

Evaluation des performances du spectromètre portable de fluorescence X Niton XL723S (au laboratoire et sur le terrain)

BRGM/RP-53377-FR
Avril 2005

Laperche V.

Vérificateur :

Original signé par J.P. Ghestem

Date : 10/02/2005

Approbateur :

Original signé par A.M. Fouillac

Date : 29/03/2005

Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2000.

Mots clés : Fluorescence X, appareil portable, performances au laboratoire, mesures in situ, sur site, pollution métallique, sol, échantillonnage.

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

Laperche V., (2005) - Evaluation des performances du spectromètre portable de fluorescence X Niton XL723S (au laboratoire et sur le terrain). RP-53377-FR, 72 p, 41 ill., 2 ann.

© BRGM, 2004, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

Dans le cadre de la validation d'outils de mesures de terrain (projet METRENV-METD04 - Métrologie et analyses chimiques en continu), un spectromètre portable de fluorescence X a été testé afin d'évaluer les performances de ce type d'appareil. Cette étude a été financée par la Direction de la Recherche du BRGM dans le cadre de la thématique Métrologie de L'Environnement du contrat Etat BRGM

Le spectromètre de fluorescence X portable (FPXRF) utilisé pour cette étude est le Niton XL723S équipé de deux sources radioactives de Cd¹⁰⁹ et Am²⁴¹. Cet appareil d'analyse non destructif est principalement destiné aux analyses directes sur le sol. Un certain nombre d'éléments peuvent être analysés en fonction des sources. Pour des raisons de miniaturisation, le logiciel intégré dans l'appareil ne permet pas d'analyser et de calculer les teneurs de tous les éléments pouvant être analysés par les sources. Au moment de l'achat de l'appareil, un choix des éléments est donc nécessaire. Sur les 71 éléments (49 par la source Cd et 22 par la source Am) pouvant être analysés seulement 25 le sont réellement avec la configuration actuelle du spectromètre 723S :

- 15 par la source Cd : As, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Sr, Th, U, Zn et Zr.
- 10 par la source Am : Ag, Ba, Cd, Ce, Cs, La, Pd, Sb, Sn, Te.

Les principales interférences rencontrées en spectrométrie de fluorescence X sont dues aux effets physiques de la matrice, à l'humidité et à la porosité de l'échantillon, aux effets chimiques de la matrice... Le logiciel intégré dans le spectromètre de fluorescence X tient compte des interférences entre les différents éléments chimiques pour le calcul des teneurs mais il ne permet pas toujours de toutes les compenser et les teneurs de certains de ces éléments sont sous ou surestimées par rapport aux teneurs réelles.

Avec ce type d'appareil, certains éléments sont facilement détectés et quantifiés (Pb, Zn, Fe, Ba, As, Cu...). Par contre, d'autres éléments ne semblent pas pouvoir être analysés même qualitativement à cause d'une limite de détection élevée due, la plupart, du temps à des interférences avec d'autres éléments (Co, Cr, Ni...). Des éléments comme Mn ou Fe ont des limites de détection élevées (> 400 mg kg⁻¹) mais leur teneur moyenne dans les sols étant supérieures (550 et 26 000 mg kg⁻¹, respectivement) celles-ci ne posent aucun problème pour analyser ces éléments dans les sols.

La limite de détection dépend de l'élément, de la matrice, de la préparation de l'échantillon et du temps de la mesure, celle-ci varie de 10 à 500 mg kg⁻¹ suivant ces paramètres. Pour des teneurs inférieures à 20 mg kg⁻¹, le temps de mesure est supérieur à 30 min et pour des teneurs supérieures à 20 mg kg⁻¹, le temps de mesure est de 1 à 2 min pour Pb, Zn, Fe, Ba, Sr, Zr et de 10 min pour As, Cu, Cd, U, La, Sb.

Pour des teneurs supérieures à 50 mg kg^{-1} , le temps de mesure est de 1 à 2 min pour tous les éléments.

La variation de la mesure calculée sur les 5 mesures est généralement inférieure à 5 % sauf dans le cas des faibles teneurs ($< 20 \text{ mg kg}^{-1}$) où la variabilité est plus grande.

En plus de la répétabilité de la mesure, il est important de prendre en compte la justesse de la mesure, c'est à dire l'écart de la valeur mesurée en fluorescence X par rapport à la valeur réelle. Il est important dans ce cas de rappeler que le spectromètre de fluorescence fait une analyse totale et qu'il faut comparer les données de ce dernier avec des analyses faites après une attaque acide totale, ce qui n'est pas toujours le cas dans certaines études.

En règle générale, il a été possible de déterminer le domaine de linéarité sur une gamme assez étendue (quelques dizaines de mg kg^{-1} à 1 % ou plus) pour la plupart des éléments étudiés (une quinzaine d'éléments). Les résultats obtenus par spectrométrie de fluorescence X ont été comparés aux résultats obtenus par spectrométrie ICP après une minéralisation totale (ou partielle dans certains cas) des mêmes échantillons de sol. Les corrélations obtenues sont du type « $y = a \cdot x$ » avec des valeurs de pente comprises entre $0,80 < a < 1,00$ (sauf pour Hg $a = 0,51$) pour des concentrations maximales < 1 %. Au delà, les teneurs sont surestimées, par rapport aux résultats ICP, de +10 % pour Pb (teneur maximale de 3 % Pb), + 30 % pour Fe (9 %), + 40 % pour Zn (9 %) et de + 70 % Ba (6,5 %). Le FPXRF utilisé en condition de laboratoire (analyses d'échantillons séchés et broyés) donne, pour les éléments étudiés, des résultats quantitatifs, si l'on tient compte des effets de matrice et, pour des teneurs comprises entre la limite de quantification de l'élément et le pourcent. Les écarts par rapport aux résultats ICP deviennent plus importants lorsque les teneurs sont supérieures au pourcent.

Même si l'appareil de fluorescence X possède un étalonnage interne et s'il est possible de tester l'appareil avec des échantillons de référence de type NIST ou AGLAE, le constructeur (Niton) recommande d'utiliser comme échantillons de référence, un nombre limité d'échantillons provenant du même site d'étude que ceux analysés par fluorescence X et ayant une matrice comparable. Ceux ci sont analysés par des méthodes habituelles d'analyses chimiques (spectrométrie ICP-AES ou MS) et servent à calculer les courbes d'étalonnage entre les données ICP et les données de fluorescence X. Ainsi les effets liés à la matrice sont connus.

Pour certains éléments et suivant leurs teneurs, les résultats obtenus sur les échantillons séchés à l'air et tamisés à 2 mm par fluorescence X sont entre 20 et 25 % inférieurs aux teneurs obtenues par spectrométrie ICP-AES. Ce pourcentage est principalement dû à l'humidité et à la porosité de l'échantillon de sol et peut donc être plus élevé si les échantillons n'ont pas été séchés à l'air. Les résultats obtenus par fluorescence X sur des échantillons broyés à $100 \mu\text{m}$ sont plus proches de 7-8 % des résultats obtenus par spectrométrie ICP-AES, ceci est dû à une plus faible porosité des échantillons après broyage. Ces résultats montrent qu'un simple séchage à l'air suivi d'un tamisage à 2 mm pour ôter, entre autre les graviers, permet d'obtenir des données de qualité suffisante dans un objectif de criblage.

Quelle que soit l'approche sélectionnée, un nombre déterminé d'échantillons doit être analysé par des méthodes classiques de laboratoire pour déterminer la justesse des mesures réalisées sur site. Cette étape sur un nombre limité d'échantillons permet d'estimer l'écart entre les mesures terrain (fluorescence X) et les mesures labo (ICP).

L'intérêt d'utiliser un appareil de type fluorescence X n'est pas d'obtenir des mesures de terrain identiques à celles du laboratoire mais de pouvoir largement augmenter le nombre de mesures sur le terrain et ainsi, de guider l'échantillonnage des sols et d'améliorer la représentativité de l'état de contamination des sols.

Sommaire

1. Introduction	13
2. Présentation du FPXRF Niton XL723S	15
2.1. Principe.....	15
2.2. Appareil de mesure	17
2.3. Interférences.....	19
3. Tests préliminaires en laboratoire sur des matériaux de référence	21
3.1. Matériaux de référence	21
3.2. Méthodologie	22
3.3. Résultats.....	23
3.3.1. Limite de détection	23
3.3.2. Répétabilité, justesse et linéarité.....	27
3.4. Avantages et inconvénients du spectromètre portable	41
4. Sites d'études	43
4.1. Noyelles-Godault (59)	43
4.1.1. Présentation du site	43
4.1.2. Préparation et analyse des échantillons.....	44
4.1.3. Résultats	45
4.2. Ronchin (62).....	48
4.2.1. Présentation du site	48
4.2.2. Préparation et analyse des échantillons.....	48
4.2.3. Résultats	49
4.3. Monfalcone, Italie	52
4.3.1. Présentation du site	52
4.3.2. Préparation et analyse des échantillons.....	52
4.3.3. Résultats	53
4.3.4. Exemple de l'interférence Pb/As	54
4.4. Auzon (43).....	56
4.4.1. Présentation du site	56
4.4.2. Préparation et analyse des échantillons.....	56
4.4.3. Résultats	57
4.5. Cheni (87).....	58
4.5.1. Présentation du site	58
4.5.2. Objectif de l'étude	58
4.5.3. Préparation et analyse des échantillons.....	58
4.5.4. Résultats	58

4.6.	Chessy (69).....	59
	4.6.1. Présentation du site	59
	4.6.2. Objectif de l'étude	60
	4.6.3. Préparation et analyse des échantillons	60
	4.6.4. Résultats	61
4.7.	Roermond, Pays-Bas.....	65
	4.7.1. Présentation du site	65
	4.7.2. Objectif de l'étude	65
	4.7.3. Préparation et analyses des échantillons	65
	4.7.4. Résultats	66
5.	Conclusions	67
6.	Mode opératoire.....	69
7.	Proposition de stratégie d'échantillonnage dans le cadre des sols pollués par des métaux	73
7.1.	Préparation des échantillons et mesures sur le terrain	73
7.2.	Analyse à l'aide d'un spectromètre portable de fluorescence X.....	74
7.3.	Stratégie d'échantillonnage.....	75

Liste des illustrations

Illustration 1 - Tableau périodique des éléments pouvant être analysés par spectrométrie de fluorescence X en fonction des 3 sources radioactives. En vert : les éléments analysés par la source Fe, en bleu les éléments analysés par la source Cd, en rouge les éléments analysés par la source Am et en noir les éléments ne pouvant pas être analysés.	16
Illustration 2 - Spectre d'émission de fluorescence X d'un échantillon de sol pollué.	16
Illustration 3 - Spectromètre de fluorescence X portable (Niton XL723S) de la série XL700 équipé de deux sources radioactives de Cd ¹⁰⁹ et Am ²⁴¹	17
Illustration 4 - Limites de détection des différents éléments en fonction du temps de mesures et du type de matrice (sable et matériaux de référence NIST).	18
Illustration 5 - Liste des éléments chimiques pouvant servir à tester les capacités analytiques du spectromètre de fluorescence X (C : teneur certifiée ; NC : teneur donnée à titre indicative mais non certifiée et NA : élément non analysé).	21
Illustration 6 - Analyse des échantillons par spectrométrie de fluorescence X (mode laboratoire).	22
Illustration 7 - Détermination de la composition des échantillons de référence en fonction du temps d'analyse ; nd : non déterminée, < LD : inférieure à la limite de détection du FPXRF et E.T. : écart-type donné par l'appareil ; le temps de mesure est exprimé en minute et les concentrations et les écart-types sont exprimés en mg kg ⁻¹ sauf le fer en %.	25
Illustration 8 - Test de répétabilité sur les 3 échantillons de référence (teneurs en mg kg ⁻¹ , E.T. : écart type des 5 mesures, < LD : inférieure à la limite de détection).	27
Illustration 9 - Test de répétabilité sur les 3 échantillons de référence (teneurs en mg kg ⁻¹ , E.T. : écart type des 5 mesures, < LD : inférieure à la limite de détection).	28
Illustration 10 – Résultats sur les domaines de linéarité des différents éléments détectés par fluorescence X. NC : non connue (^S Sposito G. (1989) – The chemistry of soils, Oxford University Press, 277 p). * Valeurs minimales ou maximales non exhaustives car déterminées sur un nombre limité d'échantillons (voir la deuxième colonne du tableau). a : valeur de la pente de la droite de corrélation des illustrations 11 à 15.	33
Illustration 11 – Comparaison des teneurs en Ag (a), As (b) et Ba (c) mesurées par spectrométrie ICP-AES (les fortes teneurs en Ba ont été mesurées en AAS) et des teneurs mesurées par fluorescence X.	36
Illustration 12 - Comparaison des teneurs en Cd (a), Cu (b) et Fe (c) mesurées par spectrométrie ICP-AES et des teneurs mesurées par fluorescence X.	37
Illustration 13 - Comparaison des teneurs en Hg (a), La (b) et Pb (c) mesurées par spectrométrie ICP-AES et des teneurs mesurées par fluorescence X.	38
Illustration 14 - Comparaison des teneurs en Sb (a), Sn (b) et Sr (c) mesurées par spectrométrie ICP-AES et des teneurs mesurées par fluorescence X.	39

Illustration 15 - Comparaison des teneurs en Th (a), Zn (b) et Zr (c) mesurées par spectrométrie ICP-AES et des teneurs mesurées par fluorescence X.	40
Illustration 16 : Liste des différents sites analysés par le FPXRF.	43
Illustration 17 - Sacs d'échantillonnage (a) et appareil portable de fluorescence X (b).	44
Illustration 18 - Corrélation entre les teneurs obtenues par fluorescence X sur des échantillons broyés à 100 µm ou tamisés à 2 mm pour le Zn (a) et le Pb (b). Corrélation entre les teneurs obtenues par spectrométrie ICP-AES et par fluorescence X (échantillons broyés à 100 µm ou tamisés à 2 mm) pour le Zn (c) et le Pb (d).....	45
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).....	47
Illustration 20 - Bassin d'infiltration des eaux à Ronchin.....	48
Illustration 21 - Echantillonnage systématique à maille carré de 5 x 5 m sur le sous-bassin.	49
Illustration 22 - Comparaison des teneurs en Zn, Cu, Pb et As obtenues par fluorescence X sur des échantillons de granulométries différentes (< 2 mm et 100 µm) et par spectrométrie ICP-AES après des attaques acides différentes (eau régale et HF).....	50
Illustration 23 - Statistiques des concentrations en zinc, plomb et cuivre mesurées sur le site en diagnostic du bassin d'infiltration des eaux pluviales de Ronchin.....	51
Illustration 24 - Cartographie des concentrations en Zn (a), Pb (b) et Cu (c) à l'échelle du sous-bassin d'infiltration.	52
Illustration 25 - Coefficient de corrélation (r^2) et valeur de pente (a) des droites de corrélation des concentrations des éléments analysés par ICP-MS vs fluorescence X en mode terrain et laboratoire (10 et 60 min).	53
Illustration 26 - Comparaison des teneurs en Zn, Pb, Cu, Ba, Sn et Cd obtenues par fluorescence X et par spectrométrie ICP-MS.	54
Illustration 27 - Comparaison des teneurs en As et Pb obtenues par fluorescence X et par spectrométrie ICP-AES de 5 échantillons du site de Monfalcone.	55
Illustration 28 - Comparaison des teneurs en As et Pb obtenues par fluorescence X et par spectrométrie ICP-AES de 5 échantillons du site d'Auzon.	55
Illustration 29 - Concentrations en As, Pb et Sb (mg kg^{-1}) de 5 échantillons de sol analysés par spectrométries ICP-AES et MS et par FPXRF.	57
Illustration 30 – Teneurs en arsenic déterminées par fluorescence X des différentes zones.	59
Illustration 31 - Mesures in situ vs sur site pour le Pb, Zn, Cu et Ba.....	61
Illustration 32 – Comparaison des teneurs en Cu, Zn, Pb, As, Ba et Fe (exprimées en mg kg^{-1} sauf Ba et Fe exprimées en %) obtenues en fluorescence X (terrain et laboratoire) et en spectrométrie ICP-MS ou AA (pour l'analyse du Ba). Surface: mesure directe sur le sol ; Sol et Remblai : mesure sur échantillon tamisé à 2 mm ; E.T. : écart-type.	62

Illustration 33 - Comparaison des résultats d'analyse obtenus par ICP-MS (ou AAS) vs fluorescence X pour Cu, Zn, Pb, Ba et Fe.	64
Illustration 34 - Comparaison des résultats de fluorescence X en mode in et sur site avec les résultats ICP-AES.	66
Illustration 35 - Arrière du FPXRF avec le bouton d'allumage (a) et menu principal (b).	69
Illustration 36 - Avant du FPXRF avec la molette de sélection de la source (a), spectre d'autocalibration de l'appareil (b), appareil prêt pour la mesure (c), les différentes sécurités de l'appareil (d), les sécurités sont retirées (e) et appareil en mode d'acquisition sur le terrain (f).	70
Illustration 37 - Programme XTRAS pour télécharger les données du FPXRF.	71
Illustration 38 - Présentation des données dans le programme XTRAS.	72
Illustration 39 - Mode de mesure in situ (directe) sur le sol après avoir dégagé la couverture végétale.	73
Illustration 40 - Mode de mesure sur site après homogénéisation du prélèvement (a), tamisage à 2 mm (b) et analyse (c).	74
Illustration 41 - Protocole proposé pour l'analyse et l'échantillonnage des sols.	76

1. Introduction

Le coût et les délais des analyses de métaux par voie humide (Spectrométrie d'Absorption Atomique, Spectrométrie ICP-AES ou MS...) sont les facteurs limitant d'une campagne d'échantillonnage destinée à évaluer l'extension d'une pollution. La mise au point de méthodes analytiques de terrain moins coûteuses et néanmoins fidèles (répétabilité, reproductibilité), permettrait d'augmenter la fréquence d'échantillonnage (représentativité) qu'il s'agisse de localiser une pollution sur un site industriel ou dans l'environnement.

Ce rapport fait le point sur les possibilités analytiques d'un spectromètre portable de fluorescence X (FPXRF 723S, Niton®) et propose un protocole de mesures sur site à l'aide de cet appareil.

Cette méthode de diagnostic rapide ne remplace pas les techniques habituelles d'analyses chimiques mais, si elle fait preuve de son efficacité, elle permettra de repérer rapidement des zones polluées et d'identifier des pollutions à un coût acceptable.

Ce rapport est en trois parties, la première est la présentation de l'appareil (description de la méthode et tests en laboratoire), la deuxième est une présentation de plusieurs études ayant utilisées le FPXRF sur le terrain et la troisième est une proposition de protocole de mesures sur site.

2. Présentation du FPXRF Niton® XL723S

2.1. PRINCIPE

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire non destructive de l'échantillon. Suite à une excitation extérieure d'énergie suffisante, les photons X sont produits après éjection d'un électron « orbital » interne d'un atome excité. La fluorescence X est donc une émission secondaire de rayons X, caractéristique des éléments atomiques qui composent l'échantillon.

La technique d'analyse comprend deux parties :

- une source d'excitation qui provoque l'émission d'un spectre de rayons X caractéristique de la composition de l'objet ;
- un détecteur et un analyseur de rayonnement qui identifie les raies composant le spectre.

En pratique, en spectrométrie de fluorescence X, deux sources de rayons X sont utilisées :

- les tubes à rayons X,
- les sources radioactives : les rayonnements de la source (rayonnement γ) provoquent l'émission du rayonnement secondaire dit de fluorescence X. Le choix des sources s'effectue en fonction de l'énergie des photons γ émis et de la demi-période du radioélément. Trois sources sont utilisées pour couvrir la totalité du spectre : Cd¹⁰⁹, $t_{1/2} = 1,27$ ans, Am²⁴¹, $t_{1/2} = 432,2$ ans, Fe⁵⁵, $t_{1/2} = 2,73$ ans (ill. 1).

Le spectre d'émission de fluorescence X (nombre de photon en fonction du nombre d'onde) est composé de séries de raies caractéristiques KLM des éléments excités (ill. 2). La loi de Moseley relie le nombre d'ondes au numéro atomique de l'élément excité et l'intensité des raies est fonction du nombre de photons émis.

Les concentrations des éléments sont déterminées à partir d'algorithmes de calcul utilisant différentes méthodes (méthode des paramètres fondamentaux, méthode Compton ou méthode empirique). A partir des intensités émergentes du matériau analysé, des rapports d'intensités entre éléments sont calculés et ceux-ci permettent, en se basant sur l'étalonnage interne de l'appareil (fait en usine sur des matériaux de référence) de prendre en compte la profondeur de pénétration des rayons X et le type de matrice analysée (et donc d'estimer la densité du matériau). En plus, les algorithmes de calcul tiennent compte des interférences possibles entre éléments (absorption ou fluorescence) ce qui permet d'obtenir rapidement la composition élémentaire des matériaux analysés.

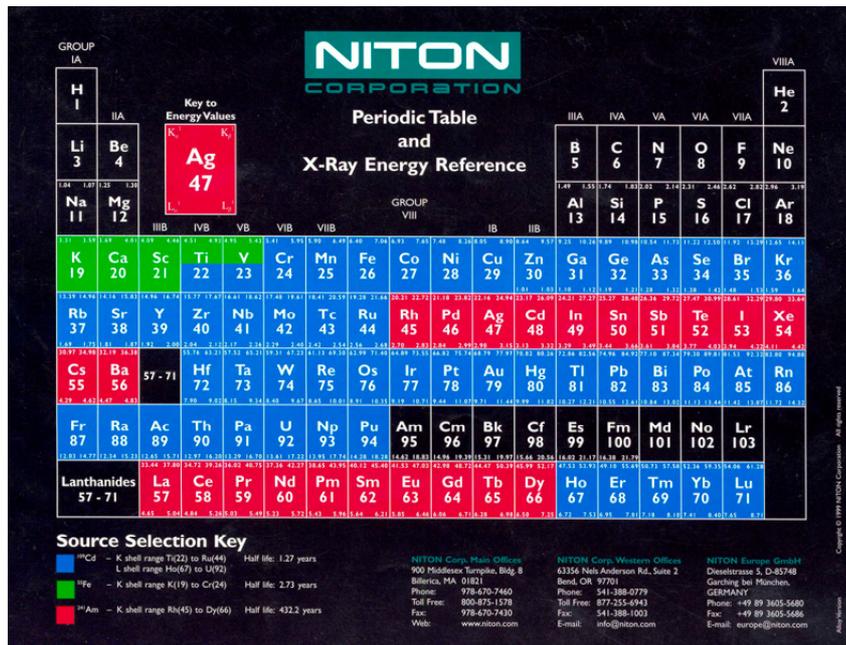


Illustration 1 -Tableau périodique des éléments pouvant être analysés par spectrométrie de fluorescence X en fonction des 3 sources radioactives. En vert : les éléments analysés par la source Fe, en bleu les éléments analysés par la source Cd, en rouge les éléments analysés par la source Am et en noir les éléments ne pouvant pas être analysés.

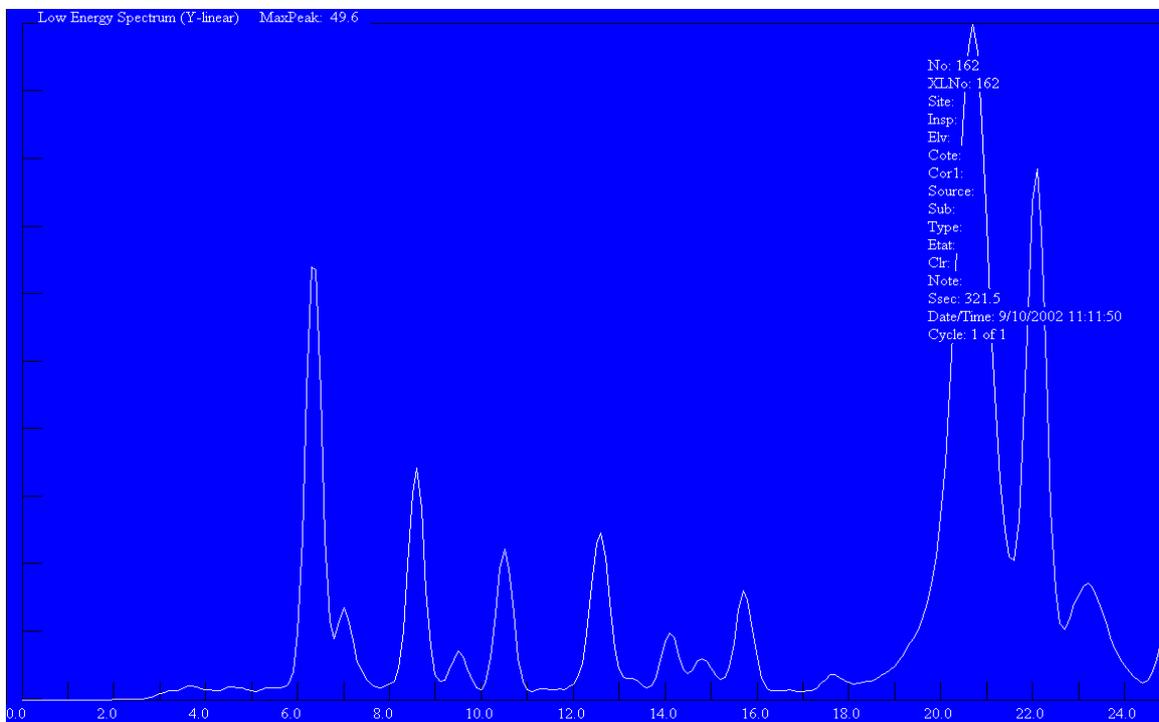


Illustration 2 - Spectre d'émission de fluorescence X d'un échantillon de sol pollué.

2.2. APPAREIL DE MESURE

Le spectromètre de fluorescence X portable (FPXRF : Field Portable X-Ray Fluorescence) utilisé pour cette étude est le Niton[®] XL723S équipé de deux sources radioactives de Cd¹⁰⁹ et Am²⁴¹ (ill. 3). Cet appareil d'analyse non destructif est principalement destiné aux analyses directes sur le sol. Un certain nombre d'éléments peuvent être analysés en fonction des sources. Pour des raisons de miniaturisation, le logiciel intégré dans l'appareil ne permet pas d'analyser et de calculer les teneurs de tous les éléments pouvant être analysés par les sources. Au moment de l'achat de l'appareil, un choix des éléments est donc nécessaire. Sur les 71 éléments (49 par la source Cd et 22 par la source Am) pouvant être analysés seulement 25 le sont réellement avec la configuration actuelle du spectromètre 723S (15 par la source Cd et 10 par la source Am).



Illustration 3 - Spectromètre de fluorescence X portable (Niton XL723S) de la série XL700 équipé de deux sources radioactives de Cd¹⁰⁹ et Am²⁴¹.

La source Cd¹⁰⁹ permet l'analyse des éléments : As, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Sr, Th, U, Zn, Zr et la source Am²⁴¹ permet l'analyse des éléments : Ag, Ba, Cd, Ce, Cs, La, Pd, Sb, Sn, Te.

La limite de détection dépend de l'élément, de la matrice, de la préparation de l'échantillon et du temps de la mesure, celle-ci varie de 10 à 500 mg kg⁻¹ suivant ces paramètres (ill. 4).

NITON® XL-700S Series High Resolution Instruments

Elemental Limits of Detection in Soils, mg/kg (ppm)

XRF limits of detection (LOD's) are dependent upon: (1) testing time, (2) soil matrix, and (3) level of statistical confidence. NITON specifies detection limits following the EPA protocol of 99.7% confidence level, for the testing times shown. Individual LOD's improve as a function of the square root of the testing time.

Some instrument manufacturers may ONLY specify LOD's for optimal matrices such as SiO₂ (sand). These matrices are not representative of typical soil types, and therefore do not represent "real world" testing conditions. NITON specifies LOD data for typical soil matrices, represented by NIST Standard Reference Materials (SRM), as well as an optimal SiO₂ matrix.

LOD's will be higher in an SRM-type soil, especially for Cr and Mn, because of typically high levels of iron (2-3%).

Element	60 Second Testing Times		120 Second Testing Times	
	Sand Matrix	SRM Matrix	Sand Matrix	SRM Matrix
<i>¹⁰⁸Cd Isotope</i>				
Cr	220	420	150	300
Mn	220	700	150	500
Fe	280	560	200	400
Co	120	380	80	270
Ni	100	210	70	150
Cu	70	100	50	60
Zn	40	70	25	50
As ¹	20	25	10	15
Se	20	25	10	15
Pb	20	30	10	20
Hg	25	40	15	25
Rb	10	15	7	10
Sr	8	12	5	8
Zr	8	12	5	8
Mo	12	15	8	10
<i>²⁰¹Am Isotope</i>				
Cd	35	50	25	35
Ag ²	190	190	130	130
Ba	35	45	25	30
Sn ²	140	150	100	100
Sb	65	75	45	50
<i>⁵⁶Fe Isotope</i>				
V	120	NA	90	NA
Ti	350	NA	250	NA
Ca	0.15%	NA	0.10%	NA
K	0.35%	NA	0.25%	NA

¹ Data for As (arsenic) is representative of low levels of Pb (lead). High Pb levels will tend to increase As LOD's.

² LOD levels for Ag (silver) and Sn (tin) are artificially high due to a tin and silver detector collimator used in the instrument. Future hardware modifications will improve these numbers. Consult a NITON representative for details.

NITON Corp. Main Offices
900 Middlesex Turnpike, Bldg. 8
Billerica, MA 01821
Phone: 978-670-7460
Toll Free: 800-875-1578
Fax: 978-670-7430
Web: www.niton.com



NITON®
The Leader in Portable XRF Technology

NITON Corp. Western Offices
63356 Neb Anderson Rd., Suite 2
Bend, OR 97701
Phone: 541-388-0779
Toll Free: 877-255-6943
Fax: 541-388-1003
Email: info@niton.com

Illustration 4 - Limites de détection des différents éléments en fonction du temps de mesures et du type de matrice (sable et matériaux de référence NIST).

Les principales caractéristiques de cet appareil sont listées ci-dessous :

- Sources radioactives : Cd^{109} (10 mCi), durée de demi vie : 15 mois et Am^{241} (14 mCi), durée de demi vie : 432 ans. Les sources sont scellées et conforme à la norme ANSI 33232.
- L'appareil s'auto calibre à chaque allumage (calibration interne avec la source Cd), il est nécessaire de refaire la calibration toutes les 2 h.
- Surface de la fenêtre de mesure : 1 x 2 cm,
- Stockage de 1000 analyses de sol,
- Possibilité de se connecter à un ordinateur pour transférer les données. Les données sont accessibles avec le logiciel fourni Xtras5.7d, les fichiers peuvent être sauvegardés et être ouverts avec le logiciel Excel.

2.3. INTERFÉRENCES

Les interférences rencontrées en spectrométrie de fluorescence X sont connues depuis longtemps (Jenkins et De Vries, 1968 ; Bertin, 1971 ; Jenkins, 1976 et Lachance and Claisse, 1995), les principales sont dues aux :

- Effets physiques de la matrice (taille des particules, homogénéité, effet de surface).
- Humidité et porosité de l'échantillon.
- Effets chimiques de la matrice (diminution ou augmentation de l'intensité d'une raie d'un élément causée par la présence d'un autre élément).
- Interférences entre les raies (interférence $K\alpha/K\beta$).
- Interférences entre les raies K/L, K/M et L/M.

Le logiciel intégré dans le spectromètre de fluorescence X tient compte des interférences entre les différents éléments chimiques pour le calcul des teneurs mais il ne permet pas toujours de toutes les compenser et les teneurs de certains de ces éléments sont sous ou surestimées par rapport aux teneurs réelles. Les deux cas qui suivent sont des exemples parmi d'autres :

- Dans le cas des interférences $K\alpha/K\beta$, celles-ci apparaissent quand la raie $K\beta$ d'un élément Z-1 chevauche la raie $K\alpha$ de l'élément Z. L'intensité du rapport $K\alpha/K\beta$ est généralement de 7/1, si l'élément Z-1 est présent dans l'échantillon en grande quantité par rapport à l'élément Z, il sera difficile de déterminer la concentration de ce dernier. Une des interférences les plus rencontrées dans les sols est celle entre le fer et le cobalt. La teneur en fer est généralement de plusieurs % alors que pour le Co les teneurs sont de l'ordre de la dizaine de $mg\ kg^{-1}$. Avec la résolution actuelle (résolution entre deux raies, de l'ordre de 380 eV) du Niton 723S, il est pratiquement impossible de doser le Co dans les sols car ce dernier est systématiquement largement surestimé.

- Dans le cas des interférences entre les raies K/L, K/M et L/M, celles-ci apparaissent quand, par exemple, la raie $K\alpha$ d'un élément 1 chevauche la raie $L\alpha$ d'un élément 2. Pour pouvoir déterminer la concentration exacte des éléments 1 et 2, il est possible d'utiliser les raies $K\beta$ et $L\beta$ de ces mêmes éléments. En utilisant des raies de moindre intensité, l'appareil de mesure perd en sensibilité. Dans le cas de As et de Pb, le logiciel intégré peut tenir compte de ces interférences mais si le rapport Pb/As est supérieur à 10, la correction mathématique ne permettra pas de déterminer la teneur en As en présence de forte teneur en Pb.

Même si l'appareil de fluorescence X possède un étalonnage interne et s'il est possible de tester l'appareil avec des échantillons de référence de type NIST ou AGLAE, le constructeur (Niton) recommande d'utiliser comme échantillons de référence, un nombre limité d'échantillons provenant du même site d'étude que ceux analysés par fluorescence X et ayant **une matrice comparable**. Ceux ci seront analysés par des méthodes habituelles d'analyses chimiques (spectrométrie ICP-AES ou MS) et serviront à établir les courbes d'étalonnage entre les données ICP et les données de fluorescence X. Ainsi les effets liés à la matrice seront connus.

