dans le cas de la mesure du plomb avec un appareil de type mobile) justifie sur l'échantillon brut la réalisation d'une coupelle par vingt grammes d'échantillon. Notons qu'il existe une différence de résultat très importante entre les deux appareils avec une surestimation globalement forte pour l'appareil mobile (jusqu'à 15 fois dans le cas du soufre).

1.1.1.1.8. Résultats sur échantillons bruts tamisés (3 fractions)

Ces résultats ont été comparés à ceux obtenus par ICP-AES en laboratoire. Ont été reportées également sur ces graphiques, les valeurs moyennes obtenues pour chaque fraction granulométrique et la moyenne pondérée des résultats obtenus par fraction granulométrique.

	Pb	+/-	Zn	+/-	Fe	+/-	As	+/-	Cd	+/-	Cr	+/-	Sb	+/-
échantillon brut passant à 3,5 mm	210	10%	760	10%	5200	15%	0	LD=4	1,4	10%	130	15%	14	10%
échantillon brut fraction 3,5-7,5 mm	45	10%	190	10%	1500	15%	0	LD=4	0	LD=0,4	18	15%	81	10%
échantillon brut refus à 7,5 mm	35	10%	160	10%	1800	15%	0	LD=4	2,6	10%	22	15%	15	10%
Moyenne pondérée des fractions du brut	69	10%	277	10%	2372	15%	0	LD=4	1,9	10%	41	15%	27	10%

TABLEAU 25 : RESULTATS D'ANALYSE EN PPM OBTENUS PAR ICP-AES EN LABORATOIRE, SUR ECHANTILLON BRUT DE REFUS DE TRI.

Les barres d'incertitude correspondent à l'incertitude due à la méthode de mesure ; elle a été calculée par approximation en effectuant la moyenne des incertitudes indiquées par l'appareil XRF pour chaque coupelle.

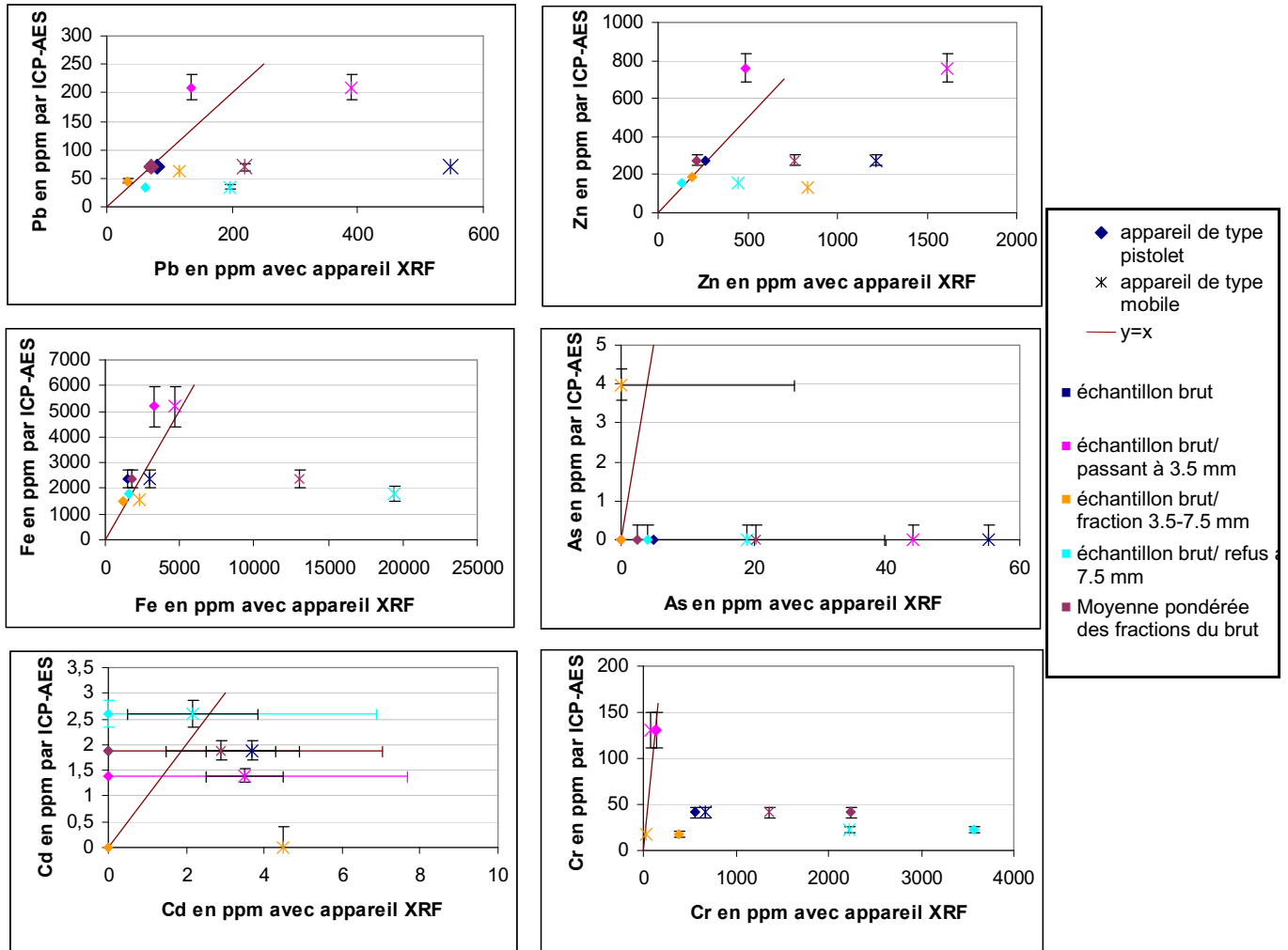


FIGURE 11 : RESULTATS DES ANALYSES XRF VERSUS ICP-AES SUR ECHANTILLON DE REFUS DE TRI BRUT

Comme le confirment les analyses effectuées en laboratoire, les mesures XRF comparées aux analyses montrent que le Pb, le Fe et le Zn se concentrent dans la fraction de granulométrie inférieure à 3,5 millimètres. **Pour ces 3 éléments, il existe une corrélation entre les analyses effectuées en laboratoire et celles effectuées avec l'appareil de type pistolet ; la moyenne pondérée des résultats obtenus par fraction, et le résultat obtenu sur brut sont semblables. L'appareil de type mobile surestime quant à lui la concentration en ces éléments et ne permet donc d'avoir qu'une information relative.**

Pour les éléments As, Cd et Cr les résultats obtenus avec les appareils XRF sont mauvais. Pour le Cr particulièrement, on observe une importante surestimation des concentrations.

6.3.2.4. Test de protocole d'analyse sur échantillon de granulométrie réduite

Un échantillon représentatif de 200g de refus de tri est prélevé.

La granulométrie de l'échantillon est réduite à l'aide d'un massicot. Cette méthode de réduction granulométrique a été choisie étant donné la très mauvaise « broyabilité » de ce type de matrice par un broyeur à couteau (méthode de broyage initialement prévue). La réduction de la granulométrie au massicot tend à homogénéiser la granulométrie de l'échantillon car elle n'est que très peu influencée par la broyabilité spécifique des différents constituants. Elle ne permet cependant pas une réduction importante de la granulométrie, pour atteindre par exemple une granulométrie inférieure au millimètre. Les conclusions tirées de cette partie seront donc soumises à une forte incertitude.



PHOTOGRAPHIE 23 : DECOUPAGE DU REFUS DE TRI A L'AIDE DU MASSICOT

Après une première réduction granulométrique, l'échantillon est tamisé à 7,5 millimètres. Le refus est découpé à nouveau jusqu'à n'avoir que du passant.

L'échantillon final présente la répartition granulométrique suivante :

- passant à 3,5 mm : 47%
- 3,5-7,5 mm : 53%

Les fractions granulométriques sont constituées :

- <3,5 mm : fibres de papier, plastiques et papiers découpés
- >3,5 mm : mousses, papier, plastiques et papier métallisé

Les deux fractions granulométriques sont mélangées à nouveau. 50 grammes sont prélevés pour analyse au laboratoire. Sur ces 50 grammes, cinq coupelles sont préparées et analysées 2*2 minutes en mode laboratoire avec l'appareil de type pistolet et le mobile, soit une coupelle pour dix grammes d'échantillon.



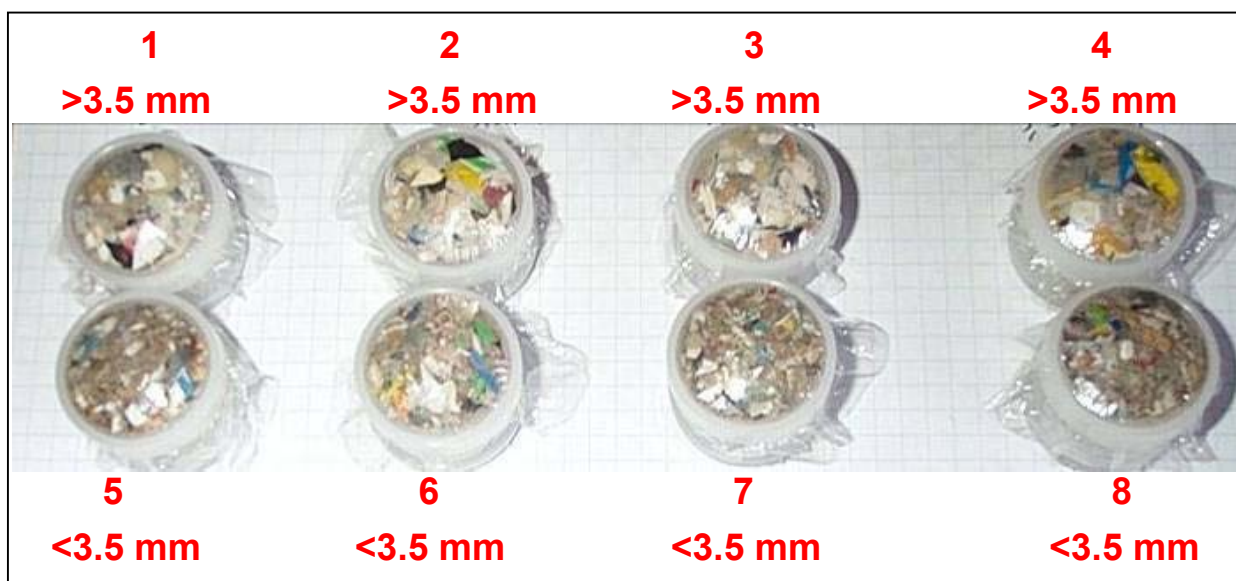
PHOTOGRAPHIE 24 : ECHANTILLON DE 50 G DE REFUS DE TRI DE GRANULOMETRIE REDUITE ET COUPELLES REALISEES A PARTIR DE CET ECHANTILLON DESTINEES A ETRE ANALYSEES AVEC LES APPAREILS XRF

Avec les 150 grammes restants huit coupelles sont préparées et une mesure de 2*2 minutes est réalisée sur chacune avec l'appareil de type pistolet puis avec le mobile.



PHOTOGRAPHIE 25 : COUPELLES REALISEES A PARTIR DE 150G DE REFUS DE TRI DE GRANULOMETRIE REDUITE DESTINEES A ETRE ANALYSEES AVEC LES APPAREILS XRF

L'échantillon de 150 grammes est reconstitué en vidant les coupelles. Il est tamisé à 3,5 millimètres. Quatre coupelles avec chacune des deux fractions granulométriques sont réalisées et analysées pendant 2*2 minutes en mode laboratoire avec les appareils XRF de type pistolet et de type mobile.



PHOTOGRAPHIE 26 : COUPELLES REALISEES A PARTIR DE REFUS DE TRI, PRELEVE DANS LES DIFFERENTES FRACTIONS GRANUMOMETRIQUES DES 150G D'UN ECHANTILLON DE GRANULOMETRIE REDUITE, DESTINEES A ETRE ANALYSEES AVEC LES APPAREILS XRF

Les deux fractions granulométriques sont ensuite envoyées en laboratoire pour analyse.

6.3.2.5. Résultats des mesures réalisées sur échantillons découpés

Sur l'échantillon dont la granulométrie a été réduite au massicot, les résultats sont semblables. L'écart type entre les différentes coupelles diminue ce qui devrait permettre de diminuer le nombre de coupelles réalisées. Néanmoins la corrélation entre les mesures XRF et en laboratoire n'étant à nouveau que qualitative sur le Pb, Zn et Fe, on ne peut déterminer un nombre de coupelles « suffisant ».

Comme précédemment, l'appareil de type pistolet donne des valeurs correctes pour le Pb, Zn et Fe. Pour les éléments plus légers, aucun appareil ne donne de mesure correcte.

Noter incohérence sur As et Cd entre mesure sur tamisât puis sur tamisât réunis

			Pb	Zn	Fe	As	Cd	Cr	Cl	S	
échantillon de 50g découpé au massicot	appareil de type pistolet	moyenne	85	280	1947	0	0	130	19547	0	
		min	53	208	1713	0	0	76	13979	0	
		max	200	416	2152	9	0	186	28222	0	
		écart type	57	71	168	4	0	44	5049	0	
	appareil de type mobile	moyenne	278.8	942.8	3242.6	16.2	3.4	43.8	0	3535.8	
		min	134	666	2394	0	0	30	0	0	
		max	627	1070	4527	44	5	76	0	5765	
		écart type	177.459	142.1427	765.27	19.964	1.8547	16.5457	0	1936.928	
	analyse en laboratoire			143	208	1981	<5	<2	117	2429	2863
	échantillon de 150 g découpé au massicot	appareil de type pistolet	moyenne	55	250	1600	0	0	135	26386	0
min			32	189	1012	0	0	0	22486	0	
max			145	312	3857	0	0	790	39417	0	
écart type			35	40	866	0	0	253	5420	0	
moyenne sur la fraction <3.5 mm			80	384	1861	6	<7	1441	25561	<3581	
moyenne sur la fraction >3.5 mm			78.0625	158.8375	1257.4	9.76	<6,4	275	33076	<3366	
appareil de type mobile		moyenne	218	1050	3244	0	3	92	0	3952	
		min	91	492	1407	0	0	22	0	3181	
		max	586	1880	11374	0	5	499	0	4826	
		écart type	147	434	3085	0	2	154	0	477	
		moyenne sur la fraction <3.5 mm	270	1138	3030	13	0	454	0	0	
		moyenne sur la fraction >3.5 mm	204	740	1736	18	0	41	0	0	
analyse en laboratoire		fraction <3.5 mm	110	330	2600	<4	1	38			
	fraction >3.5 mm	20	170	2300	<4	1	<15				
	moyenne	62	245	2441	<4	1	18				

Remarque : il s'agit de mesures et manipulations réalisées sur échantillons brut (non dopés). Afin de faciliter l'analyse statistique des données, les valeurs notées comme nulles sont des valeurs inférieures à la limite de détection de l'appareil (LOD)

TABLEAU 26 : RESULTATS D'ANALYSE XRF EN PPM D'ECHANTILLONS DE REFUS DE TRI DECOUPE AU MASSICOT

6.3.2.6. Synthèse des analyses labo sur échantillons bruts, découpés et tamisés

Les analyses réalisées en laboratoire sur les échantillons étudiés précédemment sont présentés dans le tableau suivant.

Description		Echantillon brut tamisé						Echantillon brut découpé et tamisé		
		refus de tri découpé*	refus de tri brut**	refus de tri brut* <3.5mm	refus de tri brut* 3.5-7.5 mm	refus de tri brut* >7.5mm	Moyenne échantillon brut tamisé	refus de tri découpé* <3.5mm	refus de tri découpé* >3.5mm	Moyenne échantillon découpé
Matière sèche	% massique	96.6	97.7	97.7	97.5	98.3	98	97.7	99.4	98.55
METAUX										
fer	mg/kg	1981	1700	5200	1500	1800	2833	2600	2300	2450
aluminium	mg/kg	11578	3300	5900	5200	7600	6233	6700	1600	4150
antimoine	mg/kg	23	11	14	81	15	37	170	4.4	87.2
cadmium	mg/kg	<2	0.5	1.4	<0.4	2.6	2	0.7	0.5	0.6
chrome	mg/kg	117	24	130	18	22	57	38	<15	26.5
plomb	mg/kg	143	30	210	45	35	97	110	20	65
zinc	mg/kg	208	200	760	190	160	370	330	170	250
arsenic	mg/kg	<5	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4
DIVERSES ANALYSES CHIMIQUES										
brome	mg/kg	25								
soufre	mg/kg	2863								
chlore	mg/kg	2429								

*Analyse par ICP-MS et calcination/chromatographie ionique sur brut (cf. Tableau 2).Tableau 11

**Analyse par ICP-AES sur MS (cf. Tableau 2).Tableau 11

TABLEAU 27 : RESULTATS D'ANALYSES LABO DES ECHANTILLONS DE REFUS DE TRI

Les résultats analyses confirment la très grande hétérogénéité de composition de ce type de matrice. La fraction de granulométrie inférieure à 3,5 millimètres concentre le chrome, le plomb et le zinc.

Etant donné que les appareils XRF analysent quelques grammes de matière à chaque mesure, la possibilité d'établir une analyse de référence n'est pas évidente car l'analyse en laboratoire requiert quant à elle un échantillon plus grand.

6.3.3. Influence de la teneur en chlore sur les mesures XRF

6.3.3.1. Protocole

Le chlore étant un élément chimique léger, sa mesure avec les appareils XRF reste difficile. Cette partie cherche à déterminer avec quelle sensibilité un appareil XRF peut détecter les variations de teneur en Cl d'un échantillon de refus de tri.

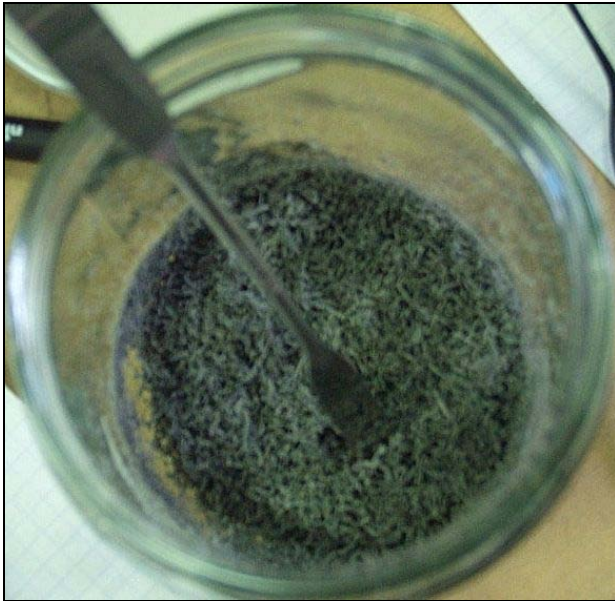
Afin de juger de la capacité des appareils XRF à détecter une teneur anormale en chlore pour un refus de tri devant être incinéré (supérieure à 1%), cette matrice a été dopée avec du PVC (polychlorure de Vinyle). Il a été finement râpé jusqu'à l'obtention d'une poudre (granulométrie inférieure à un millimètre), puis un échantillon a été envoyé en laboratoire pour analyse. La composition du PVC utilisé est donnée ci-après.

