

Meilleures pratiques d'analyse de polluants ciblés dans des matrices solides complexes (déchets, sols et matériaux pollués)



C4H5O2_5 2/ 9/99 THERMC 4H 50 2 0G 300.000 5000.000 1392.000 1
1.64121890E+01 1.20184883E-02-4.40468566E-06 7.30124728E-10-4.42784365E-14 2

**MEILLEURES PRATIQUES D'ANALYSE DE POLLUANTS CIBLES
DANS DES MATRICES SOLIDES COMPLEXES
(DECHETS, SOLS ET MATERIAUX POLLUES)**

RAPPORT FINAL

décembre 2004

Ch. BAZIN, J. MÉHU - POLDEN INSAVALOR

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

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

Avertissement :

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

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

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :
RECORD, Meilleures pratiques d'analyse de polluants ciblés dans des matrices solides complexes (déchets, sols et matériaux pollués), 2004, 220 p, n°03-0130/1A.
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

© RECORD, 2004

Meilleures pratiques d'analyse de polluants ciblés dans des matrices solides complexes (déchets, sols et matériaux pollués)

RÉSUMÉ

Pour répondre aux problèmes posés par la métrologie des matrices solides complexes (déchets, boues, sols et matériaux pollués), il existe une grande variété de textes de références (cahiers techniques, normes, procédures internes à chaque laboratoire). Ces sources d'informations, aussi récentes soient-elles, présentent plusieurs inconvénients majeurs :

- elles ne recouvrent pas tous les paramètres prescrits par la réglementation sur les déchets et sols pollués,
- leur domaine d'application n'est pas toujours compatible avec la nature des matrices étudiées,
- les phases amont de l'analyse chimique (conditionnement, conservation, sous-échantillonnage, préparation, extraction, minéralisation, digestion...) sont rarement abordées,
- enfin, elles n'ont pas toutes fait l'objet des mêmes attentions au niveau de leur fiabilité, reproductibilité, sensibilité, robustesse...

Parallèlement à ces constats, les normes évoluent, et il arrive que des prescriptions réglementaires ne soient plus adéquates, du fait de la disparition de la norme préconisée, ou de l'existence d'une norme plus récente.

La présente étude veut apporter une contribution concrète à l'établissement d'un guide des meilleures pratiques d'analyses pour dix "polluants" ciblés dans des matrices complexes qui pourra être utilisé directement par les acteurs concernés (industriels, bureaux d'études, administrations, ADEME, laboratoires...). Les résultats de l'études sont matérialisés par une fiche technique par polluant.

Ces fiches techniques établissent des recommandations détaillées sur les meilleures pratiques à suivre pour l'analyse du polluant. Chaque fiche fait le point sur la nature du problème posé par le polluant et sur la réglementation qui le concerne, en donne une fiche signalétique (description, propriétés physico-chimiques, comportementales, danger), décrit les méthodes d'analyses prescrites par la réglementation ainsi que les autres méthodes existantes, signale les interférences et les rendements d'extraction lorsqu'ils sont connus. Pour certains paramètres, des recommandations sont formulées par des experts.

Les thèmes traités sont les suivants :

- solvants chlorés
- polychlorobiphényles
- spéciation du chrome
- spéciation de l'arsenic
- méthodes de mise en solution des éléments minéraux par minéralisation et fusion alcaline
- paramètres microbiologiques et parasitologiques des boues
- hydrocarbures
- mise en solution du mercure et autres métaux volatils
- spéciation du soufre
- COT

Mots clés :

Déchets - Métrologie - Spéciation - COT - AOX - Solvants chlorés - Arsenic - Chrome - Soufre - Minéralisation - Mercure - Métaux - Hydrocarbures - Agents pathogènes - PCB

Better practices for pollutants analysis in complex solid matrices (waste, soils and contaminated materials)

SUMMARY

To give an answer to the main problems about metrology for complex solid waste (waste, sludge, contaminated matter), we can refer to several documents such as technical book, official standards... These informations, even the most recent ones, have important disadvantages :

- they never cover all the measurements ordered by the waste and contaminated soils regulations
- their scope is not always compatible with the type of the studied matrix,
- most often, the preliminary steps of the chemical analysis (conditioning, preservation, sampling, extraction, mineralization, digestion...) are not described,
- at last, for most of these methods, there is no information on their sensitivity, repeatability, reliability...

At the same time, standards are steadily evolving and sometime regulation does not take into account standards modifications.

The main purpose of this study is to begin practical and technical guidelines for improvement of analytical methods for ten pollutants in solid waste. These guidelines are dedicated to administration, laboratories, industrials, and environmental experts. Ten guidelines are the result of this work.

These technical guidelines give detailed recommendations on best practices for waste analysis. Each document sums up the situation on the choosed pollutant and on the related regulation, give a description (chemical and physical properties, behaviour, hazardous properties...), describe official standards and others methods for analysis, indicate the main interferences or extraction efficiency, when they are known. Some recommendations are formulated by experts.

The ten subjects are :

- chlorinated solvents
- hydrocarbons
- total organic carbon
- BCP
- mercury and other volatils metals mineralization
- chromium speciation
- sulfur speciation
- arsenic speciation
- making metals soluble by mineralization or alcaline digestion
- pathogens agents in sluge

Keywords :

Waste - Analysis - TOC - AOX - Arsenic - Chromium - Sulfur - Mineralization - Mercury - Metals - Hydrocarbons - Pathogens - BCP

Meilleures pratiques d'analyse de polluants ciblés dans des matrices solides complexes (déchets, sols et matériaux pollués)

1 - Contexte de l'étude

Pour répondre aux problèmes posés par la métrologie des matrices solides complexes (déchets, sols et matériaux pollués), il existe une grande variété de textes de références :

- le Cahier Technique n°12 du Ministère de l'Environnement et la version actualisée par l'ADEME en 1995,
- les normes, fascicules de documentation et projets de normes de l'AFNOR, du CEN et de l'ISO,
- des protocoles particuliers issus de pays étrangers (EPA, ASTM...),
- des procédures "maison" propres à chaque entreprise et transmises par connaissance.

Ces sources d'informations, aussi récentes soient-elles, présentent toutefois plusieurs inconvénients majeurs :

- elles ne recouvrent pas l'ensemble des paramètres prescrits par la réglementation sur les déchets et sols pollués,
- leur domaine d'application n'est parfois pas compatible avec la nature des matrices étudiées (plusieurs normes dédiées à l'analyse des eaux ont été prises comme référence pour l'analyse des déchets et ne sont techniquement pas applicables à ces matrices),
- malgré leur impact considérable sur le résultat produit, les phases amont de l'analyse chimique proprement dite (conditionnement, conservation, sous-échantillonnage au laboratoire, préparation de l'échantillon, extraction, minéralisation, digestion...) sont rarement abordées dans les normes qui décrivent les analyses le plus souvent à partir du passage dans l'analyseur,
- enfin, elles n'ont pas toutes fait l'objet des mêmes attentions au niveau de leur fiabilité, reproductibilité, sensibilité, robustesse, et il y a un manque de lisibilité et de recul sur certaines d'entre elles.

Parallèlement à ces constats, les normes évoluent, certaines sont supprimées, d'autres apparaissent, et il arrive que des prescriptions réglementaires ne soient plus adéquates, soit du fait de la disparition de la norme préconisée, soit du fait de l'existence d'une norme plus récente et plus pertinente.

La présente étude veut apporter une contribution concrète à l'établissement d'un guide des meilleures pratiques d'analyses pour dix "polluants" ou "caractéristiques" ciblés dans des matrices complexes (déchets et sols pollués) qui pourra être utilisé directement par les acteurs concernés (industriels, bureaux d'études, administrations, ADEME, laboratoires...) et servir de document de travail pour ces mêmes acteurs au sein de commissions de normalisation nationale ou internationale. Les résultats de l'étude sont matérialisés par une fiche technique pour chaque polluant, réunies dans un classeur et accompagnées d'une version informatique.

Ces fiches techniques établissent des recommandations détaillées sur les meilleures pratiques à suivre pour l'analyse ou la caractérisation, depuis l'échantillon prélevé sur le terrain, jusqu'au rendu des résultats.

L'étude a été réalisée en deux temps :

- une première phase de veille réglementaire qui a abouti à la liste des polluants (ou des paramètres) susceptibles de faire l'objet de fiches techniques.
- une seconde phase de rédaction des fiches sur les dix thèmes sélectionnés par les tuteurs de l'étude.

1.1 - Phase de veille réglementaire

Lors de la phase bibliographique de veille réglementaire, une liste de 36 textes "officiels" (arrêtés, décrets, circulaires..., guides MATE) ont été retenus comme source de prescriptions réglementaires d'analyses ou de mesures ou comportant des seuils ou des valeurs limites.

Les 36 textes retenus sont les suivants :

- Arrêté type 355A (PCB – PCT)
- Arrêté du 28 octobre 1975 modifié (redevances eau)
- Arrêté du 23 août 1989 (incinération déchets contaminés)
- Arrêté du 25 janvier 1991 (incinération d'ordures ménagères)
- Arrêté du 16 juillet 1991 (sables de fonderie)
- Arrêté du 4 mai 1992 (incinération cadavres animaux)
- Arrêté du 14 mai 1993 (verre)
- Arrêté du 10 octobre 1996 (incinération déchets industriels spéciaux)
- Arrêté du 9 septembre 1997 modifié (déchets ménagers)
- Arrêté du 8 janvier 1998 modifié (épandage de boues issues de traitement des eaux usées)
- Arrêté du 2 février 1998 modifié (cas général ICPE autorisation)
- Arrêté du 7 janvier 2002 (ICPE n°2170 - compostage)
- Arrêté du 20 septembre 2002 (incinération DIS)
- Arrêté du 20 septembre 2002 (incinération de déchets non dangereux et de DASRI)
- Arrêté du 24 décembre 2002 (élevages bovins)
- Arrêté du 30 décembre 2002 (mise en décharge déchets dangereux)
- Circulaire du 30 août 1985 (transit, regroupement, prétraitement des déchets industriels)
- Circulaire du 26 août 1986 (PCB - PCT)
- Circulaire du 28 décembre 1990 (ICPE - étude déchets)
- Circulaire du 9 mai 1994 (mâchefers)
- Circulaire 281 du 21 février 2001 (PCB-PCT)
- Circulaire du 27 juin 2003 (stockage de déchets dangereux)
- Décret 87-59 du 2 février 1987 (PCB - PCT)
- Décret 94-647 du 27 juillet 1994 (PCP, cadmium)
- Décret 98-638 du 20 juillet 1998 (emballages)
- Décret 99-374 du 12 mai 1999 (piles et accumulateurs)
- Décret du 18 avril 2002 (classification déchets)
- Directive 91/689/CEE du 12 décembre 1991 (déchets dangereux)
- Directive 96/59/CE du 16 septembre 1996 (PCB – PCT)
- Directives 2002/95/CE et 2002/96/CE du 27 janvier 2003 (équipements électriques et électroniques)
- Décision de la commission 2000/532/CE du 3 mai 2000 (liste déchets dangereux)
- Décision du conseil du 19 décembre 2002 (admission déchets en décharge)
- Guide MATE "installations de stockage de déchets inertes du BTP" – juin 2004
- Guide MATE BRGM "gestion des sites potentiellement pollués", 2001

Le point des prescriptions analytiques réglementaires sur les déchets est à jour à la date de juin 2004. Certains textes abrogés, mais susceptibles d'être encore utilisés par certains arrêtés préfectoraux ont été conservés, par exemple l'arrêté du 18 décembre 1992, abrogé par l'arrêté 30.12.02 (stockage DIS).

Quatre principaux critères ont été retenus pour établir une liste de polluants argumentée :

- la prescription d'analyses ou de mesures par les textes réglementaires
- l'existence ou l'absence de méthodes reconnues (normes ou autres) pour ces mesures
- la connaissance de difficultés analytiques spécifiques
- la formulation de demandes spécifiques par des membres de RE.CO.R.D.

Dans chaque texte réglementaire, on a identifié chacun des paramètres de métrologie des polluants (et des propriétés) susceptibles de faire l'objet d'une fiche de synthèse, les éventuelles normes préconisées par le texte ainsi que les seuils donnés le cas échéant. D'autres informations ont été consignées dans ce tableau (par exemple : matrice sur laquelle porte l'analyse, domaine d'application de la norme préconisée, absence de norme ou de méthode d'analyse...).

Ce travail a donné lieu à la fourniture de l'ensemble des informations recueillies sous la forme d'une base de données Excel (sur disquette).

1.2 - Méthodologie retenue pour la sélection des 10 thèmes à traiter

Les différentes prescriptions métrologiques issues de la première phase de l'étude ont été regroupées en une vingtaine de grandes familles de typologie pour faciliter la lecture et l'utilisation de la base de données :

- | | | |
|-----------------------|--------------------------------|----------------------------|
| - agents pathogènes | - alcalins et alcalino-terreux | - familles d'utilisation |
| - microbiologie | - paramètres divers | - familles chimiques |
| - échantillonnage | - métaux et assimilés | - pesticides |
| - lixiviations | - composés de l'azote | - phénols et chlorophénols |
| - anions | - HAP | - écotoxicologie |
| - métaux et assimilés | - PCB | - paramètres |
| - carbone | - hydrocarbures | - indices globaux |

Une première liste des polluants / paramètres susceptibles d'être retenus pour la suite de l'étude a été établie (en conservant la terminologie utilisée dans les différents textes) :

- | | |
|---|---|
| ♦ mise en solution des éléments minéraux | ♦ dioxines, furannes |
| ♦ métaux volatils (dont Hg) | ♦ hydrocarbures |
| ♦ arsenic (spéciation) | ♦ phénols |
| ♦ chrome (spéciation) solide et en solution | ♦ solvants chlorés |
| ♦ "métaux lourds" | ♦ potentiel Redox |
| ♦ stable et non réactif | ♦ pH-métrie |
| ♦ comportement à la lixiviation | ♦ taux de cendres / perte au feu / imbrûlés |
| ♦ caractère massif | ♦ matières volatiles |
| ♦ bioévolutivité des déchets | ♦ HAP |
| ♦ fraction soluble (typologie des ions) | ♦ PCI (pouvoir calorifique) |
| ♦ DCO (solides) | ♦ point éclair |
| ♦ carbone organique sur solides | ♦ paramètres microbiologiques des boues |
| ♦ PCB (dans les RBA) | ♦ colloïdes (filtration, adsorption, formation) |
| ♦ influence des paramètres de la chaîne de mesure sur les résultats | |
| ♦ viscosité (circulaire du 30.08.85 et arrêté du 08.01.98 et absence de norme) | |
| ♦ état pâteux / liquide / peltable (circulaire du 30.08.85 et absence de norme) | |

Chaque tuteur de l'étude présent le jour de la réunion a eu la possibilité de rajouter des thèmes à la liste, et a attribué de 0 à 3 points à chacun des sujets. Les points ont été totalisés, et les thèmes classés par ordre décroissant de points. Chacun des tuteurs de l'étude a choisi un thème. La liste a ensuite été complétée à 10 par les thèmes ayant obtenu les scores les plus importants.

Les résultats de la sélection sont les suivants :

Liste des thèmes retenus pour la suite de l'étude :

- ♦ mise en solution des éléments minéraux (choix tuteur)
- ♦ solvants chlorés dont AOX (choix tuteur)
- ♦ paramètres microbiologiques des boues (choix tuteur)
- ♦ hydrocarbures (choix tuteur)
- ♦ arsenic (spéciation) (choix tuteur)
- ♦ COT sur solides (choix d'un tuteur)
- ♦ PCB (dans les RBA) (9 points)
- ♦ chrome (spéciation) solide et en solution (8 points)
- ♦ métaux volatils (dont Hg) (7 points)

Liste des thèmes non retenus :

- ♦ "métaux lourds" (6 points)
- ♦ PCI (pouvoir calorifique) (6 points)
- ♦ point éclair (5 points)
- ♦ phénols (5 points)
- ♦ imbrûlés / perte au feu / cendres / siccité... (5 points)
- ♦ COV (4 points)
- ♦ PCP (4 points)
- ♦ HAP (4 points)
- ♦ viscosité (circulaire du 30.08.85 et arrêté du 08.01.98 et absence de norme) (4 points)
- ♦ état pâteux / liquide / peltable (circulaire du 30.08.85 et absence de norme) (3 points)
- ♦ DCO (solides et lixiviats) (3 points)
- ♦ comportement à la lixiviation (3 points)
- ♦ pH-métrie et salinité (3 points)
- ♦ dioxines, furannes (2 points)
- ♦ caractère massif (0 points)
- ♦ stable et non réactif (0 points)
- ♦ bioévolutivité des déchets (0 points)
- ♦ fraction soluble (typologie des ions) (0 points)
- ♦ potentiel Redox des sols (0 points)
- ♦ colloïdes (filtration, adsorption, formation) (0 points)
- ♦ influence des paramètres de la chaîne de mesure sur les résultats (6 points)

2 - Cahier des charges pour les thèmes retenus

Le plan type standard retenu pour une fiche est le suivant :

- **nom du polluant**
- **nature et historique du problème posé**
 - description du problème
 - point réglementaire (à jour en juin 2004)
- **fiche signalétique du polluant**
 - description chimique et propriétés
 - propriétés comportementales
 - propriétés de danger
- **analyse chimique**
 - normes d'analyses prescrites par la réglementation (le cas échéant)
 - autres méthodes d'analyses (dont les méthodes d'analyses rapides)
 - interférences analytiques connues
- **commentaires et avis d'experts**
 - recommandation de méthodes analytiques
 - ou
 - proposition d'un plan d'expérience permettant de répondre au problème

Il est rappelé que :

- Les sujets pour lesquels une solution adaptée aux moyens susceptibles d'être mis en œuvre pour les matrices considérées a été identifiée ont donné lieu à la rédaction d'une fiche technique décrivant la problématique et présentant des solutions concrètes sous la forme de recommandations
- Initialement, les sujets complexes identifiés comme impossibles à résoudre dans l'immédiat devaient donner lieu à la rédaction d'une fiche technique décrivant la problématique et proposant un plan d'expérience à même d'apporter des réponses au problème défini. Aucun des sujets retenus pour l'étude ne correspondait à cette situation.

2.1 - Mise en solution des éléments minéraux (choix d'un tuteur)

Rappel du cahier des charges initial :

- Le sujet comprend les attaques acides et les fusions alcalines, la combustion en bombe Parr ainsi que les kits. Il doit détailler les différentes conditions expérimentales (mélanges d'acides, températures...) et dégager celles qui sont particulièrement optimales pour chaque type de matrice
- La minéralisation du mercure sera traitée dans la fiche 7
- Donner un avis sur les effets de certains pré-traitements (calcination, séchage...) sur les résultats d'analyse.
- Les métaux concernés par les différentes techniques de mise en solution comprennent le sodium, le soufre et le phosphore :

Notes :

- La fiche est très technique
- Des recommandations ont été formulées
- Les interférences connues ont été développées

Décisions prises lors de la réunion finale :

- **Titre définitif de la fiche :** "Méthodes de mise en solution des éléments minéraux par minéralisation acide et fusion alcaline"
- A posteriori, il est demandé d'intégrer à cette fiche les quelques informations concernant les "métaux volatils" initialement traités dans la fiche "mercure".

2.2 - Solvants chlorés, dont AOX (choix d'un tuteur)

Rappel du cahier des charges initial :

- Définir les "solvants chlorés" (et l'expression des résultats d'analyse en molécules). Donner seulement des informations générales sur les familles de molécules concernées (la liste des molécules, et pour chacune quelques propriétés physico-chimiques)
- Définir les notions d'AOX / POX / EOX, et les familles de composés concernés par ces analyses (et l'expression des résultats en chlore)
- Faire le point sur le mode d'expression des résultats analytiques en molécules et/ou en équivalent chlore et les contraintes réglementaires.
- Définir le problème de la signification environnementale du paramètre "AOX"
- Rappeler les interférences possibles lors de la conservation et de la préparation des échantillons (familles plus ou moins volatiles à température ambiante).

Décisions prises lors de la réunion finale :

- **Titre définitif de la fiche :** "Solvants chlorés"
- Il est demandé d'être plus explicite au sujet des "solvants chlorés" qui sont aliphatiques alors que les méthodes d'analyses recouvrent souvent aussi les composés aromatiques.

2.3 - Paramètres microbiologiques et parasitologiques des boues (choix d'un tuteur)

Rappel du cahier des charges initial :

- Faire l'inventaire des microorganismes susceptibles de se trouver dans les boues de STEP urbaines (et leur persistance)

Notes :

- Les "agents pathogènes" sont très variés, très nombreux, et rarement abordés dans les textes réglementaires, hormis dans le cas de l'épandage des boues en terre agricole ou l'élaboration de composts et supports de culture.

Décisions prises lors de la réunion finale :

- **Titre définitif de la fiche :** "Agents pathogènes dans les boues"
- Les seuls pathogènes faisant explicitement l'objet de seuils sont les salmonelles, les entérovirus et les oeufs de nématodes dans les boues destinées à l'épandage, ainsi que les Clostridium pour la transformation des déchets animaux. Il est décidé de ne pas limiter la fiche à ces seuls paramètres.
- Restreindre le problème des agents pathogènes aux seules boues de STEP urbaines est très limitant car la problématique de fond est le suivi de l'exposition des travailleurs dans des centres de traitements des déchets. Or certaines boues de STEP industrielles (boues huileuses de la métallurgie, farines animales, boues de papeterie...) présentent des risques comparables. De l'avis du tuteur de l'étude plus spécifiquement concerné par ce sujet, il aurait été intéressant d'inclure les boues de STEP industrielles.

- De l'avis du tuteur industriel de l'étude plus spécifiquement concerné par ce sujet, il serait intéressant de développer l'impact du séchage thermique des boues (ou avec solvants) sur la persistance des pathogènes car il existe une étude RE.CO.R.D. ("Etude des procédés de séchage des boues urbaines et industrielles - 2001, étude n°99-0217/1A) sur ce thème. Après lecture de cette étude, elle porte uniquement sur des techniques de séchage mais ne fournit pas de données sur les teneurs en agents pathogènes. Ses résultats n'ont pas été intégrés à la fiche.
- Compte tenu de l'importance déjà atteinte par cette fiche, les techniques de dénombrement des levures et champignons n'ont pas été développées. Il est décidé de conserver le titre du paragraphe pour mémoire.
- Il est signalé que des normes "produits" (composts par exemple) font référence à certains agents pathogènes - avec des seuils. Il est demandé d'intégrer ces textes après la revue réglementaire.

2.4 - Hydrocarbures, dont la méthode TPH (choix d'un tuteur)

Rappel du cahier des charges initial :

- Bref rappel sur les types de molécules concernées par la dénomination "hydrocarbures"
- Présenter la méthode de dosage par infra-rouges après extraction par un solvant organique en rappelant la réglementation qui interdit les solvants "à effet de serre" et qui condamne à terme l'utilisation de cette méthode.
- Présenter les méthodes de chromatographie
- Présenter la méthode TPH (par familles de molécules hydrocarbonées)

Notes :

- **Titre définitif de la fiche :** "Hydrocarbures"
- Des informations ont été obtenues sur les limites de détection et les rendements d'extraction

Décisions prises lors de la réunion finale :

- Il est demandé de compléter l'introduction par un rappel sur l'acceptation courante du terme "hydrocarbures", pris comme synonyme de produits pétroliers, y compris par la réglementation. Remplacer les termes "hydrocarbures" par "produits pétroliers" le cas échéant.
- Il est demandé de préciser, pour chaque méthode globale, de mettre en évidence les différentes familles chimiques prises en compte.
- Les réactions de membres de RE.CO.R.D., ont été sollicitées en dehors du groupe de tuteurs de l'étude.

2.5 - PCB (solides)

Rappel du cahier des charges initial :

- La première version de la fiche a été validée en séance et a servi de support pour la rédaction des autres fiches.

Notes :

- Des incohérences ont été soulignées dans les textes réglementaires : la mise en page de la circulaire du 28 décembre 1990 (ICPE étude déchets) laisse penser que les PCB doivent être analysés avec la norme T90-113 (référence qui correspond en fait à une méthode de dosage du Mercure) au lieu de la norme T 90-120 ; et l'arrêté du 30 décembre 2002 (stockage de déchets dangereux) cite la norme XP30-443 (qui n'existe pas), en revanche il existe une norme XP30-453 qui porte sur les PCB dans les déchets.
- Quelques informations ont pu être trouvées sur les rendements d'extraction.

Décisions prises lors de la réunion finale :

- **Titre définitif de la fiche :** "Polychlorobiphényles"

2.6 - Chrome (spéciation) solide / solution

Rappel du cahier des charges initial :

- Spéciation (par rapport au potentiel rédox et au pH)
- Précautions analytiques à prendre pour préserver la spéciation de l'échantillon d'origine
- Les méthodes classiques (dosage Cr total / dosage CrVI en phase aqueuse et calcul par différence du Cr III) avec leurs biais
- Description d'une technique d'analyse avec volatilisation préférentielle des différentes formes
- Consulter la thèse de James Ollivier – Ecole des Mines d'Alès (spéciation du chrome et de l'arsenic sur des solides)

Notes :

- Des recommandations et avis d'experts ont été formulés au niveau de la description des méthodes

Décisions prises lors de la réunion finale :

- **Titre définitif de la fiche :** "Spéciation du chrome"

2.7 - Métaux volatils et semi volatils (pré-traitement des échantillons)

Rappel du cahier des charges initial :

- Définition des terme "métaux", et "métaux volatils"
- Sur les cent neuf éléments connus de tableau de Mendeleïev, quatre-vingt-deux sont des métaux. Ils se répartissent à gauche du tableau périodique. L'appartenance de certains éléments à la classe des métaux peut varier avec la température (étain), ou avec la pression (hydrogène, iode, mercure, césium, rubidium).
- La fiche traitera des métaux volatils (aptés à passer à l'état gazeux) mais pas des métaux susceptible d'être présents dans des matières pulvérulentes (poussières des fumées).
- Cette fiche comprend la minéralisation du mercure.
- Donner un avis sur les effets de certains pré-traitements (calcination, séchage...) sur les résultats d'analyse
- Les métaux concernés sont au minimum le Hg, Se, Sb,, Tl, Cd, Zn
- Traiter des différentes méthodes de dosages (dont hydrures), de leurs rendements...

Notes :

- Des recommandations ont été faites pour les différentes étapes de la chaîne analytique
- Aucune comparaison de rendements d'extraction, ni même de méthodes entre elles n'ont pu être faites tant le sujet est vaste et les méthodes variées.
- Compte tenu des normes existantes, cette fiche porte essentiellement sur le mercure.

Décisions prises lors de la réunion finale :

- **Titre définitif de la fiche :** "Mise en solution du mercure et autres métaux volatils"
- Il est demandé de reporter dans la fiche "métaux" les quelques points traitant des métaux "volatils" et de centrer la fiche sur le mercure.

2.8 - Spéciation du soufre dans les matrices solides complexes

Rappel du cahier des charges initial :

- La fiche concerne également les sulfures dans les matrices solides (spéciation du soufre)
- Faire le point sur les méthodes de spéciation des sulfures et sulfates et le bilan avec le soufre total

Décisions prises lors de la réunion finale :

- **Titre définitif de la fiche :** "Spéciation du soufre"
- EDF devait nous faire parvenir des méthodes internes d'analyse et de bilan total du soufre (S total / SO₄ / SO₃ par variation du potentiel Rédox et du pH). Elles seront intégrées à la fiche dès que nous les recevrons. EDF (Mme Leduc-Brunet) sera consulté directement (CB)

2.9 - Arsenic - spéciation (choix d'un tuteur)

Rappel du cahier des charges initial :

- Consulter : Contribution à la spéciation du chrome et de l'arsenic dans les déchets industriels solides OLLIVIER, James, 1990, Thèse Doctorat : POITIERS : 1990

Notes :

- Des informations été trouvées sur les rendements d'extraction, des commentaires et avis d'experts ont été formulés.

Décisions prises lors de la réunion finale :

- **Titre définitif de la fiche :** "Spéciation de l'arsenic"

2.10 - COT dans les solides (choix d'un tuteur)

Rappel du cahier des charges initial :

- Rappeler les enjeux : paramètre de définition des déchets "organiques" et "minéraux", le COT a un impact sur la stabilité biologique des déchets, entre dans la définition des DND à forte teneur organique ou non, et dans la définition des déchets stables ou évolutifs (Directive décharge)
- Décrire les méthodes d'approximation (perte au feu, méthode type DCO, méthodes issues des analyses agronomiques, la méthode "APAVE").
- Mettre en rapport les seuils de DD / DND avec les limites de quantification des méthodes d'analyses (lorsqu'elles sont connues)

Décisions prises lors de la réunion finale :

- Titre exact de la fiche : "COT"
- Nous n'avons pas mis en rapport les seuils DD/DND avec les limites de quantification des méthodes car les performances des appareillages actuels ne constituent pas un facteur limitant pour ce paramètre.

2.11 - Liste des laboratoires experts

Dans le but de fournir un outil pratique aux utilisateurs désireux de faire réaliser des analyses sur des matrices particulières, il a été décidé de regrouper en une fiche unique une liste de laboratoires reconnus pour leur expertise sur certains paramètres ou certaines matrices spécifiques. En effet, il n'existe parfois que de rares équipes à même de répondre aux difficultés analytiques posées par certaines matrices complexes telles que les déchets.

Cette liste a été établie à la suite d'une enquête auprès des membres de l'association RE.CO.R.D. tuteurs de l'étude et auprès des experts consultés pour la validation des fiches. Elle est donnée à titre indicatif et ne saurait être exhaustive. Cette liste ne signifie par ailleurs en aucun cas une reconnaissance des compétences du laboratoire par l'association RE.CO.R.D..

Cette liste devra être révisée et complétée régulièrement.

3 - Bilan de l'étude et suites éventuelles

3.1 - Bilan de l'étude

3.1.1 Validité des informations

La pertinence de fiches de ce type repose sur l'actualité des données. Or, le domaine de l'environnement en général, des déchets et sols pollués en particulier est soumis à des changements constants :

- les contraintes réglementaires évoluent régulièrement, particulièrement dans le domaine des déchets,
- les normes d'analyse évoluent et ont mises à jour au minimum tous les cinq ans,
- de nouvelles techniques d'analyse sont régulièrement mises au point, en particulier pour les matrices complexes que sont les déchets,
- de nouvelles études et thèses sur les problèmes techniques liés à l'analyse des déchets apportent régulièrement des réponses spécifiques.

Tous ces constats font que de telles fiches conserveront leur actualité et leur pertinence uniquement si elles font l'objet de révisions programmées à une fréquence qui prenne en compte l'évolution de la réglementation et des techniques analytiques.

3.1.2 Validation des liens hypertextes

Tous les liens hypertextes ont été vérifiés individuellement. Cette validation est valable au 30 septembre 2004.

Toutefois, les adresses Internet sont labiles, et il arrive que les liens ne fonctionnent plus, même avec des sites d'organisations officielles. Le plus souvent, il est possible de retrouver les informations correspondantes en remontant à la racine de l'adresse et en effectuant une recherche sur le site concerné.

3.2 - Proposition de suites possibles à l'étude

Initialement, la liste des "polluants", "familles de polluants" ou "paramètres" proposée pour donner lieu à la rédaction de fiches comportait des thèmes pour lesquels aucune méthodologie officielle n'existe bien qu'ils fassent l'objet de contraintes réglementaires. Ces paramètres étaient, de notre point de vue, les plus intéressants, car ils ouvraient sur la proposition de démarches et l'établissement de protocoles expérimentaux permettant de les valider.

Lors de la rédaction des fiche il est apparu que plus le sujet était général et peu défini (agents pathogènes, minéralisation, par exemple), moins le contenu de la fiche pouvait être technique et précis. Les fiches les plus pratiques sont celles traitant de la spéciation de métaux par exemple. Une déclinaison des thèmes trop larges pourrait être prévue ultérieurement, soit par matrices posant les mêmes problèmes, soit par sous thèmes.

Une amélioration possible de la qualité technique des fiches passe par l'implication d'experts et en particulier des experts des équipes des membres de RE.CO.R.D.

Dès le début de l'étude, la nécessité impérative de mettre en commun les expériences de chaque participant a été soulignée. Ce n'est en effet que par ces échanges et ces enrichissements mutuels que de telles fiches présenteront un intérêt autre qu'un simple inventaire de méthodes normalisées.

Les réactions des membres de RE.CO.R.D. ont été sollicitées au cours de la rédaction des fiches, mais cette démarche dynamique est lourde, nécessite un réel travail de la part des personnes sollicitées, ne peut se faire qu'après l'édition d'une version avancée de la fiche et devrait être prévue comme une étape à part entière de l'étude, avant sa finalisation.

Ces échanges devraient permettre d'obtenir les données et informations qui font défaut dans la plupart des cas, comme par exemple sur des rendements d'extraction pour des matrices particulières, ou des comparaisons de méthodes.

FICHES

TECHNIQUES

FICHES TECHNIQUES

1. **Mise en solution des éléments minéraux par minéralisation acide et par fusion alcaline** Version 2.1 - Novembre 2004
 2. **Solvants chlorés** Version 2.1 - Novembre 2004
 3. **Agents pathogènes des boues** Version 2.1 - Novembre 2004
 4. **Hydrocarbures** Version 2.1 - Novembre 2004
 5. **Polychlorobiphényles (PCB)** Version 2.1 - Novembre 2004
 6. **Spéciation du chrome** Version 2.1 - Novembre 2004
 7. **Mise en solution du mercure et d'autres métaux volatils** Version 2.1 - Novembre 2004
 8. **Spéciation du soufre** Version 2.1 - Novembre 2004
 9. **Spéciation de l'arsenic** Version 2.1 - Novembre 2004
 10. **Carbone Organique Total (COT)** Version 2.1 - Novembre 2004
- ANNEXE : Laboratoires d'analyses** Version 2.1 - Novembre 2004



**Mise en solution des éléments minéraux par
minéralisation acide et par fusion alcaline**

Cette fiche a été rédigée par

- **Nathalie BARBAR**
- **Christine BAZIN**

INSA de Lyon (LAEPSI)
POLDEN

et vérifiée par

- **Claude HENNEQUIN**

Ancien Directeur scientifique des Laboratoires Wolff -
Environnement (SGS - Multilab)

Mise en solution des éléments minéraux par minéralisation acide et par fusion alcaline

1 - Nature et historique du problème posé

1.1 - description du problème

Les déchets et matériaux ont des matrices aussi variées que leur origine. Il n'existe pas de solutions types définies pour la mise en solution des éléments minéraux dans chaque matrice. Cependant, de nombreuses méthodes sont décrites dans des normes et documents de références.

En fonction de l'objectif du manipulateur, certaines voies sont à privilégier :

- analyse du contenu total : mise en solution à l'aide d'acides forts, digestion à l'aide de fondants
- analyse environnementale : mise en solution plus douce avec l'eau régale.

Sur les cent neuf éléments connus de tableau de Mendeleïev, quatre-vingt-deux sont des métaux. Ils se répartissent à gauche du tableau périodique. Dans un contexte environnemental, 20 à 40 éléments sont susceptibles d'être recherchés.

L'appartenance de certains éléments à la classe des métaux peut varier avec la température (étain), ou avec la pression (hydrogène, iode, mercure, césium, rubidium). Certains métaux, ou sels, sont plus particulièrement volatils et nécessitent des précautions de mise en œuvre, de la préparation des échantillons pour essai au choix de la méthode de mise en solution.

La volatilité d'un élément et de ses sels augmente avec sa pression de vapeur saturante. Le mercure, à l'état liquide à température ambiante, est l'élément possédant la pression de vapeur saturante la plus élevée. Les métaux seront d'autant plus volatils que leur point de fusion est faible. Dans des conditions de température et de pression données, un élément ou des composés minéraux se volatiliseront d'autant plus facilement que leur pression de vapeur saturante est élevée. Il n'est pas possible d'établir un tableau exhaustif des "métaux volatils" car la volatilité dépend des conditions opératoires de température et de pression. Cependant, dans la littérature, les éléments suivants et leurs sels sont cités comme volatils : Hg, As, Se, Sn, Th, Cd, Zn... ; oxydes et/ou chlorures de molybdène, de chrome, de vanadium, de plomb, de mercure...

1.2 - point réglementaire (juin 2004)

Les textes réglementaires abordant le sujet des métaux dans les déchets et les sols pollués sont les suivants :

La directive du conseil 91/689/CEE du 12 décembre 1991 (déchets dangereux) établit la liste des composés qui rendent un déchet dangereux sans toutefois fixer de seuil (http://admi.net/eur/loi/leg_euro/fr_391L0689.html).

La directive 2002/95/CE du 27 janvier 2003 (équipements électriques et électroniques) impose l'absence de cadmium, de chrome hexavalent, de mercure et de plomb dans les équipements électriques et électroniques, sauf pour quelques applications exemptées (http://www.essonne.cci.fr/developper/qse/data/Limitation_%20substances_dangereuses_2002-95-CE.pdf).

La décision du conseil du 19 décembre 2002 (admission des déchets en décharge) donne des seuils en métaux (Sb, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, Zn) pour les différentes catégories de déchets après lixiviation ou percolation (http://www.cercle-recyclage.asso.fr/biblio/textes_legislatifs/decharge16-01-2003.pdf).

L'arrêté du 28 octobre 1975 modifié (redevances eau) traite de l'analyse des métaux sur les déchets solides et pâteux après lixiviation (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text3001.htm>).

L'arrêté du 25 janvier 1991 (incinération de résidus urbains) impose l'analyse des "métaux lourds" dans les résidus de fumées d'incinération après lixiviation. Il donne un seuil global pour les "métaux lourds" et quelques seuils individuels (Cr, Cd, Pb, Hg) pour les effluents aqueux de l'installation (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text0318.htm>).

L'arrêté du 4 mai 1992 (incinération de cadavres d'animaux domestiques) demande l'analyse de Cu et Zn sur les sols en cas d'épandage des cendres.

L'arrêté du 10 octobre 1996 (incinération DIS) traite du mercure d'une part, de la somme des métaux "Cd + Tl + Hg", et de la somme des métaux " Sn + As + Pb + Cr + Co + Ni + V + Sn + Te + Se", et fixe des seuils dans le cas des cimenteries (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text0006.htm>).

L'arrêté du 8 janvier 1998 modifié (épandage de boues issues du traitement des eaux usées sur les sols agricoles) fixe des seuils pour les métaux dans les boues (Bo, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, Zn) et de métaux (Bo, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Hg, Mo, Ni, Pb, Zn) dans les sols d'épandage (<http://www.legifrance.gouv.fr/WAspad/UnTexteDeJorf?numjo=ATEE9760538A>).

L'arrêté du 2 février 1998 modifié (cas général des ICPE autorisations – prélèvements et émissions) est d'une portée très générale, il traite des métaux selon les activités industrielles, et en particulier dans les déchets solides et dans les sols. Ce texte fixe des seuils pour les sols en fonction de l'usage (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text3105.htm>).

L'arrêté du 30 décembre 2002 (stockage déchets dangereux) traite en particulier des métaux dans les lixiviats issus des bassins de stockage (métaux totaux, soit Pb, Cu, Cr, Ni, Zn, Mn, Sn, Cd, Hg, Fe, Al), et fixe des seuils individuels pour CrVI, Cd, Pb, Hg, As. Il précise aussi des seuils pour admission, en particulier pour les métaux (CrVI, Cr, Ba, Mo, Pb, Zn, Cd, Ni, Cu, Sb, Se, As, Hg) dans les déchets bruts, leurs éluats et dans les sols (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text3406.htm>).

L'arrêté du 7 janvier 2002 (installations classées n°2170 – compostage de matières organiques) traite du dosage des métaux dans les matières à épandre (Bo, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Hg, somme (Cr+Cu+Ni+Zn), Mo, Ni, Pb, Zn) d'une part, et dans les sols (Cd, Cr, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Zn), avec des seuils en fonction des usages des sols (<http://aida.ineris.fr/textes/nomenclature/at2170.htm>).

L'arrêté du 20 septembre 2002 (incinération déchets non dangereux et déchets de soins à risques infectieux) traite des métaux et de leurs composés présents dans les effluents issus des installations (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Tl, Zn) et fixe des seuils pour chaque métal, sans spéciation (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text3342.htm>).

L'arrêté du 20 septembre 2002 (incinération déchets dangereux) est d'une portée très générale, il traite en particulier des métaux dans les effluents issus des installations, et dans les déchets avant admission. Ce texte fixe des seuils en particulier pour les effluents (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text3343.htm>).

Le décret n°94-647 du 27 juillet 1994 (limitation du pentachlorophénol et du cadmium) liste les produits manufacturés dans lesquels la concentration en cadmium ne doit pas dépasser 0,01% (<http://aida.ineris.fr/textes/decrets/text2096.htm>).

Le décret n°98-638 du 20 juillet 1998 (conception et fabrication des emballages) fixe un seuil maximal pour la somme Pb + Cd + Hg, + CrVI (<http://aida.ineris.fr/textes/decrets/text0218.htm>).

Le décret n°99-374 du 12 mai 1999 (mise sur le marché et élimination des piles et des accumulateurs) fixe des seuils pour le cadmium, le mercure et le plomb (<http://aida.ineris.fr/textes/decrets/text0464.htm>).

Le décret du 18 avril 2002 (classification des déchets) présente la liste unique des déchets avec leur code de classification, décrit les propriétés qui rendent les déchets dangereux et les concentrations seuils en pourcentages pour leur contenu en substances toxiques (<http://aida.ineris.fr/textes/decrets/text2179.htm>).

Parmi les textes abrogés, mais parfois encore présents dans les arrêtés préfectoraux, on peut noter **l'arrêté du 18 décembre 1992** (stockage de DIS - abrogé par l'arrêté du 30 décembre 2002) qui fixe des seuils pour quelques métaux en phase aqueuse (après lixiviation) : As, Cd, Cr, CrVI, Hg, Ni, Pb, Zn, et "métaux lourds totaux en phase aqueuse" (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text0015.htm>).

La circulaire du 28 décembre 1990 (ICPE - étude déchets) préconise l'analyse de métaux dans les déchets et après lixiviation, la liste de métaux à analyser étant indicative (As, Cd, Cr, CrVI, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn...) (<http://aida.ineris.fr/textes/circulaires/text0153.htm>).

La circulaire du 9 mai 1994 (élimination des mâchefers d'incinération de résidus urbains) fixe des seuils pour les teneurs en As, Cd, Cr, Hg et Pb sur des lixiviats de mâchefers pour les orienter vers des catégories de stockage ou de valorisation (<http://aida.ineris.fr/textes/circulaires/text0398.htm>).

Pour information, **la circulaire DPP/SEI n°4311 du 30 août 1985** (Installations classées – Installations de transit, regroupement et prétraitement de déchets industriels) demande, sans autre précision, le suivi des métaux susceptibles d'être présents dans les rejets (prescriptions définies par arrêté).

Le Guide MATE BRGM "gestion sites potentiellement pollués" mars 2000, préconise l'analyse de métaux (As, Bo, Cd, Cr, CrVI, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, P, Pb, Se, Si, S, Tl, Zn) dans les sols et établit des valeurs guide.

Le Guide MATE "stockage de déchets inertes du BTP" - juin 2004, préconise l'analyse de métaux (Sb, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, Zn) après lixiviation des déchets et établit des seuils.

2 - Les différentes méthodes de minéralisation

Certains textes réglementaires prescrivent des méthodes de minéralisation :

- **La décision du conseil du 19 décembre 2002** (admission des déchets en décharge) préconise deux méthodes de digestion :
 - **EN 13657** : Digestion en vue de la détermination ultérieure de la part des éléments solubles dans l'eau régale contenus dans les déchets (cette digestion partielle des déchets solides est réalisée avant l'analyse élémentaire, ce qui laisse la matrice de silicate intacte)
 - **EN 13656** : Digestion assistée par micro-ondes avec un mélange d'acides fluorhydrique (HF), nitrique (HNO₃) et chlorhydrique (HCl) pour la détermination ultérieure d'éléments contenus dans les déchets (digestion totale des déchets solides réalisée avant l'analyse élémentaire)
- **L'arrêté du 2 février 1998** modifié (cas général des ICPE autorisations – prélèvements et émissions) préconise, pour l'analyse des micropolluants minéraux, l'extraction à l'eau régale et le séchage au micro-ondes ou à l'étuve (annexe VIId § 4)

Pour mémoire, les textes suivants préconisent l'analyse des métaux dans les déchets (ce qui implique leur minéralisation) :

- **L'arrêté du 30 décembre 2002** (stockage déchets dangereux) préconise les méthodes suivantes pour l'analyse des éluats :
 - **ENV 12 506** : pour le Cr VI, Cr, Ba, Mo, Pb, Zn, Cd, Ni, Cu, As
 - **NF EN ISO 11 885** : pour Sb ("volatil")
 - **Pr EN 31 969** : pour Se ("volatil")
 - **ENV 13 370** : pour Hg ("volatil" - fait l'objet d'une fiche particulière)
- **La circulaire du 28 décembre 1990** (ICPE - étude déchets) préconise les méthodes suivantes (à titre indicatif) en spécifiant que "pour l'analyse des déchets ou des lixiviats les méthodes habituelles d'extraction et d'analyse sont souvent utilisables" et liste "les normes AFNOR les plus courantes " :
 - **NF T 90-027** pour le CrVI
 - **NF T90-112** pour Cr total, Zn, Ni, Cd
 - **NF T90-028** pour le Pb
 - **NF T90-022** pour Cu
 - **NF T90-120** pour As ("volatil")
 - **NF T90-114** pour Hg ("volatil" - fait l'objet d'une fiche particulière)

La minéralisation est une transformation de la matière en espèces minérales, avec départ de carbone sous forme de CO₂ et de vapeur d'eau. Ce prétraitement est nécessaire pour libérer les métaux en vue de la mesure sous des formes minérales libres, ionisées, généralement dans un milieu aqueux.

Quatre voies sont couramment utilisées pour minéraliser un échantillon :

- voie sèche, par calcination (sans apport d'excès d'oxygène),
- voie sèche avec combustion (avec apport d'oxygène
- voie humide, par attaque avec des réactifs acides,
- voie sèche, par fusion avec des sels basiques.^[8]

2.1 – minéralisations acides des déchets

2.1.1 NF EN 13657 (février 2003) Caractérisation des déchets - Digestion en vue de la détermination ultérieure de la part des éléments solubles dans l'eau régale contenus dans les déchets

Domaine d'application :

Cette norme européenne décrit une digestion acide à l'eau régale (1/4HNO₃ et 3/4 HCl).

Cette digestion ne libère pas nécessairement tous les éléments (les silicates, certains oxydes, par exemple).

Les solutions obtenues sont adaptées pour l'analyse élémentaire par absorption atomique (FLAAS, HGAAS, CVAAS, GFAAS), spectroscopie d'émission atomique (ICP-AES, ICP-MS).

Pour caractériser les déchets, la digestion à l'eau régale répond au but recherché.

Elle est applicable pour les éléments suivants : Al, Sb, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Hg, Mo, Ni, P, K, Se, Ag, S, Na, Sr, Sn, Te, Ti, Tl, V, Zn.

Note : En présence de F⁻ concentré, la réponse de certains éléments peut être notablement modifiée (par exemple Sb).

Préparation de l'échantillon :

L'échantillon doit être utilisé tel quel si la prise d'essai est représentative de l'échantillon et si l'efficacité de la digestion est prouvée.

Dans le cas des solides, l'échantillon doit subir un pré-traitement : séchage, réduction granulométrique pour atteindre des tailles de particules inférieures à 250 µm.

Minéralisation :

Trois systèmes de minéralisation sont décrits dans la norme :

1. Digestion assistée par micro-ondes dans des récipients fermés

La prise d'essai est de 0,2 à 0,5 g d'échantillon brut.

Ajouter 6 ml d'HCl et 2 ml d'HNO₃.

Utiliser le programme de puissance suivant est classique pour une série de six échantillons : 2 min à 250 W, 2 min à 0 W, 5 min à 250 W, 5 min à 400 W et 5 min à 500 W. Pour plus d'échantillons, le programme doit être ajusté selon les recommandations du fabricant.

En fin de programme, laisser refroidir les récipients à la température ambiante sans les ouvrir.

Ensuite ouvrir doucement les récipients et placer le contenu dans une fiole jaugée adaptée et la remplir jusqu'au trait de jauge.

Si nécessaire, l'échantillon peut être centrifugé, décanté ou filtré.

2. Digestion assistée par micro-ondes dans des récipients semi-ouverts

La prise d'essai est de 0,2 à 1 g.

Ajouter les réactifs selon le mode opératoire suivant : étape 1 : 9 ml d'HCl (puissance 0 W), étape 2 : 3 ml d'HNO₃ (40 W pendant 15 min), étape 3 : 9 ml d'HCl (0 W), étape 4 : 3 ml d'HNO₃ (40 W pendant 15 min).

Dans le cas où il y a plus de 0,4 g de carbone organique dans la prise d'essai, ajouter, après avoir laisser ralentir la réaction de l'étape 2, 1 ml d'HNO₃ supplémentaire par 0,1 g de carbone organique au-dessus de 0,4 g. Laisser ralentir les réactions tous les 10 ml ajoutés.

En fin de programme, laisser refroidir les récipients à la température ambiante.

Placer le contenu dans une fiole jaugée adaptée et compléter jusqu'au trait de jauge.

Si nécessaire, l'échantillon peut être centrifugé, décanté ou filtré.

3. Digestion par chauffage thermique dans des systèmes à reflux

La prise d'essai est de 1 à 10 g.

Ajouter lentement sous agitation l'HCl puis l'HNO₃ de façon à obtenir un rapport masse/volume de 1/10. Brancher le réfrigérant et brancher le récipient d'absorption rempli d'eau régale au réfrigérant. Laisser à température ambiante jusqu'à ce que l'effervescence diminue ce qui permet une lente oxydation de la matière organique.

Dans le cas où il y a plus de 0,5 g de carbone organique dans la prise d'essai, ajouter, après avoir laisser ralentir la réaction, 1 ml d'HNO₃ supplémentaire par 0,1 g de carbone organique au-dessus de 0,5 g. Laisser ralentir les réactions tous les 10 ml ajoutés.

Ensuite augmenter lentement la température jusqu'au reflux et le maintenir 2 heures, puis laisser refroidir. Ajouter le contenu du récipient d'adsorption dans le récipient au travers du réfrigérant en rinçant à la fois le récipient et le réfrigérant avec 10 ml supplémentaire d'HNO₃ dilué.

Si nécessaire, l'échantillon peut être centrifugé, décanté ou filtré.

Interférences précisées dans la norme :

Il faut veiller à ne pas perdre certains composés volatils (séchage avant digestion, fuite au niveau des réacteurs de digestion). S'il apparaît à première vue évident que la mise en solution d'éléments volatils ne pourra être efficace sans perte qu'en utilisant des systèmes fermés, il a été montré expérimentalement que le mercure en milieu liquide oxydant n'est pas volatil, même en système semi-ouvert.

La matière constituant les flacons de stockage peut contaminer l'échantillon : B, Na, K et Al provenant du verre, Hg provenant du polyéthylène ou pouvant être adsorbé par le polyéthylène.

Un échauffement lors du concassage peut induire une perte de composés volatils (Hg, As, Pb).

Les fractions non dissoutes lors de la digestion à l'eau régale sont source de mauvaise répétabilité. Dans le cas où tout n'est pas dissout, une analyse en fluorescence X permettra de déterminer le contenu qualitatif du résidu.

Des concentrations élevées en acide et en solutés après digestion peuvent provoquer des interférences sur la détermination.

Certains éléments peuvent précipiter avec certains ions de la solution : cas des chlorures, fluorures et sulfates insolubles. Le précipité peut être analysé séparément.

Le système de filtration utilisé après la digestion ne doit pas introduire de contaminant.

Dans le cas d'utilisation de récipients fermés, certains matériaux très réactifs ou volatils peuvent donner lieu à de hautes pressions provoquant un dégazage des récipients et donc une perte possible d'échantillon et d'analytes. C'est le cas notamment de matériau à base de carbonates ou de carbone.

Dans le cas de l'utilisation de récipients semi-ouverts pour une digestion par chauffage thermique, le système à reflux peut ne pas suffire à condenser les vapeurs de certains éléments (cas des éléments volatils). En cas de doute, équiper le sommet du réfrigérant d'une fiole contenant une solution d'absorption ou privilégier les systèmes fermés.

Limites d'applicabilité :

Pour des raisons de sécurité et sauf recommandations de la part du fabricant, la quantité de carbone organique ne doit pas dépasser 100 mg dans le cas de récipients de digestion fermés.

La digestion à l'eau régale ne permet pas le recouvrement de tous les éléments dans les matrices réfractaires comme les cendres d'incinération de déchets urbains. Avec des échantillons réfractaires, le taux de recouvrement diminue légèrement avec la masse de la prise d'essai et avec l'augmentation de la taille des particules. Cependant, dans la gamme de 200 à 500 mg, < 250 µm, l'influence de la masse et de la taille des particules est très faible.

Comparaison entre les trois méthodes :

Des essais en laboratoire ont permis de comparer les trois digestions acides et ont démontré que, d'une façon générale, les performances sont comparables.

2.1.2 NF EN 13656 (janvier 2003) Caractérisation des déchets - Digestion assistée par micro-ondes avec un mélange d'acides fluorhydrique, nitrique et chlorhydrique pour la détermination ultérieure d'éléments contenus dans les déchets

Domaine d'application :

Cette norme européenne décrit des méthodes de digestion assistée par micro-ondes avec un mélange d'acides (HF, HNO₃, HCl).

Les solutions obtenues permettent l'analyse élémentaire par spectroscopie d'absorption atomique (FLAAS, HGAAS, CVAAS, GFAAS), spectroscopie d'émission par plasma (ICP-OES) et spectroscopie de masse (ICP-MS).

Les éléments suivants peuvent être analysés dans les solutions de minéralisation de déchets : Al, Sb, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Hg, Mo, Ni, P, K, Se, Ag, S, Na, Sr, Sn, Te, Ti, Tl, V, Zn.

Préparation de l'échantillon cf. paragraphe précédent

Minéralisation :

La matière des récipients doit être inerte vis-à-vis des réactifs utilisés pour la digestion (PTFE).

Deux systèmes de minéralisation sont décrits dans la norme :

1. Digestion assistée par micro-ondes dans des récipients fermés

La prise d'essai est de 0,2 à 0,5 g.

Ajouter 6 ml d'HCl, 2 ml d'HNO₃ et 2 ml d'HF.

Utiliser le programme de puissance suivant pour une série de 6 échantillons : 2 min à 250 W, 2 min à 0 W, 5 min à 250 W, 5 min à 400 W et 5 min à 500 W. Pour plus d'échantillons, le programme doit être ajusté selon les recommandations du fabricant.

En fin de programme, laisser refroidir les récipients à la température ambiante sans les ouvrir.

Ensuite ouvrir et dégazer doucement les récipients puis ajouter une solution contenant 650 mg d'acide borique (ex : 22 ml de 4% m/m). Le Bore ne pourra pas être déterminé dans cette solution de digestion.

Fermer les récipients, les placer dans l'unité micro-ondes et appliquer le programme suivant : 3 min à 300 W. Cette étape permet de complexer HF.

En fin de programme, laisser refroidir les récipients à la température ambiante sans les ouvrir.

Ouvrir et dégazer doucement les récipients, placer le contenu dans une fiole jaugée adaptée et la remplir jusqu'au trait de jauge.

Si nécessaire, l'échantillon peut être centrifugé, décanté ou filtré.

2. Digestion assistée par micro-ondes dans des récipients semi-ouverts

La prise d'essai est de 0,2 à 1 g.

Ajouter les réactifs selon le mode opératoire suivant : étape 1 : 3 ml d'HCl (puissance 0 W), étape 2 : 1 ml d'HNO₃ (0 W), étape 3 : 5 ml d'HF (70 W pendant 10 min), étape 4 : 5 ml d'HNO₃ (70W pendant 5 min), étape 5 : 5 ml d'HNO₃ (70 W pendant 5 min), étape 6 : 5 ml d'HCl (70 W pendant 5 min), étape 7 : 40 ml d'H₃BO₄ à 4% m/m (70 W pendant 5 min).

Ne pas laisser refroidir les solutions entre les étapes 6 et 7. Sinon, prévoir 10 min pour l'étape 7.

Pour la détermination du Bore, l'étape 7 ne doit pas être exécutée. Dans ce cas, la concentration en HF doit être suffisamment basse pour éviter des dommages aux appareillages de mesure.

En fin de programme, laisser refroidir les récipients à la température ambiante.

Placer le contenu dans une fiole jaugée adaptée et ajuster au trait de jauge.

Si nécessaire, l'échantillon peut être centrifugé, décanté ou filtré.

Interférences précisées dans la norme : (Cf. paragraphe précédent)

En fonction du contenu de la solution de digestion, certains appareils d'analyse ne conviennent pas (matériau non inerte vis-à-vis de l'HF).

Le récipient doit être refroidi à température ambiante, après digestion et avant ouverture, de façon à ne pas perdre certains éléments volatils comme Hg et As.

Limites d'applicabilité :

Pour des raisons de sécurité et sauf recommandations de la part du fabricant, la quantité de carbone organique ne doit pas dépasser 100 mg dans le cas de récipients de digestion fermés.