3. Tests préliminaires en laboratoire sur des matériaux de référence

Avant de tester l'appareil en conditions « terrain », celui-ci a été testé sur des matériaux de référence. Les conditions opératoires au laboratoire et sur le terrain sont très différentes et l'objectif n'est pas le même, c'est pourquoi, seulement trois matériaux de référence ont été utilisés pour tester l'appareil (matériaux NIST : National Institute of Standards and Technology).

3.1. MATÉRIAUX DE RÉFÉRENCE

Les matériaux choisis sont des sols pollués à différentes teneurs :

- NIST2709 : sol agricole non contaminé prélevé entre -13 et -46 cm de profondeur provenant de la région de San Joaquin Valley en Californie (USA),
- NIST2711 : sol agricole moyennement contaminé prélevé en surface (0 à -15 cm de profondeur) provenant du Montana (USA),
- NIST2710 : sol de prairie fortement contaminé prélevé en surface (0 à -10 cm de profondeur) provenant de la région de Butte dans le Montana (USA).

Ces trois échantillons ont été séchés dans une étuve, tamisés, stérilisés et broyés puis analysés par différentes techniques (ICP-MS, ICP-AES, FAAS, INAA, Fluorescence X, colorimétrie...). Pour plus de détails sur ces matériaux, consulter le site NIST : <http://www.nist.gov>. D'après les certificats d'analyses des échantillons de référence, il est possible de tester les capacités analytiques du spectromètre de fluorescence X pour la plupart des 25 éléments (ill. 5, annexe 1).

	Ag	As	Ba	Cd	Ce	Cu	Co	Cr	Cs	Eu	Fe	Hg	La
2710	C	C	C	C	NC	C	NC	NC	NC	NC	C	C	NC
2711	C	C	C	C	NC	C	NC	NC	NC	NC	C	C	NC
2709	C	C	C	C	NC	C	C	C	NC	NC	C	C	NC
	Ni	Mn	Pb	Pd	Sb	Sn	Sr	Te	Th	U	Zn	Zr	
2710	C	C	C	NA	C	NA	C	NA	NC	NC	C	NA	
2711	C	C	C	NA	C	NA	C	NA	NC	NC	C	NC	
2709	C	C	C	NA	C	NA	C	NA	NC	NC	C	NC	

Illustration 5 - Liste des éléments chimiques pouvant servir à tester les capacités analytiques du spectromètre de fluorescence X (C : teneur certifiée ; NC : teneur donnée à titre indicative mais non certifiée et NA : élément non analysé).

Les concentrations de 13 éléments sont connues dans les 3 échantillons de référence, les concentrations sont soit différentes dans les 3 échantillons (Ag, As, Cd, Cu, Hg, Ni, Mn, Pb, Sb et Zn) soit à peu près constantes (Ba, Fe et Sr). Le Pd, le Sn et le Te ne peuvent être testés car leur concentration est inconnue dans les échantillons de référence. Les teneurs en Co, Cr, et Ni sont trop faibles dans ces échantillons pour être analysées au vu des limites de détection du spectromètre de fluorescence (ill. 4). Les limites de détection ne sont pas connues pour Eu et le Th et leurs concentrations dans les échantillons paraissent faibles pour l'appareil de fluorescence portable. Pour d'autres éléments (Cs, La et U), les limites de détection ne sont pas connues et les concentrations ne sont pas certifiées. Enfin, les limites de détection pour le Zr sont connues mais les concentrations ne sont pas certifiées.

Les concentrations des polluants les plus souvent rencontrés sur les sites et sols pollués étant connues (Pb, Zn, Cu, As, Cd et Hg), il a semblé intéressant de continuer avec ces 3 échantillons certifiés.

Pour des sites pollués par des éléments tels que Cs, Th et U, il serait souhaitable d'acquérir d'autres matériaux de référence.

3.2. MÉTHODOLOGIE

Les matériaux de référence sont conditionnés dans des coupelles en plastic (Chemplex® Industries, Inc.) recouverte d'un film en Mylar® de 6 µm d'épaisseur. La coupelle est ensuite mise dans un porte échantillon et le spectromètre de fluorescence X est posé dessus (ill. 6).



Illustration 6 - Analyse des échantillons par spectrométrie de fluorescence X (mode laboratoire).

Pour les 3 échantillons de référence, les deux sources ont été testées avec des temps de mesure de 1, 2, 5, 10, 20, 30, 45 et 60 min. Les résultats des analyses sont rassemblés dans l'illustration 7.

3.3. RÉSULTATS

3.3.1. Limite de détection

Dans ce paragraphe, le terme limite de détection n'est pas utilisé dans sa définition usuelle. Il s'agit simplement d'une estimation par élément et par temps de comptage des teneurs en dessous desquelles le spectromètre de fluorescence X ne donne aucune valeur (< LD).

Dans les échantillons de sol, certains éléments ne peuvent être analysés à cause par exemple d'interférences avec d'autres éléments comme le fer :

- Co, Cr, Ni, Th.

Par contre, les autres éléments peuvent être détectés et quantifiés avec des temps de mesures variant en fonction de la nature de l'élément et de sa teneur dans les échantillons de sol :

- Pour des teneurs < 20 mg kg⁻¹ : le temps de mesure est > 30 min ;
- Pour des teneurs > 20 mg kg⁻¹ : le temps de mesure est de :
 - 1 à 2 min pour : Pb, Zn, Fe, Ba, Sr, Zr ;
 - 10 min : As, Cu, Cd, U, La, Sb.

Pour des teneurs > 50 mg kg⁻¹ : le temps de mesure est de :

- 1 à 2 min pour tous les éléments cités ci-dessus.

La limite de détection est élevée pour :

- Mn > 500 mg kg⁻¹

Et certains éléments n'ont pu être testés :

- Sn, Cs, Hg.

Avec ce type d'appareil, certains éléments sont facilement détectés et quantifiés (Pb, Zn, Fe, Ba, As, Cu...). Par contre, d'autres éléments ne semblent pas pouvoir être analysés même qualitativement à cause d'une limite de détection élevée due, la plupart, du temps à des interférences avec d'autres éléments (Co, Cr...). Des éléments comme Mn ou Fe ont des limites de détection élevées (> 400 mg kg⁻¹) mais leur teneur

moyenne dans les sols étant supérieures, (550 et 26000 mg kg⁻¹, respectivement d'après Sposito, 1989) celles-ci ne posent aucun problème pour analyser ces éléments dans les sols.

Ech	Temps	Pb	E.T.	Zn	E.T.	Cu	E.T.	As	E.T.	Fe (%)	E.T. (%)	Mn	E.T.	Cr	E.T.	Co	E.T.	Zr	E.T.	Sr	E.T.	U	E.T.	Th	E.T.
NIST2709	1	<LD		86,8	48,5	<LD		<LD		2,63	0,10	<LD		<LD		<LD		79,0	10,3	170,9	13,2	<LD		91,9	17,1
	2	<LD		84,3	34,0	<LD		<LD		2,74	0,07	<LD		<LD		<LD		87,3	7,5	182,5	9,6	<LD		90,5	11,9
	5	17,4	7,0	83,5	18,7	<LD		13,4	7,3	2,70	0,04	<LD		<LD		<LD		82,4	4,1	182,7	5,3	<LD		87,4	6,5
	10	21,7	5,7	89,1	14,7	<LD		10,1	5,8	2,71	0,03	<LD		167,3	110,0	159,4	95,6	87,7	3,2	180,0	4,1	<LD		93,9	5,3
	20	16,1	4,0	93,9	10,8	<LD		15,8	4,2	2,71	0,02	<LD		398,8	81,1	206,6	69,4	84,0	2,3	183,8	3,0	<LD		85,9	3,6
	30	19,7	3,3	90,1	8,7	29,8	16,0	16,3	3,4	2,70	0,02	237,2	150,0	118,9	66,9	182,9	56,2	83,9	1,9	182,5	2,4	2,1	1,2	92,3	3,0
	45	17,7	2,9	86,9	7,7	24,5	14,4	16,3	3,0	2,72	0,02	<LD		364,4	58,5	150,5	50,1	83,6	1,7	182,4	2,1	<LD		88,2	2,7
60	21,5	2,4	86,4	6,2	27,6	11,5	14,3	2,4	2,71	0,01	207,2	100,0	165,3	48,0	150,8	40,1	85,1	1,3	183,0	1,7	<LD	1,4	92,2	2,2	
Valeur certifiée		18,9	0,5	106,0	3,0	34,6	0,7	17,7	0,8	3,50	0,11	538,0	17,0	130,0	4,0	13,4	0,7	160,0		231,0	2,0	3,0		11,0	
NIST2711	1	1109,6	70,6	270,2	63,8	<LD		<LD		2,11	0,09	<LD		<LD		<LD		203,4	14,6	217,6	15,6	<LD		112,0	37,8
	2	1109,6	49,1	314,6	46,7	<LD		104,2	44,6	2,20	0,07	<LD		<LD		<LD		197,0	10,0	208,4	10,6	<LD		128,5	26,6
	5	1100,0	32,4	306,6	30,6	92,9	49,3	100,2	29,3	2,20	0,04	<LD		306,0	160,0	<LD		205,6	6,7	207,2	7,0	<LD		135,9	17,6
	10	1109,6	21,5	328,4	20,7	94,0	33,2	108,6	19,5	2,22	0,03	<LD		478,0	110,0	204,4	89,4	202,2	4,4	206,2	4,6	<LD		140,3	11,7
	20	1100,0	15,9	301,4	14,8	99,9	23,4	92,2	14,3	2,14	0,02	<LD		230,0	78,0	192,2	64,7	199,2	3,2	206,2	3,4	<LD		133,2	8,6
	30	1109,6	12,4	313,6	11,6	95,6	18,3	102,1	11,2	2,20	0,02	<LD		363,0	61,5	149,7	50,9	197,9	2,5	208,4	2,7	2,7	1,4	131,3	6,7
	45	1100,0	10,0	314,8	9,5	92,3	15,0	94,7	9,0	2,16	0,01	<LD		137,5	50,6	173,1	41,1	200,0	2,0	206,0	2,1	<LD		133,0	5,4
60	1100,0	9,0	316,2	8,4	78,5	13,1	101,5	8,1	2,21	0,01	<LD		452,0	44,2	167,7	37,0	200,6	1,8	206,4	1,9	2,3	1,0	139,9	4,9	
Valeur certifiée		1162,0	31,0	350,4	4,8	114,0	2,0	105,0	8,0	2,89	0,06	638,0	28,0	47,0		10,0		230,0		245,3	0,7	2,6		14,0	
NIST2710	1	5337,6	190,0	6758,4	280	3398,4	340,0	638,4	150,0	3,34	0,13	9945,6	1300,0	<LD		<LD		79,7	13,1	289,4	21,3	21,5	8,9	183,6	83,4
	2	5497,6	140,0	6988,8	310,0	3139,2	240,0	374,4	110,0	3,44	0,09	9216,0	926,6	<LD		<LD		79,0	9,4	294,0	15,3	17,9	6,3	186,5	60,2
	5	5398,4	86,8	7014,4	130,0	2889,6	160,0	775,6	71,5	3,43	0,06	9299,2	610,0	<LD		<LD		86,6	6,2	299,8	10	16,8	4,1	250,4	39,3
	10	5468,8	50,9	7078,4	78,4	3080,0	91,5	718,0	41,6	3,45	0,04	9996,8	360,0	<LD		<LD		84,8	3,6	303,8	5,8	21,0	2,4	177,1	22,6
	20	5398,4	42,0	7040,0	64,9	2889,6	75,0	754,4	34,6	3,46	0,03	8819,2	290,0	<LD		<LD		88,0	3,0	292,8	4,8	16,0	1,9	290,4	19,1
	30	5468,8	34,7	7040,0	53,4	3099,2	62,4	719,6	28,4	3,44	0,03	9779,2	240,0	<LD		<LD		87,1	2,4	301,4	4,0	19,8	1,6	216,2	15,6
	45	5417,6	27,9	7008,0	42,9	2889,6	49,5	720,4	22,8	3,43	0,02	8947,2	190,0	<LD		<LD	134,4	85,6	2,0	299,0	3,2	17,9	1,3	240,8	12,6
60	5488,0	24,7	6995,2	37,9	3120,0	44,4	711,2	20,2	3,44	0,02	9657,6	170,0	<LD		<LD		84,8	1,7	302,0	2,8	19,1	1,1	186,9	11,0	
Valeur certifiée		5532,0	80,0	6952,0	91,0	2950,0	130,0	626,0	38,0	3,38	0,10	10100,0	400,0	39,0		10,0		nd		240,0		25,0		13,0	
NIST2709	1	<LD		<LD		<LD		<LD		915,2	110,0	<LD		<LD		<LD		<LD		<LD		<LD		<LD	
	2	<LD		<LD		<LD		<LD		968,0	79,6	<LD		<LD		<LD		<LD		<LD		<LD		<LD	
	10	7,4	4,5	<LD		<LD		21,6	7,9	1000,0	35,3	54,5	15,9	<LD		21,5	10,0	<LD	31,4	<LD		<LD		<LD	
	20	4,1	2,5	87,3	41,7	<LD		17,8	5,4	987,2	24,8	39,3	10,9	<LD		17,2	7,0	<LD	<LD	<LD		<LD		<LD	
	30	<LD		<LD		<LD		22,9	4,6	987,2	20,3	37,9	9,0	<LD		28,6	6,0	29,1	12,9	<LD		<LD		<LD	
	45	4,4	1,8	<LD		<LD		18,7	3,8	973,6	17,1	43,0	7,6	<LD		22,1	4,9	<LD	<LD	<LD		<LD		<LD	
	60	3,4	1,4	<LD		<LD		23,2	3,3	981,6	14,4	31,9	6,3	<LD		29,0	4,3	<LD	13,7	<LD		<LD		<LD	
Valeur certifiée		1,4	0,1	88,0	5,0	0,9		23,0		968,0	40,0	5,3		nd		7,9	0,6	nd		0,38	0,01	0,41	0,03	nd	
NIST2711	1	<LD		<LD		<LD		<LD		738,8	95,1	<LD		<LD		<LD		<LD		<LD		<LD		<LD	
	2	<LD		<LD		<LD		28,1	18,7	785,6	71,2	<LD		<LD		<LD		<LD		44,5	23,4	<LD		<LD	
	10	<LD		<LD		<LD		39,2	8,6	727,2	29,5	25,4	14,2	<LD		45,3	10,9	<LD	31,2	47,5	10,1	<LD		<LD	
	20	<LD		<LD		<LD		39,8	6,3	778,4	22,2	27,6	10,5	<LD		30,6	7,6	<LD	<LD	48,9	7,4	<LD		<LD	
	30	<LD		<LD		<LD		41,8	5,0	742,4	17,2	22,1	8,1	<LD		38,3	6,1	<LD	18,0	50,6	5,9	<LD		<LD	
	45	<LD		<LD		<LD		43,3	4,3	758,8	14,7	31,9	7,0	<LD		28,6	5,0	<LD	<LD	50,4	4,9	36,0	18,2	<LD	
	60	<LD	3,8	<LD		<LD		36,8	3,7	740,0	13,0	38,5	6,4	<LD		28,5	4,5	<LD	<LD	48,1	4,4	<LD		<LD	
Valeur certifiée		6,3	0,2	20,6	1,1	1,1		40,0		726,0	38,0	6,1		nd		19,4	1,8	nd		41,70	0,25	4,63	0,39	nd	
NIST2710	1	<LD		<LD		<LD		<LD		706,4	100,0	133,8	62	<LD		<LD		<LD		<LD		<LD		<LD	
	2	<LD		<LD		<LD		31,7	19,8	718,8	69,8	135,2	41,5	<LD		54,3	26,9	<LD	<LD	<LD		<LD		<LD	
	10	<LD		<LD		<LD		25,9	8,6	693,2	31,1	142,2	18,8	<LD		46,2	11,8	<LD	33,5	20,8	9,7	<LD		<LD	
	20	<LD		<LD		<LD		27,7	5,9	682,8	21,1	134,0	12,7	<LD		49,7	8,2	<LD	<LD	19,7	6,7	43,3	27,7	<LD	
	30	<LD		<LD		<LD		26,8	5,0	711,6	18,3	130,7	10,8	<LD		53,4	7,0	<LD	20,3	20,2	5,7	47,8	23,7	<LD	
	45	<LD		<LD		<LD		26,5	4,0	690,8	14,6	146,0	8,9	<LD		44,0	5,5	<LD	<LD	18,4	4,5	<LD		<LD	
	60	16,4	6,0	<LD		<LD		27,1	3,5	703,6	12,7	141,8	7,7	<LD		40,2	4,7	<LD	13,5	23,8	4,0	44,8	16,6	<LD	
Valeur certifiée		32,6	1,8	14,3		1,0		34,0		707,0	51,0	107,0		nd		38,4	3,0	nd		21,8	0,2	35,3	1,5	nd	

Illustration 7 - Détermination de la composition des échantillons de référence en fonction du temps d'analyse ; nd : non déterminée, < LD : inférieure à la limite de détection du FPXRF et E.T. : écart-type donné par l'appareil ; le temps de mesure est exprimé en minute et les concentrations et les écart-types sont exprimés en mg kg⁻¹ sauf le fer en %.

3.3.2. Répétabilité, justesse et linéarité

Test de répétabilité

Seulement 3 sols de référence ont été utilisés avec dans le meilleur des cas, 3 concentrations différentes par éléments. Le test de répétabilité a été effectué 5 fois sur un même échantillon avec un temps de mesure de 10 minutes en utilisant la source Cd et de 10 et 20 min en utilisant la source Am. Les résultats des tests de répétabilité sont rassemblés dans les illustrations 8 et 9.

Source Cadmium / Temps de comptage de 10 min									
Echantillon	U	Zr	Sr	Pb	As	Zn	Cu	Fe	Mn
2709	< LD	82,4	182,7	17,4	13,4	93,5	< LD	26982,4	< LD
	< LD	87,2	179,4	16,0	14,0	94,5	< LD	26496,0	< LD
	< LD	80,7	186,5	16,6	16,2	96,8	< LD	26880,0	< LD
	< LD	83,9	181,1	18,7	15,2	99,0	< LD	26598,4	< LD
	< LD	83,4	180,5	18,7	15,7	96,8	< LD	26777,6	< LD
Moyenne		83,5	182,0	17,5	14,9	96,1		26746,9	
E.T. mg kg ⁻¹		2,4	2,8	1,2	1,2	2,2		199,5	
E.T. %		2,9	1,5	7,0	7,9	2,2		0,7	
Valeur certifiée	3,0	160,0	231,0	18,9	17,7	106,0	34,6	35000,0	538,0
2711	< LD	196,8	204,1	1089,6	89,2	317,4	98,9	22092,8	< LD
	< LD	197,5	200,1	1109,6	91,4	321,2	100,3	21798,4	< LD
	< LD	205,6	207,2	1100,0	100,2	306,6	92,9	21990,4	< LD
	< LD	199,4	211,6	1109,6	93,3	315,4	91,6	21798,4	< LD
	< LD	196,5	201,7	1080,0	112,6	321,0	92,6	21888,0	< LD
Moyenne		199,2	204,9	1097,8	97,3	316,3	95,3	21913,6	
E.T. mg kg ⁻¹		3,8	4,6	12,9	9,5	6,0	4,0	127,7	
E.T. %		1,9	2,2	1,2	9,7	1,9	4,2	0,6	
Valeur certifiée	2,6	230,0	245,3	1162,0	105,0	350,4	114,0	2,9	638,0
2710	16,8	86,6	299,8	5398,4	775,6	7014,4	2889,6	34278,4	9299,2
	17,6	86,2	292,6	5408,0	708,0	6976,0	3019,2	34483,2	8864,0
	14,4	88,9	305,0	5440,0	748,8	7078,4	2868,8	34176,0	9068,8
	14,9	84,1	301,4	5497,6	707,6	7027,2	2819,2	35200,0	8588,8
	18,6	86,4	300,6	5360,0	724,0	6995,2	2920,0	34585,6	9126,4
Moyenne	16,5	86,4	299,9	5420,8	732,8	7018,2	2903,4	34544,6	8989,4
E.T. mg kg ⁻¹	1,8	1,7	4,5	51,5	29,2	38,8	74,4	400,5	272,6
E.T. %	10,8	2,0	1,5	1,0	4,0	0,6	2,6	1,2	3,0
Valeur certifiée	25,0	nd	240,0	5532,0	626,0	6952,0	2950,0	33800,0	10100,0

Illustration 8 - Test de répétabilité sur les 3 échantillons de référence (teneurs en mg kg⁻¹, E.T. : écart type des 5 mesures, < LD : inférieure à la limite de détection).

La variation calculée sur les 5 mesures est généralement inférieure à 5 % (ill. 8) sauf dans le cas des faibles teneurs ($< 20 \text{ mg kg}^{-1}$) où la variabilité est plus grande. Dans le cas de l'échantillon 2711, la variabilité de la mesure d'arsenic est proche de 10 %, celle-ci est vraisemblablement due à l'interférence avec le plomb présent en forte quantité par rapport à l'arsenic.

Source Américium												
Temps (min)	10						20					
Echantillon	La	Ba	Cs	Sb	Cd	Ag	La	Ba	Cs	Sb	Cd	Ag
2709	27,2	969,6	50,5	25,6	< LD	< LD	20,4	977,6	36,4	22,3	< LD	< LD
	18,8	957,6	37,9	25,7	< LD	< LD	18,8	1009,6	43,3	24,1	< LD	< LD
	17,6	970,4	44,5	22,5	< LD	< LD	17,7	987,2	37,6	24,1	< LD	< LD
	20,1	945,6	48,9	24,2	< LD	< LD	24,9	1000,0	36,5	23,4	< LD	< LD
	21,1	955,2	57,3	23,8	< LD	< LD	21,2	960,8	32,6	23,1	< LD	< LD
Moyenne	21,0	959,7	47,8	24,4			20,6	987,0	37,3	23,4		
E.T. mg kg^{-1}	3,7	10,4	7,2	1,3			2,8	19,1	3,9	0,8		
E.T. %	17,8	1,1	15,1	5,5			13,4	1,9	10,4	3,2		
Valeur certifiée	23,0	968,0	5,3	7,9	0,4	0,4	23,0	968,0	5,3	7,9	0,4	0,4
2711	42,2	720,8	57,0	29,2	34,9	< LD	36,1	744,4	34,3	38,6	46,5	89,2
	42,5	701,2	45,4	28,5	41,0	< LD	37,6	748,4	38,3	35,5	57,7	61,7
	30,9	729,2	37,0	43,4	49,2	< LD	40,8	748,4	24,7	35,2	46,2	77,1
	44,6	739,6	41,4	39,4	34,0	< LD	34,5	771,6	30,1	39,5	50,5	50,2
	43,7	796,8	30,8	40,2	53,1	< LD	43,1	764,8	26,5	37,2	51,2	< LD
Moyenne	40,8	737,5	42,3	40,1	42,4		38,4	755,5	30,8	37,2	50,4	69,6
E.T. mg kg^{-1}	5,6	36,0	9,8	1,9	8,5		3,5	11,9	5,6	1,9	4,7	17,1
E.T. %	13,7	4,9	23,2	4,8	20,0		9,1	1,6	18,1	5,1	9,2	24,6
Valeur certifiée	40,0	726,0	6,1	19,4	41,7	4,6	40,0	726,0	6,1	19,4	41,7	4,6
2710	28,8	712,4	140,1	52,9	27,2	< LD	25,4	682,0	128,1	52,0	21,7	< LD
	24,3	676,0	144,9	49,2	35,2	< LD	25,4	691,6	126,0	50,6	24,7	49,0
	27,7	697,2	141,3	44,6	23,0	< LD	26,3	708,0	131,9	46,4	23,0	46,9
	25,7	710,0	125,4	49,0	25,1	< LD	29,7	694,8	134,9	51,6	19,1	59,7
	21,0	745,2	138,6	49,9	26,4	< LD	29,0	677,6	139,3	51,2	23,3	< LD
Moyenne	25,5	708,2	138,1	49,1	27,4		27,2	690,8	132,0	50,4	22,4	51,9
E.T. mg kg^{-1}	3,1	25,2	7,5	3,0	4,7		2,0	11,9	5,3	2,3	2,1	6,9
E.T. %	12,0	3,6	5,4	6,1	17,0		7,5	1,7	4,0	4,5	9,4	13,2
Valeur certifiée	34,0	707,0	107,0	38,4	21,8	35,3	34,0	707,0	107,0	38,4	21,8	35,3

Illustration 9 - Test de répétabilité sur les 3 échantillons de référence (teneurs en mg kg^{-1} , E.T. : écart type des 5 mesures, < LD : inférieure à la limite de détection).

Avec la source Am, il était nécessaire d'utiliser un temps de mesure plus long (20 min au lieu des 10 min avec la source Cd) car les concentrations des éléments pouvant

être détectés avec cette source sont généralement beaucoup plus basses dans les sols (ill. 9).

La variation calculée sur les 5 mesures est supérieure à celle mesurée pour les éléments analysés avec la source Cd (ill. 8). La variation est plus faible après un temps de comptage de 20 min. La variation calculée dans le cas du Ba est toujours inférieure à 5 % quel que soit l'échantillon et le temps de comptage. Pour les éléments de faibles teneurs ($< 30 \text{ mg kg}^{-1}$) la variabilité est plus grande. Dans le cas des éléments Cs et Sb, les teneurs sont surestimées. Même si la variabilité est bonne dans le cas de Sb, les teneurs mesurées, qui sont en dessous de la limite de détection de l'appareil, sont largement surestimées par rapport aux teneurs certifiées.

Justesse

En plus de la répétabilité de la mesure, il est important de prendre en compte la justesse de la mesure, c'est à dire l'écart de la valeur mesurée (V_M) en fluorescence X par rapport à la valeur réelle (V_R). Il est important dans ce cas de rappeler que le spectromètre de fluorescence fait une analyse totale et qu'il faut comparer les données de ce dernier avec des analyses faites après une attaque acide totale, ce qui n'est pas toujours le cas dans certaines études. Les données rassemblées dans les illustrations 8 et 9 ont été comparées aux valeurs réelles plus ou moins deux fois l'écart type ($V_R \pm 2\sigma$) pour chaque élément et sont présentées sous forme de graphique (annexe 2).

Les éléments ont ainsi pu être classés en 3 catégories. Ceux dont V_R est inférieure à la valeur mesurée par fluorescence X, ceux dont V_R est égale à V_M et ceux dont V_R est supérieure à V_M .

Les éléments dont $V_R < V_M$: **Sb** (pour des $V_M > 50 \text{ mg kg}^{-1}$: $V_R = V_M$), **Cd**, **Cs** (V_R non certifiées), **Cr** (mauvaise répétabilité), **Co** (interférence avec Fe) et **Th** (V_R non certifiées et $V_R \ll V_M$).

Les éléments dont $V_R = V_M$: **As** (mais $V_R > V_M$ si interférence avec Pb), **Ba**, **La** (V_R non certifiées) et **Pb**.

Les éléments dont $V_R > V_M$: **Cu** (pour $V_R < 120 \text{ mg kg}^{-1}$ et $V_R = V_M$ pour des V_R élevées), **Fe** (variable selon les échantillons), **Mn** (1 seul échantillon testé), **Sr**, **U** (1 seul échantillon testé et V_R non certifiée), **Zn** (pour $V_M < 350 \text{ mg kg}^{-1}$ et $V_R = V_M$ pour des V_R élevées) et **Zr** (V_R non certifiées).

Les tests de justesse n'ont été faits que sur 3 matériaux de référence, ces résultats ne sont donc pas exhaustifs mais permettent de dresser une liste des éléments ne pouvant pas être correctement analysés par le FPXRF :

- Sb et Cd pour des concentrations inférieures à 30 mg kg^{-1} ,
- Cs, Cr et Co (mais aussi interférence avec le fer) pour des concentrations inférieures à 100 mg kg^{-1} ,

- Le cas du fer est particulier car le FPXRF est calibré pour des éléments traces et le fer est un élément majeur dans ces matériaux. L'ordre de grandeur est correct mais les teneurs en Fe sont données avec un écart compris entre 2 et 25 % selon les matériaux de référence.
- Les teneurs en Sr sont données avec des écarts compris entre -25 et 16 %,
- Les teneurs en Th sont fausses avec des écarts de plus de 800 %,
- Les teneurs en Zr sont données avec des écarts compris entre 15 et 100 %.

Pour les autres éléments (As, Ba, Cu, La, Mn, Pb et Zn), il y a un recoupement entre les valeurs certifiées et les valeurs mesurées avec leurs barres d'erreur (annexe 2). Cette liste devra être complétée au fur et à mesure de l'acquisition de nouveaux résultats sur des matériaux dont les teneurs sont certifiées.

Domaine de linéarité

Dans le cas de ce test, il était nécessaire de disposer d'un grand nombre d'échantillons avec des teneurs différentes pour pouvoir tester le domaine de linéarité de tous les éléments sur une large gamme de teneurs. Ainsi, tous les résultats des échantillons de contrôle (échantillons analysés à la fois par fluorescence X et par spectrométrie ICP) prélevés sur les différents sites d'étude (5 à 10 échantillons par site) ont été ajoutés en plus des résultats des 3 échantillons de référence NIST. Les détails sur ces sites sont donnés dans le § 4. De plus dans certains cas, les résultats acquis sur des minerais argentifères et des stériles d'une ancienne mine d'or (Cheni, 87) ont complété la liste des échantillons. Dans le cas du mercure, un sol reconstitué et dopé au mercure ainsi que des échantillons prélevés sur un site d'orpaillage ont été utilisés.

Tous les échantillons ont été analysés par fluorescence X après séchage, broyage (< 100 µm) et mise de l'échantillon dans des coupelles (§ 3.2) sauf dans le cas du mercure où les analyses ont été faites sur des échantillons bruts non séchés.

L'ensemble des données est rassemblé dans l'illustration 10. Pour chaque élément, on dispose :

- Nombre d'échantillons utilisés (= nombre d'échantillons dont l'analyse chimique était disponible).
- Gamme des teneurs déterminées par ICP (ou AA...).
- Teneur moyenne dans les sols.
- Limite inférieure donnée par le constructeur (Niton).
- Teneur la plus basse (déterminée par ICP) non déterminée par fluorescence X.
- Teneur la plus basse déterminée par ICP et par fluorescence X (écart en % entre les 2 méthodes).

- Teneur la plus haute déterminée par ICP et par fluorescence X (écart en % entre les 2 méthodes).
- Coefficient de corrélation de la courbe de tendance entre les teneurs déterminées par ICP et les teneurs déterminées par fluorescence X.
- Remarques spécifiques à chaque élément.

Elément	Nbr éch.	Gamme (ICP) mg kg ⁻¹ (sauf Fe %)	Teneur moyenne dans les sols ^s mg kg ⁻¹ (sauf Fe %)	Limite inférieure (LD) du Niton (cf. ill. 3) mg kg ⁻¹ (sauf Fe %)	Valeur la plus basse en ICP non détectée en Fluo X mg kg ⁻¹	Valeur la plus basse détectée en Fluo X*			Valeur la plus haute détectée en Fluo X*			r ² a	Remarques complémentaires
						ICP	Fluo X	Ecart %	ICP	Fluo X	Ecart %		
Ag	16	0,2 - 2800	0,05	130	20,6	28,1	42	+49	2800	2259	-19	0,9904 0,8009	Le domaine de linéarité a été déterminé avec des échantillons de minerai argentifère. Les teneurs en Ag déterminées par FPXRF dans les 8 échantillons de sol faiblement concentrés en Ag (< 60 mg kg ⁻¹) sont surestimées : pour des teneurs variant de 20 à 57 mg kg ⁻¹ en ICP, les teneurs déterminées par FPXRF varient de 42 à 72 mg kg ⁻¹ (ill. 11a).
As	45	8,4 - 14462	7,2	15	13	17,7	15,8	-13	14462	12998	-10	0,9952 0,9128	La valeur maximale testée avec les sols est de 8579 mg kg ⁻¹ (r ² = 0,9978), le domaine de linéarité est plus grand avec des échantillons de matrices différentes (stériles et minerais argentifères [As] ~1,45 %) (ill. 11b).
Ba	42	147 - 4640	580	30	NC	147	102,3	-30	4640	4640	0	0,9948 0,98927	Il est difficile de trouver des concentrations en Ba plus basses que celles testées car la teneur moyenne de Ba dans un sol est de 580 mg kg ⁻¹ . Des échantillons très concentrés en Ba (1,65 à 6,45 %) ont été analysés. Les résultats par FPXRF sont surestimés (entre 50 et 70 %) mais l'ordre de grandeur est satisfaisant (ill. 11c).
Cd	25	0,4 - 302	0,35	35	17	17	18,6	-8,6	302	258	-14	0,9070 0,8601	Sur 7 échantillons avec des teneurs comprises entre 17 et 26 mg kg ⁻¹ seulement 3 valeurs ont pu être déterminées (ill. 12a).
Cu	41	14,1 - 5265	25	60	83,8 ⁺	114	99,9	-12	5265	4970	-5,6	0,9859 0,9256	La corrélation est bonne jusqu'à 2500 mg kg ⁻¹ (r ² = 0,9905) mais reste satisfaisante jusqu'à plus de 5000 kg ⁻¹ (r ² = 0,9859). Dans le cas des minerais argentifères, on observe une surestimation des teneurs au delà de 2500 mg kg ⁻¹ (ill. 12b). + Il est possible de déterminer des teneurs plus basses de l'ordre de 25 mg kg ⁻¹ en augmentant les temps de comptage à 30 min.
Fe	36	1,40 - 8,46	2,6	0,04	NC	1,4	1,06	-24	8,5	10,7	+26	0,8710 0,8742	Il est difficile de trouver des concentrations en Fe plus basses que celles testées car la teneur moyenne de Fe dans un sol est de 2,6 %. Au delà de 6 % de Fe, les teneurs déterminées par fluorescence X sont surestimées d'environ 30 % (ill. 12c).
Hg	42	0,8 - 4600	0,09	?					4600	2440	-47	0,9899 0,5345	Il n'a pas été possible de tester le domaine de linéarité sur des sols séchés et broyés mais seulement sur des sols bruts (§ 4). D'après ces résultats, les valeurs < 200 mg kg ⁻¹ sont soit surestimées soit sous estimées suivant le type de matrice (stériles, remblais...). Par contre, au delà de 200 mg kg ⁻¹ les teneurs sont sous estimées de ~50 % (ill ; 13a).
La	31	23,0 - 79,3	37	?	NC	23	17,8	-22,6	79,3	85,4	+7,7	0,6789 1,0043	La gamme de teneurs est beaucoup trop faible pour faire le test correctement (ill. 13b).
Pb	51	18,9 - 13594	19	20	NC	18,9	16,1	-14,8	13594	13900	+2,3	0,9912 1,0325	Au delà de 1,4 % de Pb, les teneurs déterminées par fluorescence X sont surestimées d'environ 15 %. La linéarité jusqu'à 3 % de Pb reste bonne (r ² = 0,9933) et les teneurs déterminées dans les minerais argentifères sont satisfaisantes (ill. 13c).
Sb	24	1,3 - 2109	0,66	50	3,2	7,9	17,2	+118	2109	2099	-0,5	0,9993 0,9918	Au deçà de 30 mg kg ⁻¹ , la surestimation est comprise entre 50 et 120 %, entre 30 et 50 mg kg ⁻¹ , elle est comprise entre 15 et 40 %, entre 50 et 300 mg kg ⁻¹ , elle est < 15 % et au delà de 300 mg kg ⁻¹ elle est < 3 %. Les teneurs sont plus fortement surestimées par FPXRF pour les minerais (ill. 14a).
Sn	10	17 - 608	1,3	100	86,0	90	72,9	-19	608	485	-20	0,9281 0,8302	Malgré le peu d'échantillons, le test est assez satisfaisant pour les sols (ill. 14b).
Sr	52	24 - 960	240	8	NC	24	26,8	+12	960,8	1000	+4	0,9850 0,9610	La linéarité est satisfaisante sur toute la gamme (ill. 14c).
Th	13	7,6 - 27,3	9,4	?	NC	7,6	59,3	+680	27,3	124,6	+97	0,0072 8,6448	La gamme de teneurs est beaucoup trop faible pour faire le test correctement et le FPXRF surestime beaucoup trop les teneurs en Th (ill. 15a).
U	13	2,6 - 25,0	2,7	?	3,0	25	16	-36					La gamme de teneurs est beaucoup trop faible pour faire le test correctement.
Zn	51	42 - 9618	60	50	42,0	58	62,1	+7	9618	9619	+0,01	0,9988 1,0068	Au delà de 1 % de Zn (il n'y pas de valeurs intermédiaires entre 1 et 3 %), les teneurs déterminées par le FPXRF dans les minerais argentifères sont surestimées d'environ 40 %. Les teneurs déterminées dans les minerais argentifères en deçà de 1 % sont comparables aux teneurs déterminées dans les sols (ill. 15b).
Zr	39	41,0 - 760,7	230	8	NC	41	16	-61	760,7	443,2	-42	0,9281 0,6361	La linéarité est satisfaisante sur toute la gamme (ill. 15c).