Description		PVC
Matière sèche	% massique	99,8
METAUX		
fer	mg/kg sur brut	767
aluminium	mg/kg sur brut	950
antimoine	mg/kg sur brut	58
cadmium	mg/kg sur brut	<2
chrome	mg/kg sur brut	164
plomb	mg/kg sur brut	7577
Zinc	mg/kg sur brut	458
arsenic	mg/kg sur brut	<5
DIVERSES ANALYSES CHIMIQUES		
brome	mg/kg sur brut	<20
soufre	mg/kg sur brut	89
chlore	mg/kg sur brut	304993

TABLEAU 28 : RESULTATS D'ANALYSE LABO D'UN ECHANTILLON DE POUVRE DE PVC

Ce PVC contient donc environ 30,4 %MS de chlore, mais il amène une contamination en métaux, notamment en plomb (0,7%).

A partir de l'échantillon de refus de tri du broyage des Objets Encombrants (OE) découpé au massicot, la quantité nécessaire à la réalisation de dix coupelles est prélevée. Une mesure 2*2 minutes (filtre éléments légers et filtre éléments lourds) est effectuée avec l'appareil XRF de type pistolet et de type mobile sur chaque coupelle. Après mesure, le contenu des coupelles est récupéré et l'échantillon enrichi en Cl à l'aide de poudre de PVC. La teneur en chlore du PVC utilisé est de 30,4%. Pour chaque palier d'enrichissement en chlore, dix coupelles sont remplies et une mesure de 2*2 minutes avec l'appareil de type pistolet et le mobile est réalisé.

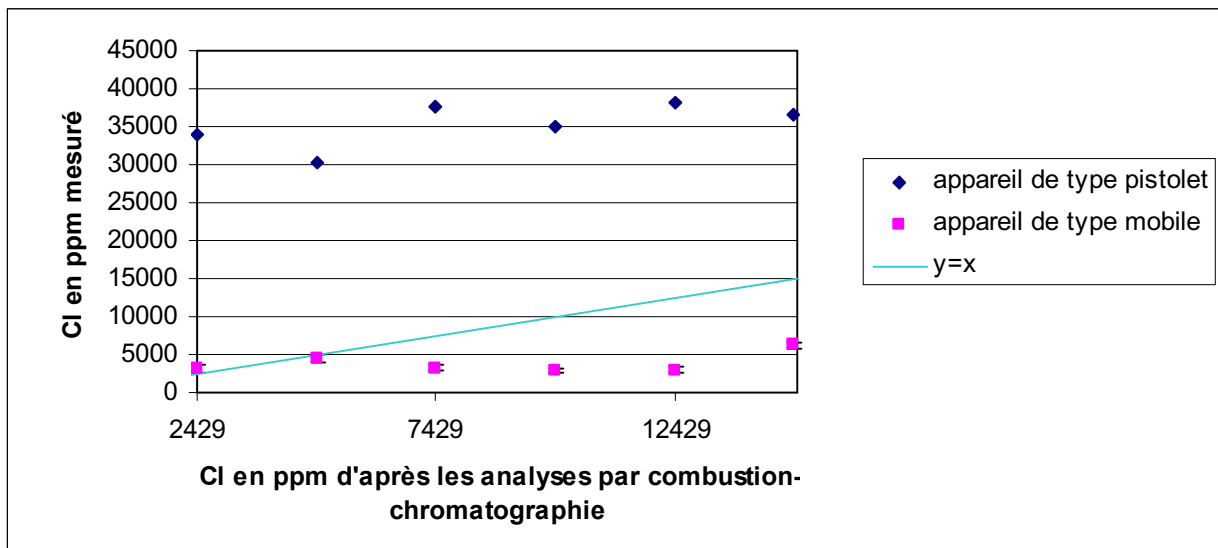


PHOTOGRAPHIE 27 : DOPAGE DE REFUS DE TRI DE GRANULOMETRIE REDUITE AVEC DE LA POUDRE DE PVC - A : POUDRE DE PVC ; B : ECHANTILLON DE REFUS DE TRI EN COURS DE DOPAGE AU PVC

5 paliers d'enrichissement en chlore de 0,25% ont été effectués, ce qui permet d'obtenir un déchet de teneur finale de 1,5% de chlore (Pour l'incinération des déchets, la teneur en chlore maximale autorisée est de 1%).

6.3.3.2. Résultats :

La Figure 12 compare les analyses en laboratoire du Pb et du Cl avec les mesures avec les deux types d'appareil, en fonction du dopage en chlore.



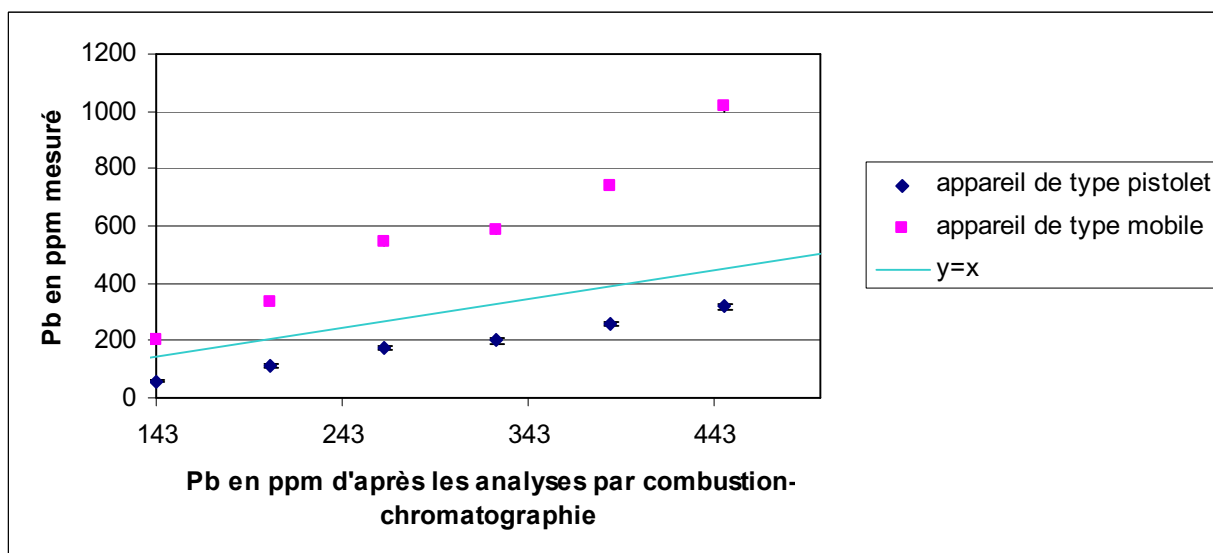


FIGURE 12 : RESULTATS D'ANALYSES XRF EN FONCTION DU DOPAGE AU CHLORE ET AU PLOMB SUR UNE MATRICE DE TYPE REFUS DE TRI DU BROYAGE DES OBJETS ENCOMBRANTS (OE)

Les résultats indiquent que les appareils de type pistolet et de type mobile ne garantissent pas, avec les conditions de préparation utilisées, l'obtention d'une indication qualitative de la teneur en chlore sur des matrices de refus de tri du broyage des Objets Encombrants (OE), pour des variations de concentrations intéressant les industriels, c'est-à-dire inférieure à 1%. L'appareil mobile semble donner des résultats corrects dans les faibles valeurs cependant le résultat semble invariable pour les fortes valeurs.

Concernant le plomb, les appareils donnent uniquement la pente de la droite. Un nombre très important (dix) de pastilles a du être réalisé.

6.3.4. Influence de la teneur en eau

6.3.4.1. Courbe de séchage à 65°C au four traditionnel entrouvert

La température de séchage a été choisie suivant les retours d'expériences fournis par des entreprises gérant ce type de déchets.

Un échantillon représentatif de 200 grammes a été prélevé. Il est séché au four dans deux barquettes en aluminium jusqu'à stabilisation du poids. Le séchage de l'échantillon brut a ainsi duré quatre heures et indique une teneur en eau du déchet brut d'environ 5,3%. Cette valeur, du double de celle mesurée en laboratoire laisse à penser qu'une perte de matière volatile a pu apparaître.

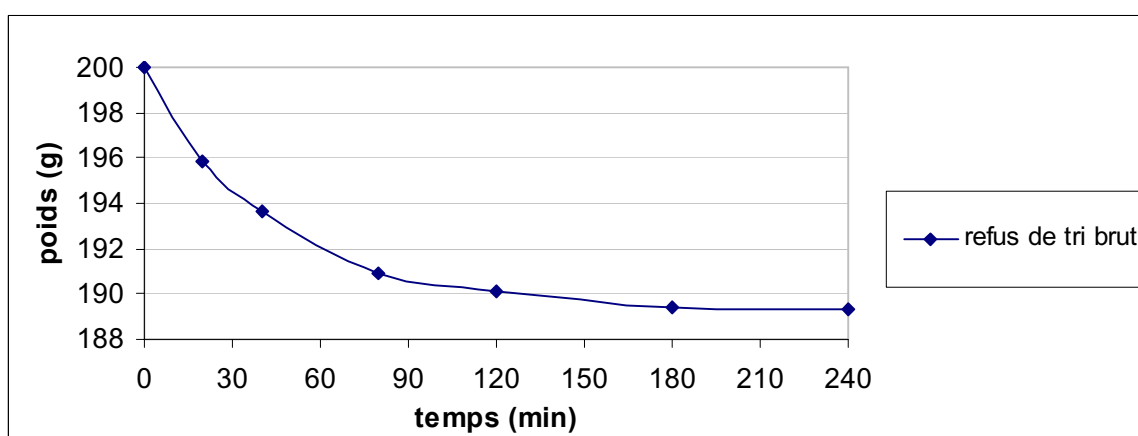


FIGURE 13 : COURBE DE SECHAGE A 65°C DU REFUS DE TRI BRUT

L'échantillon sec est quarté en deux. Cent grammes sont placés dans une barquette en aluminium, sur laquelle de l'eau distillée est pulvérisée jusqu'à obtenir un échantillon de teneur en eau de 25%. Le poids d'eau ajouté est contrôlé directement sur une balance de précision 0,01grammes. Afin d'obtenir un échantillon d'humidité homogène, le refus de tri est mélangé à l'aide d'une spatule en inox, puis la barquette est recouverte d'un film étirable étanche et le refus de tri est laissé reposer pendant un jour, afin que l'imprégnation soit maximale.



PHOTOGRAPHIE 28 : DOPAGE EN EAU DU REFUS DE TRI SEC : PESEE, PULVERISATION D'EAU ET MELANGE, 1 JOUR D'IMPREGNATION SOUS FILM ETIRABLE.

Le poids de la barquette est contrôlé pour vérifier que l'évaporation a été négligeable. Le four est préchauffé à 65°C avec la porte entrouverte (contrôle de la température à hauteur de la grille du four à l'aide d'un thermocouple d'une précision de 0,1°C. L'échantillon est étalé dans deux barquettes en aluminium pour une évaporation maximale.



PHOTOGRAPHIE 29 : SECHAGE AU FOUR ENTROUVERT A 65°C DE 100G DE REFUS DE TRI CONTENANT 25% D'EAU

Les deux barquettes sont pesées toutes les dix minutes au début puis les pesées sont espacées. Au bout de 2h30, le poids est stabilisé.

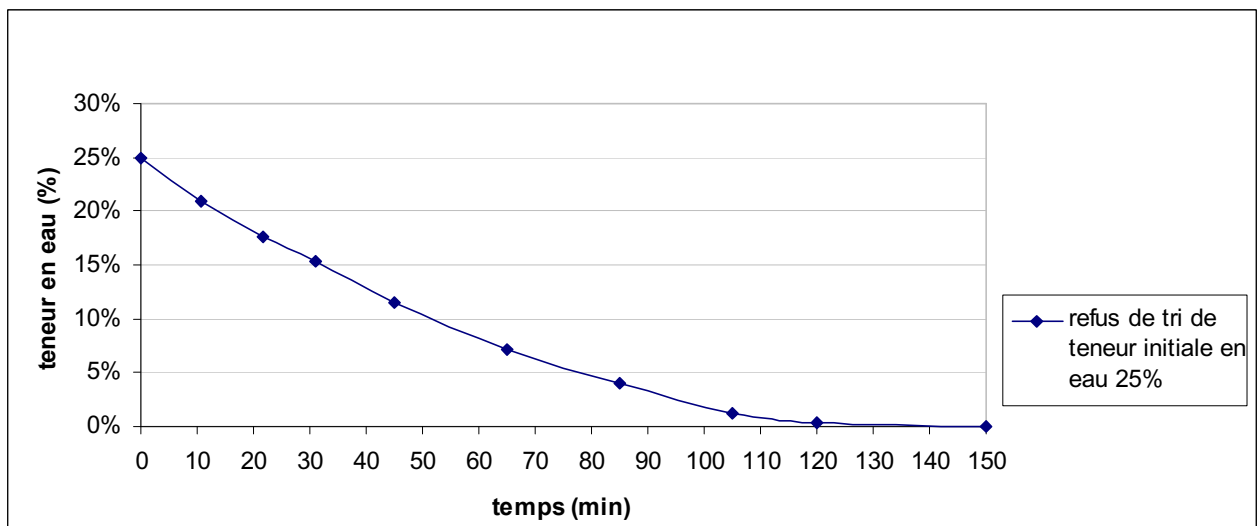
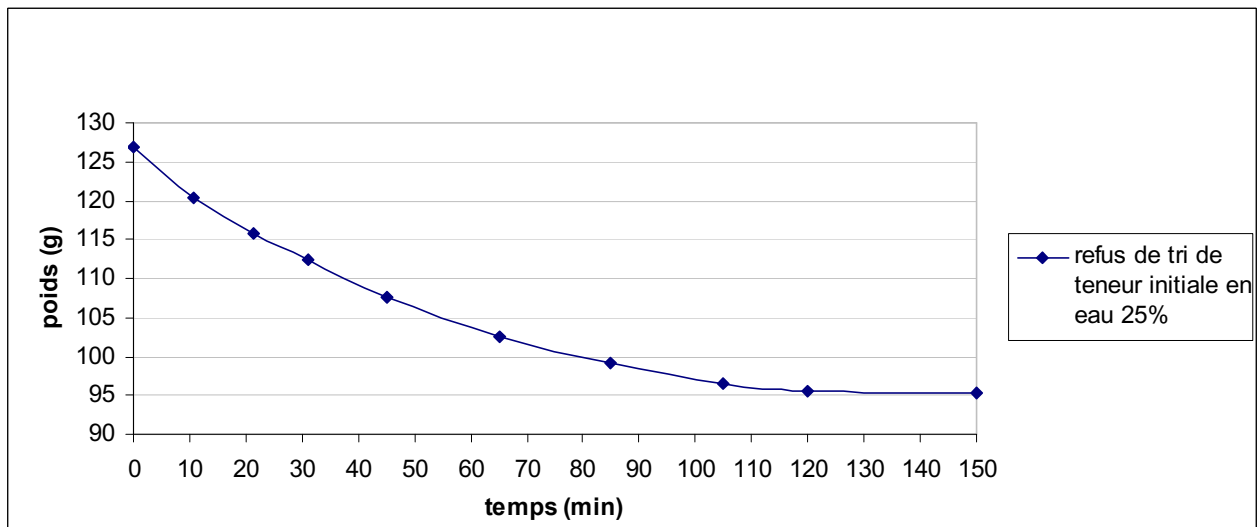


FIGURE 14 : COURBES DE SECHAGE DU REFUS DE TRI A 65°C DANS UN FOUR ENTROUVERT : EVOLUTION DU POIDS ET DE LA TENEUR EN EAU (RECALCULEE) EN FONCTION DU TEMPS

6.3.4.2. Protocole d'évaluation de l'influence de la teneur en eau sur les analyses avec les appareils XRF

Afin de juger de l'influence de la teneur en eau sur les mesures XRF, l'équivalent de dix coupelles bien tassées de refus de tri du broyage des Objets Encombrants (OE) brut, soit 34,38g est prélevé. L'échantillon est séché à 65°C pendant deux heures.

Dix coupelles (film Mylar 6µm) sont remplies avec l'échantillon sec.



PHOTOGRAPHIE 30 : COUPELLES REMPLIES DE REFUS DE TRI SEC, ET DESTINEES A UNE ANALYSE EN MODE LABORATOIRE AVEC LES APPAREILS XRF

Une mesure de 2x2 minutes (filtre éléments lourds et filtre éléments légers) est effectuée avec l'appareil XRF de type pistolet puis avec l'appareil XRF de type mobile.

L'ensemble des coupelles est vidé dans une barquette en aluminium. Le déchet est pesé, et la quantité d'eau distillée nécessaire à obtenir une teneur en eau de 10% est pulvérisée sur l'échantillon. Dix nouvelles coupelles sont remplies avec le refus de tri dopé en eau, et une mesure de 2*2 minutes est à nouveau effectuée sur chacune des coupelles avec les appareils de type pistolet et mobile.

Le dopage en eau est reproduit pour obtenir un échantillon d'une teneur en eau de 20% puis de 30%.

6.3.4.3. Résultats :

Les résultats des analyses XRF en fonction de la teneur en eau sont présentés Figure 15. L'analyse en laboratoire d'une fraction de l'échantillon sur matière sèche ainsi que la droite de dilution théorique sont représentées.

Bien qu'il n'y ait pas de corrélation entre l'analyse en laboratoire et les mesures XRF, il peut être intéressant d'utiliser les appareils XRF pour avoir des indications qualitatives. Pour pouvoir comparer les résultats il semble préférable de travailler sur des échantillons secs, notamment pour les éléments légers comme le chlore ou le chrome. En effet, une teneur en eau supérieure à 10% semble amener une surestimation importante de leur concentration.