Comparaison entre les 2 méthodes :

D'une façon générale, les études réalisées ont montré que les performances sont comparables. Cependant, pour les éléments volatils (bas point de fusion) et composés volatils (certains oxydes, certains chlorures), les systèmes semi-ouverts sont à éviter. Il faut toutefois noter que le revêtement en Téflon® des bombes fermées sous pression adsorbe certains éléments (Cr en particulier), ce qui occasionne divers problèmes (contaminations ultérieures, blancs positifs...).

Le taux de recouvrement diminue légèrement avec la masse de la prise d'essai, seul Sn apparaît affecté de manière significative, et diminue légèrement avec des particules de grosses taille, seulement dans certains cas.

Cependant, dans la gamme de 200 à 500 mg, < 250 µm, l'influence de la masse et de la taille des particules est très faible pour des échantillons réfractaires et encore plus faibles pour les autres matériaux.

2.1.3 NF ISO 14869-1 (août 2001) Qualité des sols - Mise en solution pour la détermination des teneurs élémentaires totales. Partie 1 : mise en solution par l'acide fluorhydrique et l'acide perchlorique

Domaine d'application :

Cette norme concerne la mise en solution totale (HF et HClO₄) des éléments suivants contenus dans les sols : Al, Ba, Cd, Ca, Cs, Cr, Co, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Ni, P, Pb, K, Sr, Na, V, Zn.

Principe :

Après calcination de l'échantillon à 450°C, mise en solution dans HF concentré en présence d'acide perchlorique. La calcination peut être remplacée par un pré-traitement à l'HNO₃.

Après élimination des acides fluorhydrique et perchlorique par évaporation, reprise du résidu par HCl ou HNO₃.

Remarque : Dans la norme NF X 31-147 (juillet 1996) utilisant le même protocole, il est précisé que le pré-traitement à l'HNO₃ n'est à utiliser que dans le cas où la matrice contient moins de 4% en COT et qu'il n'est pas nécessaire si l'échantillon contient moins de 2% de COT.

Interférences :

Pour la mise en solution du résidu de digestion, le choix entre HCl et HNO₃ (même efficacité) doit être guidé par la technique analytique employée par la suite. Ainsi, la présence de chlorures interfère avec l'analyse par ICP-MS. L'HNO₃ interfère avec la détermination du P par colorimétrie au moyen d'un réactif sulfomolybdique. L'emploi de HCl peut induire des précipitations d'éléments.

Cette norme préconise également le protocole de digestion par fusion acide avec le borate de lithium.

2.1.4 NF ISO 11466 (juin 1995) Qualité du sol - Extraction des éléments en traces solubles dans l'eau régale

Domaine d'application :

Cette norme décrit la mise en solution d'éléments à l'état de traces dans les sols et matériaux similaires solubles dans l'eau régale.

Principe :

L'échantillon séché est soumis à l'action d'un mélange HCl/HNO₃ pendant 16 heures à la température ambiante puis à l'ébullition avec un reflux pendant 2 heures.

La plupart des sols et matériaux similaires ne sont pas complètement mis en solution par l'eau régale et l'efficacité d'extraction diffère d'un élément à l'autre. Cette efficacité peut changer en fonction de la matrice dans laquelle se trouve l'élément.

Des travaux ont montré que l'extraction avec un système à reflux est moins efficace que la mise en solution assistée par micro-ondes (<http://www.forumlabo.com/2002/abstracts/2000/3/254.htm>).

2.1.5 NF EN 13346 (décembre 2000) Caractérisation des boues - Détermination des éléments traces et du phosphore. Méthodes d'extraction à l'eau régale

Domaine d'application :

Cette norme décrit la mise en solution d'éléments à l'état de traces dans les boues et les dérivés de boues solubles dans l'eau régale.

Principe :

La norme propose différents modes de chauffage :

- (a) à reflux pendant 2 heures,
- (b) ébullition dans un tube en verre jaugé pendant 15 min,
- (c) extraction dans un four à micro-ondes pendant 20 min dans un réacteur fermé,
- (d) 30 min dans un réacteur ouvert

Une étude menée dans le cadre de cette norme montre que l'utilisation des systèmes c ou d aboutit à des résultats d'extraction comparables.

Prise d'essai :

Selon le mode de chauffage, la prise d'essai est plus ou moins importante : 3 g (a) ; 0,5 g (b) ; 0,3 à 1 g (c) ; 0,5 à 1 g d'échantillon sec (d).

La prise d'essai se fait sur l'échantillon séché selon un prétraitement décrit ci-après.

Prétraitement de l'échantillon :

Trois méthodes de prétraitement de l'échantillon sont proposées :

- séchage selon la norme EN 12880,
- lyophilisation,
- séchage ou lyophilisation partielle.

Interférences citées dans la norme lors de l'analyse des minéralisats de boue :

Pour s'affranchir d'interférences matricielles (viscosité, tension superficielle, pression de vapeur), il est recommandé de préparer les étalons avec la matrice de l'échantillon (toujours difficile à reproduire) ou de diluer les échantillons (solution la plus simple à mettre en œuvre) ou d'utiliser la méthode des ajouts dosés (méthode longue et fastidieuse) ou un étalon interne avec l'ICP-OES.

Des interférences chimiques sont relevées selon la méthode d'analyse employée :

- par AAS avec flamme : atomisation incomplète, recombinaison des atomes en composés stables. On pallie à ces interférences par l'utilisation d'une flamme chaude (oxyde d'azote-acétylène)
- par AAS sans flamme : formation de composés volatils induisant une perte de l'analyte avant la mesure ou inversement formation de composés stables réfractaires à l'atomisation. Un modificateur de matrice ou un choix pertinent des conditions opératoires d'analyse permettent de s'affranchir de ces interférences chimiques.
- par ICP-OES : les interférences chimiques sont moins importantes qu'avec l'AAS.

Dans le cas de l'analyse d'éléments facilement ionisables (métaux alcalins et alcalino-terreux) par AAS, un tampon d'ionisation (Cs généralement) est ajouté aux solutions étalons et aux échantillons.

Les interférences spectrales sont éliminées par une correction de fond appliquée au spectre.

L'analyse de boues après minéralisation par ICP-MS est moins courante que par ICP-OES. Notamment, l'analyse d'éléments monoisotopiques (ex : As) est difficile car des ions de même rapport masse/charge interfèrent. La dilution de l'échantillon peut être solution.

2.2 – digestions par fusion des déchets

2.2.1 BP X 30-428 (août 2001) Analyse des déchets, mise en solution par fusion

Domaine d'application :

Cette norme s'applique essentiellement aux matériaux minéraux liés à la géologie. Cependant, les protocoles décrits peuvent être utilisés avec des adaptations propres aux matrices pour les déchets d'industrie de minéralogie.

La fusion est souvent utilisée pour la mise en solution de matériaux minéraux (silicates, aluminosilicates, ...) et plus particulièrement de certains oxydes réfractaires (zircon, chromite, ...). La fusion ne convient pas à la mise en solution d'éléments volatils (Hg, As, Pb, Sb, Sn, Zn, ...).

Les solutions obtenues après fusion peuvent être analysées par les techniques SAA, ICP/AES, ICP/MS ; des précautions doivent être prises pour tenir compte de la forte charge en sels.

La fusion : généralités :

Il existe différents types de fusion en fonction du fondant utilisé :

- fusion alcaline (réaction acido-basique par ajout de carbonates, métaborates ou d'hydroxydes),
- fusion acide (réaction acido-basique par ajout de disulfates et pyrosulfates, fluorures, tétraborates, oxyde de bore),
- fusion oxydante (réaction redox par ajout de fondants alcalins + oxydant, peroxydes),
- fusion réductrice (réaction redox par ajout de fondants alcalins + réducteurs, sulfures).

L'efficacité d'un fondant pour l'attaque de roches silicatés augmente de $\text{Na}_2\text{CO}_3 < \text{NaOH} < \text{Na}_2\text{O}_2$.

La fusion peut avoir lieu dans des fours à moufle, des fours à induction, des fours tunnel, sur flamme (bec Mecker) ou dans des fours à micro-ondes. La durée et la température varient en fonction de l'échantillon, du creuset et du fondant utilisé. Malgré la description de l'utilisation des seuls creusets dans cette norme, il est préférable d'utiliser des bombes fermées pour des raisons de sécurité.

La reprise du produit de fusion s'effectue dans de l'eau ou de l'eau acidifiée (HCl ou HNO₃ 5%) chauffée pour solubiliser le solide formé lors de la fusion.

Les tableaux suivants présentent les applications des différents fondants et leurs inconvénients

fondants	application	inconvénients	exemples d'application en industrie
Alcalins			
Na_2CO_3 ou K_2CO_3	Dosage d'éléments volatils (Cl, F)	Hg et Tl complètement volatilisés. As et Se se volatilisent partiellement	CIRSEE
Na_2CO_3 ou K_2CO_3 en mélange avec :	Analyse des produits très réfractaires		
- un composé du bore			
- un oxyde MgO ou ZnO	Augmentent la T de fusion		
- du soufre	Pour l'analyse de l'oxyde d'étain et des composés formant des sulfures solubles en milieu alcalin		
- un oxydant (peroxyde ou nitrate alcalin)	Pour le dosage du Cr et du S dans les silicates et chromites contenant du plomb		

fondants	application	inconvénients	exemples d'application en industrie
Sels de bore :			
- métaborate (basique)	Fondants très utilisés pour dissoudre les matériaux à caractère acide		Renault
- tétraborate (acide)	Oxydes basiques, matériaux très alumineux, alumino-silicates, bauxites, ...		CTIF
- métaborate/tétraborate (rapport 4/1)	Efficace dans 95% des cas : matériaux silicieux, alumineux ou silico-calcaires		SITA, CIRSEE
- borax	Oxydes naturels difficilement attaquables, ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ calcinée, corindon, ...		
Hydroxydes :			
	Solubilisation de roches, sols, sédiments. Dosage de Si et Al ; Ca et Mg dosés si C>0.1%. Sn, V, W, Mo, As, Sb, P, S, B et les halogènes donnent des sels de Na et K solubles dans l'eau en milieu alcalin	Fe, Ti, Zr, Co restent insolubles sous forme d'hydroxydes ou de carbonates.	CIRSEE
- NaOH	Solubilisent les silicates, verres, TiO ₂ , SnO ₂ , phosphates, sulfates, et divers minerais (Cr, Sn, Zn, Zr)		
- KOH	Plus énergique que la soude : solubilise les chromites.		
Acides			
Pyrosulfates	Métaux alcalins, pour certains réfractaires basiques (chrome-magnésie), alliages, complexes, Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ , Nb ₂ O ₅ , alumine, nombreux minerais (Al, Sb, Cu, Cr, Co, Fe, Mn, Ni, Ta, ...), aciers, phosphates et laitiers. Utilisés chaque fois que les borates alcalins sont inefficaces.	La silice reste insoluble. Les réactifs à base de sulfate sont défavorables pour certains éléments tels que Pb, Ba, Ca en raison de la faible solubilité de leur sulfates.	
Carbonate de Na et K	Dosage d'éléments volatils (Cl, F)	Hg et Tl complètement volatilisés. As et Se se volatilisent partiellement	CIRSEE
Fluorures alcalins	Désagrégation des silicates résistants et d'oxydes de Be, Nb, Ta, Zr. Température de mise en solution plus élevée qu'avec HF.		

fondants	application	inconvénients	exemples d'application en industrie
Acides (suite)			
Oxyde de bore	Sables, silicates d'aluminium, tourmaline, corindon, émaux	Difficultés pour des silicates à haute teneur en Mg et Ca et pour les minerais de Cr qui ne sont pas attaqués.	
Acide borique + carbonate	Détermination des éléments majeurs (Fe, Al, Ca, Mg, Na, K) et les traces (Rb, Ba, Sr, Cu, Cr, V, Ni, Co,...). Cette méthode présente l'avantage de séparer la Si plus rapidement qu'avec les méthodes classiques.		
Oxydants			
Peroxyde de sodium :	Minerais de Sb, As, Cr, Mo, Ni, V, U, Sn, pour certains alliages et aciers au Cr et pour les produits à base d'oxyde de Cr ou d'oxydes réfractaires (ZrO ₂ , Al ₂ O ₃)	Réaction violente	
- en mélange avec NaOH	Permet la détermination des éléments rares		
- en mélange avec les carbonates			
Réducteurs			
Soufre et carbonate de sodium fondus	Pour les constituants importants donnant un sulfure soluble en milieu alcalin (ex : SnO ₂)		

La fusion alcaline :

Les fondants alcalins les plus couramment employés sont : les carbonates, les borates et les hydroxydes.

A. La fusion au carbonate de sodium est la plus utilisée pour la mise en solution des silicates (roches et verres).

On peut utiliser Na₂CO₃ qui fond à 850°C, soit le mélange eutectique K₂CO₃/Na₂CO₃ (m/m) qui fond à 700°C, soit NaKCO₃ qui fond à 500°C. Pour la mise en solution d'éléments volatils comme le chlore et le fluor, le mélange eutectique est à privilégier.

Pour favoriser l'oxydation (ex : celle du Cr), on peut ajouter des nitrates.

Pour augmenter la température de fusion, on peut ajouter un oxyde (MgO ou ZnO) aux carbonates alcalins.

Lors de cette fusion, Hg et Tl se volatilisent complètement et As et Se partiellement.

Après attaque, la plupart des anions passent en solution dans l'eau (éléments solubles dans l'eau à l'état d'anions : Al^{III}, V^V, P^V ; CrO₄²⁻ soluble après oxydation par l'air au cours de la fusion).

Les métaux qui ne donnent pas d'anions restent à l'état d'oxydes mais ces oxydes sont en général solubles en milieu acide (éléments insolubles dans l'eau à l'état d'oxydes : Fe^{III}, Ti^{IV}, Zr^{IV}, Be^{II} et les terres rares).

Mode opératoire :

Prise d'essai : 0,8 à 1 g d'échantillon sec (<200-300 µm) + 4 à 5 g du mélange Na₂CO₃/K₂CO₃ (m/m).

Chauffage : doucement 5 min puis à fusion pendant 30 min.

Quand il ne se forme plus de bulles de CO₂, chauffer aussi fort que possible pendant 10 min.

Laisser refroidir.

Remplir au tiers avec de l'eau et chauffer doucement jusqu'à solubilisation du solide.

La fusion (dans un creuset en Pt à 900°C pendant 30 min) avec du carbonate de sodium en mélange avec SiO₂ a été utilisée pour le dosage de F et Cl dans des matériaux géologiques.

B. Les borates fondus peuvent être du métaborate et du tétraborate de lithium, du métaborate de Li seul ou du borax (Na₂B₄O₇, 10H₂O).

Mode opératoire avec le mélange métaborate et tétraborate de Li :

Prise d'essai : 0,1 à 0,2 g avec un rapport fondant/échantillon compris entre 8 et 1 suivant le côté réfractaire et la granulométrie.

Chauffage : 15 à 30 min à 900-1000°C dans un four à moufle en atmosphère non contrôlée ou 3 à 4 min à 1100°C dans un four à induction en présence d'un gaz inerte (Ar ou N₂).

Reprise avec HNO₃ à 3 à 4 % pendant 10 à 15 min.

Mode opératoire avec le métaborate de Li :

Prise d'essais : le fondant est ajouté à l'échantillon (<200-300 µm) afin d'avoir un rapport fondant/échantillon de 5/1 voire 3/1 pour limiter les effets de matrice lors de l'analyse.

Chauffage : 15 à 30 min à 900-1050°C dans un four à moufle.

Reprise avec HCl par agitation.

Cette fusion est limitée aux éléments suivants compte tenu du facteur de dilution (10 000) : Al, Si, Fe, Ca, Mg, Na, K.

La température de fusion peut être limitée à 900°C pour éviter la faible perte de composés alcalins par volatilisation.

Mode opératoire avec le mélange borax / Na₂CO₃ (2/10) :

Chauffer ce mélange jusqu'à obtention d'un liquide clair puis ajouter l'échantillon.

Effectuer la fusion comme indiqué ci-dessous.

Mode opératoire avec le borax :

Prise d'essai : 0,3 g d'échantillon (<200-300 µm) + 4 g de borax anhydre.

Chauffage : 1000-1200°C jusqu'à limpidité (30 à 60 min).

Reprendre par HCl 2 M (150 ml) au bain-marie.

C. Les hydroxydes utilisés sont NaOH ou KOH.

Sn, V, W, Mo, As, Sb, P, S, B et les halogènes donnent des sels de sodium et potassium solubles dans l'eau en milieu alcalin tandis que Fe, Ti, Zr, Co restent insolubles sous forme d'hydroxydes ou de carbonates.

Mode opératoire :

Fondre une masse de soude 10 à 20 fois la masse de l'échantillon.
 Chauffer doucement pour chasser l'eau.
 Laisser refroidir.
 Ajouter l'échantillon (<200-300µm).
 Chauffer à fusion avec une petite flamme à 400-450°C maxi pendant 10-15 min.
 Pour les silicates, utiliser un rapport fondant/échantillon de 10 à 12/1.

La fusion acide :

A. Les pyrosulfates des métaux alcalins sont utilisés chaque fois que les fondants aux borates alcalins sont inefficaces.

La silice reste insoluble. Ces fondants sont défavorables pour Pb, Ba, Ca en raison de la faible solubilité de leurs sulfates.

Mode opératoire :

Prise d'essai : 0,5 g d'échantillon (<200-300 µm) + 5 à 7 g de pyrosulfate.
 Chauffage : 20 à 30 min juste à fusion avec une petite flamme, en évitant le départ de SO₃. Porter ensuite le creuset à 600-700°C et chauffer jusqu'à ce que le liquide soit limpide (ex : 1 heure).
 Refroidir.
 Placer dans un bêcher contenant de 250 à 750 ml d'eau et 25 ml d'H₂SO₄ concentré. Chauffer et filtrer la silice. Laver.

B. Les fluorures alcalins permettent d'avoir une température de mise en solution plus élevée qu'avec HF.

Ce sont toutefois des fondants de basse température. NH₄F perd NH₃ à 145°C pour donner NH₄HF₂ qui fond à 124,6°C.

C. Un mélange acide borique – carbonate de potassium peut être utilisé comme fondant. Il permet de séparer la silice plus rapidement qu'avec les méthodes classiques.

Cette fusion est suivie d'une dissolution acide et d'une séparation des cations sur résine échangeuse. Les cations sont ensuite élués avec HCl. Les éléments suivants peuvent être déterminés : Fe, Al, Ca, Mg, Na, K, Rb, Ba, Sr, Cu, Cr, V, Ni, Co... dans la mesure où leur concentration est suffisante soit environ 50 ppm dans l'échantillon.

Les fondants oxydants :

Bien que la norme ne décrive que l'utilisation de creuset, il est essentiel d'utiliser des bombes Parr pour des raisons de sécurité (rappel : les peroxydes sont explosifs).

La fusion avec le peroxyde de sodium convient pour de nombreux minerais de Sb, As, Cr, Mo, Ni, V, U, Sn, pour certains alliages et aciers au Cr et pour les produits à base d'oxyde de Cr ou d'oxydes réfractaires (ZrO₂, Al₂O₃). Ce fondant est utilisé si tous les autres fondants ont échoué.

Mode opératoire :

Prise d'essai : 1 g d'échantillon (<200-300µm) + 10 g de peroxyde de sodium. Chauffage : 500°C pendant 15 à 20 min.

Refroidir et reprendre à l'eau.

Faire bouillir pendant 15 min pour détruire le peroxyde de Na en excès et H₂O₂ formée. Attention, les composés très réducteurs sont oxydés avec explosion.

Pour la détermination des terres rares, on peut utiliser un mélange Na₂O₂/NaOH. Ce fondant attaque le Pt donc ne pas utiliser de creuset en Pt mais plutôt en Au, Ag, Ni ou Zr qui sont moins attaqués. Le rapport échantillon/fondant couramment utilisé est de ¼ et la fusion est à 800°C pendant 15 à 30 min.

Si l'échantillon n'est pas trop réfractaire, on peut utiliser un mélange d'alcali caustique avec un nitrate alcalin qui est l'agent oxydant. Les chromites sont ainsi attaqués. L'attaque des creusets est moins importante qu'avec le peroxyde de sodium.

Autres mises en solution décrites dans la norme :

Les fondants réducteurs (fondants alcalins + réducteurs, sulfures) conviennent dans le cas où les constituants importants donne un sulfure soluble en milieu alcalin (ex : attaque de la cassitérite-SnO₂).

Certains fondants peuvent être utilisés par frittage (réaction entre phases solides). C'est la cas avec le peroxyde de sodium, les carbonates, les oxydes métalliques. Ce mode d'attaque permet d'avoir un rapport fondant/échantillon plus petit et la température étant fixée en général inférieure à la température de fusion, les creusets sont moins attaqués.

L'attaque a lieu dans un creuset en Zr dans un four tunnel à 450°C. Le produit de frittage est mis en solution par une solution de HCl à 10%. 34 éléments majeurs et traces sont déterminés simultanément sans que ces éléments soient précisés dans la norme.

Interférences citées dans la norme :

- Dans le cas de la fusion alcaline avec des carbonates, il est préférable d'effectuer la fusion sous atmosphère inerte pour éviter la formation de platinate de sodium soluble (utilisation de creusets en platine à 900°C). Au contraire, si l'échantillon contient du fer, la fusion doit être effectuée dans une atmosphère oxydante pour éviter la réduction du fer et l'attaque du creuset en platine. En présence de SiO₂ et Al₂O₃, il se forme des silicoaluminates de sodium peu solubles et très difficiles à filtrer lorsqu'on reprend à l'eau.
- L'utilisation d'HCl et d'ions Na et K (fusion avec Na₂CO₃/K₂CO₃) entraîne des effets de matrice et certaines interférences lors de l'analyse par AAS ou AES. Pour ces techniques d'analyses, lorsque les échantillons sont insolubles dans les acides, il est préférable d'utiliser les borates de métaux alcalins et alcalino-terreux (en particulier Li) comme fondant.
- La fusion alcaline avec la potasse aboutit à des sels moins solubles que ceux obtenus avec la soude ce qui entraîne un lavage plus long des précipités et une possible occlusion de ces sels. De fortes quantités de Fe (10-20%) sont parfois difficiles à solubiliser.
- Lors de la fusion acide avec du disulfate, les creusets en Pt sont attaqués et du Pt passent en solution. Il est préférable d'utiliser des creusets en silice.
- Des difficultés sont rencontrées avec les fondants acides d'oxyde de bore pour la mise en solution de silicates à haute teneur en Mg et Ca et pour les minerais de Cr qui ne sont pas attaqués.
- Le Pt interfère lors de l'analyse du Cr par ICP-AES.

- Les creusets en Pt sont attaqués par les substances suivantes : le chlore et toutes les substances qui dégagent du Cl₂, les nitrates sauf s'ils sont mélangés avec un excès de Na₂CO₃, oxydes, hydroxydes, peroxydes alcalins, cyanures, sulfures, arséniures, phospharures, en présence de charbon les sulfates arséniates et phosphates peuvent se transformer en sulfures, arséniures, phospharures, les métaux libres (Pb, Ag, Bi, Zn, Sb, Sn, ...), le S, le charbon, la silice. Ne pas utiliser de flamme réductrice avec les creusets en Pt. Ces creusets peuvent être employés dans le cas d'oxydes réfractaires avec du peroxyde de sodium à T 500°C maxi.
- Les creusets en carbone vitreux retiennent parfois une partie du produit de la fusion.
- Les solutions obtenues après fusion fortement chargées en sels doivent être diluées pour les rendre compatibles avec les appareils de mesure, ce qui diminue la sensibilité des analyses des éléments traces.

Sources d'erreurs :

Compte tenu de la grande variété de matériaux existants, la digestion est une étape complexe pouvant aboutir à des erreurs principalement dues à :

- la contamination de l'échantillon par les réactifs de mise en solution,
- la mise en solution incomplète,
- la perte d'élément par adsorption sur le résidu de minéralisation, sur le filtre ou sur les parois du réacteur de minéralisation,
- la perte d'éléments par volatilisation (problème également rencontré lors du séchage et du broyage),
- la perte par précipitation sous forme de sels peu solubles.

Comparaison entre les différentes mises en solution :

La norme reprend une étude réalisée par Totland et coll.^[1] portant sur la comparaison de mises en solution d'échantillons géologiques de référence. La fusion au métaborate de Li minéralise même les matériaux réfractaires (détermination possible de Cr, Hf et Zr) alors que les digestions acides aboutissent à une mise en solution incomplète.

De même, une étude réalisée par le CIRSEE permet de comparer des mises en solution de matériaux certifiés (boue de station dépuration, cendres d'incinération, sédiments de rivière, argile).

Cette comparaison démontre qu'en fonction du type de matériau étudié et de l'élément recherché, il peut être préférable d'effectuer une méthode plutôt qu'une autre. Ainsi, les méthodes de mise en solution par fusion semblent être les mieux adaptées à l'analyse des sols (matrice géologique) alors que les digestions par micro-ondes en système semi-ouvert ou fermé semblent mieux convenir pour les boues.

Pour les cendres d'incinération, les deux techniques sont complémentaires.

Normes spécifiques citées dans la norme :

NF EN 955-2 (juillet 1995), analyse chimique des produits réfractaires. Partie 2 : produits contenant de la silice et/ou de l'alumine.

NF B 49-421 (novembre 1990), analyse des réfractaires à base d'alumine, silice, carbure de silicium, carbone et silicium métallique.

NF A 10-010 (décembre 1986), analyse chimique des ferro-alliages : dosage du P – Méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire.

NF A 10-809 (octobre 1984), analyse chimique du ferro-tungstène : dosage gravimétrique du tungstène.

NF A 10-186 (décembre 1977), analyse chimique du ferro-silicium. Dosage de l'aluminium spectrométrie d'absorption atomique.

NF A 10-101 (décembre 1976), analyse chimique du ferro-silicium, du ferro-silico-manganèse et du ferro-silico-chrome, dosage gravimétrique du Si.

2.2.2 NF ISO 14869-2 (novembre 2002) : Qualité du sol, mise en solution pour la détermination des teneurs élémentaires totales. Partie 1 : mise en solution par fusion alcaline

Domaine d'application :

Les éléments suivants sont déterminés via cette norme dans les sols : Na, K, Mg, Ca, Ti, Mn, Fe, Al et Si.

D'autres éléments peuvent être dosés sous réserve :

- qu'ils ne soient pas perdus au cours du processus de fusion,
- que leur teneur dans l'échantillon atteigne un minimum,
- que leur analyse ne soit perturbée par la forte concentration en sel de la solution résultante.

Principe :

L'échantillon est fondu avec un mélange de tétraborate de lithium (1 partie) et de métaborate de lithium (4 parties).

La matière fondue (encore liquide) est versée dans une solution de HNO₃ diluée.

Pré-traitement de l'échantillon et prise d'essai :

Pour éviter la réduction des oxydes métalliques en métaux, l'échantillon est séché et broyé puis calciné à 450°C.

La prise d'essai doit être représentative de l'échantillon : suivre la norme ISO 11465.

La prise d'essai est de 0,200 g d'échantillon broyé (< 250 µm de préférence).

Digestion :

Fondant : ajouter à l'échantillon calciné le mélange suivant : 0,200 g de tétraborate de lithium et 0,800 g de métaborate de lithium.

Chauffage : four chauffé par induction ou four à moufle ou brûleur Mecker air-propane.

Creuset : alliage de platine ou carbone vitreux sinon la matière fondue peut adhérer.

Protocole : chauffer à 1000-1100°C jusqu'à fusion des sels de bore et la mise en solution totale de l'échantillon (10 à 30 min selon le type de chauffage et la taille des particules).

Avant solidification, verser le liquide fondu dans HNO₃ dilué, agiter 15 à 20 min.

Transvaser dans des fioles jaugées de 250 à 1000 ml selon la concentration des éléments.

2.3 – combustions des déchets en bombe de Parr

La combustion sous oxygène en bombe Parr permet de minéraliser des échantillons en vue d'effectuer des dosages de métaux lourds sur les résidus et les gaz de combustion. Sont notamment concernées par cette technique les matrices suivantes : matrice végétale, déchets industriels, huiles.

2.4 – minéralisations en kits

Il existe des kits d'analyse prêts à l'emploi plus adaptés à des échantillons de sols (contrôles agricoles et horticoles). Les seuls métaux analysés via ces kits sont : Ca, Mg, Al, K, Cu, Fe, Mn.

2.5 – documents de l'APHA ^[3] applicables aux déchets

Pour information, l'American Public Health Association (APHA) préconise des modes opératoires particuliers pour l'analyse des métaux dans les déchets, les sols et matériaux complexes, y compris dans les huiles. Ces méthodes sont disponibles en ligne :

[Method 3005A](#) : acid digestion of waters for total recoverable or dissolved metals for analysis by FLAA or ICP spectroscopy

[Method 3010A](#) : acid digestion of aqueous samples and extracts for total metals for Analysis by FLAA or ICP spectroscopy

[Method 3015](#) : microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts

[Method 3020A](#) : acid digestion of aqueous samples and extracts for total metals for analysis by GFAA spectroscopy

[Method 3031](#) : acid digestion of oils for metals analysis by atomic absorption or ICP spectrometry

[Method 3040A](#) : dissolution procedure for oils, greases, or waxes

[Method 3050B](#) : acid digestion of sediments, sludges, and soils

[Method 3051](#) : microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils

[Method 3052](#) : microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices

[Method 3060A](#) : alkaline digestion for hexavalent chromium

2.6 – minéralisation des éluats de déchets

2.6.1 XP ENV 12 506 (février 2004 - X30-430) - Caractérisation des déchets - Analyse des éluats - Détermination du pH et dosage de As, Ba, Cd, Cl⁻, Co, Cr, CrVI, Cu, Mo, Ni, NO₂⁻, Pb, S total, SO₄⁻, V et Zn

Cette norme est préconisée par l'arrêté du 30 décembre 2002 (stockage des déchets dangereux).

Domaine d'application :

Cette norme spécifie des méthodes de détermination du pH et de dosage de As, Ba, Cd, Cl⁻, Co, Cr, CrVI, Cu, Mo, Ni, NO₂⁻, Pb, S total, SO₄⁻, V et Zn dans les éluats aqueux en vue de la caractérisation des déchets.

Notes :

Si l'éluat a été obtenu après filtration à 0,45 µm, les résultats analytiques se réfèrent à la teneur dissoute par le processus de lixiviation.

A la suite de réactions physiques, chimiques ou biologiques qui peuvent se produire entre la lixiviation et l'analyse, les éluats sont susceptibles de modifications de portées variables. Pour réduire ces réactions, il est préférable d'analyser l'éluat le plus rapidement possible.

Principe :

La norme présente en annexe des tableaux de combinaisons [paramètres / méthodes / échantillons] validés, ainsi que les résultats des essais inter-laboratoires pour chaque combinaison.

2.6.2 Pr NF M 60-323 (mai 2004) - Guide pour la mise en solution avant analyse d'effluents, de déchets et de matrices d'enrobage

Ce projet de norme, soumise à enquête probatoire jusqu'au 20 mai 2004, précise la mise en solution la plus adaptée pour chaque matrice.

Le tableau suivant reprend les recommandations de la norme.

Méthodes de dissolution recommandées pour chaque matrice

Matrice	Milieu						
	Attaque acide oxydante	Attaque acide	Fusion acide	Fusion alcaline	Comb. et/ou pyrolyse sous O ₂	Hydrolyse	Oxydo-réduction Electro disso.
Béton		*					
Bitumes et enrobés bitumineux					*		
Boues avec et sans BaSO ₄ , MES des effluents aq.	*						
Boues (dont silicatées), MES des effluents aq.				*			
Cendres		*	*	*			
Gaines de combustibles en alliages de Zr	*						
Gaines de combustibles en alliages de Mg		*					
Résidus de dissolution de combustibles irradiés à base de platinoïdes		*	*	*			
Sodium ⁽¹⁾						*	
Graphite	*						
Verres		**					
Zéolithes		*					
Matières organiques, résines échangeuses d'ions	*						* (variante)

** : avec assistance d'un micro-ondes pour améliorer la cinétique de dissolution

⁽¹⁾ : mise en solution du sodium par hydrolyse à la goutte d'eau sous argon en vue du dosage du tritium, ou par hydrolyse à la vapeur d'eau sous vide

2.6.3 minéralisation de lixiviats

Couramment, les lixiviats présentent des matières en suspension susceptibles de piéger des éléments.

Trois approches sont possibles ^[2] :

1. Minéralisation sulfo-nitrique sur l'échantillon total
Il s'agit d'une digestion à chaud en milieu nitrique et sulfurique en présence de méthyl orange et d'eau oxygénée si le dosage du Cr est envisagé.
2. Minéralisation nitro-sulfo-perchlorique
Cette minéralisation est à envisager si la précédente n'a pas aboutit, par exemple, en présence d'une quantité importante de matière organique.
3. Minéralisation sur le résidu obtenu par filtration de l'échantillon
Le résidu est tout d'abord calciné à 450-500°C puis repris avec HCl.

Note : En présence de Si, ces minéralisations ne sont pas totales.

L'APHA^[3] recommande des mélanges d'acide en fonction des éléments recherchés :

- HNO₃/HCl pour Ag, favorable pour Sb, Ru et Sn mais pas pour Th et Pb,
- HNO₃/H₂SO₄ pour Ti mais non recommandé pour Ag, Pb, Ba,
- HNO₃/HClO₄ favorable pour minéraliser la matière organique,
- HNO₃/HF favorable pour minéraliser la matière siliceuse.

Attention : L'utilisation de l'acide perchlorique est particulièrement dangereuse. En présence de matières organiques et à chaud, il peut conduire à des explosions. Il est normalement utilisé après destruction de la matière organique par traitement à l'acide sulfo-nitrique.

2.6.4 les documents de l'APHA^[3] applicables aux eaux usées

Pour information, l'American Public Health Association (APHA) préconise une approche particulière pour l'analyse de As et Se, métaux volatils, dans des eaux résiduaires : méthode des hydrures puis spectroscopie d'absorption atomique (méthode 3114 B). La mise en solution préconise l'emploi d'un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique (méthode 3030F).

Plusieurs techniques de digestion pour la mise en solution du sélénium (3500 Se) sont listées par l'APHA : digestion au persulfate (la plus courante), digestion basique avec l'eau oxygénée (si la digestion au persulfate est incomplète), digestion au permanganate (pour éliminer les composés organiques interférants).

2.6.5 méthode EPA 6010

Cette méthode s'applique à la détermination de 25 éléments traces dans les eaux usées, sols, boues, sédiments et autres déchets solides en vue de leur analyse par ICP-AES.

Un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique est recommandé pour la mise en solution des particules d'échantillons d'eaux et d'extrait de sols et sédiments.

Dans les sédiments, boues et sols, une première attaque est réalisée avec HNO₃ puis de l'eau oxygénée et enfin par l'acide chlorhydrique pour le dosage de Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Os, Pb, Se, Tl, V et Zn.

Dans chacun des cas précédents, la minéralisation a lieu dans un système à reflux qui est reconnu moins performant que ceux fermés et assistés par micro-ondes.

3 – Sources d'interférences dans la chaîne analytique

L'analyse des éléments dissous par minéralisation est généralement réalisée par spectroscopie atomique.

Outre les interférences spectrales et compte tenues des matrices de minéralisation, des interférences chimiques et physiques sont rencontrées. Pour s'affranchir de ces interférences, l'analyse par ajout dosé est recommandée. Toutefois, une simple dilution des échantillons peut parfois être suffisante mais implique une diminution de la sensibilité de détection des éléments traces.

3.1 – évolution des échantillons

Certains déchets peuvent rapidement évoluer (oxydation, séchage...). La mise en solution doit être réalisée le plus rapidement possible.

Les conditions de conservation des échantillons sont fondamentales pour que le contenu total en métaux volatils au moment de l'analyse soit représentatif du contenu total initial. Il est en particulier important de veiller :

- à minimiser les délais entre le prélèvement et l'analyse,
- à utiliser des récipients adaptés (volume approprié, fermeture hermétique),
- à conserver l'échantillon à une température appropriée de façon à limiter la volatilisation (+4°C ou congélation).

3.2 – rendements d'extraction

L'étude du CIRSEE, décrite dans la norme BP X30-428, a porté sur la mise en solution des éléments dont le taux de recouvrement est supérieur à 85% ce qui implique un rendement inférieur à 100% dans de nombreux cas.

3.3 – échantillonnage au laboratoire

Dans le projet de norme Pr NF M 60-323, des pré-traitements adaptés aux matrices sont proposés :

Matrice	Echantillon primaire	Traitement de l'échantillon pour la prise d'essai
Béton	Morceaux	Broyage
Enrobés bitumineux	Copeaux	Solubilisation dans toluène + séchage
Boues sans BaSO ₄	Suspension aqueuse	Homogénéisation mécanique
Boues avec BaSO ₄	Suspension aqueuse	Homogénéisation mécanique + séchage + broyage
		Homogénéisation mécanique + séchage + broyage Centrifugation et filtration des MES pour analyse des MES et des surnageants
Boues (dont silicatées)	Suspension aqueuse	Homogénéisation mécanique + séchage
Cendres	Poudre	Homogénéisation
Gaines de combustibles en alliages de Zr	Morceaux	Aucun
Gaines de combustibles en alliages de Mg	Morceaux	Aucun
Résidus de dissolution de combustibles irradiés à base de platinoïdes	Suspension aqueuse	Homogénéisation – filtration des fines et produits insolubles
Sodium	Morceaux	Aucun
Graphite	Morceaux	Broyage + tamisage
Verres	Morceaux	Broyage + tamisage
Zéolithes	Poudre	Homogénéisation
Matières organiques (bois, végétaux), résines échangeuses d'ions	Morceaux ou Suspension aqueuse	Homogénéisation (si possible)
Matières organiques, résines échangeuses d'ions	Suspension aqueuse	Homogénéisation - séchage

Quoi qu'il en soit, l'échantillonnage de déchets, souvent hétérogènes par nature, reste problématique. Malgré le soin apporté aux échantillonnages (primaires, secondaires par quartage, ...), un doute sur l'homogénéité des prises d'essai peut subsister.

3. 4 – préparation des échantillons

Plus les éléments à doser seront volatils, plus les étapes de préparation des échantillons (sous-échantillonnage, séchage, broyage, conservation, minéralisation...) seront pénalisantes.

Le tableau ci-dessous résume les solutions possibles permettant de limiter la perte en élément par volatilisation aux différentes étapes de la chaîne analytique.

	Solutions
Prélèvement	Conditionner les échantillons destinés à l'analyse des métaux volatils dans des récipients appropriés (volume et étanchéité).
Transport	Transporter les échantillons au laboratoire d'analyse dans les meilleurs délais et dans des conditions de température appropriées.
Séchage	Le séchage par courant d'air chaud, ou à l'étuve doit impérativement être évité (pertes importantes), préférer un séchage lent à température ambiante ou l'ajout d'agents de dessiccation.
Broyage	Les broyages à grande vitesse induisant une élévation importante de la température de l'échantillon, privilégier des vitesses lentes.
Sous-échantillonnage	Le sous-échantillonnage des prises d'essais au laboratoire doit être fait des conditions de température, et de délai optimales pour limiter la volatilisation des métaux.
Conservation	Conserver les échantillons à température basse, de préférence congelés pour le dosage du mercure, dans des récipients hermétiques, sans vide d'air ou sous atmosphère inerte.
Minéralisation	Les systèmes de minéralisation ouverts favorisent les pertes par volatilisation ainsi que les montées rapides en température et les dégagements gazeux. Les méthodes de mise en solution par fusion ne conviennent pas aux métaux volatils.

Dans l'étude RE.CO.R.D. "déontologie de la métrologie en environnement - contraintes et limites de la métrologie appliquée aux déchets"^[8], plusieurs interférences et voies de pertes d'éléments lors des différents modes de minéralisation des déchets sont décrites :

Pour la calcination :

- Il est déconseillé de travailler au dessus de 450°C, car à des températures supérieures, il y a perte d'un certain nombre d'éléments (Zn par exemple).
- Elle s'effectue parfois à 170°C avec des adjuvants oxydants (KNO₃, NH₄ NO₃) qui assurent une transformation plus efficace.
- Certains adjuvants sont ajoutés et permettent d'éviter la perte de composés volatils tels que les chlorures (par exemple Ni(NO₃)₂ pour les analyses d'AS, Se, Sb, ou H₂SO₄ pour les analyses de Pb et Cd).
- La température de 450°C est recommandée pour les éléments métalliques usuels, résultat d'un compromis entre une bonne dégradation des matières organiques et une moindre perte par transformation des sels, excepté pour des composés de plomb tétraméthyle et tétraéthyle, de Sb, Te, Ge, Hg, As, et Se pour lesquels les pertes par volatilisation sont importantes.

- Les inconvénients majeurs de la calcination sont :
 - la perte de composés volatils (As, Hg, Se, Sb, Pb, et Cd dans une moindre mesure)
 - la formation de sels insolubles dont certains oxydes (ex : Cr_2O_3)
 - l'adsorption sur le résidu siliceux
 - des risques provoqués par les produits inflammables (huiles, solvants) ou explosifs
 - la formation de goudrons impossibles à dissoudre dans l'acide de reprise, en particulier pour des déchets polymères

Pour la combustion :

- L'inconvénient principal de ce traitement réside dans l'insolubilisation (encore plus importante que pour la calcination) des composés formés, oxydes en particulier (Cr_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 ...) ; l'autre inconvénient est la représentativité médiocre de la prise d'essai (25 à 100 mg).
- Les applications de cette technique sont les analyses d'anions et éléments totaux (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- , et halogènes X^- , F^- , NO_3^-), de préférence dans des matrices à majorité organiques.
- Il existe un risque d'explosion pour les déchets contenant des hydrocarbures ou des solvants.

Pour les attaques acides :

- Ce prétraitement, le plus utilisé, permet de traiter un grand nombre de problèmes. Lorsque le milieu d'attaque est oxydant, ce qui est nécessaire pour décomposer la matière organique, les éléments sont amenés partiellement à un degré d'oxydation supérieur : il n'y a pas de conservation des formes chimiques particulières, l'analyse par spéciation n'est plus possible.
- L'acide chlorhydrique forme des composés peu solubles avec Pb (II), Ti (II), Cu (I), Ag (I), et Hg (I), et des composés volatils avec Hg (II), Ge, As (III), Sb (III), Sn (IV), Cr...
- L'acide nitrique forme des nitrates tous solubles et permet la mise en solution des sulfures et arséniures.
- L'acide sulfurique est peu utilisé seul car il forme de nombreux sulfates insolubles et provoque des effets interférents dépresseurs lors la mesure en absorption atomique.
- L'acide fluorhydrique est le solvant de choix des matériaux à base de silice. Les fluorures sont parfois peu solubles (Mg, Cd, Ca, Sr, Ba et U (IV)), et parfois volatils (B, As (III), Ge, Sb (III)). Cet acide reste d'un emploi difficile et nécessite des matériaux adaptés, jusque pour les appareils de mesure.
- L'acide perchlorique est un oxydant très fort qui présente un danger réel d'explosion s'il est mis au contact avec des quantités parfois minimes de réducteurs, matière organique en particulier. Il est souvent utilisé en mélange avec d'autres acides car il augmente l'efficacité de la minéralisation. Certains sels sont peu solubles (K, Rb, Cs) à insolubles (chlorates de métaux lourds).
- L'acide phosphorique est utilisé pour ses propriétés complexantes (Fe, Co) et pour améliorer le rendement de désagrégation à température élevée, par exemple pour la libération du fluor lié au calcium dans CaF_2 .
- De nombreux mélanges d'acides existent. Leur choix est déterminé par la nature de la matrice et les éléments à analyser.
- Les méthodes de minéralisation par voie humide en systèmes fermés permettent d'éviter les pertes par volatilisation, la difficulté reste toutefois des pertes par résidus insolubles, variables selon les éléments. Les systèmes fermés à micro-ondes ont réduit sensiblement les résidus et les pertes par adsorption qui y étaient liées.

- Si l'on a pris par ailleurs toutes les garanties pour éviter les pertes par volatilisation, la seule assurance d'analyse totale d'un élément reste l'absence de résidu. Le résidu peut encore être étudié par fusion.

Pour les attaques par voie sèche : fusion en sels basiques :

- Après la fusion du mélange salin à haute température, le mélange refroidi est dissous par une solution de reprise (acide ou autre). Une bonne fusion ne doit pas laisser de résidu solide
- Les inconvénients de ce type d'attaque sont :
 - la perte d'éléments volatils
 - la présence d'une charge saline importante pouvant provoquer des interférences avec la méthode d'analyse
 - la contamination venant de la grande quantité de fondant utilisée

Plusieurs comparaisons d'efficacité de méthodes de minéralisations et de rendements d'extraction sont présentés dans cette étude^[8]. Ces informations sont toutefois trop spécifiques (type d'échantillon, mode opératoire...) pour être généralisés et pour pouvoir être présentés ici.

4 - Commentaires et avis d'experts

4.1 - recommandation de méthodes analytiques

- Les matrices des déchets étant très complexes et variables, leur mise en solution doit privilégier l'attaque acide à l'eau régale (qui n'attaque que très partiellement les silicates) par rapport à la fusion (manipulation difficilement entièrement sécurisée). Cette digestion suffit généralement à répondre aux questions d'ordre environnemental.
- En présence des silicates et pour une recherche du contenu total ou pour des matériaux très spécifiques se référer à la mise en solution par fusion. Privilégier l'utilisation de bombe Parr ou de tout autre système fermé.
 Une autre possibilité consiste à attaquer la matrice par des mélanges d'acides (dont HF) ; dans ce cas, la dissolution n'est pas toujours complète mais les risques de contamination sont réduits. La fusion est préférable si les teneurs recherchées sont élevées car les blancs sont alors négligeables.
- Pour des raisons de sécurité, l'utilisation des peroxydes doit être évitée car ce sont des composés explosifs. De même, l'ajout d'acide peut être violent avec certains échantillons (contenant des composés organiques ou basiques). La cinétique de cette réaction peut être vérifiée sur de faibles quantités de produit en particulier pour les attaques acides en milieu oxydant.
- L'ajout de Si (pour attaque à l'eau régale seulement) à la prise d'essai permet de diminuer les risques grâce à la dispersion de l'échantillon. Pour les autres mises en solution, il faut s'assurer de l'utilisation d'un faible ratio déchet/acide.
- En fonction des éléments recherchés (volatils ou non), il est préférable de travailler sans risque de perte d'éléments grâce à l'utilisation de systèmes fermés.
- La mise en solution totale par voie humide avec l'acide fluorhydrique et plus généralement les techniques chaudes induisant la perte totale ou partielle des métaux volatils (Hg, As, Se, B...) ^[7].

- M. Hoenig et col.^[4] note que les attaques par fusion alcaline (par ailleurs très efficaces) sont peu utilisées pour le dosage des éléments traces dans les domaines de l'environnement (géologie exceptée) en raison des apports importants de fondants qu'elles nécessitent. Par contre pour l'analyse des éléments majeurs (Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Ti, V), les fusions alcalines sont adaptées pour de nombreux échantillons de l'environnement.

Les mêmes auteurs préconisent, dans le cas de la présence de Si non dissoute, une reprise des cendres, après calcination, avec HF suivie d'une évaporation à sec et une mise en solution finale avec HNO₃ ou HCl.

En conclusion, la mise en solution de l'ensemble des éléments métalliques ne peut être obtenue en une seule étape avec un seul réactif.

Le choix des réactifs dépend de la composition de la matrice : plus ou moins organique, matrice silicée, carbonatée ou oxydes majoritaires.

4.2 – perspectives éventuelles d'amélioration des résultats analytiques (ex: proposition de plan d'expérience pour évaluer les rendements d'extraction sur différents types de déchets)

Dans le cas de mise en solution de déchets, matrices exceptionnellement complexes, il est difficile d'envisager une approche d'optimisation des procédures par les plans d'expérience.

Le point le plus représentatif de la fiabilité des protocoles est la répétabilité obtenue au sein d'une même série et celle obtenue par des essais d'intercomparaison entre laboratoires utilisant les mêmes protocoles. Cependant, dans le cas de traitement de déchets similaires, une analyse de variance peut être appliquée pour identifier les conditions optimales de mise en solution^[5,6].

BIBLIOGRAPHIE

Liste de références bibliographiques complémentaires et /ou de liens internet pertinents (y compris les liens avec les industriels qui commercialisent des kits d'analyses adaptés) :

- [1] M. Totland, I. Jarvis, K.E. Jarvis, " An assessment of dissolution techniques for the analysis of geological samples by plasma spectrometry", Chemical Geology, 95 (1992), 35-62.
http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6V5Y-488G526-6&_user=1889666&_handle=B-WA-A-A-AD-MSAYWA-UUA-AUEEVEVBE-AUEDUDCWBE-ZCDBWWAVE-AD-U&_fmt=summary&_coverDate=01%2F01%2F1992&_rdoc=2&_orig=browse&_srch=%23toc%235799%231992%23999049998%234121351&_cdi=5799&_view=c&_acct=C000032578&_version=1&_urlVersion=0&_userid=1889666&md5=c5f7f2f517eb7d582d32502dc2c0b2ed
- [2] J. Rodier et all., " l'analyse de l'eau ", 8° éd. Ed. Dunod, (1996), p629.
- [3] Standard Methods for the examination of water and wastewater, 20° édition, Ed. APHA, (1998), p3-7.
- [4] M. Hoenig, P. Thomas, "préparation d'échantillons de l'environnement pour analyse minérale", Techniques de l'ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation, (2002) P 4 150 (<http://www.techniques-ingenieur.fr/affichage/DispIntro.asp?nGemId=P4150>)
- [5] W. Gu, C. Z. Zhou, M. K. Wong, L. M. Gan, "Orthogonal array design (OAD) for the optimization of mercury extraction from soils by dilute acid with microwave heating", Talanta, 46 (1998) p.1019-1029.
http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6THP-3VBWM5T-1Y-9&_cdi=5288&_orig=search&_coverDate=08%2F31%2F1998&_sk=999539994&_view=c&_wchp=dGLbVzb-zSkWA&_acct=C000032578&_version=1&_userid=1889666&md5=02c0a1fc8ee13df2c32d7aa6cfac67ef&ie
- [6] Z. Y. Hseu, "Evaluating heavy metal contents in nine composts using four digestion methods" Bioresource Technology, 95 (2004) p 53-59. http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6V24-4BWYPYD-1-2&_cdi=5692&_orig=search&_coverDate=03%2F10%2F2004&_sk=999999999&_view=c&_wchp=dGLbVtb-zSkzk&_acct=C000032578&_version=1&_userid=1889666&md5=fc56df1f7a066e2888693c69735dfec&ie=f.pdf
- [7] M. Hoenig, Trends in analytical chemistry, vol 17, n°5 (1998) 272-276.
http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6V5H-3VW3093-5-3&_cdi=5787&_orig=search&_coverDate=05%2F31%2F1998&_sk=999829994&_view=c&_wchp=dGLbVtz-zSkWz&_acct=C000032578&_version=1&_userid=1889666&md5=94c7bfee36a6afbd63c87f7bdc5fdaa6&ie=f.pdf
- [8] RE.CO.R.D., étude n°93-103 "Déontologie de la métrologie en environnement : contraintes et limites de la métrologie appliquée aux déchets", IRH Nancy, ATC Liège, ENSTIM Alès, CNRS Solaize, juillet 1994

2

Solvants chlorés

Cette fiche a été rédigée par

- **Bernard SARRAZIN**
- **Christine BAZIN**

POLDEN
POLDEN

et vérifiée par

- **Claude HENNEQUIN**

Ancien Directeur scientifique des Laboratoires Wolff -
Environnement (SGS - Multilab)

Solvants chlorés

1 - Nature et historique du problème posé

1.1 - description des problèmes liés aux solvants chlorés

La catégorie des organochlorés est extrêmement vaste puisqu'elle prend en compte tout dérivé organique dans lequel un ou plusieurs atomes d'hydrogène ont été remplacés par des atomes de chlore. Du fait de leurs caractéristiques particulières, ainsi que de la réactivité remarquable de la liaison carbone-chlore, les dérivés organochlorés sont très largement utilisés dans les laboratoires de chimie comme intermédiaires de synthèse, comme réactifs et comme solvants. Un solvant est un liquide diluant, extractant d'autres substances sans modification chimique réciproque.

Les solvants chlorés sont particulièrement instables au contact des métaux (formation d'organo-métalliques) et de la lumière (libération de chlore) d'où l'obligation de leur adjoindre des stabilisants. Leur instabilité chimique relative provoque des réactions nocives photochimiques dans la basse et la haute atmosphère lors d'émissions. Ils peuvent être dégradés par la chaleur avec apparition d'HCl et de phosgène (COCl₂), et de Cl₂.

Les solvants chlorés sont utilisés en grande quantité pour le dégraissage des métaux et le nettoyage à sec, ainsi que dans l'industrie des peintures, des colles, des encres,...

Du fait de leur volatilité, de leur caractère lipophile et de leur toxicité, ils font l'objet de surveillances réglementaires spéciales (arrêté du 2 février 1999 traitant des valeurs limites d'émission). Parmi les solvants chlorés, certains sont, selon l'OMS, classés cancérogènes potentiels : par exemple le tétrachlorure de carbone et le chloroforme (R40 - effet cancérogène suspecté, preuves insuffisantes), ou le dichloréthane (R45 - peut causer le cancer).

Il est à noter que les composés entrant dans la dénomination générale "solvants chlorés" sont des composés aliphatiques alors que les méthodes d'analyses, et en particulier les indicateurs globaux, recouvrent aussi des composés non aliphatiques. Ceci pose un problème, en particulier lorsque le paramètre "AOX" est utilisé pour classer un matériau (ex : sciures de bois) comme combustible ou comme déchet.

Sans tenir compte des chiffres de recyclage (environ 20 % de la demande en solvants chlorés est couverte par le recyclage), en 2002 la consommation de solvants chlorés a été de 257 000 tonnes. Depuis 1997 les quantités utilisées ont baissé annuellement de 4,6 % (réglementation plus sévère, usage plus rigoureux, recyclage, interdiction de vente du trichloréthylène au public) <http://www.belgochlor.be/fr/H309.htm>.

Les solvants chlorés ne sont pas uniquement des composés de synthèse préparés par des laboratoires en chimie. Le chlorure de méthyle (chlorométhane) est, par exemple, produit naturellement par les algues, la combustion du bois...

1.2 - point réglementaire (juin 2004)

Les textes réglementaires abordant le sujet des solvants chlorés dans les déchets et les sols pollués sont les suivants :

La directive du conseil n°91/689/CEE du 12 décembre 1991 (relative aux déchets dangereux) cite les solvants usagés comme déchets dangereux de par leur nature ou l'activité qui les a produits, ou comme constituant pouvant rendre les déchets dangereux (http://admi.net/eur/loi/leg_euro/fr_391L0689.html).

L'arrêté du 28 octobre 1975 modifié (redevances eau) retient l'indice "AOX" comme paramètre de redevance (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text3001.htm>).

L'arrêté du 10 octobre 1996 (relatif aux installations spécialisées d'incinération et aux installations de coïncinération de certains déchets industriels spéciaux) utilise les AOX comme paramètre de suivi des rejets aqueux, et fixe des seuils (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text0006.htm>).

L'arrêté du 2 février 1998 modifié (cas général ICPE autorisation) ainsi que **l'arrêté du 30 décembre 2002** (relatif au stockage de déchets dangereux) utilisent l'indice "AOX" ou "EOX" comme paramètre de suivi des rejets aqueux, et fixent des seuils (respectivement <http://admi.net/jo/19980303/atep9870017A.html> et <http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text3406.htm>).

2 - Fiche signalétique de la famille "solvants chlorés"

2.1 – description

La dénomination "solvants chlorés" regroupe les hydrocarbures chlorés aliphatiques^[2]. Ils forment une famille de composés, ayant des propriétés voisines. A part le chlorure de méthyle et le chlorure de vinyle qui sont, à la température ambiante, gazeux, les autres sont liquides. A part le chlorure de méthyle, ils sont, dans les conditions normales d'utilisation, ininflammables. Ce sont des produits qui possèdent un excellent pouvoir solvant, qui dissolvent et sèchent rapidement et qui sont récupérables par distillation.

La dénomination usuelle de "**solvants chlorés**" est très vague. Elle recouvre, pour la directive européenne 98/83/CE du conseil (JO L 330 du 5 décembre 1998) relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine, le 1,2-dichloroéthane, le trichloréthylène, le tétrachloréthylène, et le chloréthylène.

Par leurs techniques globales d'extraction et de dosage, les composés halogénés peuvent être regroupés en différentes catégories :

- **les composés organo-halogénés adsorbables, ou "AOX"** qui regroupent tous les halogénés à l'exception des composés fluorés ("X") volatils et semi-volatils des composés organiques adsorbables sur charbon actifs ("X" pouvant être du chlore, du brome ou de l'iode). La teneur en AOX est exprimée en "équivalent chlore". Les AOX constituent la seule base réglementaire existante en France. Les AOX font partie des paramètres de pollution retenus par les Agences de l'Eau pour constituer l'assiette de la redevance pour la détérioration de la qualité de l'eau et l'assiette de la prime pour l'épuration. Pour information, les canadiens nomment ces éléments les "Composés Organiques Halogénés Adsorbables" (COHA).

Le dosage des AOX se fait sur des échantillons liquides. L'échantillon est mélangé avec du charbon activé. Après élimination de l'eau, le charbon est passé dans un four catalytique qui transforme les AOX en halogénures dosés par micro-coulométrie, argentimétrie ou parfois en chromatographie ionique.

