

SYNTHESE / EXTENDED ABSTRACT
FRANÇAIS / ENGLISH

**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**

**RAPID TRACKING OF METALS AND OTHER MINERALS
IN SOLID CONTAMINATED ENVIRONMENTS MATTERS (SOIL,
WASTE) THANKS TO NON-DESTRUCTIVE AND RAPID
ON-SITE METHODS WITH X-FLUORESCENCE**

avril 2008

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

Crée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets – 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.

En Bibliographie, le document dont est issue cette synthèse sera citée 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

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 .

SYNTHESE

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.

En effet, le cout et les délais d'analyses d'échantillons en laboratoire (qu'ils soient internes ou externes à l'entreprise) empêchent une interprétation rapide des observations réalisées sur site. Afin de faciliter la prise de décision à l'aide de méthodes d'analyses de terrain rapides et non destructives, un état de l'art de ces méthodes d'analyse a été réalisé.

Les publications scientifiques, bien qu'intéressantes sur le plan technique apportent peu d'éléments décisionnels. Les rapports ou notes techniques sur l'application de ces méthodes dans des projets industriels sont encore insuffisants.

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

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.

→ 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.

Afin de réduire 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.*
- 2. préparer l'échantillon avant la mesure (séchage, broyage, tamisage) afin de se rapprocher des méthodes de mesures en laboratoire.*
- 3. définir un étalon de référence par site ou par matrice (calibration empirique). L'étalonnage est alors spécifique à chaque série d'analyse.*

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. Ce protocole serait adapté à chaque type de matrice, et chaque type d'appareil.

Afin de vérifier les données bibliographiques collectées et de tester les limites et les contraintes d'utilisation d'appareils XRF portatifs, plusieurs séries d'expérimentations ont été réalisées à l'aide de deux types d'appareils portables :

- ➔ Un appareil de type pistolet permettant de réaliser aussi bien des analyses sur site que des analyses de pastilles en laboratoire à l'aide d'un socle adapté,*
- ➔ Un appareil de type mobile bénéficiant d'une source plus puissante mais qui ne peut être utilisée que sur des échantillons extraits du site et placé dans l'appareil.*

Ces deux appareils font partie des appareils de nouvelle génération et n'utilisent plus de sources radioactives mais des tubes à rayons X complétés par des filtres.

A l'aide de ces appareils, les expérimentations ont principalement été orientées vers des domaines d'applications délaissés des études pratiques en considérant des matrices de type déchets :

- refus de tri des Objets Encombrants,*
- sédiments de dragage (portuaire et fluviale),*
- boues et poussières d'aciéries.*

Des mesures ont aussi été effectuées sur un sol contaminé afin d'évaluer les paramètres et les conditions d'utilisations non testées dans les études existantes. En effet, l'application de la mesure par fluorescence X aux sols est un aspect bien détaillé dans la bibliographie.

L'influence de la teneur en eau sur la mesure des différentes matrices a été évaluée afin de vérifier la représentativité des mesures in situ sur des échantillons bruts et souvent humides. Des protocoles de séchages ont aussi été mis au point conformément aux exigences de rapidité des mesures sur site.

Comme ces appareils permettent de réaliser des pastilles d'échantillons avant analyse, il est intéressant d'évaluer cet aspect plus en détail. Ainsi, le nombre de pastilles à analyser, le type de préparation (broyage, tamisage) sont des paramètres qu'il est nécessaire d'évaluer au cas par cas pour chaque matrice. Cet aspect est particulièrement sensible lorsque l'on dispose de matrices hétérogènes comme les refus de tri.

La teneur en éléments légers (Chlore), bien que théoriquement quantifiable par les appareils est peu représentative des teneurs généralement constatés dans les échantillons (refus de tri, sédiments).

Cet aspect illustre la principale difficulté de l'utilisation des appareils XRF de terrain : la précision des appareils ne couvre généralement pas les seuils réglementaires ou techniques demandés par les utilisateurs.