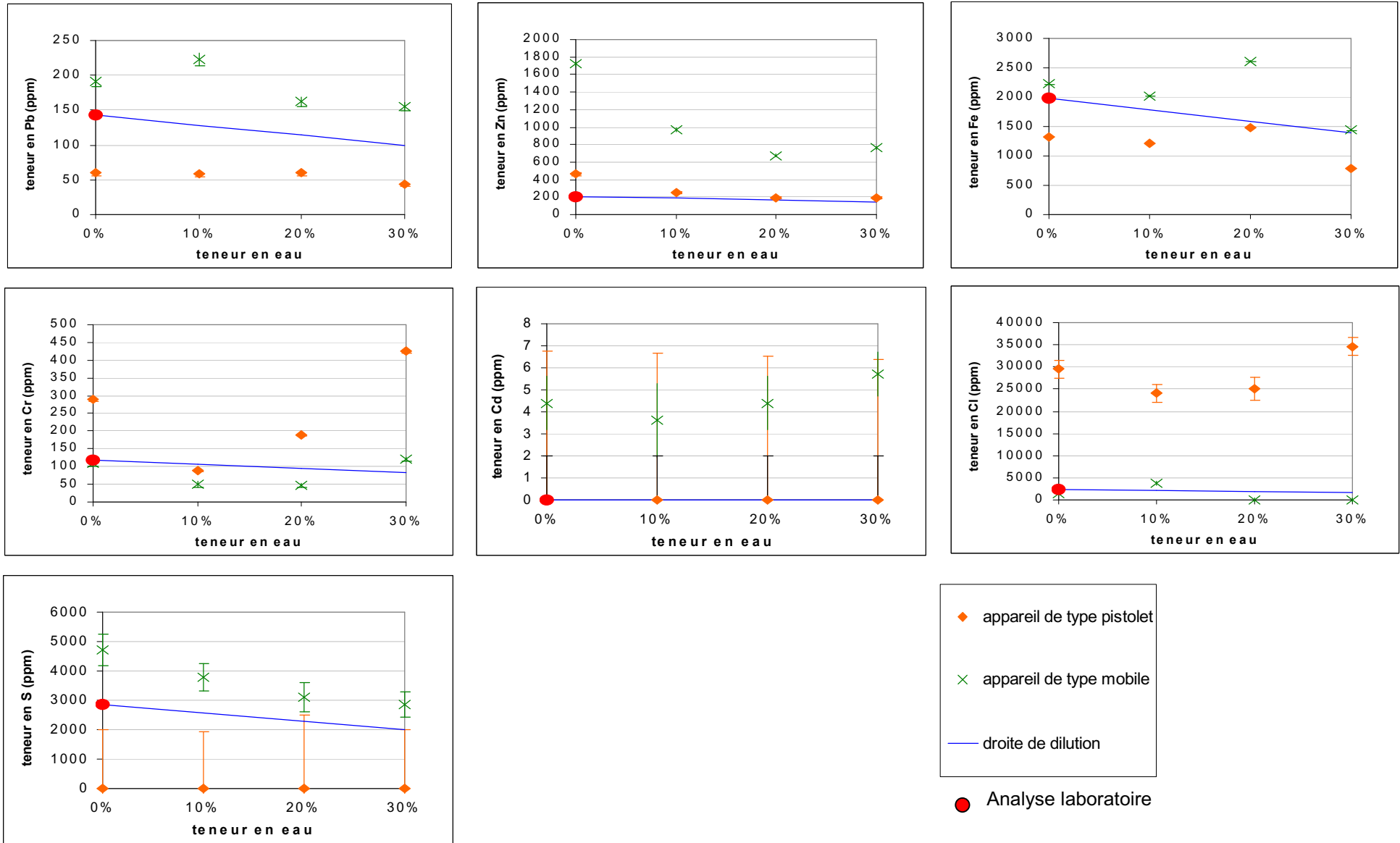


FIGURE 15 : INFLUENCE DE LA TENEUR EN EAU SUR LES ANALYSES XRF REALISEES SUR UN ECHANTILLON DE REFUS DE TRI

6.4. Sédiments

6.4.1. Utilisation des appareils XRF sur une matrice sédiment et influence de la teneur en eau

6.4.1.1. Réalisation d'une courbe de séchage à 80°C au four traditionnel entrouvert

Le sédiment est étalé dans une barquette en aluminium. Il est séché à 80°C (chapitre 6.1) au four traditionnel entrouvert, la température du four étant contrôlée à l'aide d'un thermocouple.

- Sédiment fluvial :
210 grammes de sédiment sont étalés dans une barquette en aluminium et placés dans le four entrouvert

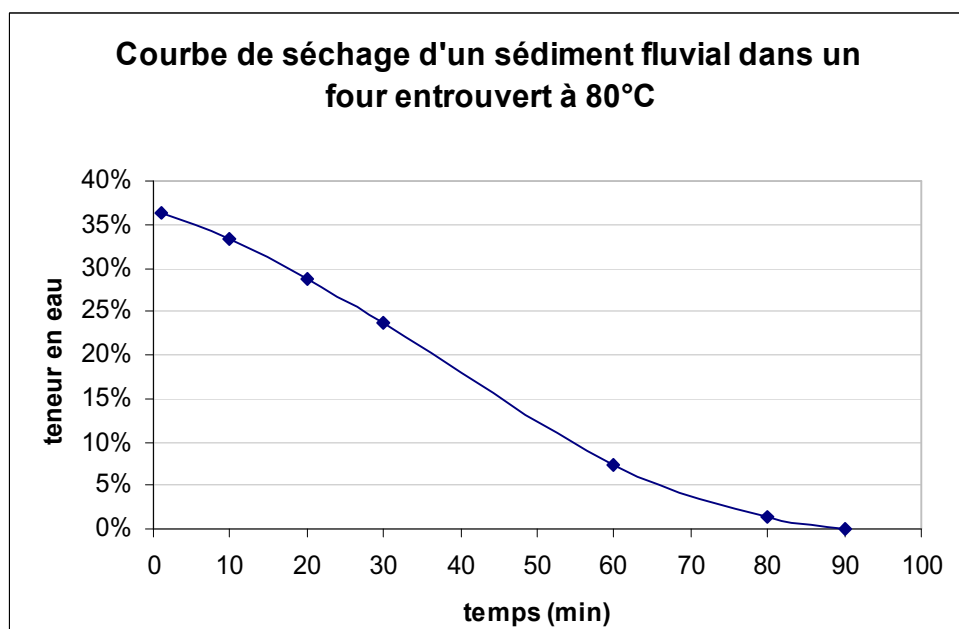


FIGURE 16 : COURBE DE SECHAGE DU SEDIMENT FLUVIATILE DANS UN FOUR ENTROUVERT A 80°C

- Sédiment portuaire :

210 grammes de sédiment portuaire sont étalés dans une barquette en aluminium et placés dans le four entrouvert.

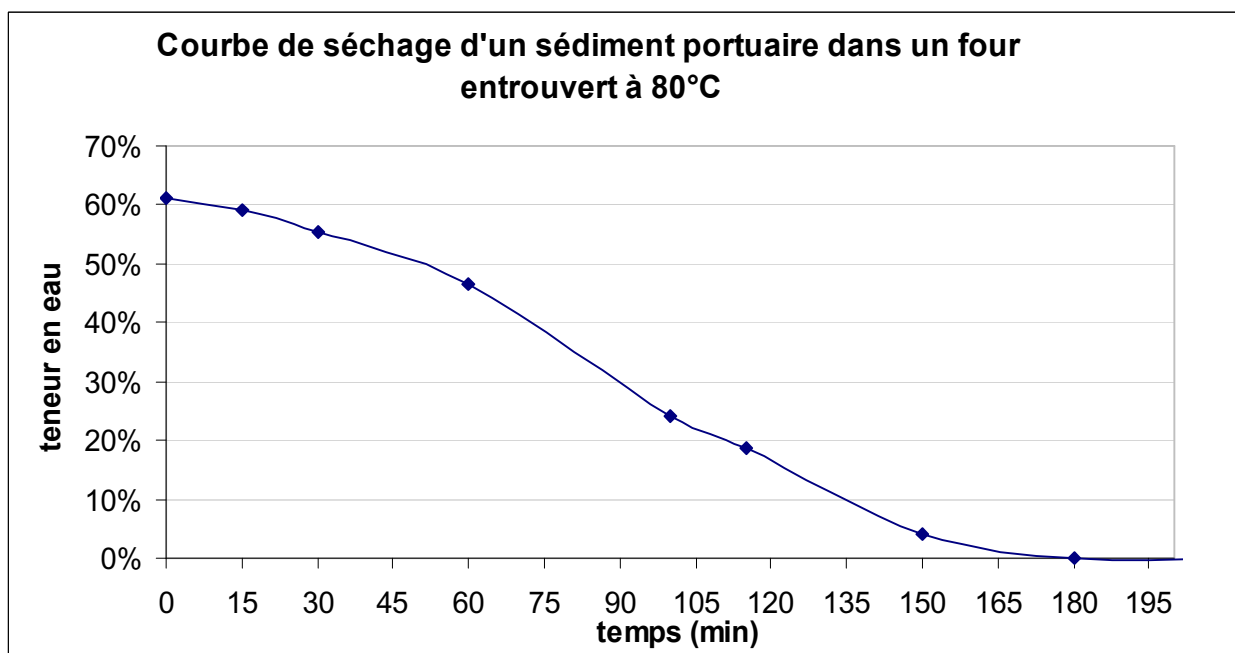


FIGURE 17 : COURBE DE SECHAGE DU SEDIMENT PORTUAIRE DANS UN FOUR ENTROUVERT A 80°C

6.4.1.2. Protocole de test de l'influence de la teneur en eau sur les analyses XRF

L'influence de la teneur en eau sur les résultats de mesure avec les appareils XRF a été testée sur les sédiments portuaires et fluviaux. Les boues ont été analysées en laboratoire pour les éléments Pb, Zn, Cu, As, Cr, Ni, Al et chlorures.

Les expériences réalisées sont résumées Tableau 29.

matrice	échantillon	Mesures avec l'appareil XRF de type pistolet			Mesures avec l'appareil XRF de type mobile		
		Nombre de mesures	Protocole d'analyse	Durée et mode utilisé	Nombre de mesures	Protocole d'analyse	Durée et type de filtre
Sédiment fluviatile	brut	1	directement au contact de la fenêtre de mesure	2*2 min ⁷ - mode laboratoire	1	coupelle avec un film Mylar 6 µm	2*2 min ⁸ - mode « sol »
	sec	3			1		
	Dopé à 7,3% d'eau	3			1		
	Dopé à 14,6% d'eau	3			1		
	Dopé à 21,9% d'eau	3			1		
	Dopé à 29,2% d'eau	3			1		
	Dopé à 36,5% d'eau	3			1		
Sédiment portuaire	brut	1	coupelle avec film Mylar 6 µm	2*2 min ⁸ - mode laboratoire	1	coupelle avec un film Mylar 6 µm	2*2 min ⁸ - mode « sol »
	sec	1	directement au contact de la fenêtre de mesure		1		
	Dopé à 7,3% d'eau	1			1		
	Dopé à 14,6% d'eau	1			1		
	Dopé à 21,9% d'eau	1			1		
	Dopé à 29,2% d'eau	1			1		
	Dopé à 36,5% d'eau	1			1		
	Dopé à 45% d'eau	1			1		
	Dopé à 55% d'eau	1			1		

TABLEAU 29 : EXPERIENCES REALISEES SUR LA MATRICE SEDIMENT AFIN DE DETERMINER L'INFLUENCE DE LA TENEUR EN EAU SUR DES ANALYSES XRF

⁷ filtre « éléments lourds » suivi du filtre « éléments légers »

Le sédiment est tout d'abord séché, quarté, puis les différentes fractions sont dopées en eau. Les teneurs en eau retenues pour le sédiment fluvial sont 0%, 7,3%, 14,6%, 21,9%, 29,2% et 36,5% (teneur en eau du sédiment brut). Pour le sédiment portuaire, initialement plus riche en eau, deux paliers sont ajoutés à 45% et 55% d'eau.

Trois barquettes de 150 grammes sont séchées durant 1h30, ainsi que 380 grammes et 308 grammes de sédiment portuaire pendant quatre heures.

Pour chaque type de sédiment, les échantillons secs sont mélangés, soit 372,44g de sédiment fluvial et 262,05 grammes de sédiment portuaire. Pour chaque sédiment, l'échantillon est pilonné et tamisé à deux millimètres pour n'obtenir que du passant, puis versé en cône au centre d'une assiette. A l'aide d'une feuille cartonnée rigide, le cône est partagé en quatre quarts. Les deux quarts opposés sont rassemblés. On obtient deux échantillons considérés comme identiques. Sur les deux moitiés le quartage par la méthode du cône est réalisé deux fois jusqu'à obtenir huit piluliers, qui vont être enrichis à respectivement 0%, 7,3%, 14,6%, 21,9%, 29,2% et 36,5% d'eau pour le sédiment fluvial et 0%, 7,3%, 14,6%, 21,9%, 29,2%, 36,5%, 45%, et 55% d'eau pour le sédiment portuaire.

Pour chaque pilulier, l'échantillon est pesé dans une coupelle inox tarée. La quantité d'eau à ajouter est calculée, et l'eau distillée ajoutée avec une pipette deux ml et le poids d'eau ajouté contrôlé directement sur la balance. L'échantillon est alors homogénéisé avec une mini spatule inox en écrasant les mottes, puis conservé en pilulier 50ml en verre.

Trois mesures de 2*2 minutes sont effectuées sur les différents échantillons avec l'appareil XRF de type pistolet en mode laboratoire directement au contact de la fenêtre d'analyse. Entre deux échantillons la fenêtre est nettoyée à l'aide d'un tissu sec et d'un pinceau.

Une coupelle est réalisée avec chaque échantillon et un film Mylar 6 µm. Une mesure mode « sol » de 2*2 minutes (éléments légers et lourds) est effectuée au avec l'appareil XRF de type mobile.

6.4.1.3. : Résultats

Afin de juger des capacités des appareils XRF à analyser une matrice de type sédiment, l'écart entre les analyses XRF et ICP-AES sur échantillon sec a été calculé .

	Pb		Zn		Fe		Cu		As		Cr		Ni		Cl	
	fluv	port	fluv	port	fluv	port	fluv	port	fluv	port	fluv	port	fluv	port	fluv	port
Analyse ICP-AES (mg/kg MS)	37	290	91	980	15000	18000	23	450	5.3	18	22	53	18	15	72	18000
Ecart avec l'appareil de type pistolet (mg/kg MS)	10	42	-25	71	4087	11617	35	75	<LD	5	18	15	43	<LD	1577	22363
Ecart avec l'appareil de type mobile (mg/kg MS)	7	14	-5	160	7310	13680	<LD	746	<LD	<LD	60	53	<LD	<LD	<LD	-14519

FIGURE 18 : BILAN DES ANALYSES SUR ECHANTILLON SEC DE SEDIMENT FUVIAL ET PORTUAIRE EFFECTUEES AVEC LES APPAREILS XRF DE TYPE MOBILE ET DE TYPE PISTOLET

Les écarts sont relativement importants, mais on note qu'ils diminuent fortement, excepté pour le fer, pour l'échantillon portuaire, beaucoup plus contaminé en métaux. En effet, loin des limites de détection des appareils, les analyses sont meilleures.

Pour le plomb et le zinc, les analyses XRF donnent des résultats assez proches des analyses en laboratoire, à la fois pour le sédiment fluvial et portuaire. L'incertitude sur le plomb est du même ordre que pour une matrice sol. Pour le zinc, la précision est bien meilleure que pour une matrice sol. Concernant le fer, un écart important entre les analyses en laboratoire et XRF existe pour le sédiment portuaire. Les appareils étant calibré pour mesurer de faibles concentrations, ceci peut expliquer de tels écarts pour des concentrations de l'ordre du pourcent. Pour le cuivre, le chrome et l'arsenic, seul l'appareil de type pistolet permet d'obtenir des résultats corrects, pour l'échantillon portuaire. Pour des concentrations plus faibles (sédiment fluvial), l'appareil n'est pas adapté. Concernant le nickel et le chlore, aucun appareil ne donne de résultats satisfaisants.

Afin de juger de l'influence de la teneur en eau sur les analyses XRF, les résultats des analyses XRF des sédiments fluvial et portuaire en fonction de la teneur en eau ont été portés sur des graphiques (Figure 19, Figure 20).

Les résultats des analyses ICP-AES sur sédiment sec ont également été portés sur ces graphiques, ainsi que la droite de dilution théorique.

L'effet dilution semble prédominant pour les éléments Fe, Zn, Pb, Cr et Cu jusqu'aux alentours de 40%. Au delà, comme cela a été testé pour le sédiment portuaire, pour des éléments légers comme le Cr ou le Cl on observe une très nette surestimation des valeurs par rapport à une droite de dilution.