Les AOX regroupent tous les composés halogénés adsorbables dans les conditions du test, mais cette méthode d'analyse permet aussi de détecter du chlore libre. C'est pourquoi lors du dosage d'eau traitée au chlore celui-ci est éliminé au préalable par ajout de thiosulfate.

Lors de l'oxydation d'un AOX, une partie significative de l'halogène peut être transformée en halogène actif (selon la nature de l'halogène et du composé organique). C'est pourquoi il est nécessaire d'ajouter un agent de réduction de façon à transformer "X₂" en "2X" (hydrazine, thiosulfate).

- **les composés organo-halogénés extractibles, ou "EOX"**. Ce terme correspond aux halogénés organiquement liés, chlore, brome, iode (exprimés en chlorures) extractibles par l'hexane et présents dans une matrice solide. Le solvant d'extraction peut-être un autre solvant que l'hexane.
- **les organo-halogénés purgeables, POX**. Le dosage des POX est basé sur le même principe (charbon activé) que celui des AOX mais en ne prenant en compte que les halogénés volatils présents dans les eaux.
- **les organo-halogénés totaux, TOX**. Ils regroupent la totalité des composés halogénés, organiques et minéraux, présents dans une matrice solide. Ils correspondent à un indice "halogénures totaux" difficile à interpréter compte tenu de la possibilité de doser les chlorures potentiellement présents dans l'échantillon.

2.2 - propriétés chimiques et comportementales

Il existe une liste exhaustive des solvants halogénés dans la norme NF EN ISO 10-301 (T 90-125). Ici, seuls les composés les plus courants ont été retenus.

Propriétés physico-chimiques des principaux solvants chlorés

Composés	Formule chimique	Masse molaire	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)	Densité (g/cm ³)	Solubilité dans l'eau (g/l)	Tension de vapeur (KPa) à 0°C / 20°C
Chlorométhane	CH ₃ Cl	50,48	-97,7	-23,7	0,920	4,8 à 25°C	255,7 / 489,3
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	84,93	-97	40	1,328	13,2 à 20°C	19,6 / 46,5
Trichlorométhane	CHCl ₃	119,4	-63,5	61,3	1,4890	8 à 20°C	8,13 / 21,3
Tétrachlorométhane	CCl ₄	153,82	-23	76,8	1,594	0,8 à 25°C	4,41 / 11,94
1,2-Dichloroéthane¹	C ₂ H ₄ Cl ₂	98,97	-35,5	84,0	1,253	8 à 20°C	3,3 / 8,5
Chloréthylène¹	ClCH=CH ₂	62,50	-153,7	-13,9	0,91	1,1 à 25°C	170 / -
Trichloréthylène¹	ClCH=CCl ₂	131,4	-87 à -84,7*	87	1,46	1 à 20°C	- / 8,6
Tétrachloréthylène¹	Cl ₂ C=CCl ₂	165,85	-22,4	121,2	1,623	0,15 à 25°C	(4,466 à 40°C)

* selon les sources ([6], [7])

¹ "solvants chlorés" retenus dans la directive européenne 98/83/CE du conseil (JO L 330 du 5 décembre 1998) relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine.

État physique à 20°C et 1 atm ^[7]

Composés	Noms usuels	État physique à 20°C et 1 atm
Chlorométhane	Chlorure de méthyle	Gaz incolore (plus lourd que l'air)
Dichlorométhane	Chlorure de méthylène	Liquide incolore volatil
Trichlorométhane	Chloroforme	Liquide incolore volatil
Tétrachlorométhane	Tétrachlorure de Carbone	Liquide incolore
1-2, Dichloroéthane	-	Liquide incolore
Chloréthylène	Chlorure de Vinyle (CV)	Gaz incolore
Trichloréthylène	-	Liquide incolore
Tétrachloréthylène	Perchloréthylène	Liquide incolore volatil

3 - Analyse chimique

3.1 – principes de l'analyse des solvants chlorés dans les matrices liquides et solides

3.1.1 échantillonnage

Les recommandations sont spécifiques à la nature des échantillons : eaux (eaux usées, lixiviats...) et déchets ou sols contaminés.

Eaux :

Afin d'obtenir les données nécessaires à la réalisation d'analyse destinées au contrôle de la qualité, à la caractérisation de la qualité et à l'identification des sources de pollution des eaux, la norme NF EN 25 667 Partie 2 (décembre 1993) constitue un guide général sur les techniques d'échantillonnage.

La norme NF EN ISO 5667-3 donne, quant à elle, les directives générales sur les précautions à prendre pour conserver et transporter des échantillons d'eau. Cette norme est applicable à chaque fois qu'un échantillon ne peut pas être analysé sur place et doit donc être transporté pour être analysé au laboratoire. Les recommandations sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Synthèse des recommandations de la norme NF EN ISO 5667-3

Dénomination du paramètres	Réceptient	Technique de conservation	Lieu d'analyse	Durée de conservation recommandée	Observations	Norme
AOX	verre	- pH <2 (HNO ₃) - 2 à 5°C - obscurité	laboratoire	3 jours	réaliser l'analyse le plutôt possible	ISO 9562
Chlore organique	Voir AOX					
Chlore résiduel	verre ou plastique	-	sur place	-	- transport à l'abri de la lumière - analyse le plutôt possible	ISO 7393
Hydrocarbure	verre (lavé au solvant utilisé pour l'extraction)	- extraction sur place si possible - réfrigération (2 à 5°C)	laboratoire	24 h	il est recommandé d'ajouter l'agent d'extraction immédiatement après prélèvement	ISO 10359-1

Remarque : l'emploi de flacons scellés type pénicilline est fortement conseillé. Lors du transport, éviter les brusques variations de température^[6]. Lors des prélèvements sur le terrain, il est recommandé de prélever à l'aide d'une seringue, 5 à 20 ml d'eau et d'introduire l'échantillon dans un flacon type pénicilline de 50 ml fermé hermétiquement par un septum revêtu intérieurement de téflon et capsulé au moyen d'une pince à sertir^[2].

Sols et déchets solides :

Les méthodes d'échantillonnage (procédures d'investigation en fonction du type de site, programmes d'échantillonnage, techniques d'échantillonnage, manipulation et conservation des sols prélevés) font l'objet d'une norme NF ISO 10381- 1 à 8. Certaines parties ne sont encore que des projets. Compte tenu du type de paramètres recherchés, solvants majoritairement très volatils, il est important de limiter le remaniement des échantillons. Il est impossible d'obtenir des échantillons composites sans pertes sévères en produits volatils. Les échantillons de sols doivent être transportés et conservés en bocaux hermétiques en verre, à l'obscurité et au froid à 4 ±2°C. L'analyse de l'échantillon doit se faire dans les plus brefs délais (48h maximum). La conservation maximale recommandée de l'échantillon est de 4 jours^[6].

Note : la durée de conservation maximale des échantillons n'est pas déterminée. Des résultats d'essais interlaboratoires, tels que ceux organisés par l'association AGLAE ne permettent pas de se prononcer définitivement sur la stabilité des volatils compte tenu des incertitudes de mesure, même au sein d'un seul laboratoire.

3.1.2 prétraitement

Certaines méthodes d'analyse nécessitent des opérations préalables de traitement des échantillons. Dans le cas des solvants chlorés, l'extraction est une méthode souvent utilisée. Elle a pour but de faire passer sélectivement les éléments à analyser dans une phase (généralement liquide) mieux adaptée à la réalisation des analyses ultérieures.

Dans le cas des solvants chlorés, les solvants couramment utilisés sont l'éther di-isopropylique, le pentane, le cyclohexane, l'hexane et le méthanol.

NF ISO 14507 Qualité du sol – Prétraitement des échantillons pour la détermination des contaminants organiques – septembre 2003

La présente norme internationale spécifie trois méthodes de prétraitement des échantillons de sol en laboratoire avant détermination des contaminants organiques :

- une méthode de prétraitement s'il faut mesurer des composés organiques volatils;
- une méthode de prétraitement s'il faut mesurer des composés organiques peu volatils à non volatils, si le résultat de l'analyse ultérieure doit être précis et reproductible et si l'échantillon contient des particules de taille supérieure à 2 mm et/ou le contaminant est réparti de manière hétérogène;
- une méthode de prétraitement s'il faut mesurer des composés organiques non volatils et si la méthode d'extraction prescrit un échantillon brut prélevé sur le terrain ou encore si les particules les plus grosses de l'échantillon sont inférieures à 2 mm et que le contaminant est réparti de manière homogène. Cette méthode peut également être utilisée si une précision et une répétabilité réduites sont acceptables. La méthode de prétraitement décrite dans la présente norme internationale est associée à une méthode d'extraction dans laquelle le contaminant est disponible pour le liquide d'extraction.

Note : pour le prétraitement des échantillons de sol en vue de déterminer les composés inorganiques non volatils et les caractéristiques physico-chimiques du sol, se reporter à l'ISO 11464.

3.1.3 extraction

La phase d'extraction a pour but premier de mettre en solution l'ensemble des polluants avant analyse. A cette étape correspond la notion de recouvrement qui est définie par la quantité de polluant extrait de l'échantillon de sol à l'aide d'une technique d'extraction donnée. Ce taux de recouvrement est en général obtenu en utilisant un matériau de référence certifié. Il est à noter que ce taux de recouvrement est lié non seulement à la technique d'extraction utilisée, mais aussi à la composition du sol. Par exemple les polluants présents dans un sol ayant une forte teneur en argile seront plus difficiles à extraire que dans un sol plus sablonneux.

La mise en solution des échantillons est source d'un certain nombre d'erreurs aléatoires dues essentiellement soit à la perte de composés, soit à la contamination des échantillons c'est à dire à l'introduction involontaire dans l'échantillon d'une substance indésirables. L'erreur sera d'autant plus grande que la quantité des composés recherchés est faible. Les raisons principales de ces erreurs peuvent être les pertes par volatilisation, les pertes par occlusion (libération incomplète des polluants de l'échantillon de sol), les pertes par adsorption des composés à analyser sur les parois des récipients (guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués).

Il existe différentes méthodes d'extraction :

- la méthode d'espace de tête (dynamique ou statique) pour les composés organiques volatils
- les méthodes suivantes pour les composés organiques semi-volatils ou non volatils:
 - le soxhlet avec une variante, la méthode soxtec,
 - l'agitation mécanique,
 - l'extraction par ultrasons,
 - l'extraction accélérée par solvants à haute température sous pression,
 - l'extraction assistée par micro-ondes,
 - l'extraction par fluide supercritique.

La méthode sera choisie en fonction des caractéristiques physico-chimiques des polluants recherchés, les techniques "à chaud" pouvant provoquer des pertes de volatils.

3.2 – méthodes normalisées prescrites par la réglementation

L'arrêté du 30 décembre 2002 (stockage de déchets dangereux) préconise le dosage organo-halogénés dans les terres selon la norme ISO 10382 - Dosages des pesticides organochlorés et des biphényles polychlorés - Méthode par chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture d'électrons.

L'arrêté du 10 octobre 1996 (incinération DIS) préconise le dosage des substances organiques halogénées (AOX en chlore), après lixiviation, et avec "les normes en vigueur".

L'arrêté du 2 février 1998 modifié (cas général ICPE autorisation) préconise le dosage des "hydrocarbures halogénés hautement volatils" selon la norme NF EN ISO 10 301, juillet 97 (T90-125) – "dosage des hydrocarbures halogénés hautement volatils - méthode par CPG", et le dosage des AOX, selon la norme NF EN 1485.

L'arrêté du 28 octobre 1975 modifié (redevances eau) préconise le dosage des substances organiques halogénées (AOX) selon la norme NF EN 1485 - Dosage des halogènes des composés organiques adsorbables (AOX)

La décision du conseil du 19.12.02 (admission déchets en décharge), préconise la norme ENV 13370: "Analyse chimique des éluats — Détermination de: ammonium, AOX, conductivité, Hg, «indice phénol», COT, CN aisément libérables, F"

La directive du conseil 91/689/CEE du 12.12.91 (déchets dangereux) préconise le dosage des "composés organo-halogénés sauf les matières polymérisées inertes et les autres substances figurant dans l'annexe" ainsi que des "éthers" et des "solvants halogénés", sans indication sur la méthode d'analyse.

Tableau de synthèse des prescriptions réglementaires vis-à-vis des solvants chlorés

texte réglementaire	sujet	paramètre	norme préconisée	domaine d'application
arrêté du 28 oct 75	redevance eau	AOX	NF EN 1485	eaux dont eaux usées
arrêté du 10 oct 96	incinération DIS	AOX après lixiviation	norme en vigueur	- -
arrêté du 2 fév 98	ICPE	AOX	NF EN 1485	eaux dont eaux usées
		hydrocarbures halogénés hautement volatils	NF EN ISO 10301	eaux dont eaux usées
arrêté du 30 déc 02	stockage déchets dangereux	organo-halogénés	ISO 10382	sols
décision du conseil du 19 déc 02	admission en décharge	AOX	ENV 13370 (NF EN 1485)	éluats de déchets
directive 91/689/CEE	déchets dangereux	composés organo-halogénés et solvants halogénés"	- -	- -

3.2.1 NF EN ISO 10301 (T90-125) Qualité de l'eau – Dosage des hydrocarbures halogénés hautement volatils – Méthode par chromatographie en phase gazeuse – juillet 1997

Domaine d'application :

La norme prescrit deux méthodes pour le dosage des hydrocarbures halogénés hautement volatils par chromatographie en phase gazeuse pour les eaux. :

- La 1^{ère} méthode consiste en une extraction liquide/liquide dans les eaux potables, eaux souterraine, eaux de piscine, la plupart des eaux de rivières et des lacs, de nombreuses eaux usées et de nombreux effluents industriels.

Principe :

Les hydrocarbures halogénés hautement volatils sont extraits dans un solvant organique. La solution est ensuite analysée par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un détecteur à capture d'électron ou tout autre détecteur approprié. Les interférences peuvent être dues à la procédure d'échantillonnage, aux flacons et aux bouchons, aux solvants, aux gaz, aux composés organiques présents dans l'atmosphère du laboratoire et à la contamination de l'appareil d'échantillonnage automatique.

- La 2^{ème} méthode consiste en un dosage des hydrocarbures dans les eaux potables, les eaux de surface et eaux souterraines, par une méthode d'espace de tête statique.

Principe :

Les échantillons sont prélevés dans des flacons scellés dans lesquels le rapport volume d'eau prélevé / volume d'air est fixé. La température des flacons est maintenue entre 50 et 80°C dans un système thermostaté afin de se placer dans des conditions d'équilibre déterminées. L'analyse par chromatographie de la phase gazeuse en équilibre est réalisée en utilisant un détecteur à capture d'électron ou tout autre détecteur approprié. Les interférences possibles peuvent être dues à la contamination de l'échantillon par l'air du laboratoire.

Les seuils de détection pour les deux méthodes sont précisés dans la norme (cf tableau ci-dessous).

Valeur types de limites de quantification

Paramètres	Valeurs limites de quantification (µg/l)	
	Méthode extraction liquide/liquide	Méthode espace de tête
Dichlorométhane	50	50
Chloroforme	0,05 – 0,3	0,3
Tétrachlorure de carbone	0,01 – 0,1	0,1
Dichloro-1,1 éthane	1 - 5	100
Dichloro-1,2 éthane	5 - 10	100
Trichloro-1,1,1, éthane	0,02 – 0,1	0,1
Tétrachloro-1,1,2,2, éthane	0,05 – 0,1	20
Hexachloroéthane	0,01 – 0,05	-
cis-Dichloro-1,2éthylène	5 - 50	50
trans-Dichloro-1,2éthylène	1 - 10	25
Trichloroéthylène	0,05 – 0,1	0,2
Tétrachloroéthylène	0,1	0,2
Hexachlorobutadiène	0,01	-
Tribromométhane (bromoforme)	0,1	5
Trichloro-1,1,2trifluoroéthène	0,1	-

3.2.2 NF EN 1485 (T90-151) - Qualité de l'eau - Dosage des halogènes des composés organiques adsorbables (AOX) - octobre 1996

Domaine d'application :

La présente norme européenne décrit une méthode de détermination directe, dans les eaux, d'une teneur de plus de 10µg/l en halogène organiquement liés (chlore, brome et iode, exprimée en chlorures) adsorbables sur charbon actif. Si la concentration en ions chlorures inorganiques dans l'échantillon d'essai est supérieure à 1 g/l, une dilution est nécessaire avant analyse.

Dans le cas d'échantillons contenant des matières en suspension, il est possible de doser les halogènes adsorbables sur les substances solides en réalisant une filtration et une détermination séparées des AOX dissous et des AOX particuliers.

Un certain nombre d'éléments peuvent provoquer des interférences : présence de chlore actif, certains composés inorganiques bromés et iodés, des halogénures minéraux, des échantillon avec des cellules vivantes ainsi que des concentration élevées en chlorures.

Les résultats sont exprimés en masse de chlorure en µg/l ou ng/l avec deux chiffres significatifs.

Principe :

Acidification de l'échantillon liquide par de l'acide nitrique. Adsorption sur charbon actif des substances organiques contenues dans l'échantillon par agitation en fiole ou par adsorption sur colonne. Déplacement des halogénures minéraux par rinçage du charbon actif avec une solution de nitrate de sodium acidifié. Combustion du charbon après adsorption dans un courant d'oxygène. Absorption des halogénures d'hydrogène et détermination par titrage argentimétrique des ions halogénures par exemple par microcoulométrie.

Note : ce texte sera prochainement remplacé par la norme Pr NF EN ISO 9562 (PR T 90-151).

3.2.3 NF ISO 10382 Qualité du sol - Dosages des pesticides organochlorés et des biphényles polychlorés - Méthode par chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture d'électrons - octobre 2002

Principe :

Il s'agit d'une méthode d'agitation mécanique à froid basée sur l'extraction liquide-solide. L'échantillon est agité mécaniquement en présence d'un solvant extractant à la pression atmosphérique et à la température ambiante.

3.2.4 NF EN 13370 (X30-431) - Caractérisation des déchets - Analyse chimique des éluats - Détermination de l'ammonium, des AOX, de la conductivité, du Hg, de l'indice phénol, du COT, des CN⁻ aisément libérables et des F⁻ - février 2004

Domaine d'application :

Cette norme spécifie les méthodes de détermination des paramètres à analyser dans les éluats aqueux en vue de la caractérisation des déchets. Pour l'analyse des AOX la norme retenue est la norme NF EN 1485 (octobre 1996).

3.3 - autres méthodes d'analyses

3.3.1 méthodes normalisées

3.3.1.1 Pr NF EN ISO 9562 (PR NF T 90-151) - Qualité de l'eau – Dosage des halogénés adsorbables organiquement liés (AOX) – analyse chimique - juin 2003

Domaine d'application :

Le projet de norme reprend les informations contenues dans la norme ISO 9562 (octobre 1998) sur le dosage des composés organiques de brome, de chlore et halogénés dans l'eau en y intégrant l'échantillonnage, le mode opératoire, les vérifications et les calculs.

Elle a été élaborée dans le cadre de la directive européenne 76/464 du 1^{er} mai 1976 et devrait prochainement remplacer la norme NF EN 1485.

3.3.1.2 ISO 15680 (T90-129) - Qualité de l'eau - Dosage par chromatographie en phase gazeuse d'un certain nombre d'hydrocarbures aromatiques monocycliques, du naphthalène et de divers composés chlorés par dégazage, piégeage et désorption thermique - janvier 2004

Domaine d'application :

La norme décrit une méthode générale de dosage des composés organiques volatils (COV) dans l'eau par dégazage et piégeage suivis d'une chromatographie en phase gazeuse.

La détection se fait de préférence par spectrométrie de masse.

Les limites de détection dépendent beaucoup du type de détecteur utilisé et des paramètres opérationnels. La plage de travail typique va jusqu'à 100 µg/l.

La norme est applicable aux eaux dont les eaux résiduaires (cf note).

Principe :

Un volume fixe d'échantillon est dégazé avec un volume fixe de gaz inerte pour extraire les composés volatils qui sont ensuite adsorbés. Le piégeage peut se faire sur un piège garni de substance adsorbante (couplé ou non avec un système de cryofocalisation), ou directement sur un piège capillaire froid.

Une fois le processus de dégazage terminé, le piège est chauffé pour désorber les composés volatils qui sont ensuite déplacés par le gaz vecteur vers une colonne capillaire de chromatographie en phase gazeuse.

Les composés sont ensuite séparés par chromatographie en phase gazeuse avec programmation de température, et détectés à l'aide d'un spectromètre de masse.

Les données sont recueillies de façon à permettre la comparaison avec les étalons.

Note :

Cette méthode étant très sensible, son application aux eaux résiduaires peut s'avérer délicate, avec en particulier des risques de contamination du système en cas de teneurs élevées. Il s'ensuit une longue étape de nettoyage pour revenir à des blancs acceptables.

3.3.1.3 ISO 6468 (T90-120) - Qualité de l'eau - Dosage de certains insecticides organochlorés, des polychlorobiphényles et des chlorobenzènes - Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide - février 1997

Domaine d'application :

La norme décrit une méthode de dosage de certains insecticides organochlorés, des polychlorobiphényles et des chlorobenzènes présents dans des eaux destinés à la consommation humaine, les eaux souterraines, les eaux de surface et les eaux usées.

Cette méthode est applicable aux échantillons contenant jusqu'à 0,05 g/l de matières en suspension. Compte tenu des très faibles concentrations habituellement présentes dans les eaux, le problème de la contamination est particulièrement importante. Les limites de détection sont regroupées dans un tableau par familles. Pour les chlorobenzènes et les insecticides organochlorés les limites de détection sont, selon le composé, comprises entre 1 et 10 ng/l.

Principe :

Cette méthode repose sur une extraction liquide/liquide des insecticides organochlorés, des polychlorobiphényles et des chlorobenzènes par un solvant d'extraction. Après concentration des composés peu volatils et toutes les opérations de purification pouvant être nécessaires, les extraits sont analysés par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un détecteur à capture d'électrons.

Note :

Toute substance détectée par le détecteur à capture d'électrons dont le temps de rétention n'est pas différentiable de celui d'un composé recherché, interfère. Il est donc nécessaire de confirmer tous les résultats "positifs" en utilisant un autre détecteur, une autre colonne, ou en utilisant la GC/MS.

3.3.1.4 XP ENV 13370 (X30-431) Caractérisation des déchets - Analyse chimique des éluats - Détermination de l'ammonium, des AOX, de la conductivité, du Hg, de l'indice phénol, du COT, des CN⁻ aisément libérables et des F⁻ – février 2004

Domaine d'application :

Cette norme spécifie des méthodes de détermination des paramètres ammonium, AOX, conductivité, Hg, indice phénol, COT, CN⁻ aisément libérables et F⁻ en vue de la caractérisation des déchets.

Note :

Cette norme permet de choisir la norme d'analyse la plus pertinente pour chacun des paramètres. En annexe A elle présente, pour chacun des paramètres, une étude de la performance des différentes méthodes en fonction des différents type de déchets.

3.3.1.5 NF ISO 15009 Qualité du sol - Détermination par chromatographie en phase gazeuse des teneurs en hydrocarbures aromatiques volatils, naphthalène et hydrocarbures halogénés volatils - Méthode par purge et piégeage avec désorption thermique – février 2003

Domaine d'application :

Cette norme internationale spécifie une méthode pour la détermination quantitative par chromatographie en phase gazeuse des hydrocarbures volatils, du naphthalène et des hydrocarbures halogénés volatils contenus dans les sols. Elle est applicable à tous les types de sols.

Dans les conditions spécifiées, les limites inférieures de détermination suivantes sont applicables (exprimées sur la base de la masse de matière sèche) : hydrocarbures volatils et naphthalène: 0,1 mg/kg; hydrocarbures halogénés volatils : 0,01 mg/kg. La limite inférieure de détermination dépend du matériel et de la qualité du méthanol utilisé pour l'extraction de l'échantillon de sol.

Principe :

L'extraction des composés volatils s'effectue par la méthode dite d'espace de tête dynamique (technique dite "Purge et Trap").

3.3.1.6 Pr NF ISO 221555 (X31-438) Qualité du sol - Dosage, par chromatographie en phase gazeuse, des hydrocarbures aromatiques volatils et halogénés, ainsi que d'éthers sélectionnés – septembre 2004

Note :

En septembre 2004, ce texte est à l'état d'avant projet de norme.

Domaine d'application :

Cette norme décrit une méthode statique d'espace de tête de dosage quantitatif par chromatographie gazeuse des composés aromatiques volatils, hydrocarbures halogénés de quelques éthers aliphatiques du sol. Elle est applicable à tous types de sols.

Les limites de détection dépendent beaucoup du type de détecteur utilisé et de la qualité du méthanol utilisé pour les extractions. Dans les conditions décrites par la norme, les limites de détection sont les suivantes :

- par GC-FID : 0,2 mk/kg de poids sec pour les hydrocarbures aromatiques volatils
0,5 mk/kg poids sec pour les éthers aliphatiques
- par GC-ECD : 0,01 mg/kg poids sec pour les hydrocarbures halogénés volatils

Des limites de détection inférieures peuvent être atteintes en utilisant la spectrométrie de masse en mode d'ion sélectionné ("SIM", "SIR").

Principe :

Les échantillons pour essais sont prélevés à partir d'un échantillon de sol humide non traité. Pour limiter la perte des composés volatils, les échantillons sont prélevés sur le terrain en minimisant au mieux les perturbations du sol et en ajoutant immédiatement du méthanol.

L'échantillon pour essai est extrait avec du méthanol. Un aliquote de l'extrait méthanol est transféré dans un flacon à espace de tête avec une quantité d'eau définie et scellé. La température du flacon est maintenue constante entre 50°C et 80°C.

L'analyse par GC des composés volatils dans la phase gazeuse en équilibre avec la phase liquide du flacon est réalisée avec des paramètres appropriés (espace de tête, colonne capillaire).

Les composés organiques volatils sont détectés avec un détecteur approprié tels que spectromètre de masse (MS), détecteur en ionisation de flamme (FID), détecteur à capture d'électron (ECD), détecteur à photo-ionisation (PID), ou détecteur à conductivité électrolytique (ELCD).

L'identification des composés et leur quantification sont faites par comparaison des temps de rétention et des hauteurs (ou surfaces) de pics avec les standards internes. Une confirmation est indispensable.

En annexe B, la norme présente, les résultats d'essais inter-laboratoires pour différents composés et différents niveaux de contamination de sols.

3.3.2 AOX

La société Merck a mis au point une méthode pour le dosage des composés organiques adsorbables (AOX). Dans cette méthode, dite Test en Tube, les composés organo-halogénés sont adsorbés sur charbon actif et décomposés après élimination par lavage des halogénures inorganiques adhérents. L'halogénure ainsi formé est alors dosé par photométrie.

La longueur d'onde retenue est de 468 nm et le domaine de mesure est compris entre 0,05 et 2,50 mg/l de AOX.

Cette méthode dose tous composés organo-halogénés absorbables sur charbon actif pour des échantillons d'eaux usées épurées (eaux industrielles, eaux communales, eaux de galvanisation, eaux issues du blanchiment au chlore). <http://photometry.merck.de/servlet/PB/show/1197560/100675f.pdf>

Attention : Ce kit ne reprend pas exactement le protocole de la norme AOX, il peut donc donner des résultats différents.
Ce kit ne peut pas être utilisé pour des mesures réglementaires entrant dans le cadre de la police des eaux, de l'environnement, des redevances ou des établissements classés.

3.3.3 EOX

Pour information : il existe en Allemagne une méthode pour le dosage des organo-halogènes extractibles (EOX). Il s'agit de la norme DIN de septembre 1984 n°38409-8 pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des boues.

3.3.4 méthodes rapides

Des tests et méthodes simplifiées ont été définis par les opérateurs de terrain permettant d'avoir une réponse rapide lors d'opérations de contrôle (Analyse et caractérisation des déchets industriels – guides et cahiers techniques – ADEME – juin 1997). Ces méthodes donnent des résultats qualitatifs approximatifs qui peuvent être utilisés pour des screenings, une orientation de prescription... mais qui ne peuvent pas être considérés comme quantitatifs :

- test au cuivre dit de Beilstein. Visualisation des halogénés "organiques" par émission de flamme à partir d'un fil de cuivre trempé préalablement dans le déchet. Test purement qualitatif, sensible à de multiples interférences. Le test repose sur la réaction suivante : $RX + Cu + O_2 \rightarrow CuX_2 + CO_2 + H_2O$, le composé " CuX_2 " donnant une flamme bleutée caractéristique.
- coloration de papier pH humecté placé dans les fumées de combustion au creuset. Spécificité apparente vis-à-vis du chlore et du brome malgré les risques d'interférences par l'acidité provenant du SO_2 . Cette méthode est toutefois moins fiable que le test de Beilstein.

3.3.5 détecteurs spécifiques par spectrométrie de masse (détection et caractérisation appliquées aux sites pollués – ADEME)

L'échantillon est d'abord introduit dans une chambre d'ionisation où les molécules sont brisées selon un schéma caractéristique propre à chaque substance. Les ions ainsi formés sont accélérés sous l'action d'un champ magnétique, puis séparés en fonction de leur masse dans un quadripôle. Le signal photomultiplié fournit un spectre reconnaissable parmi les standards d'une base de données. Le couplage avec la technique chromatographique permet d'augmenter l'efficacité du système.

Cet appareil est adapté pour la détection de tous les composés organiques volatils et semi-volatils. Avec un seuil de détection, variable selon les produits, de l'ordre du ppb.

L'intérêt de cette technique réside dans la rapidité des mesures (résultats en temps réel) et la très bonne sensibilité et fiabilité. Par contre la lourdeur et la haute technicité du matériel, en font surtout un outil de précision pour analyser sur cible localisée plutôt qu'un outil de screening. De plus, les pollutions multiples sont sources de nombreuses interférences.

3.3.6 kit chimique HANBY (détection et caractérisation appliquées aux sites pollués – ADEME)

Il s'agit d'une technique de mesure par colorimétrie. Le principe consiste à provoquer, sur un liquide prélevé directement du milieu souterrain ou obtenu par extraction sur un sol et à l'aide d'un réactif, une réaction chimique soulignée par une coloration. La lecture s'opère soit par comparaison visuelle, soit par mesure de l'absorption lumineuse (photométrie) ou par électrode spécifique.

Le kit HANBY permet la détection des hydrocarbures pétroliers et des hydrocarbures chlorés.

La gamme de détection varie de 0 à 1 000 ppm avec un seuil de précision fonction du niveau d'extraction : environ 1 ppm sur extraction; 0,1 ppm sur eau.

C'est une méthode rapide (1 à 6 tests par heure selon le mode de prélèvement), peu coûteuse et relativement sensible.

3.4 – variabilité des résultats analytiques et interférences connues

3.4.1 évolution des échantillons

Compte tenu de la volatilité intrinsèque des solvants chlorés, des précautions sont impératives dès le prélèvement sur le terrain pour minimiser leurs pertes. Il est recommandé de conditionner l'échantillon dans des flacons scellés avec le solvant d'extraction.

Pour les mêmes raisons, les traitements (sous-échantillonnage, broyage, séchage...) seront à l'origine de transformations des échantillons. A titre d'exemple, l'instabilité du chlorure de vinyle dans les sols est connue.

3.4.2 rendements d'extraction dans les déchets

Les limites de détection et les rendements d'extraction varient en fonction des matrices, des substances, des méthodes d'extraction retenues et des paramètres opérationnels. Les normes les plus récentes fournissent souvent les résultats d'essais inter-laboratoires qui sont exploitables pour établir des ordres de grandeurs et permettre le choix de la méthode la plus appropriée.

Les rendements d'extraction peuvent être quantifiés par l'utilisation de produits marqués (¹³C) pour les méthodes utilisant la GC/MS.

Il existe aussi une méthode sensible pour les matrices solides complexes : la "Solid Phase Micro Extraction" (SPME). Une fibre contenant un absorbant plus ou moins sélectif (DVB, C18, CA, Acrylate...) est placée dans l'eau ou l'espace de tête. Les solvants chlorés sont absorbés par le support. Pour augmenter le rendement, on peut ajouter du NaCl dans l'eau. L'analyse se fait par GC et la détection en MS, FID, ECD...

3.4.3 interférences

Dans le cas des paramètres globaux tels que les AOX, on ne peut pas, formellement, parler d'interférences (exemple : présence de chlore libre) dans la mesure où ce paramètre est défini comme étant le résultat de l'application stricte d'un protocole. C'est l'ambiguïté majeure de ce type de paramètres pour lesquels on ne sait pas précisément ce qui est dosé (AOX, DCO, indice hydrocarbures par infrarouges).

4 - Commentaires et avis d'experts

4.1 - recommandation de méthodes analytiques

Réponse des procédures analytiques instrumentales aux différentes catégories d'hydrocarbures (selon F. COLIN). D'après "Pollution localisée des sols et des sous-sols par des hydrocarbures et par les solvants chlorés" - rapport n°44 – mars 2000 – Ed. Tec et Doc.

Techniques d'extraction préalable	Technique de séparation	Technique de détection	Caractéristiques des composés détectés et mesurés					
			volatils	semi-volatils	lourds	saturés	insaturés et aromatiques	halogénés
Espace de tête ou "purge and trap"	Chromatographie en phase gazeuse (GC)	Ionisation de flamme (FID)	x	0	0	x	x	x
		Photo-ionisation (PID)	x	0	0	x	xx	x
		Capture d'électrons (ECD)	x	0	0	0	0	xx
		Emission atomique (AED)	x	0	0	0	0	x
		Spectrométrie IRFT	x	0	0	x	x	x
		Spectrométrie de masse (MS)	x	0	0	x	x	x
Extraction par solvant ou fluide supercritique	Chromatographie en phase gazeuse (GC)	Ionisation de flamme (FID)	x	x	0	x	x	x
		Photo-ionisation (PID)	x	x	0	x	x	x
		Capture d'électrons (ECD)	x	x	0	0	x	xx
		Emission atomique (AED)	x	x	0	x	x	x
		Spectrométrie de masse (MS)	0	0	0	x	x	x
	Chromatographie liquide haute performance (HPLC)	Spectrométrie UV-visible	0	x	x	0	x	0
		Spectrofluorimétrie	0	x	x	0	xx	0
		Détection électrochimique	0	x	x	x	x	xx
		Spectrométrie de masse (MS)	0	x	x	x	x	x
		Extraction par fluide supercritique	Chromatographie en phase supercritique	Voir lignes précédentes				

Symboles utilisés : 0 = Absence de réponse ou procédure a priori inadéquate x = réponse "normale" xx = réponse avec une très grande sensibilité

4.2 – perspectives éventuelles d'amélioration des résultats analytiques

Il serait intéressant, pour divers déchets spécifiquement concernés par le paramètre "AOX", de procéder à des analyses approfondies des substances prises en compte par cette méthode globale et qui ne sont pas des "solvants chlorés".

A titre d'exemple, une des problématiques rencontrées par l'industrie est celle des sciures de bois. Si l'analyse des AOX répond positivement, les sciures sont considérées comme provenant de bois traités et considérées comme des déchets. En absence d'AOX, la sciure sera considérée comme combustible. Or il arrive que des lots de sciures provenant de bois non traités présentent des niveaux significatifs en AOX. Des observations similaires dans l'industrie papetière ont conduit à mettre en évidence que l'utilisation de chlore, d'hypochlorite, voire de chlorure minéral dans certains procédés, génèrait des dérivés cellulosiques chlorés répondant à la méthode AOX.

RÉFÉRENCES TECHNIQUES ET BIBLIOGRAPHIQUES

Références techniques

La société **JUWE** commercialise un appareil, le Coulomat 7020 Cl, permettant la détermination des composés organiques dans l'eau, les sols, les boues, les déchets et les huiles, etc....

Les halogènes organiques, chlore, brome, iode, sont évalués comme paramètres globaux et quantifiés par titration coulométrique. <http://www.juwe.de/france/page3.htm>

La société **Merck** a mis au point un kit pour le dosage des composés organiques adsorbables (AOX) : <http://photometry.merck.de/servlet/PB/show/1197560/100675f.pdf>

La société **Thermo Electron Corporation** distribue des appareils d'analyse qui sont, d'après elle, capables de doser divers halogènes :

- l'analyseur coulométrique ECS 1200 est capable de mesurer les AOX, EOX et POX dans une large gamme d'échantillon d'eau ou de matrice solide ?
- l'analyseur Dextar utilise la méthode coulométrique pour déterminer des AOX et TOX (composés halogénés totaux).

(<http://www.thermo.com/com/cda/product/detail/1,1055,16106,00.html>)

La société **Bioritech** commercialise des analyseurs dédiés aux AOX / EOX / POX (<http://www.bioritech.fr/>).

Références bibliographiques

- [1] Pollution localisée des sols et des sous-sols par les hydrocarbures et par les solvants chlorés – Rapport n°44 – mars 2000 – Édition Tec et Doc
- [2] J. Rodier et al, Analyse de l'eau, 8^{ème} édition, 1996 - Ed Dunod
- [3] Analyse et caractérisation des déchets industriels – guides et cahiers techniques – ADEME – juin 1997
- [4] Détection et caractérisation appliquées aux sites pollués / Investigation géophysiques et mesures des polluants sur site – guides et cahiers techniques – Ademe – septembre 1997
- [5] Guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués – document du BRGM 298 – 2001 – Éditions BRGM
- [6] INERIS – Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques (base de données : <http://www.ineris.fr/recherches/fiches/fiches.htm>)
- [7] INRS, Fiches toxicologiques (base de données : [http://www1.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParIntranetID/OM:Rubrique:1147FB8BE835851CC1256C940049AE2C/\\$FILE/Visu.html](http://www1.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParIntranetID/OM:Rubrique:1147FB8BE835851CC1256C940049AE2C/$FILE/Visu.html))

3

Agents pathogènes des boues

Cette fiche a été rédigée par

• **Christine BAZIN**

POLDEN

et vérifiée par

• **Isabelle DEPORTES**

ADEME

Agents pathogènes des boues

1 - Nature et historique du problème posé par les agents pathogènes dans les boues

1-1 description du problème

Le terme d'agent pathogène s'applique à toute forme biologique, vivante ou non, capable, après pénétration d'un autre organisme vivant, de s'y développer et d'occasionner une maladie (ou encore d'induire des réactions allergiques et/ou inflammatoires^[3]). On regroupe donc sous ce terme toute une variété d'agents, allant des protéines (prions) aux vers (helminthes), levures et moisissures, en passant par les virus, les bactéries aux protozoaires. Ces agents pathogènes peuvent provenir d'organismes infectés ou être d'origine tellurique, naturellement présents dans l'environnement^[5]. On les retrouve en concentrations variables dans les déjections animales et humaines, et particulièrement dans les eaux résiduaires et pluviales urbaines. Ils peuvent se présenter soit sous une forme directement infectieuse comme les virus ou les bactéries (*Salmonella*, *Campylobacter*, *Yersinia*...), soit sous une forme de résistance (spores pour les bactéries, kystes ou œufs pour les parasites) qui se transformera dans son hôte (homme, animal, végétal) en une forme pathogène. La présence d'endotoxines (de bactéries ou de champignons) peut aussi présenter des risques importants pour la santé.

Les eaux usées urbaines contiennent une charge microbienne et parasitaire élevée, directement liée aux rejets des eaux vannes dans le réseau d'assainissement et au lessivage pluvial des excréments présents sur la voirie.^[15] Cette charge microbienne est concentrée dans les boues de station d'épuration. Les germes présents dans les effluents reflètent les caractéristiques épidémiologiques de la population locale. En cas de raccordement d'une activité industrielle potentiellement contaminée, les charges se cumuleront. Certaines activités industrielles sont particulièrement sensibles à ce type de contamination (hôpitaux, laboratoires, abattoirs, équarrissage...). Les déchets domestiques peuvent aussi être contaminés en germes fécaux (couches jetables, serviettes hygiéniques), en microorganismes pathogènes (déchets de soins, mouchoirs en papier), ou en germes opportunistes (aliments, papier, déchets verts...)^[3].

Les microorganismes sont adsorbés à la surface des particules, et peuvent ainsi être véhiculés dans l'air : il existe une corrélation étroite entre les niveaux de particules mesurés dans les ambiances de travail et la charge microbiologique des prélèvements d'air.^[1] Des microorganismes pathogènes (bactéries, endotoxines, virus) ont été détectés dans des bioaérosols (gouttelettes d'eau en suspension dans l'air) sur des sites industriels. Les protozoaires et helminthes ne sont pas concernés par ce type de dispersion.^[6]

Les boues de stations d'épuration d'eaux usées urbaines sont produites en tonnages importants, et leur richesse en éléments fertilisants a conduit à privilégier leur épandage en terrains agricoles comme voie de valorisation. Les microorganismes, pathogènes ou non, étant naturellement présents dans les déjections humaines et animales (eaux pluviales), les boues en contiennent systématiquement, avec une grande hétérogénéité qualitative et quantitative spatio-temporelle. La réglementation impose l'analyse des micropolluants dans les boues avant l'épandage, ainsi que le suivi des agents pathogènes, mais en des termes beaucoup moins précis et de façon non obligatoire. Le caractère "hygiénisé" des boues doit être démontré. Si ce n'est pas le cas, le risque potentiel lié aux microorganismes est géré par les restrictions d'usage de la boue.

Les procédés de traitement des boues de traitement des eaux sont diversifiés, et chacune des étapes de traitement modifiera la charge finale du produit en agents ayant conservé leur pouvoir infectieux ^[6]:

- l'épuration peut se faire avec ou sans ajout de réactifs
- la déshydratation peut être plus ou moins efficace, avec séchage thermique ou non
- la stabilisation peut être plus ou moins poussée, aérobie ou non, thermophile ou non
- compostage ou non
- le stockage peut être plus ou moins long, avec ou sans chaulage

Dans le cadre de la protection des travailleurs, l'épandage des boues en agriculture, ainsi que leur traitement dans des centres techniques spécialisés impose le suivi de leur contamination en agents pathogènes.

La mise en évidence et la quantification des agents pathogènes soulèvent de nombreux problèmes :

- Les agents pathogènes sont, par nature, très nombreux, très variés, plus ou moins résistants aux traitements.
- Les voies de contamination sont elles aussi variées et à l'origine de pathologies plus ou moins graves.
- Des méthodes d'analyses existent pour des matrices biologiques (tissus animaux ou végétaux), les eaux et les aliments, mais sont très délicates à transposer aux boues, matrices riches en spores et en nutriments.
- Les agents pathogènes sont présents dans les boues en quantités beaucoup plus faibles que les micro-organismes banals, voire même, pour certaines bactéries, seules certaines souches d'un même genre ont un pouvoir pathogène.
- Les compétences nécessaires à l'identification de chaque type d'agent pathogène relèvent souvent d'équipes différentes.

La complexité de la problématique explique le recours fréquent à la recherche de quelques agents pathogènes, plus ou moins facilement mesurables, comme paramètres indicateurs d'une contamination fécale, comme par exemple les œufs d'helminthes ou les salmonelles.

Concentrations en microorganismes dans différents types de boues ^[3]

microorganismes	types de boues	concentrations
œufs d'helminthes	boues primaires	$10^3 - 10^4 / \text{kg}$
	boues digérées	$10^2 - 10^3 / \text{kg}$
	boues semi déshydratées	$10 - 10^2 / \text{kg}$
kystes de protozoaires (<i>Giardia</i>)	boues primaires	$7,7.10^3 - 3.10^6 / \text{kg}$
	boues digérées	$3.10^4 - 4,4.10^6 / \text{kg}$
	boues déshydratées	$7.10 - 10^2 / \text{kg}$
virus	boues primaires	$3,8.10^3 - 1,2.10^5 / \text{L}$
	boues digérées	$10 - 10^3 / \text{L}$
	boues biologiques	$10^2 - 8,8.10^6 / \text{L}$
bactéries (<i>Salmonella</i>)	boues	$10 - 8,8.10^6 / \text{kg}$

D'une façon générale, l'isolement d'agents pathogènes dans les boues est pris comme l'indication d'un risque réel pour la santé de ceux qui entreraient à son contact. L'approche épidémiologique distingue ne fait trois niveaux de risque ^[15] :

- Le risque potentiel théorique qui découle d'une approche analytique (présence ou absence d'agents pathogènes) dans la matrice étudiée. Cette étape d'identification du risque ne saurait être assimilée au risque pour l'homme de contracter une infection, car si la présence des pathogènes est une condition nécessaire pour déclencher une pathologie, ce n'est pas une condition suffisante.
- Le risque expérimental est défini par la recherche expérimentale. Il correspond à l'estimation de la quantité moyenne d'agent pathogène nécessaire pour déclencher une infection chez 50% des sujets (Di50). Cette valeur est donnée pour une population standard, elle doit être modulée pour les sujets sensibles (anémisés, immunodéprimés...).

- Le risque réel correspond au risque de contracter une maladie dans la population exposée. Il intègre les déterminants d'environnement physique et social qui modifient l'exposition des individus au risque ainsi que la notion d'immunité individuelle.

Le risque infectieux lié à chaque agent pathogène est déterminé par un ensemble de facteurs qui sont, entre autres ^[15] :

- La latence est la durée nécessaire pour qu'un agent pathogène excrété devienne infectieux, c'est à dire à même de provoquer une infection pour un individu sensible. Virus et bactéries sont immédiatement infectieux (latence nulle) alors que les taenias qui nécessitent un hôte intermédiaire ont une latence minimale de 2 mois.
- La capacité à survivre dans l'environnement, hors de son hôte. Certains agents pathogènes ont des formes de résistance qui leur permettent de survivre même après traitement des boues.
- La faculté de se multiplier dans l'environnement est spécifique aux bactéries, levures et moisissures.
- La dose infectante pour l'hôte exposé est souvent difficile à estimer. C'est le nombre d'éléments pathogènes nécessaires pour provoquer une maladie.
- La réponse de l'hôte est fonction de la réponse immunitaire induite par une exposition antérieure à l'agent pathogène.

Quel que soit le niveau de contamination en agents pathogènes, le risque effectif sera lié aux conditions d'exposition réelle des travailleurs par rapport aux voies de contamination spécifiques à chaque agent pathogène.

1.2 - point sur la contamination potentielle dans la filière déchets (d'après [3])

Les différentes étapes des filières ne présentent pas les mêmes risques d'exposition des travailleurs aux agents pathogènes :

- **La collecte des déchets (OM)** : les niveaux d'exposition aux particules ainsi que le type d'agents pathogènes sont très variables en fonction des situations (nature des déchets, mode d'emballage des déchets, saison, type d'habitat, fréquence de ramassage des déchets, type et mode de nettoyage des conteneurs...). Les agents pathogènes prépondérants sont les champignons et leurs mycotoxines, ainsi que les bactéries.
- **Le tri des déchets (OM)** : les niveaux d'exposition aux microorganismes sont en général moins élevés que dans la collecte. Toutefois, le taux d'empoussiérage n'est pas négligeable (ex : papiers secs), les niveaux d'endotoxines sont très variables.
- **Le compostage des déchets** : les données sur le risque microbiologique aéroporté lié au compostage des déchets sont encore très parcellaires.
- **L'incinération des déchets (UIOM)** : les études sont très rares car l'exposition au risque chimique a toujours été jugé prévalent. Ceci étant, le taux d'empoussiérage aux postes de travail est important et potentiellement associé à des champignons à fort pouvoir allergène ainsi qu'aux endotoxines.
- **Les centres de stockage et plate-forme de transfert (OM)** : Il existe peu de données sur ce type d'activité. Les stations de transfert semblent être des lieux très fortement contaminés en bactéries et en champignons, ainsi qu'en endotoxines.
- **Les déchets d'activités de soins à risque infectieux (DASRI)** : les niveaux en microorganismes sont du même ordre, voire inférieurs à ceux des déchets ménagers du fait de l'utilisation massive de désinfectants. Cependant, la présence d'agents pathogènes est plus fréquente. La voie de contamination est ici majoritairement liée aux blessures (piqûres, coupures), et les postes les plus exposés sont ceux où le personnel manipule les déchets (premiers stades de la collecte). Les données sont inexistantes pour les centres d'élimination et de banalisation de ces déchets.

- **Les boues de station d'épuration** : les traitements appliqués aux boues de stations d'épuration permettent un abattement important mais pas total de la charge en micro-organismes. Des études montrent en particulier l'existence de niveaux importants d'endotoxines dans les zones de manutention ou de séchage des boues.
- **Les déchets de l'industrie agro-alimentaire** : les risques rejoignent ceux liés aux ordures ménagères.
- **Les déchets des abattoirs** : un risque très spécifique est lié à la contamination des carcasses et déchets animaux par l'agent de l'encéphalopathie spongiforme bovine. Les installations de stockage et d'incinération des farines de viandes et d'os provenant de la transformation de matériaux à haut risque sont exposés à ce risque.
- **Les déchets de la métallurgie** : les fluides réfrigérants ou lubrifiants utilisés en métallurgie sont généralement contaminés par des bactéries, et les niveaux d'endotoxines sont significatifs dans les atmosphères de travail. Le risque est aussi présent lors des activités de recyclage de ces huiles et fluides.
- **Les boues fabrication des pâtes à papier** : ce type de déchets est particulièrement riche en micro-organismes.

Du fait de la tendance à décanter des œufs de parasites et kystes de protozoaires ainsi qu'à la tendance à s'adsorber sur les matières particulaires des virus, bactéries et champignons, on trouvera les organismes pathogènes en abondance dans les boues d'épuration des eaux.

La charge des boues sera fonction du système épuratoire^[15]. Les pathogènes vont être concentrés dans les boues du décanteur primaire, et dans une moindre mesure dans les boues secondaires issues du traitement biologique. Les traitements ultérieurs (chaulage à pH proche de 12 par exemple) auront un effet plus ou moins important sur l'abattement de la charge en agent pathogènes. En règle générale, les différents procédés de déshydratation des boues, et en particulier ceux qui utilisent des températures élevées et des temps de séjour longs, vont réduire les agents pathogènes à des niveaux non détectables^[16].

Le risque lié à la présence de pathogènes dans les boues dépend donc de l'origine de ces boues. Cette fiche traitera plus particulièrement des boues de stations d'épuration des eaux usées domestiques (compostées ou non), mais aussi des boues provenant d'activités industrielles spécifiques telles que l'industrie agroalimentaires, les abattoirs et la fabrication de pâte à papier.

Le cas de déchets spécifiquement contaminés par des agents pathogènes ne sera pas détaillé ici (DASRI par exemple).

1.3 - point réglementaire (juin 2004)

La décision du conseil du 19 décembre 2002 (établissant des critères et des procédures d'admission des déchets dans les décharges) cite comme déchets exclus du stockage souterrain les déchets contenant ou susceptibles de libérer des germes pathogènes de maladies transmissibles (http://europa.eu.int/eur-lex/pri/fr/oj/dat/2003/l_152/l_15220030620fr00160019.pdf).

Le décret n°94-352 du 4 mai 1994 relatif à la protection des travailleurs contre les risques d'exposition à des agents biologiques n'intègre pas les prions ni les endotoxines dans les "agents biologiques" (<http://www.adminet.com/jo/19940506/TEFT9400313D.html>).

L'arrêté du 18 juillet 1994 fixant la liste des agents pathogènes les classe en trois groupes selon un ordre croissant de pathogénicité). Le groupe 2 comprend ceux qui peuvent provoquer une maladie chez l'homme, sans contagion et pour lesquels un traitement ou une prophylaxie efficace est disponible. Le groupe 3 comprend les agents biologiques pouvant provoquer une maladie grave, avec des risques de propagation mais pour lesquels un traitement ou une prophylaxie efficace est disponible. Le groupe 4 comprend les agents biologiques qui provoquent des maladies graves pouvant présenter un risque de propagation mais pour lesquels il n'existe pas de traitement ni de prophylaxie efficace. Le groupe 1 comprend les agents biologiques non pathogènes. Dans la réglementation du travail, le terme de "pathogène" ne s'applique qu'aux microorganismes susceptibles de provoquer une

pathologie infectieuse chez l'homme ; les risques immuno-allergiques et toxiques ne sont pas pris en compte (http://encpb.scola.ac-paris.fr/france/inrs_3rb/agents_biologiques/arrete_du_18_juillet_1994.html).

De notre point de vue, compte-tenu de la complexité analytique du paramètre "agents pathogènes", il est important de tenir compte du mode d'exposition réel des travailleurs à ces agents. En effet, en respectant des règles élémentaires d'hygiène, la voie d'exposition prépondérante semble être la voie aérienne, et de faire porter l'effort sur les agents pathogènes susceptibles d'avoir une action par le biais de la respiration. Dans cette optique, le risque présenté par la présence d'œufs de *tœnias* par exemple (contamination par voie orale) sera négligeable par rapport à celui d'endotoxines, ou de spores de moisissures.

Un dossier de synthèse sur les textes européens réglementant l'utilisation des boues en agriculture est disponible en ligne, toutefois, ces textes portent principalement sur la contamination en métaux lourds (<http://europa.eu.int/scadplus/leg/fr/lvb/l28088.htm>).

Les textes régissant l'utilisation des boues de traitement des eaux usées en épandage agricole sont les suivants :

La directive du conseil 91/689/CEE du 12 décembre 1991 (déchets dangereux) établit la liste des composés qui rendent un déchet dangereux, dont les "substances infectieuses" sans en donner la liste ni fixer de seuil (http://admi.net/eur/loi/leg_euro/fr_391L0689.html).

L'arrêté du 28 octobre 1975 modifié (redevance eau) définit l'assiette de la redevance et de la prime pour différents paramètres physico-chimiques, écotoxicologiques et microbiologiques. Ce dernier paramètre est exprimé sous forme "d'éléments microbiologiques" (EM) et prend en compte la concentration en *Escherichia coli* et en entérocoques (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text3001.htm>).

L'arrêté du 30 décembre 1991 (transformation des déchets animaux), bien que ne portant pas sur les boues, décrit les règles sanitaires relatives à la transformation des déchets animaux et la production d'aliments pour animaux d'origine animale. Il précise les conditions de transformation des matières à haut risque (déchets animaux susceptibles de présenter des risques sérieux pour la santé des personnes ou des animaux). Il fixe des seuils pour les paramètres microbiologiques à suivre : spores de bactéries pathogènes thermo-résistantes (*Clostridium perfringens*) immédiatement après le traitement thermique, et pour les salmonelles et les *Enterobacteriaceae* dans les échantillons des produits finis (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text0049.htm>).

L'arrêté du 8 janvier 1998 modifié (épandage de boues issues du traitement des eaux usées sur les sols agricoles) fixe des seuils pour les épandages. Il définit les "boues hygiénisées" : boues ayant subi un traitement qui réduit à un niveau non détectable les agents pathogènes présents dans les boues. Une boue est considérée comme hygiénisée quand elle présente les caractéristiques suivantes en sortie de filière : Salmonella <8 NPP / 10 gMS ; entérovirus <3 NPPUC / 10 gMS ; oeufs d'helminthes pathogènes viables <3 / 10 gMS ; les coliformes thermotolérants sont quantifiés. Leur analyse régulière est utilisée pour le suivi de la qualité des boues épandues (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text0059.htm>). Cet arrêté est pris en application du **décret n° 97-1133 du 8 décembre 1997** (épandage des boues issues du traitement des eaux usées, non publié JO) définissant les conditions dans lesquelles sont épandus sur les sols agricoles (ou autres) les sédiments résiduels des installations de traitement ou de prétraitement biologique, physique ou physico-chimique des eaux usées mais n'abordant pas le sujet de la contamination micro-biologique (<http://aida.ineris.fr/textes/decrets/text0261.htm>).

L'arrêté du 2 février 1998 modifié (cas général ICPE autorisation) traite des conditions de raccordement des eaux usées de l'ICPE à une station d'épuration, en particulier dans le cas de valorisation des boues. Il souligne en particulier (art. 37) l'impératif de ne pas porter atteinte à la santé de l'homme et des animaux. Les périodes et les modes d'épandage (ex: aéro-aspersion) sont restreints en cas de présence de "micro-organismes pathogènes" sans autre précision. La concentration maximum et le flux maximum d'agents pathogènes sont fixés par arrêté d'autorisation (art. 39). Ce texte préconise la réalisation annuelle d'analyses des boues (chimiques et microbiologiques) épandues.

En annexe VII, tabl. 5c, on trouve une liste d'agents pathogènes : salmonelles, œufs d'helminthes et entérovirus (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text3105.htm>).

L'arrêté type n°2170 du 7 janvier 2002 (ICPE compostage) traite des conditions d'exploitation d'unités de fabrication d'engrais et de supports de culture à partir du compostage de matières organiques (<http://aida.ineris.fr/textes/nomenclature/at2170.htm>).

Ce texte précise que les matières ne peuvent être épandues si les concentrations en agents pathogènes sont supérieures à :

- Salmonella : 8 NPP / 10 gMS (dénombrement selon la technique du nombre le plus probable)
- Enterovirus : 3 NPPUC / 10 gMS (dénombrement selon la technique du nombre le plus probable d'unités cytopathogènes)
- Œufs de nématodes : 3 pour 10 gMS

La circulaire du 22 février 1973 (évacuation et traitement des résidus urbains) précise que les ordures ménagères ne doivent contenir aucune matière fécale ou urinaire ni d'objets souillés au contact de malades contagieux, de déchets anatomiques et issues d'abattoirs, et que des précautions toutes particulières relatives à l'hygiène devront cependant être prises lorsque les boues issues des stations d'épuration des eaux usées sont traitées en même temps que les ordures ménagères. Ce texte souligne que, bien que certains de ces germes soient résistants dans le milieu extérieur, ils ne gardent cependant pas très longtemps leur pouvoir de virulence en dehors de l'organisme, et que, en outre, les conditions favorables à leur conservation et à leur multiplication ne se rencontrent guère dans les ordures ménagères. La présence de spores pathogènes (charbon, tétanos) est beaucoup plus rare dans les ordures ménagères que dans la terre végétale avec laquelle l'homme est plus fréquemment en contact (<http://aida.ineris.fr/textes/circulaires/text4140.htm>).