Illustration 10 – Résultats sur les domaines de linéarité des différents éléments détectés par fluorescence X. NC : non connue (Sposito G. (1989) – The chemistry of soils, Oxford University Press, 277 p). * Valeurs minimales ou maximales non exhaustives car déterminées sur un nombre limité d'échantillons (voir la deuxième colonne du tableau). a : valeur de la pente de la droite de corrélation des illustrations 11 à 15.

L'appareil de fluorescence a été étalonné en usine pour quantifier des éléments de l'ordre de la dizaine de mg kg^{-1} jusqu'à plusieurs milliers de mg kg^{-1} mais pour certains éléments il est possible d'aller au delà du pourcentage.

Une cinquantaine d'échantillons a ainsi été utilisé pour vérifier le domaine de linéarité de l'appareil de fluorescence X pour 17 éléments. Les tests n'ont pas été faits pour certains éléments soit à cause d'interférences (Co, Cr, Mn et Ni) ne permettant pas de quantifier ces éléments soit par manque d'analyses chimiques (Ce, Pd, Se et Te).

Les analyses ont été faites avec des temps de mesures de 10 min. Ce temps est généralement suffisant pour pouvoir détecter les teneurs voisines des limites de détection données par le constructeur. Pour certains éléments, ce temps est trop court et a pour conséquence, d'augmenter la limite de détection. Par exemple, dans le cas du cuivre, il est possible de détecter des teneurs d'environ 25 mg kg^{-1} en comptant pendant 30 min, cette teneur augmente à 100 mg kg^{-1} si le temps de comptage est abaissé à 10 min.

En règle générale, il a été possible de déterminer le domaine de linéarité de la plupart des éléments sur une gamme assez étendue (quelques dizaines de mg kg^{-1} à 1 % ou plus). Les corrélations sont du type « $y = a \cdot x$ » avec des valeurs de pente comprises entre $0,80 < a < 1,00$ (sauf pour Hg $a = 0,51$) pour des concentrations maximales $< 1 \%$. Au delà, les teneurs de fluorescence X sont surestimées par rapport aux teneurs obtenues par ICP de +10 % pour Pb (teneur maximale de 3 % Pb), +30 % pour Fe (9 %), +40 % pour Zn (9 %) et de +70 % Ba (6,5 %). Le FPXRF utilisé en condition de laboratoire (analyses d'échantillons séchés et broyés) donne des résultats quantitatifs lorsque les teneurs sont inférieures au % et des résultats semi quantitatifs lorsque les teneurs sont supérieures au % pour la majorité des éléments.

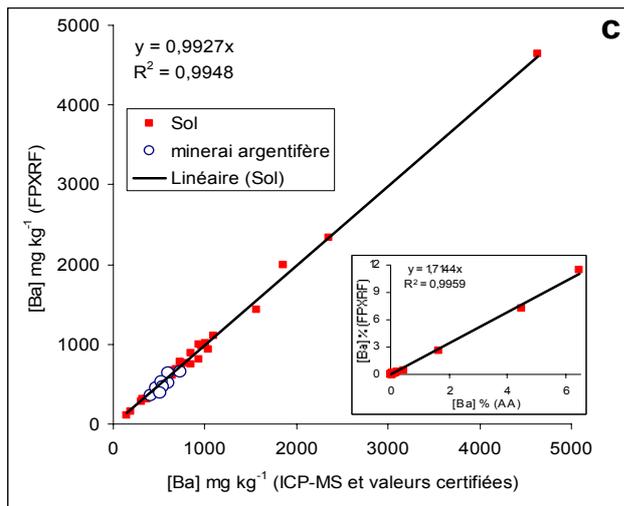
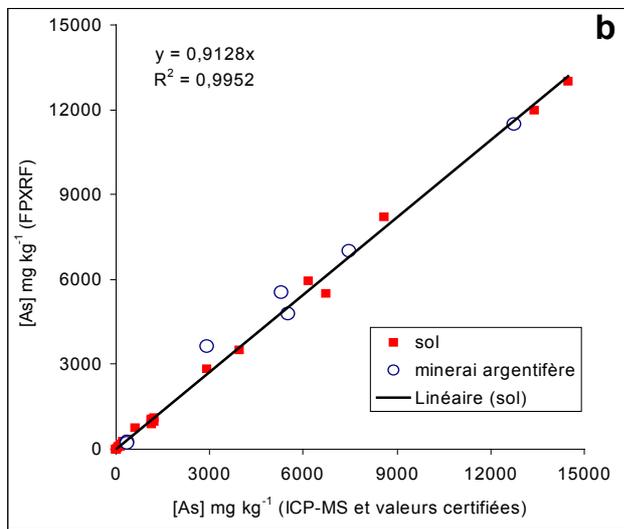
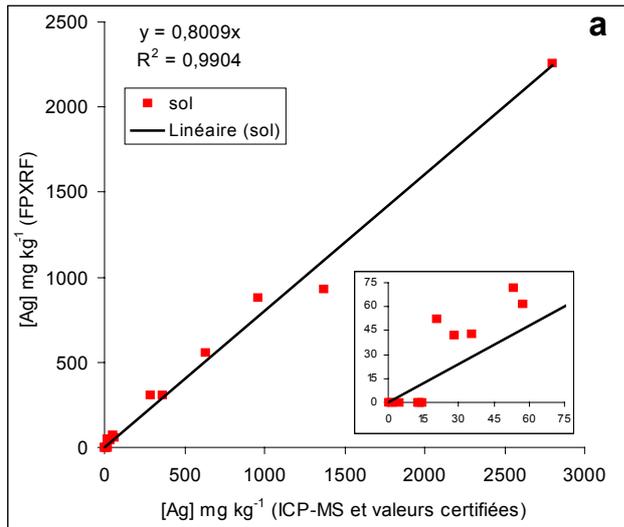


Illustration 11 – Comparaison des teneurs en Ag (a), As (b) et Ba (c) mesurées par spectrométrie ICP-AES (les fortes teneurs en Ba ont été mesurées en AAS) et des teneurs mesurées par fluorescence X.

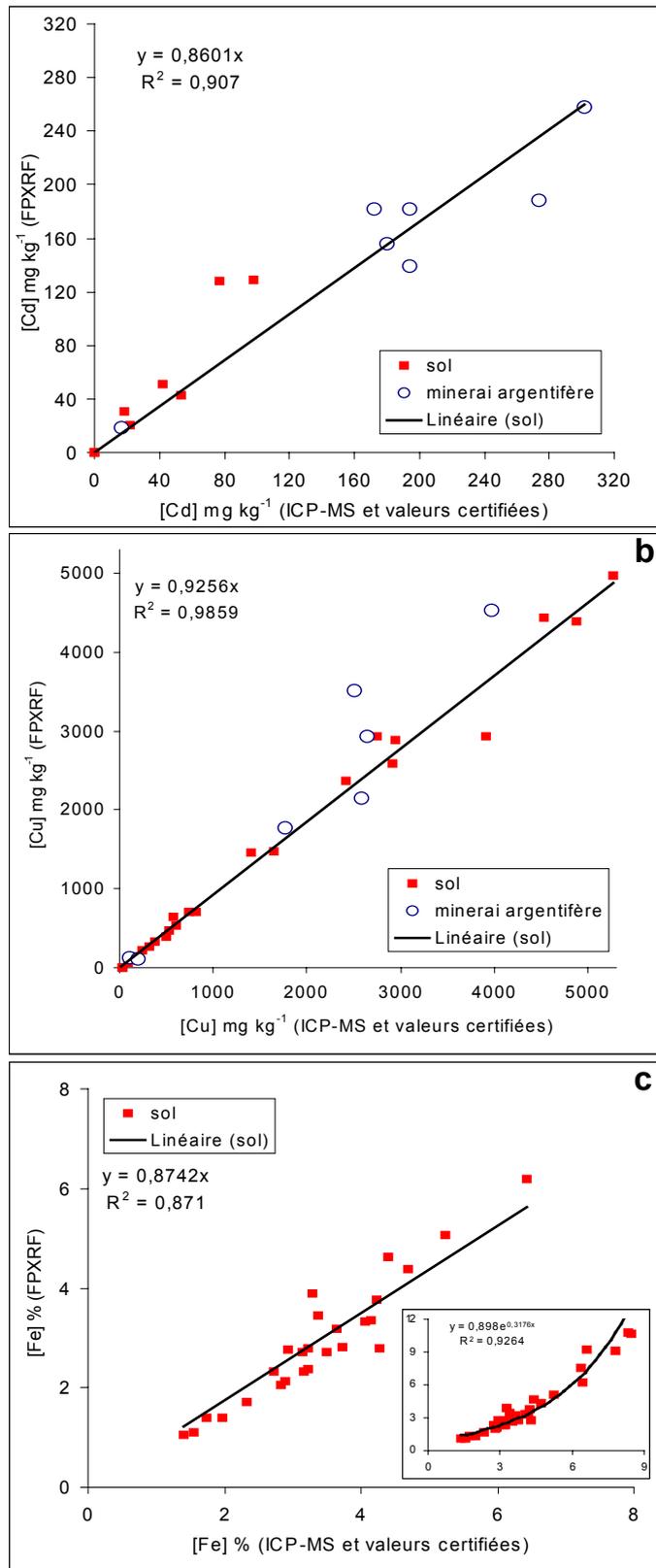


Illustration 12 - Comparaison des teneurs en Cd (a), Cu (b) et Fe (c) mesurées par spectrométrie ICP-AES et des teneurs mesurées par fluorescence X.

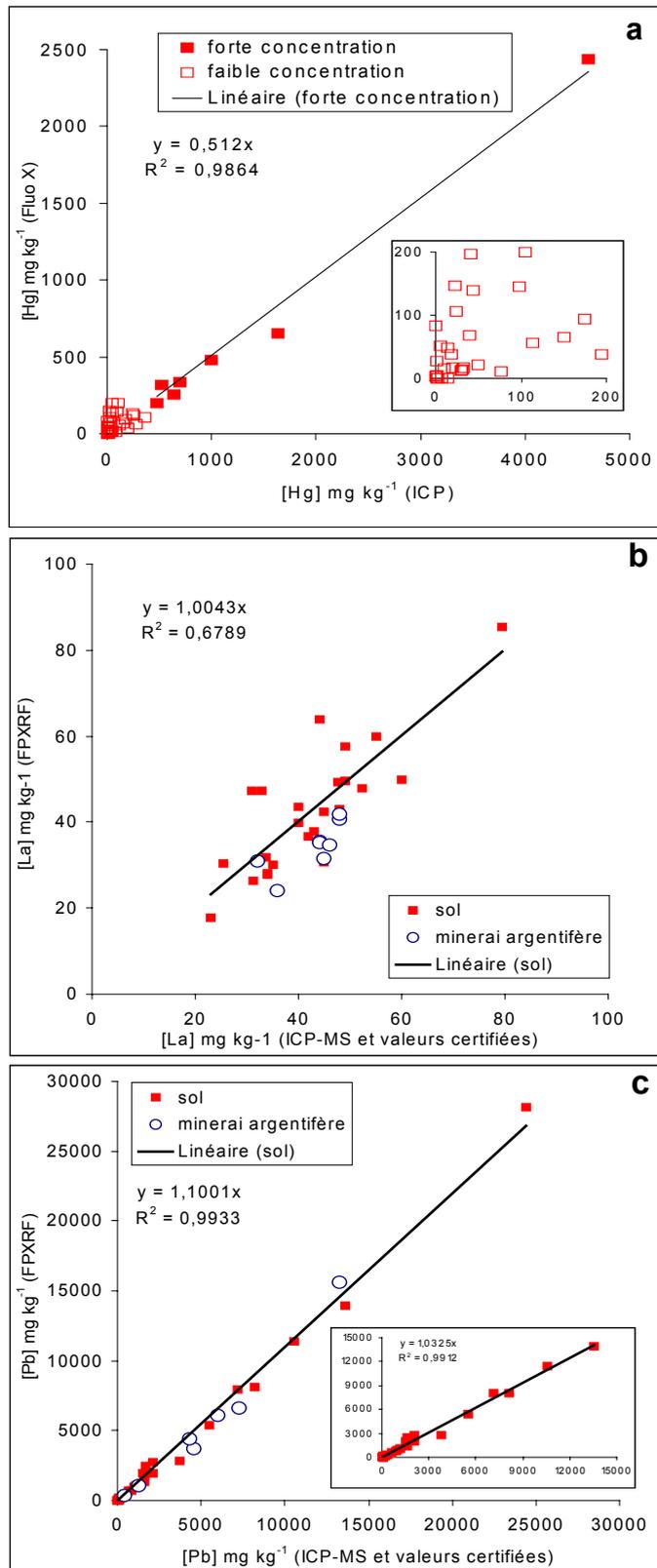


Illustration 13 - Comparaison des teneurs en Hg (a), La (b) et Pb (c) mesurées par spectrométrie ICP-AES et des teneurs mesurées par fluorescence X.

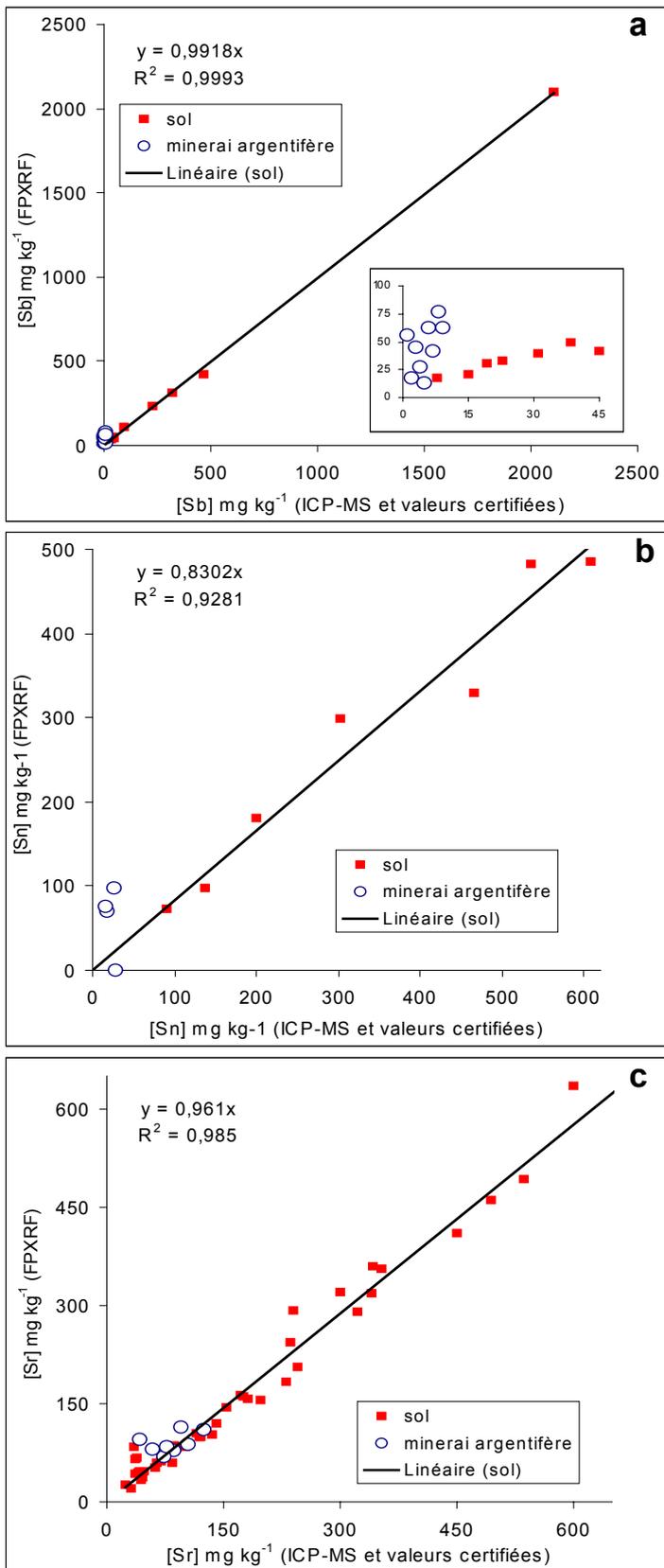


Illustration 14 - Comparaison des teneurs en Sb (a), Sn (b) et Sr (c) mesurées par spectrométrie ICP-AES et des teneurs mesurées par fluorescence X.

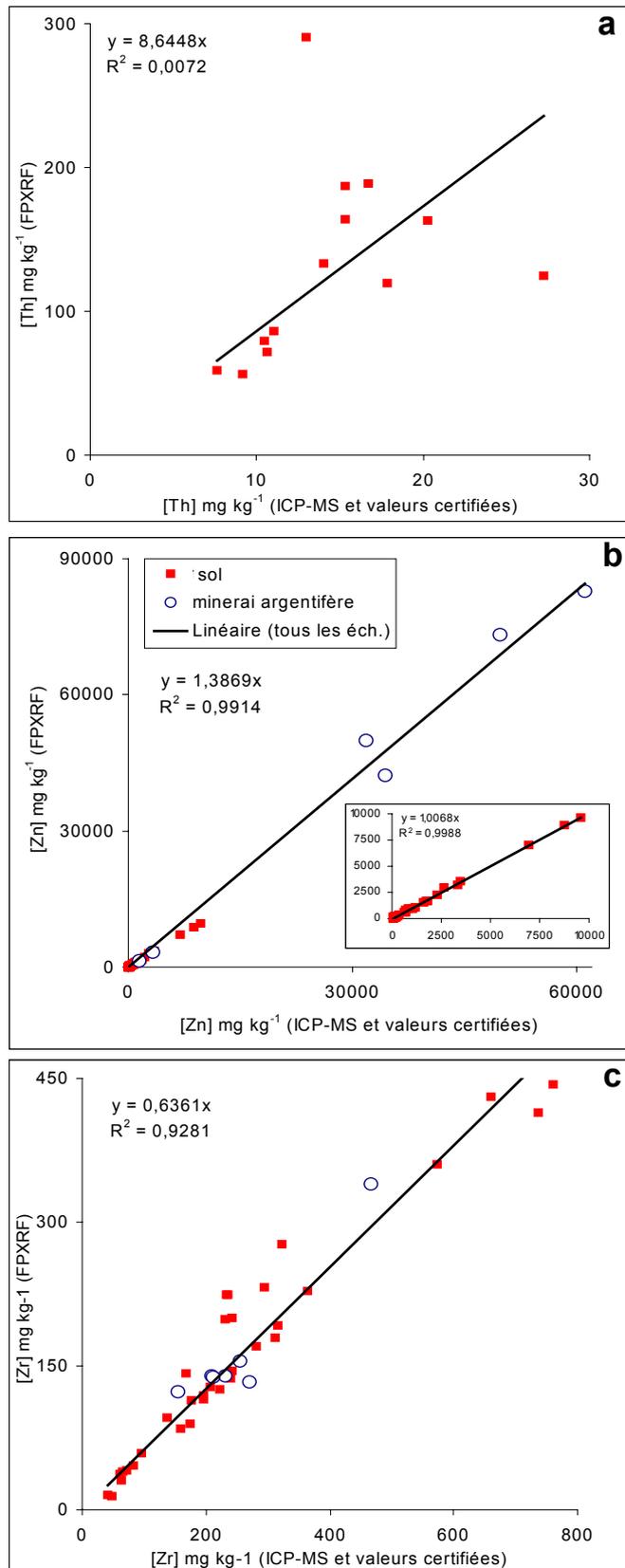


Illustration 15 - Comparaison des teneurs en Th (a), Zn (b) et Zr (c) mesurées par spectrométrie ICP-AES et des teneurs mesurées par fluorescence X.

3.4. AVANTAGES ET INCONVENIENTS DU SPECTROMÈTRE PORTABLE

Le FPXRF permet de faire des analyses multi élémentaires rapidement que ce soit sur le terrain ou au laboratoire sur des échantillons ayant subi une préparation plus ou moins importante.

L'analyse est faite directement sur le solide sans passer par les étapes de minéralisation de l'échantillon et de dilution des solutions obtenues. L'appareil fait une analyse totale et donne des résultats pouvant aller de quelques dizaines de mg kg^{-1} à plusieurs pourcents.

Le FPXRF peut être utilisé différemment selon les connaissances du terrain :

- En le posant directement sur le sol afin de d'estimer l'hétérogénéité du site, la gamme de concentrations, mais aussi pour mieux cibler l'échantillonnage des prélèvements...
- En le posant sur le sol après une préparation légère de l'échantillon (homogénéisation et tamisage pour ôter les cailloux et graviers) ceci afin d'obtenir une cartographie précise du terrain. Cette approche permet d'augmenter considérablement le nombre de points de mesures par rapport à une méthode classique. Suivant les polluants et leurs concentrations, le temps de mesures doit être adapté (de 1 à 15 min).

En plus de son intérêt sur le terrain, le FPXRF au laboratoire, peut être utilisé en outil d'appoint ou à l'aide à la préparation des analyses. En effet, le FPXRF permettant de mesurer une vaste gamme de teneurs, ces résultats soit donnent une indication pour sélectionner la bonne dilution pour les échantillons très concentrés soit permettent de choisir la méthode d'analyse (spectrométries ICP-MS, ICP-AES, AA...). Dans certains cas, une meilleure connaissance des échantillons permet de choisir le type de minéralisation et la méthode la mieux adaptée.

La rapidité et la facilité d'obtention des analyses chimiques multi élémentaires par fluorescence X ne doit pas laisser penser que l'ensemble des résultats est exploitable en l'état. En effet, il est important de connaître les interférences rencontrées en fluorescence X car en fonction des matrices des échantillons et de la concentration des éléments chimiques, certains éléments ne peuvent pas être analysés par cette technique.

Le FPXRF sur le terrain permet :

- d'obtenir des données rapidement,
- de diminuer le coût analytique,
- d'améliorer la représentativité sur l'ensemble du terrain (multiplication des mesures),
- mais augmente l'incertitude au niveau du point de mesure (préparation simplifiée de l'échantillon et moins bonne justesse de la mesure).

4. Sites d'études

Les objectifs des différents travaux présentés dans ce chapitre sont soit une aide pour une meilleure stratégie d'échantillonnage par une analyse rapide et qualitative (prélèvements ciblés des échantillons suivis d'analyses chimiques classiques de laboratoire) soit une cartographie détaillée de la pollution d'un site par une analyse quantitative ou semi quantitative d'un nombre important de points de mesure (avec une confirmation des analyses obtenues par comparaison de 10 % des mesures de terrain avec des mesures de laboratoire).

La plupart des sites étudiés sont généralement pollués par les mêmes métaux ou / et des métalloïdes : Pb, Zn, As et Cu et plus rarement par Cd, Sn, Sb, Ba et Hg. La liste des sites étudiés est présentée dans le tableau ci-dessous (ill. 16) :

Type de site	Région	Pollution
Sols agricoles autour de l'usine de MétalEurop	Noyelles-Godault, 59	Pb, Zn
Sols de bordures d'autoroute et bassin de récupération des eaux (A1)	Ronchin, 62	Pb, Zn, Cu, As
Décharge	Monfalcone, Italie	Pb, Zn, Cu, Sn, Cd
Sols d'une usine de pesticides	Auzon, 43	As, Pb, Sb
Site minier	Cheni, 87	As
Site minier	Chessy, 69	Cu, Zn, Pb, Ba, As, Cd
Site industriel	Roermond, Pays-Bas	Hg

Illustration 16 : Liste des différents sites analysés par le FPXRF.

4.1. NOYELLES-GODAULT (59)

4.1.1. Présentation du site

Le site d'étude est situé au nord de Douai (59) et s'étend sur 400 km² autour des usines de Metaleurop et d'Union Minière, localisé respectivement sur les communes de Noyelles-Godault et d'Auby. Ces deux usines implantées depuis le siècle dernier produisent des métaux non ferreux (plomb et zinc). La pollution métallique des sols résulte principalement des retombées atmosphériques des poussières émises par les usines au cours du siècle dernier. L'usine d'Auby est en activité depuis 1869 alors que l'usine de Noyelles Godault en activité depuis 1894 a cessé toutes ses activités au début de l'année 2003. Les sols autour de ces usines appartiennent soit aux usines (plan de rachat des terrains les plus pollués et plantation d'arbres) soit à des propriétaires terriens ou à des collectivités locales. Le secteur étudié appartient

principalement à trois régions naturelles (le Pévèle, la Plaine de la Scarpe et l'Artois) dont les sols ont des teneurs en plomb et zinc de 200 à plus de 1000 mg kg⁻¹ quand on se rapproche des usines (Douay *et al.*, 2001).

L'occupation des sols est très différenciée, plus d'un quart du secteur correspond à des zones urbanisées. L'espace agricole est largement occupé par des parcelles labourées mais, au nord-est des usines, il reste quelques zones boisées ainsi que des prairies. La région à l'ouest de Douai jusqu'au parc national du valenciennois correspond à des zones de marais.

4.1.2. Préparation et analyse des échantillons

Des prélèvements ponctuels de sol (n = 115) ont été effectués tous les 2 km environ selon une maille régulière centrée sur les usines. Un prélèvement de sol a été réalisé dans l'horizon supérieur correspondant à l'horizon labouré (0 - 25 cm) des parcelles agricoles. Pour les sols ne provenant pas de parcelles agricoles, le prélèvement a été fait à la même profondeur. Ce prélèvement a été effectué au moyen d'une bêche. Dans les zones à fortes densités de populations (agglomérations), peu de prélèvements ont été effectués sauf dans de rares zones boisées.

Lors de cette étude (Laperche et Hammade, 2002), il n'a pas été possible de faire les mesures directement sur le terrain. Les 115 échantillons ont donc tous été prélevés et une préparation simplifiée a été faite au laboratoire. Les échantillons ont été séchés à l'air et émottés. Les analyses ont ensuite été faites sur les 115 échantillons de sols bruts tamisés à 2 mm et sur 34 échantillons broyés à 100 µm (ces échantillons ont été à la fois analysés par fluorescence X et par ICP-AES après mise en solution). Environ 100 g d'échantillon ont été mis dans des petits sacs plastiques de façon à obtenir un volume d'au moins 70 cm³ (ill. 17a). L'appareil portable de fluorescence X a été ensuite posé directement sur le sac contenant l'échantillon (ill. 17b). Lors de cette étude, l'appareil de fluorescence n'était équipé que de la source Cd.

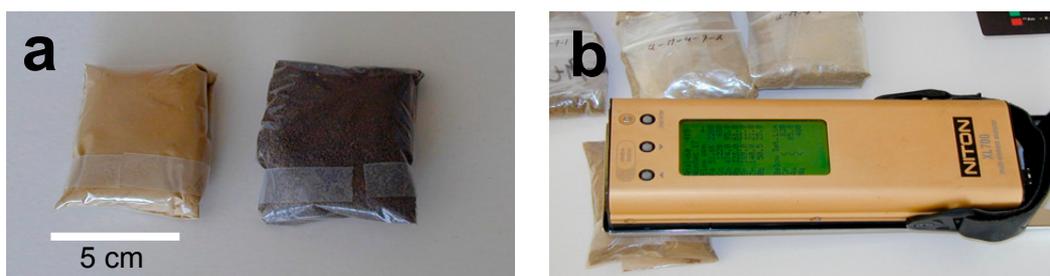


Illustration 17 - Sacs d'échantillonnage (a) et appareil portable de fluorescence X (b).

En vue de leur analyse chimique, les échantillons de sol ont été minéralisés (méthode EPA 3051A, attaque HNO₃ / HCl à 180°C pendant 25 min à une puissance maximale de 1200 W) à l'aide d'un four micro-ondes (CEM, Mars X) (Environmental Protection

Agency). Cinq échantillons ont été envoyés dans un autre laboratoire (CNRS, SARM) pour une analyse totale.

Les premiers résultats ont montré que seules les analyses chimiques obtenues par fluorescence X au bout d'un temps de mesure de 8 minutes étaient fiables pour les éléments suivants Zn, Pb et Fe. Aux teneurs rencontrées dans les 115 échantillons, il n'a pas été possible avec un temps de 8 minutes d'obtenir des valeurs fiables pour les éléments suivants : As et Cu.

4.1.3. Résultats

Influence du broyage

Les analyses chimiques de Zn et Pb faites au FPXRF sur des échantillons séchés à l'air et tamisés à 2 mm ou broyés à 100 µm sont parfaitement corrélées entre elles ($r^2 = 0,9989$ et $0,9992$, respectivement, ill. 18a et b). Que ce soit les analyses de fluorescence X sur des échantillons tamisés à 2 mm ou les échantillons broyés à 100 µm, les résultats sont aussi bien corrélés aux résultats des analyses chimiques faites sur des échantillons mis en solution et analysés par spectrométrie ICP-AES ($r^2 = 0,9959$ et $0,9964$ pour le Zn (ill. 18c) et $0,9911$ et $0,9934$ pour le Pb (ill. 18d)).

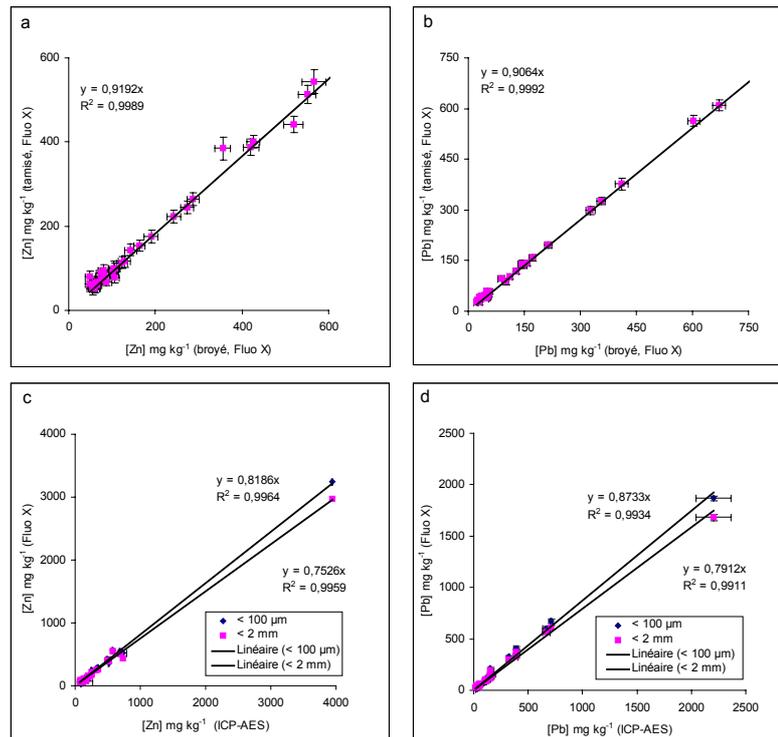


Illustration 18 - Corrélation entre les teneurs obtenues par fluorescence X sur des échantillons broyés à 100 µm ou tamisés à 2 mm pour le Zn (a) et le Pb (b). Corrélation entre les teneurs obtenues par spectrométrie ICP-AES et par fluorescence X (échantillons broyés à 100 µm ou tamisés à 2 mm) pour le Zn (c) et le Pb (d).