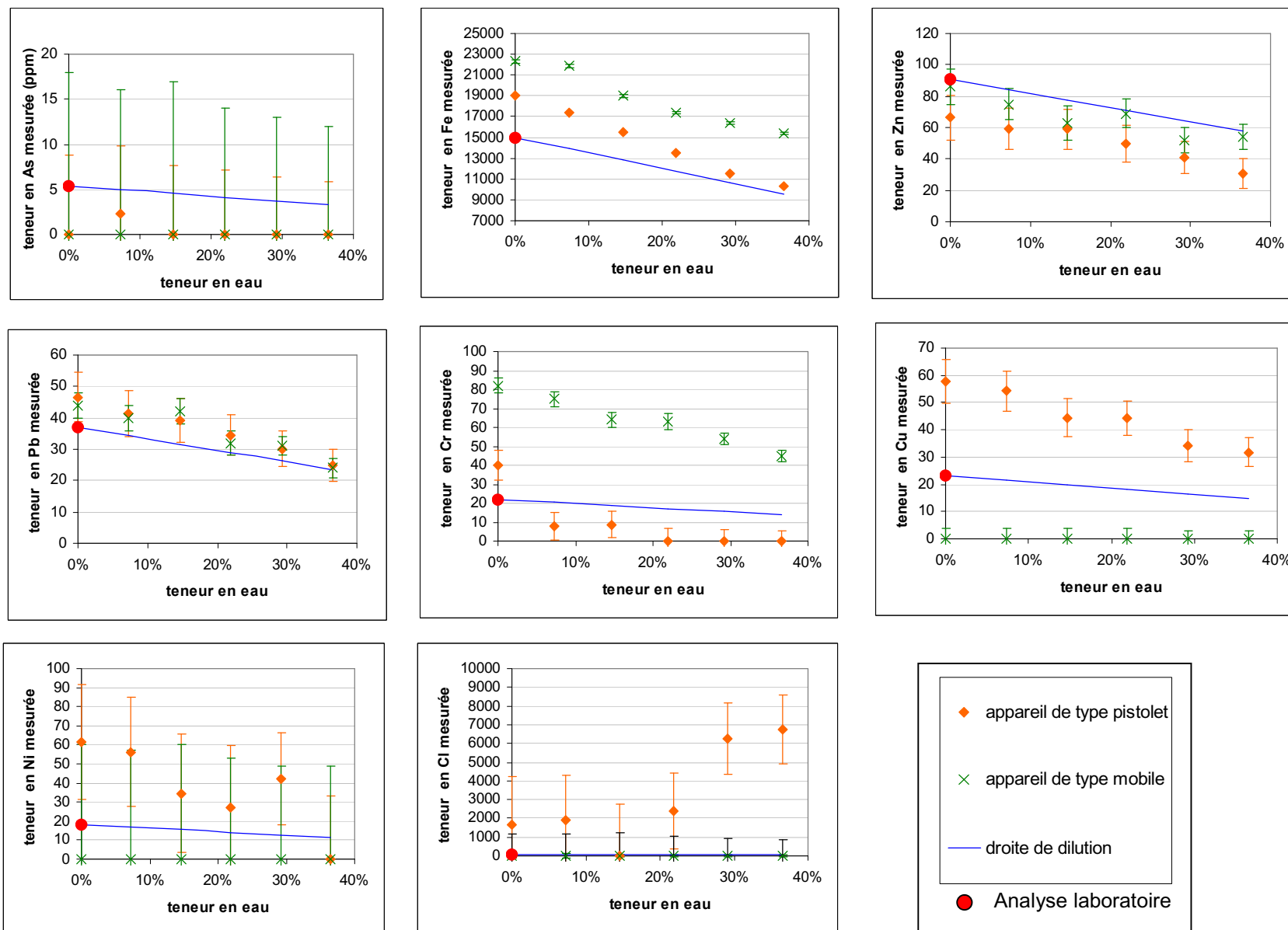


FIGURE 19 : ANALYSES XRF EN FONCTION DE LA TENEUR EN EAU D'UN SÉDIMENT FLUVIAL

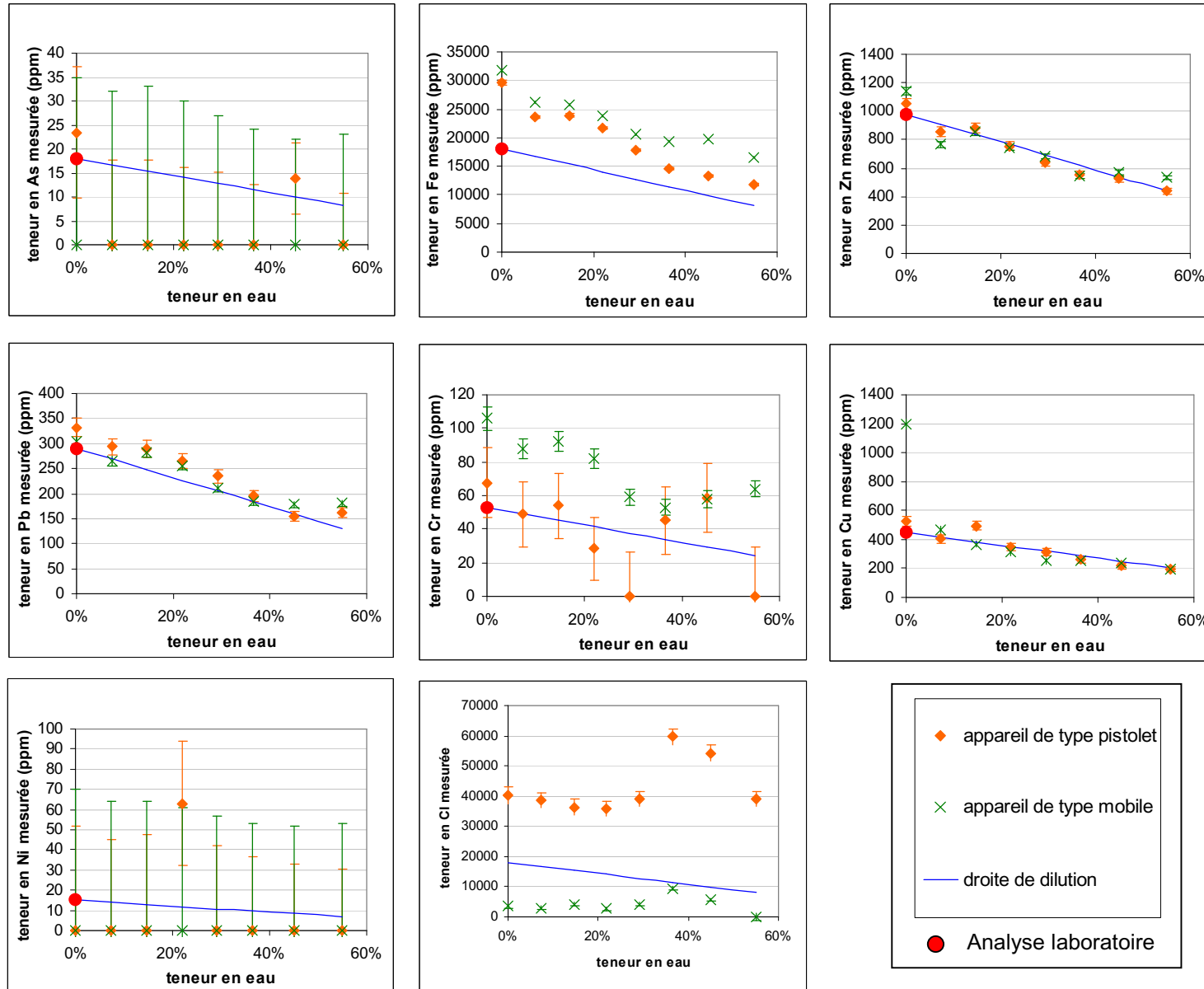


FIGURE 20 : ANALYSES XRF EN FONCTION DE LA TENEUR EN EAU D'UN SEDIMENT PORTUAIRE

6.4.2. Influence de la teneur en chlore sur les analyses XRF

6.4.2.1. Protocole

Le sédiment portuaire est imbibé d'eau de mer à 27g/L de sel (teneur théorique généralement constatée). Le sédiment fluviatile ne contient en théorie pas de chlore. L'influence de la teneur en chlore sur les analyses avec les appareils XRF va donc être testée avec le sédiment fluviatile uniquement. L'expérience consiste à enrichir le sédiment fluviatile en sel selon six paliers de concentration jusqu'à lui faire atteindre la concentration en chlore qu'il aurait s'il était imbibé d'eau de mer et non d'eau douce. Les analyses avec les appareils XRF seront elles effectuées sur le sédiment sec.

matrice	échantillons		Analyses de référence en laboratoire	Mesures avec l'appareil XRF de type pistolet			Mesures avec l'appareil XRF de type mobile		
				Nombre de mesures	Protocole d'analyse	Durée	Nombre de mesures	Protocole d'analyse	Durée et type de filtre
Sédiment fluviatile	Echantillon brut		Pb, Zn, Cu, As, Cr, Ni, Al, chlorures	1	En mode laboratoire directement au contact de la fenêtre de mesure puis dans une coupelle avec film mylar® 6 µm	2*2 min (filtre « éléments lourds » suivi du filtre « éléments légers »)	1	Préparation d'une coupelle avec un film mylar® 6 µm	2*2 min (filtre « éléments lourds » suivi du filtre « éléments légers ») en mode « sol »
	Echantillons dopés. Teneurs en Cl théoriques :	0%	Chlorures sur chaque échantillon dopé	1			1		
		0,18%		1			1		
		0,40%		1			1		
		0,69%		1			1		
		1,07%		1			1		
		1,59%		1			1		
		2,36%		1			1		

TABLEAU 30 : RESUME DES EXPERIENCES REALISEES SUR LA MATRICE SEDIMENT AFIN DE DETERMINER L'INFLUENCE DE LA TENEUR EN EAU SUR DES ANALYSES XRF

Cinq cent grammes de sédiment sont étalés dans une assiette. Le poids de NaCl à ajouter pour obtenir la concentration en Cl souhaitée est calculé, puis le sel est pesé dans une coupelle en inox tarée. Il est saupoudré sur le sédiment.

Avec une spatule en bois le sédiment est mélangé pendant cinq minutes pour homogénéisation. Cent grammes de l'échantillon sont récupérés et étalés dans une barquette en aluminium et mis à sécher au four durant 1h30 à 80°C. Une fois sec, l'échantillon est pilonné et tamisé à deux millimètres jusqu'à n'avoir que du passant et conservé dans un bocal. Le reste de l'échantillon envoyé en laboratoire pour vérifier la concentration en chlore.

Pour chaque teneur en chlore, est effectuée:

- une analyse de 2*2 minutes avec l'appareil XRF de type pistolet directement au contact de la fenêtre d'analyse puis après préparation d'une coupelle (film Mylar 6µm)
- une analyse de 2*2 minutes avec l'appareil XRF de type mobile avec la coupelle précédente.

6.4.2.2. Résultats :

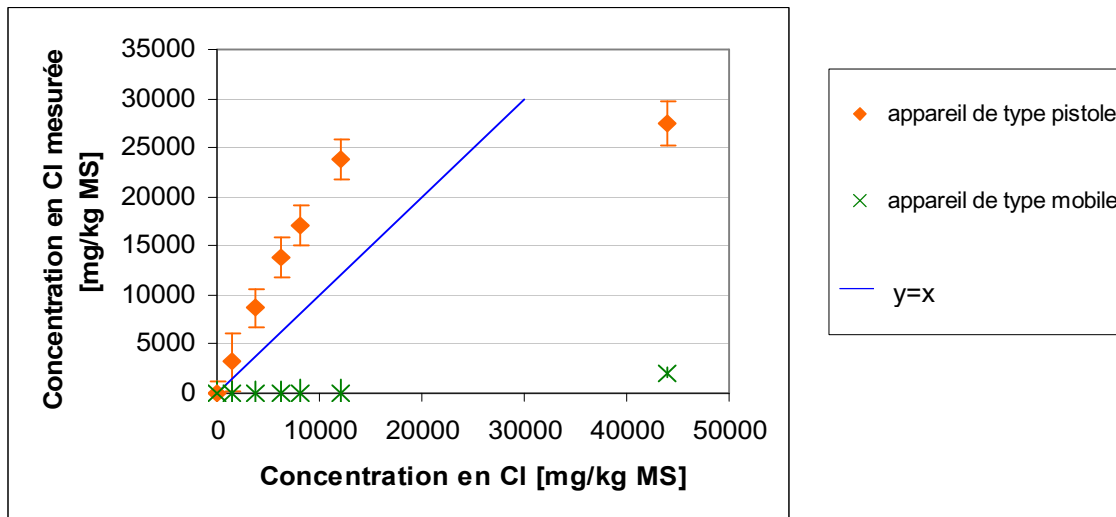


FIGURE 21 : CONCENTRATIONS MASSIQUES EN CHLORE MESUREES DANS LE SEDIMENT FLUVIAL PAR LES APPAREILS XRF EN FONCTION DES CONCENTRATIONS MASSIQUES MESUREES EN LABORATOIRE (PPM)

L'appareil de type mobile ne détecte le chlore dans la matrice sédiment que pour des concentrations très élevées. Il n'est donc pas adapté à ce type d'analyse. L'appareil de type pistolet semble ne pas être calibré correctement pour ce type de matrice puisqu'il surestime toujours les valeurs d'un facteur 2 environ, cependant il donne des résultats qualitatifs satisfaisants et une correction pourrait être réalisée. Pour de très fortes concentrations en chlore (2.38%), l'appareil ne semble plus adapté.

L'enrichissement en chlore n'a pas provoqué par ailleurs d'influence visible sur la mesure des autres éléments. Ceci était attendu, puisque les raies d'émission du chlore sont très éloignées de celles des métaux ; le chlore ne peut induire d'interférence avec les métaux.

6.5. Résidus minéraux

6.5.1. Présentation de la matrice étudiée

Sur les quatre échantillons à disposition pour l'étude, deux étaient des boues d'aciérie (riche en fer) et les deux autres des boues d'alumine (riche en aluminium).

Ils se présentaient sous la forme de poudres humides. Les échantillons de boue d'aciérie, sous l'action de l'humidité présentaient des agrégats de poudre liée par des oxydes de fer. Pour l'échantillon de boue d'aciérie 2, ces agrégats étaient parfois très durs et assez nombreux.

Les éléments mesurés ont été Fe, Pb, Cd, Cr et Cl.



Porteur d'Alumine n°1



Porteur d'Alumine n°2



Boue d'aciéries n°1



Boue d'aciéries n°2

PHOTOGRAPHIE 31 : APERÇU DES MATRICES DE TYPE RESIDU MINERAL

Les résultats des analyses de ces échantillons bruts effectuées en laboratoire sont présentés dans le tableau suivant.

Description		Boue d'aciérie 1	Boue d'aciérie 2	Porteur d'Alumine 1	Porteur d'Alumine 2
Matière sèche	% massique	83,4	87,0	81,1	75,5
METAUX					
aluminium	mg/kg MS	18 000	1 800	110 000	110 000
arsenic	mg/kg MS	11	8,3	<4	<4
cadmium	mg/kg MS	18	57	1,0	1,1
chrome	mg/kg MS	250	150	550	370
plomb	mg/kg MS	710	430	350	260
nickel	mg/kg MS	120	51	420	250
fer	mg/kg MS	310 000	490 000	8 400	12 000
zinc	mg/kg MS	4 100	6 600	1 200	1 400
DIVERSES ANALYSES CHIMIQUES					
chlorures	mg/kg MS	630	100	3 700	1 900

TABLEAU 31 : RESULTATS D'ANALYSE LABO DES 4 ECHANTILLONS DE RESIDUS MINERAUX

Ces échantillons présentent de fortes différences de composition, ce qui permettra de tester la réponse des appareils XRF en fonction des concentrations en éléments, et du type de matrice.

6.5.2. Influence d'une mesure « on site » ou en mode « laboratoire » et temps de mesure optimum

6.5.2.1. Protocole

Les expériences réalisées sont résumées Tableau 32.

Pour chaque type de résidu minéral, le bac de résidus est mélangé rapidement à la spatule en bois. L'équivalent de deux bocaux 258ml est prélevé dans un plat en verre diamètre 26 centimètres.



PHOTOGRAPHIE 32 : BOUE D'ACIERIE ETALEE DANS UN PLAT POUR ANALYSE AVEC L'APPAREIL XRF DE TYPE PISTOLET « ON SITE »

Avec l'appareil de type pistolet quatre mesures de 2*2 minutes « on site » sont effectuées afin de juger de l'hétérogénéité de l'échantillon.

Sur un des quatre points d'analyse précédent, une mesure de 2*1 minutes, puis de 2*2 minutes, et de 2*5 minutes sont effectuées.

L'échantillon est tamisé à deux millimètres, le refus est passé rapidement au mortier/pilon en céramique pour obtenir un maximum de passant. 40 grammes de boue agglomérée rouillée très dure ont été éliminés de l'échantillon « boue d'aciérie 1 », et 10 grammes pour les mêmes raisons de l'échantillon « boue d'aciérie 2 » ; pour les échantillons « porteurs d'alumine », tout l'échantillon est passant à deux millimètres.

Avec la méthode du cône, l'échantillon est quarté en deux et mis en deux bocaux : l'un est destiné à être analysé en laboratoire, le second est un échantillon de réserve.

L'échantillon paillasse est quarté avec la méthode du cône pour obtenir un échantillon représentatif. Cet échantillon est placé au contact de la fenêtre de mesure de l'appareil de type pistolet en mode laboratoire:

matrices	type d'analyse	Analyses de référence en laboratoire	appareil XRF de type pistolet			appareil XRF de type mobile		
			Nombre de mesures	Protocole d'analyse	Durée	Nombre de mesures	Protocole d'analyse	Durée et mode d'analyse
Boue d'aciérie 1, boue d'aciérie 2, porteur d'alumine 1, porteur d'alumine 2	Mode laboratoire	Fe, Zn, Al, Pb, Cd, Cr, As, Ni, et Cl sur la moitié de l'échantillon on site	5	Echantillon directement au contact de la fenêtre de mesure	2*1 min, 2*2 min, 2*3 min, 2*4 min, 2*5 min	10	Préparation d'une coupelle avec un film en mylar® d'épaisseur 6 µm	2*1 min, 2*2 min, 2*3 min, 2*4 min, 2*5 min en mode « sol » puis en mode « analytique »
	« On site »	Fe, Zn, Al, Pb, Cd, Cr, As, Ni, et Cl sur la moitié de l'échantillon on site	3	Mesures en un même point	2*1 min, 2*2 min, 2*5 min			
			3	Mesure en 3 points distincts du précédent				

TABLEAU 32 : RESUME DES EXPERIENCES REALISEES SUR LES MATRICES « RESIDU MINERAL » AFIN DE DETERMINER L'INFLUENCE DE LA MODALITE D'ANALYSE XRF ET DU TEMPS DE MESURE



PHOTOGRAPHIE 33 : QUARTAGE DU PORTEUR D'ALUMINE AVEC LA METHODE DU CONE

Une mesure de 2*1 minutes, suivie sans bouger l'échantillon d'une mesure de 2*2 minutes, 2*3 minutes, 2*4 minutes et 2*5 minutes sont effectuées avec l'appareil de type pistolet (filtre éléments lourds suivi du filtre éléments légers).

Un autre échantillon représentatif est placé dans une capsule (avec film Mylar 6 μ m) et est analysé avec l'appareil XRF de type mobile en mode analytique durant 1 minute, puis 2 minutes, 3 minutes, 4 minutes, 5 minutes, puis en mode sol durant 2*1 minutes, puis 2*2 minutes, 2*3 minutes, 2*4 minutes et 2*5 minutes (filtre éléments lourds suivi du filtre éléments légers).

6.5.2.2. Résultats :

Deux modes d'analyse « analytique » et « sol » ont été utilisés avec l'appareil de type mobile. Les résultats des analyses d'une durée de 5 minutes en mode laboratoire avec l'appareil XRF de type mobile sont comparés ci-dessous aux analyses en laboratoire :

		rapport mesure XRF/mesure ICP-AES				
mode		Fe	Zn	Pb	Cr	Ni
porteur d'alumine 1	analytique	2,07	2,42	2,57	1,64	1,43
	sol	0,69	0,39	0,56	2,40	<LD
porteur d'alumine 2	analytique	1,40	1,43	2,69	2,16	1,60
	sol	0,86	0,77	0,79	2,37	<LD
boue d'aciérie 1	analytique	3,32	7,29	9,86	4,0	11,67
	sol	0,91	1,24	0,95	0,64	0,63
boue d'aciérie 2	analytique	1,94	5,18	2,56	0,67	ND
	sol	0,69	0,82	1,07	0,97	0,83

TABLEAU 33 : COMPARAISON DES ANALYSES EN MODE ANALYTIQUE ET EN MODE SOL AVEC L'APPAREIL XRF DE TYPE MOBILE

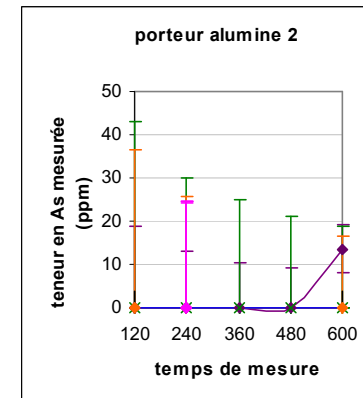
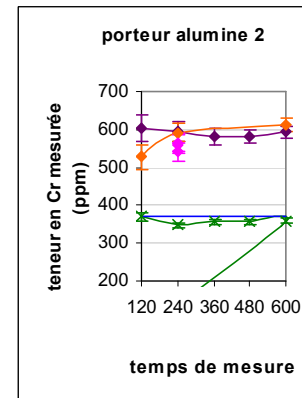
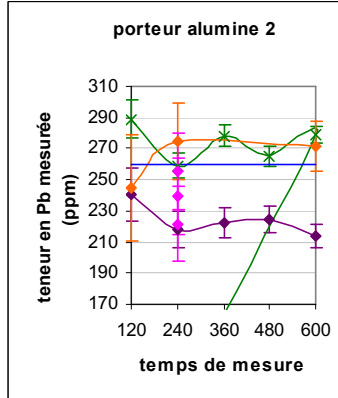
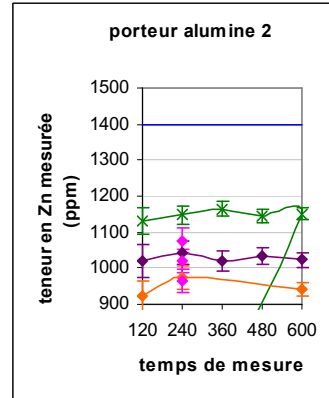
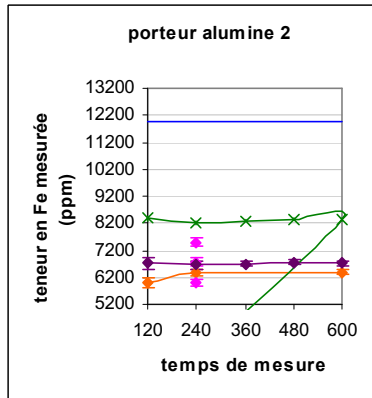
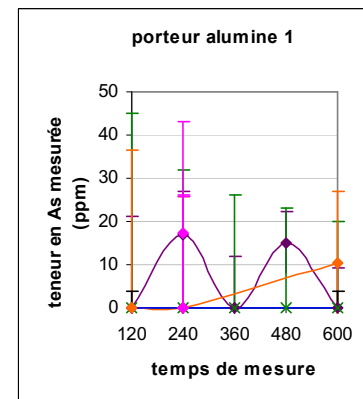
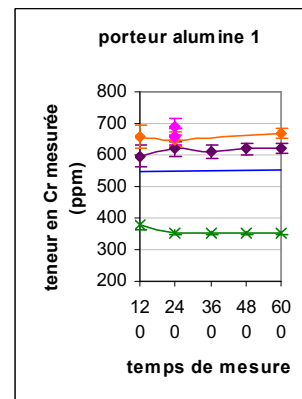
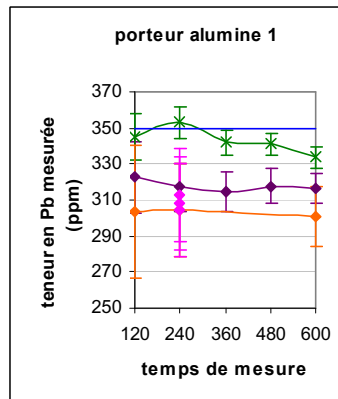
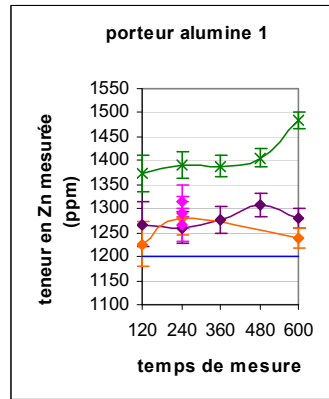
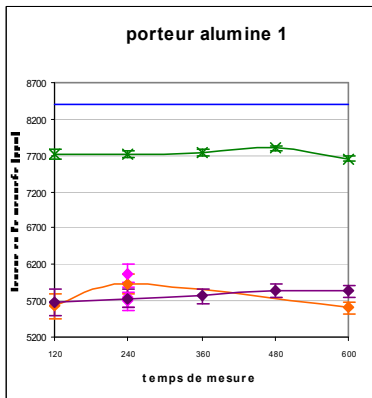
Pour les boues d'aciérie, les résultats en mode « sol » sont de meilleure qualité que ceux en mode « analytique ». Pour les résidus d'alumine, les résultats sont qualitatifs dans les deux cas. Le mode sol permettant l'analyse de beaucoup plus d'éléments, seuls les résultats en mode « sol » seront donc présentés par la suite.