La circulaire du 28 juin 2001 (gestion des déchets organiques, non parue au JO) détaille tous les aspects de la gestion biologique des déchets municipaux organiques. Ce texte précise que, d'un point de vue sanitaire, le risque zéro n'existe pas mais qu'il faut y tendre. En particulier, pour des composts produits à partir de déchets organiques sains et triés à la source, collectés séparément, puis correctement compostés en respectant des plages de température (à plus de 55°C pendant plusieurs semaines pour le compostage), on peut dire que l'on s'approche du risque sanitaire zéro. La garantie réside d'abord dans la qualité fixée et vérifiée sur les déchets entrants, puis dans le respect des procédures établies pour le traitement biologique utilisé, avec par exemple l'enregistrement des températures obtenues lors de celui-ci. Des analyses sur le produit fini prouvent enfin la conformité aux paramètres sanitaires fixés, dont les microorganismes pathogènes (<http://aida.ineris.fr/textes/circulaires/text4176.htm>).

Il existe des seuils réglementaires concernant la présence de quelques micro-organismes dans les boues de stations d'épuration et dans les eaux :

Seuils en micro-organismes dans les boues hygiénisées suggérés par la CEE ^[4]

paramètres microbiologiques	seuil
<i>Salmonella</i>	absence
<i>Enterobactéries</i>	1 000 / g
<i>Escherichia coli</i>	1 000 / g MS
<i>Clostridium perfringens</i> (spores)	3 000 / g MS

Seuils réglementaires en micro-organismes dans les boues de "classe A" US EPA ^[4]

paramètres microbiologiques	seuil
<i>Escherichia coli</i>	1 000 / g MS
<i>Salmonella sp.</i>	3 NPP / 4 g MS
Entérovirus	1 PFU / 4 g MS
Œufs d'helminthes viables	1 / 4 g MS

avec : NPP : nombre le plus probable de bactéries

PFU : plaque formant unité

Note : l'US EPA (Part 502 et 503) distingue les boues de classe A pour lesquelles les pathogènes ont été réduits jusqu'à être indétectables, et les boues de classe B dans lesquelles les pathogènes ont été significativement réduits mais sont toujours présents.

Seuils réglementaires en micro-organismes dans l'eau en fonction de l'usage^[3]

paramètres microbiologiques	niveau	production d'eau potable ^(a)	loisirs aquatiques	irrigation	abreuvement
Coliformes thermotolérants* (U/100ml)	guide	20 - 20 000	100 ^(b)	100 ^(c)	- - ^(d)
	impératif	- -	2 000 ^(b)	- -	- - ^(d)
Streptocoques fécaux et entérocoques (U/100 ml)	guide	20 - 10 000	100 ^(b)	- -	- - ^(d)
	impératif	- -	aucun	- -	- - ^(d)
Coliformes totaux (U/100ml)	guide	50 - 50 000	500 ^(b)	1 000 ^(c)	- - ^(d)
	impératif	- -	10 000 ^(b)	- -	- - ^(d)

* : assimilables à *Escherichia coli*

(a) : différents seuils selon les niveaux de traitement à appliquer ; décret du 3 janvier 1991 modifié

(b) : directive 76/160/CEE et décret n°81-324 du 7 avril 1981

(c) : recommandations pour la qualité des eaux au Canada, applications agricoles, 1992, et OMS 1973

(d) : les seuils issus des recommandations pour la qualité des eaux au Canada, applications agricoles, 1992, jugés excessivement sévères, n'ont pas été retenus pour le SEQ-Eau.

Il existe pas de valeurs seuils officielles pour les microorganismes dans l'atmosphère de travail, parce qu'aucune relation dose-effet n'a été établie et qu'il n'existe aucun consensus scientifique sur cette question. La complexité de la réponse aux agents microbiologiques et la spécificité individuelle de cette réponse expliquent au moins en partie la difficulté à mettre en évidence une relation dose-effet. Il existe cependant quelques valeurs guides proposées par des experts^[3] :

Valeurs guides en micro-organismes dans les atmosphères de travail proposées par des experts^[3]

agents pathogènes	valeur guide*
Microorganismes totaux	10 000 ufc/ m ³
Champignons	1 000 ufc / m ³
Bactéries gram (-)	1 000 ufc / m ³
Endotoxines	10 - 30 - 50 - 100 ng / m ³ selon les auteurs

* : ufc = unité formant colonie

Il existe des normes "produits", pour les composts par exemple (avec des seuils) qui sont utilisés comme des textes réglementaires. Certains d'entre eux font référence à la présence d'agents pathogènes. Il s'agit plus particulièrement des textes suivants :

NF U44-041, juillet 1985 - Matières fertilisantes - Boues des ouvrages de traitement des eaux usées urbaines - Dénominations et spécifications. Cette norme a pour objet de fixer les dénominations et les spécifications des boues des ouvrages de traitement des eaux usées urbaines et les conditions de leur mise en œuvre. Elle a essentiellement pour objet de fixer des spécifications techniques des boues de stations d'épuration des eaux usées urbaines, ainsi que des restrictions d'emploi de ces produits en présence de métaux lourds. Elle n'a pas pour objet de fixer des dispositions particulières en ce qui concerne les risques pouvant résulter de la présence éventuelle d'agents pathogènes pour l'homme et les animaux ou de substances phytotoxiques.

Elle s'applique aux boues issues d'ouvrages de traitement des eaux usées urbaines présentant des qualités agronomiques...

Elle ne s'applique pas - aux déchets de prétraitement (dégrillage, désablage, déshuilage)
- aux déchets de curage et aux boues non stabilisées
- aux déchets de stations de traitement d'eaux usées strictement industrielles

Ce texte ne décrit aucun principe d'analyse.

L'annexe C.4.2 (non normative) précise que lorsque l'évaluation des risques sanitaires comporte des analyses microbiologiques, celles-ci porteront sur la liste suivante, à ajuster au plan local par le Conseil Départemental d'Hygiène :

- *Entérobactéries,*
- *Clostridies anaérobies,*
- *Streptocoques fécaux,*
- *Germes aérobies,*
- *Coliformes fécaux,*
- *Salmonella, Shigella, Klebsiella,*
- *Mycobactéries,*
- *Examen parasitaire*

Cette annexe rappelle l'existence d'un cadre réglementaire pour les conditions d'épandage de boues.

NF U44-095, mai 2002 – Amendements organiques – Composts contenant des matières d'intérêt agronomique, issues du traitement des eaux. Cette norme est rendue d'application obligatoire par l'arrêté du 3 mars 2004 portant homologation de l'avenant n° 4 au cahier des charges concernant le mode de production et de préparation biologique des animaux et des produits animaux définissant les modalités d'application du règlement CEE n° 2092/91 (JO du 18 mars 2004, p5272).

Cette norme a pour objet de fixer, entre autres, les spécifications et les éléments de caractérisation des composts contenant des matières d'intérêt agronomique issues du traitement des eaux. Elle s'applique aux produits finis utilisables en l'état contenant des matières issues du traitement physique, chimique ou biologique des eaux, et aux mélanges constitués de ces matières et d'un ou plusieurs engrais.

La norme ne donne pas d'obligation dans les moyens de traitement par compostage, mais sur les résultats.

Note : Les composts répondant à cette norme sont exonérés du plan d'épandage.

FD CR 13455, octobre 2001 (U44-311) - Amendements et supports de culture - principes directeurs pour la sécurité des utilisateurs, de l'environnement et des plantes. Ce texte consiste en une étude des conséquences d'amendements du sol et des supports de culture sur la sécurité. Cette étude apporte un cadre dans lequel des principes directeurs sont suggérés pour protéger les utilisateurs, l'environnement et les plantes qui poussent dans l'amendement du sol ou du support de culture. Chaque phénomène dangereux est traité séparément (description / réglementation / principes de sécurité). Dans ce texte, les mycotoxines sont intégrées dans les risques chimiques et les agents pathogènes et allergènes sont traités avec les risques biologiques. Les risques associés aux agents pathogènes sont longuement développés (pp33-41).

Pour information, la directive 97/59/CE de la Commission du 7 octobre 1997 portant adaptation au progrès technique de la directive 90/679/CEE du Conseil concernant la protection des travailleurs contre les risques liés à l'exposition à des agents biologiques au travail n'est plus en vigueur.

Ces textes fournissaient des listes de virus et bactéries pathogènes (http://encpb.scola.ac-paris.fr/france/inrs_3rb/agents_biologiques/directive_97_59_ce.htm).

2 - Fiches signalétiques des agents pathogènes

Le Canada publie des fiches techniques Material Safety Data Sheets (MSDS) qui décrivent, pour chaque micro-organisme pathogène, des informations concises sur les pathologies, les voies de contamination, les recommandations de protection... Une liste alphabétique des micro-organismes donnant accès aux fiches spécifiques est disponible sur <http://www.hc-sc.gc.ca/pphb-dgspsp/msds-ftss/>.

Note : Compte tenu de l'envergure du sujet et de la diversité des sources bibliographiques, les points abordés ci-dessous ne sont ni exhaustifs, ni homogènes.

2.1 – les prions

Le terme "prion" provient de l'anglais "**Protein infection**". Comme leur nom l'indique, les prions sont des protéines qui agissent comme agent infectieux. Ils sont responsables de certaines maladies neurodégénératives (encéphalopathies), comme la tremblante du mouton, l'encéphalopathie spongiforme bovine, ou la maladie de Creutzfeld-Jacob chez l'homme. Les prions sont des protéines qui interviennent dans la transmission synaptique et que l'on retrouve naturellement dans les tissus nerveux des vertébrés supérieurs. Ces protéines deviendraient nocives lorsque, à la suite d'une mutation, leur forme serait altérée. Elles cesseraient alors de jouer leur rôle normal et perturberaient également le fonctionnement et la production d'autres protéines. Le mode de transmission des maladies à prions est encore mal connu.

Les prions sont susceptibles d'être présents dans les déchets animaux ou hospitaliers contaminés. Il est à noter que si le risque associé aux carcasses de bétail (bovins, porcs) est connu, il est aussi présent chez les volailles bien que la brièveté de leur cycle de vie dans les élevages industriels ne leur permette pas de déclarer une pathologie.

Ils résistent à l'inactivation par toutes les méthodes qui permettent de modifier les acides nucléiques, et résistent en particulier à des températures de plus de 300°C.

A priori, les méthodes de traitement des boues (compostage, chaulage...) n'auront pas d'impact sur la présence des prions (voir Gale P. et al. (2001) "Towards a quantitative risk assessment for BSE in sewage sludge" – Journal of Applied Microbiology 91:563-569 ; disponible : http://www.ncbi.nlm.nih.gov/entrez/query.fcgi?cmd=Retrieve&db=PubMed&list_uids=11556925&dopt=Abstract et le rapport sur les risques sanitaires au regard de l'ESB liés aux rejets dans l'environnement des effluents et boues issus d'abattoirs et d'équarissages (2003) ; disponible : <http://www.afssa.fr/ftp/afssa/actu/Rapportoct.pdf>).

La protéine prion, agent probable des encéphalopathies spongiformes transmissibles, à cause de sa résistance et de la connaissance encore incomplète de son pouvoir infectieux, pose des problèmes particuliers en matière d'hygiène et sécurité en laboratoire. La protection des personnels nécessite donc des recommandations spécifiques.

L'épidémiologie et l'expérimentation n'ont jamais fait état de contamination à travers une peau saine, ni par voie respiratoire, mais ont mis en évidence diverses autres voies de contamination. De toutes ces voies, ne subsistent de façon plausible, que :

- la voie intramusculaire ou sous-cutanée après blessure par un outil souillé coupant ou piquant ;
- la voie oculaire par projection dans l'œil d'une fraction d'échantillon biologique très infectieux ;
- éventuellement la voie digestive lors de la manipulation d'échantillon biologique très infectieux.

Sur ce site, on trouve les démarches à suivre pour la décontamination du matériel souillé, le traitement des déchets contaminés ainsi que les mesures à prendre en cas d'accident du personnel pour les laboratoires spécifiquement exposés à ce risque.

(site INSERM http://www.lyon.inserm.fr/RiskBio/agrementOGM/OGM_lab.html)

2.2 - les virus

Un virus est un parasite des cellules vivantes, et donc peu susceptible d'être présent dans les boues. Incapable de se reproduire seul, le virus pénètre dans la cellule et l'utilise pour se multiplier et ainsi contaminer d'autres cellules. Il peut toutefois résister à des conditions défavorables pendant plusieurs semaines. Des maladies comme la grippe, les hépatites, mais aussi le SIDA sont provoquées par des virus. Outre l'homme, les animaux, les plantes et même les bactéries peuvent être infectés par des virus.

Un porteur sain peut excréter jusqu'à 10^{+9} virus par gramme de matière fécale.^[15]

Les virus sont des assemblages de molécules, constitués d'un génome (acide nucléique ADN ou ARN) et d'une enveloppe protéique. Pour se multiplier, ils détournent à leur profit les mécanismes vitaux de la cellule hôte.

Les virus pathogènes (coxsackie, rotavirus, échovirus, poliovirus, hépatites, HIV...) sont susceptibles de se retrouver dans certaines ordures ménagères (couches jetables, serviettes hygiéniques par exemple), ou dans les déchets issus d'activités de soins mélangés aux ordures ménagères (déchets de soins dentaires, compresses souillées...) ainsi que dans les eaux usées domestiques. Cependant, pour se reproduire, les virus pathogènes pour l'homme ont besoin de coloniser une cellule d'un tissu vivant, que l'on ne trouve pas, en principe, dans les boues ; ils disparaîtront donc dans des délais variables suivant les virus.^[3]

Virus pathogènes potentiellement présents dans des boues de traitement d'eaux usées ^[4]

Poliovirus	Hépatite A-virus	Small round viruses
Coxsackievirus	Rotavirus	Parvovirus
Echovirus	Astrovirus	Adenoassociated viruses
"nouveaux" enterovirus	Calicivirus	Influenza virus
Adenovirus	Coronavirus	Epidermophyton spp.
Reovirus	Norwalk-like calicivirus	

Les différents traitements, physiques ou biologiques, appliqués aux boues d'épuration sont susceptibles d'éliminer les virus. ^[1]

Charge en virus des boues brutes ^[15]

boues primaires	
virus entériques	10 ⁺³ virus /l
boues secondaires	
virus entériques	10 ⁺² à 10 ⁺³ UFP /l
boues mixtes	
virus entériques	10 ⁺³ UFP /l
boues de lagune I	
Réovirus	10 ⁺⁴ à 10 ⁺⁵ NPPUC /l
Entérovirus	10 ⁺¹ à 10 ⁺² NPPUC /l
boues de lagune IV	
Réovirus	10 ⁰ à 10 ⁺¹ NPPUC /l
Entérovirus	10 ⁰ à 10 ⁺² NPPUC /l

La déshydratation des boues provoque l'inactivation par rupture des capsides virales et relargage de l'acide nucléique. L'élévation du pH obtenue lors du traitement des boues à la chaux, la pasteurisation, ou le stockage des boues déshydratées pendant plusieurs mois provoquent une inactivation des virus. ^[1]

L'abattement viral obtenu au cours des opérations de stabilisation biologique des boues est relativement variable selon les procédés :

Élimination des virus entériques en fonction du mode de traitement biologique des boues ^[4]

traitement	pourcentage de réduction (toutes études confondues)
anaérobie mésophile	28 % à 98,6 %
aérobie thermophile	77 % à 99,7 %

Remarque : il convient d'être prudent dans l'interprétation des résultats lorsqu'ils sont exprimés en pourcentage d'abattement viral. En effet, l'élimination de 99% des virus d'une boue à 10⁺⁵ virus/litre de boue permettra d'obtenir un produit contenant encore 10⁺³ virus/l, ce qui, selon l'usage qui en sera fait, peut représenter un risque pour la santé. ^[4]

2.3 - les toxines produites par les bactéries et champignons

Les endotoxines sont des fragments de paroi bactérienne associés à une chaîne de lipopolysaccharide spécifique à chaque espèce. Les endotoxines sont libérées lors de la lyse des bactéries et peuvent être disséminées avec les poussières ou les aérosols.

A titre d'exemple, dans une installation de compostage de déchets verts, les teneurs dosées dans l'atmosphère allaient de 0,001 à 0,014 mg /m³. ^[7]

Comparaison de teneurs en endotoxines dans différents composts ^[7]

Origine du compost	Teneurs en endotoxines (ng / g)
Compost de biosolides	3,9 - 6,3
Compost de fumier bovin	2,3
Compost de fumier d'ovins	4,9
Compost de déchets verts	4,5

Les risques pour la santé liés à l'exposition par inhalation d'endotoxines sont connus et se traduisent par des symptômes variés tels que des troubles de l'appareil respiratoire, de la fièvre, des troubles digestifs ou des allergies.

Un document de l'INRS (ND 2170-187-02), disponible en ligne, fait le point sur ce sujet. (http://www.inrs.fr/hm/echantillonnage_analyse_endotoxines_dans_air_etude.html).

Les exotoxines sont des protéines sécrétées dans le milieu environnant par les bactéries. Elles ont un fort pouvoir antigénique et agissent à des taux extrêmement faibles (toxine botulinique, diphtérique, cholérique...)^[3]

Les mycotoxines sont sécrétées par les moisissures (champignons microscopiques), et sont toxiques par ingestion, par inhalation, et plus rarement par contact.^[3]

2.4 - les bactéries

Les concentrations en bactéries viables peuvent varier de 4×10^6 à 7×10^8 ufc/g de boue. Après quelques semaines, la flore devient relativement monomorphe, avec une présence majoritaire de *Bacillus*, *Agrobacter*, *Enterobacter* et *Pseudomonas*.^[3]

Quelques bactéries pathogènes potentiellement présentes dans des boues de traitement d'eaux usées^[4]

<i>Salmonella spp.</i>	<i>Listeria monocytogenes</i>
<i>Shigella spp.</i>	<i>Vibrio cholera</i>
<i>Escherichia coli</i> (souches entéropathogènes)	<i>Mycobacterium spp.</i>
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Leptospira spp.</i>
<i>Yersinia enterocolitica</i>	<i>Campylobacter spp.</i>
<i>Clostridium perfringens</i>	<i>Staphylococcus</i>
<i>Clostridium botulinum</i>	<i>Streptococcus</i>
<i>Bacillus anthracis</i>	<i>Trichuris trichura</i>

Charge en bactéries de boues brutes^[15]

boues primaires	
coliformes totaux	10^{+8} à 10^{+10} germes /l
coliformes fécaux	10^{+5} à 10^{+7} germes /l
streptocoques fécaux	10^{+7} à 10^{+9} germes /l
clostridies sulfato-réductrices	10^{+7} à 10^{+9} germes /l
<i>Salmonella spp</i>	30 NPP / l

Charge en bactéries de boues brutes (suite)^[15]

boues de lagune I	
coliformes totaux	10^{+7} à 10^{+9} germes /l
coliformes fécaux	10^{+6} à 10^{+8} germes /l
streptocoques fécaux	10^{+6} à 10^{+8} germes /l
clostridies sulfato-réductrices	10^{+8} à 10^{+10} germes /l
<i>Salmonella spp</i>	15 NPP / l
<i>Aeromonas hydrophila</i>	10^{+5} à 10^{+6} germes /l
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	10^{+5} à 10^{+6} germes /l
boues de lagune IV (70 j de lagunage)	
coliformes totaux	10^{+7} à 10^{+8} germes /l
coliformes fécaux	10^{+5} à 10^{+6} germes /l
streptocoques fécaux	10^{+7} à 10^{+8} germes /l
clostridies sulfato-réductrices	10^{+7} à 10^{+8} germes /l
<i>Salmonella spp</i>	absence

Les bactéries peuvent se multiplier dès que les conditions leur sont favorables. La plupart sont rapidement inactivées à partir de 70°C. Cependant, l'inactivation de celles qui produisent des spores (ex : *Clostridium* sp.) nécessite des températures plus élevées.

Les bactéries pathogènes pour les mammifères ont une croissance optimale à des températures de 35°C à 40°C, et se développent mal à des températures inférieures à 25°C. Elles produisent en général des formes de résistance (spores, cystes) qui leur permettent de survivre dans des conditions défavorables.^[4]

Parmi les bactéries pathogènes des boues d'épuration des eaux usées, les Salmonelles ont fait l'objet de nombreuses études.^[1]

La digestion anaérobie mésophile des boues est moins efficace que la digestion anaérobie thermophile pour éliminer les populations de Salmonelles. L'efficacité de l'élévation de la température est corrélée à la durée du traitement. Si un chauffage à 60°C pendant 1 heure est insuffisant, un chauffage à 70°C pendant 30 min élimine totalement les Salmonelles. A des températures plus faibles (50-55°C), 10 à 24 heures sont nécessaires.

Le stockage des boues, selon les conditions, peut aussi éliminer la charge bactérienne :

Impact du stockage des boues sur le survie des Salmonelles^[4]

nature des boues	conditions de stockage	Salmonelles
boues de lagunage	1 an	absence de Salmonelle
boues de lagunage	2 ans	50% d'échantillons positifs
	plus de 2 ans	0 échantillon positif
boues digérées en gel/dégel (-7°C à +4°C)	plusieurs mois	réduction de 0,5 à 0,7 log

Un site émanant de l'Ecole Vétérinaire de Toulouse fournit, entre autres informations, une liste des bactéries classées en fonction du risque pour l'homme (<http://www.bacterio.cict.fr/bacdico/risque.html>).

2.5 - les levures et les champignons

Les champignons et levures sont naturellement présents dans l'environnement et prolifèrent dans les déchets, en particulier dans les déchets organiques. Après quelques jours de stockage, les *Aspergillus* et *Penicillium* ont colonisé les ordures au détriment des autres espèces. Parmi les levures, on retrouve surtout *Candida albicans*.^[3]

La présence d'endotoxines de certains champignons dans les poussières peut provoquer :

- des mécanismes inflammatoires chez les travailleurs exposés et donner lieu à des mycoses ou encore à des mycotoxicoses pulmonaires,
- des réactions allergiques et donner lieu à des pneumopathies,
- diverses pathologies liées à la toxicité des mycotoxines, solubles dans l'eau des alvéoles pulmonaires et transportées dans la circulation.^[3]

Levures et moisissures pathogènes potentiellement présentes dans des boues de traitement d'eaux usées^[4]

<u>levures</u>	<u>moisissures</u>
<i>Candida albicans</i>	<i>Aspergillus</i> spp.
<i>Candida krusi</i>	<i>Aspergillus fumigatus</i>
<i>Candida tropicalis</i>	<i>Phialophora richardsii</i>
<i>Candida guilliermondii</i>	<i>Geotrichum candidum</i>
<i>Cryptococcus neoformans</i>	<i>Trichopton</i> spp .

2.6 - les protozoaires

Les protozoaires pathogènes (ex : *Cryptosporidium*, *Giardia*) ont un stade de développement sous forme de cyste résistant aux conditions environnementales défavorables. Toutefois, ces organismes ne peuvent pas se reproduire en dehors de leur hôte spécifique, et leurs concentrations dans les boues sont relativement basses.^[1]

Protozoaires pathogènes potentiellement présents dans des boues de traitement d'eaux usées ^[d'après 1 et 14]

<i>Entamoeba histolytica</i>	<i>Cryptosporidium sp.</i>
<i>Naegleria fowleri</i>	<i>Giardia lamblia</i>
<i>Toxoplasma gondii</i>	<i>Cyclospora sp.</i>
<i>Sarcocystis sp.</i>	<i>Balantidium coli</i>

Les protozoaires sont généralement transmis d'un hôte à l'autre par une piqûre d'arthropodes, ou par contamination féco-orale pour les protozoaires intestinaux. Bien que faisant partie des agents pathogènes, leur risque dans le cadre des boues semble très limité.

2.7 - les helminthes

Les vers (ex : *Taenia* spp. et *Ascaris* spp.) ont différents stades de développement entre les œufs et le stade adulte, qui leur permettent de passer d'un organisme hôte à l'autre.^[1]

La contamination peut se faire par piqûre d'insecte, par voie orale ou encore par pénétration transcutanée de la peau saine^[3].

Quelques vers pathogènes potentiellement présents dans des boues de traitement d'eaux usées ^[1]

<i>Taenia saginata</i>	<i>Ascaris lumbricoides</i>
<i>Taenia solium</i>	<i>Ancylostoma duodenale</i>
<i>Diphyllobothrium latum</i>	<i>Toxocara canis</i>
<i>Echinococcus granulosus</i>	<i>Toxocara cati</i>

Charge en helminthes des boues brutes ^[15]

boues primaires	
œufs de cestodes	0 à 10 ⁺³ œufs /l
œufs de nématodes	10 à 10 ⁺⁴ œufs /l
boues secondaires	
œufs d' <i>Ascaris</i> spp.	50 - 100 /kg
œufs de <i>Toxara</i> spp.	10 - 50 /kg
œufs de <i>Trichuris</i> spp.	10 - 50 /kg
œufs d' <i>Hymenolepsis</i> spp.	10 - 50 /kg
œufs de <i>Taenia</i> spp.	5 - 10 /kg

Impact des traitements des boues sur les œufs d'helminthes ^[4] :

Les œufs d'helminthes présentent une forte résistance à de nombreux traitements chimiques, essentiellement du fait de leur paroi. L'élimination des œufs d'helminthes dans les boues peut se faire par quatre voies : la température, des radiations gamma ou bêta, des ultrasons, ou la durée de stockage (voir tableaux ci-après).

Efficacité des principaux traitements physiques sur les œufs d'helminthes ^[1]

voie de traitement	efficacité du traitement	caractéristiques	matrice validée
température	efficaces	55°C pendant 20 min (<i>Ascaris</i>)	selles
		55°C pendant 2h	boues
	peu ou pas efficace	55°C pendant 15 min (<i>Ascaris</i>)	boues de digestion anaérobie
irradiation	efficaces	- 25°C pendant 7 jours (<i>Ascaris</i>)	
		radiation gamma 1 Mrad (<i>Ascaris</i>)	
		microondes : 20 sec, 2 450 MHz, l : 12 cm, 600 W (<i>Toxocara, Ascaris, Trichuris</i>)	selles
ultrasons	efficaces	radiations bêta : 0,11 Mrad	
	inefficace	49 Hz, 6 min, (<i>Toxara</i>)	eau
stockage	efficaces	49 Hz, 6 min (<i>Ascaris</i>)	eau
		16 mois à 25°C (<i>Acaris</i>)	boues de digestion anaérobie
	peu ou pas efficace	10 mois à 25°C (<i>Toxocara</i>)	boues de digestion anaérobie
dessiccation	peu ou pas efficace	4°C (<i>Toxocara, Ascaris</i>)	
		20% d'humidité sur lit de séchage (efficace si l'exposition est longue)	boues

Efficacité des principaux traitements biologiques sur les œufs d'helminthes ^[4]

traitement	efficacité du traitement	caractéristiques
digestion aérobie thermophile	efficaces	45°C pendant 20 jours (destruction des œufs)
		55°C pendant 2 heures
		45°C pendant 2 jours
digestion aérobie mésophile	pas ou peu efficace	température ambiante (90 à 95% de viabilité des œufs)
digestion anaérobie thermophile	efficaces	38°C pendant 30 jours
		45°C (durée non précisée)
		49°C pendant 10 à 20 jours
digestion anaérobie mésophile	pas ou peu efficace	35°C pendant 10 à 20 jours (30 à 98% de viabilité des œufs)
compostage	efficaces	60 à 76°C pendant 4 heures
		inactivation de l'œuf d' <i>Ascaris</i> en 8 j à 60-70°C
	pas ou peu efficace	39°C pendant 10 jours : aucune inactivation d'œufs d' <i>Ascaris</i>

On relève une présence régulière des œufs de tœnia dans les boues de stations d'épuration françaises de grande taille ($\geq 100\ 000$ équivalents habitants), et aléatoire dans celles de petite taille ($\leq 15\ 000$ équivalent habitants). L'ordre de grandeur moyen est de 1 œuf par gramme de matière sèche de boue (J. Cabaret et col. ^[12]).

Note : La contamination humaine par les helminthes se fait essentiellement par voie orale ou par pénétration transcutanée de la peau saine. L'exposition professionnelle à ce type de risque semble négligeable sous réserve du respect de règles élémentaires d'hygiène (lavage des mains, interdiction de manger ou de boire aux postes de travail...) et le port de protection individuelles appropriées (gants...).

2.8 - synthèse des risques liés aux agents pathogènes des boues

D'un point de vue pratique, les voies d'exposition réelles des personnels peuvent orienter les paramètres à analyser :

Synthèse des risques de contamination suivant les voies d'exposition aux boues

voies de contamination	voies de dissémination	déchets	agents pathogènes						
			prions	virus	endotoxines	bactéries	levures moisissures	helminthes	proto-zoaires
sang, blessures	déchets brut	boues	++	++	+	+++	+++	+++	++
contact cutané	déchets brut	boues	-	+	++	+	+	+	-
respiration	poussières aérosols	boues	-	+	+++	+	+++	-	-

Notes : La voie de contamination par ingestion n'a pas été considérée car elle peut être éliminée par des règles préventives d'hygiène élémentaires.

Le port d'équipements de protection individuelle par les travailleurs est supposé satisfaisant (gants, vêtements appropriés...).

Des études complémentaires systématiques seraient nécessaires pour estimer les teneurs en agents pathogènes des boues brutes et après traitements chimique et/ou physique, intégrant précisément en particulier les durées de traitement et les températures atteintes.

3 - Méthodes d'analyses

La complexité de la problématique (taxonomie variée, méthodes d'analyses spécifiques et délicates à mettre en œuvre, problèmes de matrice...) conduit le plus souvent à rechercher la présence de quelques agents pathogènes, facilement mesurables, comme paramètres indicateurs d'un risque fécal, comme par exemple les œufs d'helminthes ou les salmonelles.

La caractérisation micro-biologique est peu pratiquée en tant que moyen de prédiction de l'impact sanitaire d'une boue. En pratique, cette contamination est suspectée d'après la nature ou l'origine du déchet.

Cette situation résulte de plusieurs types de difficultés :

- il est difficile d'isoler les germes pathogènes (virus, bactéries, parasites) à partir de matrices solides complexes,
- il est également difficile de les identifier spécifiquement,
- le concept de germes indicateurs de contamination fécale, valable pour les eaux, s'applique mal aux matrices solides complexes car l'hypothèse de base de ce concept (existence de germes facilement identifiables et possédant une résistance aux conditions de milieu du même ordre de grandeur à celle des pathogènes) n'est pas vérifiée. Il y aurait lieu de définir des indicateurs spécifiques.^[8]
- enfin, l'hypothèse d'une répartition homogène des agents pathogènes dans la matrice n'est pas vérifiée.

Les boues de stations d'épuration urbaines contiennent, par nature, des matières fécales. La concentration en germes indicateurs de contamination fécale est utilisée pour caractériser le niveau de traitement de la boue (niveau d'hygiénisation). Les germes pathogènes (salmonelles, helminthes, entérovirus) sont indicateurs, par leur "absence" (concentration inférieure au seuil de détection de la méthode), de l'innocuité de la boue. C'est-à-dire que les indicateurs de contamination fécale permettent de valider l'efficacité du process, alors que l'absence de germes pathogènes permet de se prononcer sur le risque lié à l'utilisation de la boue.

3.1 – Principes généraux de l'analyse des agents pathogènes

S'il existe de très nombreuses normes d'analyse des bactéries dans les eaux "propres" (de surface, souterraines, du réseau, de piscines...), celles spécifiques aux boues sont rares, et ne couvrent pas l'ensemble des agents pathogènes.

Le niveau de contamination des boues en micro-organismes pathogènes présente des variations spatio-temporelles importantes. De telles variations sous-entendent que les résultats d'analyses ne sont représentatifs que de l'échantillon analysé et ne peuvent pas être extrapolés avec certitude à l'ensemble d'une installation ou d'un procédé. Les problèmes analytiques sont accentués par la très grande variété d'organismes en cause et les formes diverses qu'ils peuvent prendre.

L'analyse des agents pathogènes dans les boues se heurte aux difficultés suivantes :

- la plupart des méthodes d'identification des agents pathogènes ont été mises au point pour du matériel clinique dans lequel les pathogènes sont présents en quantités importantes par rapport aux autres organismes, et sont difficilement applicables aux boues ;
- dans le domaine médical, les exigences de sensibilité des méthodes analytiques sont en général "présence" ou "absence" du pathogène, et affiner la technique de façon à permettre un dénombrement précis est à la fois délicat et coûteux (ex : méthode NPP) ;
- les essais peuvent être très onéreux, en particulier lorsque des méthodes d'enrichissement sont nécessaires ;
- appliquée aux boues, la technique du nombre le plus probable (NPP) est souvent inexacte ;
- la plupart des types de bactéries nécessitent des milieux spécifiques et la plupart des virus nécessitent des lignées cellulaires spécifiques ;
- certains pathogènes ne peuvent pas être dénombrés rapidement, les méthodes demandent parfois plusieurs semaines ;
- la récupération des œufs d'helminthes et des cystes de protozoaires est fastidieuse, peu efficace, et leur potentiel de viabilité ne peut pas être évalué rapidement ;
- le plus souvent, les résultats définitifs d'analyses ne peuvent être obtenus en moins d'une journée et nécessitent parfois plusieurs semaines. Cela dit, les techniques analytiques progressent et le projet de norme de quantification des helminthes dans les boues peut donner des informations dans la journée.

L'utilisation de microorganismes indicateurs, supposés être corrélés à la présence de microorganismes pathogènes plus difficilement quantifiables, permet de contourner ces difficultés. Elle repose sur quelques exigences fondamentales.

Les microorganismes choisis comme indicateurs doivent :^[4]

- être uniformément présents dans les boues brutes et en nombre important,
- être ni plus sensibles, ni plus résistants aux effets des traitements des boues que les pathogènes dont ils sont les bioindicateurs,
- être relativement faciles à cultiver, et si possible avoir des caractéristiques telles que leur identification et la confirmation de leur présence soient aisées.

Un grand nombre de germes pathogènes (certains virus, œufs de parasites, certaines bactéries) sont plus résistants que les germes témoins et présentent une décroissance sensiblement différente dans le milieu naturel.^[15] *Clostridium perfringens* est une bactérie sporulée qui peut être utilisée comme indicateur de bactéries pathogènes, de virus et de protozoaires. Cette souche est plus résistante aux traitements de désinfection que les coliformes fécaux et les entérocoques, c'est est aussi un bon indicateur de l'inactivation des oocystes de *Cryptosporidium parvum*.^[14]

Signification des germes indicateurs de contamination fécale ^[15]

germes indicateurs	apport moy. par habitant	concentration moy. dans les eaux usées nb / 100 ml	sensibilité (abondance dans les déjections)	spécificité (origine fécale certaine)	résistance dans le milieu	signification
Coliformes totaux (incubés à 37°C)	3 x 10 ⁺¹¹	10 ⁺⁷ à 10 ⁺⁹	+++	+	++	Origine fécale non assurée. Multiplication dans le milieu. Pour <i>E. coli</i> , contamination fécale récente et assurée
Coliformes fécaux (incubés à 44°C)	6 x 10 ⁺¹⁰	10 ⁺⁶ à 10 ⁺⁸	+++	+++	+	
Strept. fécaux	6 x 10 ⁺¹⁰	10 ⁺⁵ à 10 ⁺⁷	++	+++	++	Indicateur de pollution fécale plus ancienne, humaine ou animale
Clostridium sulfito-réducteurs	5 x 10 ⁺³		+	+++	+++	Spores très résistantes signes de contamination d'origine organique non spécifiquement fécale
Bactériophages	Parasites abondants et spécifiques d'entérobactériacées pathogènes (<i>Shigella</i> , <i>Salmonella</i>) utilisés comme indicateurs de contamination fécale.					
Nématodes (œufs), <i>Ascaris</i> , <i>Trichuris</i> , <i>Ankylostome</i>			+++	+++	+++	Indicateurs dans les cas de réutilisation des eaux usées en agriculture

En pratique, la présence de protozoaires et d'helminthes dans les boues est impossible à prévoir. La présence des virus est incohérente et leur culture est difficile. Par conséquent, les bactéries restent un organisme indicateur de choix, et parmi celles-ci, *E.coli* réunit des caractéristiques comparables à celles des bactéries telles que *Salmonella*, *Shigella*, *Listeria* et *Vibrio*, ainsi qu'à celles de nombreux virus. Toutefois, certaines études ont montré que les streptocoques fécaux (entérocoques) étaient plus résistants que *E. coli* et que la plupart des virus et bactéries pathogènes.

Les *Clostridium sp.* (par exemple *C. perfringens*) sont communs dans les boues brutes et plus résistants à la chaleur et aux différents types de traitements que les bactéries végétatives. Des études ont montré que pour des concentrations dans les boues non traitées équivalentes à celles d'*E. coli*, leur destruction confirme la destruction simultanée des bactéries à spores (*Bacillus sp.*) et des œufs d'*Ascaris*. ^[4]

Le rapport de la Commission Européenne^[4] suggère d'utiliser *E. coli* et *C. perfringens* comme microorganismes indicateurs de la présence de microorganismes pathogènes. Il suggère aussi des seuils de présence dans les boues brutes pour ces deux indicateurs (voir ci-dessus § 1.3). Toutefois un autre groupe d'experts (CEN/TC 308) de la Commission Européenne pense que *Clostridium perfringens* ne peut pas être considéré comme un organisme indicateur fiable.^[9]

La présence et le comportement des virus au cours des procédés de traitement des eaux usées ne sont en général pas corrélés à celles des indicateurs fécaux bactériens. En effet, les virus sont rejetés uniquement par des individus infectés, alors que les bactéries de type coliformes le sont par l'ensemble des populations humaines et animales ; les quantités de virus potentiellement présents sont donc inférieures de plusieurs ordres de grandeur à celles d'indicateurs tels que les coliformes fécaux. De plus, les virus sont en général excrétés pendant des périodes de temps relativement courtes à des concentrations d'environ 10¹²/g de fécès, alors que les coliformes le sont quotidiennement à raison de 10⁹/g de fécès. Les indicateurs usuels de contamination fécale sont donc peu représentatifs de la contamination virale.^[13]

La Commission Européenne a organisé un séminaire de travail sur l'harmonisation des méthodes d'échantillonnage et d'analyse des métaux lourds, des polluants organiques et des pathogènes dans les sols et dans les boues en février 2001. Le groupe d'experts signalait à cette occasion l'existence de plusieurs méthodes validées pour le dosage des salmonelles, et précisait qu'une méthode serait sélectionnée par la Commission Européenne sur les résultats d'essais circulaires sur des boues traitées et non traitées. Il en est de même pour le dosage de *E. coli*.^[9] Le document est disponible en ligne : <http://europa.eu.int/comm/environment/waste/sludge/workshoponharmonizationa.pdf> .

3.1.1 principes généraux du dosage des endotoxines dans l'atmosphère de travail

Les risques pour la santé liés à l'exposition aux bactéries et moisissures aéroportées sont connus, bien que les relations doses-effets ne soient pas établies. Les nombreuses techniques d'échantillonnage et d'analyse expliquent probablement la dispersion des résultats obtenus. Le document INRS ND 2170-187-02 fait le point sur ce sujet (http://www.inrs.fr/hm/echantillonnage_analyse_endotoxines_dans_air_etude.html). Les méthodes d'analyse existantes reposent soit sur la mesure de la concentration totale en endotoxines ("endotoxines liées") dans un échantillon, soit sur la mesure des endotoxines biologiquement actives ("endotoxines libres").

Les deux principales méthodes d'analyse des endotoxines dans l'air sont :

- **l'essai au lysat d'amœbocytes de limule (LAL)** : le dosage se fait par réaction in-vitro d'un lysat d'amœbocyte de limule obtenu à partir des cellules lymphatiques d'un arthropode marin avec l'échantillon. Le sang de limule est très sensible à la présence de lipopolysaccharides, et coagule proportionnellement à la concentration en endotoxines. La mesure est faite par turbidimétrie ou par le suivi de l'apparition d'un gel. Cet essai LAL est sensible à des interférences telles que la température (zone optimale [36°C-38°C]), au pH (intervalle optimal [6,4 - 8]), l'adsorption et l'activation des endotoxines selon la nature des filtres utilisés pour le prélèvement, la présence de certaines protéines ou d'autres substances.
- **la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrographie de masse**

Deux normes homologuées sont disponibles :

- **NF EN 13098**, décembre 2000 (indice de classement X43-247) - Atmosphères des lieux de travail - Règles pour le mesurage de micro-organismes et d'endotoxines en suspension dans l'air.
- **NF EN 14031**, mai 2003 (indice de classement X 43-240) - Atmosphères des lieux de travail - Détermination des endotoxines en suspension dans l'air.

3.1.2 principes généraux de la détection de prions dans les boues

Compte tenu - de la spécificité des matrices potentiellement contaminées par des prions (déchets animaux, boues d'abattoirs, DASRI) qui sont aisément identifiables,

- des voies de contamination connues (orale et blessures), permettant la mise en œuvre de règles d'hygiène et de sécurité,

- de la rareté des équipes en mesure de pratiquer des analyses, les méthodes de détection des prions dans les boues n'ont pas été développées.

3.1.3 principes généraux du dénombrement des virus dans les boues

Il n'existe encore pas de techniques d'analyse de routine de l'ensemble des virus dans les eaux, et *a fortiori* dans les boues et les déchets. Des développements sont en cours pour la surveillance des eaux destinées à la consommation.^{[13][14]}

Pour permettre leur détection, des méthodes de concentration préalable sont indispensables (filtration, ultrafiltration, floculation). L'efficacité d'adsorption/élution varie selon les virus, et aussi selon les teneurs en acides humiques de la matrice.^[14]

Un document de l'EPA décrit précisément une technique de préparation des échantillons de boues et d'analyse des virus totaux cultivables.^[7] (<http://www.epa.gov/epaoswer/non-hw/compost/cytmsw.pdf> annexe H).

Plusieurs méthodes de détections de la présence de virus existent :^[14]

- La méthode des plaques par laquelle une suspension de virus est déposée sur une couche de cellule. Les zones de cellules détruites suite à l'infection virale (plaques) sont dénombrées et exprimées en Unités Formant Plaque (PFU). Cette méthode nécessite de disposer de lignées cellulaires spécifiques à chaque virus, et certains virus (tels que l'hépatite A, calcivirus, rotavirus...) ne poussent pas sur ces types de milieux.
- Les techniques immunologiques permettent la détection des virus. Le marquage des antigènes viraux avec des anticorps fluorescents permet leur dénombrement en épifluorescence. On utilise aussi des anticorps marqués avec un isotope radioactif.
- Les méthodes génétiques (Polymerase Chain Reaction) sont particulièrement efficaces pour détecter de faibles concentrations de virus dans l'environnement. La détection repose sur la duplication (amplification) de l'ARN viral après transcription réverse en ADN (RT-PCR), ce qui permet ensuite l'identification par électrophorèse sur gel.

3.1.4 principes généraux du dénombrement des bactéries dans les boues

L'analyse (dénombrement et identification des souches) des bactéries repose sur l'utilisation de milieux de croissances spécifiques au métabolisme de certaines souches ou familles de souches.

Compte tenu de la richesse des boues en éléments nutritifs, et de la présence souvent abondante de levures et moisissures qui entrent en compétition avec les bactéries, des dilutions successives sont nécessaires. Les bactéries sont mises en évidence en utilisant des milieux de croissance spécifiques (en milieu solide par étalement ou incorporation, ou en milieu liquide).

Une bactérie est supposée donner naissance à une colonie, ce qui peut être biaisé lorsque plusieurs bactéries, adsorbées sur une même particule, donnent naissance à une seule colonie. Lorsque la sélectivité du milieu est appropriée, les colonies identifiées sont directement dénombrées, mais le plus souvent un repiquage des colonies suspectes sur un milieu de confirmation est nécessaire.^[10]

Les bactéries peuvent aussi être présentes dans le milieu sous une forme viable mais non cultivable, ce qui tend à sous estimer les résultats.^[14]

Certaines méthodes de détection reposent sur l'hydrolyse du substrat par des enzymes spécifiques induisant une réaction colorée.^[14]

La méthode de dénombrement des micro-organismes en milieu liquide par détermination du nombre le plus probable (**NPP**) est une méthode d'estimation statistique des micro-organismes dont la répartition spatiale est supposée aléatoire (loi de Poisson). Cette méthode combine les dilutions et les répliquats (la précision augmente avec le nombre de répliquats).^[10]

Principales limites de la méthode^[10] :

- Difficulté, en milieu liquide de mettre en évidence une bactérie très minoritaire par rapport à d'autres, du fait de phénomènes de compétition. L'utilisation de milieux solides limite ces phénomènes.
- En milieu liquide, il est impossible d'isoler une bactérie pour la repiquer.

Plusieurs méthodes permettent le dénombrement des germes totaux présents dans un échantillon^[10] :

- La méthode de dénombrement des germes totaux par épifluorescence microscopique donne directement un nombre de germes. C'est une méthode rapide, sensible, mais qui ne permet pas la différenciation des bactéries selon des critères taxonomique, d'activité métabolique ou de viabilité.
- La méthode de dénombrement des bactéries aérobies revivifiables après incubation 24 heures à 37°C ou 72 heures à 20°C.

Un document de l'EPA décrit précisément des techniques de préparation des échantillons de boues et l'analyse des coliformes fécaux, salmonelles et *Pseudomonas aeruginosa*.^[7] (disponible en ligne : <http://www.epa.gov/epaoswer/non-hw/compost/cytmsw.pdf> annexes F et G)

Un groupe d'experts de la Commission Européenne signale l'existence de plusieurs méthodes validées pour le dosage des salmonelles et des *E. coli*. Il considère que la limite de 500 cfu *E. coli* / g de poids frais constitue la limite de détection des méthodes de dosage.^[9]

Récemment, de nouvelles méthodes de dosage ont été mises au point^[14]:

- Des méthodes immunologiques basées sur l'utilisation d'anticorps qui se lient avec des antigènes à la surface des bactéries. Un des facteurs limitants de ces techniques est la spécificité des anticorps utilisés, idéalement, un anticorps devant se lier à un seul antigène et permettre l'identification d'un seul organisme. Les anticorps monoclonaux sont issus d'un seul clone de cellules, ils sont d'une grande pureté et donc très spécifiques.
- Des méthodes génétiques (Polymerase Chain Reaction) sont maintenant très efficaces pour détecter de faibles concentrations de bactéries pathogènes dans l'environnement. La détection repose sur la duplication de sections de l'ADN bactérien, ce qui permet ensuite l'identification par électrophorèse sur gel.

3.1.5 principes généraux du dénombrement des levures et champignons dans les boues

Compte tenu de la longueur atteinte par cette fiche, et malgré l'intérêt du sujet, ce thème n'a pas été développé.

3.1.6 principes généraux du dénombrement des protozoaires dans les boues

Plusieurs méthodes spécifiques de détections de la présence de protozoaires dans les eaux existent :^[14]

- La détection de *Cryptosporidium* et *Giardia* par immunofluorescence : cette méthode est couplée avec une reconnaissance des structures internes des cystes et oocystes par microscopie en contraste de phase. Cette méthode ne fournit pas d'indication sur la viabilité.
- Des méthodes récentes tentent de mettre en évidence la viabilité de cystes de *Giardia* : elles reposent sur le marquage préférentiel avec un traceur fluorescent plutôt qu'avec l'anticorps. Ces méthodes, en cours d'élaboration, ont donné de bons résultats avec *Cryptosporidium parvum*, mais pas avec l'ensemble des espèces de *Cryptosporidium*.
- Des méthodes de PCR sont en cours d'élaboration pour la détection des protozoaires dans les eaux, mais restent limitées à quelques protozoaires, et ne sont pas encore validées.

Compte tenu - de leur mode de reproduction qui nécessite un hôte spécifique,
 - du fait que leurs concentrations dans les boues sont relativement basses,
 - des voies de contamination féco-orale ou par piqûres d'arthropodes, qui ne sont pas des voies prépondérantes en milieu professionnel,
 - et malgré l'existence de spores de résistance (spores, cystes) revivifiables dans les boues,

les méthodes de détection, d'identification et de quantification des protozoaires dans les boues n'ont pas été développées dans cette fiche.

3.1.7 principes généraux du dénombrement des œufs d'helminthes dans les boues

Les œufs d'helminthes sont dénombrés dans les boues après concentration par centrifugation ou flottation. Le prélèvement ne nécessite pas de précaution particulière, ni l'addition d'agent de conservation. Le transport est fait à la température ambiante dans les jours qui suivent le prélèvement. Après concentration, les œufs sont dénombrés au microscope optique (x100), dans une cellule de numération.^[10]

Un document de l'EPA décrit précisément une techniques de préparation des échantillons de boues, et de détection, de dénombrement et de détermination de la viabilité d'œufs d'*Ascaris* ^[6] (<http://www.epa.gov/ORD/NRMRL/Pubs/1999/625R92013.pdf> annexe I).

Un groupe d'experts (CEN/TC 308) de la Commission Européenne pense que les méthodes de dénombrement des œufs d'*Ascaris* viables nécessitent encore des travaux pour être validées, et à plus forte raison normalisées.^[9]

3.2 – Méthodes d'analyses prescrites par la réglementation

L'arrêté du 2 février 1998 modifié (cas général ICPE autorisation, annexe VII, tableau 5c) et l'arrêté du 8 janvier 1998 modifié (épandage de boues issues du traitement des eaux usées sur les sols agricoles, annexe V tableau 6c) recommandent des méthodes d'analyses pour différents agents pathogènes :

Méthodes recommandées par les arrêtés du 8 janvier et du 2 février 1998

Type d'agents pathogène	Méthodologie d'analyse	Etapas de la méthode
Salmonella	Dénombrement selon la technique du nombre le plus probable (NPP).	Phase d'enrichissement. Phase de sélection. Phase d'isolement. Phase d'identification. Phase de confirmation: serovars.
Oeufs d'helminthes	Dénombrement et viabilité.	Filtration de boues. Flottation au ZnSO ₄ . Extraction avec technique diphasique: - incubation ; - quantification. (Technique EPA, 1992.)
Entérovirus	Dénombrement selon la technique du nombre le plus probable d'unités cytopathogènes (NPPUC).	Extraction-concentration au PEG 6000: - détection par inoculation sur cultures cellulaires BGM; - quantification selon la technique du NPPUC.

L'arrêté du 28 octobre 1975 modifié (redevance eau) donne une formule pour exprimer les concentrations en microorganismes dans les eaux usées : les éléments microbiologiques (EM) sont exprimés en unités microbiologiques (UM) selon la formule : $EM = V \times (C/106) \times 0.3$

C : concentration en nombre de germes *Escherichia coli* (EC) et entérocoques (E) par m³ d'effluents
V : volume d'effluents en m³.

Ce texte préconise aussi des méthodes d'analyses :

Escherichia coli : T 90-433 "Dénombrement des *Escherichia coli*. - Méthode miniaturisée par ensemencement en milieu liquide (NPP)"

Entérocoques : T 90-432 "Dénombrement des entérocoques. - Méthode miniaturisée par ensemencement en milieu liquide (NPP)".

L'arrêté du 30 décembre 1991 (transformation des déchets animaux) fixe des conditions et demande de les vérifier par les méthodes Afnor suivantes :

- pour *Clostridium perfringens* : norme NF V 08-019;
- pour les salmonelles : norme NF V 08-013 (NF ISO 6579) ;
- pour les entérobactéries : norme NF V 08-021.

En résumé :

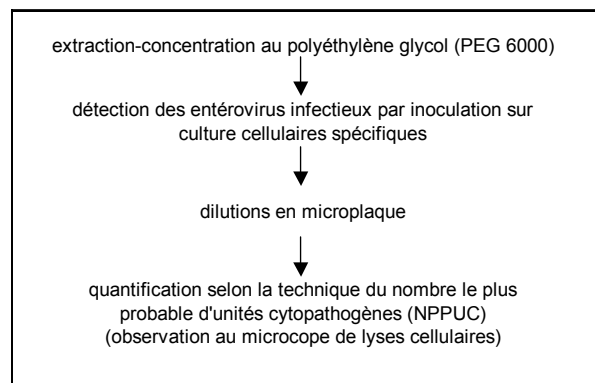
La réglementation traitant des boues, eaux usées et déchets fournit des consignes d'analyses précises :

- pour les salmonelles, œufs d'helminthes et entérovirus dans les boues destinées à l'épandage,
- pour les *Clostridium perfringens*, salmonelles et entérobactéries dans les déchets animaux,
- pour les *E. coli* et Entérocoques dans les eaux usées.

3.2.1 les entérovirus

Méthode préconisée par les arrêtés du 2 février 1998 modifié (cas général ICPE autorisation, annexe VII, tableau 5c) et du 8 janvier 1998 modifié (épandage de boues issues du traitement des eaux usées sur les sols agricoles, annexe V tableau 6c).

La méthode peut être schématisée de la façon suivante :

**3.2.2 les bactéries****3.2.2.1 salmonelles : "Méthode NPP"**

Cette méthode est préconisée par les arrêtés du 2 février 1998 modifié (cas général ICPE autorisation, annexe VII, tableau 5c) et du 8 janvier 1998 modifié (épandage de boues issues du traitement des eaux usées sur les sols agricoles, annexe V tableau 6c).

Ces informations n'ont pas permis de trouver de norme correspondante. Il est possible de se reporter à la norme NF V08-052, mai 1997 - Microbiologie des aliments - Recherche des Salmonella - Méthode de routine (cf. § 3.3.7)

3.2.2.2 salmonelles : norme NF ISO 6579 (V 08-013) - Microbiologie des aliments - Méthode horizontale pour le recherche des *Salmonella sp* (remplace la norme NF EN 12-824)

Cette méthode est préconisée par l'arrêté du 30 décembre 1991 (transformation des déchets animaux).

Domaine d'application :

*La présente norme internationale spécifie une méthode horizontale de recherche des Salmonelles incluant *S. Typhi* et *S. Paratyphi*.*

Elle est applicable aux produits destinés à la consommation humaine ou à l'alimentation animale, aux échantillons environnementaux dans le domaine de la protection et de la manutention des produits alimentaires.

Note : Cette méthode ne peut pas permettre de retrouver toutes les Salmonella Typhi et Paratyphi.

Principe :

La recherche de Salmonelles nécessite quatre phases successives.

Note : Les Salmonella peuvent être présentes en petit nombre et sont souvent accompagnées d'un grand nombre d'autres micro-organismes de différentes familles (Enterobacteriaceae ou autres). Un enrichissement sélectif est donc indispensable. Un préenrichissement est de plus souvent nécessaire afin de pouvoir rechercher les Salmonella en nombre restreint ou ayant subi une altération.

Les quatre phases de la recherche sont les suivantes :

- 1. préenrichissement en milieu non sélectif liquide*
- 2. enrichissement en milieux sélectifs liquides*
- 3. isolement en milieux sélectifs solides et identification*
- 4. confirmation*

3.2.2.3 Clostridium perfringens : norme NF EN 13 401, janvier 2003 (V 08-019) - Microbiologie des aliments - Méthode horizontale pour le dénombrement de Clostridium perfringens - Méthode par le comptage des colonies

Cette méthode est préconisée par l'arrêté du 30 décembre 1991 (transformation des déchets animaux).

Domaine d'application :

La présente norme européenne prescrit une méthode horizontale pour le dénombrement de Clostridium perfringens revivifiable dans les produits destinés à la consommation humaine ou à l'alimentation animale.

Principe :

Les Clostridium perfringens forment des colonies caractéristiques (entourées d'un halo noir) dans le milieu sélectif spécifié et qui donnent des réactions de confirmation positives lorsque l'essai est effectué conformément à l'une des deux méthodes prescrites dans la présente norme.

Ensemencement de boîtes de Pétri avec une quantité déterminée de l'échantillon pour essai si le produit est liquide, ou avec une quantité déterminée de la suspension mère dans le cas d'autres produits. Dans les mêmes conditions, ensemencement des dilutions décimales.

Mélange avec le milieu sélectif (technique d'ensemencement dans la masse) et addition d'une couche du même milieu par dessus.

Incubation en anaérobiose des boîtes à 35°C ou 37°C pendant 20 heures.

Dénombrement des colonies caractéristiques. Confirmation du nombre de colonies caractéristiques et calcul du nombre de C. perfringens par ml ou par g d'échantillon.

Note : Les essais de confirmation sont inadéquats pour distinguer C. perfringens des autres espèces proches mais plus rarement rencontrées (C. paraperfringens et C. absonum)

3.2.2.4 entérobactéries : norme NF ISO 7402, décembre 1993 (V 08-021) - Microbiologie - Directives générales pour le dénombrement sans revivification des Enterobacteriaceae - Technique NPP et méthode par comptage des colonies.

Cette méthode est préconisée par l'arrêté du 30 décembre 1991 (transformation des déchets animaux).

Domaine d'application :

La présente norme internationale donne des directives générales pour le dénombrement des Enterobacteriaceae dans les produits destinés à l'alimentation humaine ou animale :

- par le calcul du nombre le plus probable après incubation à 35°C ou à 37°C en milieu liquide*
- par comptage des colonies obtenues en milieu solide après incubation à 35°C ou à 37°C*

Pour les petits nombres, la technique du NPP est préférable.