Si on s'intéresse à la valeur de la pente des droite de corrélation (ill. 18c et d), la justesse des résultats est meilleure avec des échantillons broyés (exemple du Zn : $a = 0,8186$ avec des échantillons broyés et $0,7526$ avec des échantillons tamisés).

Les résultats obtenus par fluorescence X sur les échantillons tamisés à 2 mm sont entre 21 et 25 % inférieurs aux teneurs obtenues par spectrométrie ICP-AES. Ce pourcentage correspond principalement à l'humidité et à la porosité de l'échantillon de sol. Les résultats obtenus par fluorescence X sur des échantillons broyés à 100 μm sont plus proches de 7-8 % des résultats obtenus par spectrométrie ICP-AES, ceci est dû à une plus faible porosité des échantillons après broyage. Ces résultats montrent qu'il n'est pas nécessaire de broyer les échantillons et qu'un simple séchage à l'air suivi d'un tamisage à 2 mm pour ôter, entre autre les graviers, suffit pour avoir des données corrélées aux données de spectrométrie ICP mais avec une justesse moindre.

Correction du taux d'humidité

Le fait d'appliquer le même facteur de correction (valeur de la pente de la droite de régression) sur l'ensemble des échantillons peut entraîner des erreurs car le taux d'humidité peut être différent d'un échantillon à l'autre. La porosité est pratiquement identique pour tous les échantillons de même type. La majorité des échantillons étant des sols de surface prélevés dans des sols labourés et préparés de la même façon, on peut considérer qu'ils ont tous la même porosité. Par contre, celle-ci peut être différente pour les échantillons prélevés dans des sols de prairies permanentes ou des terrils. Cette correction simple peut donc sous ou surestimer la teneur réelle des métaux dans les échantillons. Lors d'une seconde campagne de terrain, des analyses *sur site* ont été faites sur les sols autour de l'usine de MetalEurop (Hammade *et al.*, 2004). Sur 6 échantillons prélevés, l'humidité a été déterminée à 105 °C. Les teneurs mesurées sur le terrain ont été corrigées par rapport à l'humidité et comparées aux teneurs corrigées par rapport à la droite de régression (ill. 19).

Les concentrations calculées en tenant compte de l'humidité de l'échantillon (Fluo X-H) ou en appliquant le coefficient de la droite de régression (Fluo X-coef) sont comparables puisque l'humidité des échantillons est comprise entre 20 et 25 % sauf pour l'échantillon P15 dont l'humidité est de 16 %, les teneurs recalculées sont donc surestimées par rapport aux teneurs déterminées par ICP-AES.

Cet exemple montre qu'il est préférable de donner les résultats bruts en précisant les conditions d'échantillonnage et de mesure. En effet, un taux d'humidité différent sur un échantillon par rapport à un ensemble d'échantillons peut être dû soit à une teneur en eau différente suivant l'endroit où est prélevé l'échantillon (rétention d'eau dans la partie en contrebas du site, zone à l'ombre, zone ensoleillée...) soit à une texture différente de l'échantillon (sol mélangé à du remblai...). Si les résultats sont présentés après correction (facteur de la pente de corrélation), ceci ne peut être fait que si les échantillons ont une matrice et un taux d'humidité identiques.

	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).

Ces premiers résultats montrent que la corrélation entre les mesures de terrain (n = 6) et les analyses de laboratoire est bonne montrant ainsi que le taux d'humidité du sol n'a pas d'influence notable sur la mesure. L'intérêt d'utiliser un appareil type fluorescence X n'est pas d'obtenir des mesures de terrain identiques à celles du laboratoire mais de pouvoir augmenter le nombre de mesures sur le terrain. Ainsi, il sera possible d'améliorer la représentativité de l'état de contamination des sols en se basant sur les résultats de l'appareil de terrain sachant que ceux-ci sont corrélés aux résultats de laboratoire.

Les résultats obtenus lors de cette étude (Laperche et Hammade, 2002 et Hammade *et al.*, 2004) ont été comparés aux résultats acquis depuis de nombreuses années dans le cadre du Programme de Recherche Concertée (PRC). En effet les recherches menées depuis 1996 ont permis d'identifier et de quantifier les éléments polluants dans les sols du secteur concerné. Elles ont permis de constituer une banque de données sur les caractéristiques physico-chimiques des sols. Plusieurs centaines de points ont été référencés et ils correspondent à des prélèvements de sols effectués le plus souvent dans les horizons labourés des parcelles situées autour des deux sites métallurgiques.

Dans le cadre de la seconde campagne (Hammade *et al.*, 2004), 55 points de mesures ont été réalisés sur le terrain, le plus souvent dans les horizons labourés des parcelles agricoles susceptibles de présenter plus de 200 mg de Pb par kg. Les différences observées au niveau de certains points de mesure sont le plus souvent à relier au caractère récent du changement d'occupation des sols (sols excavés, apport de nouvelles terres,...) et des anciens terrils aménagés ou non. Les résultats obtenus, quoi qu'inférieurs aux anciennes données PRC, confirment les courbes d'iso concentrations en Pb (< à 200, 200-500, et > 1000 mg kg⁻¹) définies à partir des résultats issus des travaux du PRC.

4.2. RONCHIN (62)

Cette étude menée pour le CETE de Lyon a permis de tester le FPXRF sur un bassin d'infiltration des eaux pluviales et sur les sols de bordures de l'autoroute A1. Ces sites ont été choisis car ils ont faits l'objet d'études antérieures. Il a donc été possible de comparer les résultats obtenus avec le FPXRF (Eisenlohr *et al.*, 2003) avec des résultats obtenus par des méthodes classiques.

4.2.1. Présentation du site

Le bassin de Ronchin est localisé au sud de Lille (59). Il recueille les eaux pluviales de l'autoroute A1 à 2 x 5 voies sur ce secteur (ill. 20). A ce niveau le trafic est d'environ 160 000 véhicules par jour dans les deux sens dont 45 % de poids lourds (Legret, 2001).

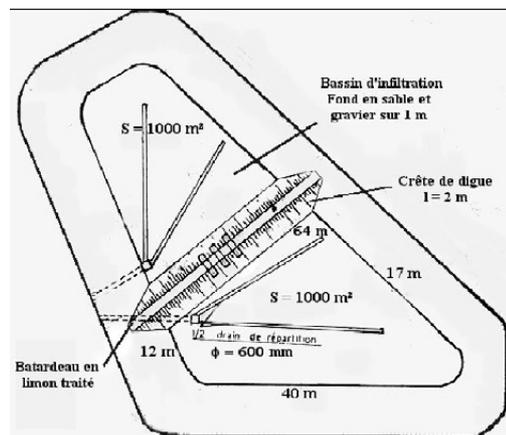


Illustration 20 - Bassin d'infiltration des eaux à Ronchin.

Le système d'assainissement de l'A1 permet de recueillir le ruissellement de la plateforme autoroutière et de le porter jusqu'à un déshuileur et un décanteur lamellaire. Ensuite, l'eau est rejetée dans le bassin de Ronchin qui est séparé en deux sous bassins. L'eau transite du décanteur lamellaire vers le bassin par un collecteur de 600 mm de diamètre. L'eau est acheminée dans deux directions opposées par des drains de répartition et s'évacue par infiltration et évaporation. La surface totale du bassin de Ronchin est de 2000 m² soit 1000 m² par sous bassin. Un seul de ces sous bassin a été analysé (ill. 20).

4.2.2. Préparation et analyse des échantillons

Sur la base d'un échantillonnage systématique à maille carré de 5 x 5 m (ill. 21), les mesures à l'aide du FPXRF ont été effectuées en mode *sur site* :

- le résidu est prélevé sous la couche végétale et séché à l'air (l'épaisseur du matériau varie de 2 à 10 cm selon la localisation),

- le résidu est homogénéisé manuellement et tamisé à 2 mm,
- l'appareil est directement posé sur le tas de résidu tamisé pour effectuer la mesure (le temps de comptage sur le terrain est de 6 min).

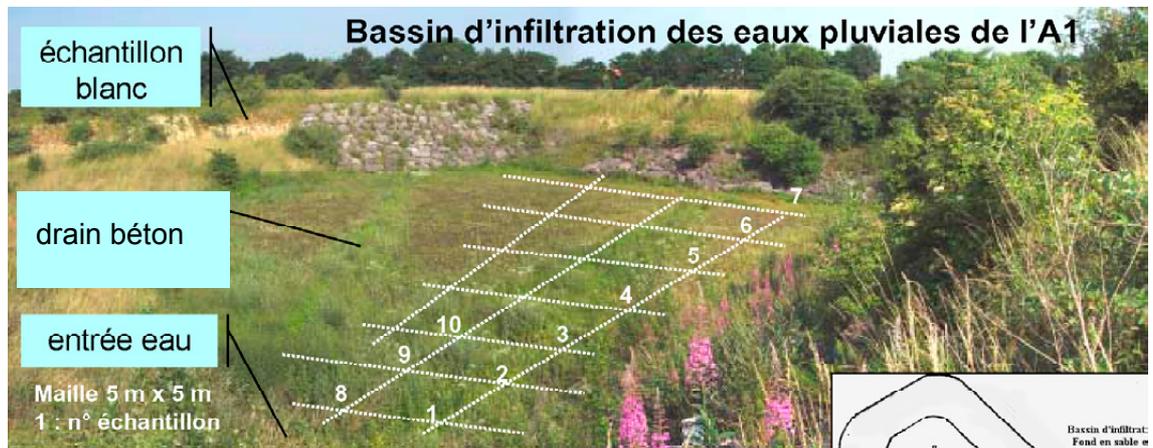


Illustration 21 - Echantillonnage systématique à maille carré de 5 x 5 m sur le sous-bassin.

Le prélèvement et la préparation des échantillons ont été faits à l'aide d'une truelle. En une journée, l'utilisation de l'appareil FPXRF a permis de réaliser 53 mesures sur site (une personne faisant les mesures pendant qu'une autre préparait les échantillons). Un échantillon « blanc » non contaminé par les résidus a été mesuré sur le site et prélevé.

Sur les 53 échantillons analysés sur site, 6 ont été sélectionnés pour être broyés à 100 μm et analysés par ICP-AES (analyses de contrôle). Ces mêmes échantillons broyés ont aussi été analysés par fluorescence X en laboratoire (utilisation de coupelles) avec des temps de mesures de 10 et 60 min.

4.2.3. Résultats

Les comparaisons des données du zinc, plomb et cuivre sont bonnes ($0,83 < r^2 < 0,96$). Les teneurs obtenues par fluorescence X sur le terrain sont sous-estimées de 30 % pour Zn et Pb et de 44 % pour Cu. Ce pourcentage est réduit d'au moins 10 % si avant la mesure sur un échantillon de sol celui-ci est séché à l'air et broyé (comme pour une analyse chimique en laboratoire, ill. 22).

Les teneurs en As dans ces échantillons sont faibles et malgré les teneurs élevées en Pb (cette interférence est traitée au § 4.3), les teneurs données par fluorescence X sur le terrain sont satisfaisantes. Avec un temps de mesure de 6 minutes le seuil de détection des autres métaux n'a pas permis de les quantifier et parfois même de les détecter.

L'influence du temps de mesure sur la valeur de la concentration en métaux a été testée sur 6 échantillons. Pour le zinc et le plomb la valeur obtenue après 5 à 6

minutes de mesure est stabilisée est correspond à celle obtenue après 60 minutes de mesure. En revanche l'augmentation du temps de mesure réduit l'écart type de la mesure. Par contre les concentrations en Cu sont plus proches des valeurs obtenues par ICP (les valeurs ne sont plus sous-estimées que de 19 % contre 25 % (broyé, 10 min) et 44 % (sur le terrain)).

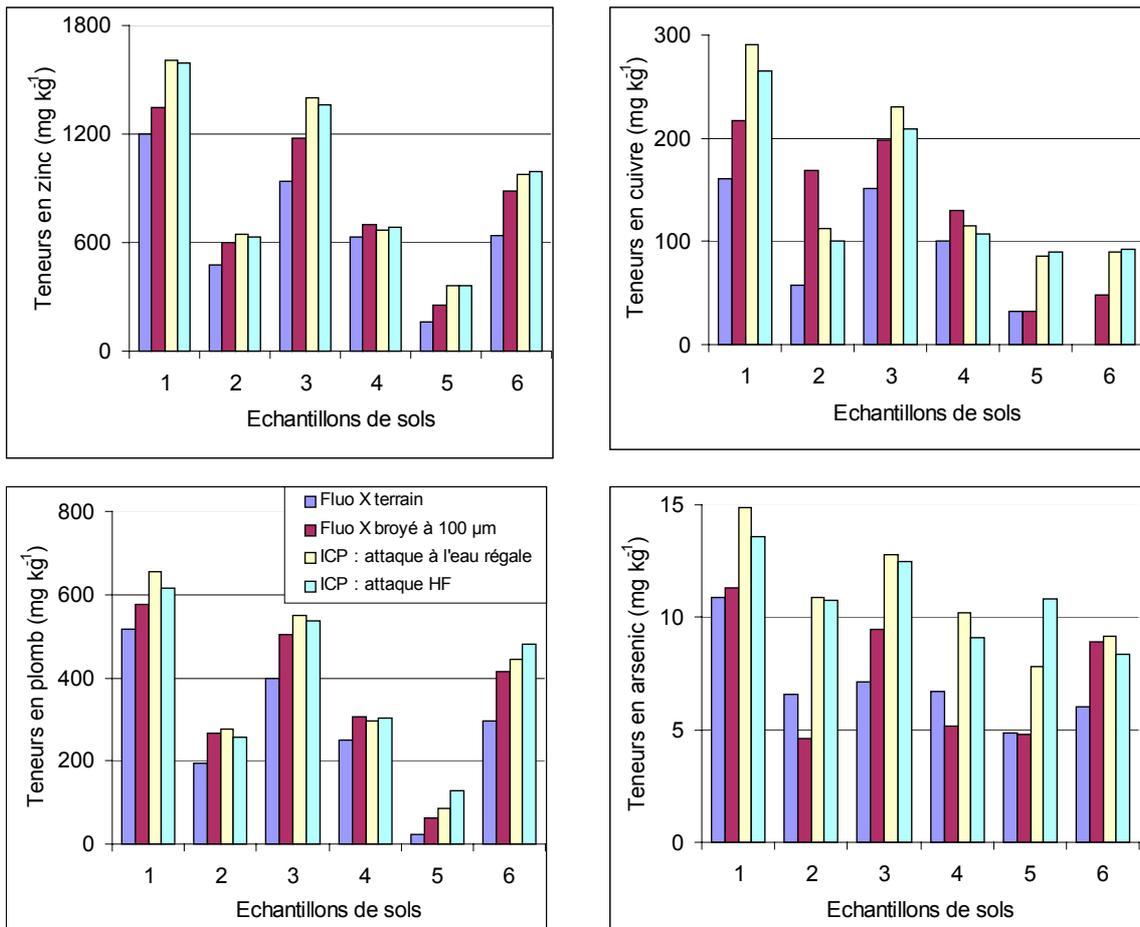


Illustration 22 - Comparaison des teneurs en Zn, Cu, Pb et As obtenues par fluorescence X sur des échantillons de granulométries différentes (< 2 mm et 100 µm) et par spectrométrie ICP-AES après des attaques acides différentes (eau régale et HF).

Dans le bassin d'infiltration de Ronchin les concentrations en métaux des résidus d'assainissement varient pour le Zn de 703 à 2059 mg kg⁻¹, pour le Pb de 290 à 760 mg kg⁻¹ et pour le Cu de 36 à 404 mg kg⁻¹. Ces mesures sont supérieures à celles de l'échantillon « blanc » à l'exception de 3 mesures pour Cu. La variabilité des concentrations est faible ce qui permet d'obtenir une caractérisation des résidus d'assainissement représentative même avec une densité de mesure plus faible. Le fonctionnement du bassin d'infiltration (présence de drain, sens de distribution des eaux pluviales, etc.) n'influence pas les concentrations en plomb et zinc.

Les concentrations en plomb et zinc mesurées sur site sont supérieures à la valeur de l'échantillon « blanc » soit 100 mg kg^{-1} et 105 mg kg^{-1} respectivement pour Zn et pour Pb. La valeur en cuivre de l'échantillon « blanc » est de 64 mg kg^{-1} ce qui correspond aux 3 valeurs les plus faibles mesurées sur le site.

La variabilité des concentrations (53 mesures sur ce site) en zinc et plomb est faible ($\sigma/m = 0,18$), elle est plus élevée pour le cuivre (ill. 23). Les paramètres statistiques caractérisent des histogrammes de concentrations avec des mesures rassemblées autour d'une moyenne représentative. La distribution normale des concentrations est nette pour le Zn et le Cu. L'histogramme des concentrations en plomb est légèrement dissymétrique vers les teneurs les plus faibles.

	Moy.(m)	Min.	Max.	Écart-type (σ)	σ/m
Zn (mg kg^{-1})	1500	703	2059	275	0,18
Pb (mg kg^{-1})	608	290	760	110	0,18
Cu (mg kg^{-1})	221	36	404	69	0,31

Illustration 23 - Statistiques des concentrations en zinc, plomb et cuivre mesurées sur le site en diagnostic du bassin d'infiltration des eaux pluviales de Ronchin.

Pour Zn et Pb la distribution des concentrations ne semble pas être guidée par le fonctionnement du sous bassin (ill. 24). En effet, il n'y a pas d'influence sur les concentrations de la présence ou non d'un drain et du sens d'écoulement et de distribution de l'eau pluviale. La répartition spatiale des concentrations en Zn et Pb est la même et cela se traduit par une forte corrélation entre ces 2 éléments métalliques. La relation entre zinc ou plomb et cuivre est moins bonne. Cette différence entre le comportement du zinc-plomb et du cuivre est également marquée par la distribution des teneurs en cuivre dans le sous bassin (ill. 24).

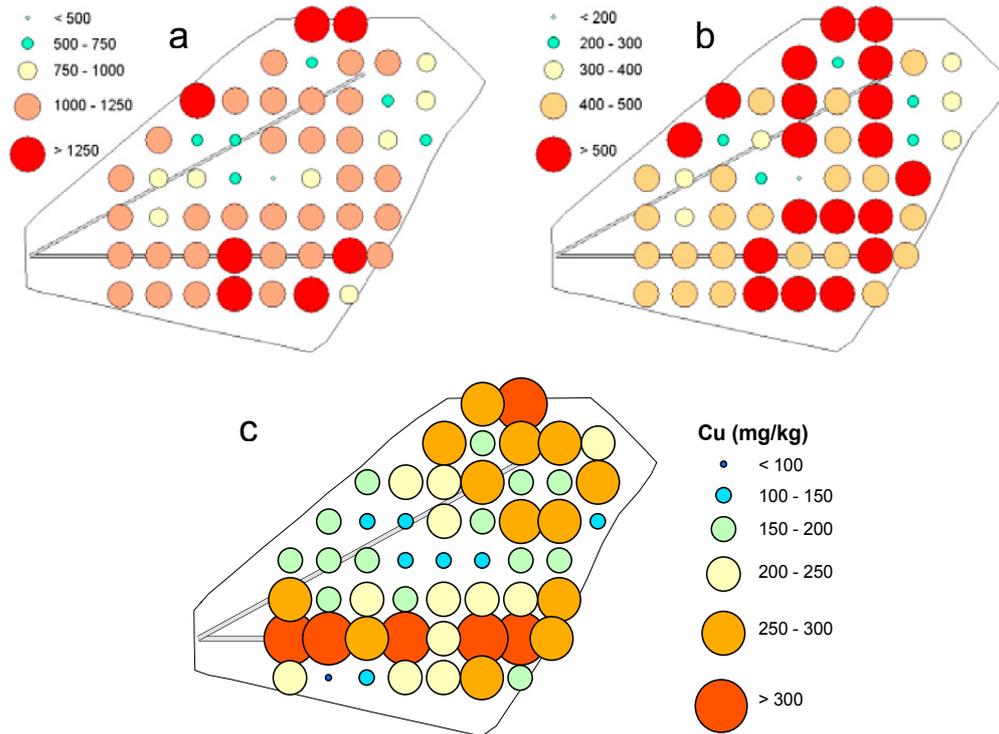


Illustration 24 - Cartographie des concentrations en Zn (a), Pb (b) et Cu (c) à l'échelle du sous-bassin d'infiltration.

4.3. MONFALCONE, ITALIE

4.3.1. Présentation du site

Le site de Monfalcone est près de la ville de Trieste en Italie. Il est situé près d'un canal au bord de la mer adriatique. La surface du site est de 12 ha environ et le remblai a une épaisseur de 3 à 5 m. La géologie est constituée de dépôts alluviaux faits de sable, de graviers et d'argile sur une roche karstique. Des déchets ont été déposés au-dessus d'une barrière naturelle argileuse. Pendant l'activité du site dans les années 70 et 80, les cendres d'une centrale thermoélectrique et d'un incinérateur municipal ont été mélangées aux déchets urbains.

4.3.2. Préparation et analyse des échantillons

Une zone près du canal de 12 x 80 m a été délimitée pour l'étude. Sur la base d'un échantillonnage systématique à maille carré de 2,5 x 2,5 m, 102 mesures à l'aide du FPXRF ont été effectuées en mode *sur site* :

- le remblai est prélevé (sur une épaisseur d'environ 5 cm) puis il est séché à l'air,
- le remblai est homogénéisé manuellement et tamisé à 2 mm (présence de nombreux galets, morceaux de goudron et de verres cassés),
- l'appareil est directement posé sur le tas de résidu tamisé pour effectuer la mesure.

Le prélèvement et la préparation des échantillons ont été faits à l'aide d'une pelle. En 3 journées, l'utilisation de l'appareil FPXRF a permis de réaliser 102 mesures sur site (une seule personne s'occupant à la fois des mesures et de la préparation des échantillons). Le temps de comptage sur le terrain est de 10 min et seule la source Cd a été utilisée.

Dix échantillons ont été sélectionnés en fonction de leur concentration mesurée par fluorescence X pour être analysés par spectrométrie ICP-MS. Ces mêmes échantillons broyés ont ensuite été analysés par fluorescence X avec les deux sources Cd et Am avec des temps de mesures de 10 et 60 min.

4.3.3. Résultats

Sur le terrain, seule la source Cd a été utilisée. Pour les données terrain vs données ICP-MS, les corrélations sont bonnes ($0,90 < r^2 < 0,97$) sauf pour le Cu ($r^2 = 0,73$). Le coefficient de corrélation est meilleur si avant la mesure sur un échantillon de sol celui-ci est séché à l'air et broyé (comme pour une analyse chimique en laboratoire, ill. 25). Pour les éléments Zn, Pb, Cu et Ba, le coefficient de corrélation est proche de 1. Il est plus faible dans le cas de Sn et Cd. Malgré des échantillons broyés et des temps de comptage de 10 et 60 min, la limite de détection de Sn est de 90 mg kg^{-1} (Sn a pu être quantifié dans 6 échantillons sur 10). Dans le cas du Cd, la limite de détection est inférieure à 25 mg kg^{-1} à 60 min (Cd a pu être quantifié dans 8 échantillons sur 10) est supérieure à 25 mg kg^{-1} à 10 min (Cd a pu être quantifié dans seulement 4 échantillons sur 10). Généralement, le spectromètre de fluorescence X sous-estime les teneurs des éléments sauf dans le cas du Cd où les valeurs de pente sont largement au dessus de 1 (ill. 25).

	Terrain vs ICP		Labo 10 min vs ICP		Labo 60 min vs ICP	
	r^2	a	r^2	a	r^2	a
Zn	0,9675	0,7598	0,9975	0,9823	0,9958	0,9724
Pb	0,9021	0,5421	0,9941	0,9964	0,9942	0,9882
Cu	0,7318	0,9616	0,9955	1,0281	0,9949	1,0710
Ba			0,9922	1,0104	0,9940	1,0135
Sn			0,9418	0,8291	0,9180	0,8525
Cd			0,8323	1,3561	0,9212	1,2817

Illustration 25 - Coefficient de corrélation (r^2) et valeur de pente (a) des droites de corrélation des concentrations des éléments analysés par ICP-MS vs fluorescence X en mode terrain et laboratoire (10 et 60 min).

Pour des éléments comme le Pb et le Zn, les analyses de terrain en mode *sur site* sont suffisantes pour estimer les teneurs réelles ou au moins l'ordre de grandeur. Il faut noter que pour des concentrations supérieures à 3000 et 8000 mg kg^{-1} pour le Zn et le Pb, respectivement, le FPXRF sous-estime les teneurs de ces éléments de 35 à 50 % (ill. 26).

Pour le cuivre, il est nécessaire d'augmenter le temps de comptage sur le terrain pour améliorer les résultats. Ces analyses ne peuvent être utilisées que semi quantitativement ou pour estimer l'ordre de grandeur.

Quel que soit les éléments, le broyage améliore les résultats et il n'est pas nécessaire d'utiliser un temps de comptage très long (ill. 26).

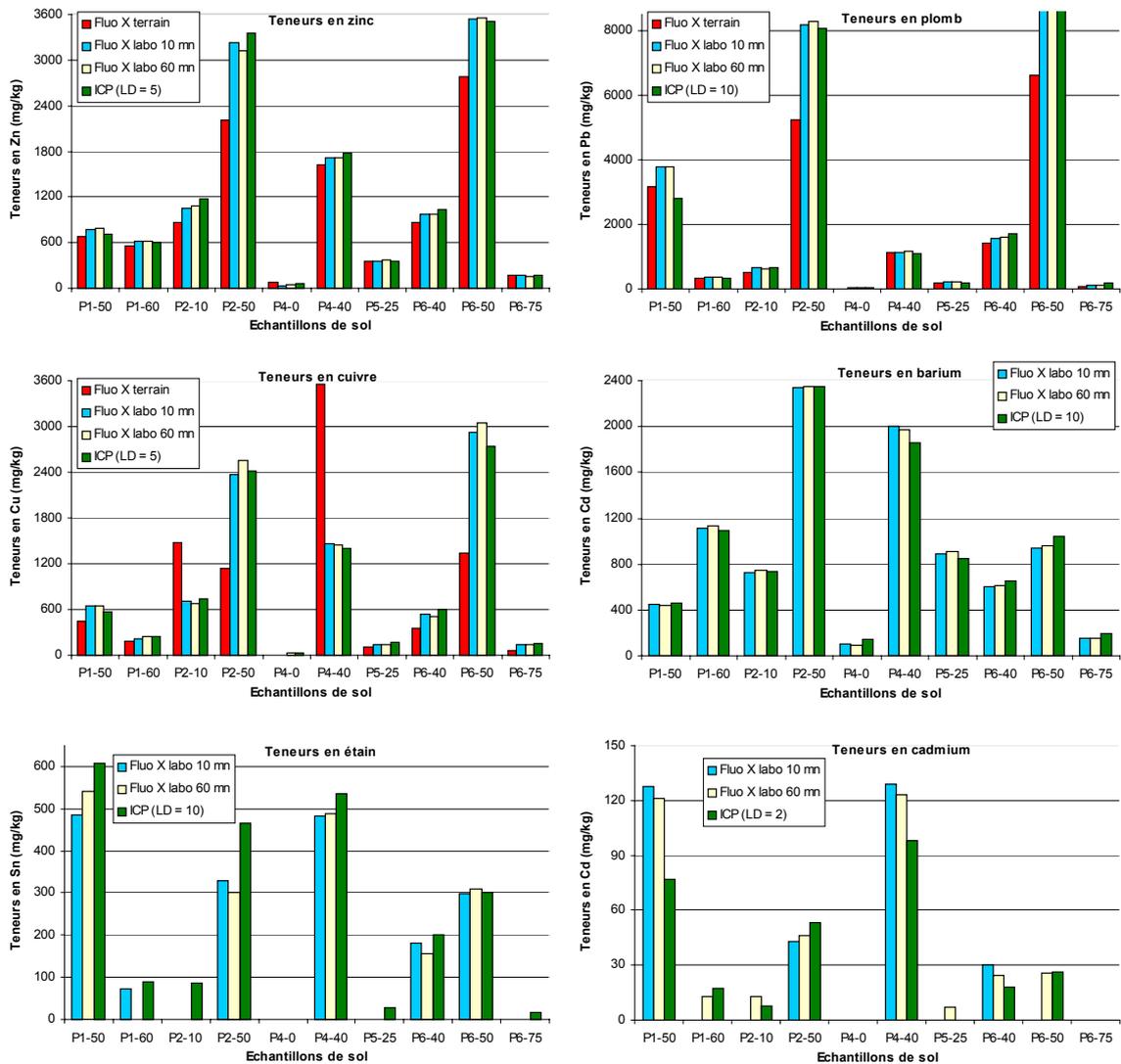


Illustration 26 - Comparaison des teneurs en Zn, Pb, Cu, Ba, Sn et Cd obtenues par fluorescence X et par spectrométrie ICP-MS.

4.3.4. Exemple de l'interférence Pb/As

Dans le cas du site de Monfalcone, il n'a pas été possible de quantifier correctement les teneurs en arsenic. Des teneurs similaires obtenues sur le terrain se sont révélées

être de 1 à 5 fois plus élevées par spectrométrie ICP-MS. Par contre, les teneurs déterminées par spectrométrie ICP-MS étaient entre 1 et 4 fois inférieures aux teneurs déterminées à l'aide du FPXRF au laboratoire.

Ces incohérences entre les analyses terrains et laboratoires et l'absence de corrélation avec les analyses de spectrométrie ICP-MS sont un exemple des interférences possibles entre les éléments, dans ce cas c'est entre l'arsenic et le plomb.

Dans le cas du site de Monfalcone (ill. 27), les teneurs en Pb sont de 15 à 400 fois supérieures aux teneurs en As. Au-delà d'un rapport Pb/As de 10, le logiciel intégré ne peut pas faire une correction mathématique (§ 3.3) et il est impossible de quantifier correctement l'arsenic.

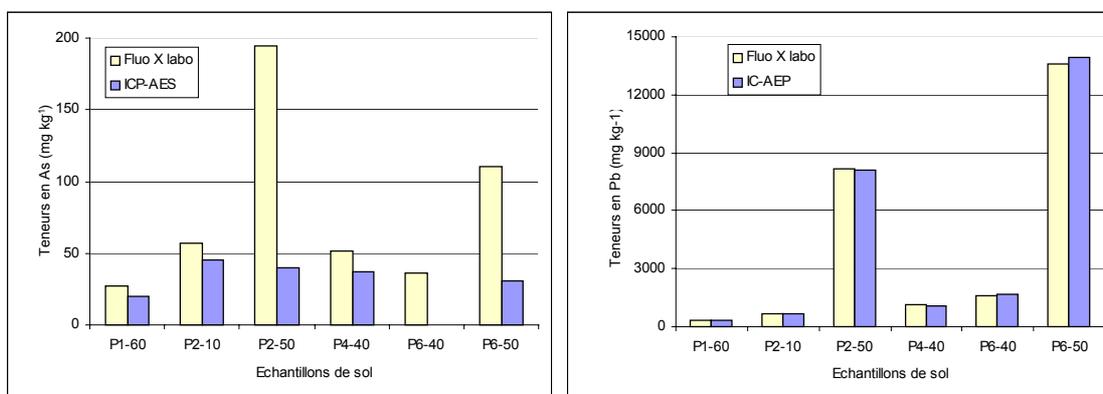


Illustration 27 - Comparaison des teneurs en As et Pb obtenues par fluorescence X et par spectrométrie ICP-AES de 5 échantillons du site de Monfalcone.

Par contre dans le cas du site d'Auzon (ill. 28), les teneurs en As sont supérieures aux teneurs en Pb d'un facteur de 1 à 7. Il est donc possible de quantifier correctement les teneurs en As mais aussi celles en Pb.

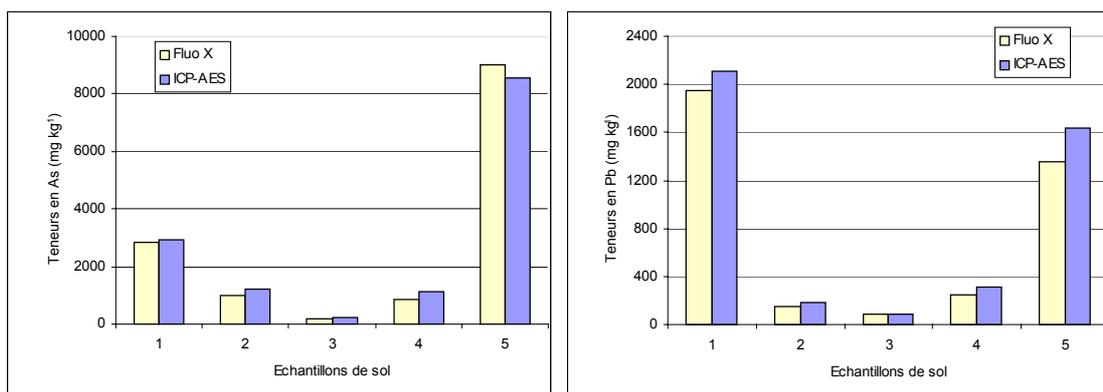


Illustration 28 - Comparaison des teneurs en As et Pb obtenues par fluorescence X et par spectrométrie ICP-AES de 5 échantillons du site d'Auzon.

Sur un site pollué par du plomb, il est donc important de se rappeler cette interférence car les données d'arsenic sont erronées si celles-ci sont dix fois

moins concentrées que celles du plomb. Dans le cas du site de Monfalcone, certaines données en As sont fausses car surestimées de 500 %.