Les résultats de analyses XRF avec les appareils de type pistolet et de type mobile, on site et en mode laboratoire sont présentés ci-après sous forme graphique en fonction du temps de mesure.

Les résultats des analyses XRF sont qualitatifs, et ne permettent pas d'analyse quantitative.

On observe des différences entre les mesures effectuées on site avec l'appareil pistolet et les analyses effectuées en mode laboratoire avec le même appareil. Ces différences ne sont pas dues à une grande hétérogénéité puisque les quatre mesures effectuées on site sur chaque matrice donnent des résultats très proches. Il semble qu'on site, une mesure de 2*2 minutes donne les résultats optimums. Au-delà, la mesure donne des résultats inférieurs probablement à cause de la fatigue de l'opérateur qui bouge.

En mode laboratoire, une analyse de 2* 1 minute semble souvent suffisante, mais dans quelques cas (Pb pour le porteur d'alumine 2 ou Cr pour la boue d'aciérie 2), les résultats se stabilisent plutôt à 2*2 minutes. Avec l'appareil de type mobile, une mesure trop longue, au delà de 2*3 minutes, amène une forte variation de concentration mesurée dans quelques cas (Cr des boues d'aciérie, Zn du porteur d'alumine 1).



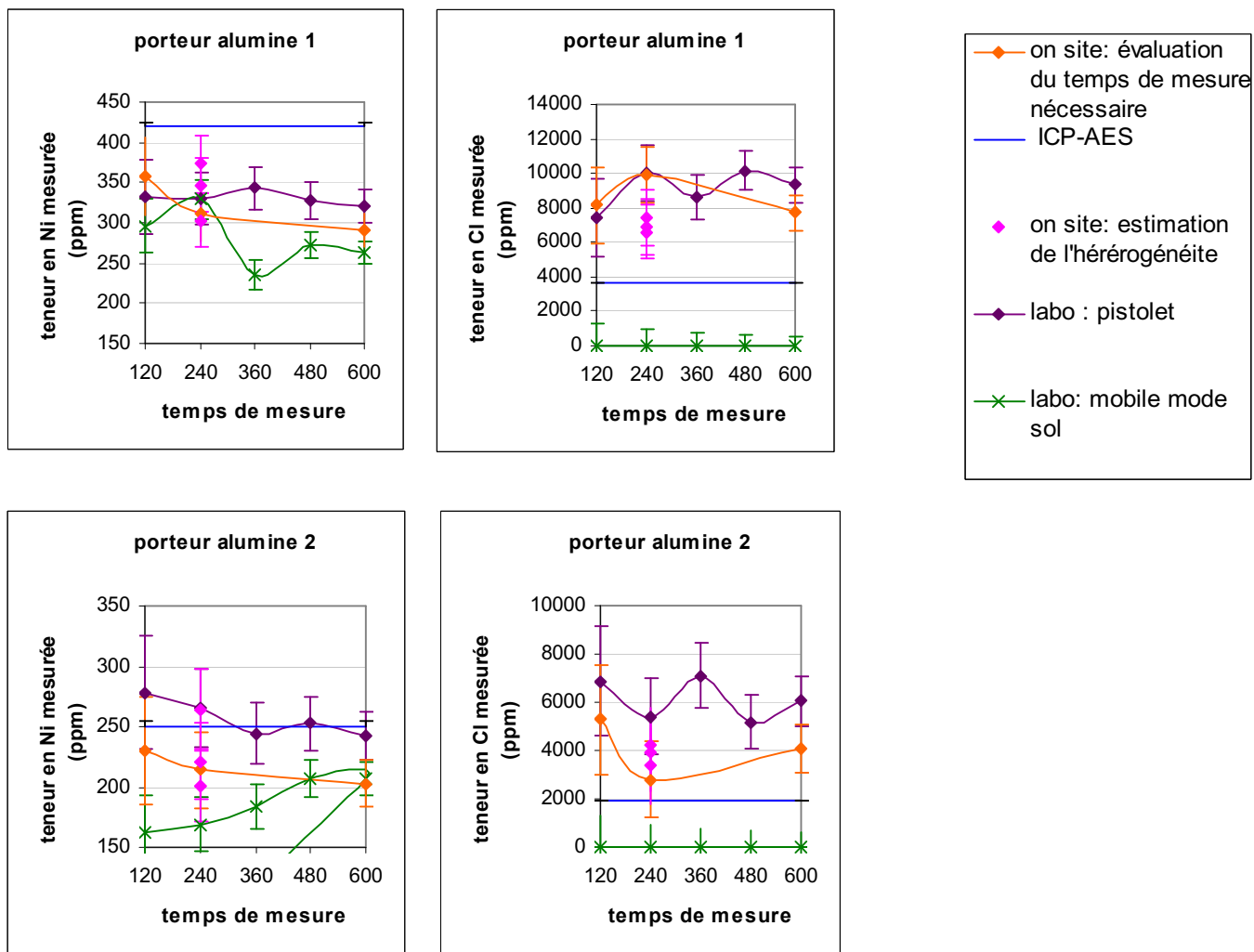
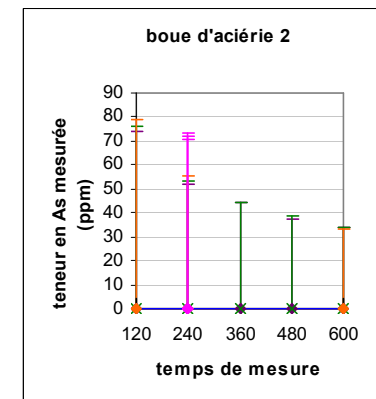
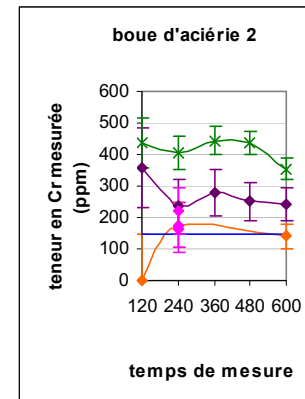
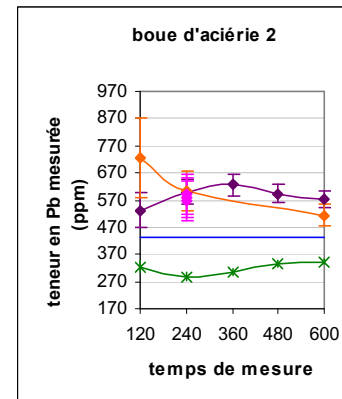
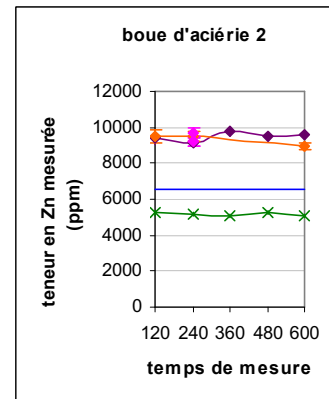
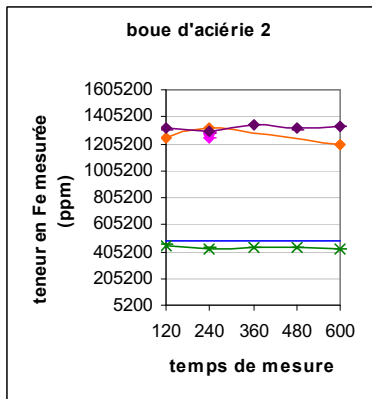
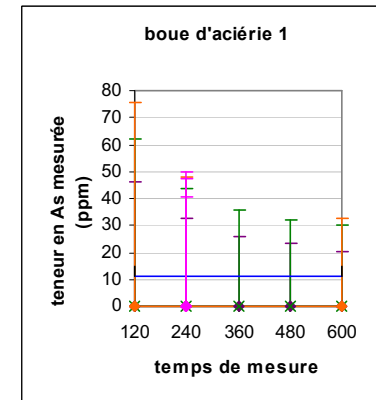
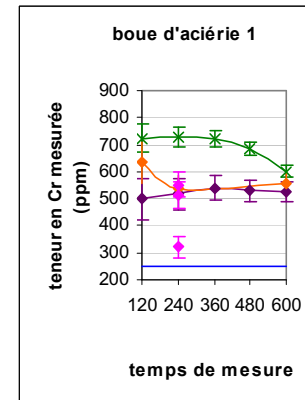
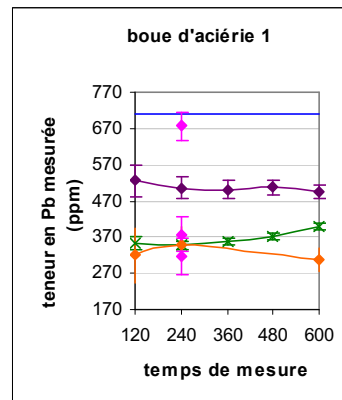
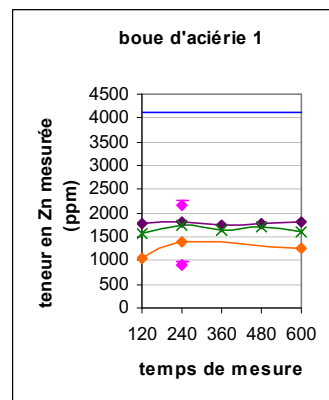
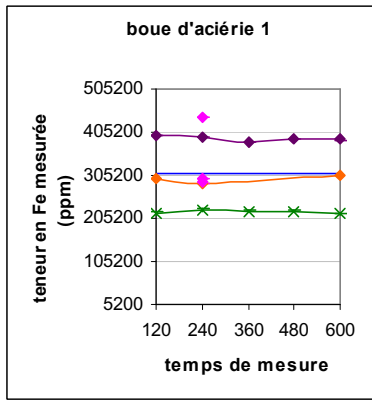


FIGURE 22 : RESULTATS D'ANALYSES XRF SUR LA MATRIICE « PORTEUR D'ALUMINE » EN FONCTION DU TEMPS



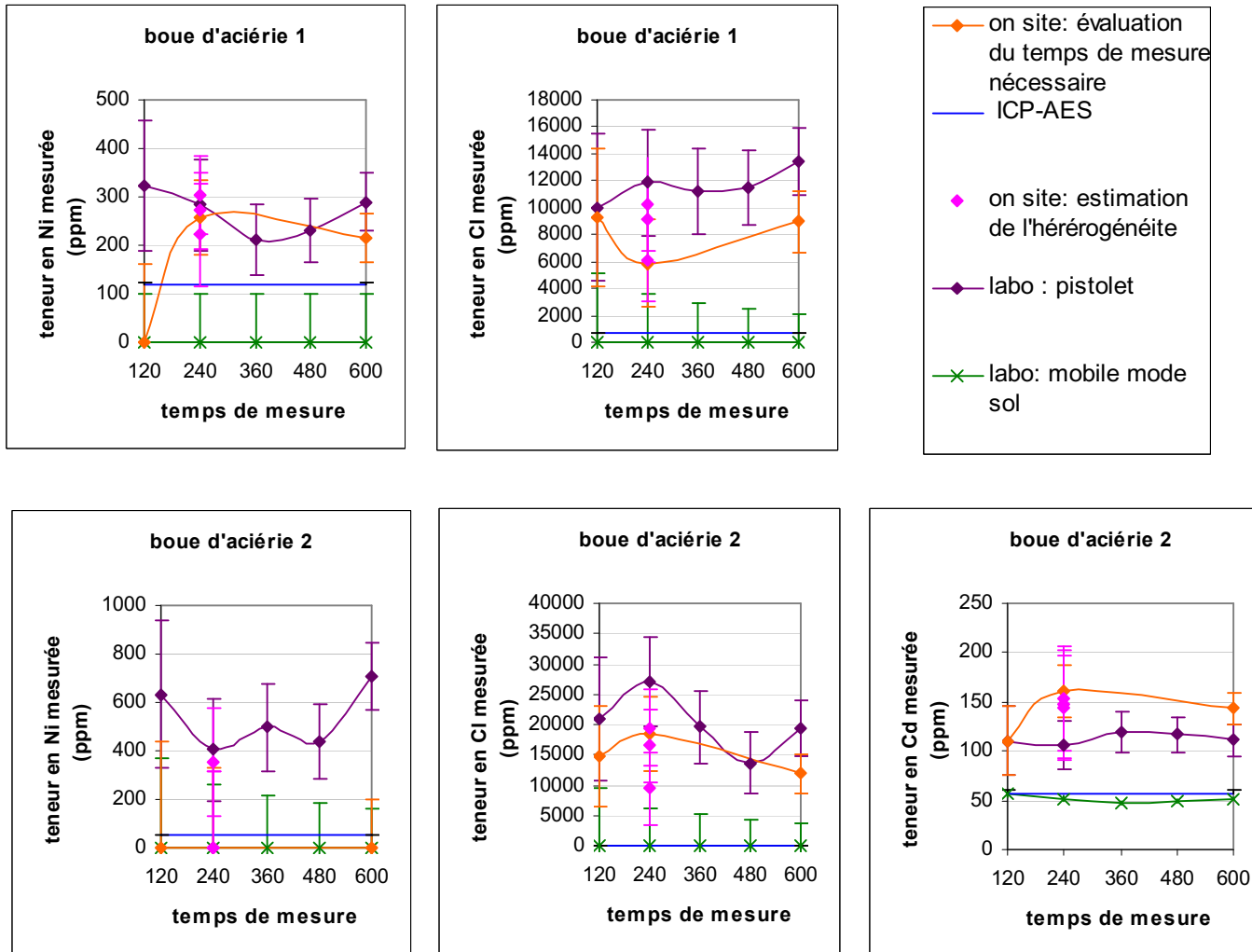


FIGURE 23 : RESULTATS D'ANALYSES XRF SUR LA MATRIE « BOUE D'ACIERIE » EN FONCTION DU TEMPS

6.5.3. Influence de l'opérateur :

6.5.3.1. Protocole :

Deux paramètres ont été testés : l'influence de l'opérateur sur une mesure de type terrain avec l'appareil type pistolet, ainsi que l'influence de l'opérateur lors de la réalisation d'une coupelle pour analyse en mode laboratoire.

L'expérience porte sur cinq opérateurs, de formations différentes :

- une secrétaire,
- un technicien de terrain,
- deux stagiaires ingénieurs dont un formé à l'appareil
- un stagiaire en master 2.

Pour la mesure au pistolet, une petite boîte en carton (fond de 12 cm*12 cm) a été remplie sur deux centimètres de hauteur avec de la boue d'aciérie 2; l'opérateur est invité à effectuer une mesure de 2*2 minutes. Les consignes qui lui sont données portent sur :

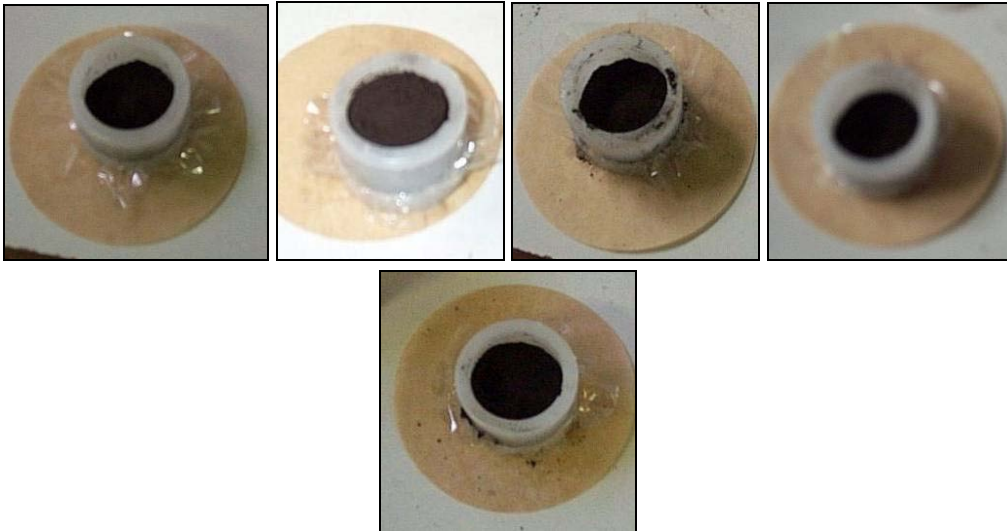
- les consignes de sécurité
- l'importance de plaquer fermement le pistolet sur l'échantillon à analyser et d'éviter de bouger pour une mesure de bonne qualité.

L'opérateur doit ensuite réaliser une coupelle avec un film en Mylar de six micromètres d'épaisseur à partir d'un échantillon qu'il juge représentatif. Les consignes sont :

- éviter de contaminer le film en Mylar avec les doigts ou toute surface potentiellement polluante
- remplir la coupelle en tassant au maximum l'échantillon sur au moins la hauteur de la bague (6mm).

La coupelle est alors placée par l'opérateur sur la fenêtre d'analyse de l'appareil XRF mobile et une analyse de 2*2 minutes (filtre éléments légers et filtre éléments lourds) est lancée.

Entre chaque opérateur, le contenu de la coupelle est replacé dans la boîte cartonnée et l'échantillon est mélangé. La fenêtre du pistolet est nettoyée à l'aide d'un chiffon sec et d'un pinceau.



PHOTOGRAPHIE 34 : OPERATEUR EN TRAIN DE REALISER UNE ANALYSE AVEC L'APPAREIL TYPE PISTOLET ET DIFFERENTES COUPELLES REALISES PAR LES CINQ OPERATEURS.

L'opérateur formé à l'appareil a effectué deux mesures avec le pistolet en deux endroits différents afin de juger de l'hétérogénéité de l'échantillon.