Note : ces méthodes sont sujettes à de grandes variations.

Principe :

A partir de l'échantillon pour essai, préparation de solutions décimales.

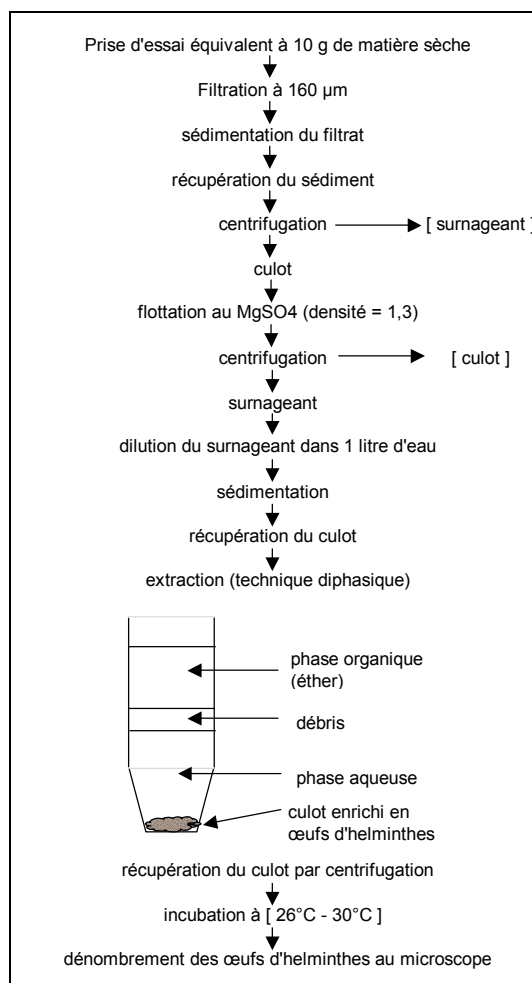
Technique du NPP (lorsque le nombre recherché se trouve entre 1 à 100 par ml ou par gramme) :
 Ensemencement de 3 tubes de milieu double concentration avec une quantité définie d'échantillon.
 Ensemencement de 3 tubes de milieu simple concentration, puis, dans les mêmes conditions,
 ensemencement de 3 tubes de milieu simple avec la première dilution décimale. Incubation des tubes à
 35°C ou 37°C pendant 24 heures. A partir du nombre de tubes confirmés positifs, calcul du nombre le
 plus probable d'Enterobacteriaceae par ml ou par g d'échantillon (une table fournie en annexe).

Technique par comptage des colonies (lorsque le nombre recherché est supérieur à 100 / ml) :
 Ensemencement en profondeur du milieu éelosé à la bile, au cristal violet et au glucose, coulé dans
 deux boîtes de Pétri avec une quantité déterminée d'échantillon. Recouvrement avec une couche du
 même milieu. Dans les mêmes conditions, ensemencement d'autres paires de boîtes avec des dilutions
 décimales. Incubation à 35°C ou 37°C pendant 24h. A partir du nombre de colonies caractéristiques
 confirmées par boîte de Pétri, calcul du nombre d'Enterobacteriaceae par ml ou par g d'échantillon.

- Notes : - Des variations importantes peuvent être observées avec la technique NPP, les résultats
 obtenus selon cette méthode doivent être utilisés avec prudence.
 - Pour des raisons statistiques, dans 95% des cas, les limites de confiance de la méthode par
 comptage de colonies varient de $\pm 16\%$ à $\pm 52\%$, voire plus pour des opérateurs différents.

3.2.3 œufs d'helminthes dans les boues

Cette méthode est préconisée par les arrêtés du 2 février 1998 modifié (cas général ICPE autorisation,
 annexe VII, tableau 5c) et du 8 janvier 1998 modifié (épandage de boues issues du traitement des eaux
 usées sur les sols agricoles, annexe V tableau 6c). Elle peut être synthétisée de la façon suivante :



3.3 - autres normes d'analyses

Ces normes ont été, soit rédigées expressément pour les boues, soit peuvent être adaptées aux boues.

3.3.1 NF T90-421, octobre 1989 (NF T90-421) Essais des eaux - Examens bactériologiques des eaux de piscines

A défaut de norme spécifique, il est techniquement possible d'adapter cette norme pour l'analyse des staphylocoques, et pseudomonas dans les boues.

Domaine d'application :

La présente norme a pour objet de décrire les méthodes de recherche et de dénombrement de bactéries utilisées comme indicatrices de la qualité sanitaire des eaux de piscine.

Elle traite des méthodes d'analyse des paramètres suivants :

- micro-organismes revivifiables à 37°C après 24 heures
- streptocoques du groupe D
- coliformes et coliformes thermotolérants

et en annexes non normatives :

- staphylocoques pathogènes (annexe A)
- *Pseudomonas aeruginosa* (annexe B).

La présente norme s'applique aux eaux de piscine et de baignades.

Principe :

Ensemencement de l'eau en milieux solides soit par incorporation directe de l'échantillon, soit après filtration sur membrane. Incubation à des températures adaptées à chaque paramètre. Comptage des colonies développées directement sur les milieux d'ensemencement soit, dans certains cas, après repiquage pour confirmation ou identification.

Note :

Cette norme, citée pour information, est obsolète depuis la création des normes spécifiques aux boues.

3.3.2 NF T90-415, octobre 1985, Essais des eaux - Recherche et dénombrement des spores de bactéries anaérobies sulfito-réductrices et de *Clostridium* sulfito-réducteurs - Méthode générale par incorporation en gélose en tubes profonds

A défaut de norme spécifique, il est possible d'adapter cette norme pour l'analyse des boues.

Domaine d'application :

La présente norme a pour objet de décrire :

- une méthode générale permettant la détection et le dénombrement, dans un volume réduit d'eau (ne dépassant pas quelques dizaines de millilitres), des spores de bactéries anaérobies sulfito-réductrices
- une méthode générale permettant la détection et le dénombrement des spores de *Clostridium* sulfito-réducteurs

Les méthodes sont applicables aux différents types d'eaux, notamment dans le cas où une prise d'essai d'un grand volume n'est pas nécessaire.

Principes :

- Détection et dénombrement des spores de bactéries anaérobies sulfito-réductrices :

Incorporation d'un échantillon d'eau, après destruction des formes végétatives des bactéries par un chauffage approprié, dans un milieu de culture contenant du sulfite de sodium et des sels de fer. Dénombrement, après incubation pendant 24h et/ou 48h à 37°C ± 1°C sous anaérobiose, des colonies entourées d'un halo noir.

- Détection et le dénombrement des spores de *Clostridium* sulfito-réducteurs :

*Caractérisation des *Clostridium* parmi les colonies isolées précédemment, ou obtenues sur un milieu sélectif spécifié selon la technique précédente.*

3.3.3 NF T90-413, octobre 1985 Essais des eaux - Recherche et dénombrement des coliformes et des coliformes thermotolérants - Méthode générale par ensemencement en milieu liquide (NPP)

A défaut de norme spécifique, il est techniquement possible d'adapter cette norme pour l'analyse des boues.

Domaine d'application :

La présente norme a pour objet la description d'une méthode générale, par ensemencement en milieu liquide, de dénombrement dans les eaux des coliformes et coliformes thermotolérants.

Elle est applicable à toutes les eaux, en particulier à celles riches en matières en suspension.

Principe :

Ensemencement d'une prise d'essai de l'échantillon, dilué ou non, dans une première série de tubes de milieu présomptif. Examen des tubes après 24 et 48 heures d'incubation à $30^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ et repiquage des tubes troubles ayant donné lieu à un dégagement gazeux dans une deuxième série de tubes de milieu plus sélectif. Incubation de ces milieux de confirmation durant 48 heures, soit à $37^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ pour la recherche de coliformes, soit à $44^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ pour la recherche des coliformes thermotolérants.

3.3.4 NF EN ISO 7899-1, mars 1999 (T90-432) - Qualité de l'eau - Recherche et dénombrement des entérocoques intestinaux dans les eaux de surface et résiduaires - Partie 1 : méthode miniaturisée (nombre le plus probable) par ensemencement en milieu liquide

A défaut de norme spécifique, il est possible d'adapter cette norme pour l'analyse des boues.

Domaine d'application :

La présente norme spécifie une méthode miniaturisée pour la recherche et le dénombrement des entérocoques intestinaux majeurs dans les eaux de surface et résiduaires par ensemencement en milieu liquide. La présente méthode est applicable à tous les types d'eaux de surface et résiduaires, plus particulièrement à celles riches en matières en suspension.

Elle n'est pas applicable à tout type d'eau dont la valeur guide est inférieure à 15 / 100 ml.

Note : Les principaux entérocoques concernés sont : E. faecalis, E. faecium, E. durans, et E. hirae fréquemment rencontrés dans les excréments humains et des animaux homéothermes. D'autres souches de streptocoques fécaux, à savoir E. avium, E. cecorum, E. columbae, et E. gallinarum ainsi que Streptococcus bovis/equinus peuvent à l'occasion être comptés. E. casseliflavus et E. mundtii sont des espèces non fécales qui sont présentes dans les échantillons par le biais de matériel végétal ou d'effluents industriels.

Principe :

L'échantillon dilué est ensemencé dans une série de puits d'une microplaque contenant le milieu déshydraté. Les microplaques sont examinées sous rayonnement ultra-violet à 366 nm dans l'obscurité après une période d'incubation de 36 heures minimum et 72 heures maximum à $44^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$. La présence d'entérocoques est indiquée par une fluorescence résultant de l'hydrolyse du MUD (milieu de culture spécifique). Les résultats sont donnés en NPP par 100 ml.

Performance de la méthode : des essais inter-laboratoires (9 laboratoires et 4 échantillons par laboratoire) réalisés sur des eaux usées contenant entre $1,9 \times 10^{+4}$ et $5,1 \times 10^{+6}$ entérocoques intestinaux / 100 ml ont donné :

$$\begin{aligned} \text{répétabilité } (r) &= 2,6 \\ \text{reproductibilité } (R) &= 3,9 \end{aligned}$$

3.3.5 NF EN ISO 9308-3, mars 1999 (T90-433) - Qualité de l'eau - Recherche et dénombrement des *Escherichia coli* et des bactéries coliformes dans les eaux de surface et résiduaires - Partie 3 : méthode miniaturisée (nombre le plus probable) en milieu liquide

A défaut de norme spécifique aux boues, il est possible d'adapter cette norme pour l'analyse des boues.

Domaine d'application :

La norme spécifie une méthode miniaturisée de recherche et de dénombrement d'*E. coli* dans les eaux de surface et résiduaires par ensemencement en milieu liquide. Elle est applicable à tous types d'eaux de surface et résiduaires, plus particulièrement celles riches en matières en suspension.

Cette méthode n'est pas applicable à l'eau potable, ou à tout type d'eau dont la valeur guide est inférieure à 15 pour 100 ml. Elle ne convient pas à la recherche et au dénombrement des bactéries coliformes autres que les *E. coli*.

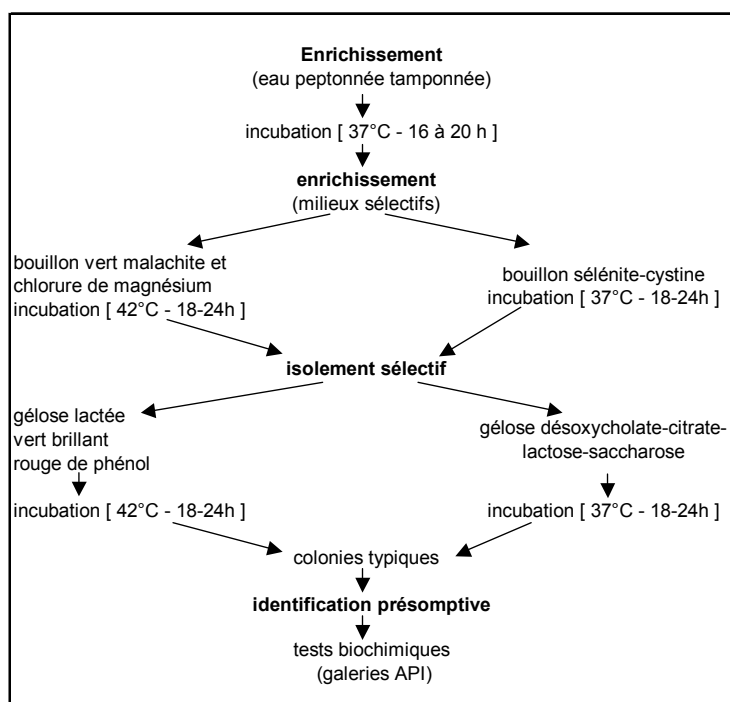
Principe :

L'échantillon dilué est ensemencé dans une série de puits d'une microplaque contenant le milieu déshydraté. Les microplaques sont examinées sous UV à 366 nm après une période d'incubation de 36h à 72h à $44^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$. La présence *E. coli* est indiquée par une fluorescence bleue résultant de l'hydrolyse du MUG (milieu de culture spécifique). Les résultats sont donnés en NPP par 100 ml.

Performance de la méthode : des essais inter-laboratoires (9 laboratoires et 4 échantillons par laboratoire) réalisés sur des eaux usées contenant entre $1,2 \times 10^{+5}$ et $1,9 \times 10^{+7}$ *E. coli* / 100 ml ont donné :
répétabilité (r) = 2,1 reproductibilité (R) = 2,8

3.3.6 NF V08-052, mai 1997 - Microbiologie des aliments - Recherche des Salmonella - Méthode de routine

Cette méthode est en cours de réécriture à l'AFNOR (une version devrait être publiée en 2004). Elle peut être adaptée aux analyses de boues et de déchets (farines par exemple) et schématisée ainsi :



3.3.7 NF V04-504, avril 1998 - Microbiologie des aliments - Dénombrement des *Pseudomonas* spp. dans les viandes et produits à base de viande

Domaine d'application :

*Le présent document décrit une méthode de référence et une méthode de routine pour le dénombrement de *Pseudomonas* spp. présents dans la viande, les produits à base de viande et les volailles.*

Principe :

La méthode de référence prévoit l'ensemencement de deux boîtes de Pétri par dilution alors que la méthode de routine prévoit l'ensemencement d'une seule boîte de Pétri par dilution.

3.3.8 NF EN 13098, décembre 2000, (X43-247) - Atmosphères des lieux de travail - Règles pour le mesurage de micro-organismes et d'endotoxines en suspension dans l'air

Il n'est pas facile d'évaluer l'exposition aux contaminants microbiens en suspension dans l'air de façon représentative sur les lieux de travail. Cependant, il est nécessaire de recueillir des informations pour évaluer et réduire au minimum l'exposition aux agents biologiques.

Domaine d'application :

La présente norme européenne est un guide d'évaluation de l'exposition aux micro-organismes en suspension dans l'air sur les lieux de travail, concernant notamment la détermination du nombre total de micro-organismes et du nombre de micro-organismes cultivables dans l'atmosphère du lieu de travail. Elle indique également des méthodes de mesurage d'endotoxine en suspension dans l'air dans l'environnement de travail.

Cette norme européenne ne s'applique pas aux virus, aux micro-organismes pathogènes spécifiques et aux toxines autres que les endotoxines, bien que certaines mesurages puissent être les mêmes.

Principe :

Le matériel d'échantillonnage utilisé génère souvent ses propres limites critiques, comme par exemple pour l'évaluation des fractions d'aérosols. Certains matériels d'échantillonnage peuvent se limiter à mesurer des micro-organismes cultivables, d'autres permettront de caractériser à la fois le nombre total des micro-organismes et la fraction cultivable.

Les méthodes d'analyses peuvent augmenter les difficultés et les incertitudes, par exemple la méthode utilisée peut ne pas permettre d'identifier les agents biologiques présents ou provoquer des interférences non souhaitées entre différents agents biologiques.

Cette norme décrit des choix d'échantillonnage et des méthodes d'analyses qui permettent de réduire ces incertitudes et d'effectuer des mesurages comparables et représentatifs.

3.3.9 NF EN 14031, mai 2003, (X43-240) - Atmosphères des lieux de travail - Détermination des endotoxines en suspension dans l'air

Domaine d'application :

La présente norme européenne donne des indications relatives à l'évaluation de l'exposition aux endotoxines bactériennes en suspension dans l'air des lieux de travail. Cette norme fournit des méthodes d'échantillonnage, de transport et de stockage des échantillons ainsi que des méthodes de détermination des endotoxines.

Principe :

La norme décrit le dosage des endotoxines par la méthode des kits LAL (cf. § 3.1.1).

3.3.10 Normes françaises en cours de développement

Trois normes expérimentales ont été spécifiquement développées pour les boues. Trop récentes pour être traitées dans ce document, elles ne seront que citées. Il s'agit des normes suivantes :

- XP X 33-017, juillet 2004 – Caractérisation des boues – Dénombrement et viabilité des œufs d'helminthes parasites – Méthode par une technique de triple flottation.
- XP X 33-018, février 2004 – Caractérisation des boues – Dénombrement des *Salmonella* – Méthode de dénombrement en milieu liquide (méthode du NPP).
- XP X 30-019, février 2004 – Caractérisation des boues – Dénombrement des *E. coli* bêta glucuronidase positive – Méthode miniaturisée en milieu liquide.

3.4 – variabilité des résultats et interférences analytiques connues^[11]

La qualité des résultats obtenus en microbiologie comme pour toute autre analyse, peut être définie par trois caractéristiques : la justesse, la fidélité et la limite de détection.

La justesse :

Les erreurs de justesse (différence entre la valeur vraie et la valeur mesurée) peuvent être quantitatives ou qualitatives. Ces deux types d'erreurs peuvent survenir simultanément.

Erreurs quantitatives : par exemple lorsque les micro-organismes dénombrés appartiennent réellement au groupe recherché mais que le résultat du dénombrement final sous-estime (ou sur-estime) leur nombre réel. Quelques facteurs à l'origine d'erreurs quantitatives :

- la technique de dénombrement,
- la présence de particules en suspension sur lesquelles les micro-organismes peuvent rester adsorbés,
- l'utilisation d'un milieu sélectif trop inhibiteur,
- la présence de substances toxiques dans l'échantillon, ou une concentration élevée en sels,
- la présence d'organismes compétiteurs dans l'échantillon...

Erreurs qualitatives : par exemple lorsqu'un nombre de micro-organismes n'appartenant pas au groupe recherché est néanmoins considéré et compté comme en faisant partie, de sorte que la valeur finale est supérieure à la valeur vraie, c'est à dire que la définition des micro-organismes recherchés et l'identité des micro-organismes isolés est différente.

Lorsque la définition est précise, indiquant par exemple les individus distincts d'un genre ou d'une espèce, il est exceptionnel qu'une seule observation fournisse des résultats définitifs justes, et il est souvent impossible de procéder à tous les essais complémentaires pour l'identification. Il est donc important que les méthodes d'ensemencement et les milieux utilisés fournissent le plus possible d'informations de diagnostic.

La fidélité :

La fidélité traduit, pour un même échantillon, l'étroitesse de l'accord entre les résultats obtenus avec une méthode donnée, dans le même laboratoire (répétabilité) ou dans des laboratoires différents (reproductibilité). De nombreux facteurs influent sur la fidélité, dont ceux relatifs à la répartition aléatoire des micro-organismes dans l'échantillon.

Avec la méthode NPP, la fidélité augmente avec le nombre de tubes semblables ensemencés pour chaque dilution. Avec la méthode de comptage de colonies, la fidélité augmente avec le nombre de boîtes ou de membranes ensemencées.

La limite de détection :

La limite de détection d'une méthode peut être considérée, soit comme le volume dans lequel un seul micro-organisme peut être décelé, soit comme le plus petit nombre de micro-organismes décelables dans un volume donné (en général 1 ml ou 100 ml).

Pour la méthode NPP, la limite de détection dépend de la quantité d'échantillon réellement examinée. L'augmentation de la quantité examinée (en augmentant le nombre de tubes ou la quantité de prise d'essai dans chaque tube) améliore la limite de détection.

Pour les méthodes de comptages de colonies, la limite de détection correspond au développement d'une seule colonie par prise d'essai. Il existe toutefois une limite imposée par les micro-organismes coexistants dans l'échantillon qui peuvent croître et envahir les cultures.

4 - Commentaires et avis d'experts

La charge microbienne des boues, et plus spécifiquement leur contamination en agents pathogènes, est techniquement difficile à évaluer.

La caractérisation des risques qu'elles présentent pour les travailleurs est un sujet qui mériterait d'être précisé, par exemple en croisant la typologie des boues (brutes, traitées chimiquement, compostées...), les différents types d'expositions (épandage agricole, manipulation des boues brutes, compostage, incinération...), la probabilité de présence des différents agents pathogènes dans chaque type de boues et leurs voies d'infection.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] ADEME, Journées techniques "Epanchage des boues résiduaire - Aspects sanitaires et environnementaux" actes des interventions, Paris les 5 et 6 juin 1997
- [2] ADEME, "Les germes pathogènes dans les boues résiduaire des stations d'épuration urbaine, Collection ADEME "Valorisation agricole des boues d'épuration", 1994
- [3] RE.CO.R.D. étude n°01-0657/1A, "Etat des connaissances sur les micro-organismes dans la filière déchets", M. Hours, 2003 résumé de l'étude en ligne :
http://www.record-net.org/site/RFpdf/record01-0657_1A.pdf
- [4] European Commission DG Environment, report n°CO 5026/1, "Evaluation of sludge treatments for pathogen reduction" E G Carrington, Sept. 2001, disponible en ligne :
http://europa.eu.int/comm/environment/waste/sludge/sludge_eval.pdf
 Ce document fait l'inventaire des différents types de contaminations microbiennes pour plusieurs types de déchets. Il passe en revue les effets des différents types de traitement des déchets, et en particulier de l'influence de chaque paramètre (température, humidité, pH, temps de vieillissement...) sur l'inactivation des agents pathogènes. Il fait aussi le point sur les contraintes liées à une utilisation agricole des boues selon les types d'utilisation et les voies d'application. Les annexes décrivent des méthodes de préparation des échantillons pour l'analyse des coliformes fécaux et salmonelles (annexe F), une méthode d'analyse des salmonelles (annexe G), une méthode de dosage des entérovirus (annexe H), ainsi qu'une méthode d'analyse des œufs d'helminthes viables (annexe I).
- [5] SEQ-Eau version 1 (annexe A) "Grilles de seuils par altération avec justifications", Les études Agences de l'Eau - n°64, 1999 - disponible en ligne :
http://www.eaufrance.com/francais/etudes/modele.php?fiche_id=64&theme=3
- [6] US EPA "Control of pathogens and vector attraction in sewage sludge", EPA/625/R-92-013 oct 1999 - disponible en ligne <http://www.epa.gov/ORD/NRMRL/Pubs/1999/625R92013.pdf>
- [7] US EPA - "Composting yard trimmings and municipal solid waste", EPA 530-R-94-003, may 1994 - disponible en ligne : <http://www.epa.gov/epaoswer/non-hw/compost/cytmsw.pdf>
- [8] RE.CO.R.D. étude n°93-103 "Déontologie de la métrologie en environnement : contraintes et limites de la métrologie appliquée aux déchets"
- [9] EUR 19809, "Workshop on Harmonization of Sampling and Analysis Methods for Heavy Metals, Organic Pollutants and Pathogens in Soil and Sludge", European Commission - Environment and quality of life series - 2001, disponible en ligne
<http://europa.eu.int/comm/environment/waste/sludge/workshoponharmonizationa.pdf>
- [10] Rodier et al. "L'analyse de l'eau", 8^{ème} édition, Dunod, 1996
- [11] NF T90-400, 1987 - Essais des eaux - Directives générales pour les examens microbiologiques
- [12] ADEME - INRA, Journées techniques "Epanchage des déchets organiques - Nouveaux outils d'évaluation agronomique et de prévention des risques pour les écosystèmes" actes des interventions, Paris les 20 et 21 janvier 2004
- [13] OMS "Seminar pack for drinking-water quality", 1995 disponible en ligne
http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/en/S03.pdf
- [14] US EPA - "Managing urban watershed pathogen contamination", EPA/600/R-03/111 sept 2003, disponible : <http://www.epa.gov/ORD/NRMRL/Pubs/600r03111/600r03111.pdf>
- [15] ENGREF, "Les boues de station d'épuration urbaine", Session de Formation continue ENGREF Paris, nov. 1994
- [16] RE.CO.R.D. étude n°99-0217/1A, "Etude des procédés de séchage des boues urbaine et industrielle", P. Arlabosse

4

Hydrocarbures

Cette fiche a été rédigée par

- **Pascal BRULA**
- **Christine BAZIN**

POLDEN
POLDEN

et vérifiée par

- **Claude HENNEQUIN**
- **Charles-Philippe LIENEMANN**

Ancien Directeur scientifique des Laboratoires Wolff -
Environnement (SGS - Multilab)

IFP Solaize

Hydrocarbures

1 - Nature et historique du problème posé

1.1 - description des problèmes liés aux hydrocarbures

Le terme d'hydrocarbures recouvre un mélange complexe de centaines, voire de milliers de composés organiques. Suivant le produit considéré, les hydrocarbures peuvent contenir des composés très toxiques en plus ou moins grande quantité : des composés aromatiques (benzène, toluène, xylène, phénols, HAP...), des composés halogénés (tétrachlorure de carbone, chloroforme, halothane, chlorure de méthylène...) et polyhalogénés (dioxines, PCB), des composés acides (acide carboxylique) et des composés soufrés (thiols, thiophènes, sulfures).

On classe habituellement les hydrocarbures en fonction de leur température d'ébullition qui varie selon la longueur de la molécule [APPEL, 2003]. Sont notamment répertoriés les produits ci-après, classés par ordre décroissant de volatilité et selon le nombre d'atomes de carbones par molécule :

- les essences : C₅ à C₁₂
- les solvants : C₆ à C₁₄
- les carburants diesel : C₈ à C₄₅
- les lubrifiants : C₂₀ à C₄₅
- les résidus de raffinage : > C₄₀ (les chaînes les plus longues sont celles à 60 carbones).

La volatilité conditionne souvent la rémanence du composé dans l'environnement. Un produit est généralement considéré comme volatil à une T°_{eb} (température d'ébullition) inférieure à 240°C (équivalent à des chaînes de taille inférieure à C₁₄). Après 24 heures à l'air, le pétrole a pratiquement perdu par évaporation tous les hydrocarbures ayant un nombre d'atomes de carbone inférieur à 14.

Autre caractéristique importante, les hydrocarbures dans leur grande majorité sont hydrophobes. De ce fait, ils se présentent généralement en milieu aqueux sous forme d'émulsion ou de surnageant. Et les hydrocarbures qui recouvrent la surface de l'eau ont tendance à s'étaler en une mince couche, contribuant ainsi à la modification des échanges gazeux avec l'atmosphère. Ce phénomène prend une importance particulière dans les zones calmes où le film peut s'étendre sur une grande surface et modifier la tension superficielle de l'eau. Parallèlement, ce film influe sur la lumière et les réactions photosynthétiques et peut tarir une source importante de production d'oxygène pour le milieu aquatique.

Les origines des pollutions par les hydrocarbures sont multiples : industrie pétrolière, stations d'essence, garages, pollutions accidentelles de transport (rail, route, transport maritime), anciennes usines à gaz... Les conséquences environnementales et sanitaires dépendent des composés. La présence d'hydrocarbures dans l'environnement soulève plusieurs types de problèmes [CCME, 2001] :

- certains hydrocarbures étant chimiquement réactifs et volatils, ils présentent un danger d'incendie et d'explosion,
- la plupart des constituants des hydrocarbures présentent une certaine toxicité et peuvent accroître la toxicité d'autres produits, comme par exemple en présence de pesticides,
- les hydrocarbures légers sont très mobiles et peuvent migrer aisément dans le sol, l'eau ou l'air,

- les hydrocarbures à chaîne ramifiée ou aromatiques de grande dimension sont des polluants persistants,
- les hydrocarbures peuvent entraîner d'importantes pollutions de sol,
- les hydrocarbures induisent généralement des nuisances (odeur, goût, apparence désagréable...).

Après un séjour dans l'environnement, les mélanges initiaux d'hydrocarbures voient leurs compositions modifiées par une action de vieillissement [APPEL, 2003]. Les phénomènes mis en jeu sont l'évaporation, la solubilisation par l'eau et la dégradation biotique et abiotique. D'une manière générale, il se produit une perte progressive des fractions les plus légères, des aromatiques légers et des chaînes droites appelées les *n*-alcane.

Au sujet de la biodégradation, on notera que la vitesse de réaction d'oxydation des hydrocarbures est beaucoup plus faible que celle des eaux usées urbaines, car les réactions sont freinées par altération des processus de respiration des micro-organismes qui conduisent ces oxydations biologiques. Il peut s'ensuivre la destruction partielle ou complète de la flore qui conduit ces phénomènes d'autoépuration.

Dans le langage courant, comme pour la réglementation, le terme "hydrocarbures" est associé aux seuls produits pétroliers, alors que les méthodes de dosage globales recouvrent aussi d'autres composés.

Certains textes appellent "huiles minérales" les "hydrocarbures" (ISO/DIS 16703 - X31-431 par exemple).

Note : Compte tenu de la diversité des composés, de leur caractéristiques physico-chimiques très variées et donc de leur évolution différente dans l'environnement, il existe de nombreuses approches analytiques, chacune répondant à un problème donné. Ces approches offrent la possibilité de mettre en œuvre des méthodes par constituants individuels (HAP, BTEX, COV, autres) ; elles ne sont pas examinées dans le cadre de cette fiche, tout comme les méthodes réservées à des composés organiques très volatils ($T_{eb} < 100^{\circ}\text{C}$) et peu solubles dans l'eau.

Seules les méthodes globales, permettant de donner une évaluation de la totalité des hydrocarbures présents dans l'échantillon font l'objet de cette synthèse.

1.2 - point réglementaire (juin 2004)

Les textes réglementaires en vigueur abordant globalement le sujet des hydrocarbures dans les déchets et les sols pollués sont les suivants :

La décision du conseil du 19 décembre 2002 établissant des critères et des procédures d'admissions des déchets en décharge fixe une limite pour l'admission en décharge de déchets inertes concernant leur contenu total en hydrocarbures C_{10} à C_{40}
(http://europa.eu.int/eur-lex/pri/fr/oj/dat/2003/l_011/l_01120030116fr00270049.pdf).

La directive du conseil 91/689/CEE du 12 décembre 1991 relative aux déchets dangereux liste les constituants qui rendent les déchets dangereux, dont les hydrocarbures et leurs composés oxygénés, azotés et/ou sulfurés (http://admi.net/eur/loi/leg_euro/fr_391L0689.html).

L'arrêté du 2 février 1998 modifié (cas général ICPE autorisation) fixe des seuils pour la concentration en hydrocarbures totaux dans les effluents
(<http://admi.net/jo/19980303/atep9870017A.html>).

L'arrêté du 20 septembre 2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets dangereux impose l'analyse des hydrocarbures totaux dans les effluents rejetés en milieu naturel (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text3342.htm>).

L'arrêté du 30 décembre 2002 relatif au stockage de déchets dangereux préconise l'analyse des hydrocarbures dans les terres polluées avant acceptation, ainsi que leur analyse dans les lixiviats de l'installation. Ce texte fixe un seuil pour les rejets en milieu naturel (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text3406.htm>).

Parmi les textes abrogés, mais parfois encore présents dans les arrêtés préfectoraux, abordant globalement le sujet des hydrocarbures dans les déchets, on peut noter :

La circulaire du 28 décembre 1990 (ICPE - étude déchets) préconisait l'analyse des hydrocarbures dans les lixiviats (<http://aida.ineris.fr/textes/circulaires/text0153.htm>).

L'arrêté du 18 décembre 1992 modifié (stockage de DIS) préconisait l'analyse des hydrocarbures dans les lixiviats de l'installation, fixait un seuil pour le rejet en milieu naturel et demandait l'analyse des hydrocarbures sur les déchets entrant (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text0015.htm>).

L'arrêté du 10 octobre 1996 (incinération DIS) fixait une limite à la teneur en hydrocarbures totaux pour le raccordement des effluents aqueux de l'installation à une station d'épuration urbaine ainsi que pour leur rejet dans le milieu naturel. Il fixait aussi une limite maximale à la teneur en hydrocarbures totaux des DIS traités en cimenterie (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text0006.htm>).

Les textes suivants abordent également le sujet des hydrocarbures dans les déchets et les sols pollués :

Le Guide MATE BRGM "gestion sites potentiellement pollués" mars 2000

Le Guide MATE "stockage de déchets inertes du BTP" - juin 2004

2 - Fiche signalétique des hydrocarbures

2.1 – appellations chimiques

Classés par ordre de composition et de densité croissante (formulations contenant de plus en plus de molécules ayant un nombre croissant d'atomes de carbone), les principaux produits consommés et commercialisés constitués par un mélange d'hydrocarbures sont les suivants [Académie des Sciences, 2000] :

- essence, supercarburant plombé : alcanes, alcènes, aromatiques dont 1 % de benzène (ce produit n'est plus commercialisé en Europe depuis 2004),
- supercarburant sans plomb : aromatiques (50 %), composés oxygénés (0 à 10 %), alcanes et naphthènes C₆ à C₁₀,
- white spirit : alcanes, pauvre en aromatiques (<20 %),
- gazole : alcanes linéaires et ramifiés C₁₀ à C₂₀, aromatiques de 1 à 3 cycles (20 à 30 %), additifs divers dont nitrés (< 1 g/kg), S (< 0,005 %),
- fuel domestique : même composition que gazole mais avec S < 0,2 %,

- kérosène : cycloparaffines (30 % mono-, 10 % di-), alcanes linéaires C10 à C14 (25 %), isoalcanes (10 %), BTEX (10 à 20 %), HAP à 2 cycles (5 %) et 3 cycles (1 %), composés oxygénés 0,1 %,
- fuel lourd n°2 : alcanes, asphaltènes (5 à 15 %), hydrocarbures aromatiques et S (de 2 à 4 %),
- exemple du fuel transporté par l'Erika : hydrocarbures saturés (30 %), hydrocarbures aromatiques (48 %), résines (15 %), asphaltènes (8 %) + S (composition publiée par le Cedre, Centre de documentation, de recherche et d'expérimentations sur les pollutions accidentelles des eaux http://www.le-cedre.fr/fr/accident/erika/erika_prod.html),
- huiles lubrifiantes : bases variées dont polymères d'oléfines, polyesters, polyalkylènes glycols, additifs,
- bitumes : naphtènes, naphtoaromatiques, aromatiques, asphaltènes...

2.2 - description chimique

Au sens chimique, les hydrocarbures sont des molécules composées exclusivement de carbone et d'hydrogène ; ces molécules peuvent être linéaires, plus ou moins ramifiées ou cycliques (aromatiques). Les hydrocarbures commercialisés, notamment afin de leur conférer des propriétés particulières, ne sont pas des produits purs. Par exemple, les produits pétroliers intègrent en petites quantités dans leurs chaînes (le plus souvent en héritage du produit raffiné) des hétéroatomes (S, N, O), quelques métaux (Ni, V, Fe, Zn, Cu, ...) sous forme organométallique ou autre, et quelques sels minéraux ; on trouve aussi dans ces produits de nombreux additifs.

Parmi les hydrocarbures, on distingue classiquement trois grandes familles :

- les hydrocarbures saturés, à chaîne ouverte (aliphatiques saturés ou alcanes ou paraffines ou hydrocarbures paraffiniques) ou cycliques (ou cyclanes ou naphtènes) ;
exemple d'alcanes : méthane, éthane, propane, butane, isobutane, pentanes, hexanes...
exemple de cyclanes : cyclopropane, cyclobutane, cyclopentane...
- les hydrocarbures insaturés à double ou triple liaisons qui peuvent aussi être acycliques ou cycliques ; parmi cette famille, on peut dissocier les alcènes (aliphatiques insaturés ou oléfiniques ou hydrocarbures oléfiniques), les cyclènes ou cyclo-oléfiniques, les alcynes ou hydrocarbures acétyléniques ;
exemple d'alcènes : éthylène, propylène, butènes, butadiène, isoprène...
exemple de cyclènes : cyclopentène, cyclohexène...
exemple d'alcynes : acétylène, méthylacétylène...
- les hydrocarbures aromatiques monocycliques ou polycycliques.
exemple de monocycliques : benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes...
exemple de polycycliques : naphtalène, anthracène, phénanthrène, pyrène...

Il convient également de citer les deux familles suivantes qui sont des composés dérivés des produits pétroliers et qui peuvent être intégrés aux produits commercialisés :

- les hydrocarbures oxygénés, par exemple : phénols, cétones, éthers, alcools, acides... ;
- les hydrocarbures halogénés, avec les hydrocarbures aliphatiques mono- ou di-substitués, les hydrocarbures aliphatiques tri- ou tétra-substitués et les hydrocarbures aromatiques et poly-aromatiques.

2.3 – propriétés chimiques et comportementales

Les principales propriétés des grandes familles de produits pétroliers, et de quelques exemples d'hydrocarbures sont résumées dans les tableaux suivants.

Principales propriétés physico-chimiques des produits pétroliers commercialisés [Académie des Sciences, 2000, fiches INRS et site CPDP]

	Densité	Solubilité mg/l	Température d'ébullition °C	Pression de vapeur à 20°C kPa	Viscosité dynamique 10 ⁻³ Pa.s	Consommation française	
						kt en 1995	kt en 2003
Essence	0,7 à 0,75		50 à	45 à 100 (*)		< 200	-
Supercarburant plombé	0,72 à 0,77		200	-		7800	-
Supercarb. Sans plomb	0,72 à 0,78	50 à 200	-	35 à 90		7800	12 300
White spirit (*)	-		135 à 205	0,2 à 0,5		-	-
Ether de pétrole (**)	0,66 à 0,67		-	66,7		-	-
Gasoil	0,82 à 0,86		170 à 370	-	1,6 à 3,9 (S)	23100	30 100
Fuel domestique	0,86 à 0,89	5 à 10	170 à 370	-	5 (S)	16300	-
Kérosène	0,77 à 0,84		145 à 240	0,7	1,6	4600	5 800
Fuel lourd n°2	0,92 à 0,99	0 à 5	300 à 700		230 à 700 (*)	4800	-
Huiles lubrifiantes	0,85	-	450 à 650		-	-	-
Bitumes	1,2	< 1	550 et plus		-	3100	-

(S) valeurs à 40°C

(*) : La dénomination "white-spirit" correspond à un mélange d'hydrocarbures d'origine minérale ou de synthèse répondant aux spécification de l'arrêté du 28 décembre 1966 (JO du 13 janvier 1967) renfermant en général 15 à 20% d'hydrocarbures benzéniques. Les principaux constituants du white spirit sont : de 1% à 20% d'hydrocarbures aromatiques correspondant presque exclusivement à des hydrocarbures benzéniques (toluène, xylènes, éthylbenzène, triméthylbenzène...), entre 40% et 60% d'hydrocarbures paraffiniques de C₈ à C₁₂, et de 30% à 70% d'hydrocarbures cycloparaffiniques de C₉ à C₁₂.

(**) : la dénomination "éther de pétrole" correspond au naphtha hydrotraité (essence G). Les principaux constituants sont les hydrocarbures paraffiniques (90 à 95%), hydrocarbures alicycliques (cyclopentane, méthylcyclopentane..., de 5 à 10%), hydrocarbures benzéniques (<0,01%).

Des informations complémentaires sont disponibles sur le site du Comité Professionnel Du Pétrole (CPDP) : <http://www.cpdp.org/login.asp>.

Principales propriétés physico-chimiques de quelques hydrocarbures [fiches INRS et site Chemfinder]

		état physique à 20°C	Densité	Solubilité à 20°C / 100 ml	Température d'ébullition °C	Pression de vapeur à 20°C kPa
Hydrocarbures saturés	alcanes : méthane	gaz	0,466	3,5 ml	- 161,45	-
	pentane	liquide	0,626	0,04 g	36,1	425
	butane	gaz	0,601	0,0061 g	- 0,45	-
	hexanes	liquide	0,655	0,00095 g	69	130
	cyclanes cyclobutane	liquide	0,694	-	13	-
	cyclohexane	liquide	0,780	5,8 g	80,7	-
	éthylcyclopropane	liquide	0,684	-	36	10,3
	diméthylcyclopropane cyclopentane	liquide liquide	0,660 0,745	- -	21 49	- -
Hydrocarbures insaturés	alcènes : butadiène	gaz	-	0,05 g	- 108,9	-
	isoprène	gaz	-	44,6 g	- 47,4	-
	cyclènes : cyclopentène	liquide	0,772	insoluble	44	-
	cyclohexène	liquide	0,811	peu soluble	83	67
	alcynes : acétylène	gaz	-	-	- 28	-
	méthylacétylène	gaz	0,706	0,106 g	- 23	-

Principales propriétés physico-chimiques de quelques hydrocarbures (suite) [fiches INRS et site Chemfinder]

		état physique à 20°C	Densité	Solubilité à 20°C / 100 ml	Température d'ébullition °C	Pression de vapeur à 20°C kPa	
Hydrocarbures aromatiques	monocycliques benzène	liquide	0,879	0,180 g	80,1	12,7	
	toluène	liquide	0,867	0,0526 g	110,6	22	
	éthylbenzène	liquide	0,867	0,0206 g	136,2	-	
	xylènes	liquide	0,862	0,0175 g	140	5,1	
	polycycliques :	naphthalène	solide	0,997	0,0031 g	218	0,05
		anthracène	solide	1,28	insoluble	340	-
phénanthrène		solide	1,063	0,000118 g	340	-	
Hydrocarbures oxygénés	phénols	solide	1,07	8,28 g	181,7	0,35	
	cétones éthylacétone	liquide	0,809	4,30 g	100 - 110	27	
		diisobutylcétone	liquide	0,847	0,05 g	168	1,7
	éthers benzyléther	liquide	1,043	< 0,1 g	298	-	
		phényléther	solide	1,073	insoluble	498	-
Hydrocarbures halogénés	chlorobenzène	liquide	1,1066	0,0497 g	130	8,8	
	chlorohexane	liquide	0,0879	-	135	-	
	bromopentane	liquide	1,0208	-	117	-	
	tétrafluoroéthylène	gaz	-	-	- 76,3	-	
	iodopropane	liquide	1,749	-	101	-	

3 - Analyse chimique**3.1 – principes et problèmes généraux de l'analyse****Tableau des réponses des procédures analytiques instrumentales aux différentes catégories d'hydrocarbures [d'après Colin F., in Académie des Sciences, 2000].**

Techniques d'extraction préalable	Technique de séparation	Technique de détection	Caractéristiques des composés détectés et mesurés					
			volatils	semi-volatils	lourds	saturés	insaturés et aromatiques	halogénés
Espace de tête ou "purge and trap"	Chromatographie en phase gazeuse (GC)	Ionisation de flamme (FID)	x	0	0	x	x	x
		Photo-ionisation (PID)	x	0	0	x	xx	x
		Capture d'électrons (ECD)	x	0	0	0	0	xx
		Emission atomique (AED)	x	0	0	0	0	x
		Spectrométrie IRFT	x	0	0	x	x	x
		Spectrométrie de masse (MS)	x	0	0	x	x	x
Extraction par solvant ou fluide supercritique	Chromatographie en phase gazeuse (GC)	Ionisation de flamme (FID)	x	x	0	x	x	x
		Photo-ionisation (PID)	x	x	0	x	x	x
		Capture d'électrons (ECD)	x	x	0	0	x	xx
		Emission atomique (AED)	x	x	0	x	x	x
		Spectrométrie de masse (MS)	0	0	0	x	x	x
		Chromatographie liquide haute performance (HPLC)	Spectrométrie UV-visible	Spectrométrie UV-visible	0	x	x	0
Spectrofluorimétrie	0			x	x	0	xx	0
Détection électrochimique	0			x	x	x	x	xx
Spectrométrie de masse (MS)	0			x	x	x	x	x
Extraction par fluide supercritique	Chromatographie en phase supercritique	Voir lignes précédentes						

Symboles utilisés : 0 = Absence de réponse ou procédure a priori inadéquate x = réponse "normale" xx = réponse avec une très grande sensibilité

Rappel : Compte tenu de la diversité des composés, de leur caractéristiques physico-chimiques très variées et donc de leur évolution différente dans l'environnement, il existe de nombreuses approches analytiques, chacune répondant à un problème donné. Ces approches offrent la possibilité de mettre en œuvre des méthodes par constituants individuels (HAP, BTEX, C.O.V., autres) ; elles ne sont pas examinées dans le cadre de cette fiche. Seules les méthodes globales, permettant de donner une évaluation de la totalité des hydrocarbures présents dans l'échantillon sont ciblées par cette synthèse. Dans le tableau ci-dessus, sont résumées les méthodes d'analyse applicables aux hydrocarbures de toutes sortes. Les méthodes proposées au premier paragraphe et relatives à une extraction par espace de tête ou "purge and trap" sont réservées à des composés organiques très volatils ($T_{eb} < 100^{\circ}\text{C}$) et peu solubles dans l'eau [RECORD, 1994]. Elles n'intéressent donc pas directement cette fiche.

Le dosage des hydrocarbures totaux peut se décomposer en deux phases principales : l'extraction et l'analyse. L'extraction est généralement réalisée par un solvant non polaire dont le choix est dicté par la technique d'analyse qui fait suite. Toutefois, l'objectif étant de ne doser que les composés non polaires et les solvants n'étant pas suffisamment sélectifs, il y a besoin de purifier l'extrait sur un adsorbant. C'est ce qui est réalisé avec du gel de silice ou un silicate de magnésium synthétique (Florisil). Ces adsorbants étant plus ou moins efficaces en fonction de leur teneur en eau (trop humides, ils retiennent mal les composés polaires – anhydres, ils adsorbent les composés non polaires), le phénomène a été limité en préconisant dans les normes un séchage (par exemple, séchage à 140°C pendant 16h pour la norme X 31-410). Mais, ce problème introduit un biais supplémentaire dans la reproductibilité des résultats [APPEL, 2003].

La spectrométrie infrarouge est la méthode d'analyse qui a été la plus utilisée pendant une longue période ; elle est en passe d'être remplacée, notamment par la chromatographie en phase gazeuse couplée avec un détecteur à ionisation de flamme (GC/FID). C'est par exemple le cas de l'Allemagne où la norme pour l'analyse des hydrocarbures totaux dans les eaux préconisant la technique par infrarouge a été supprimée début 2000 au profit de la norme internationale EN ISO 9377-2 préconisant la méthode par GC/FID [APPEL, 2003].

3.2 – méthodes normalisées prescrites par la réglementation

3.2.1 hydrocarbures dans les déchets solides

La décision du conseil du 19 décembre 2002 (admission des déchets en décharge) préconise la norme prEN 14039 : "Détermination de la teneur en hydrocarbures par chromatographie en phase gazeuse dans la plage C10-C40"

L'arrêté (caduc) du 10 octobre 1996 (incinération DIS) pour les déchets traités en cimenteries et incorporés dans le cru cimenteries, préconise l'analyse des hydrocarbures totaux "*selon les normes en vigueur, ou, à défaut, selon les bonnes pratiques en la matière. Les normes en vigueur dans les autres Etats membres de l'union européenne peuvent également être utilisées, dès lors qu'elles sont équivalentes*".

L'arrêté (caduc) du 18 décembre 1992 modifié (stockage de DIS) ne cite pas de norme mais précise que le principe d'analyse repose sur une extraction des produits hydrocarbonés par le tétrachlorure de carbone à froid puis un dosage par détecteur à infrarouge.

3.2.2 hydrocarbures après lixiviation

La circulaire (caduque) du 28 décembre 1990 (ICPE - déchets) préconise la norme NF T90-114.

3.2.3 hydrocarbures dans les lixiviats ou les effluents d'installations

L'arrêté du 30 décembre 2002 (stockage de déchets dangereux) préconise l'analyse des hydrocarbures totaux dans les lixiviats avec la norme NF T90-114.

L'arrêté du 2 février 1998 modifié (cas général des ICPE nécessitant une autorisation) préconise l'analyse des hydrocarbures totaux dans les effluents avec la norme NF T90-114 pour les ICPE en général et avec la norme NF T90-203 pour les effluents des raffineries de pétroles.

L'arrêté (caduc) du 18 décembre 1992 modifié (stockage de DIS) préconise l'analyse des hydrocarbures dans les lixiviats de l'installation avec la norme NF T90-203.

3.2.4 résumé des prescriptions réglementaires

texte	sujet du texte	matrice	méthode préconisée	composés dosés
arrêté du 2-02-98 modifié	cas général des ICPE nécessitant une autorisation	lixiviats des installations, effluents	NF T90-114	"hydrocarbures totaux" (CH des aromatiques ; CH ₃ et CH ₂ des aliphatiques)
		effluents des raffineries de pétrole	NF T90-203	CH ₂ des hydrocarbures aliphatiques
décision du conseil du 19-12-02	admission des déchets en décharge	déchet	pr EN 14039	hydrocarbures [C ₁₀ -C ₄₀]
arrêté du 30-12-02	stockage de déchets dangereux	lixiviats des installations, effluents	NF T90-114	"hydrocarbures totaux" (CH des aromatiques ; CH ₃ et CH ₂ des aliphatiques)
arrêté (caduc) du 18-12-92 modifié	stockage de DIS	déchet	le texte ne cite pas de norme, il précise que le principe d'analyse repose sur l'extraction des hydrocarbures par le tétrachlorure de carbone à froid puis un dosage par détecteur à infrarouge.	
		lixiviats des installations, effluents	NF T90-203	CH ₂ des hydrocarbures aliphatiques
arrêté (caduc) du 10-10-96	incinération DIS	déchets traités en cimenterie	normes en vigueur ou bonnes pratiques en la matière	
circulaire (caduque) du 28-12-90	ICPE - étude déchets	lixiviat de déchets	NF T90-114	"hydrocarbures totaux" (CH des aromatiques ; CH ₃ et CH ₂ des aliphatiques)

3.3 – méthodes normalisées prescrites par la réglementation pour les eaux et les lixiviats

3.3.1 NF T 90-114 - Essais des eaux – Dosage des hydrocarbures totaux - octobre 1979

La principale et la plus ancienne approche globale est la spectrométrie infrarouge recommandée par la norme NF T 90-114 qui décrit une méthode générale de dosage des hydrocarbures totaux dans les eaux pour lesquelles les teneurs en hydrocarbures sont supérieures à 0,5 mg/kg. La norme préconise l'extraction des produits hydrocarbonés par le tétrachlorure de carbone CCl₄, puis la séparation des hydrocarbures d'avec les autres matières organiques polaires (acides gras, lipides... non hydrocarbures, extractibles dans les mêmes conditions) par chromatographie sur colonne garnie d'un agent adsorbant (silicate de magnésium synthétique, comme par exemple le Florisil).

L'analyse proprement dite est réalisée par spectrophotométrie infrarouge (détection des bandes comprises entre 2900 et 3000 cm^{-1}). L'infrarouge consistant en une détection des vibrations C-C et C-H, les solvants utilisés doivent être exempts de telles liaisons, d'où le choix de CCl_4 dans la norme, voire du Fréon 113 également utilisé.

Mais en raison de leur très haute toxicité et du règlement (CE) n° 2037/2000 du Parlement européen et du Conseil du 29 juin 2000 relatif à des substances qui appauvrissent la couche d'ozone, le tétrachlorure de carbone CCl_4 et le Fréon 113 ne peuvent désormais plus être utilisés. En effet, la mise sur le marché, l'utilisation, la production et l'importation du tétrachlorure de carbone ont été interdites à partir de la date d'entrée en vigueur du règlement européen, à savoir le 30/09/2000 (les produits et équipements fabriqués et stockés avant cette date ne sont donc pas concernés par cette interdiction). C'est pour cela que cette norme est désormais appelée à être remplacée.

Note : Cette méthode quantifie les liaisons CH des hydrocarbures aromatiques et les liaisons CH_3 et CH_2 des hydrocarbures aliphatiques.

3.3.2 NF T 90-203 - Essais des eaux – Dosage des hydrocarbures totaux - février 1979

La norme NFT 90-203 décrit également une méthode générale de dosage des hydrocarbures totaux, mais destinée aux effluents aqueux des raffineries de pétrole. La méthode préconisée est identique à celle de la norme NF T 90-114. Toutefois, dans la norme précédente, la détermination spectrophotométrique est la somme des absorbances de la solution chromatographique à quatre longueurs d'onde, correspondant aux vibrations de valence les plus intenses pour les liaisons CH (3290 cm^{-1}) des hydrocarbures aromatiques et CH_3 (3380 cm^{-1}) et CH_2 (3420 et 3510 cm^{-1}) des hydrocarbures aliphatiques. Pour la norme NF T 90-203, seul le maximum d'absorption dans la région de 3420 cm^{-1} (CH_2 des hydrocarbures aliphatiques) est retenu.

Cette norme a été rédigée à la demande de l'industrie pétrolière pour évaluer l'efficacité des équipements de déshuilage, c'est pourquoi elle nécessite un étalonnage avec l'hydrocarbure spécifique prélevé dans le séparateur.

D'une manière générale, la détermination globale des hydrocarbures se heurte principalement à deux problèmes :

- la différence très importante de volatilité entre les hydrocarbures, problème qui se pose notamment depuis la conservation de l'échantillon jusqu'à l'extraction (séchage) et qui entraîne généralement une minimisation des composés les plus volatils,
- la séparation difficile des composés polaires des non polaires lors de l'extraction pouvant entraîner une surestimation des hydrocarbures totaux lors de l'analyse.

3.4 – méthodes normalisées prescrites par la réglementation pour les déchets

pr EN 14039 (X 30-405) - Caractérisation des déchets – Détermination de la teneur en hydrocarbures par chromatographie en phase gazeuse dans la plage C_{10} - C_{40} - septembre 2000

Domaine d'application :

Cette norme est applicable aux déchets solides lorsque la teneur en hydrocarbures est supérieure à 100 mg/kg rapporté à la matière sèche. Elle a été élaborée pour éviter l'utilisation de solvants halogénés.

Les hydrocarbures visés par la norme sont des composés non polaires à longue chaîne ou ramifiés aliphatiques, cyclo-aliphatiques, aromatiques ou aromatiques substitués par des groupes alkyles (dont la plage d'ébullition est comprise entre 175°C et 525°C). La méthode préconisée est identique à la méthode B par GC/FID préconisée par la norme X 31-410 (1994), les hydrocarbures ciblés étant les mêmes. La différence vient des solvants d'extraction recommandés : le *n*-heptane ou un mélange acétone/*n*-heptane.

Principe :

Après lavage à l'eau, la phase organique est séparée de l'extrait, puis les composés polaires sont éliminés de la phase organique par passage sur Florisil. L'extrait ainsi purifié est analysé par chromatographie en phase gazeuse puis détection par ionisation de flamme (GC/FID).

3.5 – autres méthodes normalisées pour les sols et déchets solides

3.5.1 NF X 31-410 (ISO/TR 11046) - Qualité du sol – Dosage des huiles minérales - septembre 1994

Domaine d'application :

Cette norme propose deux techniques de dosage différentes, la première par spectrophotométrie infrarouge (pour des teneurs > 20 mg/kg de matière sèche) et la seconde par chromatographie en phase gazeuse et ionisation de flamme, GC/FID, (pour des teneurs > 100 mg/kg de matière sèche).

Cette norme s'adresse aux "huiles minérales", c'est-à-dire à des composés non polaires comprenant des groupes aliphatiques et/ou des groupes C-H.

Principe :

Pour l'extraction, la norme recommande de sécher chimiquement à l'aide d'un sel hygroscopique, l'échantillon broyé, puis d'utiliser un solvant appelé CFE, le 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane ou chlorofluoroéthane (l'attention est attirée sur l'impact causé par un tel solvant et sur le fait qu'en l'absence d'alternative, il devra cependant être utilisé). Les composés polaires sont ensuite retirés, soit en mélangeant l'échantillon à du silicate de magnésium (Florisil), soit dans un système en circuit fermé contenant de l'oxyde d'aluminium.

Pour la première méthode (A) dite par infrarouge, la teneur en huiles minérales est mesurée par la bande d'absorption de CH₂ à environ 2958 cm⁻¹, de CH₃ à environ 2958 cm⁻¹ (hydrocarbures aliphatiques) et sur la bande d'absorption de CH aromatique à environ 3030 cm⁻¹.

Pour la seconde méthode (B), l'extrait purifié est transféré dans le *n*-hexane, séparé par chromatographie en phase gazeuse utilisant une colonne avec phase stationnaire non polaire, puis analysé par un détecteur à ionisation de flamme (FID). La quantité d'huile minérale est mesurée par la surface totale des pics allant du décane (C₁₀H₂₂) jusqu'au *n*-tétracontane (C₄₀H₈₂).

Avec la méthode par spectrométrie infrarouge, le domaine d'ébullition des composants déterminés n'est pas défini. Avec la méthode GC/FID, le domaine d'ébullition des composés est connu : il varie de 175 à 525°C (*n*-alkanes C₁₀H₂₂ à C₄₀H₈₂). Par contre, les essences ne peuvent être déterminées de manière quantitative à l'aide de ces méthodes, en raison de la perte de composés volatils au cours du prétraitement de l'échantillon.

3.5.2 pr EN 14345 (X 30-449) - Caractérisation des déchets – Détermination de la teneur en hydrocarbures par gravimétrie - juin 2001

Domaine d'application :

Cette norme est applicable aux déchets dont la teneur en hydrocarbures est supérieure à 1 g/kg rapporté à la matière sèche.