4.4. AUZON (43)

4.4.1. Présentation du site

Le site dit de la " vieille usine " d'Auzon est une friche industrielle. Cette friche est mentionnée dans l'ouvrage de Vialaron (1998) qui a dressé un inventaire des sites industriels ainsi que leurs historiques dans le département de la Haute-Loire. Cette usine créée vers 1902 a cessé son activité après la deuxième guerre mondiale. De 1903 à 1949, l'usine a fabriqué à partir de mispickel (arsénopyrite : FeAsS) des mines environnantes (filon du Rodier et filon d'Espéluches), de réalgar (AsS) de la mine de Matra (Corse) et de l'arsenic natif de Ste Marie aux Mines (Alsace), 6212 t d'acide arsénieux, 462 t d'arsenic blanc (As_2O_3), 35 t d'arsenic métal et 260 t de produits divers (Vialaron, 1998). C'est à partir de ces produits que sont fabriqués les arsénates de plomb, de calcium, de sodium... composant les pesticides. Après la vente de l'usine, une partie des produits finis (bouillies arséniées,...) est restée entreposée dans les bâtiments sans aucun contrôle au cours des années qui ont suivi. Ce n'est que dans les années 1980 puis 1995 que des mesures ont été prises pour le suivi du site, le reconditionnement des produits arséniés et l'enlèvement des produits les plus toxiques vers les mines de sels d'Alsace.

La superficie de la parcelle échantillonnée est de 5 000 m². Elle est recouverte de 2 zones boisées de 1 500 m² au total. Elle est située au sud-ouest du site au pied d'une plate-forme de remblais divers Eisenlohr (2000). Ces remblais, constitués de scories noires, de débris de briques rouges, de schistes noirs et d'autres déchets qui proviennent de l'activité industrielle passée puisque des analyses révèlent un fort pourcentage en arsenic (As) de 5 à 16 % Laperche (2000). Cette zone de remblais est considérée comme la source primaire de pollution des sols de la parcelle située en contre bas au sud Laperche et Eisenlohr (2001).

4.4.2. Préparation et analyse des échantillons

Sur le site, entre 1,4 et 3,6 kg de sol ont été prélevés par échantillon, ils ont été conditionnés dans des sacs plastique puis stockés en chambre froide à 4°C.

Une aliquote d'environ 500 g de sol a été prélevée par échantillon. Les échantillons ont été mis dans des barquettes en plastique dans une hotte ventilée pour sécher à température ambiante. Après, tous les échantillons ont été tamisés à 2 mm à l'aide d'un tamis pour éliminer les éléments grossiers. Les échantillons ont ensuite été quartés et une aliquote de chaque échantillon a été broyée à 100 µm pour être ensuite analysée.

Seuls 5 échantillons (sur la centaine prélevée) couvrant l'ensemble des concentrations du site ont été sélectionnés pour être ensuite analysés par plusieurs laboratoires et par fluorescence X.

Au laboratoire 1, les échantillons ont été analysés par spectrométrie ICP-AES, les minéralisations ont été faites à l'aide d'un four micro-ondes (CEM, Mars X). La méthode utilisée pour minéraliser les échantillons est basée sur la méthode EPA 3051A (HNO₃/HCl). Au laboratoire 2, les échantillons ont été minéralisés après une fusion avec LiBO₂ et une reprise par HNO₃. Les analyses ont été faites par spectrométrie ICP-MS.

4.4.3. Résultats

Le FPXRF n'a pas été a proprement parlé utilisé sur ce site mais les pollutions rencontrées (As, Pb et Sb) et leurs concentrations (10 à 10 000 mg kg⁻¹) ont rendu ce site particulièrement intéressant. En effet, 5 échantillons ont été sélectionnés pour être analysés par 2 laboratoires différents afin de déterminer leurs concentrations pour tester le FPXRF (ill. 29).

Généralement, les concentrations déterminées par le laboratoire 1 sont supérieures ou similaires à celles du laboratoire 2 sauf pour Sb où les concentrations sont en moyenne 20 % inférieures. Le FPXRF surestime par rapport au laboratoire 1, les faibles concentrations en Sb inférieures à 100 mg kg⁻¹ et donne des concentrations proches du laboratoire 2.

Quel que soit l'élément ou le laboratoire de contrôle, les données de fluorescence X sont parfaitement corrélées aux teneurs obtenues par spectrométrie ICP (0,995 < r² < 0,999) avec des valeurs de pentes comprises entre 0,9431 et 0,9979 pour As, 0,8522 et 0,8870 pour Pb et 0,9864 et 1,0496 pour Sb sachant que pour ce dernier élément les droites ne passent pas par l'origine car le spectromètre de fluorescence surestime les teneurs en Sb.

Méthode	Elément	1	2	3	4	5
Labo 1	As	3239	1110	228	1071	8573
Labo 2		2918	1220	224	1108	8579
Fluo X		2819	997	193	872	8198
Labo 1	Pb	2209	189	91	301	1695
Labo 2		2111	181	91	312	1638
Fluo X		1949	151	83	249	1360
Labo 1	Sb	1966	73	17	181	323
Labo 2		2109	91	23	227	468
Fluo X		2099	110	33	232	424

Illustration 29 - Concentrations en As, Pb et Sb (mg kg⁻¹) de 5 échantillons de sol analysés par spectrométries ICP-AES et MS et par FPXRF.

4.5. CHENI (87)

4.5.1. Présentation du site

L'ancienne mine d'or des Farges, dite « CHENI » est située sur la commune de Saint-Yrieix-la-Perche en Haute-Vienne (87). La zone concernée s'étant sur 35 ha. L'ensemble « terril et terrasses » constitué d'un volume de 400 000 m³ de matériau couvre une surface de 8 ha en amont de la rivière L'Isle.

Les formations géologiques du secteur des Farges sont principalement constituées par des roches éruptives (granites) et métamorphiques (gneiss) affectées par une tectonique cassante qui a favorisé la mise en place de filons minéralisés. Les zones filoniennes étaient remplies de quartz lenticulaire minéralisé. Le quartz blanc renfermait l'or ainsi que des minéraux sulfurés : mispickel (FeAsS), pyrite (FeS₂), blende (ZnS), galène (PbS) et chalcopryrite (CuFeS₂).

Les résultats de 2 campagnes de prospections géochimiques sur les sols de la commune de Saint-Yrieix-la-Perche réalisées par le BRGM en 1988 et 1990 ont permis de définir un fond géochimique local. Les teneurs en arsenic sont comprises entre 20 et 1367 mg kg⁻¹ avec une moyenne de 121 mg kg⁻¹.

4.5.2. Objectif de l'étude

Cette étude est la première réalisée dans le cadre d'une Evaluation Détaillée des Risques (EDR, Cottard *et al.*, 2004). Il s'agissait d'identifier outre les 4 sources déjà caractérisées lors de l'Evaluation Simplifiée des Risques (ESR, Brunet et Cottard, 2003), toutes les sources potentielles de pollutions associées aux anciennes activités minières. Des analyses sur les parcelles agricoles à l'extérieur du site ont été faites en vue d'une caractérisation sommaire.

4.5.3. Préparation et analyse des échantillons

95 Analyses ont été faites en mode *in situ* (directement sur le sol ou résidu) avec un temps de mesure de 2 min qui a semblé suffisant compte tenu des concentrations mesurées sur le terrain. Les points analysés en surface ont été répartis le long de transects (allant des terrasses au champs labourés) ou distribués autour des principales zones contaminées. Deux zones ont été investiguées en profondeur : la zone d'un terril excavé et un jardin en bordure du site. Neuf échantillons ont été prélevés mais seulement 4 ont été analysés par ICP-MS.

4.5.4. Résultats

Sur la base de 95 analyses, les teneurs extrêmes en arsenic dans les sols varient de 56 mg kg⁻¹ à 17 000 mg kg⁻¹. Les statistiques des teneurs en As ont été calculées séparément pour les échantillons prélevés sur le site, dans une zone d'un terril excavé, dans les champs en bordure du site et dans une propriété privée faisant anciennement

partie de la concession de la mine (ill. 30).

Les teneurs en arsenic dans le champ et la prairie sont comprises entre 66 et 189 mg kg⁻¹ avec une moyenne de 111 et 148 mg kg⁻¹, respectivement. Ces teneurs mesurées par fluorescence X sur des sols humides doivent être corrigées d'un facteur d'environ +20 % (d'après la droite de régression calculée à partir des valeurs obtenues par ICP-MS). Même corrigées, ces teneurs sont dans la gamme des teneurs mesurées dans la région entre 20 et 1367 mg kg⁻¹.

Par contre, sur le site, les teneurs sont très différentes d'une zone à l'autre de 56 à 16 896 mg kg⁻¹.

Près du champ labouré, se trouvait un terril qui a été excavé. D'après les premières observations, il a semblé que tout le matériau n'avait pas été enlevé. Les analyses des matériaux prélevés en surface et à différentes profondeurs (prélèvements à la tarière à main) ont montré que la base du terril n'avait pas été excavée et qu'il restait environ 50 cm de terril.

Des mesures effectuées dans la propriété privée ont montré de fortes teneurs dans les sols de surface du jardin potager ainsi que dans la zone de stockage du bois (ill. 30).

	Sur le site	Terril excavé	Propriété privée	Champ labouré à l'ouest du site	Prairie à l'est du site
Moyenne	2175	3 848	987	118	154
Médiane	459	3 930	734	111	148
Minimum	56	1 680	120	66	131
Maximum	16 896	6 170	3 370	183	189

Illustration 30 – Teneurs en arsenic déterminées par fluorescence X des différentes zones.

L'ensemble de ces données a montré que les sols des terres agricoles n'étaient pas contaminés mais que certains terrains appartenant jadis à la concession devaient être excavés (Cottard *et al.*, 2004).

4.6. CHESSY (69)

4.6.1. Présentation du site

La région de Chessy appartient à la partie méridionale du Beaujolais. Le site de Chessy-les-mines est à environ 25 km au NO de Lyon, dans une région vallonnée à couvert végétal varié, dont l'altitude varie entre 220 et 320 m. Le gisement poly métallique (Cu, Zn...) de Chessy a pris place dans un contexte volcano-sédimentaire. Le corps minéralisé est principalement constitué de sulfures massifs à pyrite, blende, chalcopryrite et barytine.

Le site est composé de plusieurs mines qui ont été exploitées à des époques différentes et pour des minerais de natures et de teneurs différentes. La première mine a été exploitée dès le XV^e siècle. Au cours des siècles, les résidus et en particulier la pyrite grillée, ont été entreposés autour des zones d'exploitation.

L'étude concerne le terrain d'une habitation, celui-ci a une superficie d'environ 40 x 60 m. Jadis de la pyrite grillée a été stockée mais depuis le terrain a été remblayé.

L'épaisseur de la couche de sol est de 25-30 cm, elle repose sur un remblai hétérogène de couleur jaune-orange sauf au centre du terrain, où le remblai est de couleur lie de vin avec la présence de blocs pyriteux. Dans la partie Est, le sol est directement en contact avec le substratum rocheux.

4.6.2. Objectif de l'étude

Cartographier le terrain pour identifier et estimer l'étendue de la pollution potentielle en métaux (Cu, Zn, Pb, As et Ba).

4.6.3. Préparation et analyse des échantillons

Dans un premier temps, des mesures directes sur la surface du sol sans préparation préalable (mesure *in situ*) ont été faites suivant une maille carrée de 10 mètres. Au total, 21 mesures de 2 minutes / source ont été faites sur l'ensemble du terrain.

Cette mesure permet rapidement d'estimer l'étendue de la pollution en donnant un ordre de grandeur des teneurs des polluants métalliques. Par contre, cette mesure est faite sur un échantillon qui est hétérogène et dont la profondeur investiguée ne peut être contrôlée (compactage, humidité, présence de cailloux...).

Dans un deuxième temps, dix fosses (à l'emplacement des mesures *in situ*) d'environ 50 cm de profondeur, 40 cm de large et 80 cm de long ont été creusées à la pelle mécanique. Celles-ci ont été décrites et les différentes couches identifiées ont été échantillonnées. Un échantillon composite d'environ 1 kg a été homogénéisé et tamisé à 2 mm (masse finale de l'échantillon environ 500 g). Au total, 18 mesures de 2 minutes / source ont été faites. Dans 2 fosses (n°3 et 6), seul un échantillon de sol a été prélevé, ce dernier étant directement en contact avec le substratum rocheux, pas de présence de remblai dans la partie Est du terrain.

Les échantillons (sol et remblai) des fosses 11, 15 et 19 ont été quartés et un lot de 50 g a été envoyé pour être analysé par spectrométrie ICP-MS. Par rapport à l'ensemble des résultats obtenu par fluorescence X (à l'exception de la fosse 10), ces 3 fosses correspondent respectivement à la fosse la moins polluée (fosse 11), à une fosse moyennement polluée (fosse 15) et à la fosse la plus polluée (fosse 19).

Pour 3 échantillons (Fosse 15-remblai, Fosse 19-sol et remblai), les teneurs en Ba obtenues par fluorescence sont largement supérieures (%) aux teneurs obtenues par ICP-MS (mg kg⁻¹). L'attaque acide utilisée (HCl) pour le dosage par spectrométrie ICP-MS n'est pas adaptée pour ces échantillons. En effet, ils contiennent de la barytine qui

est insoluble en milieu HCl. Un autre mode opératoire (attaque triacide et dosage par spectrométrie d'absorption atomique) a donc dû être utilisé.

4.6.4. Résultats

Comparaison des valeurs de sol *in situ* et *sur site* :

Les teneurs obtenues en mode *in situ* ne sont pas toujours corrélées aux teneurs obtenues en mode *sur site* (ill. 31) en particulier, pour les fosses 6 et 17 (points rouges sur l'ill. 31). Ceci montre bien que les mesures *in situ* ne permettent qu'une estimation des teneurs et sont plus qualitatives ou semi quantitatives que quantitatives.

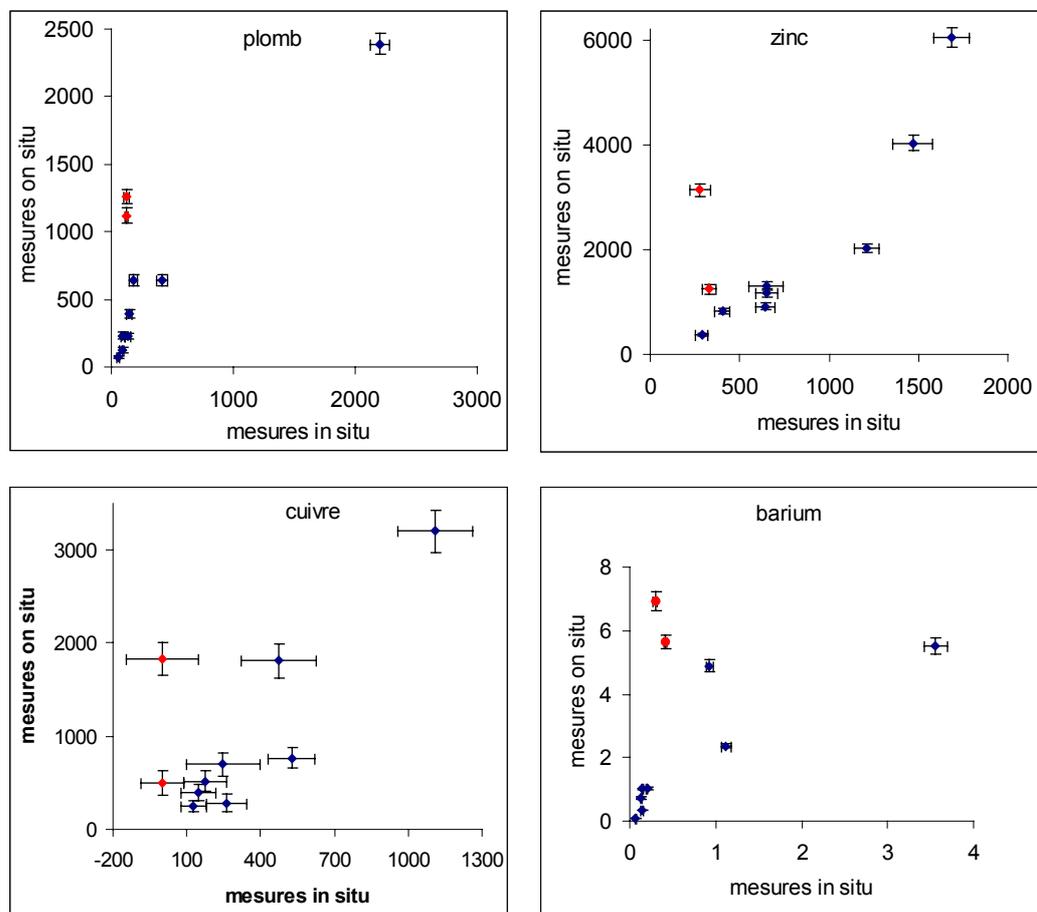


Illustration 31 - Mesures *in situ* vs *sur site* pour le Pb, Zn, Cu et Ba.

Dans une première estimation, les mesures *in situ* montrent que la zone la plus polluée se situe autour de la maison.

Les fosses (mesures sur site) :

L'ensemble des données est rassemblé dans le tableau de l'illustration 32. La couche de sol sur le remblai a une épaisseur de 25 à 30 cm sur l'ensemble du site à l'exception des sols des fosses 4 et 19 situées de chaque côté de la maison où l'épaisseur n'est que de 10 cm. La fosse 19 contient beaucoup de gravats et se situe à l'emplacement d'un bâtiment aujourd'hui démolé.

Technique		Cu	E.T.	Zn	E.T.	Pb	E.T.	As	E.T.	Ba	E.T.	Fe	E.T.
Fosse 11													
Surface	Fluo X <i>in situ</i>	128	52	288	32	55	11	71	13	0,07	0,01	1,47	0,04
Sol	Fluo X <i>sur site</i>	252	57	372	35	69	12	98	14	0,08	0,01	2,10	0,05
Sol	Fluo X labo									0,10	0,00	2,32	0,03
Sol	ICP-MS ou AA	311		597		80		101		0,10	0,00	2,73	
Remblai	Fluo X <i>sur site</i>	671	96	1390	67	55	13	52	15	0,13	0,01	3,02	0,07
Remblai	Fluo X labo									0,14	0,00	3,88	0,04
Remblai	ICP-MS ou AA	817		1712		58		115		0,16	0,00	4,27	
Fosse 15													
Surface	Fluo X <i>in situ</i>	149	70	402,6	44	86	16	84	18	0,15	0,01	2,06	0,06
Sol	Fluo X <i>sur site</i>	397	85	832,8	59	124	18	81	19	0,34	0,02	2,51	0,07
Sol	Fluo X labo									0,46	0,01	2,78	0,03
Sol	ICP-MS ou AA	498		1065		191		99		0,46	0,00	3,29	
Remblai	Fluo X <i>sur site</i>	1200	160	1960	110	1150	58	0	78	8,06	0,04	6,25	0,14
Remblai	Fluo X labo									11,50	0,21	8,73	0,10
Remblai	ICP-MS ou AA	1650		2277		1660		137		6,5	0,00	7,83	
Fosse 19													
Surface	Fluo X <i>in situ</i>	1110	150	1690	100	2200	77	175	66	0,36	0,01	9,85	0,19
Sol	Fluo X <i>sur site</i>	3200	230	6038	180	2389	79	298	70	5,51	0,03	8,21	0,16
Sol	Fluo X labo									7,23	0,12	11,50	0,12
Sol	ICP-MS ou AA	4528		8746		2072		226		6,45	0,00	9,44	
Remblai	Fluo X <i>sur site</i>	4589	270	8806	230	1640	66	318	61	2,12	0,01	7,07	0,15
Remblai	Fluo X labo									2,64	0,04	8,54	0,07
Remblai	ICP-MS ou AA	5265		9618		1506		275		1,65	0,00	7,48	

Illustration 32 – Comparaison des teneurs en Cu, Zn, Pb, As, Ba et Fe (exprimées en mg kg⁻¹ sauf Ba et Fe exprimées en %) obtenues en fluorescence X (terrain et laboratoire) et en spectrométrie ICP-MS ou AA (pour l'analyse du Ba). Surface: mesure directe sur le sol ; Sol et Remblai : mesure sur échantillon tamisé à 2 mm ; E.T. : écart-type.

Les teneurs en métaux dans les sols sont comprises entre :

250 et 3200 mg kg⁻¹ pour le cuivre,

370 et 6000 mg kg⁻¹ pour le zinc,

70 et 2400 mg kg⁻¹ pour le plomb,

0,1 et 6,5 % pour le baryum.

Les remblais sont très hétérogènes d'une fosse à l'autre. Les teneurs en métaux dans les remblais, à l'exception du remblai de la fosse 10, sont comprises entre :

670 et 4600 mg kg⁻¹ pour le cuivre,
1400 et 8800 mg kg⁻¹ pour le zinc,
50 et 4900 mg kg⁻¹ pour le plomb,
0,1 et 11,5 % pour le baryum.

Les teneurs en Ba sont données à titre indicatives car l'appareil est calibré pour mesurer des teneurs inférieures au pourcent, les teneurs mesurées dans certaines fosses allant de 8 à 60 % sont certainement fausses. Il n'y a que dans le cas de l'élément fer que des teneurs élevées (de 5 à 10 %) ont pu être validées.

Avec des valeurs aussi élevées, il est simplement possible de dire que les teneurs en Ba sont supérieures à plusieurs pourcents voir 10 %. Au delà de ces teneurs, aucun élément n'ayant été testé, il n'est pas possible d'affirmer si l'ordre de grandeur est correct ou non. Il en est de même pour l'ensemble des teneurs en métaux du remblai de la fosse 10.

La spectrométrie de fluorescence X ne permet pas de mesurer précisément de faibles teneurs en arsenic en présence de fortes teneurs en plomb, c'est le cas sur ce site. En première approche, il est vraisemblable que les teneurs en As soient inférieures à 200 mg kg⁻¹ dans les sols et 300 mg kg⁻¹ dans les remblais. Les analyses par spectrométrie ICP-MS ont permis de confirmer cette première approche.

Résultats des analyses ICP-MS et AA :

L'illustration 33 compare les résultats de certains éléments (Cu, Zn, Pb, Ba et Fe) entre les différentes spectrométries.

Dans le cas du Cu, Zn, Pb, Ba et Fe, les résultats de terrain sont corrélés aux résultats de laboratoire de façon satisfaisante ($r^2 > 0,92$). Les teneurs déterminées sur le terrain sont sous estimées de ~20 % par rapport à la teneur déterminées par ICP-MS sauf dans le cas du Ba où les fortes teneurs sont surestimées par le FPXRF (50 à 70 % au delà de 1,5 % Ba).

Dans le cas de l'arsenic : les teneurs dans les sols sont comprises entre 99 et 226 mg kg⁻¹ et dans les remblais elles sont comprises entre 115 et 275 mg kg⁻¹. La corrélation n'est pas bonne à cause des fortes teneurs en plomb dans certains échantillons.

Dans le cas du barium : les teneurs dans les sols sont comprises entre 1002 et 4640 mg kg⁻¹ et dans les remblais elles sont comprises entre 1558 mg kg⁻¹ et 6,45 %.

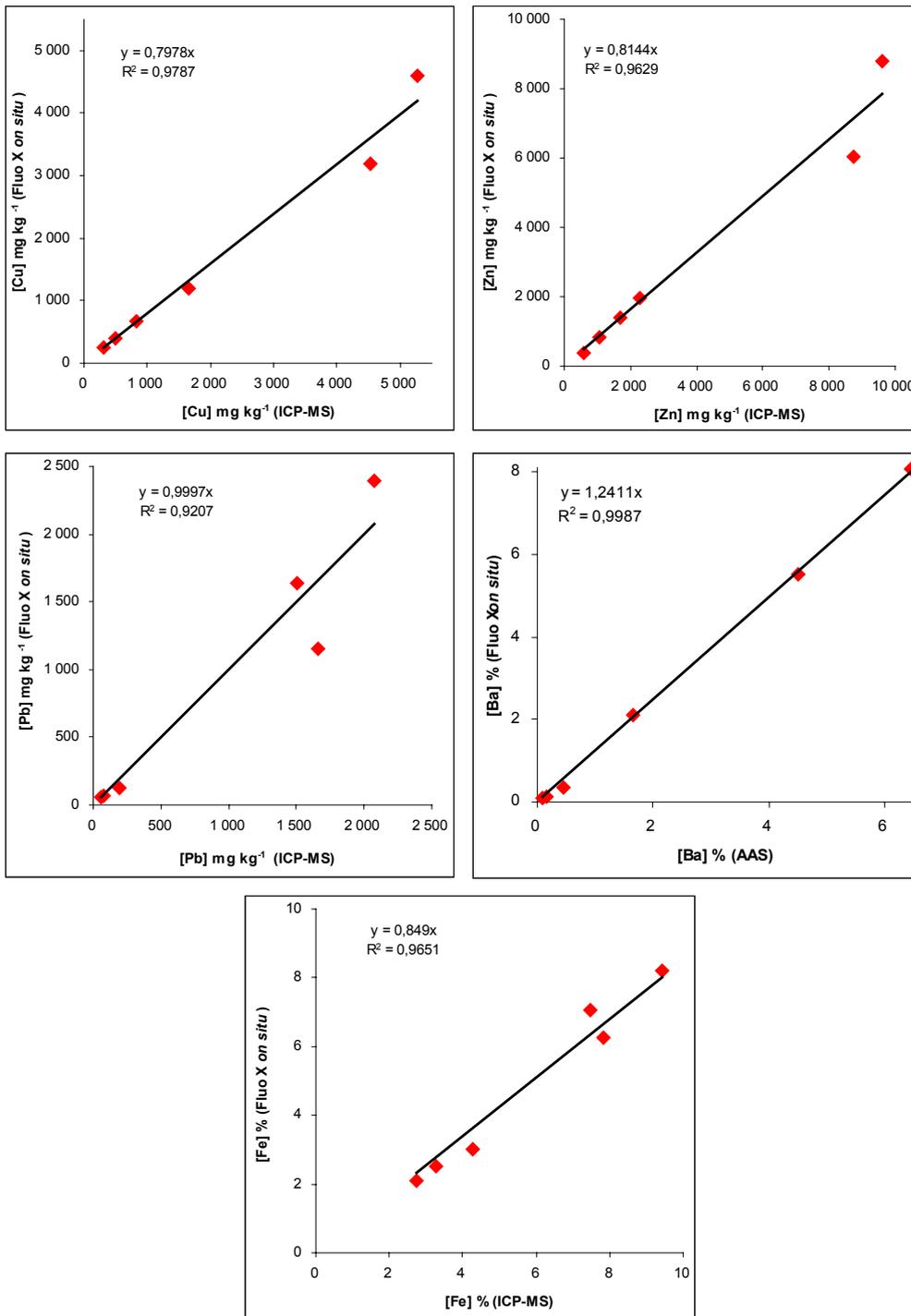


Illustration 33 - Comparaison des résultats d'analyse obtenus par ICP-MS (ou AAS) vs fluorescence X pour Cu, Zn, Pb, Ba et Fe.

Interférence $K\alpha/K\beta$

On observe une corrélation positive entre les teneurs en Ba et les teneurs en Cs mesurées par fluorescence X ($[Ba] = 423 \times [Cs]$, $r^2 = 0,9981$), les teneurs en Ba des échantillons sont très élevées (1002 mg kg⁻¹ à 6,45 %) et entraîne une surestimation des teneurs en Cs. On est dans le cas des interférences $K\alpha/K\beta$, celles-ci apparaissent quand la raie $K\beta$ d'un élément Z-1 chevauche la raie $K\alpha$ de l'élément Z. L'intensité du rapport $K\alpha/K\beta$ est généralement de 7/1, si l'élément Z-1 est présent dans l'échantillon en grande quantité par rapport à l'élément Z, il sera difficile de déterminer la concentration de ce dernier. C'est le même type d'interférence que celle entre le Fe et le Co. Il n'est donc pas possible de quantifier le Cs dans ces échantillons.

4.7. ROERMOND, PAYS-BAS

4.7.1. Présentation du site

Le site est près de la ville de Roermond aux Pays-Bas. La contamination des sols et matériaux est due aux anciennes activités de production de chlore utilisant un procédé d'électrolyse à mercure. Deux zones du site ont été échantillonnées : une zone proche des cellules à mercure et de l'unité de distillation et une zone regroupant plusieurs bassins de récupération des eaux.

4.7.2. Objectif de l'étude

Le but de cette étude était de comparer plusieurs techniques de terrain sur site pour quantifier les teneurs en mercure. Il était nécessaire de disposer d'une pièce équipée d'électricité et de l'eau pour pouvoir tester les différentes techniques (spectromètre d'absorption atomique (Lumex), des méthodes électrochimiques (MTI et l'Université de Cranfield, GB) et une technique de bioluminescence (Vito, Belgique)). Le FPXRF a été utilisé en amont par rapport à ces techniques. En effet, le FPXRF utilisé en mode *in situ* a permis de sélectionner les échantillons avant même de les prélever et ainsi de disposer d'échantillons avec une gamme de concentration suffisamment étendue pour tester les autres méthodes en un temps relativement court. En 2 jours, il a été possible de faire les mesures sur le terrain, les prélèvements, la préparation et l'analyse des échantillons ainsi que le rendu des résultats de toutes les équipes.

4.7.3. Préparation et analyses des échantillons

39 analyses par fluorescence X ont été faites en mode *in situ* (directement sur le sol ou matériau) avec un temps de mesure de 2 min (un temps de mesure plus long n'a pas montré une amélioration des mesures sur ces sols relativement mouillés).

21 échantillons ont été prélevés et analysés par ICP-AES et 13 de ces échantillons ont été analysés par fluorescence X en mode *sur site* sur des échantillons séchés à l'air pendant un nuit puis conditionnés dans des sacs en plastique.

4.7.4. Résultats

Le FPXRF ne donne pas de résultats quantitatifs pour le mercure comme il peut le faire pour Pb, Zn, As ou Cu. La relation entre les résultats obtenus par spectrométrie ICP et par fluorescence X n'est pas linéaire comme pour les autres métaux. Les résultats préliminaires de deux autres études (sols reconstitués dopés en mercure et stériles miniers de sites d'orpaillage) ont montré que le FPXRF surestime entre 30 et 100 % les faibles concentrations en mercure ($< 30 \text{ mg kg}^{-1}$) et sous-estime d'environ 50 % les fortes concentrations ($> 70 \text{ to } 100 \text{ mg kg}^{-1}$). Dans ces conditions, le FPXRF ne peut donner qu'un ordre de grandeur pour orienter l'échantillonnage.

Les concentrations en mercure des échantillons humides sont comprises entre $< \text{LD}$ et 280 mg kg^{-1} (en mode *in situ*) et entre $< \text{LD}$ et 458 mg kg^{-1} , (en mode *sur site*). Une petite préparation (séchage à l'air pendant une nuit) des échantillons améliore légèrement les résultats. Comme pour les études précédentes, les fortes teneurs en mercure sont sous-estimées par rapport aux résultats obtenus par ICP-AES et les teneurs $< 30 \text{ mg kg}^{-1}$ sont surestimées (ill. 34). Les teneurs intermédiaires sont plus aléatoires en mode *in situ* qu'en mode *sur site*.

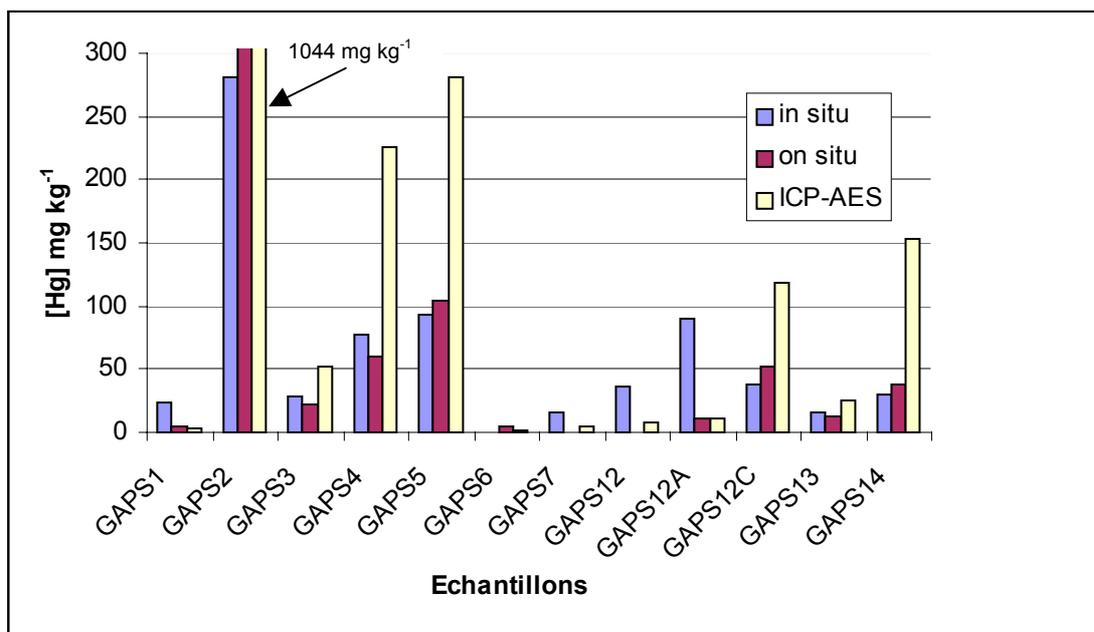


Illustration 34 - Comparaison des résultats de fluorescence X en mode *in* et *sur site* avec les résultats ICP-AES.

Cette étude montre que les résultats d'analyses de mercure obtenus par fluorescence X sont qualitatifs. Le FPXRF permet rapidement de délimiter en 3 catégories les sols d'un site : fortement pollués, potentiellement pollués et non pollués.

5. Conclusions

Généralement, il existe une très bonne corrélation entre les résultats de fluorescence X et les résultats ICP. Même si, pour certains éléments et en fonction des teneurs les résultats de fluorescence X présentent des erreurs de justesse, ils permettent d'estimer l'hétérogénéité d'un site ainsi que la gamme des teneurs des polluants rencontrés sur le site.