La mesure avec l'appareil de type pistolet s'est effectuée sans difficulté pour l'ensemble des opérateurs, et il n'est pas à noter de différence visible lors de celle-ci. Par contre lors de la réalisation de la coupelle, quelques différences sont visibles :

- sur le choix de l'échantillon représentatif : prélèvement au même endroit où l'analyse avec le pistolet a été effectuée ou au hasard
- sur le remplissage de la coupelle : quantité minimale requise ou maximale
- sur le tassement de l'échantillon plus ou moins intense
- sur la propreté des manipulations : certains opérateurs posent la coupelle côté Mylar sur des surfaces contaminées ou touchent le Mylar avec les doigts.

6.5.3.2. Résultats

Les différences obtenues par les différents opérateurs sont relativement faibles et peuvent être considérées comme le reflet de l'hétérogénéité de la matrice boue d'aciérie 2.

		Fe	+/-	Zn	+/-	Pb	+/-	Cd	+/-
on site	<i>Secrétaire</i>	1E+06	5510.5	10165	263.32	652.32	53.15	144.6	27.42
	<i>Technicien</i>	2E+06	5856.5	11308	285.12	708.72	57.14	193.9	29.54
	<i>Stagiaire 1</i>	2E+06	5765.3	11166	280.51	676.24	55.14	153.5	28.28
	<i>Stagiaire 2</i>	2E+06	6069.9	11627	293.66	723	58.5	184.4	29.84
	<i>Opérateur formé</i>	2E+06	6523.5	12354	312.4	701.89	59.53	190.5	31.13
	<i>Opérateur formé</i>	2E+06	6164.4	11434	292.55	660.57	56.03	185.4	29.95
		Cr	+/-	As	+/-	Ni	+/-	Cl	+/-
	<i>Secrétaire</i>	243.54	84.93	0	58.73	0	358.97	21233	7147.73
	<i>Technicien</i>	237.41	82.82	0	62.01	0	366.54	19929	7011.21
	<i>Stagiaire 1</i>	221.56	83.88	0	62.63	0	375.05	16767	7017.04
	<i>Stagiaire 2</i>	271.02	85.9	0	66.6	662.93	262.94	22480	7252.28
	<i>Opérateur formé</i>	345.63	92.7	0	67.5	756.47	283.68	20198	7717.61
	<i>Opérateur formé</i>	200.43	87.13	0	64.14	568.84	270.95	25888	7525.21

		Fe	+/-	Zn	+/-	Pb	+/-	Cd	+/-
en laboratoire	<i>Secrétaire</i>	416385	8194	5147	89	331	16	47	2
	<i>Technicien</i>	424435	8459	5208	89	309	15	49	2
	<i>Stagiaire 1</i>	425177	8458	4691	81	275	14	45	2
	<i>Stagiaire 2</i>	431497	8640	5049	88	311	15	51	2
		Cr	+/-	As	+/-	Ni	+/-	Cl	+/-
	<i>Secrétaire</i>	496	52	0	54	0	264	0	5959
	<i>Technicien</i>	461	53	0	54	0	263	0	6160
	<i>Stagiaire 1</i>	406	52	0	49	0	246	0	6262
	<i>Stagiaire 2</i>	422	53	0	54	0	266	0	6297

TABLEAU 34 : INFLUENCE DE L'OPERATEUR SUR LES ANALYSES XRF ON SITE ET EN LABORATOIRE

7. SYNTHÈSE ET CONCLUSIONS

7.1. Appareils

- ❖ Appareil de type pistolet : **Le calibrage du détecteur** doit être effectué chaque jour avant d'effectuer les analyses (durée inférieure à une minute), ainsi qu'une analyse d'un échantillon standard afin de juger de la contamination éventuelle de la fenêtre de mesure. L'écran tactile est à calibrer une fois par semaine
- ❖ Appareil de type mobile : Quel que soit le mode utilisé, **le détecteur** doit être calibré chaque jour à l'aide d'un **échantillon standard** métallique fourni par le constructeur. Mode empirique **un utilisateur formé et qui doit avoir des standards pour chaque type de matrice qu'il utilise.**

Il n'est pas possible de comparer les deux types d'appareil, les performances de ces derniers étant différentes selon les conditions (type de matrice, forte ou faible concentrations...)

7.2. Préparation

La méthode de séchage au four entrouvert à 80°C a été retenue pour les analyses de métaux et ne semble pas modifier les échantillons sauf peut-être pour les matrices contenant des plastiques ou des volatils. Il est cependant important de rappeler que cette méthode ne protège pas l'utilisateur de l'évaporation de substances éventuellement dangereuses, et donc qu'un système de ventilation, une hotte, ou l'utilisation d'une étuve avec filtres est parfois nécessaire, et relève de la responsabilité de l'utilisateur.

7.3. Matrices

- ❖ Matrice sol :
 - A partir de ces expérimentations une procédure de terrain adaptée a pu être définie qui permet de cartographier les substances. Une mesure avec les filtres « éléments légers » et « éléments lourds » combinés prenant deux fois plus de temps qu'une mesure avec le filtre « éléments lourds » seul, la mesure du chrome n'a pas été répétée car jugée trop longue par rapport à l'objectif d'utilisation. Si les racines des végétaux ne sont pas enlevées, une mesure de deux minutes (avec le filtre éléments lourds seul) est effectuée à l'aide de l'appareil XRF type pistolet. Si les végétaux et leurs racines sont enlevés en prenant garde de laisser au maximum en place la terre des mottes, le fait d'effectuer deux à quatre mesures permet d'évaluer l'hétérogénéité de la surface et donc le nombre de mesures nécessaires pour avoir une moyenne représentative. Si un échantillon moyen est constitué, un maximum de racines est enlevé. L'échantillon est mélangé en cassant les mottes. Lorsque les éléments sont présents à des concentrations faibles et proches des limites de détection de l'appareil XRF, la réalisation de **plusieurs** mesures « satisfaisantes » peut donner de meilleurs résultats que la réalisation d'**une seule** mesure sur échantillon « moyen ». Une mesure « on site » de deux minutes (filtre éléments lourds seul) est ensuite effectuée avec l'appareil XRF type pistolet.

-
- Mesure *in situ* : Elle nécessite un opérateur qui maintient le pistolet au contact. La fenêtre d'analyse doit être nettoyée entre chaque analyse (pinceau ou chiffon sec). Un film plastique (consommable de fluorescence X ou bien sac de congélation) peut être intercalé pour éviter une contamination de la fenêtre lorsque la matrice est trop humide. L'influence du film sur la mesure est alors prise en compte (absorption d'une partie du signal et analyse de la composition du film par l'appareil).
 - Mesures « on site » : L'analyse se fait sur le site sur un échantillon prélevé. Avec l'appareil de type pistolet, elle peut être réalisée de la même façon que la mesure « in situ ».
 - Pour l'appareil de type pistolet, on constate que la mesure est inférieure à celle du laboratoire et que :
 - dans le cas du Pb, de l'As et du Fe, il existe un coefficient de corrélation (par échantillon) qui permettrait de corriger la valeur mesurée sans sécher l'échantillon.
 - dans le cas du Zn et du Cr, aucune corrélation ne paraît possible entre la teneur en eau et la mesure sur échantillon sec.
 - l'appareil n'est pas adapté pour la mesure du Cd pour des concentrations inférieures à 10 ppm (limite de détection de l'appareil pour deux minutes d'analyse) **et du Cr** pour des concentrations inférieures à 26 ppm (limite de détection de l'appareil au bout de deux minutes de mesure avec le filtre éléments légers). Pour les autres éléments, **les mesures effectuées sous-estiment** globalement les concentrations massiques en éléments par rapport aux analyses par ICP-AES.
 - L'appareil de type pistolet complète bien les analyses en laboratoire, à condition que la correction liée à la teneur en eau soit correctement appliquée. Dans la pratique, l'utilisateur doit donc prélever quelques échantillons de sol afin d'estimer la teneur en eau lors des analyses. Lorsque les valeurs sont supérieures à la limite de détection de l'appareil, la concentration massique donnée par l'appareil XRF après correction de la teneur en eau, la sous estimation est de :
 - de 40% à 50% pour le Zn quel que soit le type de mesure,
 - de 12% à 28% pour le Fe et de 14% à 25% pour l'As.

On retiendra que les mesures pour être quantitatives nécessitent d'être significativement supérieures par rapport au seuil de détection de l'appareil . Une calibration à partir de matériaux du site à tester devrait permettre d'augmenter le champ des éléments quantifiable.

- ❖ Refus de tri du broyage des Objets Encombrants (OE)
 - **Il s'agit d'une matrice de composition très hétérogène, voire trop pour espérer fiabiliser les mesures XRF.** Afin de limiter le nombre d'analyses en laboratoire, une mesure sur échantillon « moyen » est recommandée. Plus la granulométrie de l'échantillon est fine, plus le poids nécessaire pour obtenir un échantillon représentatif diminue. Dans le cas du refus de tri fourni pour les expériences, le poids minimal d'un échantillon représentatif a été estimé à 200g. L'écart type très élevé (jusqu'à 235% dans le cas de la mesure du plomb avec un appareil de type mobile) justifie sur l'échantillon brut la réalisation d'une coupelle par vingt grammes d'échantillon.
 - Comme le confirment les analyses effectuées en laboratoire, les mesures XRF comparées aux analyses montrent que le Pb, le Fe et le Zn se concentrent dans la fraction de granulométrie inférieure à 3,5 millimètres. Pour ces 3 éléments, il existe une corrélation entre les analyses effectuées en laboratoire et celles effectuées avec l'appareil de type pistolet ; la moyenne pondérée des résultats obtenus par fraction, et le résultat obtenu sur brut sont semblables. L'appareil de type mobile surestime quant à lui la concentration en ces éléments et ne permet donc d'avoir qu'une

information relative. Pour les éléments As, Cd et Cr les résultats obtenus avec les appareils XRF sont mauvais. Pour le Cr particulièrement, on observe une importante surestimation des concentrations.

- Sur l'échantillon dont la granulométrie a été réduite au massicot, les résultats sont semblables. L'écart type entre les différentes coupelles diminue ce qui devrait permettre de diminuer le nombre de coupelles réalisées. Néanmoins la corrélation entre les mesures XRF et en laboratoire n'étant à nouveau que qualitative sur le Pb, Zn et Fe, on ne peut déterminer un nombre de coupelles « suffisant ».
- L'appareil de type pistolet donne des valeurs correctes pour le Pb, Zn et Fe. Pour les éléments plus légers comme le soufre et le chlore, aucun appareil ne donne de mesure correcte, utilisable pour vérifier le respect de critères réglementaire.
- Les résultats indiquent que les appareils de type pistolet et de type mobile ne garantissent pas, avec les conditions de préparation utilisées, l'obtention d'une indication qualitative de la teneur en chlore sur des matrices de refus de tri du broyage des Objets Encombrants (OE), pour des variations de concentrations intéressant les industriels, c'est-à-dire inférieure à 1%.
- Concernant le plomb, les appareils donnent uniquement la pente de la droite. Un nombre très important (dix) de pastilles a du être réalisé.
- il semble préférable de travailler sur des échantillons secs, notamment pour les éléments légers comme le chlore ou le chrome. En effet, une teneur en eau supérieure à 10% semble amener une surestimation importante de leur concentration

De façon générale les maigres résultats obtenus en termes de potentiel d'utilisation de la méthode XRF pour caractériser cette matrice pourraient vraisemblablement être nettement améliorés en réalisant des calibration sur des échantillons spécifiques fortement réduits.

- ❖ Résidu minéral des boues d'aciérie (riche en fer) et des boues d'alumine (riche en aluminium)
 - Les résultats des analyses XRF sont qualitatifs, et ne permettent pas d'analyse quantitative. On observe des différences entre les mesures effectuées on site avec l'appareil pistolet et les analyses effectuées en mode laboratoire avec le même appareil. Ces différences ne sont pas dues à une grande hétérogénéité puisque les quatre mesures effectuées on site sur chaque matrice donnent des résultats très proches. Il semble qu'on site, une mesure de 2*2 minutes donne les résultats optimums. En mode laboratoire, une analyse de 2* 1 minute semble souvent suffisante, mais dans quelques cas (Pb pour le porteur d'alumine 2 ou Cr pour la boue d'aciérie 2), les résultats se stabilisent plutôt à 2*2 minutes. Avec l'appareil de type mobile, une mesure trop longue, au delà de 2*3 minutes, amène une forte variation de concentration mesurée dans quelques cas (Cr des boues d'aciérie, Zn du porteur d'alumine 1).

Là encore il est probable qu'une calibration sur des échantillons spécifiques améliore la qualités des résultats

- ❖ Sédiments
 - Globalement on note encore de nettes différences entre les analyses en laboratoire et celles avec les appareils XRF. Il est conseillé de sécher les échantillons en fonction des limites de détection de l'appareil. Si la concentration en l'élément que l'on cherche à analyser est largement supérieure à celle de la limite de détection de l'appareil, une simple correction de la teneur en eau après analyse

peut suffire ; si l'on cherche à mesurer une concentration faible, sécher l'échantillon est préférable. Un séchage « parfait » n'a cependant aucune utilité.

- Loin des limites de détection des appareils, les analyses sont meilleures.
- Pour le nickel et le chlore, aucun appareil ne donne de résultats satisfaisants.
- L'effet dilution semble prédominant pour les éléments Fe, Zn, Pb, Cr et Cu jusqu'aux alentours de 40%. Au delà, comme cela a été testé pour le sédiment portuaire, pour des éléments légers comme le Cr ou le Cl on observe une très nette surestimation des valeurs par rapport à une droite de dilution
- L'appareil de type pistolet ne détecte le chlore dans la matrice sédiment que pour des concentrations très élevées. Il n'est donc pas adapté à ce type d'analyse, cependant il donne des résultats qualitatifs satisfaisants. Pour de très fortes concentrations en chlore (4,4%), l'appareil ne semble plus adapté. L'enrichissement en chlore n'a pas provoqué par ailleurs d'influence visible sur la mesure des autres éléments

ANNEXES

ANNEXE 1 : BIBLIOGRAPHIE

[1]	S. Piorek	2005	Screening materials for RoHS compliance with the Niton XLt analyzer - The portable solution for the electronics industry	NITON Corporation
[2]	S. Shefsky	1997	Comparing field portable X-Ray fluorescence (XRF) to laboratory analysis of heavy metals in soil	NITON Corporation
[3]	H. Demougeot-Renard, E. Steyer, M. Garcia, D. D'Or, A. Laboudigue	2006	Apport des techniques de mesure sur site à la caractérisation et à la gestion des grands sites contaminés. Le cas du site Métaleurop Nord	CNRSSP -Difpolmine Conference, Le Corum – Montpellier
[4]	V. Laperche	2005	Evaluation des performances du spectromètre portable de fluorescence X NITON XL723S (au laboratoire et sur le terrain)	BRGM
[5]	D.F. van Ree, T.J. Heimovaara, R. Jacquet, W. Gevaerts	2004	Bridging GAPS between sensor developers and (end) users in a pragmatic approach field demonstration on site mercury measurements in soil, sediments and groundwater (final report)	Geodelft, Solvay
[6]	S. Billets	2006	XRF technologies for measuring trace elements in soil and sediment (Verification Report)	US EPA
[7]	S. Shefsky	1997	Sample handling strategies for accurate lead-in-soil measurements in the field and laboratory	NITON Corporation
[8]	J.L. Sims	2002	State-of-the-science of hazardous waste site characterization strategies and technologies	Utah State University
[9]	A. Kuruvilla, V.V. Pillay, T. Venkatesh, P. Adhikari, M. Chakrapani, C.S. Clark, H. Souza, G. Menezes, N. Nayak, R. Clark, S. Sinha	2004	Portable lead analyzer to locate source of lead	Kasturba Medical College, Mangalore
[10]	USEPA	2006	Field-portable, handheld device for simultaneously measuring a number of metals in various media.	http://clu-in.org/char/technologies/xrf.cfm
[11]	S. Clark, W. Menrath, M. Chen, S. Roda, P. Succop	1999	Use of a field portable X-Ray fluorescence analyzer to determine the concentration of lead and other metals in soil samples	Department of Environmental Health, University of Cincinnati, Cincinnati, Ohio, USA
[12]	A.W. Peterson, M.M. Lataille, N. Barmakian	1996	Standard operating procedure for elemental analysis using the X-MET 920 field X-ray fluorescence analyzer	U.S. EPA-NEW ENGLAND, Region I, Quality Assurance Unit Staff, Office of Environmental Measurement and Evaluation
[13]	USEPA	1994	X-MET™ 880 field portable X-ray fluorescence operating procedures	US EPA
[14]	NITON		Application bulletin : on-site elemental screening of plastics	NITON Corporation
[15]	D. Mercurio, D. Schatzlein, V. Thomsen	2003	Arsenic in soil and CCA treated wood by field portable XRF	NITON Corporation
[16]	Thermo Electron corp.	2006	RoHS and WEEE analysis solutions from the leader in analytical instruments	Thermo electron corporation
[17]	C.K. Bayne, R.A. Jenkins, E.N. Koglin	2003	Environmental technology verification report lead in dust wipe measurement technology	US EPA
[18]	C. Andersona, F. Morenoa, F. Geurtsc, C. Wreesmann, M. Ghomsheid, J. Meechd	2005	A comparative analysis of gold-rich plant material using various analytical methods	Microchemical Journal 81 81– 85
[19]	W.E. Stephens, A. Calder	2004	Analysis of non-organic elements in plant foliage using polarised X-ray fluorescence spectrometry	Analytica Chimica Acta 527 89–96
[20]	W.J. Hall, P.T. Williams	2006	Analysis of products from the pyrolysis of plastics recovered from the commercial scale recycling of waste electrical and electronic equipment	J. Anal. Appl. Pyrolysis
[21]	L. Boerjeson, G. Loeffvenius, M. Hjelt, S. Johansson, S. Marklund	2000	Characterization of automotive shredder residues from two shredding facilities with different refining processes in Sweden	Waste Management and Research 358±366

[22]	K.M. Bichinhoa, G. Pozzobon Piresb, F.C. Stedileb, J.H.Z. dos Santosb, C.R. Wolf	2004	Determination of catalyst metal residues in polymers by X-ray fluorescence	Spectrochimica Acta Part B 60 599– 604
[23]	D.J. Kalnicky, R. Singhvi	2001	Field portable XRF analysis of environmental samples	Journal of Hazardous Materials 83 93–122
[24]	CSD		Analyseur portable par fluorescence X des métaux lourds dans les sols, les filtres à poussières et les revêtements	CSD
[25]	J. Hinrichs, O. Dellwig, H.-J. Brumsack	2001	Lead in sediments and suspended particulate matter of the German Bight: natural versus anthropogenic origin	Applied Geochemistry 17 621–632
[26]	N. Rukavina	2000	Mapping and monitoring contaminated-sediment geometry and stability	The Science of the Total Environment 266 33]39
[27]	S. Billets	2006	XRF Technologies for measuring trace elements in soil and sediment (Verification Report) Trace elements in soil and sediment Innov-X XT400 Series XRF analyzer	US EPA
[28]	F. Schmidt, A. Indaco	2006	Rapport interne XRF Corrélation entre les mesures "in situ" et les mesures laboratoire	CSD
[29]	A. Indaco	2006	Protocole de préparation des échantillons pour une analyse à l'XRF portable de terrain	CSD
[30]	US EPA		SITE - Environnement Technology Verification Program (ETV)	USE EPA
[31]	US EPA	1998	Methode 6200	US EPA
[32]	ESTCP	2000	Integrated field-screening for rapid sediment characterization - ESTCP PROJECT #9717	Space and Naval Warfare Systems Center, San Diego
[33]	Environmental Protection Agency Lead Sites Workgroup (LSW) ELSASS.P., BOUZONVILLE.A.,	2003	Superfund Lead-Contaminated Residential Sites Handbook - OSWER 9285.7-50	US- EPA
[34]	ELSASS.F., FOURNIGUET.G., GORSY.P., LIEWIG.N., MORVAN.G., PERDRIAL.N	2008	Etude de synthèse de l'état des sols sur le territoire de la Communauté Urbaine de Strasbourg. Rapport final. RP-54829-FR	BRGM