Ainsi, il est nécessaire que les utilisateurs de ces appareils aient conscience des limites d'utilisation et développent des protocoles adaptés pour chaque situation. En effet, pour chaque matrice, il sera nécessaire de réaliser une préparation de l'échantillon et de l'appareil particulière pour obtenir des résultats représentatifs et interprétables.

EXTENDED ABSTRACT

Rapid tracking of metals and other minerals in solid contaminated environments matters greatly to the various firms working in waste disposal.

The cost and the time it takes for samples to be analyzed in labs—be such lab work carried out by the firm itself or outsourced—make it difficult for on-site observations to be interpreted quickly enough. 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.

Scientific publications, while they may be interesting from a technical viewpoint, yield few tips on how to make decisions. Technical reports and manuals on the implementation of these methods in the context of industrial projects remain unsatisfactory.

Amongst the many techniques that have been developed to deal with soil and water pollution, few are suitable for on-site tracking of metals in solid matter (soil and sludge). Chemical kits and geo-physical methods turn out to be ill-suited, and might even not work at all. Only X-fluorescence is presented as suitable, albeit with some limitations (moisture, grade of particles, etc.).

The different parameters with regards to the waste matter, the instrument or the measurement protocol result in sometimes interfering significantly with on-site measurements.

→ When on-site measuring and lab work are compared, the elements that yield the best results are metals. Applying these methods to halogens is possible but has received little coverage in specialized literature.

→ There are interferences between the elements, which might make the reading using X-fluorescence invalid above a certain ratio between the two elements (the most significant example being the ratio Pb/As). Iron causes considerable interferences as well.

→ Heterogeneous sampling and moisture are amongst the intrinsic parameters that have the greatest influence on the reading.

→ The calibration of the instrument, the choice of the reference, the time of measurement are so many 'operational' parameters that are as important to validate the instrument's response.

In order to reduce the impact of these parameters, what can be remembered from a review of the state of the practices is that the literature suggests three approaches that have a bearing on the quality of the X-fluorescence reading and are to be adopted depending on the objectives:

- 1. increase on-site measurements in order to determine a minimum number of control lab tests and establish a statistical relationship that is specific to the studied site.*
- 2. condition the sample before analysis (drying, grinding, sifting) in order to get as close as possible to lab methods.*
- 3. define a site-specific or waste-matter-related benchmark reference (empirical calibration). Such benchmarking is then specific to each series of analysis.*

No method can be self-sufficient and a comprehensive protocol might well be sought in an approach that 'mixes' the three aforementioned methods. Such protocol would suit each kind of waste matter and each type of instrument.

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 that enables to carry out on-site readings as well as lab work on samples, using an appropriate support base,*
- ➔ A portable-class instrument that benefits from a more powerful source, but that can only be used on samples extracted from the site and placed in the instrument.*

These two instruments are part of the latest generation of instruments that, instead of using radioactive sources, uses X-ray tubes kitted out with filters.

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,*
- sludge from the dredging of ports and rivers,*
- steelwork slurries and dust particles.*

Readings were conducted in contaminated soil, too, so as to evaluate the parameters and the conditions of use that have not been tested in the existing research. The application of X-fluorescence analysis to soils is one aspect that is well detailed in the bibliography.

The impact of moisture on the analysis of the different kinds of waste matter was evaluated in order to verify the representativity of on-site readings on untreated and oftentimes moist samples. Drying protocols were also fine-tuned to take into account the demand for rapid on-site measurements.

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) 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.

The content in light elements (Chlorine), albeit theoretically quantifiable using instruments, is less representative of contents than those that are generally observed in samples (recycling refuse, sludge).

Such aspect illustrates the main difficulty with regards to the use of field XRF instruments: 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, as for each type of waste matter it will be necessary to carry out specific conditioning of the sample and setting of the instrument in order to get readings that are representative and can be interpreted.