Les techniques de terrain et de laboratoire sont complémentaires. La fluorescence X permet de délimiter les zones de pollution à partir d'un grand nombre de mesures et de sélectionner un nombre limité d'échantillons à analyser au laboratoire. Les analyses de laboratoire sont les seules qui permettent de déterminer précisément les teneurs (exactes) des échantillons suivants des modes opératoires validés (normes ISO, AFNOR...).

Selon l'objectif de l'étude, le type de polluants à identifier, la concentration des polluants, le temps passé sur les sites et le nombre de personnes travaillant, le temps de comptage pour les mesures varie d'un site à l'autre. Il n'est pas possible de fixer un temps de comptage identique pour tous les sites.

Le premier paramètre pouvant déterminer le temps de comptage est de savoir s'il est déterminé à partir de l'élément le plus concentré (et donc le plus pénalisant dans le cadre d'une classification de site) ou afin d'identifier le plus d'éléments possible.

Si les mesures sont faites en mode *in situ*, un temps de comptage relativement court peut être choisi (1 à 2 min) mais il est nécessaire de multiplier le nombre de mesure sur le site pour minimiser l'effet de l'hétérogénéité des échantillons non préparés. Ce mode n'est pas recommandé pour analyser les éléments faiblement concentrés. Par contre, si les mesures sont faites en mode *sur site*, une seule mesure pourra être faite pour un temps de comptage identique au mode *in situ*. Le temps pourra être allongé (5 à 10 min) pour tenter de détecter des éléments moins concentrés. Pour certains des éléments, l'analyse par fluorescence ne sera pas possible à cause de leur limite de détection.

Aussi, suivant le nombre de personne sur le terrain, le temps de mesure peut être modifié. En effet, si la préparation des échantillons et les mesures sont effectuées par une seule personne, le temps de mesure peut être plus long pour avoir le temps de préparer un autre échantillon (prélèvement et tamisage) et ainsi optimiser le temps passé sur le site.

Suivant l'état des connaissances des sites, l'approche proposée doit être adaptée. En effet, sur un site ne possédant ni analyses chimiques ni étude historique, une première approche en utilisant le FPXRD en mode *in situ* permet d'obtenir rapidement une « cartographie » du site. Cette approche doit être ensuite complétée soit par des prélèvements ponctuels pour des analyses de laboratoire soit par une cartographie plus détaillée du site en utilisant le mode *sur site*.

Quel que soit le mode d'analyse choisi, un nombre déterminé d'échantillons doit être analysé par des méthodes classiques de laboratoire pour déterminer la justesse des mesures réalisées sur site. Sans cette étape, les analyses des éléments identifiés par le FPXRF ne sont que qualitatives ou semi quantitatives pour la plupart des éléments.

En plus de son intérêt sur le terrain, le FPXRF au laboratoire, peut être utilisé en outil d'appoint ou à l'aide à la préparation des analyses. En effet, le FPXRF permettant de mesurer une vaste gamme de teneurs, ces résultats soit donnent une indication pour sélectionner la bonne dilution pour les échantillons très concentrés soit permettent de choisir la méthode d'analyse la mieux adaptée (spectrométries ICP-MS, ICP-AES, AA...). Dans certains cas, une meilleure connaissance des échantillons permet de choisir le type de minéralisation et la méthode la mieux adaptée.

6. Mode opératoire

Le FPXRF est mis en service (bouton On à l'arrière de l'appareil, ill. 35a), il est nécessaire d'observer un temps de préchauffage d'au moins 15 minutes avant de calibrer l'appareil.

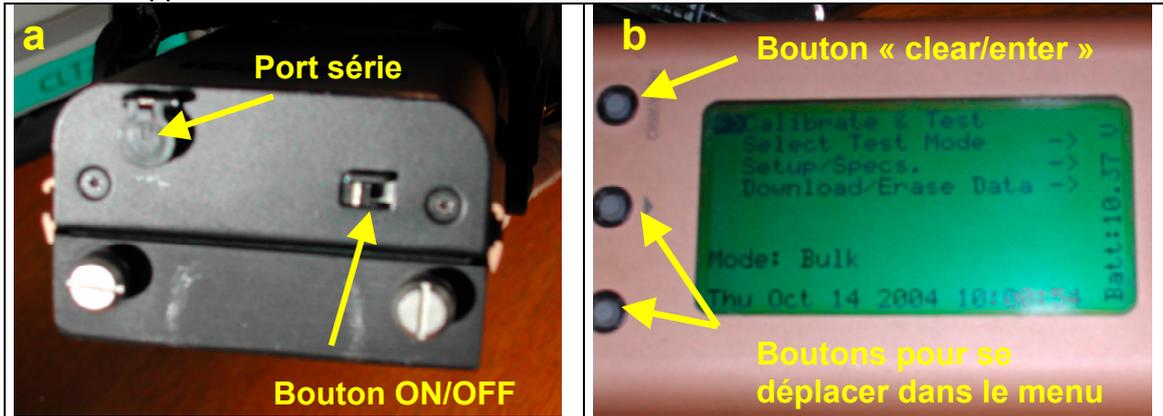


Illustration 35 - Arrière du FPXRF avec le bouton d'allumage (a) et menu principal (b).

Chaque fois que le FPXRF est allumé, le menu principal s'affiche sur l'écran. Il faut vérifier que la batterie est chargée (complètement chargée > 11 V, ~8 h d'autonomie). En dessous de 9,4 V, il faut recharger la batterie.

A l'aide des deux boutons en haut de l'écran (ill. 35b), on sélectionne le « test mode ». Une flèche indique la fonction sélectionnée. Il existe 3 modes : bulk, thin et paint suivant le type de matériau que l'on veut analyser. Le mode thin est pour les poussières et le mode paint pour les peintures. Le mode bulk permet d'analyser tout autre type de matériaux comme les sols, les ciments...

Après avoir sélectionné le mode « bulk » dans le menu principal, il faut calibrer le FPXRF. L'auto calibration se fait avec la source Cd, il faut donc sélectionner la source avec la molette à l'avant de l'appareil (ill. 36a). La source n'émet pas verticalement mais selon un angle vers la droite (ill. 36a), il faut donc éviter de se positionner sur la droite de l'appareil pendant les mesures (direction d'émission des rayons γ). Un « bip » signale la fin de l'auto calibration, si la résolution est > 400 eV, il faut recalibrer l'appareil (ill. 36c).

Il existe plusieurs sécurités sur le FPXRF : un cadenas, une glissière de sécurité et un poussoir obturateur (ill. 36d). Pour pouvoir faire une mesure, il faut retirer le cadenas et faire pousser la glissière de sécurité en dehors du poussoir obturateur (ill. 36e). A ce moment, il est possible d'appuyer sur le poussoir obturateur et de presser le FPXRF sur l'échantillon (une plaque métallique de protection est intercalée entre l'échantillon et l'appareil) ce qui pousse le palpeur vers le haut (ill. 36f).

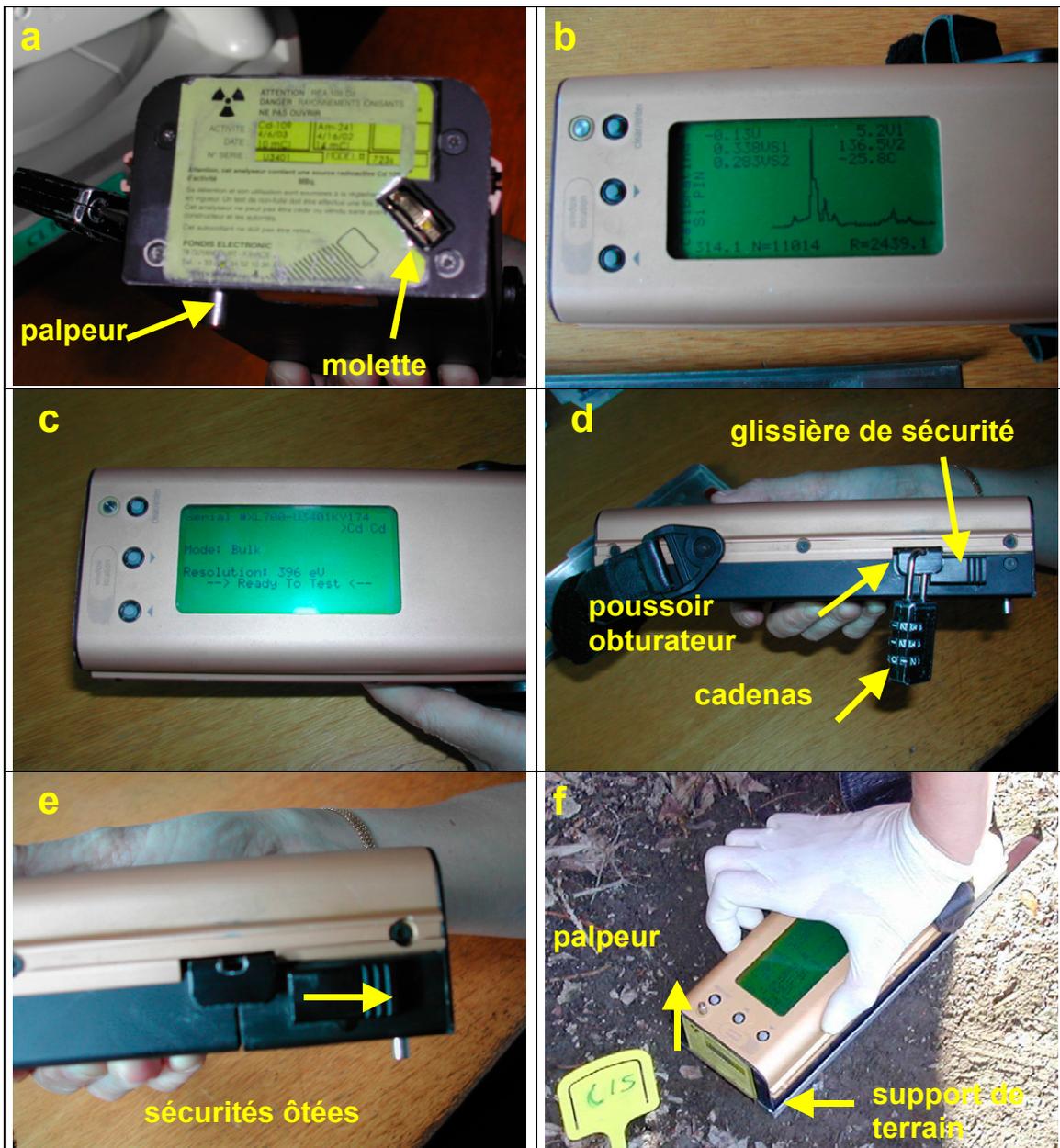


Illustration 36 - Avant du FPXRF avec la molette de sélection de la source (a), spectre d'autocalibration de l'appareil (b), appareil prêt pour la mesure (c), les différentes sécurités de l'appareil (d), les sécurités sont retirées (e) et appareil en mode d'acquisition sur le terrain (f).

L'arrêt d'une mesure se fait en relevant le FPXRF, le palpeur se remet en position basse (ill. 36a). Il n'est pas nécessaire d'appuyer constamment sur le poussoir de l'obturateur. Pour des raisons de sécurité, il ne faut jamais retourner vers soi l'appareil sans avoir vérifié que le palpeur était relevé et sans avoir poussé la glissière de sécurité sous le poussoir obturateur. **Cette sécurité doit toujours être mise quand on se déplace avec le FPXRF.** L'auto calibration doit être faite toutes les 2 h.

A la fin des mesures et avant de transférer les données, il est nécessaire de remettre le cadenas toujours pour des raisons de sécurité.

Pour transférer les données, le FPXRF doit être connecté à un ordinateur par un câble de type RS232, le port série est situé à l'arrière du FPXRF (ill. 35a). Une fois connecté, il faut ouvrir le programme XTRAS 5.7d de l'ordinateur, configurer le type de communication entre le FPXRF et l'ordinateur (port : COM1, vitesse : 56k) et le type de données (bulk, thin ou paint). Le programme est prêt à recevoir les données, il suffit d'ouvrir dans le menu « receive » (ill. 37).

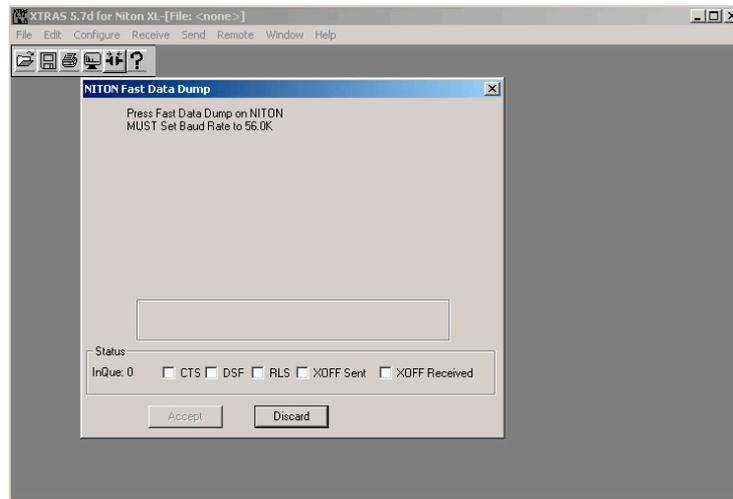


Illustration 37 - Programme XTRAS pour télécharger les données du FPXRF.

Une fois que le programme XTRAS est ouvert, on peut lancer le transfert à partir du menu du FPXRF. Sélectionner la fonction « downloading date » sur le menu principal puis les fonctions « send data » et « reading ». Ensuite, sélectionner la vitesse de transfert (identique à celle de l'ordinateur : 56k). Il est possible soit de transférer une partie des données soit l'ensemble des données. A la fin du transfert, le programme du FPXRF revient au menu principal.

Une fois transférées sur l'ordinateur, un écran bleu apparaît avec toutes les données (ill. 38). En cliquant directement sur une ligne, on fait apparaître une deuxième fenêtre avec le spectre de fluorescence correspondant. On sauvegarde le fichier de données sous deux formats. Un format lisible par le programme XTRAS (*.XLN) en allant dans le menu « file » et en sélectionnant « save ». Et un format lisible par le programme excel (*.TAB) en allant dans le menu file et en sélectionnant « print » et la sélection « export file ». Le fichier peut ensuite être sauvegardé en format XLS.

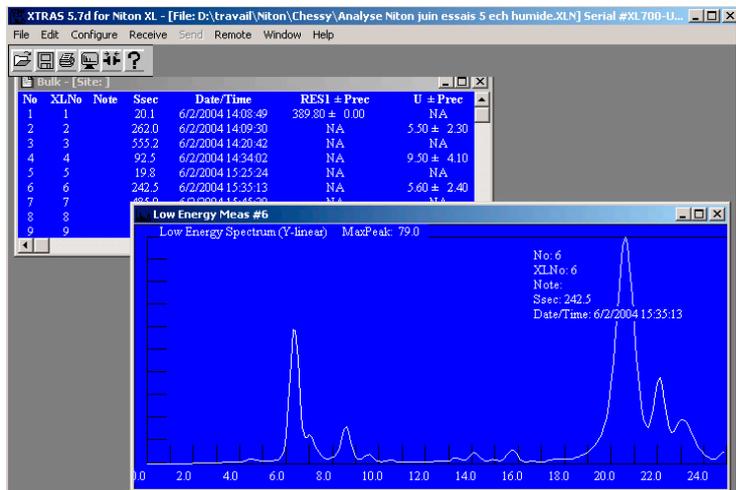


Illustration 38 - Présentation des données dans le programme XTRAS.

7. Proposition de stratégie d'échantillonnage dans le cadre des sols pollués par des métaux

7.1. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS ET MESURES SUR LE TERRAIN

Suivant l'état du terrain, les mesures peuvent être réalisées *in situ* ou *sur site*.

Les analyses *in situ* ne nécessitent qu'une préparation minimale :

- la surface du sol doit être dégagée de la couche végétale ainsi que des cailloux et des roches,
- la surface doit être plane de façon à assurer un bon contact entre la fenêtre de la source et le sol,
- il ne doit pas y avoir d'eau stagnante sur le sol,
- l'appareil est directement posé sur la surface du sol pour effectuer la mesure (ill. 39).



Illustration 39 - Mode de mesure *in situ* (directe) sur le sol après avoir dégagé la couverture végétale.

Les analyses *sur site* nécessitent un peu plus de préparation :

- le sol est prélevé sous la couche végétale et séché à l'air (ill. 40a),
- le sol est homogénéisé manuellement et tamisé à 2 mm (ill. 40b),
- l'appareil est directement posé sur le tas de sol tamisé pour effectuer la mesure (ill. 40c).



Illustration 40 - Mode de mesure sur site après homogénéisation du prélèvement (a), tamisage à 2 mm (b) et analyse (c).

7.2. ANALYSE À L'AIDE D'UN SPECTROMÈTRE PORTABLE DE FLUORESCENCE X

Le FPXRF analyse un volume (sur quelques centimètres, n'excédant pas 3 à 5 cm de profondeur) composé de sol, de matière organique, ainsi que d'eau et d'air, ces deux éléments représentant la porosité du sol. Lors du calcul des teneurs en éléments en mg kg^{-1} (passage d'un volume à une masse) il faut donc tenir compte du volume occupé par l'air, l'eau, et la matière organique. Sur des échantillons séchés à l'air et tamisés à 2 mm ou analysés directement sur le terrain, les résultats sont en général sous-estimés d'un facteur d'environ 20 à 30 %.

Les limites de détection des éléments sont plus élevées sur le terrain que celles déterminées sur des échantillons préparés en laboratoire car la préparation de l'échantillon est simplifiée et les temps de comptage plus courts. Ceci ne pose généralement pas de problème puisque l'appareil est utilisé sur des sites et sols pollués dont les concentrations en polluants métalliques sont largement supérieures au fond géochimique.

Exemple du plomb dans des sols urbains :

Sur le terrain, la limite de détection du plomb est voisine de 40 mg kg^{-1} . Cette valeur peut être plus faible ou plus forte en fonction de l'état et de la composition du sol. Cette limite de détection est tout à fait satisfaisante pour des analyses de plomb de sols urbains dont la concentration est généralement supérieure à celle de sols non contaminés dont la concentration moyenne est environ de 17 mg kg^{-1} (Nriagu, 1978), alors que celle des sols urbains est comprise entre 30 et 100 mg kg^{-1} (Kabata-Pendias et Pendias, 1992). Des études de Chow (1973a et b) et Chow *et al.* (1975) donnent des valeurs allant de 53 à plus de 1000 mg kg^{-1} pour plusieurs villes à travers le

monde, dont une teneur en Pb de 220 mg kg^{-1} dans les sols du jardin des Tuileries à Paris. Lemaire et Sintès (1995) donnent des teneurs allant de 129 à 411 mg kg^{-1} dans des sols de surface (0 à 50 cm) prélevés dans des fosses creusées sur le Champ de Mars à Paris.

7.3. STRATÉGIE D'ÉCHANTILLONNAGE

Le temps nécessaire à la préparation et l'analyse d'un point de prélèvement étant généralement inférieur à cinq minutes, il est possible de multiplier les points de mesures et d'établir rapidement une cartographie d'un site.

La stratégie la mieux adaptée à l'utilisation d'un spectromètre de fluorescence X est une analyse systématique selon une maille carrée. Il est recommandé d'utiliser un GPS pour géo référencer tous les points de mesure. La taille de la maille est choisie en fonction de la taille du site mais le nombre minimal de points de mesure doit être au moins de 10 pour que les analyses soient le plus « statistiquement » représentatives de l'ensemble du site quelle que soit sa taille.

A partir des résultats obtenus avec la plus petite échelle (ill. 41), soit les teneurs en plomb sont homogènes sur l'ensemble du site et il est décidé de faire des prélèvements aléatoires correspondant à environ 10 % des points analysés, soit les teneurs en plomb sont hétérogènes et il est décidé d'augmenter les points de mesure autour des points anormaux. Ces mesures sont toujours faites suivant une maille carrée mais à plus grande échelle, ceci afin de délimiter les zones anormales. Suivant les résultats de cette deuxième série d'analyses, il pourra être décidé de travailler à plus grande échelle encore, si les zones anormales ne sont pas correctement circonscrites. Une fois les zones anormales circonscrites, un échantillonnage de chaque zone identifiée peut être systématiquement effectué, le nombre de prélèvements dépendant du nombre de zones et de leur taille.

Suivant l'homogénéité ou l'hétérogénéité du site, un nombre plus ou moins restreint de prélèvements de sol sera donc effectué pour être analysé par des techniques classiques de laboratoire. **Cette étape en laboratoire est très importante car elle valide les mesures réalisées sur site. Sans cette étape, les analyses des éléments identifiés par le FPXRF ne sont que qualitatives ou semi quantitatives pour la plupart des éléments.**

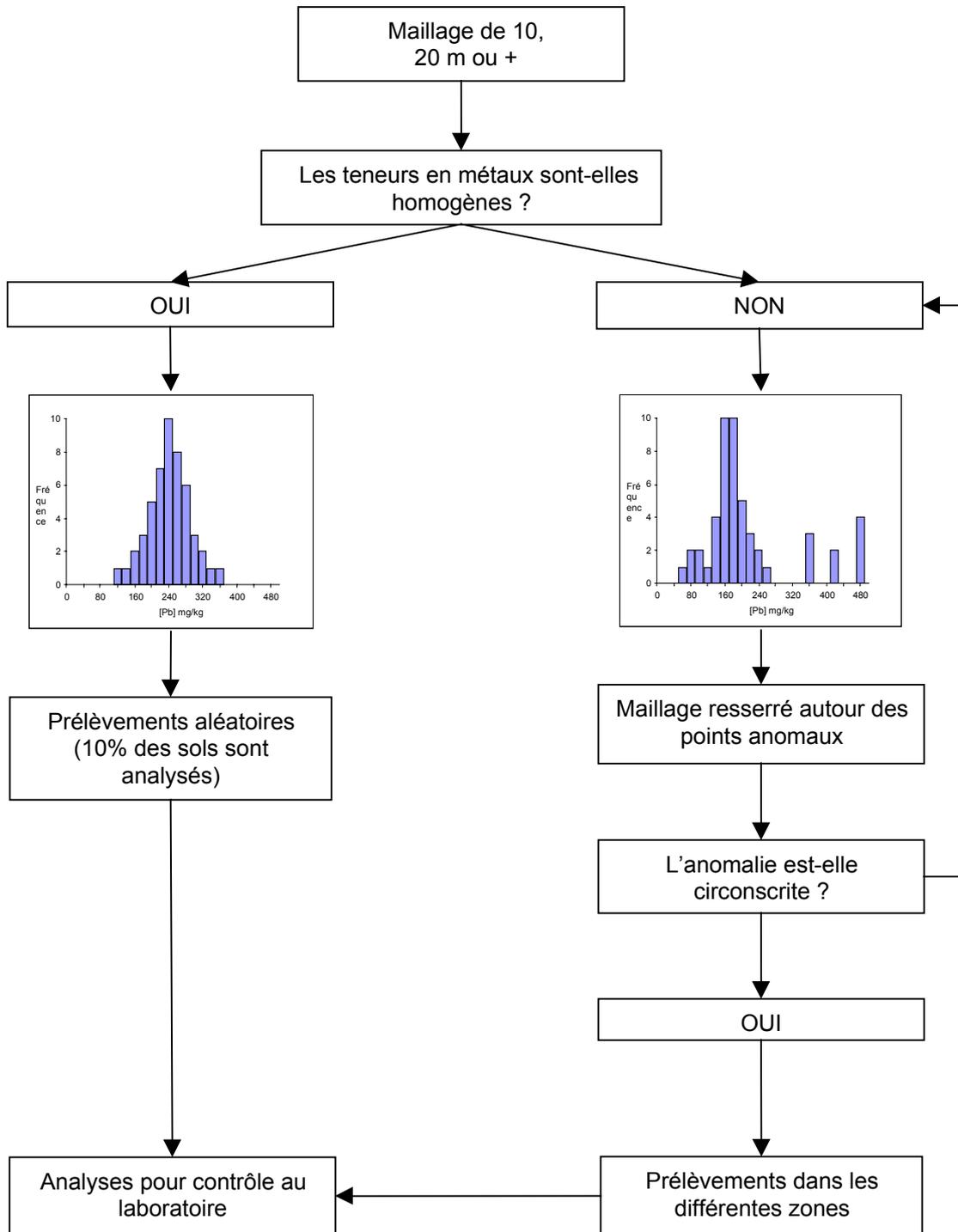


Illustration 41 - Protocole proposé pour l'analyse et l'échantillonnage des sols.

Bibliographie

Bertin E.P. (1971) - Principles and practice of X-ray spectrometric analysis. Plenum Press, 679 p.

Brunet J.F, Cottard F. (2003) - Diagnostic Initial et Evaluation Simplifiée des Risques du site de CHENI (Haute-Vienne, 87). BRGM/RC-52415-FR, 69 p., 6 fig., 19 tabl., 15 ann.

Chow T.J. (1973a) - In : Proc. Symp. Hydrogeochem. Biogeochem. Ed. Ingerson E., Washington D.C., The Clarke Publ. Co., 310-329.

Chow T.J. (1973b) - Chem. Brit., 9, 258-263.

Chow T.J., Snyder C.B., Earl J.L. (1975) - In : Isotope ratios as pollutant source and behavior indicators, IAEA, Vienna, 95-108.

Cottard F., Chartier R., Brunet J.F. avec la collaboration de B. Mauroux (2004) - Diagnostic Approfondi et Evaluation Détaillée des Risques sur le site de Cheni (Hte Vienne) : BRGM/RP-52964-FR, 112 p, 61 illustrations, 11 ann.

Douay F., Perdrix E., Fourrier H., Plaisance H. (2001) - Cartographie des teneurs en cadmium, plomb et zinc dans les horizons organo-minéraux des parcelles agricoles autour des sites métallurgiques de Noyelles-Godault et Auby. Rapport de fin de contrat, Convention FEDER OBJ1-99.2-02-N°85/72, Institut Supérieur d'Agriculture et Ecole des Mines de Douai, Décembre 2001, 27 p.

Eisenlohr L. (2000) - Ancienne usine de produits phytosanitaires. Compte-rendu de la campagne d'échantillonnage – Sols et eaux souterraines. CNRSSP/00/04.

Eisenlohr L., Laperche V., Tchittarath S. (2003) - Diagnostic in situ des résidus d'assainissement et des sols en bordure de route. Evaluation de la teneur en métaux. Rapport LRCP Lyon, 34 p.

Hammade V., Laperche V., Theveniault H. (2004) - Diagnostic rapide sur site. Utilisation de méthodes d'évaluation de la teneur en métaux de sols pollués par mesure de leur susceptibilité magnétique et par fluorescence X. Rapport CNRSSP/04/01.

Jenkins R. (1976) - An introduction to x-ray spectrometry. Philips Electronic Instruments, Heyden, 163 p.

Jenkins R., De Vries J.L. (1968) - Practical X-ray spectrometry. Second edition, Philips Technical Library, Springer – Verlag Inc. 190 p.

Kabata-Pendias A., Pendias M. (1992) - Trace elements in soils and plants, 2nd Ed., CRC Press, 365 p.

Lachance G.R. and Claisse F. (1995) - Quantitative X-ray fluorescence analysis, theory and application. John Wiley and sons Inc., 402 p.

Laperche V. (2000) - Etude de la spéciation et de la distribution de l'arsenic sur le site de la « Vieille usine » d'Auzon ; Etat des lieux – Caractérisation des échantillons. Rapport CNRSSP/00/22.

Laperche V., Eisenlohr L. (2001) - Echantillonnage d'un site contaminé par l'arsenic – Comparaison de différentes stratégies et représentativité de l'échantillonnage des sols. Rapport CNRSSP/01/11.

Laperche V., Hammade V. (2002) - Diagnostic rapide sur site. Utilisation de méthodes d'évaluation de la teneur en métaux de sols pollués par mesure de leur susceptibilité magnétique et par fluorescence X. Rapport CNRSSP/02/08.

Lemaire F., Sintès G. (1993) - Dépérissement des platanes du Champ de Mars. Profils racinaires, composition chimique du sol et des rameaux d'un an. Contrat INRA – Ville de Paris, 16 p.

Legret M. (2001) - Pollution et impact d'eaux de ruissellement de chaussées. Ed. LCPC, Nantes-Paris, 109 p.

Nriagu J. O. (1978) - The biogeochemistry of lead in the environment. Ed. J. O. Nriagu, Elsevier Biomedical Press, Amsterdam.

Sposito G. (1989) - The chemistry of soils. Oxford University Press, Inc., New York, 277 p.

Vialaron Ch. (1998) - L'arsenic : son histoire, son usage, son exploitation dans le département de la Haute Loire. Ed. Christian Vialaron, 127 p.

Annexe 1

Certificats d'analyse des matériaux de référence (extraits)



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material® 2709

San Joaquin Soil

Baseline Trace Element Concentrations

This Standard Reference Material (SRM) is intended primarily for use in the analysis of soils, sediments, or other materials of a similar matrix. SRM 2709 is an agricultural soil that was oven-dried, sieved, radiation sterilized, and blended to achieve a high degree of homogeneity. A unit of SRM 2709 consists of 50 g of the dried material.

The certified elements for SRM 2709 are given in Table 1. The values are based on measurements using one definitive method or two or more independent and reliable analytical methods. Noncertified values for a number of elements are given in Table 2 as additional information on the composition. The noncertified values should **NOT** be used for calibration or quality control. Analytical methods used for the characterization of this SRM are given in Table 3 along with analysts and cooperating laboratories. All values (except for carbon) are based on measurements using a sample weight of at least 250 mg. Carbon measurements are based on 100 mg samples.

NOTICE AND WARNINGS TO USERS

Expiration of Certification: This certification of SRM 2709 is valid, within the measurement uncertainties specified, until **31 December 2011**, provided the SRM is handled in accordance with instructions given in this certificate (see *Instructions for Use*). This certification is nullified if the SRM is damaged, contaminated, or otherwise modified.

Maintenance of SRM Certification: NIST will monitor this SRM over the period of its certification. If substantive technical changes occur that affect the certification before the expiration of this certificate, NIST will notify the purchaser. Return of the attached registration card will facilitate notification.

The overall direction and coordination of the analyses were under the chairmanship of M.S. Epstein and R.L. Watters, Jr. of the NIST Inorganic Analytical Research Division.

Statistical consultation was provided by S.B. Schiller of the NIST Statistical Engineering Division.

The technical and support aspects involved in the preparation, certification, and issuance of this SRM were coordinated through the NIST Standard Reference Materials Program by T.E. Gills and J.S. Kane. Revision of this certificate was coordinated through the NIST Standard Reference Materials Program by B.S. MacDonald of the NIST Measurement Services Division.

Willie E. May, Chief
Analytical Chemistry Division

Gaithersburg, MD 20899
Certificate Issue Date: 18 July 2003
See *Certificate Revision History* on Page 6

John Rumble, Jr., Chief
Measurement Services Division

Table 1. Certified Values

Element	Mass Fraction (%)	Element	Mass Fraction (µg/g)
Aluminum	7.50 ± 0.06	Antimony	7.9 ± 0.6
Calcium	1.89 ± 0.05	Arsenic	17.7 ± 0.8
Iron	3.50 ± 0.11	Barium	968 ± 40
Magnesium	1.51 ± 0.05	Cadmium	0.38 ± 0.01
Phosphorus	0.062 ± 0.005	Chromium	130 ± 4
Potassium	2.03 ± 0.06	Cobalt	13.4 ± 0.7
Silicon	29.66 ± 0.23	Copper	34.6 ± 0.7
Sodium	1.16 ± 0.03	Lead	18.9 ± 0.5
Sulfur	0.089 ± 0.002	Manganese	538 ± 17
Titanium	0.342 ± 0.024	Mercury	1.40 ± 0.08
		Nickel	88 ± 5
		Selenium	1.57 ± 0.08
		Silver	0.41 ± 0.03
		Strontium	231 ± 2
		Thallium	0.74 ± 0.05
		Vanadium	112 ± 5
		Zinc	106 ± 3

Noncertified Values: Noncertified values, shown below, are provided for information only. An element concentration value may not be certified if a bias is suspected in one or more of the methods used for certification, or if two independent methods are not available.

Table 2. Noncertified Values

Element	Mass Fraction (%)	Element	Mass Fraction (µg/g)
Carbon	1.2	Cerium	42
		Cesium	5.3
		Dysprosium	3.5
		Europium	0.9
		Gallium	14
		Gold	0.3
		Hafnium	3.7
		Holmium	0.54
		Iodine	5
		Lanthanum	23
		Molybdenum	2.0
		Neodymium	19
		Rubidium	96
		Samarium	3.8
		Scandium	12
		Thorium	11
		Tungsten	2
		Uranium	3
		Ytterbium	1.6
		Yttrium	18
		Zirconium	160



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material® 2710

Montana Soil

Highly Elevated Trace Element Concentrations

This Standard Reference Material (SRM) is intended primarily for use in the analysis of soils, sediments, or other materials of a similar matrix. SRM 2710 is a highly contaminated soil that was oven-dried, sieved, radiation sterilized, and blended to achieve a high degree of homogeneity. A unit of SRM 2710 consists of 50 g of the dried material.

The certified elements for SRM 2710 are given in Table 1. The values are based on measurements using one definitive method or two or more independent and reliable analytical methods. Noncertified values for a number of elements are given in Table 2 as additional information on the composition. The noncertified values should **NOT** be used for calibration or quality control. Analytical methods used for the characterization of this SRM are given in Table 3 along with analysts and cooperating laboratories. All values (except for carbon) are based on measurements using a sample weight of at least 250 mg. Carbon measurements are based on 100 mg samples.

NOTICE AND WARNINGS TO USERS

Expiration of Certification: This certification of SRM 2710 is valid, within the measurement uncertainties specified, until **31 December 2011**, provided the SRM is handled in accordance with instructions given in this certificate (see *Instructions for Use*). This certification is nullified if the SRM is damaged, contaminated, or otherwise modified.