ANNEXE 2 : DESCRIPTIF TECHNIQUE ET LIMITES DE DETECTION DE L'APPAREIL XRF DE TYPE PISTOLET

Définition	Analyseur portable de métaux lourds pour mesure sur site (sols pollués, poussières, déchets...)
Méthode de mesure	Fluorescence X – système multi filtre
Caractéristique	Matériel portable de faible poids : 1.4 kg avec batterie Certifié IP55 ETANCHE AUX PROJECTIONS D'EAU ET POUSSIERES Température de fonctionnement : [-7°C à +49°C] Electronique dédiée (pas de Pocket PC) Conforme à la norme NFC74-100
Temps de mesure	Rapide : de 5 à 10 secondes pour identification et détection ; de 10 à 60 secondes pour analyse précise, ajustable par l'utilisateur
Mesure quantitative	Plus de 25 éléments, évolutif par ajout possible d'éléments. Stockage de plus de 3000 mesures et spectres dans l'analyseur
Mesure qualitative	De P à Pu avec logiciel d'identification spectrale
Logiciels fournis	Logiciel intégré à l'analyseur portable : Analyse qualitative (bibliothèque) sur analyseur et sur PC, transfert et traitement des données Analyse quantitative
PC portable (optionnel)	Logiciel de contrôle à distance de l'analyseur sur socle par connexion câble série ou sans fil Bluetooth Logiciel Microsoft Excel pour exportation des données
Autonomie	PC portable (optionnel) fourni avec 1 batterie, rechargeable sur secteur, voiture et avion Analyseur fourni avec 2 batteries (autonomie de chaque batterie analyseur : 6 heures en analyse)
Etalons de référence	Etalons NIST fournis (terres)
Garantie	PC portable (optionnel) garanti 3 ans par le constructeur Analyseur et accessoires garantis 2 ans pièces, main d'oeuvre, retour en atelier, y compris batteries (extensible par contrat d'entretien) Prêt d'appareil possible pendant la garantie ou contrat d'entretien
Localisation du SAV et du stock de pièces détachées	France Réparation sur place
Langages	Anglais, Français, Espagnol, Portugais et Allemand
Compatibilité GPS	Compatible NMEA0182 version 3.0 Formats GPGGA, GPGSA, GPRMC, GPGSV
Malette de transport	-1 mortier en porcelaine -1 socle de mesure permettant de convertir l'analyseur portable en analyseur de paillasse -1 bloc 3 tamis 125 µm, 250 µm, 2 mm + réceptacle et couvercle -1 kit de 100 (coupelles + bagues + couvercles) -1 set de sachets de prélèvement d'échantillons -1 spatule de prélèvement -1 sachet de ouate -1 boîte de 500 films prédécoupés MYLAR -2 pinceaux -Etalons NIST Terres

Limites de détection dans les sols, mg/kg (ppm)


Le tableau suivant décrit les sensibilités (Limites de détection) de l'analyseur. Ces limites de détection sont spécifiées pour des matrices sols typiques représentées par les Matériaux de Référence Certifiés (MRC) de NIST. La matrice MRC représente la matrice la plus proche qui peut être considérée comme un échantillon de sol réel couramment rencontré. Les limites de détection sont spécifiées conformément au protocole EPA (*Environment Protection Agency*) avec un intervalle de confiance à 99.7%.

Les limites de détection sont basées sur une durée d'analyse de **60 secondes**.

	Matrice Sable	Matrice MRC	Matrice Sable	Matrice MRC
Filtre 1				
Ba - Baryum		500		1000
Sb - Antimoine		54		72
Sn - Etain		50		70
Ag - Argent		30		50
Cd - Cadmium		30		40
Sr - Strontium		10		10
Rb - Rubidium		4		10
Hg - Mercure		12		20
Pb - Plomb		11		18
Se - Sélénium		6		10
As - Arsenic		9		19
Zn - Zinc		24		48
Cu - Cuivre		50		80
Ni - Nickel		80		160
Co - Cobalt		150		500
Fe - Fer		120		500
Mn - Manganèse		90		300
Filtre 2				
Cr - Chrome		60		100
V - Vanadium		65		175
Ti - Titane		100		200
Ca - Calcium		250		400
K - Potassium		300		500
Cl - Chlore		1.30%		1.50%
S - Soufre		1.30%		1.50%
P - Phosphore		2.20%		2.50%

Toutes les valeurs sont en ppm (mg/kg) sauf si mentionné contrairement. D'autres éléments peuvent être ajoutés sur demande. La détection du chrome ne requiert pas de filtre supplémentaire, bien que les limites de détection soient améliorées avec l'usage d'un filtre supplémentaire.

ANNEXE 3: DESCRIPTIF TECHNIQUE ET LIMITES DE DETECTION DE L'APPAREIL XRF DE TYPE MOBILE

Définition	Analyseur portable de métaux lourds pour mesure sur site (sols pollués, poussières, déchets...)	
	Masse : 9 kg Dimensions : 30 x 30x 20 cm Dimension de la chambre des échantillons : 30 x 20 x 12,5 cm Tube rayon X 50 kV, 200 µA Modes d'analyses : - paramètres fondamentaux, - « Compton Normalisation », - calibration empirique, - analyse spectrale. 6 filtres inclus pour une analyses plus performante des éléments	
Méthode de mesure	Fluorescence X – système multi filtre	
Caractéristique	High resolution Si PiN diode detector that delivers < 190 eV resolution (FWHM Mn K- alpha line) in a proven, field-rugged package	
Temps de mesure	ajustable par l'utilisateur	
PC inclus dans l'appareil	Ecran couleur tactile et processeur Pentium, système d'exploitation Windows XP	
Autonomie	AC Power or 2-3 hours Li-ion battery power	

Remarque importante : les limites de détections présentées dans le tableau ci dessous sont extraites de la brochure du fournisseur. Elles sont basées sur des temps d'analyse variant de 2 à 5 minutes sur des échantillons particuliers.

Application	X-50 LOD (ppm)
RoHS Polymer or Plastic (Non PVC) Cd Cr Pb Hg Br	1 5-10 2 2 2
PVC (40% or more Cl) Cd Cr Pb Hg Br	1 15 7 7 6
RoHS Packaging Directive Sum Cd + Cr + Pb + Hg	< 20
EPA RCRA and Priority Pollutant Metals, (Soil Ranging from SiO ₂ to 3-5% Fe-content,) Many Liquids, Oil or Fuels, Aluminum Alloys Cr Cd Ag Sn Sb Ba Pb As Hg Tl Se Cu Ni Zn	5-10 1-2 1 4-5 4-5 20 3-5 3-5 3-5 3-5 3-5 5-8 5-8 5-8
Sn-based Solders (RoHS) Cd	<80
Precious Metals Exploration and Mining Gold (Au) in soil, sediment Silver (Ag) in soil, sediment Platinum Metals Group 1: Pd, Rh, Ru Platinum Metals Group 2: Pt, Ir, Os	3-5 1-2 1-2 3-5
Some Rare Earth Elements (non alloys only) La, Ce, Pr, Nd	15-25

ANNEXE 4 : SEUILS REGLEMENTAIRES APPLICABLES

SEUILS REGLEMENTAIRES APPLICABLES AUX BOUES DE DRAGAGE/CURAGE

valeurs en mg/kg MS

Paramètre	EPANDAGE AGRICOLE (textes applicables aux boues issues du traitement des eaux)				VOIES FLUVIALES (seuils VNF)			SEDIMENTS MARINS (seuils GEODE)		Fluo X portable
	NFU 44-041	Directive européenne CE n°86/278		Arrêté du 08/01/1998 (épandage des boues)	VNF1	VNF2	VNF3	N1	N2	
		2005	2015							
As					<20	20 - 45	> 45	25	50	26
Cd	40	10	5	10	<2	2 - 6,4	> 6,4	1,2	2,4	70
Cr	2000	1000	800	1000	<150	150 - 250	> 250	90	180	82
Cu	2000	1000	800	1000	<100	100 - 300	> 300	45	90	22
Hg	20	10	5	10	<1	1 - 3	> 3	0,4	0,8	22
Ni	400	300	200	200	<50	50 - 150	> 150	37	74	50
Pb	1600	750	500	800	<100	100 - 367	> 367	100	200	40
Zn	6000	2500	2000	3000	<300	300 - 500	> 500	267	552	39
Se	200									8
Cu+Cr+Ni+Zn				4000						193
PCBs Totaux		0,8		0,8						
HAPs (11)		6								
HCT					<100	100 - 2500	> 2500			

SEUILS REGLEMENTAIRES APPLICABLES AUX TERRES POLLUEES

(version FNADE, août 2004)

valeurs en mg/kg MS

Paramètre	K1	K2	K3	Fluo X portable
As	> 37	10 < C < 37	< 10	26
Cd	> 10	2 < C < 10	< 2	70
Cr	> 130	65 < C < 130	< 65	82
Cu	> 1 800	400 < C < 1 800	< 400	22
Hg	7 < C < 100	1 < C < 7	< 1	22
Ni	> 140	70 < C < 140	< 70	50
Pb	> 400	85 < C < 400	< 85	40
Zn	> 1 600	400 < C < 1 600	< 400	39
CN Totaux	> 50	25 < C < 50	< 25	
CN libres	> 5	1 < C < 5	< 1	
PCBs Totaux	50 > C > 10	1 < C < 10	< 1	
HAPs (11)	500 > C > 100	20 < C < 100	< 20	
HCT	10 000 > C > 2 000	500 < C < 2 000	< 500	
BTEX	> 30	6 < C < 30	< 6	
Benzène	30 > C > 6	0,5 < C < 6	< 0,5	
Solvants halogénés	10 < C < 100	2 < C < 10	< 2	
Benzo-a-pyrène	> 5	1 < C < 5	< 1	
Naphtalène	> 20	3 < C < 20	< 3	

ANNEXE 5 : PROTOCOLE EXPERIMENTAL UTILISE

Protocole de test d'une méthode de séchage rapide pour des matrices de type sédiment

Les méthodes de séchage testées sont listées ci-dessous :

Méthodes de séchage testées	puissance
Four convectif, porte entrouverte	40°C, 80°C, 100°C, 150°C
porte fermée	150°C
Micro-onde	380 Watts, 620 Watts

La méthode de séchage au four traditionnel à 40°C sert de référence afin de juger des biais que pourraient amener les autres méthodes plus rapides.

Pour chaque méthode de séchage :

- 1- Prélever un échantillon de sédiment
- 2- Peser l'échantillon brut
- 3- Sécher durant un temps x
(n) x Relever le temps de séchage
Peser l'échantillon

Réitérer (n) fois jusqu'à stabilisation du poids

- 4- Effectuer une mesure avec l'appareil type pistolet et mobile sur l'échantillon sec

- **Matrice SOL :**

Usage insatisfaisant fait de l'appareil

Relever : heure / date / température / opérateur / météo des 5 derniers jours

Quadriller un 60*30 mètres avec une maille 15*10 mètres

Mesure in situ

- 20 x | 1- Relever les observations sur site (type de végétation, ...)
| 2- Réaliser une mesure sur le sol avec végétaux (sol brut) (avec l'appareil type pistolet)

Réitérer le protocole pour les 20 points de mesures.

Influence d'un échantillon moyen et cartographie

Mesure in situ

- 20 x
- 1- Arrachage des végétaux sur 20*20 cm
 - 2- Enlever les grosses pépites visibles
 - 3- Tassement sommaire de la surface
 - 2 x 4- 2 Mesures (avec l'appareil type pistolet)
 - 5- Décapage des terres sur 1 cm et prélèvement
 - 6- Mélange pour constituer un échantillon moyen
 - 7- Mesure « on site » sur échantillon moyen (avec l'appareil type pistolet)
 - 8- Quartage pour réalisation de 2 échantillons (laboratoire et paillasse)
- Réitérer après décapage de la surface terreuse sur 4 cm sur l'horizon à 5cm**

Réitérer le protocole pour les 20 points de surface précédent et deux horizons verticaux (surface et à 5 cm de profondeur)

Influence de la teneur en eau (en labo)

Relever: heure / date / température / opérateur

Mesure « on site » sur échantillon brut

- 1- Réaliser un échantillon représentatif (fait à l'étape précédente)
- 2- Placer dans la coupelle
- 3- Mesure sur échantillon brut (avec l'appareil type pistolet et le mobile)

Evaluation de la teneur en eau de départ

- 3 x
- 1- Peser l'échantillon
 - 2- Sécher l'échantillon
 - 3- Peser l'échantillon
 - 4- Calculer la teneur en eau
 - 5- Quarter l'échantillon en 7
 - 6- Mesure sur 1 échantillon sec (avec l'appareil type pistolet et le mobile)

Augmentation de la teneur en eau:

- 6 x
- 1- Calculer la quantité d'eau à ajouter
 - 2- Pulvériser l'eau sur l'échantillon
 - 3- Temps d'imprégnation de l'échantillon
 - 4- Peser
 - 5- Calculer la teneur en eau
 - 6- Mesure sur l'échantillon dopé en eau (avec l'appareil type pistolet et le mobile)

Réitérer sur les 6 échantillons quartés en les enrichissant respectivement à 5%, 10%, 15%, 20%, 25% et 30%

Réitérer le protocole sur 3 échantillons prélevés précédemment

- Refus de tri:

Influence de la granulométrie

Relever: heure / date / température / opérateur

Etude RECORD n° 06-0135/1A

Mesure sur échantillon brut

Noter et décrire la typologie de l'échantillon brut et décrire la granulométrie globale

- 1- Mélange du sac de 100L
- 2- Prélèvement de 200g
- 3- Mélanger
- 4- Réaliser 10 mesures (*avec l'appareil type pistolet et le mobile*)

Evaluation de la granulométrie de départ et participation des fractions à la composition

- 1- Mélanger l'échantillon précédent
- 2- Tamiser
- 2 x | 3- Peser et noter la masse du refus → x% du poids total
- 4- Réaliser x*10 mesures

Réitérer pour 2 mailles de tamisage, 7,5 mm et 3,5 mm

- 5- Peser et noter la masse du passant → x% du poids total
- 6- Réaliser x*10 mesures

Broyage de l'échantillon:

- 1- Mélange du sac de 100L
- 2- Prélèvement de 200g
- 3- Tamiser à 7,5mm
- 4- Broyer le refus (découpage au massicot)
Réitérer jusqu'à ne plus avoir de refus
- 5- Mélanger l'échantillon
- 6- 10 Mesures sur échantillon total broyé (*avec l'appareil type pistolet et le mobile*)
- 7- Tamiser à 3,5 mm
- 8- Peser et noter la masse du passant (<3,5 mm) → x % du poids de l'échantillon total
- 9- Réaliser (x*10) mesures sur le passant (<3,5mm) (*avec l'appareil type pistolet et le mobile*)
- 10- Peser et noter la masse du refus (>3,5mm) → y % du poids de l'échantillon total
- 11- Réaliser (y*10) mesures sur le refus (>3,5 mm) (*avec l'appareil type pistolet et le mobile*)

Décrire précisément le broyat

Influence de la teneur en Eau

Relever: heure / date / température / opérateur

Evaluation de la teneur en eau de départ

- 1- Mélange du sac de 100L
- 2- Prélèvement de 200g
- 3- Peser l'échantillon
- 4- Sécher l'échantillon
- 5- Peser l'échantillon
- 6- Calculer la teneur en eau

Augmentation de la teneur en eau :

- 1- Prélever 35 g de l'échantillon broyé
- 2- Placer dans la coupelle
- 3- 10 mesures sur l'échantillon broyé (*avec l'appareil type pistolet et le mobile*)

-
- 3 x
- 4- Calculer la quantité d'eau à ajouter
 - 5- Pulvériser l'eau sur l'échantillon
 - 6- Temps d'imprégnation de l'échantillon
 - 7- Peser
 - 8- Calculer la teneur en eau
 - 9- 10 mesures sur l'échantillon dopé en eau (*avec l'appareil type pistolet et le mobile*)
 - 10- Mélanger de l'échantillon

Réitérer le protocole 3 fois (doper à 10% puis 20% et 30% d'eau).

Influence de la teneur en Chlore

Relever: heure / date / température / opérateur

- 1- Râper le PVC très fin
- 2- Envoi d'un échantillon de PVC et d'un échantillon de refus de tri du broyage des Objets Encombrants (OE) broyé au labo
- 3- Prélèvement d'un échantillon de 35g broyé
- 4- Placer dans la coupelle
- 5- 10 mesures sur l'échantillon broyé (*avec l'appareil type pistolet et le mobile*)

Dopage au Cl de l'échantillon

- 5 x
- 1- Calculer la quantité de PVC à ajouter
 - 2- Peser la quantité de PVC et l'ajouter à l'échantillon broyé
 - 3- Peser
 - 8- Calculer la teneur en Cl
 - 9- 10 mesures sur l'échantillon dopé en Cl (*avec l'appareil type pistolet et le mobile*)

Réitérer 5 fois (doper par paliers réguliers de concentration en chlore jusqu'à 1,5% de chlore)

- **Sédiments fluviaux :**

Influence de la teneur en Eau

Relever: heure / date / température / opérateur

- 1- Mélange du bac de sédiments
- 2- Prélèvement de 450g
- 3- Mesure sur échantillon brut (*avec l'appareil type pistolet et le mobile*)

Evaluation de la teneur en eau de départ

- 2 x
- 1- Peser l'échantillon
 - 2- Sécher l'échantillon
 - 3- Peser l'échantillon
 - 4- Calculer la teneur en eau
 - 5- Quarter l'échantillon séché en 8
 - 6- Mesure sur échantillon sec (*avec l'appareil type pistolet et le mobile*)

Augmentation de la teneur en eau:

- 1- Calculer la quantité d'eau à ajouter
- 2- Pulvériser l'eau sur un échantillon quarté
- 3- Temps d'imprégnation de l'échantillon
- $n \times$ 4- Peser
- 5- Calculer la teneur en eau
- 6- Mesure sur l'échantillon dopé en eau (*avec l'appareil type pistolet et le mobile*)

Réitérer n fois en enrichissant n différents échantillons quartés en respectivement 7,3%, 14,6%, 21,9%, 29,2% et 36,5% d'eau pour le sédiment fluvial et 7,3%, 14,6%, 21,9%, 29,2%, 36,5%, 45% et 55% d'eau pour le sédiment portuaire

Réitérer le protocole sur 2 types de sédiments (portuaire et fluviale)

Influence de la teneur en Chlore

Relever: heure / date / température / opérateur

Dopage au Cl de l'échantillon

- 1- Mélange du bac de sédiments
- 2- Prélever 500 g de sédiment
- 3- Calculer la quantité de sel à ajouter
- 4- Mélanger et dissoudre sel
- 5- Quarter l'échantillon (laboratoire et pailleasse)
- 6- Sécher l'échantillon pailleasse
- 7- Peser l'échantillon pailleasse
- 8- Calculer la teneur en eau
- 9- Mesure sur échantillon sec dopé (*avec l'appareil type pistolet et le mobile*)

Réitérer 6 fois (valeurs déterminée en augmentant pour atteindre la teneur en Cl de l'eau de mer (27g/L)).