En cas de petites quantités d'hydrocarbures ou de teneurs élevées en composés semi-volatils, la norme recommande d'appliquer la méthode par GC/FID (pr EN 14039). D'autre part, cette méthode ne permet pas de quantifier des hydrocarbures ayant des teneurs élevées en composés volatils, du fait de leur perte au cours du processus de séchage. En effet, cette norme s'adresse aux hydrocarbures dont le point d'ébullition est relativement élevé (au-dessus de 250°C), mais elle ne permet pas de fournir des informations qualitatives sur la nature et la source des hydrocarbures.

Principe :

La méthode préconisée est une méthode de mesure par gravimétrie. Sur l'échantillon homogénéisé, l'extraction est réalisée par éther de pétrole ou au moyen d'un mélange acétone/éther de pétrole, puis lavée à l'eau. La phase organique est ensuite séparée et les composés polaires sont éliminés de la phase organique à l'aide de Florisil.

L'extrait ainsi obtenu est évaporé jusqu'à dessiccation, la masse du résidu étant ensuite déterminée par pesage. S'il s'agit de doser des hydrocarbures semi-volatils, comme par exemple du gazole, la phase de séchage (15 mn à 80°C) est remplacée par une étape d'évaporation à température ambiante.

3.5.3 pr NF ISO 16703 (X 31-431) – Qualité du sol – Dosage des huiles minérales par chromatographie en phase gazeuse - juin 2002

Domaine d'application :

La présente norme spécifie une méthode de dosage quantitatif par chromatographie en phase gazeuse des huiles minérales (hydrocarbures) contenues dans des échantillons de sol bruts.

Cette méthode est applicable à des teneurs en huiles minérales comprises entre 100 et 1 000 mg/kg de matière sèche.

Note : si des limites de détection inférieures sont requises, il est possible d'utiliser comme solvant d'extraction de l'éther de pétrole en combinaison avec de plus larges volumes d'injection ou de concentration de l'extrait final.

La présente méthode permet de doser comme huile minérale tous les hydrocarbures ayant un domaine d'ébullition compris entre 175°C et 525°C, les *n*-alcanes entre C₁₀H₂₂ et C₄₀H₈₂, les isoalcanes, les cycloalcanes, les alkylbenzènes, les alkylnaphtalènes et les composés aromatiques polycycliques.

Elle ne permet pas de doser quantitativement les essences contenant des composés inférieurs à C₁₀.

Compte tenu de la forme des pics du chromatogramme en phase gazeuse et du point d'ébullition des différents alcanes indiqués en annexe A, il est possible de déterminer le domaine d'ébullition approximatif des huiles minérales et de recueillir quelques informations qualitatives sur la composition des polluants.

Principe :

Une quantité connue d'un échantillon de sol homogénéisé est extraite par agitation mécanique ou traitement aux ultrasons à l'aide d'acétone/*n*-heptane. Après addition d'eau, la phase organique est séparée.

Les composés polaires sont éliminés par adsorption sur florisil. Un aliquote de l'extrait purifié est analysé par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire puis détection par ionisation de flamme. L'aire totale des pics est mesurée dans la plage séparant les étalons *n*/décane et *n*-tétracontane et la teneur en huiles minérales de l'échantillon est quantifiée par rapport à un étalon externe composé, en quantités égales, de deux types d'huiles minérales.

Note : d'autres solvants non polaires (par exemple éther de pétrole, cyclohexane, *n*-hexane) peuvent être employés à la place de l'heptane mais leur aptitude à l'emploi pour l'extraction des huiles minérales du sol doit être démontrée.

3.5.4 Synthèse des différents hydrocarbures dosés par les méthodes normalisées

Le tableau suivant résume les différents types d'hydrocarbures quantifiés par les méthodes normalisées.

norme	matrice	composés dosés	dénomination et dosage
NF T90-114	eaux	CH des aromatiques ; CH ₃ et CH ₂ des aliphatiques	"hydrocarbures totaux" par IR
NF T90-203	eaux	CH ₂ des hydrocarbures aliphatiques	"hydrocarbures totaux" par IR
ISO/TR 11 046 NF X31-410	sols	composés non polaires comprenant des groupes aliphatiques et/ou des groupes C-H	"huiles minérales" par IR ou CPG
pr EN 14 039 NF X30-405	déchets	hydrocarbures : - non polaires à longue chaîne - ramifiés aliphatiques, - cyclo-aliphatiques, - aromatiques - aromatiques substitués par des groupes alkyles (plage C ₁₀ -C ₄₀)	"hydrocarbures" par CPG
pr EN 14 345 NF X30-449	déchets	mesure globale des hydrocarbures dont le point d'ébullition est supérieur à 250°C	"hydrocarbures" par gravimétrie
pr NF ISO 16 703 NF X31-431	sols	hydrocarbures dont le domaine d'ébullition est compris entre 175°C et 525°C : - les <i>n</i> -alcane de C ₁₀ H ₂₂ à C ₄₀ H ₈₂ , - les isoalcane, - les cycloalcane, - les alkylbenzène, - les alkylnaphtalène - les aromatiques polycycliques	"huiles minérales" par CPG

3.6 – autres méthodes d'extraction

Les paragraphes relatifs à l'extraction sont largement inspirés de l'étude bibliographique réalisée par Henrion (1999) sur les techniques analytiques des hydrocarbures totaux dans les matrices solides et liquides, ainsi que du guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués du BRGM (2001).

3.6.1 extraction par les fluides supercritiques

Les fluides supercritiques ont des propriétés qui en font des solvants d'extraction très intéressants. Leur viscosité est 5 à 20 fois inférieure à celle des liquides et les coefficients de diffusion des solutés sont augmentés, ce qui permet des extractions plus rapides et plus efficaces qu'avec des solvants liquides classiques, ainsi qu'une meilleure pénétration du fluide dans les matrices solides.

Les fluides supercritiques sont particulièrement indiqués pour l'extraction de composés peu polaires ou apolaires. Pour obtenir une extraction quantitative de composés polaires, il est possible d'augmenter la polarité du fluide d'extraction en ajoutant un cosolvant en faible concentration (généralement moins de 5 % en volume). Le choix du fluide (CO₂, N₂O...) peut être imposé par le composé à extraire.

Après extraction par un fluide supercritique, les principales méthodes de récupération des solutés consistent en un piégeage dans un solvant liquide ou sur une surface solide. Par exemple des rendements de 90 à 100 % ont été obtenus pour 66 composés semi-volatils avec pour solvant le dichlorométhane maintenu à 5°C. Un mauvais rendement d'extraction correspond à une perte d'échantillons volatils durant l'étape de piégeage et récupération des composés.

L'extraction par des fluides supercritiques peut être couplée directement à des techniques chromatographiques, ce qui présente l'avantage d'éviter de nombreuses manipulations des extraits et de procurer une sensibilité maximale. L'extraction par des fluides supercritiques dépend toutefois de nombreux facteurs. L'efficacité de l'extraction est notamment influencée par la matrice considérée : un solide avec de nombreux sites actifs (sites polaires) retiendra fortement les composés polaires. La présence de composés organiques dans la matrice d'origine peut affecter le rendement d'extraction s'ils sont plus facilement extractibles que les composés ciblés. Egalement, la présence d'eau favorise l'extraction des composés polaires en occupant les sites actifs de la matrice, mais diminue l'action du cosolvant éventuellement utilisé.

Cette méthode est adaptée à l'extraction des hydrocarbures totaux dans des sols pollués par des carburants, essentiellement constitués de composés apolaires ou très peu polaires (alcane, alkylbenzènes, aromatiques). Il s'agit d'une méthode intéressante pour les laboratoires de recherche, mais sa mise au point délicate fait qu'elle reste peu applicable en routine.

Application aux sols et sédiments pour hydrocarbures pétroliers totaux, HAP, PCB.

3.6.2 extraction par un solvant chaud sous pression (PSE)

L'extraction par solvants à chaud sous pression est une technique alternative aux méthodes classiques d'extraction liquide-solide consommant de temps et de grandes quantités de solvants généralement toxiques. Elle est basée sur une extraction liquide-solide utilisant des solvants ou des combinaisons de solvants afin d'extraire, à pression et température élevées, des polluants organiques dans des matrices solides.

Les pressions élevées utilisées (100-140 bars) permettent de maintenir le solvant dans son état liquide. A haute température, la désorption des analytes de la matrice et la cinétique de dissolution sont accélérés par rapport aux solvants utilisés à température ambiante. Cela entraîne une diminution des volumes de solvants utilisés (10 à 15 ml pour 10 g d'échantillon), ainsi que des temps d'extraction (10 à 20 mn). Cette technique peut aussi être sélective en fonction du choix du (des) solvants (s).

Contrairement à l'extraction par les fluides supercritiques, l'extraction par solvants accélérée (ASE) ne dépend pas d'un grand nombre de facteurs. Ce qui rend la mise au point de la méthode plus rapide. De plus, la technique est automatisée permettant le traitement de nombreux échantillons.

Une méthode référencée est la méthode EPA 3545 (<http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3545.pdf>).

Application aux sols et sédiments pour hydrocarbures pétroliers totaux, HAP, PCB.

3.6.3 extraction par Soxhlet automatisé

Pour un échantillon solide ou pâteux, la technique la plus répandue est l'extraction directe par Soxhlet, pendant laquelle l'échantillon, divisé au maximum, est lixivié par le solvant condensé à partir de ses vapeurs. L'opération s'effectue à chaud sur un nombre important de cycles, pendant plusieurs heures, parfois sur un jour, avec une fraction de solvant pur à chaque cycle. Les paramètres de contrôle de l'extraction sont la nature du solvant, le nombre de cycles d'extraction, la granulométrie de l'échantillon.

Le Soxhlet est le système le plus courant d'extraction de composés semi-volatils, à partir d'échantillons solides, en raison des avantages suivants : coût faible par rapport à la majorité des autres techniques d'extraction, utilisation nécessitant peu de précautions particulières au niveau de la surveillance du montage. Mais il présente deux inconvénients majeurs : la durée de l'extraction (de quelques heures à quelques jours) et la consommation élevée de solvants contraire à la tendance actuelle. Toutefois, il permet d'extraire une grande variété de composés organiques.

Au début des années 90, l'US EPA a introduit une autre méthode alternative, proposée notamment pour l'extraction de composés polyaromatiques. Cette technique est basée sur un appareillage commercial proposé en deux versions ; l'une semi-automatique, est appelée Soxtec et la seconde, entièrement automatique est appelée Soxtherm.

L'extraction est réalisée en trois étapes :

- une étape d'immersion au cours de laquelle la cartouche contenant l'échantillon est immergée dans un solvant porté à ébullition pour lequel un condenseur assure un reflux constant,
- une étape de lavage (correspondant à l'extraction du Soxhlet) au cours de laquelle la cartouche est surélevée par rapport au solvant et lavée par le solvant recondensé,
- une étape d'élimination du solvant au cours de laquelle le solvant est évaporé permettant d'obtenir un extrait sec ; cette phase peut être stoppée afin de récupérer l'extrait dissout dans une petite quantité de solvant en vue d'analyse (par chromatographie notamment).

Grâce à l'étape d'immersion, cette technique a permis de réduire les temps d'extraction d'un facteur 4 à 10 par rapport à la méthode Soxhlet traditionnelle, ainsi que les volumes de solvant d'un facteur supérieur à 2. D'autre part, les valeurs de rendements sont toujours comparables au Soxhlet traditionnel.

3.6.4 extraction assistée par micro-ondes (MAE, Microwave Assisted Extraction)

Cette technologie permet de réduire de manière conséquente les quantités de solvant utilisées (d'un facteur 10 et plus). D'autre part, les extractions sous micro-onde peuvent être réalisées en 15 mn. L'extraction est comparable à celle du Soxhlet. Mais dans ce cas, seule une petite partie du liquide est à la température de chauffage appliquée aux parois du récipient, alors que dans le cas des micro-ondes, tout l'échantillon est chauffé en même temps sans que le flacon ne le soit également. La solution atteint alors très rapidement son point d'ébullition. De plus, le solvant se trouvant dans un système clos, il est capable d'atteindre une température d'ébullition bien plus élevée qu'à pression atmosphérique. Les solvants polaires, comme l'acétone et le dichlorométhane peuvent ainsi être chauffés jusqu'à 100°C au-dessus de leur point d'ébullition à pression atmosphérique.

Ce sont ces hautes températures, combinées avec un chauffage rapide, qui augmentent l'efficacité de l'extraction et qui réduisent fortement les temps d'extraction.

Pour réaliser une extraction, il y a deux possibilités. La première option est de réaliser des extractions en flacon clos avec un solvant possédant une constante diélectrique élevée et absorbant fortement les micro-ondes. Dans ce cas, la technique se rapproche de l'extraction par solvant accéléré. La deuxième option est d'utiliser un solvant n'absorbant pas les micro-ondes (constante diélectrique faible). Pour cela, il est nécessaire que les échantillons contiennent des composés absorbant les micro-ondes comme l'eau ou tout autre composé à constante diélectrique élevée. Ces composés absorbent l'énergie micro-

onde, causent une élévation de température localisée et sont extraits par le solvant froid qui les entoure. Cette technique est plus douce que toutes les méthodes d'extraction à l'aide de solvants chauds. Elle est particulièrement indiquée pour l'extraction des composés thermiquement instables.

Dans la plupart des cas, les auteurs ont constaté que l'extraction assistée par micro-ondes permet généralement d'obtenir des rendements équivalents ou supérieurs aux techniques classiques (Soxhlet et sonication) avec des répétabilités souvent supérieures. Elle présente toutefois des désavantages par rapport à des méthodes comme les fluides supercritiques ou le Soxtec : il est nécessaire de filtrer les échantillons pour récupérer l'extrait.

Application aux sols et sédiments pour hydrocarbures pétroliers totaux, HAP.

3.6.5 extraction en phase solide utilisant des adsorbants (type cartouches SPE, "Solid Phase Extraction")

Les adsorbants concentrent les polluants, même dans des solutions aqueuses ou gazeuses très diluées. Si leur utilisation est fréquente dans la réduction ou l'élimination de polluants, les adsorbants présentent certains inconvénients d'un point de vue analytique. Après adsorption, la récupération des composés à analyser peut être difficile, les molécules étant parfois modifiées chimiquement au sein de la phase adsorbante (dégradation, oxydation, polymérisation). Egalement, des problèmes de bouchage par des solides ou des huiles lourdes peuvent se développer. De plus ces techniques sont généralement limitées aux composés volatils ou semi-volatils.

3.6.6 micro-extraction en phase solide (SPME)

Les techniques SPME représentent une des alternatives possibles pour s'affranchir du problème de l'utilisation de solvants. La SPME comporte deux étapes : un partage des composés entre l'échantillon et le revêtement de la phase adsorbante, suivi d'une désorption sélective des composés dans un appareil d'analyse. Après contact entre l'adsorbant (généralement une fibre) et l'échantillon (air, liquide, solide), la fibre est transférée vers l'analyseur dont le rôle consistera successivement à désorber, séparer et quantifier les polluants. Par exemple, une fibre de silice recouverte de polydiméthylsiloxane peut constituer la phase stationnaire pour une analyse en chromatographie gazeuse, les faibles dimensions et la forme cylindrique des fibres permettant de les introduire dans une seringue d'injection.

Tout en gardant les avantages de la SPE (simplicité de mise en œuvre, faible coût, automatisation facile), cette méthode évite ses inconvénients (bouchage, utilisation fréquente de solvants de lavage...).

Pour cette méthode, la quantité adsorbée sur la silice à l'équilibre est directement liée à sa concentration dans l'échantillon. En ce qui concerne les échantillons gazeux et liquides, les cinétiques d'adsorption peuvent être très rapides. Par contre, pour les échantillons solides ou visqueux, l'adsorption directe par simple contact n'est pas possible : il est alors nécessaire d'utiliser une cellule "head space" dans laquelle les composés seront désorbés puis piégés sur la surface des fibres placées au-dessus de la cellule. Cela limite la vitesse de transfert de masse sur les fibres et rend les durées d'extraction beaucoup plus importantes. De plus, les effets de matrice en phase solide donnent souvent lieu à des valeurs de coefficient de partage très faibles conduisant à une limite thermodynamique de l'extraction qui ne peut être surmontée que par chauffage de l'échantillon.

Dans le cas des sols, la nature du sol (présence d'argiles, de métaux...) devient le facteur prépondérant au niveau de la sensibilité de la méthode. La solution envisagée consiste à chauffer en ajoutant de l'eau en faible quantité, voire même des tensioactifs, pour augmenter les rendements d'extraction. Une des conséquences sera la difficulté d'extraire des composés lourds et/ou polaires.

3.5 – autres méthodes d'analyses

3.5.1 les méthodes développées aux Etats-Unis

Des méthodes analytiques ont été développées aux Etats-Unis pour identifier et doser les hydrocarbures totaux [TPHC WGS, 1998]. Plutôt que de quantifier un mélange complexe d'hydrocarbures aux caractéristiques physico-chimiques parfois fort différentes, ces méthodes fractionnent les hydrocarbures en catégories afin de mieux les identifier ; les données obtenues peuvent alors mieux être utilisées pour étudier notamment les risques sanitaires liés à ces hydrocarbures.

Deux de ces méthodes ont été particulièrement développées et relèvent désormais d'un usage régulier :

- la méthode MA DEP (Massachusetts Department of Environmental Protection), première à utiliser cette approche afin d'évaluer les risques pour la santé humaine des sites pollués par les hydrocarbures pétroliers,
- la méthode du groupe de travail des Etats-Unis (TPH CWG, Total Petroleum Hydrocarbons Criteria Work Group) développée avec l'assistance de Shell.

• **L'approche MA DEP (Massachusetts Department of Environmental Protection) :**

La méthode recommande d'utiliser la procédure analytique EPH/VPH (Extractable Petroleum Hydrocarbons / Volatile Petroleum Hydrocarbons) qui s'effectue en deux étapes :

- quantification des hydrocarbures volatils (VPH) qui comprennent : BTEX, naphthalène, MTBE, alcanes/cyclo-alcanes (C₅ à C₈ et C₉ à C₁₂), aromatiques/alcènes (C₉ à C₁₀),
- quantification des hydrocarbures extractibles (EPH) qui comprennent : HAP, alcanes/cyclo-alcanes (C₉ à C₁₈ et C₁₉ à C₃₆), aromatiques/alcènes (C₁₀ à C₂₂).

Pour la fraction VPH, l'extraction préconisée, pour les eaux, est une extraction directe "purge and trap" et, pour les sols, une extraction par le méthanol suivie de "purge and trap". L'analyse est effectuée par chromatographie en phase gazeuse suivie de détection par photoionisation (GC/PID) pour la fraction aromatique (C₉ à C₁₀) et suivie de détection par ionisation de flamme (GC/FID) pour la fraction des aliphatiques (C₅ à C₈ et C₉ à C₁₂).

Pour la fraction EPH, le protocole recommande, pour les eaux et les sols, une extraction par le chlorure de méthylène suivie de la méthode "Kuderna-Danish" d'évaporation-concentration. Après changement du solvant par l'hexane, le passage de l'extrait sur une cartouche de gel de silice et l'utilisation de deux éluants (l'hexane suivi du chlorure de méthylène) permettent de séparer la fraction aromatique de la fraction aliphatique. Le dosage s'effectue par chromatographie en phase gazeuse suivie de détection par ionisation de flamme (GC/FID).

Pour les deux fractions (VPH et EPH), la quantification est donnée en comparant la surface du chromatogramme à celle d'un mélange standard.

Cette méthode a été développée spécialement pour évaluer les risques sanitaires des sols pollués par des hydrocarbures : la toxicité de chaque fraction analysée est déterminée en fonction des critères de toxicité fixés sur la base de composés de référence.

• **L'approche TPH CWG (Total Petroleum Hydrocarbons Criteria Work Group) :**

La méthode analyse les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques caractérisés par un nombre d'atomes de carbones variant entre C₆ et C₂₈₊ dans les sols. Dans une première étape, la méthode consiste en une division des hydrocarbures en deux fractions, les composés aliphatiques et les composés aromatiques, avant de les identifier plus finement selon des subdivisions relatives aux classes chimiques et à leurs températures d'ébullition.

L'extraction diffère de celle de la méthode précédente par l'utilisation du *n*-pentane et non du chlorure de méthylène comme solvant. En effet, ce dernier ne peut pas séparer les composés aliphatiques des aromatiques, action qui est à la base de la méthode. La séparation en ces deux groupes de composés est réalisée au moyen des méthodes 3611 SW-846 (épuration par colonne d'alumine et séparation des résidus pétroliers) et 3630 SW-846 (épuration par gel de silice) de l'US EPA. Les deux fractions obtenues (aliphatiques et aromatiques) sont analysées séparément par chromatographie en phase gazeuse ; la quantification s'effectue en sommant les signaux spécifiques propres à chaque variété de composés. Le groupe de travail (TPH CWG) a défini 13 familles d'hydrocarbures en fonction du nombre de carbone des molécules. Cette méthode permet de doser des molécules d'hydrocarbures allant du *n*-hexane (C6) au *n*-octacosane (C28+), correspondant à des températures d'ébullition allant de 65 à 450°C.

Comme la méthode précédemment exposée, cette méthode a été développée spécialement pour évaluer les risques sanitaires liés aux hydrocarbures : la toxicité de chaque famille est déterminée en fonction de la toxicité connue des différents constituants.

3.5.2 les techniques basées sur la chromatographie sur couche mince [Henrion P., 1999]

L'analyse des dérivés pétroliers par classes de composés chimiques (hydrocarbures saturés, aromatiques, polaires...) est particulièrement développée en pétrochimie et carbochimie. Elle comprend la séparation et la quantification des familles d'hydrocarbures d'un échantillon pour lesquelles sont généralement employées les techniques chromatographiques. Les critères de sélection d'une technique particulière sont basés sur les points d'ébullition et/ou la polarité des composés à séparer et à quantifier.

Parmi les techniques généralement utilisées, la chromatographie liquide sur colonne ouverte (LC) présente l'inconvénient d'être longue et consommatrice de solvant. De plus, il peut se produire des contaminations des fractions récupérées, induisant des erreurs de quantification des différents types d'hydrocarbures.

La technique la plus utilisée pour la détermination de la composition des distillats moyens (gasoil) et lourds (fuel) du pétrole en familles d'hydrocarbures (saturés, oléfines, aromatiques et polaires) est la chromatographie liquide haute performance (CLHP) en phase normale, couplée à un détecteur ultraviolet (UV) ou à indice de réfraction (IR). Mais lorsque le point d'ébullition des produits à analyser est élevé, les composés lourds et/ou polaires peuvent être adsorbés irréversiblement sur les colonnes, les détériorant et donnant lieu à une élution incomplète. La chromatographie gazeuse présente les mêmes limites liées au point d'ébullition et à la polarité des composés à analyser.

La chromatographie sur couche mince (CCM ou TLC : Thin Layer Chromatography) est une technique de séparation connue depuis longtemps qui présente les avantages d'être simple à mettre en œuvre, rapide et peu coûteuse. Elle n'a cependant pas beaucoup été utilisée pour l'analyse des dérivés pétroliers, parce que considérée comme non quantitative et peu sensible, mais elle bénéficie d'un regain d'intérêt, notamment en raison des récents progrès réalisés dans la fabrication des plaques, dans le développement d'applicateurs d'échantillons automatiques fiables, dans les nouveaux systèmes d'acquisition de données et dans la qualité et la répétabilité de la séparation.

Aujourd'hui, la chromatographie sur couche mince peut être considérée comme une technique d'analyse efficace, qualitative et quantitative, avec des avantages qui lui sont spécifiques (notamment, faible consommation de solvant et de phase stationnaire, aucune restriction dans le choix des solvants, aucune influence de la nature du solvant sur la détection...). De plus, elle présente l'avantage de permettre la détection des fractions polaires ou de masses moléculaires très élevées qui sont matérialisées sous forme de pics fins et gaussiens, donc aisément quantifiables. La CCM peut être couplée à de nombreux systèmes de détection dont les plus couramment utilisées pour des applications pétrolières sont l'ionisation de flamme (FID) (le couplage CCM-FID est appelé Iatroscan) ou le densitomètre UV/Fluorescence (par balayage) avec un seuil de détection de l'ordre du ppm.

3.8 – autres normes à titre indicatif

Il convient de noter l'existence de deux normes internationales relatives à l'analyse des eaux :

- **NF EN ISO 9377-1** (mai 2000) : Qualité de l'eau – Détermination de l'indice hydrocarbure – Partie 1 : méthode par extraction au solvant et gravimétrie.
- **NF EN ISO 9377-2** (décembre 2000) : Qualité de l'eau – Détermination de l'indice hydrocarbure – Partie 2 : méthode par extraction au solvant et chromatographie en phase gazeuse.

Il existe également une norme européenne pour le dosage des hydrocarbures dans les produits pétroliers :

- **NF EN 12916** (juillet 2000) : Produits pétroliers – Détermination des familles d'hydrocarbures dans les distillats moyens – Méthode par chromatographie liquide à haute performance avec détection par réfractométrie différentielle.

3.9 – variabilité des résultats analytiques et interférences connues

3.9.1 limites de détection affichées par les normes

- Spectrométrie infrarouge : 0,5 mg/kg (NF T 90-114) ;
20 mg/kg de matière sèche (X 31-410).
- GC/FID : 0,1 mg/l (ISO 9377-2, "Qualité de l'eau" - 2000) – cette valeur peut toutefois être abaissée jusqu'à 0,03 - 0,05 mg/l en utilisant un injecteur « grand volume » ;
100 mg/kg de matière sèche (X 31-410) ;
100 mg/kg de matière sèche (prEN 14039 ou PR X 30-405).
- Gravimétrie : 1 g/kg (prEN 14345 ou PR X 30-449).

3.9.2 évolution des échantillons

Comme cela a été souligné dans les paragraphes précédents, une des difficultés à doser un indice hydrocarbures totaux est liée à l'extrême variation des caractéristiques physico-chimiques des composés organiques visés. Il est notamment nécessaire de prendre certaines précautions d'échantillonnage, de manipulation et de conservation des échantillons lorsqu'une fraction des composés à analyser est volatile, sous réserve de ne pas doser la totalité des composés présents à l'origine.

3.9.3 rendements d'extraction

Une étude des rendements d'extraction de la méthode par dosage par spectrométrie infrarouge (norme NF T 90-114 avec comme solvants le tétrachlorure de carbone CCl_4 et le Fréon 113) a été réalisée dans le cadre d'une thèse [Henrion P., 1999]. Pour les échantillons solides, l'extraction a été améliorée par sonication (ultrasons) et par la méthode Soxtec. Il a été constaté que les rendements d'extraction des échantillons liquides augmentent avec la concentration et deviennent quantitatifs pour les concentrations les plus élevées (au-dessus de 50 mg/l, les rendements sont supérieurs à 90 % ; en dessous de 50 mg/l, les rendements sont de 50 à 70 %). Il en est de même pour les échantillons solides, la limite étant située à 200 mg/kg (au-dessus de cette valeur les rendements sont de l'ordre de 100 % et en-dessous, ils varient de 20 à 70 %). Egalement, la répétabilité des résultats s'améliore avec une augmentation des concentrations. Autre constatation, le rendement diminue de moitié lorsque le taux d'humidité passe de 0 à 16,7 %, c'est pourquoi la norme ISO TR 11 046 préconise le séchage du sol avec un sel hygroscopique avant l'analyse.

Au cours de cette thèse, une autre expérience a été menée : le dosage des hydrocarbures totaux par la méthode gravimétrique après extraction au Soxtec dans un échantillon solide imprégné au gasoil. Des rendements supérieurs à 80 % ont été obtenus pour des teneurs élevées. L'auteur sous-entend que ce type de mesure peut se révéler problématique pour des échantillons de faible concentration en raison des limites de sensibilité des balances couramment utilisées en laboratoire (0,1 mg). De plus, comme il est nécessaire d'éliminer le solvant par séchage sous azote, il est difficile de déterminer si la perte de masse est uniquement due à l'évaporation du solvant ou également à la perte de composés volatils. Cela explique certainement la répétabilité moyenne des extractions.

3.9.4 interférences connues

Détermination par spectrométrie infrarouge (NF T 90-114, NF T 90-203, X 31-410) :

- la méthode par infrarouge est particulièrement sensible à de faux résultats positifs provoqués par des composés polaires ; cela peut être le cas si le temps d'extraction par Soxhlet dure trop longtemps (toute une nuit par exemple) ou si la teneur en composés polaires est trop élevée.
- les hydrocarbures halogénés peuvent également interférer.

Par insuffisance de la méthode d'extraction ("Qualité du sol" : X 31-410 ; "Caractérisation des déchets" : prEN 14039, prEN 14345), les composés hydrocarbonés de faible polarité (d'origine biogène récente, par exemple), halogénés ou porteurs d'autres substitution peuvent ne pas être éliminés et être déterminés comme étant des hydrocarbures. De même, les composés polaires en quantités importantes peuvent saturer la capacité d'adsorption du Florisil et être par conséquent inclus dans la détermination. Toutefois, dans la norme prEN 14345 "Caractérisation des déchets", il est indiqué qu'une concentration en masse inférieure ou égale à 1 % de composés de polarité plus élevée (par exemple des graisses et huiles d'origine animale ou végétale) ne perturbera pas la détermination de la teneur en hydrocarbures. La préparation et l'activation du Florisil sont donc des étapes importantes de l'analyse.

En cas de présomption de présence de composés polaires en quantités importantes, il est nécessaire d'augmenter la quantité de Florisil.

BIBLIOGRAPHIE

Académie des Sciences : Pollution localisée des sols et des sous-sols par les hydrocarbures et par les solvants chlorés. Rapport n°44, mars 2000, Ed. Tec & Doc, 417 p.

AFNOR : Mise en décharge des déchets – Caractérisation. Recueil de Normes et Réglementations en Environnement, AFNOR, 2002, 803 p.

APPEL (Association Pour la Promotion des Eco-entreprises Lyonnaises) : Comment caractériser une pollution par les hydrocarbures ? Compte-rendu de colloque réalisé par le groupe de travail "Analyses et Mesures Environnementales", 21 mai 2003, 5 p.

ATE (Antipollution Technique d'Entreprise) : Guide d'aide à la décision pour le choix d'une technique de dépollution des sols (à l'usage des ingénieurs et techniciens de l'environnement). ATE éditions, 1998, 195 p.

B.R.G.M. : Guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués. Documents du B.R.G.M., n°298, mars 2001, 83 p.

CCME (Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement) : Document d'information - Standards pancanadiens relatif aux hydrocarbures pétroliers dans le sol. Mai 2001, p.1-3.

http://www.ccme.ca/initiatives/standards.fr.html?category_id=6

Henrion P. : Contribution à l'étude et à la mise au point de techniques analytiques permettant de doser les hydrocarbures totaux dans des matrices solides ou liquides. Thèse de l'université de Metz, 4 juin 1999, 160 p.

RECORD : Déontologie de la métrologie en environnement : contraintes et limites de la métrologie appliquée aux déchets. Rapport RECORD, 31 juillet 1994, 441 p.

Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series (TPHC WGS) : Analysis of petroleum hydrocarbons in environmental media. Edité par Wade Weisman, mars 1998, vol.1, 98 p.

Liste de références bibliographiques complémentaires et /ou de liens internet pertinents (y compris les liens avec les industriels qui commercialisent des kits d'analyses adaptés)

LCTech : Détermination de l'indice d'hydrocarbures suivant la norme EN ISO 9377-2 (Qualité de l'eau) par le système ELUFIX™. Industriel commercialisant un procédé d'extraction respectant la norme citée : http://www.lctech.de/produkte/saeulen/f_saeulen_top.htm

Site "Chemfinder" : <http://chemfinder.cambridgesoft.com/>

5

**Polychlorobiphényles
(PCB)**

Cette fiche a été rédigée par

• **Christine BAZIN**

POLDEN

et vérifiée par

• **Claude HENNEQUIN**

Ancien Directeur scientifique des Laboratoires Wolff -
Environnement (SGS - Multilab)

Polychlorobiphényles (PCB)

1 - Nature et historique du problème posé par les PCB dans les déchets

1-1 description du problème

Selon l'arrêté du 2 février 1998 modifié (cas général ICPE autorisation), l'expression "total des 7 principaux PCB" correspond aux PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180 (annexe VIIa – tableau 1b).

Les PCB (polychloro biphényles) forment un groupe de substances chimiques de synthèse qui font partie des Polluants organiques persistants (POP). Les PCB ont été largement produits par l'industrie chimique entre les années 1930 et 1980. Leurs propriétés (très grande stabilité et résistance à la chaleur) ont permis leur utilisation dans de très nombreuses applications dans les équipements électriques, hydrauliques et les lubrifiants .

Ils ont deux types d'applications principales :

- en systèmes fermés : fluides diélectriques des transformateurs, condensateurs industriels et domestiques, fluides caloripporteurs, systèmes hydrauliques
- en systèmes ouverts : co-formulant de pesticides, agent d'étanchéité (mastic, joints autour des fenêtres, des portes ou autres orifices, PVC, joints pour béton), papier auto-copieur sans carbone réagissant à la pression, huiles industrielles, peintures (peinture pour coques de bateaux), encres d'impression, adhésifs, plastiques, retardateurs de flamme (traitement de carreaux pour plafonds, textiles muraux, meubles), contrôle de la poussière des routes (liants pour l'asphalte).

La destruction des PCB nécessite des techniques associant une température très élevée et un refroidissement brusque.

La toxicité aiguë des PCB est faible pour l'homme : une exposition accidentelle de courte durée aux PCB n'a pas de conséquence grave. Les effets chroniques entraînent des dommages du foie, des effets sur la reproduction et la croissance et probablement cancérigènes, principalement suite à la bio-accumulation des PCB dans les tissus adipeux ¹.

Dans les années 1970, suite aux études sur leur toxicité pour l'homme et à leur persistance dans l'environnement, plusieurs pays en ont limité l'utilisation. En 1985, l'utilisation et la fabrication des PCB ont été strictement restreintes dans la Communauté Européenne.

La décomposition thermique des PCB en présence d'oxygène (cas d'incendies et de certaines incinérations) peut engendrer l'apparition de dioxines et de furannes (principalement des furannes chlorés), composés hautement toxiques.

Leur présence a été détectée partout dans le monde, y compris dans des lieux très éloignés des zones de production ou d'utilisation, et sont potentiellement présents dans tous les milieux (intérieur et extérieur, dans les eaux de surface comme souterraines, dans le sol et la nourriture)², y compris dans le sang humain (jusqu'à 4 µg/l).

¹ PNUE - Lignes directrices pour l'identification des PCB et du matériel contenant des PCB, 1^{ère} parution 1999

² ref : http://europa.eu.int/comm/environment/waste/waste_topics.htm

La Commission européenne a entrepris des actions dans les secteurs suivants :

- les incinérateurs de déchets hospitaliers
- le frittage des déchets de fer
- les fours à arc
- les industries des métaux non ferreux
- les industries diverses émettant isolément de faibles quantités de dioxines (fonderies secondaires de métaux non ferreux, fonderies de fonte, cimenteries)
- les sources d'émissions non industrielles (combustibles de chauffage, incinération domestique de déchets ménagers...)

Aux fins de la directive 96/59/CE du 16 septembre 1996, relative à l'élimination de PCB et des PCT, on entend par "PCB et PCT" :

- les polychlorobiphényles,
- les polychloroterphényles,
- le mono-méthyl-tétrachloro-diphénylméthane,
- le mono-méthyl-dichloro-diphénylméthane,
- le mono-méthyl-dibromo-diphénylméthane

Les congénères de PCB qualifiés de "dioxines-like" ou "PCB de type dioxines" sont les PCB coplanaires (sans atome de chlore en position ortho), et les PCB avec un total de quatre atomes de chlore ou plus, avec une seule substitution en position ortho (2, 2', 6 ou 6'), les deux position 4 et 4' substituées et deux des positions méta substituées (3, 3', 5 et 5'). Il s'agit des congénères suivants :

n° CAS	congénère	identification
32598-13-3	IUPAC n°77	3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl
70362-50-4	IUPAC n°81	3,4,4',5-tetrachlorobiphenyl
32598-14-4	IUPAC n°105	2,3,3',4,4'-pentachlorobiphenyl
74472-37-0	IUPAC n°114	2,3,4,4',5-pentachlorobiphenyl
31508-00-6	IUPAC n°118	2,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl
65510-44-3	IUPAC n°123	2,3',4,4',5'-pentachlorobiphenyl
57465-28-8	IUPAC n°126	3,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl
38380-08-4	IUPAC n°156	2,3,3',4,4',5-hexachlorobiphenyl
69782-90-7	IUPAC n°157	2,3,3',4,4',5'-hexachlorobiphenyl
52663-72-6	IUPAC n°167	2,3',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl
32774-16-6	IUPAC n°169	3,3',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl
39635-31-9	IUPAC n°189	2,3,3',4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl

La liste complète des 209 congénères, avec leur numéro CAS et leur nom est disponible sur le site <http://www.epa.gov/toxteam/pcb/pcbtable.htm>.

1.2 - point réglementaire sur les PCB dans les déchets (juin 2004)

Le point sur la réglementation européenne concernant les PCB est disponible à l'adresse suivante : <http://europa.eu.int/scadplus/leg/en/lvb/l21201.htm>

La Directive 96/59/CE du Conseil du 16 septembre 1996 (élimination des PCB-PCT) ne traite pas du dosage des composés. Elle peut être consultée à l'adresse suivante : http://europa.eu.int/smartapi/cgi/sga_doc?smartapi!celexapi!prod!CELEXnumdoc&lg=fr&numdoc=31996L0059&model=guichett

Les textes régissant les PCB dans les déchets sont les suivants :

La directive du conseil 91/689/CEE du 12 décembre 1991 (déchets dangereux) établit la liste des propriétés qui rendent un déchet dangereux sans fixer de seuil, et en particulier le critère H9 "Infectieux": matières contenant des micro-organismes viables ou leurs toxines, dont on sait ou dont on a de bonnes raisons de croire qu'ils causent la maladie chez l'homme ou chez d'autres organismes vivants (http://admi.net/eur/loi/leg_euro/fr_391L0689.html).

La directive 96/59/CE du 16 septembre 1996 (PCB/PCT) décrit les conditions d'éliminations des appareils contenant des PCB (http://admi.net/eur/loi/leg_euro/fr_396L0059.html).

La décision du conseil n°2003/33/CE du 19 décembre 2002 (admission déchets en décharge) donne des seuils en PCB (somme des 7 congénères) pour les différentes catégories de déchets après lixiviation ou percolation (http://europa.eu.int/eur-lex/pri/fr/oj/dat/2003/l_011/l_01120030116fr00270049.pdf).

L'arrêté type 355A (Polychlorobiphényles – Polychloroterphényles) décrit les conditions d'exploitation d'appareils contenant plus de 30 litres de PCB et fixe des seuils de décontamination.

Les arrêtés du 18 décembre 1992 (stockage de certains déchets industriels spéciaux ultimes et stabilisés - installations existantes et nouvelles installations, abrogés par **l'arrêté du 30 décembre 2002**, préconisent l'analyse des PCB sur le déchet brut et donnent un seuil pour les terres souillées, et les déchets de catégorie C pour les installations existantes (respectivement <http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text0015.htm> et <http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text0016.htm>).

L'arrêté du 10 octobre 1996 (incinération DIS) préconise l'analyse des PCB dans les eaux des puits de contrôle des installations (seuil fixé par arrêté préfectoral), donne des seuils d'admissibilité des déchets à incinérer (PCB-PCT) (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text0006.htm>).

L'arrêté du 9 septembre 1997 (décharges de déchets ménagers) fixe un seuil en PCB pour l'admissibilité des déchets en annexe II (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text0065.htm>).

L'arrêté du 8 janvier 1998 modifié (épandage de boues issues du traitement des eaux usées sur les sols agricoles) fixe des seuils pour les épandages (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text0059.htm>).

L'arrêté du 2 février 1998 modifié (cas général des ICPE - autorisation) définit les limites acceptables en PCB (congénères 28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180) pour les déchets ou effluents, dans le cas général et en cas d'épandage sur des pâturages (http://aidaindustrie-demo.ineris.fr/textes/arretes/ind_arretes/ind3105.htm).

L'arrêté du 7 janvier 2002 (ICPE n°2170 - compostage) dans son annexe II donne des teneurs limites en PCB dans les matières à épandre issues du compostage exprimées en flux cumulé maximum à épandre en dix ans par m² de surface épandue pour les "sept principaux PCB" (congénères 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) (<http://aida.ineris.fr/textes/nomenclature/at2170.htm>).

L'arrêté du 30 décembre 2002 (stockage de déchets dangereux) fixe une teneur limite en PCB pour l'acceptabilité des déchets (article 7). Dans ce texte, l'abréviation "PCB" recouvre, conformément au décret n°2001-63 du 18 janvier 2001 "les polychlorobiphényles, les polychloroterphényles, le monométhyl-tétrachloro-diphényle méthane, le monométhyl-dichloro-diphényl-méthane, le monométhyl-dibromo-diphényl-méthane, ainsi que tout mélange dont la teneur cumulée en ces substances est supérieure à 50 ppm en masse" (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text3406.htm>).

Le décret n°87-59 du 2 février 1987 (mise sur le marché, utilisation et élimination des PCB - PCT) concerne les appareils réputés contenir des PCB (appareils électriques en système clos tels que les transformateurs, résistances et inductances, condensateurs, systèmes caloporteurs, systèmes hydrauliques pour l'équipement souterrain des mines). Il ne préconise aucune méthode d'analyse (<http://aida.ineris.fr/textes/decrets/text2091.htm>).

Le décret n°94-647 du 27 juillet 1994 (limitation du pentachlorophénol et du cadmium) porte sur les conditions de mise sur le marché des substances et préparations contenant du pentachlorophénol (bois ou textiles lourds imprégnés). Il ne préconise aucune méthode d'analyse. Aucun seuil n'est indiqué pour les déchets (<http://aida.ineris.fr/textes/decrets/text2096.htm>).

2 - Fiche signalétique du polluant "PCB"

2.1 – appellations chimiques et formulations commerciales (liste non exhaustive)^[1]

Aceclor (t)	Asbestol (t, c)	Clorphen (t)	Hivar (c)	Nepolin	Saf-T-Kuhl (t, c)
Adkarel	ASK	Delor (Rép. Czech)	Hydol (t, c)	Niren	Saft-Kuhl
ALC	Askarel (t,c) USA	Diaclor (t, c)	Hydrol	No-Famol	Santotherm Japon
Apirolio (t, c)	Bakola	Dialor (c)	Hyvol	No-Flamol (t,c) USA	Santotherm Fed R
Aroclor (t,c) USA	Bakola 131 (t, c)	Disconon (c)	Inclor	NoFlamol	Santoterm
Aroclor 1016 (t,c)	Biclor (c)	Dk (t, c)	Inerteen (t, c)	Non inflammable liquid	Santovac
Aroclor 1221 (t,c)	Chlorextol (t)	Ducanol	Kanechlor(KC) (t,c)Jap	Pheneclor	Santovac 1
Aroclor 1232 (t,c)	Chlorinated diphenyl	Duconol (c)	Kaneclor	Phenoclor (t,c) Fra	Santovac2
Aroclor 1242 (t,c)	Chlorinol USA	Dykanol (t, c) USA	Kaneclor 400	Phenochlor	Siclonyl (c)
Aroclor 1254 (t,c)	Chlorobiphenyl	Dyknol	Kaneclor 500	Phenochlor DP6	Solvol (t, c) Féd R
Aroclor 1260 (t,c)	Clophen (t,c) Allem	EEC-18	Keneclor	Plastivar	Sovol
Aroclor 1262 (t,c)	Clophen-A30	Electrophenyl T-60	Kennechlor	Pydraul USA	Sovtol Féd. Russe
Aroclor 1268 (t,c)	Clophen-A50	Elemex (t, c)	Leromoll	Pyralene (t,c) Fra	Therminol USA
Areclor (t)	Clophen-A60	Eucairel	Magvar	Pyranol (t, c) USA	Therminol Fed R
Abestol (t, c)	Clophen Apirorio	Fenchlor (t,c) Italie	MCS 1489	Pyrochlor	
Arubren	Cloresil	Hexol Fed. Russe	Montar	Pyroclor (t) USA	

t = transformateur

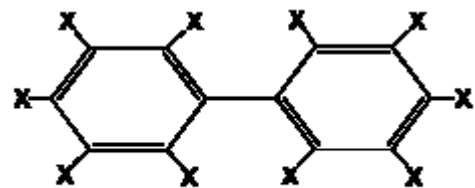
c = condensateur

2.2 - description chimique des PCB

Les PCB sont plus souvent connus en France sous les dénominations commerciales de **Pyralène**, **Aroclor** ou **Askarel** (Askarel est aussi un nom générique utilisé pour les liquides d'isolation non-inflammables dans les transformateurs et les condensateurs).

Les PCB sont des mélanges de congénères de biphényles polychlorés. Chaque molécule de PCB peut contenir jusqu'à 10 atomes de chlore.

Le degré de chloration est en général indiqué par la nomenclature commerciale. Par exemple, dans la série des Aroclors, on utilise un code à quatre chiffres dont les deux derniers correspondent au pourcentage massique de chlore dans le mélange (c'est à dire que l'Aroclor 1254 correspond à un mélange contenant 54% de chlore). Phénochlor DP6 et Clophen A 60 correspondent dans les deux cas à des biphényles contenant en moyenne 6 atomes de chlore par molécule.^[6]

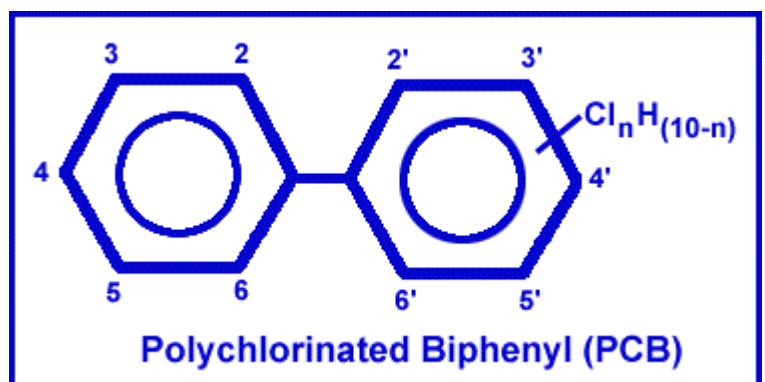


Les atomes de chlore sont numérotés selon leur position conformément au diagramme suivant :

Un composé unique, précisément défini par le nombre d'atomes de chlore et leur position, est appelé un "congénère". La dénomination de chaque congénère et spécifique du nombre et de la position des d'atomes de chlore. Par exemple, le 4,4'-dichlorobiphenyl est un congénère à deux atomes de chlore substitués en position para (positions 4 et 4' sur le diagramme).

On connaît 209 congénères de PCB différents.

Une liste complète des 209 congénères peut être consultée sur le site de l'US EPA http://www.epa.gov/toxteam/pcb/equiv_names.htm. Une des nomenclatures les plus courantes est celle de Ballschmiter et Zell (1980) qui attribue à chaque congénère un numéro "Bz" entre 1 et 209.



Les Aroclor sont des mélanges de congénères. A titre d'exemple, le tableau ci-dessous résume la proportion de congénères dans les principaux Aroclor^[4].

Correspondances entre quelques "Aroclors" et "congénères" ^[4]

congénère	Aroclor				
	Aroclor 1242	Aroclor 1016	Aroclor 1248	Aroclor 1254	Aroclor 1260
PCB 28	13,30 %	14,48 %	- -	- -	- - / 0,04 %
PCB 52	4,08 %	4,35 %	8,36 %	4,36 / 4,2 %	1,91 / 0,25 %
PCB 101	0,27 %	- -	1,50 %	6,98 / 8,8 %	5,04 / 2,50 %
PCB 118	- -	- -	- -	8,09 / 9,5 %	2,00 / 0,49 %
PCB 138	0,08 %	- -	0,19 %	4,17 / 7,6 %	5,01 / 6,50 %
PCB 153	0,02 %	- -	0,13 %	3,32 / 6,10 %	8,22 / 9,60 %
PCB 180	- -	- -	- -	0,76 / 1,20 %	7,20 / 9,10 %
PCB totaux	17,75 %	18,83 %	10,18 %	27,68 / 37,40 %	29,38 / 28,48 %

2.3 - propriétés chimiques et comportementales des PCB

Etat physique à 20°C et 1 atm : liquide huileux.

Hydrosolubilité :

La solubilité des PCB diminue avec l'augmentation de la chloration : de 0,04 à 0,2 mg/l ^[2].

Stabilité chimique :

D'une façon générale, les PCB sont des composés chimiquement stables. Néanmoins, ils peuvent être partiellement transformés en dibenzofurannes polychlorés (PCDF) sous conditions pyrolytiques oxydantes.

Biodégradabilité :

Les congénères les plus courants sont relativement dégradables à long terme. Néanmoins, douze congénères de PCB (voir paragraphe 1.1) tendent à être des PCB à caractère " dioxine", c'est-à-dire très stables et résistants à la biodégradation et au métabolisme. Cette dernière catégorie de congénères a été retrouvée dans toutes les matrices environnementales.

Concentrations seuils dans l'environnement

Seuils pour la somme des 7 principaux PCB : niveau de référence : 0,02 mg/kg ;
seuil d'intervention : 1 mg/kg (Pays Bas, 1995)^[3].

Déchets spécifiques susceptible de contamination aux PCB ^[*]

- Résidus de fabrication de l'industrie chimiques
- Sédiments de dragages de plans d'eau et de cours d'eau
- Eaux d'écoulements d'incendies dans des réseaux de distribution d'électricité (ex: transformateurs)
- Matériaux provenant de bâtiments incendiés
- Eau de refroidissement ou condensats de pompage
- Déchets des procédés de réutilisation d'huile, huiles recyclées dans des équipements
- Formulations de pesticides, de savon noir
- Déchets (capitonnage, rembourrage, isolants) issus du déchetage de voitures et d'appareils.

* Dobson and van Esch 1993; Durfee 1976; Franklin Associates 1984; ICF 1989a.

3 - Analyse chimique

Il existe un certain nombre de méthodes d'analyses et de kits de détection disponibles pour déterminer la présence de PCB dans un matériau. Par exemple, la chromatographie en phase gazeuse à colonne remplie, la chromatographie liquide sur couche fine et la chromatographie liquide haute performance, chacune d'entre elles peuvent fournir une information précise sur les niveaux de concentration en PCB.

Il existe aussi des tests simples qui indiquent seulement la présence éventuelle de PCB, peuvent fournir des informations reproductibles sur la concentration en PCB totaux.

3.1 – principes généraux de l'analyse des PCB

Le prétraitement des échantillons consiste en une extraction par un solvant apolaire ou par CO₂ supercritique (non normalisée), les méthodes étant liées à la nature physique du déchet (liquide, pâteux, solide)^[5] :

- Echantillons liquides : extraction liquide / liquide (ampoule ou continue)
ou extraction liquide / solide (silice greffée, carbone graphitisé)
- Boues aqueuses : extraction solide / liquide (ampoule) ou centrifugation
extraction solide / solide (soxhlet)
- Liquides organiques : dilution (hexane)
ou extraction liquide / liquide
- Déchets pâteux : prétraitement au méthanol ou Na₂SO₄ anhydre jusqu'à un aspect pulvérulent
extraction solide / liquide (soxhlet ou ultrasons ou CO₂ supercritique)
- Solides : broyage fin et mélange avec Na₂SO₄ anhydre jusqu'à un aspect pulvérulent
extraction solide / liquide (soxhlet ou ultrasons ou SFE)

Ensuite, l'extrait liquide est purifié (Florisol, silice greffée C18, carbone graphitisé...) et concentré par évaporation (sous vide dans un évaporateur rotatif, dans un appareil de Kuderna Danish, sous jet d'air ou d'azote).

L'extrait purifié est analysé par chromatographie en phase gazeuse capillaire et détection sur détecteur à capture d'électrons (ECD) spécifique des composés chlorés.

L'étalon interne est du décachlorobiphényle, parfois du décafluorobiphényle ou des PCB ¹³C.

La méthode ne permet pas d'identifier et de quantifier chacun des constituants d'un mélange de PCB car ces mélanges d'isomères sont très complexes et les chromatogrammes obtenus pour les échantillons sont souvent très différents des chromatogrammes des mélanges étalons. La méthode de quantification et d'identification la plus courante est de considérer les cinq principaux pics du chromatogramme de l'Aroclor cherché et de l'échantillon. On effectue un étalonnage externe avec prise en compte de la somme des aires des cinq pics étudiés (d'où l'expression des résultats en Aroclor 1254 par exemple).

Remarque^[5] : La difficulté d'identification des PCB dans un mélange et l'amélioration des techniques de chromatographie ont conduit plusieurs pays européens à abandonner l'expression de "PCB totaux" au profit de "congénères spécifiques" (nécessité d'analyser avec une colonne capillaire de très bonne résolution d'une longueur minimale de 50 m ; la norme XP X 33-012 donne des critères pour évaluer la bonne qualité de la séparation).

3.2 – méthodes d'analyses prescrites par la réglementation (le cas échéant)

Le tableau ci-dessous présente une synthèse des préconisations réglementaires pour les PCB dans les déchets.

texte réglementaire	méthode d'analyse préconisée	type de PCB
Décision du conseil du 19-12-02 (admission déchets en décharge)	- -	somme des 7 congénères
Arrêtés du 18-12-92 (stockage DIS)	NF X90-120	- -
Arrêté du 08-01-98 modifié (épandage de boues)	méthode d'analyse décrite annexe V-4 tableau 6b	- -
Arrêté du 2-02-98 modifié (cas général ICPE autorisation)	méthode analytique décrite annexe VIIc	- -
Arrêté du 30-12-02 (stockage de déchets dangereux)	NF XP 30-443 pour les déchets bruts ^(*) ISO 10 382 pour les terres	- -
Circulaire du 28-12-90 (ICPE - étude déchets)	NF T90-120 pour les déchets NF T90-120 pour les lixiviats	- -
La circulaire n°281 du 21-02-01 (applicat. décret 87-59 PCB-PCT)	liste non exhaustive des méthodes de mesure et de détection : - kits : test "Sorelia" (chlore organique) - spectrométrie fluorescence X (semi-quantitatif) - EN 12776-1 et pr EN 12776-2 (produits pétroliers et huiles) - IEC 61619 (liquides d'isolation)	- -

^(*) : après vérifications, il n'existe pas de norme AFNOR XP30-443, en revanche, il existe une norme XP30-453 portant sur les PCB dans les déchets

3.2.1 méthode analytique de l'arrêté du 2 février 98 modifié (ICPE), annexe VIIc et de l'arrêté du 8 janvier 98 modifié (épandage de boues sur les sols agricoles), annexe V-4 tableau 6b

La méthode est décrite dans ses grandes lignes pour les sols :

- extraction à l'aide d'un mélange acétone/éther de pétrole de 20 g MS
- séchage par sulfate de sodium,
- purification à l'oxyde d'aluminium ou par passage sur colonne de célite ou gel de bio-beads, et, si nécessaire, une purification supplémentaire par chromatographie de perméation de gel.
- concentration
- analyse par CPG –détecteur ECD ou en spectrométrie de masse

Dans le cas d'effluents ou de déchets liquides, une préparation préalable est nécessaire :

- centrifugation de 50 à 60 g de matrice,
- extraction du surnageant à l'éther de pétrole
- extraction du culot à l'acétone, suivie d'une seconde extraction à l'éther de pétrole
- combinaison des deux extraits après lavage à l'eau de l'extrait de culot

3.2.2 NF ISO 10 382 (X31-118) - Qualité du sol - Dosage des pesticides organochlorés et des PCB - Méthode par CPG avec détection capture d'électrons, mars 2003

Domaine d'application :

Cette norme spécifie une méthode de dosage quantitatif de 7 biphényles et 17 pesticides organochlorés dans le sol et est applicable à tous les types de sols.

Elle permet d'obtenir des limites de détection de 0,1 µg/kg à 4 µg/kg (exprimés en matière sèche).

Principe :

L'échantillon pour essai est extrait avec un solvant hydrocarboné après traitement.

L'extrait est concentré, les composés polaires sont éliminés à travers une colonne d'oxyde d'aluminium. L'éluat est concentré, le soufre élémentaire est retiré de l'extrait.

L'extrait est analysé en chromatographie en phase gazeuse, les différents composés sont séparés à l'aide d'une colonne capillaire avec une phase stationnaire de faible polarité. La détection est réalisée avec un détecteur à capture d'électrons (ECD).

Les PCB et les pesticides organochlorés sont identifiés et quantifiés en comparant les temps de rétention relatifs et les aires de pics relatives par rapport aux étalons internes ajoutés, aux variables correspondantes d'une solution étalon externe.

L'efficacité de la procédure dépend de la composition du sol examiné. La procédure décrite ne tient pas compte de l'extraction incomplète causée par la structure et la composition de l'échantillon de sol.

Les PCB étalons sont les suivants : 28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180.

Les PCB étalons internes sont le PCB 155 et le PCB 143 ou le PCB 207.

Limites de quantification – plage de validité - fidélité :

La limite de quantification de la méthode dépend de la précision des étapes. Il est possible d'atteindre de 0,1 µg/kg à 4 µg/kg (exprimés en matière sèche).