Maintenance of SRM Certification: NIST will monitor this SRM over the period of its certification. If substantive technical changes occur that affect the certification before the expiration of this certificate, NIST will notify the purchaser. Return of the attached registration card will facilitate notification.

The overall direction and coordination of the analyses were under the chairmanship of M.S. Epstein and R.L. Watters, Jr. of the NIST Analytical Chemistry Division of the NIST Measurement Services Division.

Statistical consultation was provided by S.B. Schiller of the NIST Statistical Engineering Division.

The technical and support aspects involved in the original preparation, certification, and issuance of this SRM were coordinated through the NIST Standard Reference Materials Program by T.E. Gills and J.S. Kane. Revision of this certificate was coordinated through the NIST Standard Reference Materials Program by B.S. MacDonald of the NIST Measurement Services Division.

Willie E. May, Chief
Analytical Chemistry Division

Gaithersburg, MD 20899
Certificate Issue Date: 18 July 2003
See Certificate Revision History on Page 6

John Rumble, Jr., Chief
Measurement Services Division

Table 1. Certified Values

Element	Mass Fraction (%)	Element	Mass Fraction (mg/kg)
Aluminium	6.44 ± 0.08	Antimony	38.4 ± 3
Calcium	1.25 ± 0.03	Arsenic	626 ± 38
Iron	3.38 ± 0.10	Barium	707 ± 51
Magnesium	0.853 ± 0.042	Cadmium	21.8 ± 0.2
Manganese	1.01 ± 0.04	Copper	2950 ± 130
Phosphorus	0.106 ± 0.015	Lead	5532 ± 80
Potassium	2.11 ± 0.11	Mercury	32.6 ± 1.8
Silicon	28.97 ± 0.18	Nickel	14.3 ± 1.0
Sodium	1.14 ± 0.06	Silver	35.3 ± 1.5
Sulfur	0.240 ± 0.006	Vanadium	76.6 ± 2.3
Titanium	0.283 ± 0.010	Zinc	6952 ± 91

Noncertified Values: Noncertified values shown below are provided for information only. An element concentration value is not certified if a bias is suspected in one or more of the methods used for certification, or if two independent methods are not available.

Table 2. Noncertified Values

Element	Mass Fraction (%)	Element	Mass Fraction (mg/kg)
Carbon	3	Bromine	6
		Cerium	57
		Cesium	107
		Chromium	39
		Cobalt	10
		Dysprosium	5.4
		Europium	1
		Gallium	34
		Gold	0.6
		Hafnium	3.2
		Holmium	0.6
		Indium	5.1
		Lanthanum	34
		Molybdenum	19
		Neodymium	23
		Rubidium	120
		Samarium	7.8
		Scandium	8.7
		Strontium	330
		Thallium	1.3
		Thorium	13
		Tungsten	93
		Uranium	25
		Ytterbium	1.3
		Yttrium	23



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material® 2711

Montana Soil

Moderately Elevated Trace Element Concentrations

This Standard Reference Material (SRM) is intended primarily for use in the analysis of soils, sediments, or other materials of a similar matrix. SRM 2711 is a moderately contaminated soil that was oven-dried, sieved, radiation sterilized, and blended to achieve a high degree of homogeneity. A unit of SRM 2711 consists of 50 g of the dried material.

The certified elements for SRM 2711 are given in Table 1. The values are based on measurements using one definitive method or two or more independent and reliable analytical methods. Noncertified values for a number of elements are given in Table 2 as additional information on the composition. The noncertified values should **NOT** be used for calibration or quality control. Analytical methods used for the characterization of this SRM are given in Table 3 along with analysts and cooperating laboratories. All values (except for carbon) are based on measurements using a sample weight of at least 250 mg. Carbon measurements are based on 100 mg samples.

NOTICE AND WARNINGS TO USERS

Expiration of Certification: This certification of SRM 2711 is valid, within the measurement uncertainties specified, until **31 December 2011**, provided the SRM is handled in accordance with instructions given in this certificate (see *Instructions for Use*). This certification is nullified if the SRM is damaged, contaminated, or otherwise modified.

Maintenance of SRM Certification: NIST will monitor this SRM over the period of its certification. If substantive technical changes occur that affect the certification before the expiration of this certificate, NIST will notify the purchaser. Return of the attached registration card will facilitate notification.

The overall direction and coordination of the analyses were under the chairmanship of M.S. Epstein and R.L. Watters, Jr. of the NIST Inorganic Analytical Research Division.

Statistical consultation was provided by S.B. Schiller of the NIST Statistical Engineering Division.

The technical and support aspects involved in the preparation, certification, and issuance of this SRM were coordinated through the NIST Standard Reference Materials Program by T.E. Gills and J.S. Kane. Revision of this certificate was coordinated through the NIST Standard Reference Materials Program by B.S. MacDonald of the NIST Measurement Services Division.

Willie E. May, Chief
Analytical Chemistry Division

Gaithersburg, MD 20899
Certificate Issue Date: 18 July 2003
See *Certificate Revision History* on Page 6

John Rumble, Jr., Chief
Measurement Services Division

Table 1. Certified Values

Element	Mass Fraction (%)	Element	Mass Fraction (µg/g)
Aluminum	6.53 ± 0.09	Antimony	19.4 ± 1.8
Calcium	2.88 ± 0.08	Arsenic	105 ± 8
Iron	2.89 ± 0.06	Barium	726 ± 38
Magnesium	1.05 ± 0.03	Cadmium	41.70 ± 0.25
Phosphorus	0.086 ± 0.007	Copper	114 ± 2
Potassium	2.45 ± 0.08	Lead	1162 ± 31
Silicon	30.44 ± 0.19	Manganese	638 ± 28
Sodium	1.14 ± 0.03	Mercury	6.25 ± 0.19
Sulfur	0.042 ± 0.001	Nickel	20.6 ± 1.1
Titanium	0.306 ± 0.023	Selenium	1.52 ± 0.14
		Silver	4.63 ± 0.39
		Strontium	245.3 ± 0.7
		Thallium	2.47 ± 0.15
		Vanadium	81.6 ± 2.9
		Zinc	350.4 ± 4.8

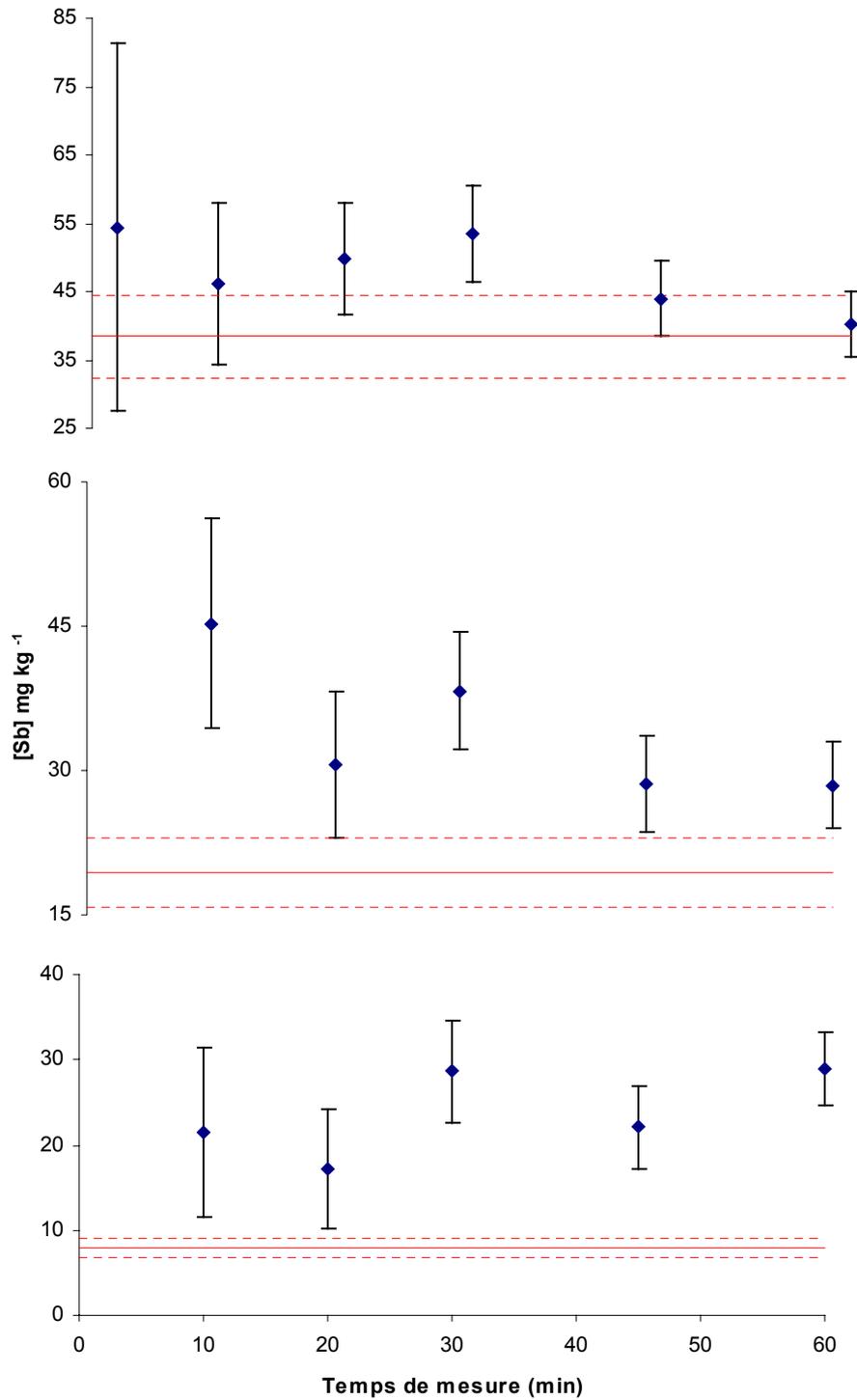
Noncertified Values: Noncertified values, shown below, are provided for information only. An element concentration value may not be certified, if a bias is suspected in one or more of the methods used for certification, or if two independent methods are not available.

Table 2. Noncertified Values

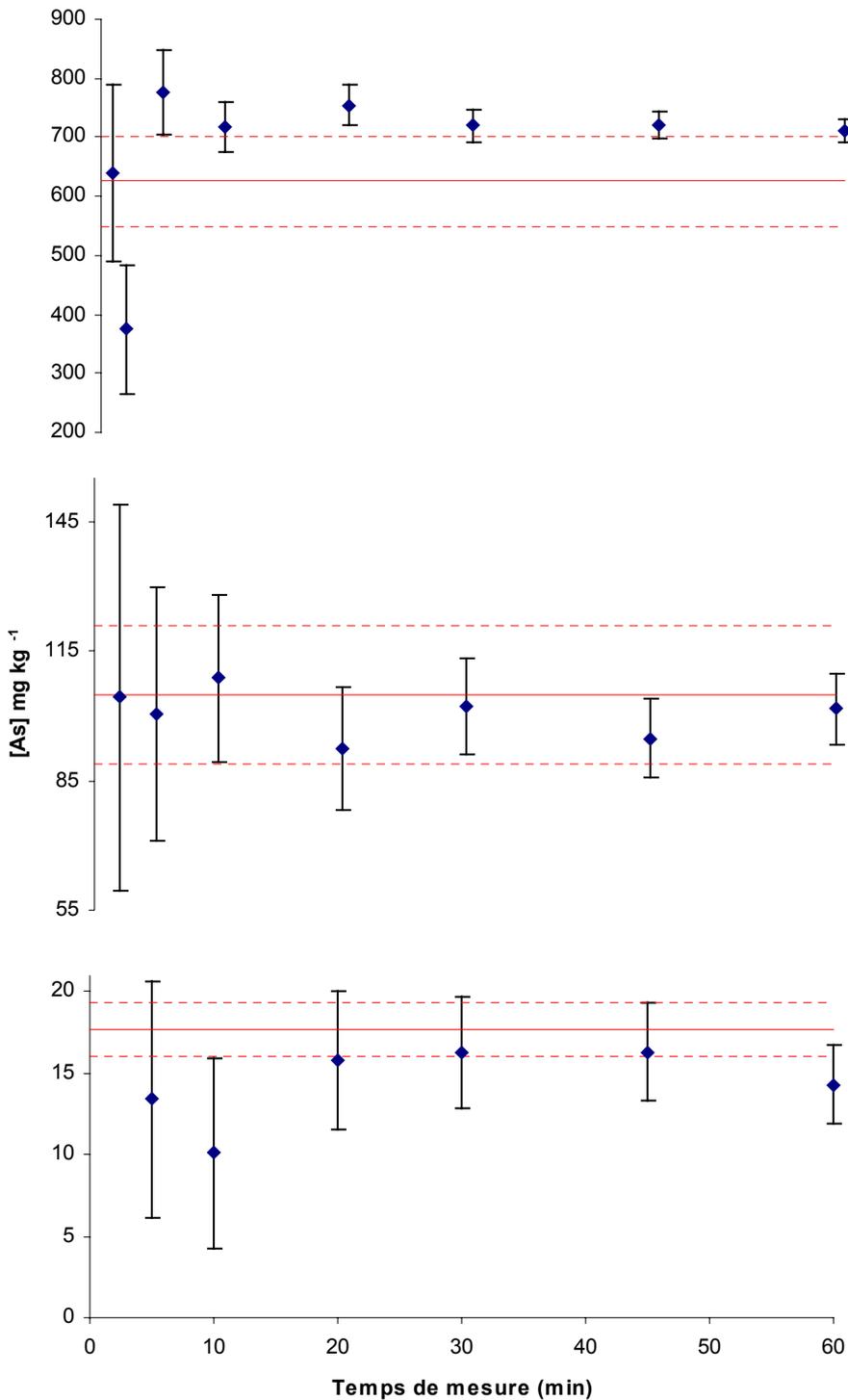
Element	Mass Fraction (%)	Element	Mass Fraction (µg/g)
Carbon	2	Bromine	5
		Cerium	69
		Cesium	6.1
		Chromium	47
		Cobalt	10
		Dysprosium	5.6
		Europium	1.1
		Gallium	15
		Gold	.03
		Hafnium	7.3
		Holmium	1
		Indium	1.1
		Iodine	3
		Lanthanum	40
		Molybdenum	1.6
		Neodymium	31
		Rubidium	110
		Samarium	5.9
		Scandium	9
		Thorium	14
		Tungsten	3
		Uranium	2.6
		Ytterbium	2.7
		Yttrium	25
		Zirconium	230

Annexe 2

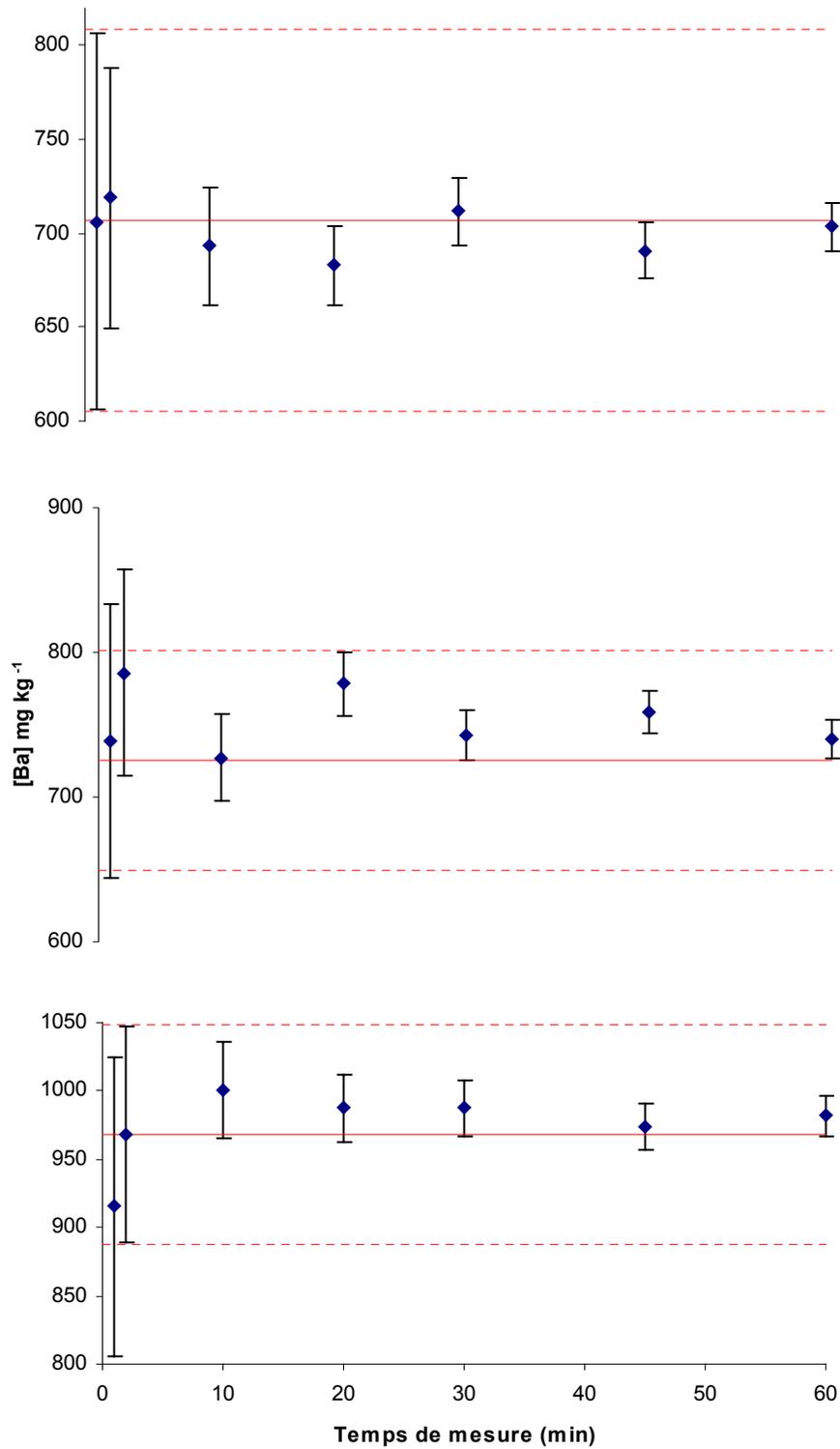
Evaluation de la justesse du spectromètre de fluorescence X par élément (données extraites de l'illustration 6)



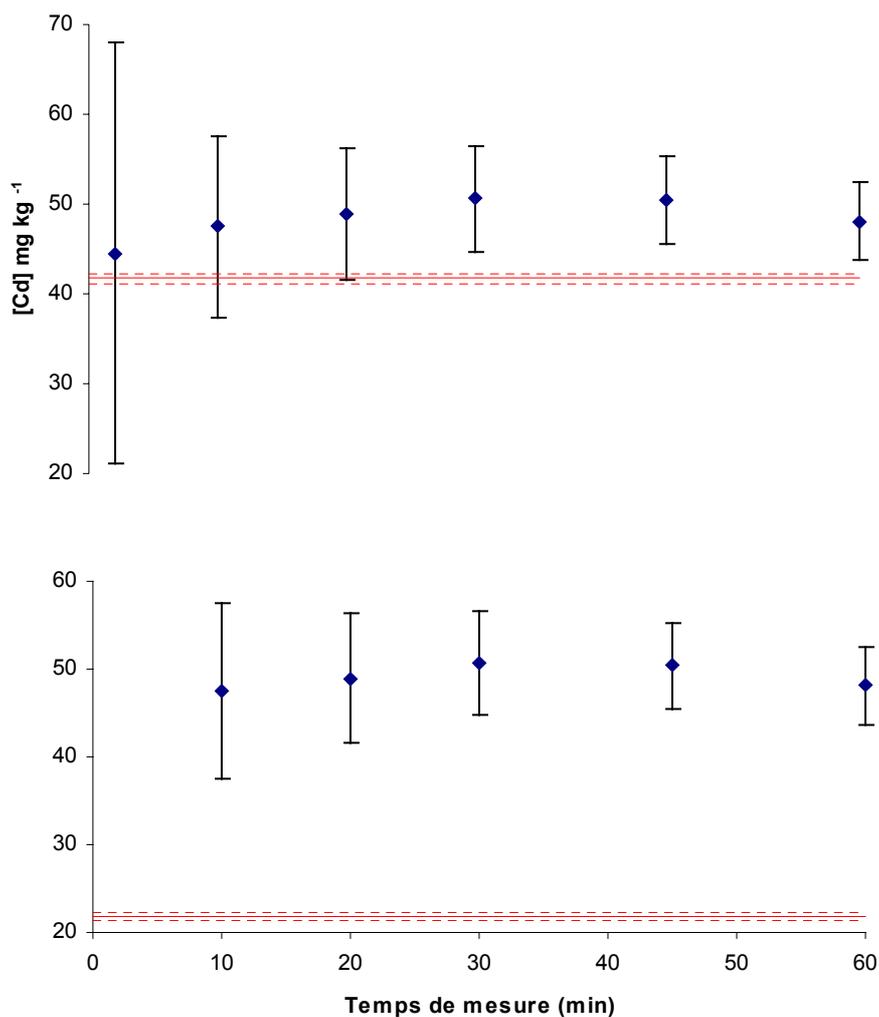
Concentrations en antimoine (mg kg^{-1}) des matériaux de référence NIST 2709, 2711 et 2710 (de bas en haut) en fonction du temps de mesure (minutes). La ligne pleine en rouge représente la concentration en antimoine du matériau de référence et les lignes en pointillé rouge représentent l'incertitude de cette concentration (2σ).



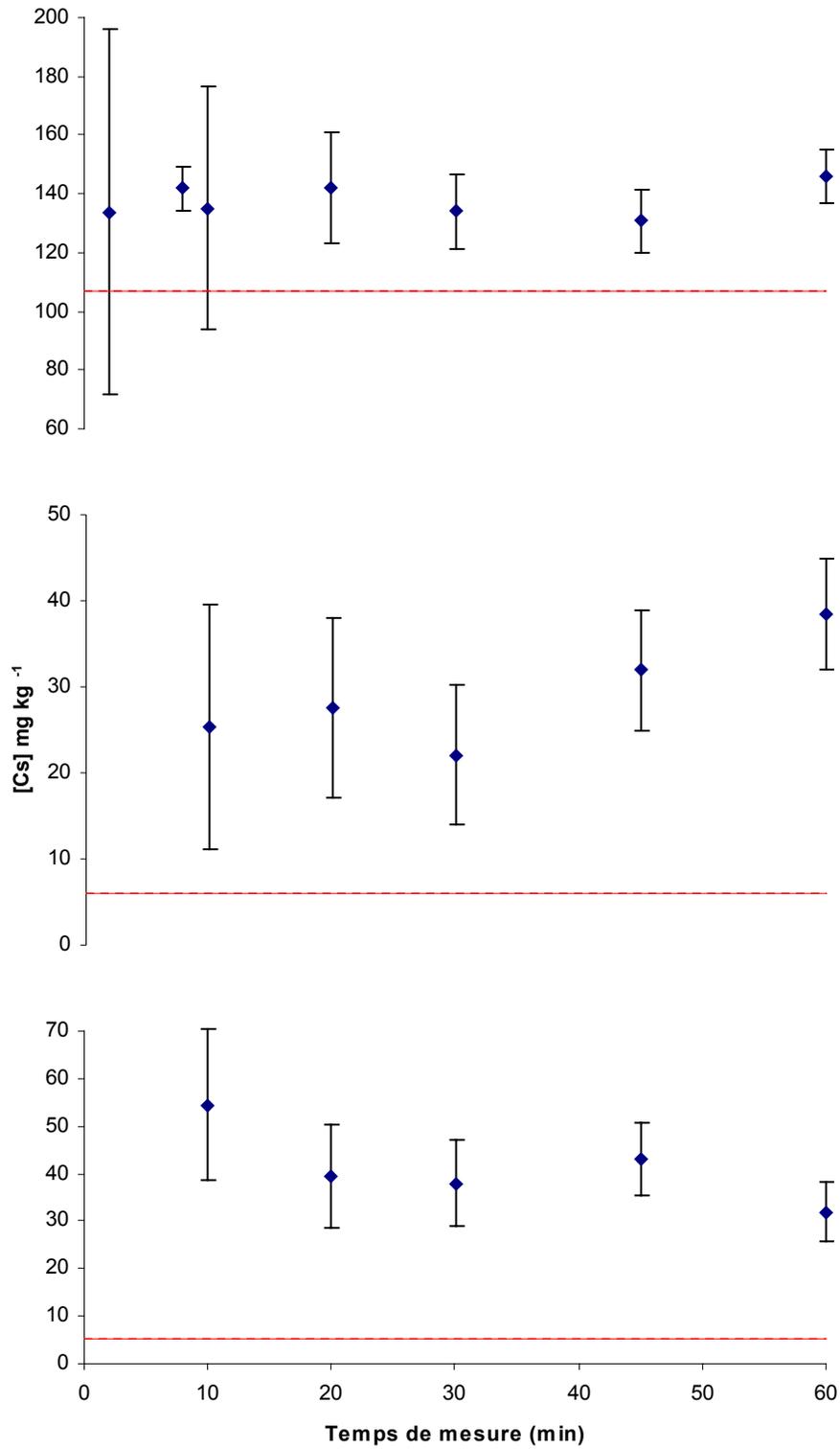
Concentrations en arsenic (mg kg^{-1}) des matériaux de référence NIST 2709, 2711 et 2710 (de bas en haut) en fonction du temps de mesure (minutes). La ligne pleine en rouge représente la concentration en arsenic du matériau de référence et les lignes en pointillé rouge représentent l'incertitude de cette concentration (2σ). Les concentrations élevées en As dans le matériau de référence 2710 sont dues à l'interférence avec le Pb.



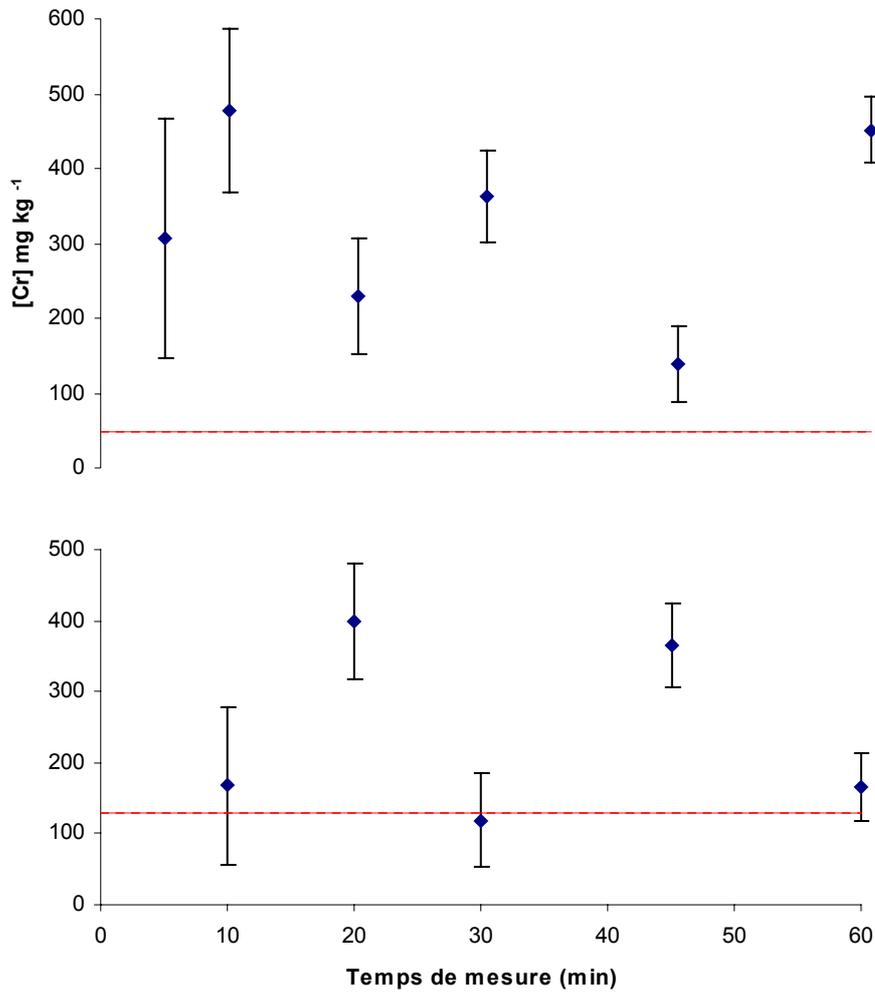
Concentrations en baryum (mg kg⁻¹) des matériaux de référence NIST 2709, 2711 et 2710 (de bas en haut) en fonction du temps de mesure (minutes). La ligne pleine en rouge représente la concentration en baryum du matériau de référence et les lignes en pointillé rouge représentent l'incertitude de cette concentration (2σ).



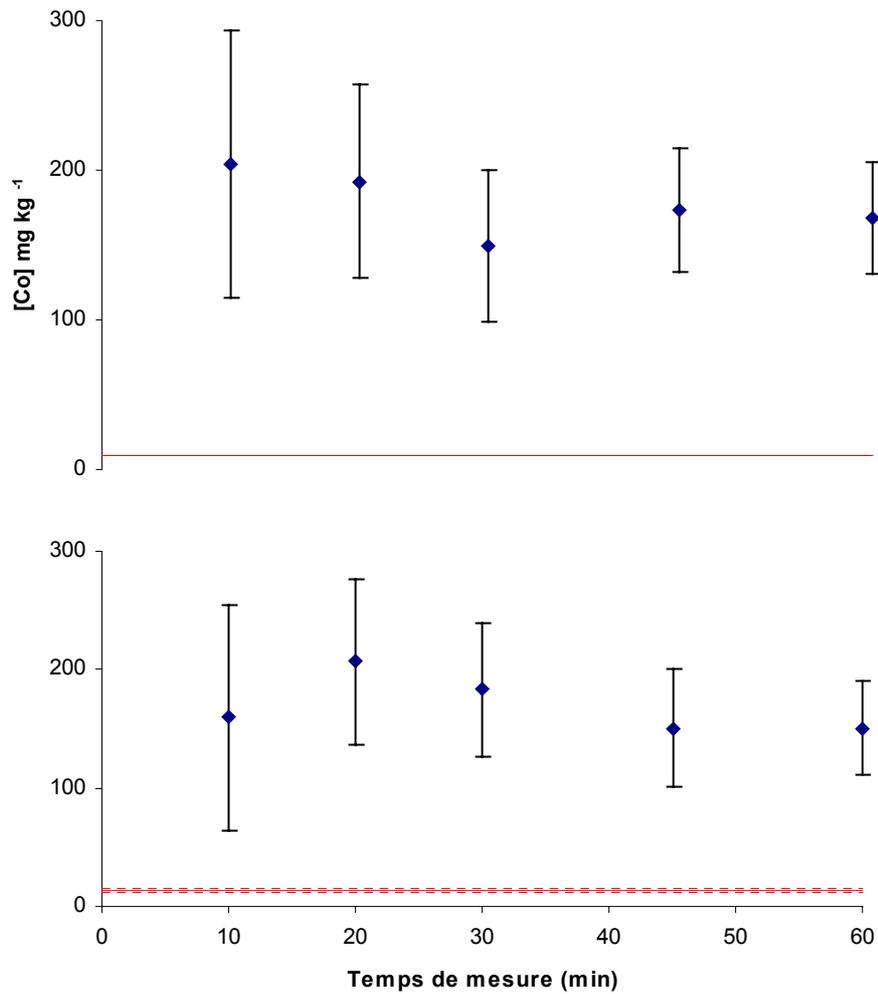
Concentrations en cadmium (mg kg^{-1}) des matériaux de référence NIST 2711 et 2710 (de bas en haut) en fonction du temps de mesure (minutes). La ligne pleine en rouge représente la concentration en cadmium du matériau de référence et les lignes en pointillé rouge représentent l'incertitude de cette concentration (2σ).