- **Résidus minéraux :**

Influence de la concentration en élément et des interférences

Relever: heure / date / température / opérateur

Description de l'échantillon

- 1- Prélèvement d'un échantillon
- 2- 4 Mesure sur échantillon on site (2 minutes) (*avec l'appareil type pistolet et le mobile*)
- 3- Sur l'un des points de mesure, une mesure de 2*1 min et 1 mesure de 2*5 min
- 4- Préparation d'une coupelle
- 5- Série de mesures de 2*1 min, 2*2 min, 2*3 min, 2*4 min et 2*5 min (*avec l'appareil type pistolet et le mobile*)

Réitérer le protocole pour 4 échantillons de résidus minéraux.

Reproductibilité / répétabilité opérateurs

Relever: heure / date / température / opérateur

- 1- Prendre un échantillon moyen des expériences précédentes

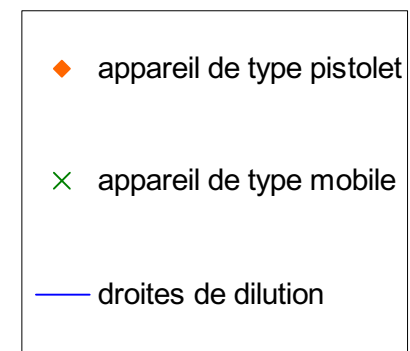
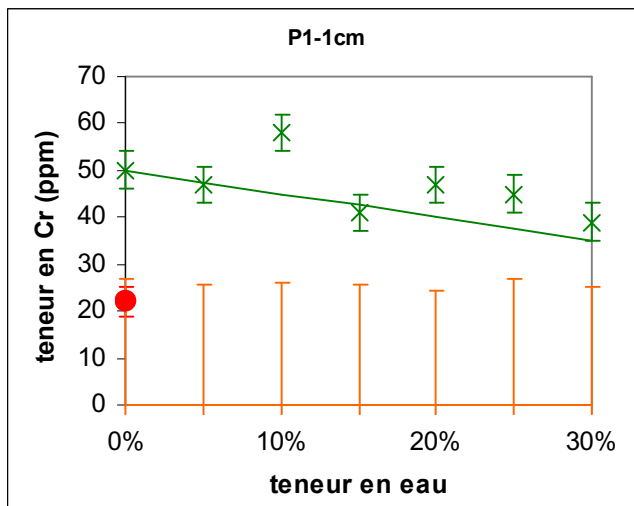
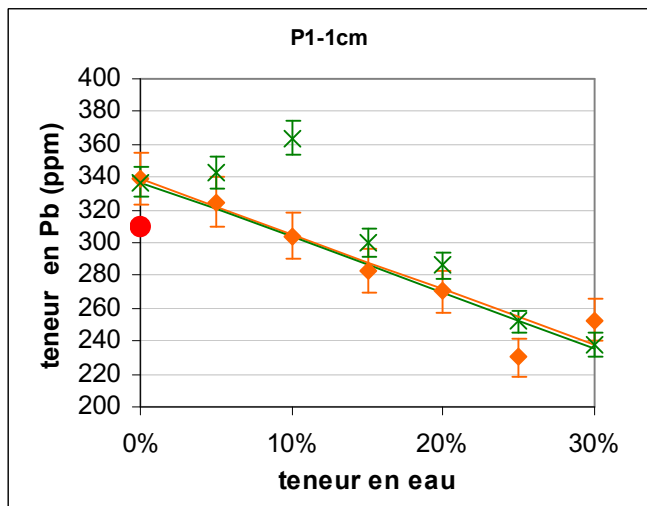
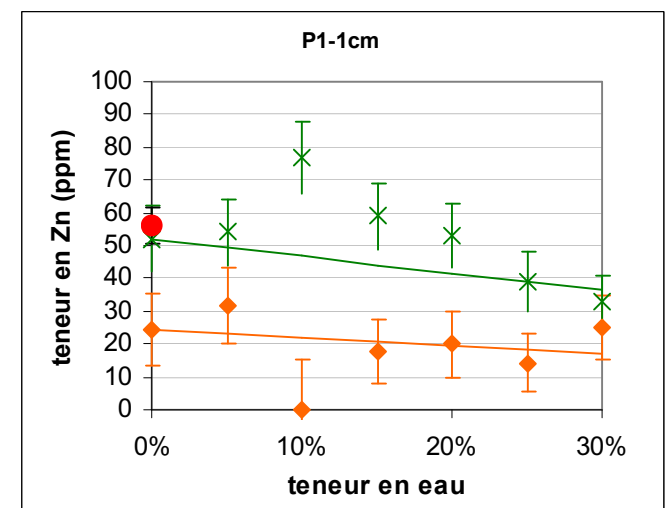
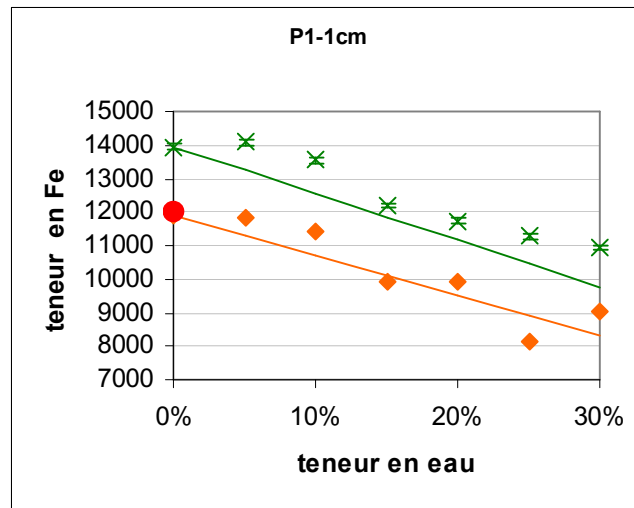
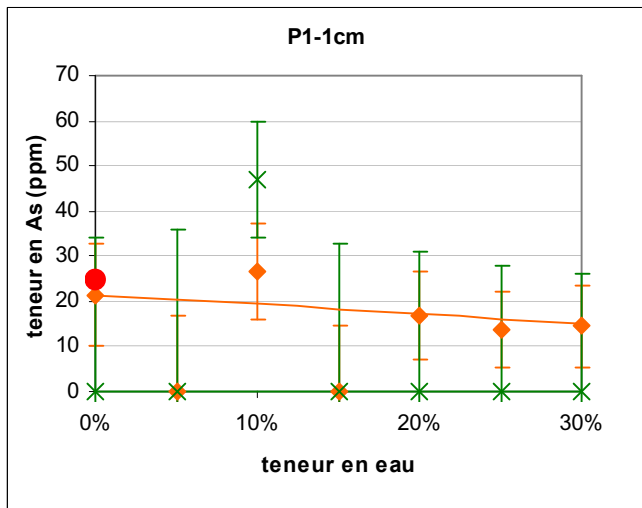
2- Dispenser quelques consignes aux opérateurs

Influence de l'opérateur

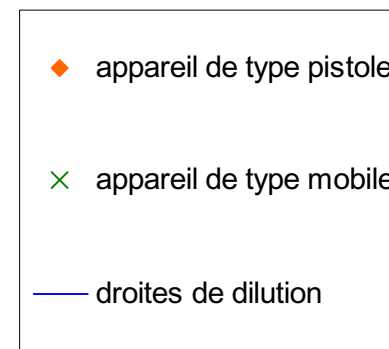
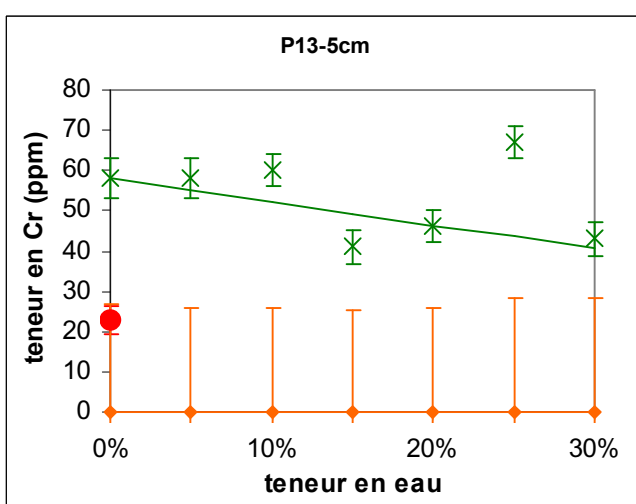
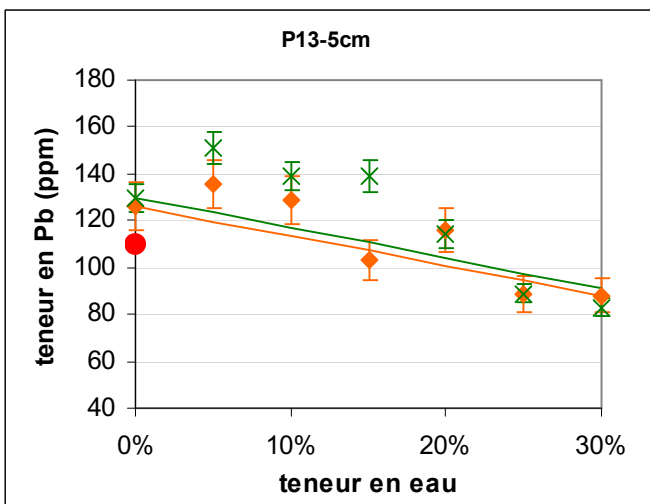
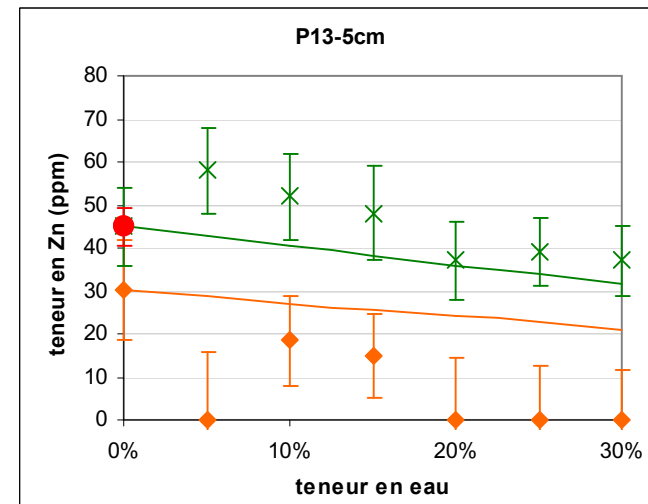
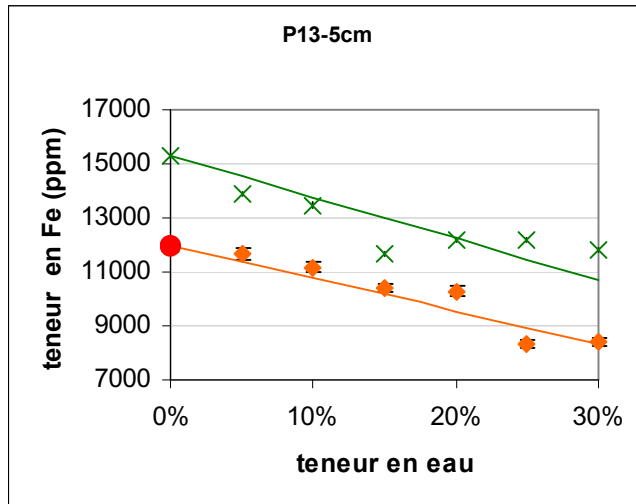
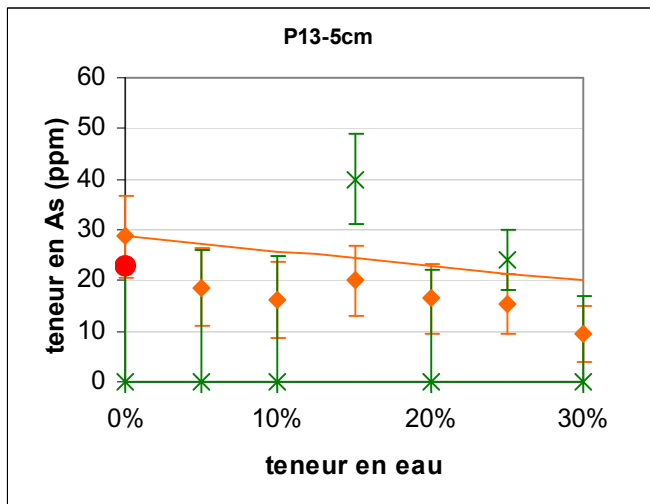
- 1- Mesure sur l'échantillon in situ (*avec l'appareil type pistolet*)
- 2- Réalisation d'une coupelle
- 3- Mesure sur la coupelle (*avec l'appareil type mobile*)

Réitérer le protocole pour 5 opérateurs différents.

**ANNEXE 6 : INFLUENCE DE LA TENEUR EN EAU –
MATRICE SOL**

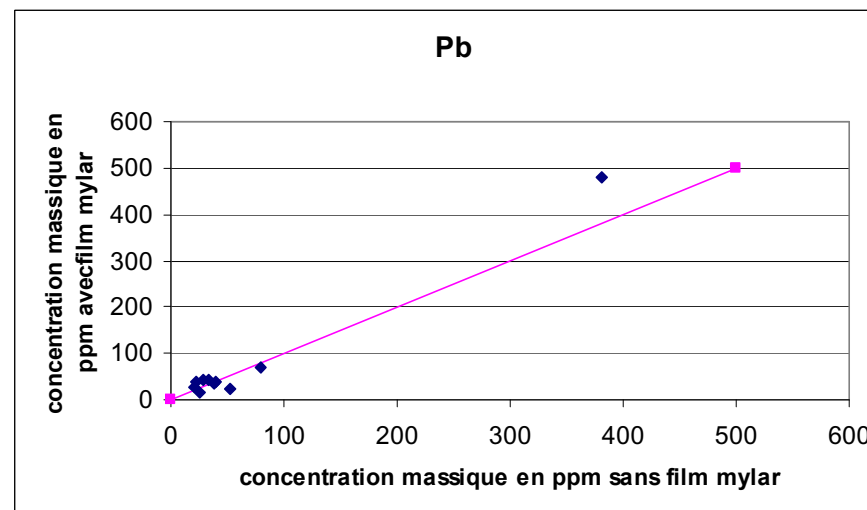
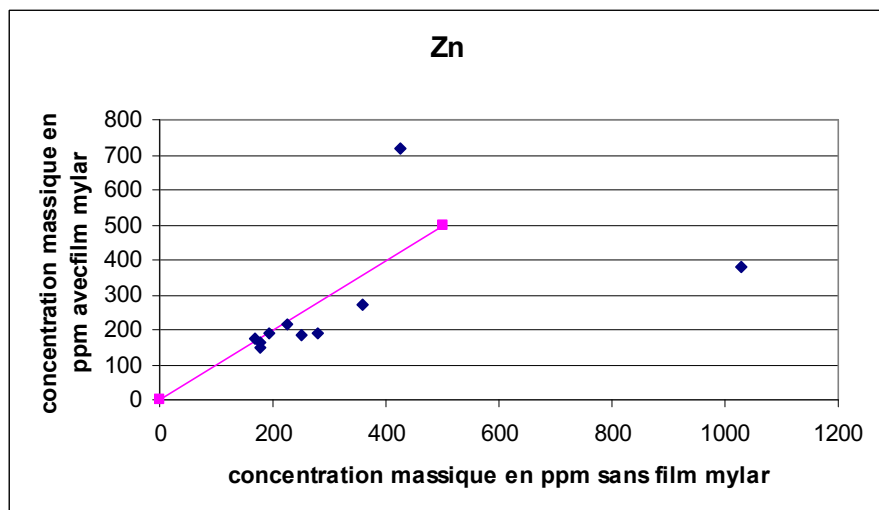
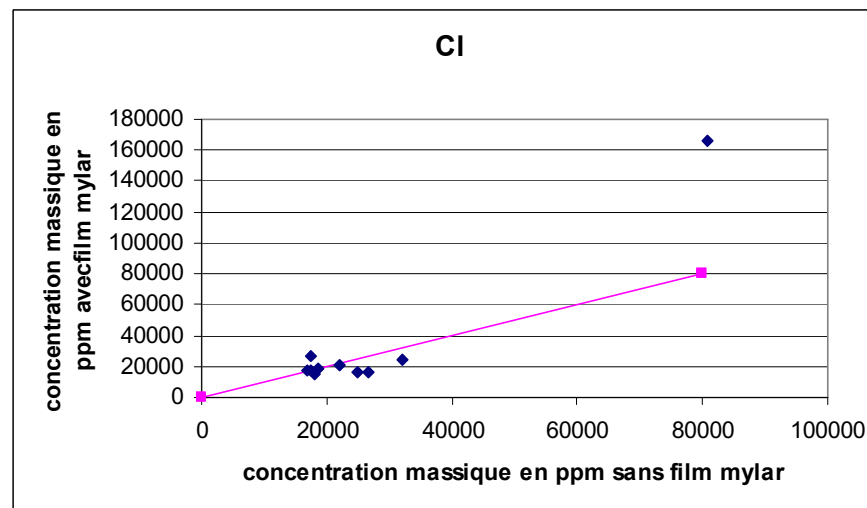
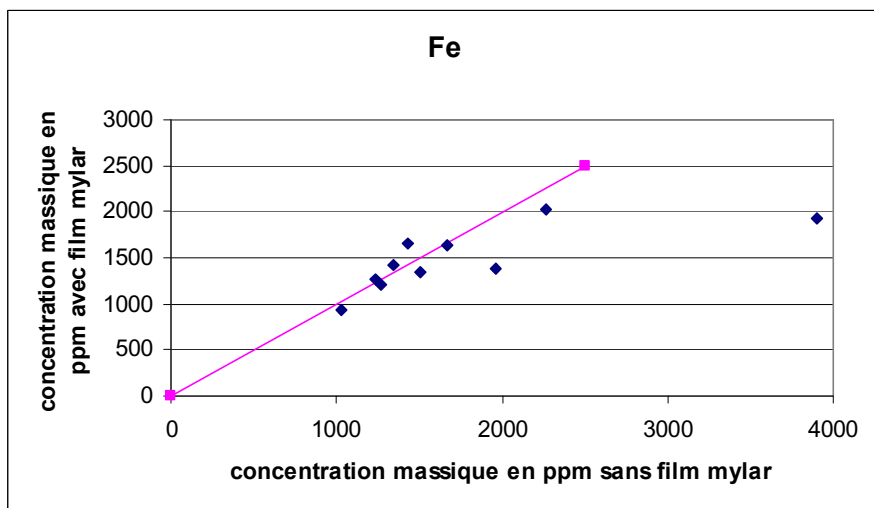


● Analyse ICP-AES



● Analyse ICP-AES

**ANNEXE 7 : INFLUENCE DU FILM EN MYLAR DE 6 μ M
D'ÉPAISSEUR SUR LES ANALYSES DE REFUS DE TRI**



ANNEXE 8 : RESULTATS D'ANALYSE XRF REALISES SUR LES DIFFERENTES MATRICES

Les analyses XRF réalisées sur chaque matrice dans le cadre des protocoles précités sont disponibles sous la forme d'un fichier Excel.

Contacter :

RECORD, Réseau Coopératif de Recherche sur les Déchets

Siège et Direction scientifique

66, boulevard Niels Bohr

CEI 1 - BP 2132

69603 VILLEURBANNE Cedex

Tél. +33 (0)4 72 43 81 88 - Fax +33 (0)4 72 44 07 32

Email : contact@record-net.org

Site Web : <http://www.record-net.org/>