Les résultats d'essais interlaboratoires obtenus pour 5 échantillons de sols et de sédiments différents par 6 à 10 laboratoires sont les suivants :

Répétabilité des résultats

<i>congénère</i>	<i>limite de détection sol (mg/kg MS)</i>	<i>limite de détection sédiment (mg/kg MS)</i>	<i>répétabilité (r) sol (%)</i>	<i>répétabilité (r) sédiment (%)</i>
<i>PCB 28</i>	<i>1,0</i>	<i>1,5</i>	<i>10</i>	<i>10</i>
<i>PCB 52</i>	<i>1,7</i>	<i>1,0</i>	<i>9</i>	<i>9</i>
<i>PCB 101</i>	<i>0,5</i>	<i>0,4</i>	<i>8</i>	<i>7</i>
<i>PCB 118</i>	<i>0,5</i>	<i>0,5</i>	<i>5</i>	<i>10</i>
<i>PCB 138</i>	<i>3,1</i>	<i>0,3</i>	<i>6</i>	<i>4</i>
<i>PCB 153</i>	<i>0,8</i>	<i>0,2</i>	<i>5</i>	<i>10</i>
<i>PCB 180</i>	<i>0,4</i>	<i>0,3</i>	<i>5</i>	<i>5</i>

avec "répétabilité" : différence entre eux résultats d'essais obtenus par le même opérateur, avec la même chaîne analytique, sur un même échantillon pour essai, dans des conditions expérimentales identiques

Répétabilité des résultats

<i>congénère</i>	<i>argile SC 101</i>		<i>sable SS 155</i>		<i>sédiment WC 102</i>		<i>sédiment WC 106</i>	
	<i>écart type relatif (%)</i>	<i>concentration (µg / kg MS)</i>	<i>écart type relatif (%)</i>	<i>concentration (µg / kg MS)</i>	<i>écart type relatif (%)</i>	<i>concentration (µg / kg MS)</i>	<i>écart type relatif (%)</i>	<i>concentration (µg / kg MS)</i>
<i>PCB 28</i>	<i>29</i>	<i>3</i>	<i>89</i>	<i>490</i>	<i>59</i>	<i>62</i>	<i>130</i>	<i>64</i>
<i>PCB 52</i>	<i>59</i>	<i>3</i>	<i>61</i>	<i>370</i>	<i>54</i>	<i>37</i>	<i>104</i>	<i>110</i>
<i>PCB 101</i>	<i>27</i>	<i>5</i>	<i>103</i>	<i>700</i>	<i>52</i>	<i>47</i>	<i>52</i>	<i>29</i>
<i>PCB 118</i>	<i>29</i>	<i>4</i>	<i>46</i>	<i>490</i>	<i>47</i>	<i>34</i>	<i>-</i>	<i>-</i>
<i>PCB 138</i>	<i>40</i>	<i>7</i>	<i>23</i>	<i>610</i>	<i>66</i>	<i>41</i>	<i>-</i>	<i>-</i>
<i>PCB 153</i>	<i>27</i>	<i>8</i>	<i>40</i>	<i>480</i>	<i>47</i>	<i>50</i>	<i>142</i>	<i>110</i>
<i>PCB 180</i>	<i>20</i>	<i>5</i>	<i>79</i>	<i>260</i>	<i>57</i>	<i>24</i>	<i>93</i>	<i>30</i>

avec "répétabilité" : différence entre eux résultats d'essais obtenus par le même opérateur, avec la même chaîne analytique, sur un même échantillon pour essai, dans des conditions expérimentales identiques

3.2.3 NF EN ISO 6468 (T90-120) - Dosage de certains insecticides organochlorés, des PCB et des chlorobenzènes - Méthode par CPG après extraction liquide-liquide, février 1997

Domaine d'application :

Eau de surface, eau souterraine, eaux potables.

La méthode est applicable aux effluents mais, compte tenu de la présence de matières organiques, de matières en suspension et de colloïdes, les interférences sont plus nombreuses et les seuils analytiques plus élevés.

Principe :

Extraction liquide-liquide par un solvant apolaire ; séchage de l'extrait ; étalonnage avec des solutions étalons (type Aroclor) de concentrations appropriées ; chromatographie en phase gazeuse et détection par un détecteur à capture d'électrons. Quantification selon l'étalonnage et en tenant compte du volume de l'extrait final et du volume analysé.

La méthode ne permet pas d'identifier et de quantifier chacun des constituants d'un mélange de PCB. Elle permet seulement d'évaluer quantitativement certains PCB (28, 52, 101, 138, 153, 180, 194) présents dans l'eau analysée, en les exprimant conventionnellement en DP5 (Aroclor 1254 par exemple).*

Interférences signalées :

Matière organique, colloïdes et matières en suspension.

La méthode est applicable aux échantillons contenant moins de 0,05 g/l de matières en suspension.

Toute substance détectée par le détecteur à capture d'électrons et dont le temps de rétention est indifférentiable de celui d'un des composés recherchés, interfère. En pratique de nombreuses substances interférentes peuvent être éliminées lors des opérations d'extraction et de purification.

Limites de quantification – plage de validité :

Pour les eaux à faible charge organique le seuil de détection est de 1 ng/l à 50 ng/l selon le composé.

3.2.4 NF XP X30-453 - Détermination de polychlorobiphényles (PCB) par congénères dans les déchets - Séparation et détermination quantitative de certains congénères par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire avec ECD, juillet 2002

Domaine d'application :

La norme est applicable à tous les types de déchets.

Principe :

La norme décrit une méthode de détermination quantitative de certains congénères de polychlorobiphényles (18, 28, 31, 44, 52, 101, 118, 138, 149, 153, 170, 180, 194) dans les déchets.

Les déchets solides, pâteux et homogénéisables sont extraits à l'acétone/n-hexane, l'eau est éliminée, puis la phase organique est séparée. Les composés interférant sont éliminés de la phase organique par la méthode de purification appropriée. L'extrait purifié est analysé par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire avec détecteur à capture d'électron. La concentration de chacun des congénères considérés est quantifiée suivant une méthode d'étalonnage interne ou externe.

Pour les déchets liquides et/ou les phases liquides non homogénéisables, il est nécessaire de mettre en œuvre les méthodes d'extraction, de purification et de dosage décrites dans les normes prEN 12766-1 (produits pétroliers et huiles usagées), NF EN ISO 6468 (eaux) et NF EN 61619 (isolants liquides) selon les cas.

* DP5 est le nom commercial français pour un mélange d'isomères de PCB correspondant à l'Aroclor 1254 (dénomination américaine)

L'annexe C de ce texte présente plusieurs méthodes de purification et de séparation.

L'annexe D décrit une méthode d'évaluation rapide de la teneur en PCB (6 congénères 28, 52, 101, 153, 138, 180).

Interférences signalées :

Les interférences co-extraites des échantillons varient considérablement selon la matrice ; des techniques de purification adaptées peuvent être nécessaires pour parvenir au degré voulu de discrimination et de quantification.

Les sources d'interférences et d'erreurs propres à cette méthode peuvent être regroupées dans les catégories suivantes :

- contamination du matériel de traitement de l'échantillonnage, des réactifs ou des solvants,
- contamination des surfaces du détecteur, des surfaces de la colonne, des parties constitutives ou du gaz vecteur utilisé pour l'analyse par CPG,
- composés extraits de la matrice de l'échantillon auxquels le détecteur réagira,
- composés extraits de la matrice de l'échantillon qui peuvent influencer sur la réponse du détecteur (présence d'huile dans la matrice de l'échantillon)
- introduction de phtalates pendant la préparation de l'échantillon (les plastiques souples ordinaires contiennent des quantités variables de phtalates qui peuvent facilement être extraits au cours des analyses),
- présence de soufre élémentaire dans la matrice de l'échantillon.

Limites de quantification – plage de validité : *Non définies dans le texte.*

3.2.5 NF EN 12766 (T60-184-1 et -2) - Produits pétroliers et huiles usagées - Détermination des PCB et produits connexes

Partie 1 : Séparation et dosage de certains congénères PCB par chromatographie gazeuse avec détecteur à capture d'électrons

Partie 2 : calcul de la teneur en polychlorobiphényles (PCB)

Domaine d'application :

La partie 1 de la norme décrit une méthode pour déterminer la concentration de plus de 12 PCB, individuels ou groupes de congénères, dans des produits pétroliers et produits connexes par une procédure spécifique de séparation par chromatographie gazeuse. La deuxième partie décrit des procédures de quantification.

Cette norme s'applique aux produits pétroliers, bruts ou traités (ex : déchlorés), y compris aux huiles synthétiques ainsi qu'aux produits pétroliers et huiles synthétiques présents dans les déchets. Elle ne s'applique pas aux fluides isolants pour lesquels on doit utiliser la norme EN 61619.

Principe :

Une procédure de purification appropriée à la nature de l'échantillon est appliquée pour éliminer les impuretés susceptibles d'interférer avec l'analyse. Les congénères de PCB sont déterminés par chromatographie gazeuse, avec une colonne capillaire performante, un détecteur à capture d'électrons et un étalon interne.

Les congénères sont séparés individuellement ou en petits groupes de pics chevauchants. Les congénères isolés et les groupes non résolus sont identifiés à l'aide d'un mélange étalon préparé à partir d'Aroclors et en fonction de leurs temps de rétention relatifs.

L'annexe C du texte fournit une liste des 209 congénères.

L'annexe D fournit des listes de fournisseurs de congénères, de colonnes appropriées, d'étalons de calibration.

Interférences signalées :

La colonne de chromatographie gazeuse préconisée ne sépare pas le congénère 138 du congénère 163, on observe un chevauchement de 25 à 35% des pics. La concentration en PCB 138 déterminée par cette méthode inclut la concentration en PCB 163 évaluée en utilisant le facteur de réponse du PCB 138.

Il faudrait, de plus, vérifier que la colonne préconisée sépare complètement le PCB 101 du PCB 48 avec la méthode décrite.

Limites de quantification – plage de validité :

La limite de quantification de la méthode dépend de la précision des étapes.

Le seuil inférieur pour un congénère isolé est d'environ 0,2 mg/kg.

Répétabilité et reproductibilité des résultats

<i>concentration par congénères (mg/kg)</i>	<i>répétabilité (mg/kg)</i>	<i>reproductibilité (mg/kg)</i>
0,2	0,04	0,1
0,5	0,08	0,2
1,0	0,1	0,5
1,5	0,2	0,7
2,0	0,2	1,0

avec "répétabilité" : différence entre eux résultats d'essais obtenus par le même opérateur, avec la même chaîne analytique, sur un même échantillon pour essai, dans des conditions expérimentales identiques,

et "reproductibilité" : différence entre deux résultats d'analyse obtenus par différents opérateurs, dans différents laboratoires, sur un même échantillon pour essai.

3.2.6 NF EN 61619 (C27-236) - Isolants liquides - Contamination par les polychlorobiphényles (PCB) - Méthode de détermination par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire, juillet 1997

Domaine d'application :

Ce document spécifie une méthode de détermination de la concentration des PCB dans les liquides isolants non halogénés par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire à haute résolution en utilisant un détecteur à capture d'électrons.

3.2.7 autres normes existantes

Ces références sont données pour information. Leur contenu n'a pas été détaillé.

XP X33-012, mars 2000 - Caractérisation des boues - Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des polychlorobiphényles (PCB)

NF EN 12766-1 (T60-184-1), octobre 2000 - Produits pétroliers et huiles usagées - Détermination des PCB et produits connexes - Partie 1 : séparation et dosage d'une sélection de congénères de PCB par chromatographie en phase gazeuse (CG) avec utilisation d'un détecteur à capture d'électrons (ECD).

XP T60-184, juin 1995, Produits pétroliers et lubrifiants - Détermination des polychlorobiphényles (PCB) dans les huiles minérales - Méthode chromatographique en phase gazeuse sur colonne capillaire.

NF EN ISO 15318 (NF Q03-086), février 2000 - Pâtes, papiers et cartons - Détermination de 7 polychlorobiphényles (PCB) spécifiés.

NF C27-234, mai 1990 - Fluides pour applications électrotechniques - Détermination des polychlorobiphényles (PCB) dans les huiles minérales isolantes par chromatographie en phase gazeuse (CPG) sur colonnes remplies.

3.3 - autres méthodes d'analyses (dont les méthodes d'analyses rapides)

3.3.1 méthodes chromatographiques

Les méthodes d'analyses décrites ci-dessous peuvent renseigner à la fois sur les concentrations en PCB et sur la vérification de la présence de PCB.

Ces méthodes nécessitent des équipements spécifiques et devraient être effectués par des personnes formées à cet effet. Quelques méthodes peuvent ne fournir que les résultats de concentration totale en PCB alors que d'autres peuvent indiquer la présence des congénères individuels de PCB.

- ◆ **Chromatographie sur couche mince (TLC).** Cette méthode peut être utilisée pour tester de manière spécifique les niveaux de concentration des PCB dans les huiles, les sols et dans les préparations commerciales de PCB. Cette méthode n'est pas toujours précise, mais peut produire des estimations d'ordre de grandeur. (US EPA 1985 <http://www.epa.gov/toxteam/pcbld/>).
- ◆ **Chromatographie gazeuse (GC).** La GC détecte la présence de composés chimiques organiques dans une faible quantité d'huile ou de solvant volatil tel que le n-hexane. L'huile peut être analysée après dilution dans un solvant, suivi de l'injection dans l'appareil. Les composés organiques se trouvant dans les sols, les déchets solides ou dans l'eau sont d'abord extraits (dissous dans un solvant), et l'extrait est ensuite injecté dans l'appareil. Les composés organiques dans l'air sont d'abord adsorbés sur un support solide, puis désorbés par un solvant et injectés. Le chromatographe vaporise l'échantillon et l'injecte dans une colonne qui sépare les divers composés organiques présents. Divers détecteurs en fin de colonne génèrent un signal proportionnel à la quantité de chaque composant présent dans le mélange.
Par exemple, les détecteurs qui capturent les électrons sont sensibles à la présence de composés chlorés et sont habituellement utilisés pour les analyses de PCB car ils ne réagissent pas avec les composés non-chlorés qui pourraient aussi être présents dans le mélange.
Des détecteurs de spectromètre de masse permettent de distinguer différents composés chimiques mal séparés par le CG et sont, utilisés pour analyser les échantillons dans lesquels plusieurs composés autres que les PCB sont présents, ou lorsqu'il est nécessaire d'analyser des congénères spécifiques des PCB.
- ◆ **Chromatographie gaz-liquide / détection par capture d'électron.** Cette méthode permet d'analyser la concentration en PCB dans un échantillon d'air en faisant traverser l'air au travers d'un matériau adsorbant. Les PCB adsorbés sont ensuite désorbés et le nouveau mélange est analysé par chromatographie gaz-liquide avec capture électronique. Les résultats sont comparés par rapport à une courbe standard de concentration en PCB. Cette méthode pourrait être utilisée pour tester des échantillons d'air ambiant, par exemple dans un bâtiment dans lequel des PCB auraient été renversés.
- ◆ **Chromatographie gazeuse à colonne remplie / détection par capture d'électrons (GC/ECD).** Cette technique est peu coûteuse à mettre en oeuvre. Elle peut être utilisée pour analyser des échantillons de fuite sur sites, des huiles de transformateurs et d'autres milieux similaires (US EPA 1985 ; 40 CFR Partie 136 Appendice A, méthode 608). Elle est cependant considérée comme obsolète par certains laboratoires.

- ◆ **Chromatographie gazeuse sur colonne capillaire.** Cette méthode est utilisée pour déterminer les concentrations en PCB des extraits solides et aqueux. Les colonnes capillaires peuvent être utilisées avec des **détecteurs à capture électronique ou des détecteurs à conductivité électrolytique**. Cette méthode est plus rapide et possède une meilleure résolution et sélectivité que la chromatographie gazeuse sur colonnes. Elle pourrait être utilisée sur un site où il y a eu des fuites, tant pour les sols que pour l'eau et même éventuellement pour tester les huiles de transformateur ou d'autres huiles provenant d'équipements électriques (US EPA - rapport n°SW-846, chap. 4.3.1, n°8082A).
- ◆ **Chromatographie gazeuse/Détecteur Hall à conductivité électrolytique.** Cette méthode détecte de manière sélective les PCB dans les huiles usagées, dans les fluides hydrauliques, dans les liquides de condensateurs et dans les huiles de transformateurs. La chromatographie gazeuse avec détection Hall à conductivité électrolytique est moins précise que la chromatographie gazeuse à capture d'électrons.
- ◆ **Chromatographie gazeuse/spectrométrie de masse.** Cette méthode permet une identification très spécifique des PCB, parfois même en isolant les isomères individuels des PCB. Elle est cependant généralement moins sensible à de bas niveaux de concentration en PCB que plusieurs des autres méthodes mentionnées ci-dessus. Elle est toutefois difficile à mettre en œuvre.
- ◆ **Extraction thermique/Chromatographie gazeuse/spectrométrie de masse (TE/GC/MS).** Cette méthode permet une détermination rapide des PCB dans les sols, les boues et les déchets solides (US EPA rapport n°SW-846, chap. 4.3.2, n°8275 A).

3.3.2 tests simples

Les tests devraient servir d'étape préliminaire, car ils ne quantifient pas la concentration en PCB ni ne fournissent une vérification complète de la présence en PCB. Ces tests s'appliqueront surtout pour les huiles PCB provenant des applications dans les systèmes fermés et semi-fermés.

- ◆ **Test de densité.** Ce test compare la densité d'une huile de transformateur à celle de l'eau pour déterminer la présence des PCB. En observant si l'échantillon d'huile flotte ou coule, il est possible de déterminer si des PCB sont présents (les PCB sont plus denses que l'eau, tandis que les huiles minérales sont moins denses). Des informations sur ce test sont disponibles en ligne à l'adresse <http://www.tredi.co.nz/html/identify.htm>.
- ◆ **Test de présence en chlore.** Cette méthode vérifie la présence de chlore dans les huiles de transformateurs pour détecter la présence de PCB. La présence de PCB est vérifiée en observant la couleur d'une flamme en brûlant l'huile sur un fil de cuivre dans la flamme d'un bec de gaz. Le chlore va colorer la flamme en vert. Le test repose sur la réaction suivante : $RX + Cu + O_2 \rightarrow CuX_2 + H_2O + CO_2$, le composé "CuX₂" produisant une flamme vert bleuté caractéristique. Les autres huiles minérales, sans chlore, ne colorent pas la flamme. Des informations sur ce test sont disponibles en ligne à l'adresse : <http://www.tredi.co.nz/html/identify.htm>.
- ◆ **Fluorescence X.** Elle permet de vérifier très rapidement si la teneur en PCB est inférieure à 50 ppm. En effet, si la concentration en chlore est inférieure à 20 ppm, la concentration en PCB sera inférieure à 50 ppm.

3.3.3 kits de détection

Les kits de détection sont utiles lorsque des équipements de laboratoire sophistiqués ne sont pas facilement accessibles ou quand un simple dépistage de base est suffisant. Ces kits utilisables sur le terrain détectent la présence de composés chimiques chlorés, mais ne sont pas spécifiques pour les

PCB. De ce fait, des résultats négatifs sont des indications utiles sur l'absence de PCB ou autres composés organo-halogénés, mais des tests positifs indiquent seulement la présence éventuelle de PCB sans la quantifier. La confirmation exigera l'emploi de méthodes de laboratoire. La plupart de ces kits fournissent l'équipement nécessaire pour l'application des tests.

- ◆ **Spectrophotomètre DR/2010 Portable Datalogging.** Il s'agit d'un appareil portable pour le terrain, qui analyse la qualité de l'eau. Le spectrophotomètre est préprogrammé avec 120 méthodes d'analyse de la maison Hach (<http://www.hach.com>)
- ◆ **Clor-N-Oil.** Ce kit peut tester la présence en PCB dans les huiles de transformateur. Le test utilise un changement de couleur pour indiquer la présence de chlore et de ce fait, la présence probable de PCB. Ce kit de détection peut être obtenu chez Dexsil Corporation (<http://www.dexsil.com>).
- ◆ **Analyseur L2000 de PCB et de chlore.** Ce kit est prévu pour tester la présence de PCB dans les sols et dans les huiles de transformateurs. Le test fait tout d'abord réagir l'échantillon avec un réactif qui enlève tous les atomes de chlore de la molécule organique, puis une électrode spécifique pour chlorures détermine la concentration en PCB dans l'échantillon obtenu. Le site Internet est <http://www.dexsil.com>
- ◆ **Colorimètre Series DR/800.** Il s'agit d'un petit colorimètre qui peut vérifier la présence de PCB (chlorures) dans l'eau (<http://www.hach.com>).
- ◆ **Spectrophotomètre UV-VIS DR/4000.** Ce kit effectue des analyses de la qualité de l'eau. Ce spectrophotomètre utilise des bandes de test. Il est fourni pré-programmé avec 130 méthodes d'analyse de la maison Hach mais il peut être programmé pour d'autres analyses de la qualité de l'eau (<http://www.hach.com>).

3.4 – variabilité des résultats analytiques et interférences analytiques connues

3.4.1 limites de quantification habituelles suivant les matrices et les techniques analytiques

Limites de détection pour les PCB en fonction des matrices et de leur préparation^[5]

type de matrice	prétraitement	prise d'essai	principe de la mesure	unités de mesure	limite de détection	précision
Déchets aqueux	Extraction liq/liq Purif. Florisil et élution fractionnée Evaporation Concentration	500 ml à 1 l	Analyse spécifique : par CPG capillaire détection par capture d'électrons Etalon interne : isomère 209	"PCB totaux" en DP5 ou Aroclor ^(*) ou congénères spécifiques ^(#)	20 ng/l	± 50% (eau souterraine à 100 µg/l)
Déchets boueux	Traitement préalable au CH ₃ OH ou mélange avec Na ₂ SO ₄ anhydre					
Déchets solides	Extraction par solvant en Soxhlet ou par ultrasons Purif. Florisil Extraction par CO ₂ supercritique	10 à 50 g Soxhlet 1 à 5 g ultrasons 1 à 2 g CO ₂ SFE	1 mg/kg par Aroclor 0,1 mg/kg (concentration poussée par ultrasons)			

(*) les quatre familles de mélanges d'Aroclor 1242, 1248, 1254 et 1260 couvrent tous les degrés de chloration des PCB

(#) les congénères spécifiques IUPAC 28, 52, 101, 118, 138, 158 et 180 couvrent divers degrés de chloration

3.4.2 rendements d'extraction

Les rendements d'extraction doivent être évalués par addition d'un étalon interne connu dans l'échantillon avant extraction. Les rendements obtenus sont extrêmement variables selon la nature et l'état physique du déchet et selon le mode et les conditions d'extraction. ^[5]

Une étude des PCB dans les sols étalons (Eurosoil) a montré l'intérêt de l'extraction par CO₂ supercritique avec des rendements de 70 à 100%, par rapport à l'extraction au soxhlet (de 60 à 80%) lors de laquelle les sols argileux et humides sont les plus mal extraits. Par contre, pour d'autres déchets tels que le bois ou le charbon actif, l'extraction des PCB par soxhlet est plus efficace que par CO₂ supercritique (<50% pour les bois et 20% pour le charbon actif). ^[5]

Note : La validation d'une méthode analytique pour les micropolluants organiques est toujours une étape délicate à concevoir et à mettre en œuvre. Pour les matrices solides, il est souhaitable de se référer à des matériaux certifiés (sols disponibles, boues rares). Ces matériaux connus permettent au laboratoire de prouver qu'il a la maîtrise du processus analytique (extraction, concentration, purification et chromatographie). Le dopage est une solution qui requiert de l'expérience car :

- les/les composé(s) ajouté(s) ne se comporte(nt) pas vis-à-vis de l'extraction comme des éléments "natifs" ;
- il faut plusieurs étalons pour couvrir la gamme de PCB car, selon le degré de chloration, le comportement (extraction, concentration, purification) n'est pas le même ;
- le dopage met en œuvre deux étapes : méthodologie de dopage puis extraction et dosage. Dans le cas des matrices solides, le dopage avec des composés non polaires en milieu hétérogène est délicat.

Enfin, compte tenu de l'allure du chromatogramme des PCB, le recours à des congénères marqués est indispensable, ce qui impose l'analyse en GC/MS.

3.4.3 évolution de l'échantillon

La stabilité chimique des PCB permet de s'affranchir de l'ajout de réactifs pour la stabilisation chimique des échantillons.

3.4.4 interférences analytiques connues

Des interférences sont connues sur CPG/ECD avec les composés polaires oxygénés (phtalates, organohalogénés non PCB, composés nitrés...), le soufre ^[5], ainsi qu'avec les hydrocarbures mal séparés par la CPG/MS.

- Notes :
- les phtalates sont aisément repérables (di-éthyl-hexyl-phtalate et dibut-phtalate) ;
 - en ECD, les hydrocarbures à faible concentration ne répondent pas ;
 - la purification des extraits (H₂SO₄ concentré) est un procédé efficace pour éliminer un grand nombre d'interférences ;
 - la présence de soufre et de composés soufrés entraîne des difficultés si les teneurs sont élevées. Une ancienne méthode de traitement de l'extrait par une goutte de mercure et agitation aux ultrasons permettait de former des dérivés soufrés insolubles, mais l'utilisation du mercure est à éviter.

3.4.5 échantillonnage au laboratoire

La stabilité des PCB permet leur conservation dans le temps. Ceci étant, il est indispensable de respecter les règles élémentaires de bonnes pratiques de prélèvement et de conservation des échantillons pour que les résultats d'analyse puissent être utilisés : prélèvement représentatif ; étiquetage précis, non détériorable, non contaminant et sans ambiguïté ; conditionnement adapté...

Il convient en particulier de s'assurer que les quantités échantillonnées sont suffisantes.

Pour les échantillons d'huiles usagées, une homogénéisation soignée avant échantillonnage (depuis l'échantillonnage de la cuve jusqu'au sous échantillon pour analyse) est indispensable. L'hétérogénéité de ce type de matrice (présence d'eau en concentrations variables, densité des huiles minérales et des PCB différentes...) est souvent à l'origine d'une stratification. Les PCB sont totalement miscibles avec les huiles et forment une seule phase plus ou moins dense selon la teneur en PCB et leur nature.

4 - Commentaires et avis d'experts

- La CPF/ECD représente un bon compromis en termes d'investissement, de fiabilité technique, de sensibilité. Mais elle demande un bon niveau technique et une pratique régulière pour arriver à des résultats satisfaisants.

Si les avantages du détecteur ECD sont connus (sensibilité, sélectivité vis-à-vis des organohalogénés), sa maîtrise réclame une bonne connaissance de l'ensemble de la problématique ; dans ce cas, on dispose d'une méthode robuste, sensible et économique (toutes choses égales par ailleurs).

- La sensibilité de la GC/MS est généralement plus faible que celle de l'ECD, ne bénéficiant pas de la sélectivité de l'ECD, une matrice hydrocarbure conduit à un chromatogramme extrêmement complexe, voire inexploitable.

Néanmoins, un équipement (benchtop quadrupolaire) récent de GC/MS/MS apporte limite de quantification basse, spécificité et purification réduite, mais au prix d'un investissement supérieur et de la nécessité d'une solide expérience.

- Les "kits" représentent une solution économique et à la portée de tous, s'il ne s'agit que de dégrossir un problème ou avoir une information rapide sur le terrain. Leurs résultats peuvent être affinés si l'on travaille sur une même matrice et que l'on pratique un calage avec la technique GC.
- Si les besoins ne sont pas réguliers, le recours à un sous-traitant compétent est assurément préférable.

Recommandations (non limitatives) pour l'usage de la GC/ECD :

- connaître les PCB (arochlor et congénères, propriétés physico-chimiques) ;
- choisir la "bonne colonne capillaire", voir les fabricants sérieux ;
- mettre en œuvre un test de vérification des performances de colonne (cf XP X 33-012) ;
- caler la méthode sur un matériau certifié "matrice solide". En cas d'autres matrices, cette étape permet d'acquérir un savoir-faire transposable.

SOURCES D'INFORMATIONS COMPLÉMENTAIRES (MÉTHODES D'ANALYSES)

Un site de l'US Environmental Protection Agency [http://www.epa.gov/toxteam/pcb/](http://www.epa.gov/toxteam/pcb/pcb.htm) est dédié aux PCB et donne, entre autres, de nombreuses informations sur leur nature chimique ainsi que des liens avec les méthodes de dosage de l'EPA.

Lawrence Livermore National Laboratory : http://www.llnl.gov/es_and_h/hsm/doc_14.14/doc14-14.html - Un document d'orientation : "Lawrence Livermore National Laboratory Environmental Guidelines Document". Ce document fournit des conseils sur l'identification, l'étiquetage, la manutention, et l'élimination des PCB ; il tient également des registres sur les PCB et les matériaux contenant des PCB.

<http://www.tredi.co.nz/html/pcb.htm> - Home Page sur les PCB de Tredi, Nouvelle-Zélande.

<http://www.tredi.co.nz/html/identify.htm> – Informations sur l'identification des PCB, y compris sur des tests simples. ("Identification des PCB")

Hach: <http://www.hach.com> : informations sur les kits de tests PCB (manuels techniques) : spectrophotomètre datalogging portable, spectrophotomètre UV-VIS, colorimètres DR/800... Ce site présente aussi une méthode immunoenzymatique http://www.hach.com/fmmimghach?/CODE:PCB_SW_OTHER_IMM_ENG2096|1

The Dexsil Corporation: <http://www.dexsil.com> : informations sur les kits disponibles de tests pour les PCB (test Clor-N-Oil, analyseur L200 PCB/Chlorure...).

U.S. Environmental Protection Agency (US EPA). *Verification of PCB Spill Cleanup by Sampling and Analysis*; U.S. Environmental Protection Agency, Office of Toxic Substances. U.S. Government Printing Office: Washington, D.C., 1985. Ce document décrit en détail la manière d'effectuer les tests de vérification, en particulier après une fuite de PCB. La section Techniques Analytiques présente et compare les techniques utilisées pour les PCB.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Programme des Nations Unies sur l'Environnement - Lignes directrices pour l'identification des PCB et du matériel contenant des PCB, Première parution août 1999
- [2] Communication de la Commission au Conseil au Parlement Européen et au Comité Economique et Social - stratégie communautaire concernant les dioxines, furannes et les polychlorobiphényles, JO des Communautés européennes n°C 322/2 du 17/11/01.
- [3] Les micro-polluants organiques dans les boues résiduelles des stations d'épuration urbaines - Guides et cahiers techniques, ADEME 1995
- [4] SeQ-Eau (version 1 annexe A) - Eudes des Agences de l'Eau n° 64, janvier 1999
- [5] Déontologie de la métrologie en environnement : contraintes et limites de la métrologie appliquée aux déchets RE.CO.R.D. n°93-103
- [6] Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, K. Verschueren, 4th edition, 2001

6

Spéciation du chrome

Cette fiche a été rédigée par

- **Bernard SARRAZIN**
- **Christine BAZIN**

POLDEN
POLDEN

et vérifiée par

- **Claude HENNEQUIN**

Ancien Directeur scientifique des Laboratoires Wolff -
Environnement (SGS - Multilab)

Spéciation du chrome

1 - Nature et historique du problème posé

1.1 - description du problème

Le chrome fait partie des "métaux lourds" c'est-à-dire, du point de vue de la chimie, des métaux de numéro atomique élevé, de densité supérieure à 5g/cm^3 et qui forment des sulfures insolubles.

On évalue la concentration moyenne en chrome dans la croûte terrestre à 200 mg/kg. Le chrome est un métal blanc-gris et dur, de masse molaire 52. La concentration moyenne en chrome dans les terres végétales est de 70 mg/kg, au niveau mondial et de 29 mg/kg en France.

Le chrome est produit essentiellement à partir de chromites, associé au fer sous forme de chromite de fer (FeCr_2O_4) mais aussi associé au magnésium sous forme de chromite de magnésium (MgCr_2O_4).

L'industrie chimique assure en majeure partie la fabrication des diverses combinaisons du chrome ; le sel le plus important est le bichromate de sodium servant de produit de base pour l'obtention d'autres composés. Les usages métallurgiques représentent 70% à 75% des besoins, notamment pour la fabrication d'alliages. Le chrome s'utilise également pour les traitements de surface par réduction électrolytique ou encore dans l'industrie des matériaux réfractaires. Les composés minéraux sont des pigments pour peintures, des agents de mordantage de textiles, des produits employés en tannerie, des catalyseurs ; le dioxyde est un composant de bandes magnétiques. Le chrome entre également dans la fabrication de produits fongicides pour le traitement du bois.

Dans les sols, le chrome peut exister sous forme assimilable par les plantes (Becquer et al 2003). Des chercheurs de l'IRD (Institut de Recherche pour le Développement) ont étudié le comportement du chrome en fonction des conditions physico-chimiques du milieu et sa mobilité dans les sols naturels et agricoles riches en nickel et en chrome du sud de la Nouvelle Calédonie. Il en ressort que l'apport d'engrais phosphorés par l'intermédiaire de l'anion phosphore qui s'adsorbe sur les oxydes de fer, comme le chrome VI, entre en compétition avec celui-ci et provoque son passage dans l'eau du sol où les plantes puisent leurs éléments nutritifs. Le chrome VI devient ainsi assimilable par les plantes.

Le chrome est un oligo-élément essentiel. Il est présent dans les tissus vivants dans son état trivalent (E. Bastarach). A des doses adéquates, il améliore le croissance, la longévité des organismes et, couplé à l'insuline, il favorise un bon métabolisme du glucose, des lipides et des protéines (J. Ollivier).

La toxicité du chrome vis à vis de l'environnement est fonction de son degré d'oxydation et tout particulièrement des espèces associées au chrome hexavalent dans les chromates. Pour les êtres humains les sels hexavalents sont considérés comme les plus dangereux. Le chrome trivalent est mal absorbé par inhalation et par la peau intacte, ayant pour résultat une basse toxicité systémique. Cependant, si le chrome trivalent accède à la circulation systémique, des effets toxiques peuvent se développer (E. Bastarach).

Le chrome hexavalent peut-être responsable de cancers des poumons chez les populations exposées. Il est responsable de certaines maladies professionnelles dans le bâtiment (présence de chrome dans le ciment suite à la coïncinération de DIS lors de sa fabrication).

On notera que, s'il existe des méthodes de dosage pour le chrome total (sans spéciation) et pour le chrome VI, le chrome III est estimé par calcul en faisant la différence entre les concentrations en chrome VI et chrome total.

1.2 - point réglementaire (juin 2004)

Les textes réglementaires abordant le sujet du chrome dans les déchets et les sols pollués sont les suivants :

La directive du conseil n°91/689/CEE du 12 décembre 1991 (relative aux déchets dangereux) établit la liste des propriétés qui rendent un déchet dangereux sans fixer de seuil, et en particulier le critère H9 "Infectieux": matières contenant des micro-organismes viables ou leurs toxines, dont on sait ou dont on a de bonnes raisons de croire qu'ils causent la maladie chez l'homme ou chez d'autres organismes vivants (http://admi.net/eur/loi/leg_euro/fr_391L0689.html).

La directive 2002/95/CE du Parlement Européen du 27 janvier 2003 (relative à la limitation de l'utilisation des substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques) décrit conditions permettant de contribuer à la protection de la santé et à la valorisation ou à l'élimination non polluante des déchets d'équipements électriques et électroniques. Ce texte fournit des teneurs limites en plomb, mercure et chrome VI pour les équipements autorisés à la commercialisation (http://www.essonne.cci.fr/developper/qse/data/Limitation_%20substances_dangereuses_2002-95-CE.pdf).

La décision du conseil n°2003/33/CE du 19 décembre 2002 (admission en décharge) donne des seuils en chrome total pour les différentes catégories de déchets après lixiviation ou percolation (http://europa.eu.int/eur-lex/pri/fr/oj/dat/2003/l_011/l_01120030116fr00270049.pdf).

L'arrêté du 28 octobre 1975 modifié (redevances eau) cite le chrome total et le chrome VI comme éléments à analyser dans les eaux usées (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text3001.htm>).

L'arrêté du 8 janvier 1998 modifié (épandage de boues issues du traitement des eaux usées sur sols agricoles) fixe des seuils pour les épandages (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text0059.htm>).

L'arrêté du 2 février 1998 modifié (cas général ICPE autorisation) définit une valeur limite et un flux cumulé en chrome apporté par les déchets ou effluents, dans le cas général et en cas d'épandage sur pâturages (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text3105.htm>).

L'arrêté du 7 janvier 2002 (ICPE n°2170 compostage) donne dans son annexe II des teneurs limites en chrome (ainsi qu'en somme Cr + Cu + Ni + Zn) dans les matières à épandre issues du compostage exprimées en flux cumulé maximum à épandre en dix ans par m² de surface épandue (<http://aida.ineris.fr/textes/nomenclature/at2170.htm>).

L'arrêté du 30 décembre 2002 (stockage de déchets dangereux) préconise le suivi du chrome VI dans les effluents, et fixe une teneur limite pour les éluats comme critère d'acceptabilité des déchets en annexe 1 (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text3406.htm>).

La circulaire du 28 décembre 1990 (ICPE - étude déchets) préconise l'analyse du CrVI et du Cr total dans les lixiviats de déchets, sans toutefois spécifier de seuil (<http://aida.ineris.fr/textes/circulaires/text0153.htm>).

La circulaire DPPR/SEI/BPSIED n°94-IV-1 du 9 mai 1994 (élimination des mâchefers d'incinération des résidus urbains) préconise l'analyse du Cr VI dans les lixiviats et donne des seuils pour chaque catégorie de mâchefer (<http://aida.ineris.fr/textes/circulaires/text0398.htm>).

Le guide MATE BRGM "gestion sites potentiellement pollués" - mars.2000

Le guide MATE "stockage de déchets inertes du BTP" - juin 2004

Parmi les textes abrogés, mais parfois encore présents dans les arrêtés préfectoraux, on peut noter **les arrêtés du 18 décembre 1992** (stockage de certains déchets industriels spéciaux ultimes et stabilisés - installations existantes et nouvelles installations) abrogés par l'arrêté du 30 décembre 2002. Ces arrêtés préconisent l'analyse des "métaux lourds totaux" dont le chrome et le chrome VI sur le déchet et donnent un seuil pour les rejets liquides en milieu naturel ainsi que des critères d'admission des différentes catégories de déchets dans le cas des installations existantes (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text0015.htm> et <http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text0016.htm>).

2 - Fiche signalétique du polluant

2.1 - description chimique

Le chrome présente trois principaux degrés d'oxydation différents : +2, +3 et +6. Il possède aussi cinq états d'oxydation inhabituels : -2, 0, +1, +4, +5 auxquels correspondent trois types de sels :

- les sels chromeux. Ce sont les sels du chrome divalent. Ils sont très réducteurs et se transforment quasi instantanément en sels chromiques en présence d'air. Ils ne se conservent qu'à l'abri de l'air.
- les sels chromiques. Ce sont les sels du chrome trivalent. Ils sont habituellement violets mais, par suite d'une transformation moléculaire, ils se présentent plus souvent avec une couleur verte. Les principaux sont le chlorure de chrome (CrCl_3) et le sulfate de chrome ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$). Le chrome III est amphotère et se présente sous forme de cation en milieu acide, d'hydroxydes en milieu neutre et d'anion chromite en milieu alcalin.
- les chromates et bichromates. Ce sont les sels du chrome hexavalent. On peut citer les chromates de potassium (K_2CrO_4) et de plomb (PbCrO_4), et le bichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

2.2 - propriétés chimiques et comportementales

Le chrome est un métal blanc légèrement bleuté, très dur qui résiste à l'air sec ou humide, ainsi qu'à l'eau de pluie ou à l'eau de mer et à divers agents chimiques.

Sa densité est de $7,20 \text{ g/cm}^3$ à la température de 28°C .

	Chrome	Chlorure chromique	Anhydride chromique	Oxyde chromique	Sulfate chromique	Bichromate de sodium	Chromate de potassium	Bichromate de potassium
Formule	Cr	CrCl_3	CrO_3	Cr_2O_3	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	K_2CrO_4	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
Masse molaire (g/mole)	51,996	158,36	99,99	151,9	392,18	261,96	194,19	294,18
Point de fusion ($^\circ\text{C}$)	1857 ± 20	1150	196	2266 ± 25	-	-	968,30	-
Point d'ébullition ($^\circ\text{C}$)	2672	sublimation à 1300	décomposition	4000	-	décomposition à partir de 400°C	-	décomposition à 500°C
Hydro-solubilité (g/100 ml)	Insoluble	Insoluble dans l'eau froide Très soluble dans l'eau chaude	61,7 à 0°C 67,45 à 100°C	Insoluble	Insoluble Soluble*	235,5 à 20°C	62,9 à 20°C 79,2 à 100°C	4,9 à 0°C 102 à 100°C

* Certains sels chromiques existent sous deux formes : soluble et insoluble.

3 - Méthodes d'analyse

3.1 – principes de l'analyse du chrome

3.1.1 échantillonnage

Eaux :

Afin d'obtenir les données nécessaires à la réalisation d'analyse destinées au contrôle de la qualité, à la caractérisation de la qualité et à l'identification des sources de pollution des eaux, la norme NF EN 25 667 Partie 2 (décembre 1993) constitue un guide général sur les techniques d'échantillonnage.

La norme NF EN ISO 5667-3 donne, quant à elle, les directives générales sur les précautions à prendre pour conserver et transporter des échantillons d'eau. Cette norme est applicable à chaque fois qu'un échantillon ne peut pas être analysé sur place et doit être transporté pour être analysé au laboratoire. Dans le cas du chrome, les recommandations sont les suivantes :

- pour l'analyse du chrome VI, les récipients pour le transport doivent être en plastique (PE, PTFE, PVC ou PET) ou en verre borosilicaté et conservés entre +2 et +5°C. La durée de conservation maximale recommandée avant analyse est de 24h.
- pour l'analyse du chrome total, les récipients pour le transport doivent être en plastique (PE, PTFE, PVC ou PET) ou en verre borosilicaté. Les échantillons d'eau doivent être acidifiés à pH<2. Ainsi stabilisés, la durée de conservation maximale recommandée avant analyse est de 1 mois. La norme fait dans ce cas référence à la norme ISO 9174 ou à la norme NF EN 1233 – dosage du chrome – Méthode par spectrométrie d'absorption.

Sols :

Les méthodes d'échantillonnage (procédures d'investigation en fonction du type de site, programmes d'échantillonnage, techniques d'échantillonnage, manipulation et conservation des sols prélevés) font l'objet des normes NF ISO 10381 - 1 à 8, établies ou en projet.

3.1.2 prétraitement et dosage du chrome total dans les eaux

Il est possible de doser le chrome sous différentes formes :

Chrome dissous : il se retrouve dans la phase liquide du prélèvement d'eau qui est récupérée après filtration sur une membrane de porosité 0,45µm.

Chrome particulaire : il se retrouve sur le filtre de porosité 0,45µm et il est dosé par attaque acide du filtre.

Chrome total : il correspond à la somme des dosages du chrome dissous et du chrome particulaire. Cependant il est possible d'effectuer l'analyse du chrome total en procédant à une digestion appropriée de l'eau, sans filtration préalable.

3.1.3 prétraitement et dosage du chrome total dans les sols et déchets

Le prétraitement des échantillons consiste en une attaque acide qui permet de solubiliser les éléments à doser. Pour cela l'échantillon doit être séché (air, étuve à 40°C, ou lyophilisation), puis tamisé à 2 mm. Le refus de tamisage est conservé et le tamisat est broyé à une dimension inférieure à 200 µm, puis minéralisé (<http://www.ineris.fr/recherches/download/chrome.pdf>).

La méthode de mise en solution totale par attaque acide dans un milieu ouvert ou fermé et à chaud (150°C) est recommandée pour l'analyse des métaux lourds et en particulier du chrome (NF ISO 11466 Qualité du sol - Extraction des éléments en traces solubles dans l'eau régale – juin 1995). Les acides utilisés sont l'acide nitrique, le mélange acide chlorhydrique - acide nitrique ou un mélange d'acide perchlorique et d'acide fluorhydrique.

3.1.4 prétraitement et dosage du chrome hexavalent dans les eaux

Les sels de chrome VI sont solubles dans l'eau, il n'est donc pas nécessaire de procéder à une mise en solution par traitement acide.

Compte tenu de son instabilité en condition acide, l'opération préalable de traitement des échantillons consistant en une attaque acide n'est pas valable dans le cas du chrome VI.

Dans les eaux, les opérations préalables de traitement des échantillons pour le dosage du chrome VI, nécessitent tout d'abord de fixer le chrome hexavalent, par exemple par une réaction de complexation, avant de l'extraire éventuellement. Ce procédé peut être réalisé selon différentes méthodes :

- réaction avec la 1,5 diphénylcarbazine en solution légèrement acide entraînant une coloration spécifique à la présence de Cr VI avant dosage par colorimétrie (NF T90-043) ; cette réaction spécifique et sensible est à la base de la plupart des méthodes normalisées faisant appel à la spectroscopie d'absorption moléculaire ;
- réaction avec le sulfate de plomb en milieu acétique pour donner du chromate de plomb qui sera réduit en chrome trivalent pour être dosé (Rodier, 1996) ;
- réaction avec le sel d'ammonium (dithiocarbonate de pyrrolidine ammonium) de l'acide pyrrolidinodithiocarboxylique-1 (APDC), puis extraction par la méthylisobutylcétone (MIBC) à pH=2,5. (NF T90-112, norme abandonnée).

3.1.5 prétraitement et dosage du chrome hexavalent dans les sols et déchets solides

Dans les sols et déchets l'extraction peut être assurée par :

- la méthylisobutylcétone (MIBC) ou diisobutylcétone (DIBC) en milieu acide avant dosage par spectrométrie d'absorption atomique (protocole CEI-Ecole des Mines d'Alès),
- la méthylisobutylcétone (MIBC) en milieu acide, puis réaction avec la 1,5-diphénylcarbazine avant dosage par colorimétrie (protocole CEI-Ecole des Mines d'Alès).

D'autres méthodes préconisent la solubilisation telle que la solubilisation à froid en milieu acide sulfurique pendant un temps limité, puis réaction avec la 1,5-diphénylcarbazine (méthode laboratoire SOCOR) avant dosage par colorimétrie (NF T90-043). Le rendement est limité.

3.2 – méthodes normalisées prescrites par la réglementation

Différentes normes d'analyses sont prescrites par les textes réglementaires, et selon les formes du chrome analysées :

Chrome total en phase aqueuse, après lixiviation :

- **l'arrêté du 28 octobre 1975 modifié (redevances eau)** préconise la norme FD T90-119 (07/98, dosage d'éléments minéraux par SAA), et la norme NF EN ISO 11 885 (03/98 - dosage de 33 éléments par SEA avec plasma couplé par induction)
- **l'arrêté du 18 décembre 1992 modifié (stockage de DIS abrogé par arrêté 30.12.02)** préconise la norme FD T90-112 (07/98 - dosage de 8 éléments métalliques par SAA dans la flamme)
- **l'arrêté du 2 février 1998 modifié (cas général ICPE autorisation)** préconise les normes NF EN 1233 (09/96 - dosage du chrome, méthode par SAA), FD T90-112 (07/98 - dosage de 8 éléments par SAA dans la flamme), FD T90-119 (07/98 - dosage d'éléments minéraux par SAA), et NF EN ISO 11 885 (03/98 - dosage de 33 éléments par SEA avec plasma)
- **l'arrêté du 30 décembre 2002 (stockage de déchets dangereux) et la décision du conseil du 19.12.02 (admission déchets en décharge)** préconisent la norme XP ENV 12 506 (05/00 - analyse des éluats)

- **la circulaire du 28 décembre 1990 (étude déchets)** préconise la norme NF T90-028 (pour information, cette norme a été supprimée à l'AFNOR)

Chrome hexavalent, après lixiviation :

- **l'arrêté du 18 décembre 1992 modifié (stockage de DIS abrogé par arrêté 30.12.02) et la circulaire du 9 mai 1994 (mâchefers)** préconisent la norme NF T90-043 (10/88 - dosage du chrome VI - méthode par spectroscopie d'absorption moléculaire)
- **l'arrêté du 30 décembre 2002 (stockage de déchets dangereux)** préconise la norme XP ENV 12 506 (05/00 - analyse des éluats)
- **la circulaire du 28 décembre 1990 (étude déchets)** préconise la norme FD T90-112 (07/98 - dosage de 8 éléments métalliques par SAA dans la flamme)

Chrome sur solide :

- **l'arrêté du 2 février 1998 modifié (cas général ICPE autorisation)** préconise la norme NF X31-147 (07/96 - sols, sédiments : mise en solution totale par attaque acide)
- **le Guide MATE BRGM "gestion sites potentiellement pollués" 03.00** préconise la norme ISO 11 047 (98 - dosage du Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb et Zn - méthode par SAA dans la flamme et électrothermique).

Le tableau suivant synthétise les prescriptions réglementaires pour les différentes formes du chrome :

texte	objet	forme du chrome	matrice	norme préconisée	domaine d'application
arrêté du 28 oct. 75	redevance eaux	Cr total	eaux usées	FD T90-119 NF EN ISO 11885	- - eaux
arrêté du 18 déc. 92	stockage DIS	Cr total	lixiviat	FD T90-112	eaux
		Cr VI		NF T90-043	eaux
circulaire 9 mai 94	mâchefers	Cr VI	lixiviat	NF T90-043	eaux
arrêté du 2 fév. 98	ICPE autorisation	Cr total	eaux usées	NF EN 1233 FD T90-112	eaux eaux
			lixiviat	FD T90-119 NF EN ISO 11885	- - eaux
			sols	NF X 31-147	sols
arrêté du 30 déc. 02	stockage DD	Cr total	lixiviat	XP ENV 12 506	éluats
		Cr VI			
décision du conseil du 19 déc. 02	admission en décharge	Cr total	lixiviat	XP ENV 12 506	
circulaire 28 déc. 90	étude déchets	Cr total	lixiviat	T90-028	norme supprimée
		Cr VI		FD T90-112	eaux
guide MATE BRGM	sols	Cr total	sols	ISO 11 047	- -

3.2.1 NF T 90-043 - Essais des eaux – dosage du chrome VI – Méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire, octobre 1988

Domaine d'application et interférences :

La norme décrit une méthode de dosage du chrome hexavalent dans les eaux destinées à la consommation humaine, aux eaux de surface et aux eaux résiduaires industrielles dont la concentration en chrome VI est inférieure à 0,5 mg/l. Dans le cas contraire, les échantillons doivent être dilués.

La limite de détection se situe aux environ de 0,005 mg/l.

La présence de certains sels métalliques de Mo, Hg, V ou Fe à de fortes concentrations peut gêner le dosage. La présence des sulfites dans des effluents industriels peut entraîner des interférences dans le dosage en réduisant le Cr VI en Cr III. Dans le cas d'effluents fortement oxydants (contenant du chrome VI à des concentrations de plusieurs milligrammes par litre, du chlore, du brome ou de l'iode) le développement de la réaction colorée peut être gêné.

Principe :

Cette méthode est basée sur la réaction du chrome hexavalent avec la 1,5-diphénylcarbazine en présence d'éthanol et d'acide sulfurique et sur la mesure, à une longueur d'onde voisine de 540 nm, de l'absorbance du complexe de coloration rouge-violet formé.

3.2.2 NF EN ISO 11885 (T 90-136) - Qualité de l'eau – Dosage de 33 éléments par spectrométrie d'émission atomique avec plasma couplé par induction – mars 1998

Domaine d'application et interférences :

La norme prescrit une méthode de dosage pour 33 éléments (totaux, dissous ou particuliers) dans les eaux brutes, potables ou résiduaires. La limite de détection pour le chrome total se situe à 0,01 mg/l pour l'ensemble des longueurs d'ondes recommandées (205,552 / 267,716 / 283,563 / 284,325 nm).

Le choix des longueurs d'onde dépend de la matrice car il existe plusieurs types d'interférences pouvant conduire à des inexactitudes dans le dosage des éléments à l'état de traces. Pour remédier à ces problèmes d'interférences, il est possible, soit de réaliser un balayage en longueur d'onde pour détecter toute éventuelle interférence spectrale possible, soit de compenser les interférences dues au bruit de fond par une correction du bruit de fond adjacent à la raie analytique.

Dans le cas du chrome, les éléments interférents signalés sont Fe et Mo pour les longueurs d'onde 205,552 nm et 283,563 nm, Mn et V pour la longueur d'onde 267,716 nm et Fe pour la longueur d'onde 284,325 nm.

Principe :

Cette méthode consiste à mesurer l'émission atomique par une technique de spectroscopie optique.

Les échantillons sont nébulisés et l'aérosol est transporté dans une torche à plasma où se produit l'excitation. Les spectres d'émission des raies caractéristiques sont dispersés par un réseau et l'intensité des raies est mesurée par un détecteur.

3.2.3 FD T90-112 - Qualité de l'eau – Dosage de 8 éléments métalliques Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Hg par spectrométrie d'émission atomique dans la flamme, juillet 1998

Cette norme a été abandonnée pour les éléments chrome et cadmium. En effet il existe des normes spécifiques pour ces éléments.

3.2.4 NF EN 1233 (T 90-133) - Qualité de l'eau – Dosage du chrome – Méthodes par spectrométrie d'absorption atomique, septembre 1996

Domaine d'application et interférences :

La norme décrit deux méthodes de dosage du chrome dans l'eau par spectrométrie d'absorption atomique :

1 - dosage du chrome par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme pour des eaux et des eaux résiduaires ayant des concentrations en chrome comprises entre 0,5 et 20 mg/l (des concentrations inférieures à 0,5 mg/l nécessitent une évaporation soignée).

Pour diminuer les interférences de la matrice, l'ajout de sel de lanthane est nécessaire. Il est recommandé que le résidu sec total ne dépasse pas 15 g/l et que la conductivité soit inférieure à 2 000 mS/m. Un certain nombre d'ions peuvent générer des interférences sauf si leur concentration respective est inférieure à celle indiquée entre parenthèses (en mg/l) : sulfates (10 000), chlorures (12 000), sodium et potassium (9 000), magnésium et calcium (2 000), fer (500), nickel, cuivre, cobalt, aluminium et zinc (100).

Cette méthode consiste à mesurer la concentration en chrome de l'échantillon acidifié dans une flamme oxyde d'azote / acétylène. Le mesurage s'effectue à une longueur d'onde de 357,9 nm.

2 - dosage du chrome directement dans des échantillons acidifiés, par spectrométrie d'absorption atomique par atomisation électrothermique pour des eaux et des eaux résiduaires ayant des concentrations en chrome comprises entre 5 et 100 µg/l. Des informations sont données dans une annexe informative sur le prétraitement et la minéralisation des échantillons de boues et de sédiment.

Cette méthode consiste à introduire un échantillon acidifié dans un tube en graphite chauffé électriquement et l'absorbance est mesurée à une longueur d'onde de 357,9 nm.

3.2.5 NF EN ISO 15586 (FD T90-119) - Qualité de l'eau – Détermination d'éléments traces par spectrométrie d'absorption atomique four graphite, mai 2004

Domaine d'application et interférences :

La norme décrit une méthode de dosage de plusieurs éléments (Ag, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V, Zn) dans les eaux de surface, souterraine, de rejet, dans les eaux potables et dans des sédiments.

Cette méthode permet d'atteindre de faibles concentrations. Les interférences peuvent venir de concentrations élevées en chlorures qui peuvent rendre certains éléments plus volatils et occasionner des pertes pendant l'étape de pyrolyse.

Principe :

L'échantillon à analyser est injecté dans le four d'un spectromètre d'absorption atomique avec atomisation électrothermique.

La mesure de l'absorbance est réalisée à 232 nm en utilisant le $Mg(NO_3)_2$ comme modifiant de matrice.

3.2.6 NF X31-147 - Qualité des sols – Sols, sédiments – Mise en solution totale par attaque acide, juillet 1996 (Cette norme remplace partiellement la norme NF X 31-151, juin 1993)

Domaine d'application :

La norme prescrit une méthode de mise en solution totale de 20 éléments, dont le chrome, présents dans les sols par attaque acide fluorhydrique et perchlorique. Cette norme est applicable à des échantillons de sols et de sédiments préparés pour l'essai spécifié dans la norme NF ISO 11 464.

Si le sol étudié est susceptible d'être pollué par des PCB, il y a des risques de formation de dioxine à prendre en compte lors de l'attaque acide. Cette méthode conduit à l'obtention d'une solution d'essai destinée à des dosages par spectrométrie d'absorption ou d'émission atomique.

Principe :

Cette méthode consiste en une calcination à 450°C de l'échantillon puis d'une mise en solution dans de l'acide fluorhydrique concentré en présence d'acide perchlorique. Après élimination des acides fluorhydriques et perchloriques par évaporation, le résidu est repris par de l'acide chlorhydrique afin d'obtenir une solution destinée au dosage par spectrométrie d'absorption ou d'émission atomique.

Remarque :

Bien que le risque de formation de dioxines soit signalé par la norme, celles-ci, le cas échéant, se formeraient lors de la calcination à 450 °C plutôt que lors de l'acidification.

3.2.7 NF EN 12 506 (X 30-430) - Caractérisation des déchets – Analyse des éluats – Détermination du pH et dosage de As, Ba, Cd, Cl⁻, Co, Cr, Cr VI, Cu, Mo, Ni, NO₂⁻, Pb, S total, SO₄²⁻, V et Zn – février 2004

Domaine d'application :

Cette norme expérimentale est destinée à être utilisée pour la caractérisation des déchets tels que définis par la Directive du Conseil 75/442/CEE relative aux déchets, amendée par la Directive du Conseil 91/156/CEE du 18 mars 1991, ainsi que les réglementations nationales, et dont la destination finale pour l'élimination est la mise en centre de stockage.