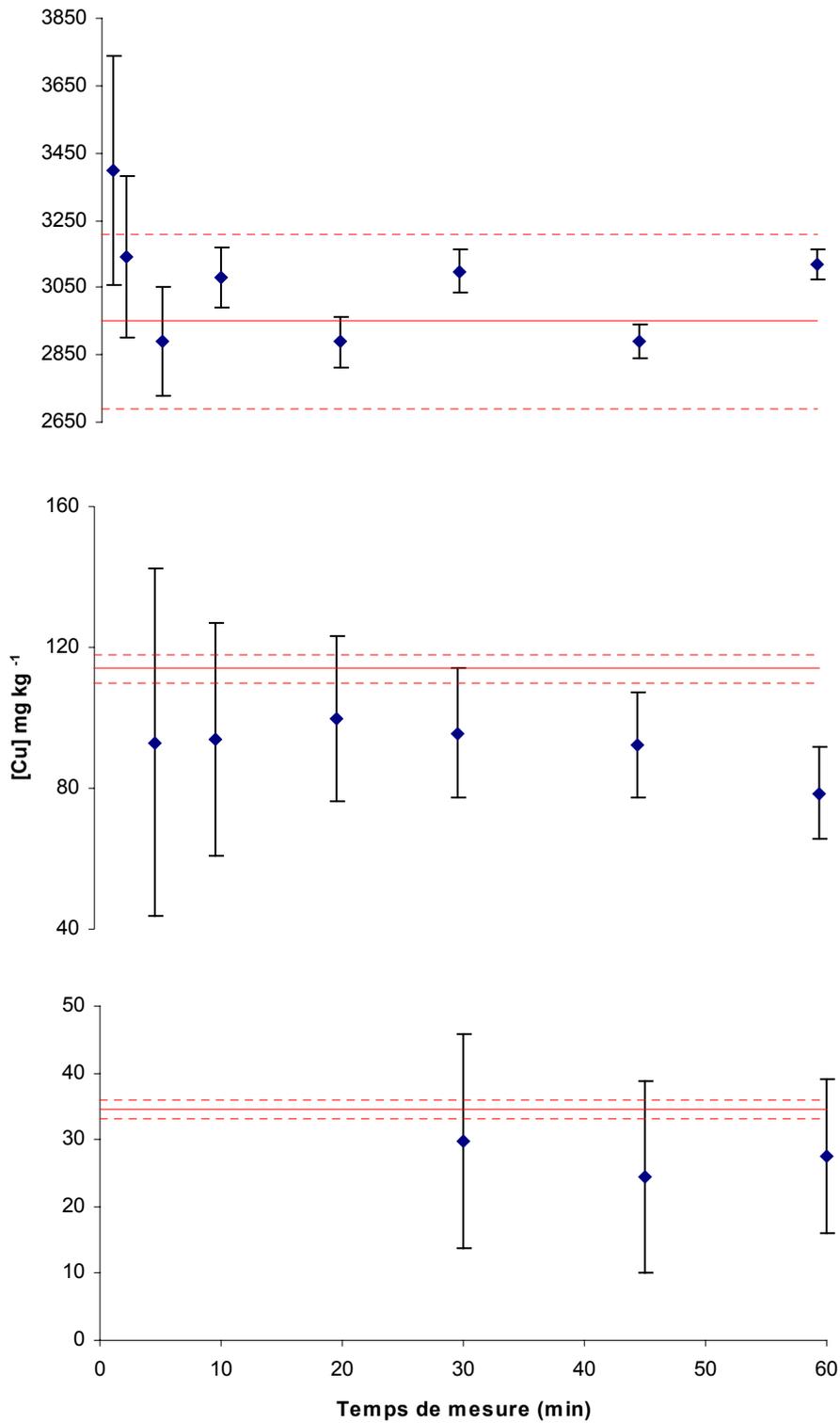
Concentrations en césium (mg kg⁻¹) des matériaux de référence NIST 2709, 2711 et 2710 (de bas en haut) en fonction du temps de mesure (minutes). La ligne pleine en rouge représente la concentration non certifiée en césium du matériau de référence.



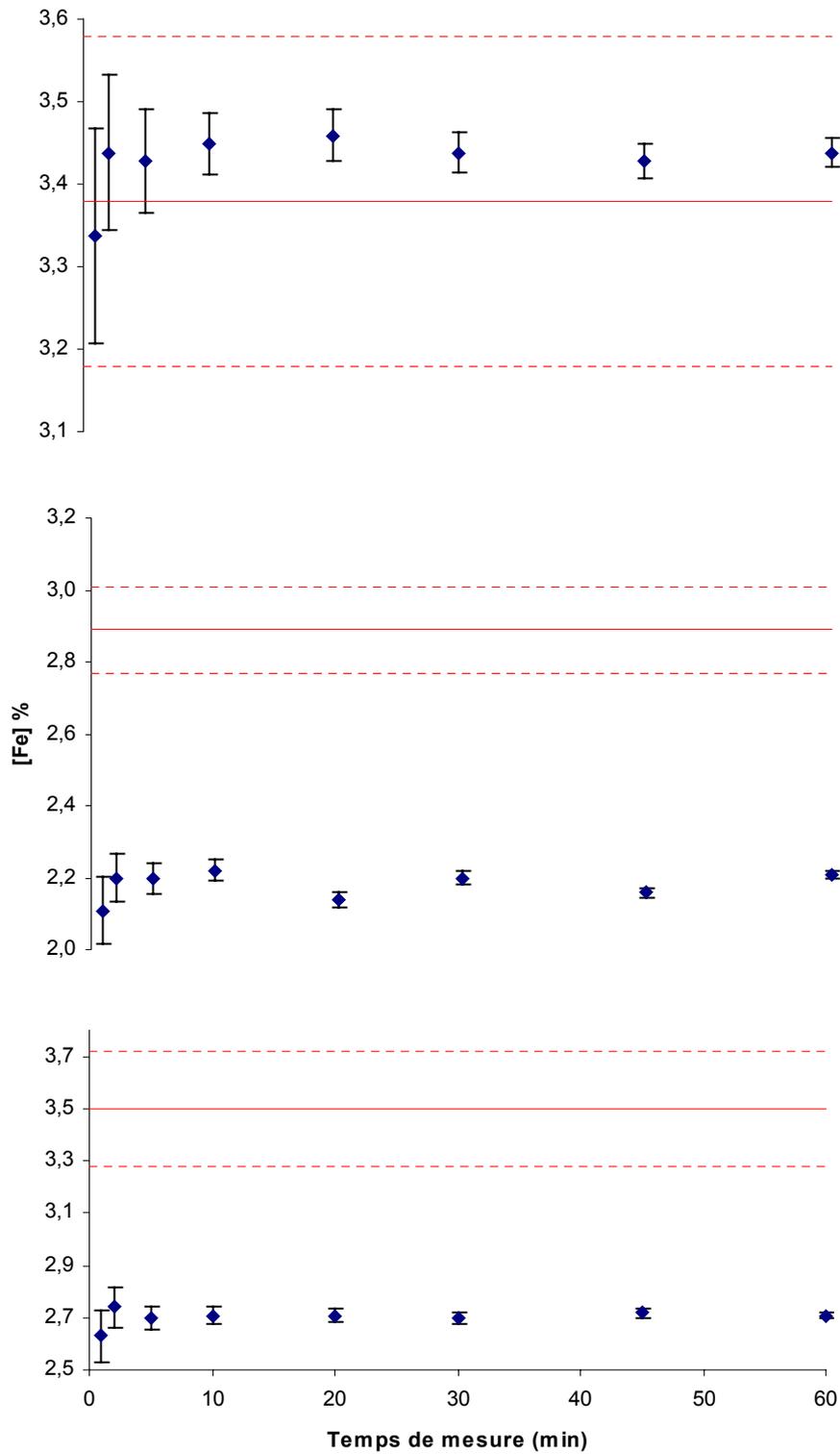
Concentrations en chrome (mg kg^{-1}) des matériaux de référence NIST 2709 et 2711 (de bas en haut) en fonction du temps de mesure (minutes). La ligne pleine en rouge représente la concentration non certifiée en chrome du matériau de référence.



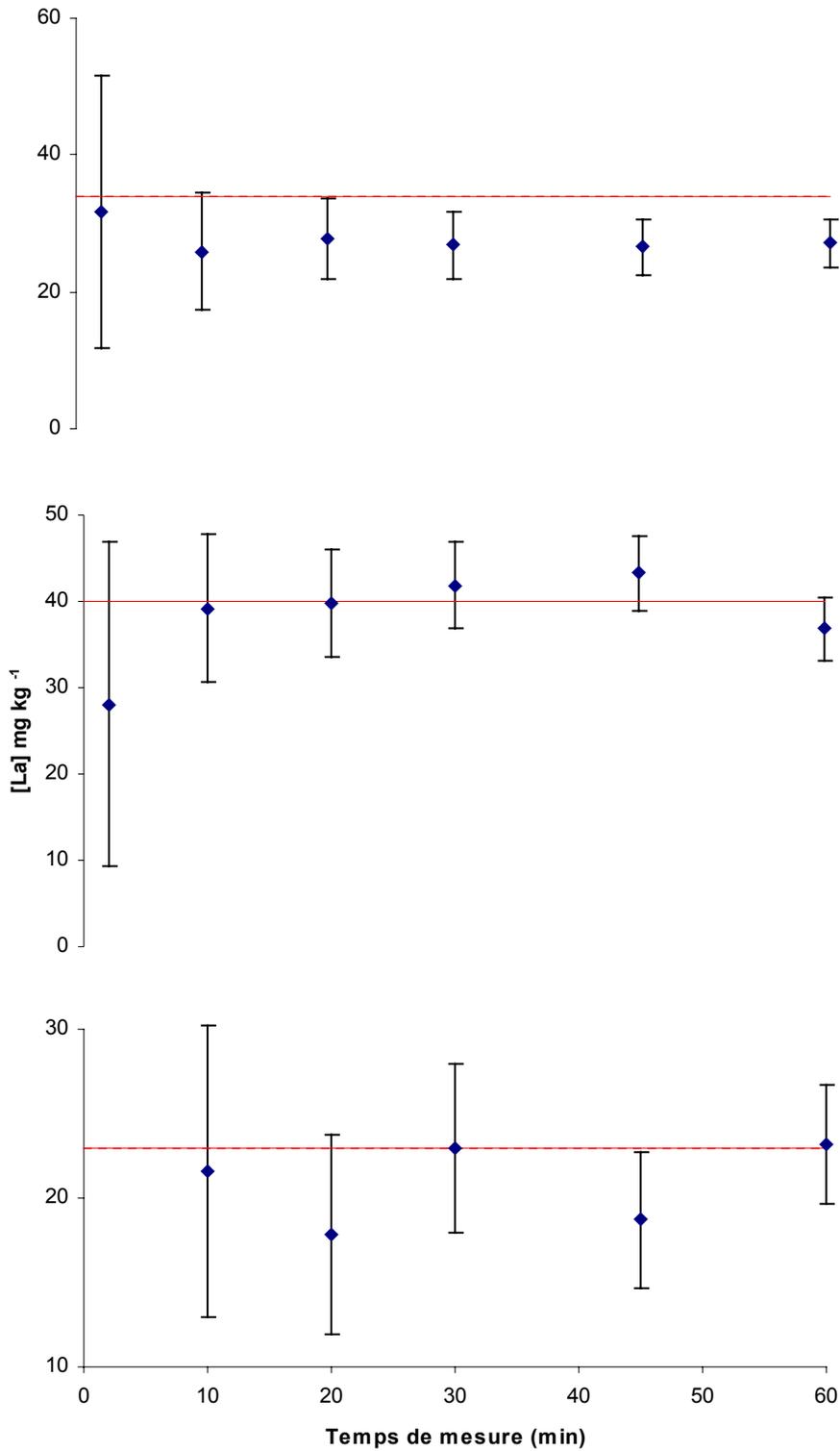
Concentrations en cobalt (mg kg^{-1}) des matériaux de référence NIST 2709 et 2711 (de bas en haut) en fonction du temps de mesure (minutes). La ligne pleine en rouge représente la concentration en cobalt du matériau de référence et les lignes en pointillé rouge représentent l'incertitude de cette concentration (2σ) ; valeur non certifiée dans le cas du 2711.



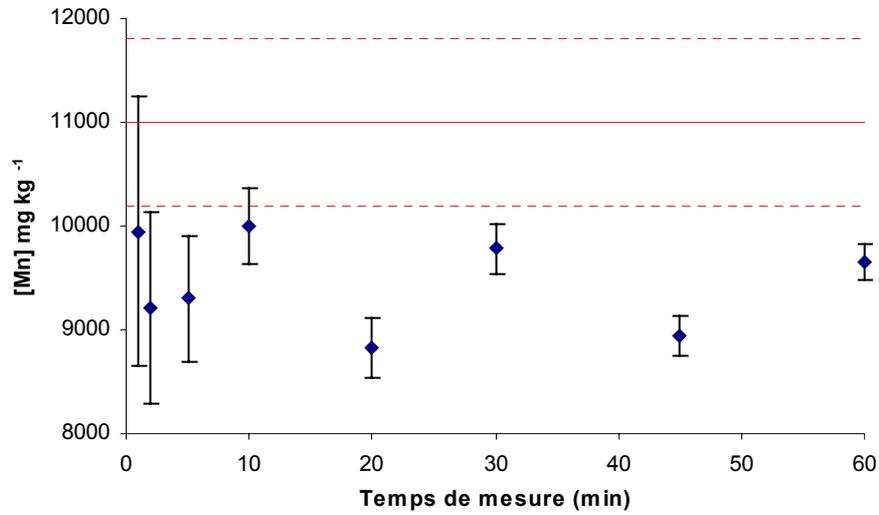
Concentrations en cuivre (mg kg⁻¹) des matériaux de référence NIST 2709, 2711 et 2710 (de bas en haut) en fonction du temps de mesure (minutes). La ligne pleine en rouge représente la concentration en cuivre du matériau de référence et les lignes en pointillé rouge représentent l'incertitude de cette concentration (2σ).



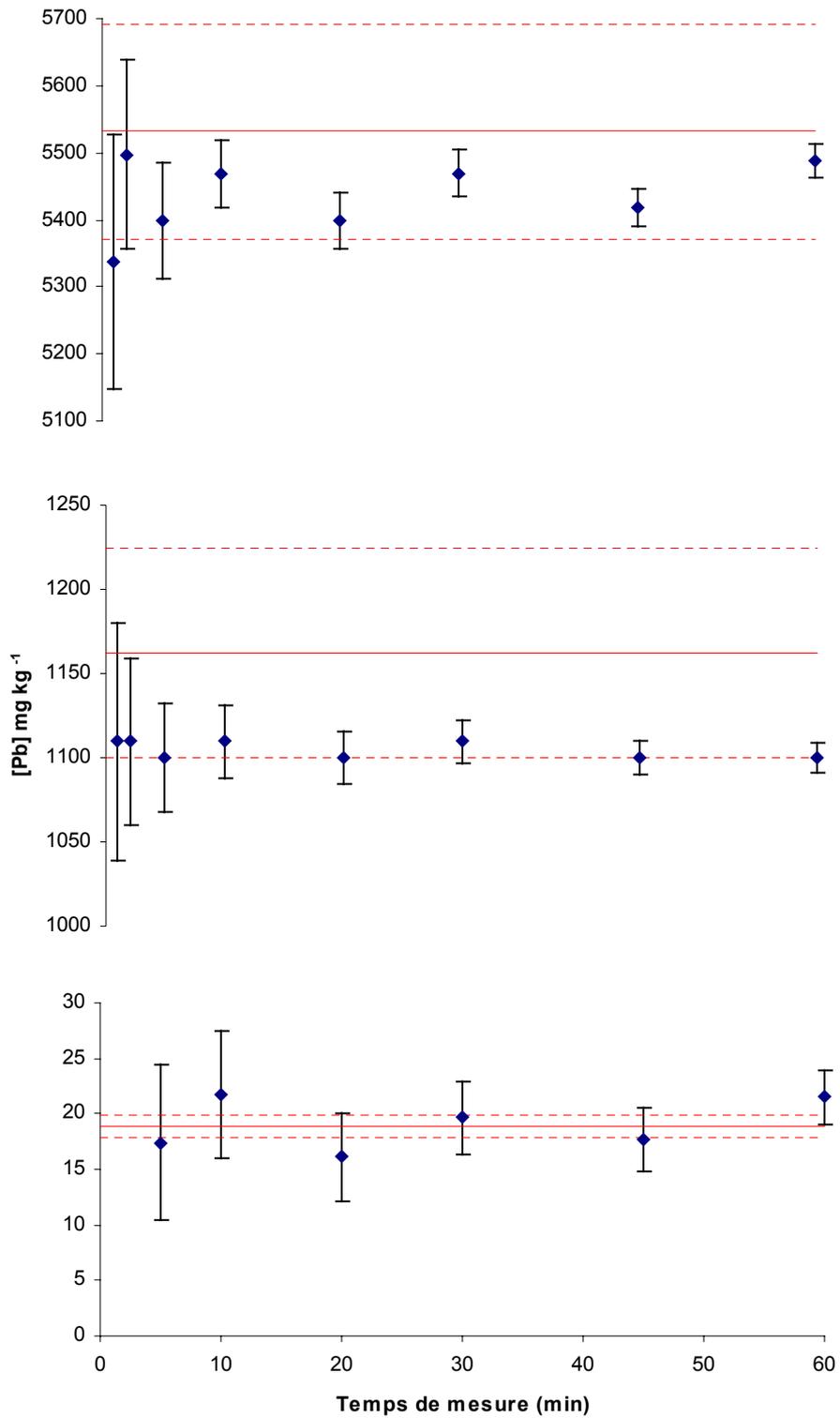
Concentrations en fer (%) des matériaux de référence NIST 2709, 2711 et 2710 (de bas en haut) en fonction du temps de mesure (minutes). La ligne pleine en rouge représente la concentration en fer du matériau de référence et les lignes en pointillé rouge représentent l'incertitude de cette concentration (2σ).



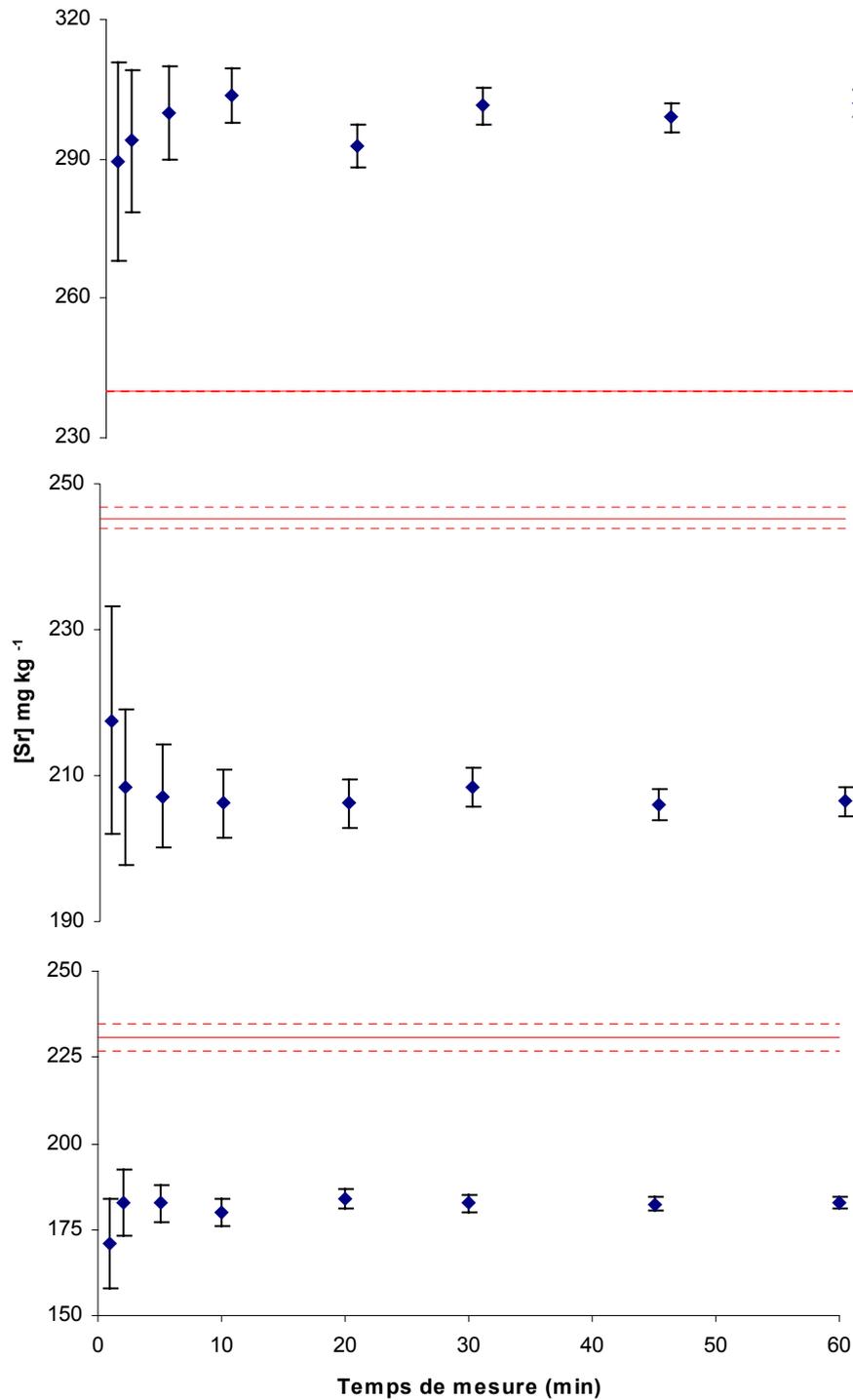
Concentrations en lanthane (mg kg^{-1}) des matériaux de référence NIST 2709, 2711 et 2710 (de bas en haut) en fonction du temps de mesure (minutes). La ligne pleine en rouge représente la concentration en lanthane du matériau de référence et les lignes en pointillé rouge représentent l'incertitude de cette concentration (2σ).



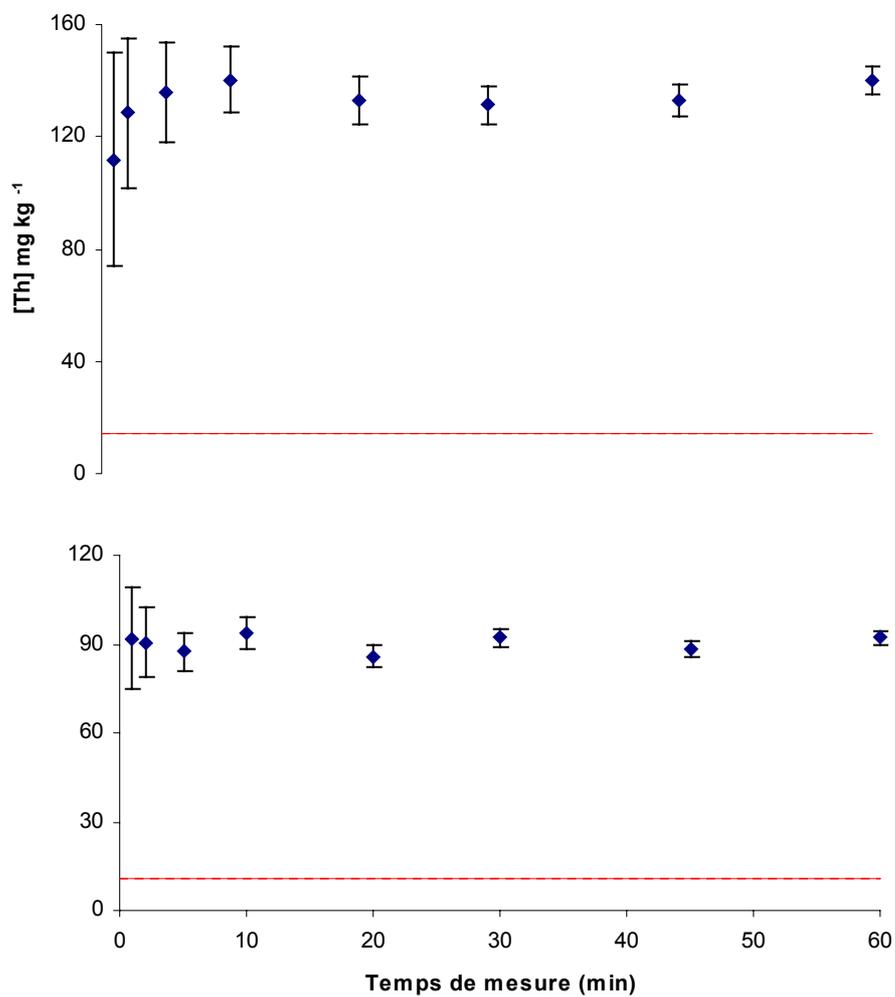
Concentrations en manganèse (mg kg^{-1}) du matériau de référence NIST 2710 en fonction du temps de mesure (minutes). La ligne pleine en rouge représente la concentration en manganèse du matériau de référence et les lignes en pointillé rouge représentent l'incertitude de cette concentration (2σ).



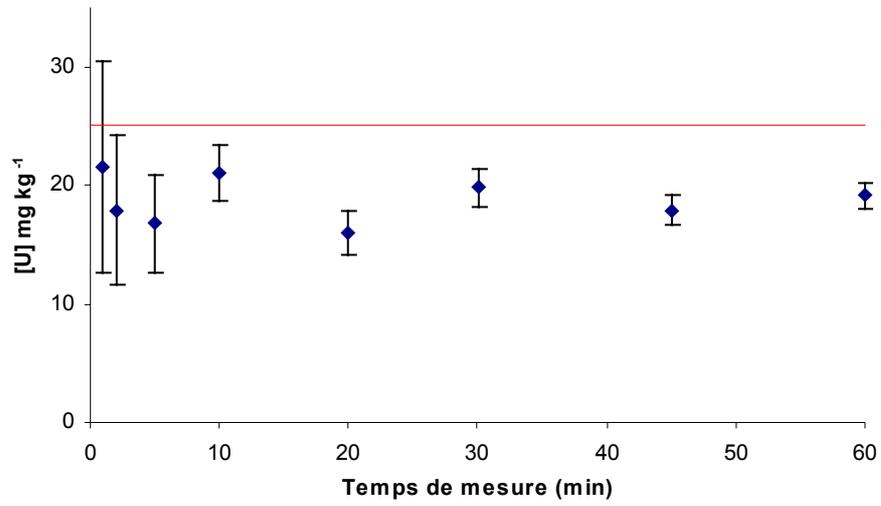
Concentrations en plomb (mg kg^{-1}) des matériaux de référence NIST 2709, 2711 et 2710 (de bas en haut) en fonction du temps de mesure (minutes). La ligne pleine en rouge représente la concentration en plomb du matériau de référence et les lignes en pointillé rouge représentent l'incertitude de cette concentration (2σ).



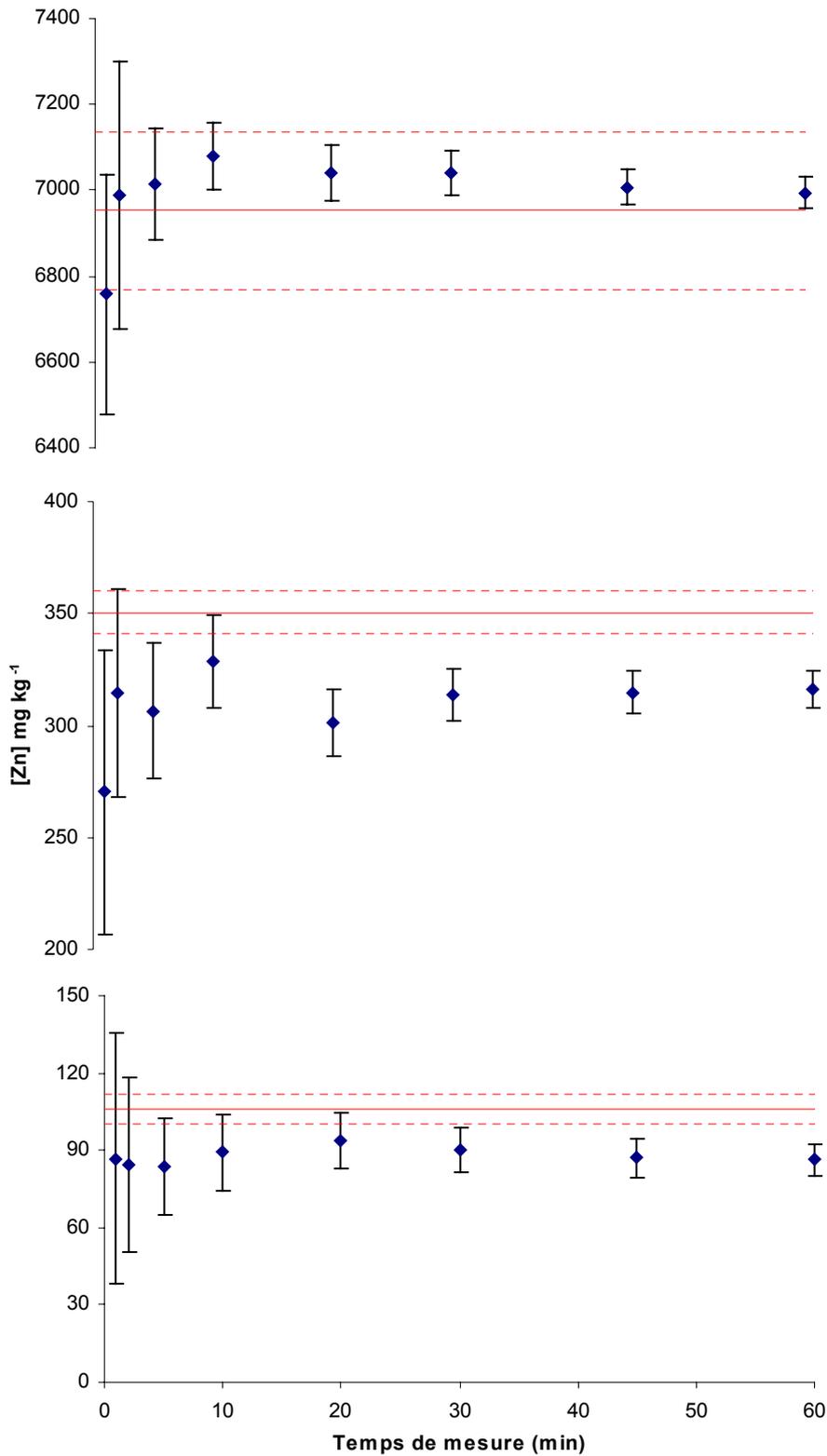
Concentrations en strontium (mg kg^{-1}) des matériaux de référence NIST 2709, 2711 et 2710 (de bas en haut) en fonction du temps de mesure (minutes). La ligne pleine en rouge représente la concentration en strontium du matériau de référence et les lignes en pointillé rouge représentent l'incertitude de cette concentration (2σ); valeur non certifiée pour 2709.



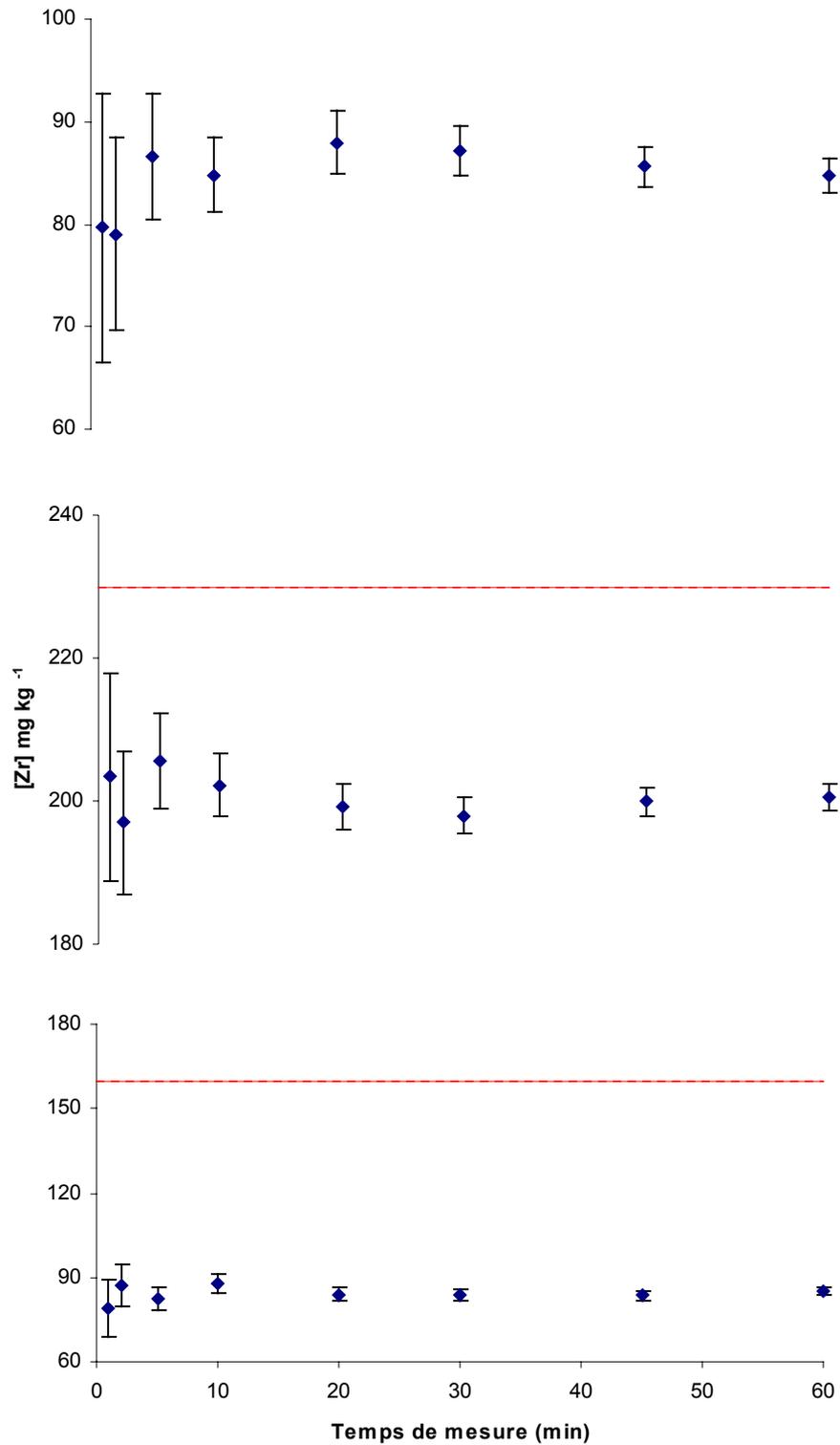
Concentrations en thorium (mg kg⁻¹) des matériaux de référence NIST 2709, 2711 et 2710 (de bas en haut) en fonction du temps de mesure (minutes). La ligne pleine en rouge représente la concentration non certifiée en thorium du matériau de référence.



Concentrations en uranium (mg kg^{-1}) du matériau de référence NIST 2710 en fonction du temps de mesure (minutes). La ligne pleine en rouge représente la concentration en baryum non certifiée du matériau de référence.



Concentrations en zinc (mg kg^{-1}) des matériaux de référence NIST 2709, 2711 et 2710 (de bas en haut) en fonction du temps de mesure (minutes). La ligne pleine en rouge représente la concentration en zinc du matériau de référence et les lignes en pointillé rouge représentent l'incertitude de cette concentration.



Concentrations en zirconium (mg kg^{-1}) des matériaux de référence NIST 2709 et 2711 (de bas en haut) en fonction du temps de mesure (minutes). La ligne pleine en rouge représente la concentration non certifiée en zirconium du matériau de référence.



**Centre scientifique et technique
Service EPI**

3, avenue Claude-Guillemain
BP 6009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34