Son objectif est de définir des méthodes d'analyses des éluats. Pour le chrome VI la méthode d'essai normalisée retenues est la norme ISO 11 083.

3.2.8 ISO 11 047 - Qualité du sol - Dosage du cadmium, chrome, cobalt, cuivre, plomb, manganèse, nickel et zinc dans les extraits de sol à l'eau régale - Méthodes par spectrométrie d'absorption atomique avec flamme et atomisation électrothermique, mai 1998

Domaine d'application :

La présente norme décrit deux méthodes de dosage par spectrométrie d'absorption atomique d'un ou plusieurs éléments (Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Ni et Zn) dans un extrait à l'eau régale. Le choix de la méthode dépend de la quantité d'élément qu'on s'attend à trouver dans l'échantillon.

La méthode A décrit une méthode de dosage par spectrométrie d'absorption atomique avec flamme (pour les concentrations les plus élevées).

La méthode B décrit une méthode de dosage par spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrochimique (pour les concentrations les plus basses).

3.3 - autres méthodes d'analyses (dont les méthodes d'analyses rapides)

Dans les déchets solides, le chrome VI se trouve généralement sous la forme de chromates métalliques insolubles. Pour effectuer une spéciation CrIII / CrVI, il est nécessaire d'utiliser une méthode douce de dissolution ne modifiant pas les degrés d'oxydation.

3.3.1 autres méthodes normalisées

3.3.1.1 NF EN ISO 15587-1 et -2 - Qualité des eaux – Digestion pour la détermination de certains éléments dans l'eau, mars 2002

Domaine d'application :

La norme décrit une méthode permettant d'extraire des éléments traces dans une eau en utilisant l'eau régale (1^{ère} partie de la norme) ou à l'acide nitrique (2^{ème} partie de la norme) comme agents de digestion. Cette méthode s'applique à tous types d'eau dont les concentrations en matières en suspension est < 20 g/l et dont la teneur en COT est < 5 g/l.

Principe :

La digestion à l'eau régale est réalisée à une température définie. Elle doit au moins atteindre la température d'ébullition de 103°C et ne pas dépasser 175°C.

3.3.1.2 ISO 17294-2 - Qualité de l'eau – Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) – Dosage de 62 éléments, septembre 2003

Domaine d'application :

Cette méthode s'applique aux eaux (eaux potables, eaux de surface, eaux souterraines), aux eaux usées et éluats, ainsi qu'aux minéralisats d'eaux, de boues et de sédiments.

La gamme de travail dépend de la matrice et des interférences rencontrées.

Cette norme décrit en détail de nombreux types d'interférences (interférences isobares, interférences spectrales, interférences non spectrales).

3.3.1.3 Pr EN 13657 - Caractérisation des déchets – Digestion en vue de la détermination ultérieure de la part des éléments solubles dans l'eau régale contenus dans les déchets, février 2003

Domaine d'application :

Ce projet de norme européenne décrit des méthodes de digestion avec de l'eau régale.

Les solutions produites par ces méthodes sont appropriées pour l'analyse, par exemple par spectrométrie d'absorption atomique (FLAAS, HGAAS, CVAAS, GFAAS), par spectrométrie d'émission par un plasma à couplage inductif (ICP-OES) et par spectrométrie de masse par un plasma à couplage inductif (ICP-MS).

La digestion avec de l'eau régale ne libérera pas nécessairement complètement tous les éléments. Toutefois, pour la plupart des applications à l'environnement et pour la caractérisation des déchets, les résultats correspondent au but recherché. La méthode est applicable à la digestion de déchets, par exemple pour les éléments suivants : Al, Sb, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Hg, Mo, Ni, P, K, Se, Ag, S, Na, Sr, Sn, Te, Ti, Tl, V, Zn.

Principe

Cette méthode consiste à digérer un échantillon avec un mélange d'eau régale par la technique de chauffage miro onde (en système ouvert ou fermé).

3.3.2 protocole d'extraction sélective du chrome VI sur déchets solides (ADEME - 1997)

Domaine d'application :

Ce protocole permet de déterminer la teneur en chrome VI d'un déchet solide par extraction sélective puis dosage par SAA ou colorimétrie.

L'extraction est assurée, après chélation, par un solvant, le méthylisobutylcétone (MIBK) 0,1 M méthyltricaprylammonium (MTCA / ou ALIQUAT 336). Celle-ci doit être conduite à l'abri de la lumière du jour et l'extrait doit être lui-même stocké à l'obscurité. Le dosage peut être réalisé sur la phase organique soit par spectroscopie d'absorption atomique, soit par colorimétrie. Dans ce dernier cas le lavage des extraits organiques et la filtration de la couleur permettent d'éliminer les interférences (Fe-V-Mo) et les absorptions non spécifiques.

La colorimétrie permet un seuil de détection de 0,05 mg/l.

Principe :

Cette méthode consiste en une dissolution acide couplée avec une extraction simultanée du CrVI dans un solvant organique dans le but d'une détermination spécifique du chrome VI.

3.3.3 méthodes d'analyses rapides

3.3.3.1 méthodes colorimétriques pour le dosage du chrome VI

- Spectrophotométrie directe du chrome VI :

Cette méthode est basée sur une mesure directe de l'absorbance du chrome VI à pH 9-9,5. La mesure de la densité optique à trois longueurs d'onde permet, par compensation de l'absorbance de la matrice, de déterminer la concentration en chrome VI, mais seulement sur des effluents ayant une matrice simple, ce qui est rarement le cas en pratique (interférence de Fe, Cu...). (Etude SRETIE, POLDEN, 1993).

- Colorimétrie à la diphénylcarbazide : (OLLIVIER J.)

C'est une méthode couramment utilisée. En milieu acide, le chrome VI réagit par oxydo-réduction avec la diphénylcarbazide en formant un complexe rouge-violet dont on mesure l'absorbance à une longueur d'onde voisine de 540 nm. La diphénylcarbazide est le réactif le plus souvent utilisé dans les trousseaux d'analyse rapide. Cette méthode fait également l'objet d'une norme pour l'analyse du chrome VI dans les eaux (norme NF T90-043) ; des problèmes de réduction (en présence de sulfites, de matières organiques...) ou d'oxydation sont notamment signalés, ainsi que des interférences :

- coloration orange en présence de Fe³⁺
- précipité blanc en présence de Pb
- avec Mo VI, Cu II, V V, Pb II, Hg II

Cette méthode est très rapide pour apprécier la présence ou non de chrome VI dans l'échantillon et permet, en quelques secondes, de contrôler une teneur supérieure à 100 mg/l.

Le traitement préliminaire des échantillons (élimination des sulfites, des métaux, des matières en suspension...) n'étant guère réalisable dans le cas des analyses de routine (problème de temps), il est en revanche indispensable de faire le dosage sur au moins trois dilutions de l'échantillon. Si la concentration ainsi calculée diffère suivant la dilution, il faut recommencer le dosage sur d'autres dilutions pour limiter l'influence de l'interfèrent.

- Colorimétrie à la brucine :

Cette méthode est basée sur l'oxydation de la brucine par le chrome VI, conduisant à la formation d'un intermédiaire rouge dont on mesure l'absorbance à 525 nm. (Etude SRETIE, POLDEN, 1993).

3.3.3.2 méthodes pour le dosage du chrome total

- Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) :

C'est la méthode la plus répandue pour doser le chrome en solution. L'absorption est généralement mesurée à 357,9 nm et plus rarement à 425,4 nm, mais la sensibilité est plus faible. (OLLIVIER J.)

- atomisation dans la flamme : la limite de détection est d'environ 0,05 mg/l. La flamme la plus courante est une flamme air-acétylène réductrice, l'air étant parfois remplacé par du protoxyde d'azote. Cette méthode fait l'objet d'une norme pour l'analyse du chrome total dans les eaux (NF T90-112), norme aujourd'hui abandonnée.

Temps moyen de dosage (étalonnage et dilution éventuelle compris) : 1 heure
Interférence possible : uranium

- atomisation dans le four : la limite de détection est d'environ 0,01 mg/l. Une phase de séchage est suivie d'une calcination, puis de l'atomisation finale à environ 2500°C. Les problèmes d'absorption non spécifique peuvent être atténués en utilisant une lampe au deutérium. Cette méthode fait également l'objet d'une norme pour l'analyse du chrome total dans les eaux (NF T90-119), norme aujourd'hui abandonnée pour le chrome.

Temps moyen de dosage (étalonnage et dilution éventuelle compris) : 1 heure
Interférence possible : uranium

- Fluorescence X :

C'est une des méthodes les plus aisément applicables (méthode rapide pour des dosage sur site, facile à mettre en œuvre et peu coûteuse). Mais les nombreuses interférences apportent, en fait, beaucoup de problèmes difficiles à surmonter. Chaque étalonnage doit tenir compte de la nature de la matrice.

3.4 – variabilité des résultats analytiques et interférences connues

3.4.1 interférences

Les interférences ont été présentées, le cas échéant, avec les méthodes de dosage.

3.4.2 évolution des échantillons

Le procédure de conservation recommandée est l'acidification des échantillon d'eau dans le cas du dosage du chrome total. Pour le dosage du chrome hexavalent, il est recommandé de conserver les échantillons au frais dans des flacons en verre fermés par des bouchons en verre rodé ou en Téflon. En effet le chrome hexavalent a tendance à s'adsorber sur les parois lorsque les eaux sont stockées dans des flacons en plastique.

3.4.3 rendements d'extraction

Il serait intéressant de recueillir des informations sur les rendements d'extraction selon les matrices et selon les méthodes de dosage.

4 - Commentaires et avis d'experts

La chromatographie ionique suivie d'une détection par colorimétrie, conductimétrie ou ICP est une méthode très fiable pour le dosage du chrome VI.

BIBLIOGRAPHIE

Liste de références bibliographiques complémentaires et /ou de liens internet pertinents (y compris les liens avec les industriels qui commercialisent des kits d'analyses adaptés)

- ADEME, Analyse et caractérisation des déchets industriels - Guides et cahiers techniques de l'ADEME - Dosage du chrome hexavalent (Protocole CEI – Ecole des mines d'Alès) – 1997
- Edouard Bastarache M.D. (Médecin du Travail et de l'Environnement) - Tracy, Québec, CANADA - «Substitutions de matériaux céramiques complexes» - <http://www.sorel-tracy.qc.ca/~edouardb/>
- T. Becquer, C. Quantin, M. Sicot, J.P. Boudot - Chromium availability in ultramafic soils from New Caledonia, The Science of Total Environment, 301, pp. 251 - 261, 2003.
- J. Ollivier – thèse d'état - Contribution à la spéciation du chrome et de l'arsenic dans les déchets industriels solides, 159 p, 2003
- POLDEN - Etude de méthodes d'analyse rapide de polluants cibles dans les déchets, Comparaison par rapport aux méthodes classiques, étude effectuée à la demande du SRETIE du Ministère de l'environnement – 1993
- Guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués - document du BRGM 298 – 2001 – Éditions BRGM

7

Mise en solution du mercure et d'autres métaux volatils

Cette fiche a été rédigée par

- **Nathalie BARBAR**
- **Christine BAZIN**

INSA de Lyon (LAEPSI)
POLDEN

et vérifiée par

- **Claude HENNEQUIN**

Ancien Directeur scientifique des Laboratoires Wolff -
Environnement (SGS - Multilab)

Mise en solution du mercure et d'autres métaux volatils

1 - Nature et historique du problème posé

1.1 - description du problème

Sur les cent neuf éléments connus de tableau de Mendeleïev, quatre-vingt-deux sont des métaux. Ils se répartissent à gauche du tableau périodique. L'appartenance de certains éléments à la classe des métaux peut varier avec la température (étain), ou avec la pression. On peut noter que certains éléments (iode, arsenic, sélénium, antimoine...) ne sont pas des métaux d'un point de vue chimique, mais sont considérés comme tels d'un point de vue environnemental.

La volatilité d'un élément augmente avec sa pression de vapeur saturante. Le mercure, à l'état liquide à température ambiante, est l'élément possédant la pression de vapeur saturante la plus élevée. Les métaux seront d'autant plus volatils que leur point de fusion est faible. Dans des conditions de température et de pression données, un élément ou des composés minéraux se volatiliseront d'autant plus facilement que leur pression de vapeur saturante est élevée. La nature des sels peut également influencer sur la volatilité des métaux, les chlorures étant en général plus volatils que les sulfates. On ne peut pas donner un tableau exhaustif d'éléments volatils car la volatilité dépend des conditions opératoires de température et de pression. Cependant, dans la littérature et dans des documents de références, on retrouve les éléments et composés suivants cités comme volatils : Hg, As, Se, Sn, Th, Cd, Zn,... ; oxydes et/ou chlorures de molybdène, de chrome, de vanadium, de plomb, de mercure ...

Le mercure appartient au groupe IIB de la classification périodique tout comme le zinc et le cadmium. Ses caractéristiques physico-chimiques essentielles sont les suivantes :

- il est le seul métal liquide à la température ambiante (point de fusion $-38,9^{\circ}\text{C}$)
- il est le seul métal dont la température d'ébullition soit inférieure à 650°C ,
- il est généralement peu réactif,
- en plus du degré d'oxydation +2 habituel, on le trouve également au degré d'oxydation 0 et +1 (sous forme Hg_2^{2+})
- il présente une densité très importante ($13,55$ à 20°C)

Pour une commodité de langage, et en s'inspirant de la définition des "déchets volatils" donnée par la Circulaire DPP/SEI n°4311 du 30 août 1985 (Installations classées – Installations de transit, regroupement et prétraitement de déchets industriels), on pourrait qualifier de "volatils" les composés minéraux dont la "*tension de vapeur supérieure à 100 mb à 25°C*".

L'objectif de cette synthèse est de présenter les techniques de traitement, de préparation et de mise en solution des échantillons qui permettent de limiter la perte en mercure (et autres métaux volatils) au long de la chaîne analytique. En effet, au sujet des métaux volatils, les seules contraintes réglementaires et normes analytiques spécifiques existantes concernent le mercure.

1.2 - point réglementaire (juin 2004)

Mis à part le mercure qui fait l'objet de prescriptions spécifiques, les "métaux volatils" ne sont pas traités en tant que tels par la réglementation.

Les textes réglementaires abordant le sujet des métaux, en général, dans les déchets et les sols pollués sont les suivants :

La directive du conseil 91/689/CEE du 12 décembre 1991 (déchets dangereux) établit la liste des composés qui rendent un déchet dangereux, sans toutefois fixer de seuil (http://admi.net/eur/loi/leg_euro/fr_391L0689.html).

La directive 2002/95/CE du 27 janvier 2003 (équipements électriques et électroniques) impose l'absence de **cadmium**, chrome hexavalent, **mercure** et plomb dans les équipements électriques et électroniques (http://www.essonne.cci.fr/developper/qse/data/Limitation_%20substances_dangereuses_2002-95-CE.pdf).

La décision du conseil du 19 décembre 2002 (admission des déchets en décharge) donne des seuils en métaux (**Sb**, **As**, **Ba**, **Cd**, **Cr**, **Cu**, **Hg**, **Mo**, **Ni**, **Pb**, **Se**, **Zn**) pour les différentes catégories de déchets après lixiviation ou percolation (http://www.cercle-recyclage.asso.fr/biblio/textes_legislatifs/decharge16-01-2003.pdf).

L'arrêté du 28 octobre 1975 modifié (redevances eau) traite de l'analyse des métaux sur les déchets solides et pâteux après lixiviation (**As**, **Cd**, **Cr**, **Cu**, **Hg**, **Ni**, **Pb**, **Zn**) (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text3001.htm>).

L'arrêté du 25 janvier 1991 (incinération de résidus urbains) impose l'analyse des "métaux lourds" dans les résidus de fumées d'incinération après lixiviation. Il donne un seuil global pour les "métaux lourds" et quelques seuils individuels (**Cr**, **Cd**, **Pb**, **Hg**) pour les effluents aqueux de l'installation (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text0318.htm>).

L'arrêté du 4 mai 1992 (incinération de cadavres d'animaux domestiques) demande l'analyse de **Cu** et **Zn** sur les sols en cas d'épandage des cendres.

L'arrêté du 10 octobre 1996 (incinération DIS) traite du mercure d'une part, de la somme des métaux "**Cd + Tl + Hg**", et de la somme des métaux "**Sn + As + Pb + Cr + Co + Ni + V + Sn + Te + Se**", et fixe des seuils dans le cas des cimenteries (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text0006.htm>).

L'arrêté du 8 janvier 1998 modifié (épandage de boues issues du traitement des eaux usées sur les sols agricoles) fixe des seuils pour les métaux dans les boues (**Bo**, **Cd**, **Cr**, **Co**, **Cu**, **Fe**, **Mn**, **Hg**, **Mo**, **Ni**, **Pb**, **Se**, **Zn**) et de métaux (**Bo**, **Cr**, **Co**, **Cu**, **Fe**, **Mn**, **Hg**, **Mo**, **Ni**, **Pb**, **Zn**) dans les sols d'épandage (<http://www.legifrance.gouv.fr/WAspad/UnTexteDeJorf?numjo=ATEE9760538A>).

L'arrêté du 2 février 1998 modifié (cas général des ICPE autorisations – prélèvements et émissions) est d'une portée très générale, il traite des métaux selon les activités industrielles, et en particulier dans les déchets solides et dans les sols. Ce texte fixe des seuils pour les sols en fonction de l'usage (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text3105.htm>).

L'arrêté du 7 janvier 2002 (installations classées n°2170 – compostage de matières organiques) traite du dosage des métaux dans les matières à épandre (**Bo**, **Cd**, **Cr**, **Co**, **Cu**, **Fe**, **Mn**, **Hg**, somme (**Cr+Cu+Ni+Zn**), **Mo**, **Ni**, **Pb**, **Zn**) d'une part, et dans les sols (**Cd**, **Cr**, **Co**, **Cu**, **Hg**, **Ni**, **Pb**, **Se**, **Zn**), avec des seuils en fonction des usages des sols (<http://www.environnement.gouv.fr/infopratt/bulletin-officiel/bo-200203/A0030058.htm>).

L'arrêté du 20 septembre 2002 (incinération des déchets non dangereux et des déchets de soins à risques infectieux) traite des métaux et de leurs composés présents dans les effluents issus des installations (**As**, **Cd**, **Cr**, **Cu**, **Hg**, **Ni**, **Pb**, **Tl**, **Zn**) et fixe des seuils pour chaque métal, sans spéciation (<http://www.environnement.gouv.fr/telch/2002-t4/200209-arrete-inciner-dechetsnondangereux.pdf>).

L'arrêté du 20 septembre 2002 (incinération des déchets dangereux) est d'une portée très générale, il traite en particulier des métaux dans les effluents issus des installations, et dans les déchets avant admission. Ce texte fixe des seuils en particulier pour les effluents (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text3343.htm>).

L'arrêté du 30 décembre 2002 (stockage des déchets dangereux) traite en particulier des métaux dans les lixiviats issus des bassins de stockage (métaux totaux, soit Pb, Cu, Cr, Ni, **Zn**, Mn, Sn, **Cd**, **Hg**, Fe, Al), et fixe des seuils individuels pour CrVI, **Cd**, Pb, **Hg**, As. Il précise aussi des seuils pour admission, en particulier pour les métaux (CrVI, Cr, Ba, Mo, Pb, **Zn**, **Cd**, Ni, Cu, **Sb**, **Se**, As, **Hg**) dans les déchets bruts, leurs éluats et dans les sols (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text3406.htm>).

Le décret du 18 avril 2002 (classification des déchets) présente la liste unique des déchets avec leur code de classification, décrit les propriétés qui rendent les déchets dangereux et les concentrations seuils en pourcentages pour leur contenu en substances toxiques. Ce texte définit une liste de métaux lourds : "*on entend par "métal lourd" tout composé d'antimoine, d'arsenic, de cadmium, de chrome VI, de cuivre, de plomb, de mercure, de nickel, de sélénium, de tellure, de thallium et d'étain ainsi que ces matériaux sous forme métallique, pour autant qu'ils soient classés comme substances dangereuses*) et la liste des "métaux de transition" (*scandium, vanadium, manganèse, cobalt, cuivre, yttrium, niobium, hafnium, tungstène, titane, chrome, fer, nickel, zinc, zirconium, molybdène et tantale*) (<http://aida.ineris.fr/textes/decrets/text2179.htm>).

Le décret n°94-647 du 27 juillet 1994 (limitation du pentachlorophénol et du cadmium) liste les produits manufacturés dans lesquels la concentration en **cadmium** ne doit pas dépasser 0,01% (<http://aida.ineris.fr/textes/decrets/text2096.htm>).

Le décret n°98-638 du 20 juillet 1998 (conception et fabrication des emballages) fixe un seuil maximal pour la somme Pb + Cd + Hg, + CrVI (<http://aida.ineris.fr/textes/decrets/text0218.htm>).

Le décret n°99-374 du 12 mai 1999 (mise sur le marché et élimination des piles et des accumulateurs) fixe des seuils pour le **cadmium**, le **mercure** et le **plomb** (<http://aida.ineris.fr/textes/decrets/text0464.htm>).

La circulaire du 28 décembre 1990 (ICPE - étude déchets) préconise l'analyse de métaux dans les déchets et après lixiviation, la liste de métaux à analyser étant indicative (As, **Cd**, Cr, CrVI, Cu, **Hg**, Ni, Pb, **Zn**...) (<http://aida.ineris.fr/textes/circulaires/text0153.htm>).

La circulaire du 9 mai 1994 (élimination des mâchefers d'incinération de résidus urbains) fixe des seuils pour les teneurs en As, **Cd**, Cr, **Hg** et Pb sur des lixiviats de mâchefers pour les orienter vers des catégories de stockage ou de valorisation (<http://aida.ineris.fr/textes/circulaires/text0398.htm>).

Pour information, **la circulaire DPP/SEI n°4311 du 30 août 1985** (Installations classées – Installations de transit, regroupement et prétraitement de déchets industriels) demande, sans autre précision, le suivi des métaux susceptibles d'être présents dans les rejets (les prescriptions sont définies par arrêté).

Le Guide MATE BRGM "gestion sites potentiellement pollués" mars 2000, préconise l'analyse de métaux (As, Bo, **Cd**, Cr, CrVI, Co, Cu, Fe, **Hg**, Mn, Ni, P, Pb, **Se**, Si, S, **Tl**, **Zn**) dans les sols et établit des valeurs guide.

Le Guide MATE "stockage de déchets inertes du BTP" juin 2004, préconise l'analyse de métaux (**Sb**, As, Ba, **Cd**, Cr, Cu, **Hg**, Mo, Ni, Pb, **Se**, **Zn**) après lixiviation des déchets et établit des seuils.

Parmi les textes abrogés, mais parfois encore présents dans les arrêtés préfectoraux, on peut noter **L'arrêté du 18 décembre 1992** (stockage de DIS - abrogé par l'arrêté du 30 décembre 2002) fixe des seuils pour quelques métaux en phase aqueuse (après lixiviation) : As, **Cd**, Cr, CrVI, **Hg**, Ni, Pb, **Zn**, et "métaux lourds totaux en phase aqueuse" (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text0015.htm>).

2 - Fiche signalétique des métaux volatils

Les principaux métaux considérés comme volatils dans les conditions habituelles de mise en solution par attaque acide sont le mercure, l'arsenic, le sélénium, l'étain, l'antimoine, le cadmium, le zinc, ainsi que certains sels : de molybdène, de chrome, de vanadium, de plomb, de mercure.

La présente synthèse porte essentiellement sur le mercure, métal pour lequel les méthodes analytiques sont les plus nombreuses et qui est volatil, même à température ambiante. Elle décrit cependant quelques méthodes ou précautions spécifiques aux métaux volatils.

2.1 - propriétés chimiques et comportementales du mercure

Le mercure Hg^0 présente une tension de vapeur seulement de 0,26 Pa et une température d'ébullition de 356.7°C dans les conditions normales de pression ce qui permet de le classer parmi les éléments volatils. Il présente la particularité de former des amalgames avec de nombreux métaux (à l'exception du fer, du nickel et du cobalt) et est facilement adsorbé par les hydroxydes de fer et de manganèse.

Lorsque le mercure Hg^0 est présent dans l'eau, sa solubilité est de l'ordre de quelques dizaines de $\mu g/l$ à 20°C. La constante de Henry qui caractérise l'échange entre la phase dissoute du mercure et la phase gazeuse a été estimée par l'INERIS^[7] entre 719 et 780 Pa comme caractéristique d'un comportement particulièrement volatil (<http://www.ineris.fr/recherches/download/mercure.pdf>).

En conséquence, la volatilité importante du mercure dissous ainsi que sa faible solubilité font apparaître la nécessité de précautions particulières lors des prélèvements et manipulations d'échantillons en vue d'analyses pour limiter les pertes par volatilisation de solutions aqueuses de mercure Hg^0 : on retiendra ainsi que la couverture par une lame d'eau du mercure (lorsqu'il est visible sous forme coalescée) ou sa solubilisation dans l'eau ne constitue pas une protection efficace contre l'évaporation du mercure.

Dans l'environnement, le mercure est plus fréquemment rencontré au degré d'oxydation +2 sous la forme cationique (Hg^{2+}) qui se complexe facilement avec les ligands organiques et surtout avec les groupements thiols. Les composés mercuriques minéraux sont rencontrés dans l'environnement soit comme minéral ou précipité peu soluble dans l'eau (HgS , $Hg(OH)_2$), soit sous forme de composé soluble dans l'eau (HgO , $HgSO_4$, $HgCl_2$).

Des complexes particulièrement solubles sont également formés à partir de $HgCl_2$ (l'ion $(HgCl_4)^{2-}$) en solution concentrée en chlorures ou à partir de HgS (l'ion $(HgS_2)^{2-}$) en solution concentrée en sulfures. Les principales caractéristiques physico-chimiques de quelques composés minéraux du mercure sont rassemblés dans le tableau ci-après.

Tableau des principales caractéristiques physico-chimiques des composés minéraux du mercure

	Mercure élémentaire	Oxyde mercurique	Chlorure mercurique	Sulfate mercurique	Sulfure mercurique
Numéro C.A.S.	7439-97-6	21908-53-2	7487-94-7	7783-35-9	1344-48-5
Formule	Hg	HgO	HgCl ₂	HgSO ₄	HgS
Masse molaire (g/mol)	200,59	216,61	271,56	296,68	232,65
Point de fusion (°C)	-38,9	décomposition 500	276	décomposition avant 550	sublimation à 580
Point d'ébullition à P atm (°C)	356,6°	non disponible	302	non disponible	non disponible
Densité	13,55	11,14	5,4	6,47	8,1
Densité de vapeur (air = 1)	6,93	non disponible	9,8	non disponible	5,39
Tension de vapeur (en Pa)	0,26 à 25°C 1,69 à 50°C 11,84 à 80°C	12000 à 360°C	13 à 100°C 347 à 150°C 3200 à 200°C	non disponible	non disponible
Hydrosolubilité (mg/L à 20°C)	0,02 à 0.06	52	66 000	hydrolysé	0,01
(mg/L à 100°C)	0,6	410	584 000		

Enfin le mercure se lie facilement avec le carbone par une liaison covalente pour former notamment le monométhyl et le diméthylmercure, composés organiques mercuriels prédominants dans les systèmes naturels. Le méthylmercure présente une tension de vapeur de 1,13 Pa et celle du diméthylmercure serait plusieurs fois plus élevée. Le monométhylmercure est plutôt cationique, il est fréquemment associé à un atome de chlore pour former CH₃HgCl.

Tableau des principales caractéristiques physico-chimiques de deux formes de mercure organique

	Chlorure de méthylmercure	Diméthylmercure
Numéro C.A.S.	22967-92-6	593-74-8
Formule	CH ₃ HgCl	(CH ₃) ₂ Hg
Masse molaire (g/mol)	251,09	230,66
Point de fusion (°C)	170	< 25°C
Point d'ébullition à P atm (°C)	non disponible	96
Densité	4,06	3,18 (à 20°C)
Densité de vapeur (air = 1)	non disponible	non disponible
Tension de vapeur (en Pa)	0,85 à 25°C	62,3 à 25°C
Hydrosolubilité (mg/L)	1016 (à 25°C)	insoluble dans l'eau

3 – Mise en solution des métaux volatils

Rappel : différentes méthodes d'analyses sont prescrites par les textes réglementaires :

L'arrêté du 30 décembre 2002 (stockage déchets dangereux) préconise les méthodes suivantes :

Paramètres	Eluats
Cr, Ba, Mo, Pb, Zn, Cd, Ni, Cu	ENV 12506
Sb	NF EN ISO 11885
Se	Pr EN 31969
As	ENV 12506
Hg	ENV 13370

La circulaire du 28 décembre 1990 (ICPE - étude déchets) préconise les méthodes suivantes (à titre indicatif). Pour l'analyse des déchets ou des lixiviats les méthodes habituelles d'extraction et d'analyse sont souvent utilisables.

Le tableau ci-dessous regroupe les normes AFNOR les plus courantes :

Métal à doser	Normes
Chrome total	NF T 90 112
Plomb	NF T 90 028
Zinc	NF T 90 012
Cadmium	NF T 90 112
Arsenic	NF T 90 120
Mercure total	NF T 90 114

3.1 - méthodes normalisées pour le dosage des métaux volatils

3.1.1 méthodes normalisées de mise en solution du mercure

Les protocoles normalisés de mise en solution des matrices en vue du dosage du mercure sont décrits dans les normes suivantes :

Mise en solution du mercure dans les eaux :

- **NF EN 1483 (juillet 1997), Qualité de l'eau, détermination du mercure.** Cette norme peut s'appliquer notamment aux eaux usées. Elle décrit un protocole de digestion au permanganate de potassium/peroxodisulfate potassium. La norme préconise comme alternative la digestion par ultra-sons ou la digestion en autoclave.
- **XP T90-113-2 (février 1997), Essais des eaux, Dosage du mercure total par spectrométrie de fluorescence atomique, Méthode après minéralisation au brome.** Compte tenu du pouvoir minéralisant "moyen" du mélange bromure / bromate, cette norme est surtout applicable aux eaux naturelles et aux eaux résiduaires à faible teneur en organique.
- **NF EN 12338 (octobre 1998), Qualité de l'eau, Dosage du mercure, méthodes après enrichissement par amalgame.** Cette norme s'applique aux eaux dont les eaux usées pouvant contenir 0,01 à 1 µg/l de mercure. Le mercure total est déterminé après digestion par voie humide selon les protocoles décrits dans la norme NF EN 1483.
- **NF T90-131 (septembre 1986), Essais des eaux, dosage du mercure total par spectrométrie d'absorption atomique sans flamme, méthode après minéralisation au brome.** La méthode de minéralisation est identique à celle décrite dans la norme XP T90-113-2.

Mise en solution du mercure dans les éluats de déchets :

- **XP ENV 13370 (octobre 2001), Caractérisation des déchets, analyse chimique des éluats, détermination de N ammoniacal, AOX, conductivité, Hg, Indice phénol, COT, CN aisément libérales, F.** Cette norme préconise la méthode normalisée à utiliser pour l'analyse des paramètres pré-cités dans les lixiviats de déchets. Pour l'analyse du mercure, la norme NF EN 1483 est conseillée. En annexe A cette norme présente une étude de la performance des différentes méthodes en fonction des différents type de déchets.

Une norme récente traite du dosage du mercure dans les sols :

- **NF ISO 16772 (X31-432) (septembre 2004), Qualité du sol - Dosage du mercure dans les extraits de sol à l'eau régale par spectrométrie d'absorption atomique de vapeur froide ou par spectrométrie de fluorescence atomique de vapeur froide**

3.1.2 méthodes normalisés de mise en solution des métaux volatils

Les précautions nécessaires à la mise en solution d'éléments volatils contenus dans les déchets est abordée dans les normes de mise en solution des métaux, en particulier par des précisions techniques. Quelques observations sont faites concernant les précautions à prendre pour la mise en solution d'éléments volatils :

- **NF EN 13657 (février 2003), caractérisation des déchets, digestion en vue de la détermination ultérieure de la part des éléments solubles dans l'eau régale contenus dans les déchets.** Il faut veiller à ne pas perdre d'éléments volatils (Hg, As et Pb sont cités) lors de la mise en solution. Ce qui exclut l'usage de systèmes ouvert (à reflux) ou semi-ouvert. La première précaution essentielle est de ne pas ouvrir les bombes de digestion avant complet refroidissement à température ambiante.
- **NF EN 13656 (janvier 2003), caractérisation des déchets, digestion assistée par micro-ondes avec un mélange d'acides (HF, HNO₃, HCl).** Les mêmes recommandations que celles énoncées dans la norme NF EN 13657 sont faites.

Pour information :

- Il existe un projet de norme française en cours d'homologation pour le dosage des métaux sans minéralisation préalable : **PR NF X30-462 - Détermination de la composition élémentaire des déchets par fluorescence X.**

Note : la mise en solution par fusion ne convient pas pour les métaux volatils.

3.2 - autres méthodes

3.2.1 la méthode EPA 7471 applicable au dosage du mercure dans des échantillons solides

Cette méthode est disponible en ligne (<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/7471a.pdf>). Elle décrit l'analyse du mercure total dans des échantillons solides et dans des déchets semi-solides. Cette méthode est basée sur l'absorption à 253,7 nm par le mercure à l'état vapeur. La mise en solution préconise l'utilisation d'acides forts (H₂SO₄ et HNO₃) avec du permanganate de potassium. Ce dernier est ajouté pour éliminer les interférences dues aux sulfures (>20 mg/Kg). Le Cu interfère au delà de 10 mg/Kg. Le chlore absorbe également à 253,7 nm, aussi il est nécessaire d'ajouter du permanganate puis un agent réducteur pour éviter l'oxydation des chlorures en chlore. Quelques composés organiques volatils absorbent également à cette longueur d'onde.

D'autres éléments peuvent être considérés comme volatils mais ne font pas l'objet d'une méthode de mise en solution particulière. La méthode EPA 6010 de mise en solution acide des métaux s'applique (disponible en ligne : <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/6010b.pdf>).

3.2.2 méthode "Rodier" applicable au mercure dans les sédiments

Rodier et al^[1] décrit une méthode d'analyse du mercure contenu dans des sédiments similaire à celle préconisée dans la norme NF EN 1483 : mélange d'acide sulfurique, nitrique avec du persulfate de potassium et du permanganate de potassium.

3.2.3 les documents de l'APHA^[2] applicables aux eaux usées

L'American Public Health Association (APHA) préconise l'analyse du mercure dans des eaux résiduaires par vapeur froide et absorption atomique (méthode 3112B) après mise en solution avec un mélange d'acide sulfurique, nitrique avec du persulfate de potassium et du permanganate de potassium.

Pour information, une approche particulière pour l'analyse de As et Se, métaux volatils, est décrite : méthode des hydrures puis spectroscopie d'absorption atomique (méthode 3114 B). La mise en solution préconise l'emploi d'un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique (méthode 3030F).

Plusieurs techniques de digestion pour la mise en solution du sélénium (3500 Se) sont listées par l'APHA : digestion au persulfate (la plus courante), digestion basique avec l'eau oxygénée (si la digestion au persulfate est incomplète), digestion au permanganate (pour éliminer les composés organiques interférants).

3.2.4 méthodes gravimétriques

Des méthodes gravimétriques ont longtemps été utilisées. Elles sont basées sur la précipitation des sulfures de mercure formés.

4 – Sources d'interférences dans la chaîne analytique

4.1 – principes de l'analyse du mercure dans les matrices solides

La méthode d'analyse du mercure la plus utilisée est la spectrométrie d'absorption atomique à vapeurs froides de mercure (CVAAS). La fluorescence atomique à vapeurs froides (CVAFS) est également utilisée et est la méthode la plus sensible pour le mercure métallique (http://www.anatec.be/FR/Ligne_de_produits/Analyse_de_mercure.htm).

Ces deux techniques sont appliquées à des minéralisats ou directement à l'échantillon si ce dernier se présente sous forme liquide. La réduction du mercure inorganique Hg^{2+} est effectuée par le chlorure stanneux $SnCl_2$ et les vapeurs de mercure métallique qui se forment sont entraînées par un flux d'argon vers la cellule de mesure (CVAAS) ou la chambre du fluorimètre (CVAFS). Une étape de pré-concentration par amalgame des vapeurs de mercure sur une mousse d'or, ou un support imprégné d'or, peut améliorer la limite de détection de la méthode : le mercure piégé est désorbé par chauffage à 700°C avant détection.

4.2 – optimisation des conditions de conservation des échantillons

Pour la conservation des échantillons de matrice solide (sol, déchet, boue, sédiment) susceptibles de contenir du mercure, il est recommandé de congeler l'échantillon et de le placer sous atmosphère inerte.

Pour la conservation des échantillons liquides susceptibles de contenir du mercure, il est recommandé d'utiliser des flacons en PTFE ou Pyrex afin d'éviter l'adsorption du mercure sur les parois et de préférence teintés pour limiter la photodégradation des espèces organiques. Ils sont remplis en laissant le minimum possible d'espace de tête afin de limiter l'échange avec la phase gazeuse, et ces flacons sont bouchés avec des joints Teflon®.

4.3 – optimisation des conditions de préparation des échantillons

Observer des pratiques de prélèvement non contaminantes, avec des outils de prélèvement et des récipients soigneusement nettoyés sous hotte à flux laminaire.

4.4 - autres méthodes d'analyses (dont les méthodes d'analyses rapides)

ALLTEC AMA 254 : cet analyseur de mercure présente l'intérêt de ne pas nécessiter une minéralisation préalable de l'échantillon à analyser. Une montée en température jusqu'à 750°C dans un premier four, sous courant d'oxygène assure le séchage de la matrice, sa décomposition puis sa calcination. Les produits issus de la décomposition ainsi que le mercure sont entraînés par l'oxygène, à travers un second four chauffé à 900°C en continu. Les vapeurs de mercure sont alors piégées quantitativement sur un amalgameur revêtu d'or. Le mercure est ensuite libéré par évaporation et est introduit dans la cuve de mesure du système de détection par absorption atomique. Pour l'analyse d'ultratrace, il est possible de piéger jusqu'à 10 prises d'essais en mercure (<http://www.univ-lr.fr/recherche/cca/Analyseurmercure.htm>).

Autres techniques de minéralisation et analyse :

Mercure : revue (<http://www.edpsciences.org/articles/analysis/pdf/1998/04/m280498.pdf>)

5 – Variabilité des résultats analytiques et interférences connues

5.1 – évolution des échantillons

Les conditions de conservation des échantillons sont fondamentales pour que le contenu total en métaux volatils, et particulièrement en mercure, au moment de l'analyse soit représentatif du contenu total initial.

Il est en particulier important de veiller :

- à minimiser les délais entre le prélèvement et l'analyse,
- à utiliser des récipients adaptés (volume approprié, fermeture hermétique),
- à conserver l'échantillon à une température appropriée de façon à limiter la volatilisation (+4°C ou congélation).

5.2 – rendements d'extraction

Il existe un grand nombre de matériaux certifiés renfermant du mercure à différents niveaux et, s'il s'agit rarement de déchets, il est toutefois possible de travailler par assimilation de matrice. La validation des méthodes en s'appuyant sur ces matériaux certifiés est indispensable.

5.3 – échantillonnage au laboratoire et préparation de l'échantillon

Plus les éléments à doser seront volatils, plus les étapes de préparation des échantillons (sous-échantillonnage, séchage, broyage, conservation, minéralisation...) seront pénalisantes.

Le tableau ci-dessous résume les solutions possibles permettant de limiter la perte en élément par volatilisation aux différentes étapes de la chaîne analytique.

	Solutions
Prélèvement	Conditionner les échantillons destinés à l'analyse des métaux volatils dans des récipients appropriés (volume et étanchéité).
Transport	Transporter les échantillons au laboratoire d'analyse dans les meilleurs délais et dans des conditions de température appropriées.
Séchage	Le séchage par courant d'air chaud, ou à l'étuve doit impérativement être évité (pertes importantes), préférer un séchage lent à température ambiante ou l'ajout d'agents de dessiccation.
Broyage	Les broyages à grande vitesse induisant une élévation importante de la température de l'échantillon, privilégier des vitesses lentes.
Sous-échantillonnage	Le sous-échantillonnage des prises d'essais au laboratoire doit être fait des conditions de température, et de délai optimales pour limiter la volatilisation des métaux.
Conservation	Conserver les échantillons à température basse, de préférence congelés pour le dosage du mercure, dans des récipients hermétiques, sans vide d'air ou sous atmosphère inerte.
Minéralisation	Les systèmes de minéralisation ouverts favorisent les pertes par volatilisation ainsi que les montées rapides en température et les dégagements gazeux. Les méthodes de mise en solution par fusion ne conviennent pas aux métaux volatils.

6 - Commentaires et avis d'experts

6.1 - recommandation de méthodes analytiques

Des travaux de P. Thomas, <http://www.forumlabo.com/2002/abstracts/2000/3/253.htm>, ont démontré que la méthode de dosage par vapeur froide et absorption atomique et la méthode de dosage par fluorescence atomique pour l'analyse de Hg sur un minéralisat provenant de l'attaque eau-régale (NF ISO 11466) aboutissent à des résultats comparables. De même la digestion à l'eau régale assistée ou non par micro-ondes en système fermé et semi-ouvert donnent des résultats similaires.

La méthode la plus adaptée pour la minéralisation du mercure contenu dans des matrices environnementales est la mise en solution par l'eau en milieu fermé^[3] ^[4]. Le système fermé est généralement une bombe de minéralisation placée dans un micro-onde.

La digestion assistée par micro-onde représente un gain de temps sans toutefois améliorer le rendement d'extraction^[5].

Des systèmes de réacteurs semi-ouverts en matériaux plastiques adaptés permettent une mise en solution de matrices solides par traitement en milieu acide fort (HNO₃ et/ou eau régale) sans perte de mercure si le mode opératoire est soigneusement établi. Cette technique qui utilise des récipients à usage unique permet de s'affranchir du problème critique des blancs.

La mise en solution totale par voie humide avec l'acide fluorhydrique induit la perte totale ou partielle de Hg, As, Se, B...^[6].

6.2 – perspectives éventuelles d'amélioration des résultats analytiques

Certains travaux^[5] appliquent l'analyse de variance (ANOVA) pour optimiser la minéralisation du mercure contenu dans les sols. Ces travaux démontrent que l'utilisation d'acide nitrique seul est nettement moins efficace que l'usage de l'eau régale.

BIBLIOGRAPHIE

Liste de références bibliographiques complémentaires et /ou de liens internet pertinents (y compris les liens avec les industriels qui commercialisent des kits d'analyses adaptés)

- [1] J. Rodier, C. Bazin, J-P. Broutin, P. Chambon, H. Champsaur, L. Rodi, "L'analyse de l'eau" - 8° éd. Ed. Dunod, 1996.
- [2] APHA, "Standard Methods for the examination of water and wastewater" 20° éd.. Ed. APHA, 1998 (<http://www.standardmethods.org>).
- [3] J. Ciba, M. Zolotajku, J. Kluczka, K. Loska, J. Cebula, Waste Management, 23 (2003) 897-905.
http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MIimg&_imagekey=B6VFR-49HDNY8-1-5&_cdi=6017&_orig=search&_coverDate=12%2F31%2F2003&_sk=999769989&view=c&wchp=dGLbVlb-zSkzV&_acct=C000032578&_version=1&_userid=1889666&md5=d6d2f489fb9e2679dfcdb214a8b66c90&_ie=f.pdf
- [4] A. Morales-Rubio, M. L. Mena, C. W. McLeod, Analytica Chimica Acta, 308 (1995) 364-370.
http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MIimg&_imagekey=B6TF4-3YKKPCP-1K-3&_cdi=5216&_orig=search&_coverDate=06%2F09%2F1995&_sk=996919998&view=c&wchp=dGLbVlb-zSkWz&_acct=C000032578&_version=1&_userid=1889666&md5=d30b373bf20b2a900558b6fbb7554d5a&_ie=f.pdf
- [5] W. Gu, C. Y. Zhou, M. K. Wong, L. M. Gan, Talanta, 46 (1998) 1019-1029.
http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MIimg&_imagekey=B6THP-3VBWM5T-1Y-9&_cdi=5288&_orig=search&_coverDate=08%2F31%2F1998&_sk=999539994&view=c&wchp=dGLbVzb-zSkWA&_acct=C000032578&_version=1&_userid=1889666&md5=02c0a1fc8ee13df2c32d7aa6cfac67ef&_ie=f.pdf
- [6] M. Hoenig, Trends in analytical chemistry, vol 17, n°5 (1998) 272-276.
http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MIimg&_imagekey=B6V5H-3VW3093-5-3&_cdi=5787&_orig=search&_coverDate=05%2F31%2F1998&_sk=999829994&view=c&wchp=dGLbVtz-zSkWz&_acct=C000032578&_version=1&_userid=1889666&md5=94c7bfee36a6afbd63c87f7bdc5fdaa6&_ie=f.pdf
- [7] INERIS (<http://www.ineris.fr/recherches/download/mercure.pdf>) "Mercure et dérivés du mercure". Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances dangereuses, décembre 2003, 76p

8

Spéciation du soufre

Cette fiche a été rédigée par

- **Robert MORETTO**
- **Christine BAZIN**

EEDEMS
POLDEN

et vérifiée par

- **Claude HENNEQUIN**

Ancien Directeur scientifique des Laboratoires Wolff -
Environnement (SGS - Multilab)

Spéciation du soufre

1 - Nature et historique du problème posé

1.1 - description du problème

Si l'on s'intéresse généralement aux conséquences des métaux lourds sur l'environnement, on est amené à s'intéresser, pour certains d'entre eux, aux différentes formes sous lesquelles ils peuvent se présenter dans la nature (résultat ou non d'une activité anthropique).

Les métaux sont utilisés sous forme solide en alliage, lorsqu'ils se combinent avec un autre métal ou en sels lorsque le métal est combiné avec certains éléments non métalliques. Leur formation découle d'une attaque oxydante : le métal est oxydé en ion positif (cation) et se combine alors avec un ion négatif (anion) pour donner un sel.

Les exemples sont très nombreux, par exemple l'attaque du mercure métallique (Hg) par du soufre (S) à chaud qui donne du sulfure de mercure (HgS). De nouveaux sels peuvent être formés par des réactions d'échange chimique entre un sel et un autre sel ou un acide ; par exemple, du chlorure de plomb mis en solution avec de l'acide sulfurique donnera naissance à du sulfate de plomb. La plupart des sels sont solubles, et c'est sous cette forme que les métaux contaminent l'environnement. Quand le métal est associé au sulfure, il forme un sel insoluble, et c'est sous cette forme qu'il se trouve dans les gisements.

Le soufre, sous ses différentes formes, représente donc un risque environnemental parfois difficile à caractériser du fait de sa variabilité relative aux conditions environnementales dans lesquelles il se trouve. Ainsi, concernant les sulfures on peut citer les affleurements de minéraux sulfurés naturellement sujets à une oxydation par contact avec l'air et l'eau. Ce phénomène lent entraîne l'apparition d'acide sulfurique et la solubilisation des métaux présents.

Lorsque des travaux miniers perturbent l'équilibre chimique de ces affleurements et des gisements de sulfures métalliques profonds en les plaçant brutalement en conditions oxydantes, cette réaction crée des écoulements acides appelés "Drainages Miniers Acides" (ou DMA) favorisés et amplifiés par des réactions catalytiques d'origine chimique et biologique (voir site du BRGM <http://www.brgm.fr/DMA/Chapitres/1RisqueEnviron/5Consequences/Consequences.html>). Les effluents formés contiennent des concentrations parfois toxiques de métaux et constituent l'un des problèmes environnementaux majeurs de l'industrie extractive mondiale.

Concernant le soufre, les effets nocifs sur les animaux sont principalement des dommages au cerveau, du fait d'un mauvais fonctionnement de l'hypothalamus, et des dommages au niveau du système nerveux. Des tests en laboratoire sur des animaux ont montré que le soufre peut provoquer de sérieux problèmes vasculaires dans les veines du cerveau, du cœur, et des reins. Ces tests ont également montré que certaines formes de soufre peuvent provoquer des dommages au fœtus et avoir des effets congénitaux. Enfin le soufre peut endommager le système enzymatique interne des animaux.

1.2 - point réglementaire (juin 2004)

Les textes réglementaires traitant du soufre sous ses différentes formes dans les déchets et les sols pollués sont les suivants :

- **La directive du conseil 91/689/CEE du 12 décembre 1991** (déchets dangereux) établit la liste des composés qui rendent un déchet dangereux, dont les composés organiques du soufre et les sulfures inorganiques, sans les identifier ni fixer de seuil (http://admi.net/eur/loi/leg_euro/fr_391L0689.html).
- **La décision du conseil du 19 décembre 2002** (admission des déchets en décharge) donne des seuils en sulfates dans les lixiviats et percolats pour l'admissibilité des différentes catégories de déchets dans les décharges appropriées (http://www.cercle-recyclage.asso.fr/biblio/textes_legislatifs/decharge16-01-2003.pdf).
- **L'arrêté du 10 octobre 1996** (incinération de DIS) fixe des contraintes sur la teneur en soufre comme condition d'admission des déchets en vue d'incinération (valeur limite fixée par arrêté préfectoral) et comme paramètre de suivi des effets sur l'environnement (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text0006.htm>).
- **La circulaire du 28 décembre 1990** (ICPE – études déchets) demande de caractériser le contenu en soufre des déchets de l'entreprise, ainsi que la teneur en sulfates et sulfures des lixiviats (<http://aida.ineris.fr/textes/circulaires/text0153.htm>).
- **La circulaire du 9 mai 1994** (élimination des mâchefers d'incinération de résidus urbains) fixe des seuils sur la teneur en SO_4^- des lixiviats de MIOM en vue de leur classement (Valorisation, Maturation, Stockage) (<http://aida.ineris.fr/textes/circulaires/text0398.htm>).
- **Le Guide MATE BRGM "gestion sites potentiellement pollués" mars 2000**, préconise l'analyse de métaux soufre dans les sols, et des sulfates après extraction aqueuse.

2 - Fiche signalétique des formes du soufre dans les matrices solides complexes

2.1 - description chimique

Le soufre est un corps simple qui se rencontre dans la nature à l'état solide (soufre natif). Il est inodore et insipide. C'est un mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité. Il brûle dans l'air en donnant du gaz sulfureux (SO_2).

Isotopes naturels :

symbole	abondance (%)
^{32}S	95,02
^{33}S	0,75
^{34}S	4,21
^{36}S	0,02

numéro atomique	masse atomique (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	rayon atomique (en pm)	électronégativité (Pauling)
16	32,066	109	2,58

2.2 - propriétés chimiques et comportementales du soufre

2.2.1 état physique à 20°C et 1 atm

masse volumique (en g/cm ³)	2,07
---	------

Le soufre existe sous différentes formes, appelées variétés allotropiques, qui se composent de liquides S_l, et S_μ.

température de fusion	119 °C
température d'ébullition	444,7 °C

2.2.2 hydrosolubilité

Toutes les formes de soufre sont insolubles dans l'eau.

2.2.3 autres solubilités

Le soufre se dissout dans le sulfure de carbone et le benzène. Le soufre rhombique est peu soluble dans l'alcool et l'éther, modérément soluble dans les huiles et extrêmement soluble dans le sulfure de carbone.

2.2.4 stabilité chimique

Gardée à des températures supérieures à 94,5°C, mais inférieures à 120°C, la forme orthorhombique, de densité 2,07, dite soufre N se transforme en soufre monoclinique qui a une densité de 1,96 : il s'agit de structures allongées, transparentes, en forme d'aiguilles.

La température à laquelle les sulfures rhombique et monoclinique sont en équilibre, soit 94,5°C, est la température de transition. Lorsque l'on fait fondre le soufre rhombique ordinaire à 115,21°C, il se forme un liquide mobile jaune pâle S_l, qui s'assombrit et devient visqueux à 160°C, pour former S_μ.

2.2.5 les composés soufrés

Les principaux états d'oxydation du soufre dans ses composés sont 2, 4 et 6. Il forme des **sulfures** avec tous les éléments métalliques sauf l'or; avec l'hydrogène il se combine pour donner l'acide sulfhydrique, l'hydrogène sulfuré (H₂S), très toxique, qui a une odeur caractéristique. Avec l'oxygène, le soufre forme plusieurs oxydes dont la plupart sont gazeux : les deux plus importants sont l'anhydride sulfureux (SO₂) et l'anhydride sulfurique (SO₃), qui, dissous dans de l'eau, donnent respectivement l'acide sulfureux et l'acide sulfurique.

La chimie du soufre, étant donné sa réactivité et la diversité des composés, est très étendue ; outre les types de composés déjà mentionnés, on peut citer : les **sulfates** (MSO₄), les **sulfites** (MSO₃) et les **sulfoxyates** (MSO₂), où M est un cation bivalent. En solution, les sulfites acides, ou bisulfites de métaux alcalins, tels que le bisulfite de sodium NaHSO₃, se comportent comme des acides. Les solutions de sulfites neutres, tels que le sulfite de sodium Na₂SO₃ et le sulfite de potassium K₂SO₃, sont légèrement alcalines. Enfin, le soufre forme un très grand nombre de composés organiques, tels que les thiols, les sulfones, et entre dans la composition de molécules plus complexes telles que les acides aminés, les protéines, les graisses....

2.2.6 biodégradabilité

Le soufre constitutif du vivant y est essentiellement présent via les acides aminés cystéine et méthionine. Cependant, on doit mentionner la présence de soufre dans les centres Fe-S des ferrédoxines et dans certains cofacteurs comme le coenzyme A. De nombreuses bactéries (ainsi que les plantes vertes) peuvent assimiler le soufre sous la forme inorganique soluble des sulfates (forme très souvent disponible dans la nature). L'incorporation du S des sulfates dans la matière organique vivante passe par la réduction préalable des sulfates (SO_4^{2-}) en sulfure (S^{2-}) : c'est la réduction assimilatrice des sulfates.

Certains microorganismes (bactéries sulfo-oxydantes appelées aussi bactéries sulfureuses non pigmentées pour les distinguer des bactéries sulfureuses pigmentées phototrophes) peuvent assimiler le soufre élémentaire. Elles tirent leur énergie de l'oxydation des composés réduits du soufre : H_2S (hydrogène sulfuré), S° (soufre élémentaire) et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (thiosulfate). L'oxydation de ces composés conduit à une acidification du milieu. Par ex.: $\text{H}_2\text{S} + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+$ (H_2SO_4)

Deux genres de bactéries peuvent être distingués par la position du dépôt de soufre élémentaire :

- *Thiobacillus* (dépôt extracellulaire)
- *Beggiatoa* (dépôt intracellulaire)

***Thiobacillus* :**

Thiobacillus thiooxidans, bâtonnet Gram-, aérobic, obligatoirement litho-autotrophe, oxyde le soufre en H_2SO_4 et supporte un pH de 1-2.

Thiobacillus denitrificans, anaérobic facultatif, litho-autotrophe obligatoire, cause la dénitrification lors de la respiration des nitrates : $5 \text{S}^\circ + 6 \text{KNO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 + 3 \text{N}_2$

* aussi H_2S , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

***Beggiatoa* :**

Il s'agit de bactéries aérobies filamenteuses et mobiles. Elles oxydent H_2S en SO_4^{2-} avec production intermédiaire de globules de soufre élémentaire, servant de réserve pouvant être oxydé lors de l'épuisement du milieu en H_2S .

On observe souvent une association de ces bactéries avec des bactéries sulfato-réductrices ($\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$) anaérobies et organotrophes.

3 - Analyse chimique (ou physique le cas échéant)

3.1 – principes de l'analyse des composés soufrés

Bien qu'il existe certaines méthodes permettant une analyse directe sur matrice solide (sols et déchets), la caractérisation des trois principales espèces soufrées retenues aboutit le plus souvent à un dosage sur matrice liquide au moyen de différentes méthodes analytiques en relation avec l'espèce recherchée.

On ne peut donc se contenter des seules méthodes d'analyses sur matrices solides et c'est pourquoi une grande part du contexte réglementaire et normatif se rapporte aux éluats.

3.2 – méthodes normalisées prescrites par la réglementation

Différentes normes d'analyses sont prescrites par les textes réglementaires, selon les formes du soufre analysées (trois formes principales précédemment énumérées) et selon la matrice dans laquelle ses formes se trouvent : le soufre, les sulfates et les sulfures.

3.2.1 le soufre

3.2.1.1 soufre élémentaire dans les éluats

Des méthodes de détection et d'analyses du soufre élémentaire sur phase liquide peuvent être utilisées mais ne sont pas normalisées. Elles sont par exemple appliquées à l'analyse des hydrocarbures :

Analyse par chimioluminescence :

La chimioluminescence se produit au cours d'une réaction chimique lorsque l'excès d'énergie est libérée sous forme de lumière. De nombreuses réactions produisent ce phénomène et chacune émet une lumière de longueur d'onde spécifique, et d'intensité proportionnelle à la quantité de molécules réactives présentes.

L'échantillon est vaporisé et porté à 750°C dans un four sous vide, d'abord en présence d'air, puis en présence d'un excès d'hydrogène. Le soufre des composés soufrés est alors converti en monoxyde (SO). L'échantillon est ensuite conduit vers une chambre refroidie où il réagit avec de l'ozone pour produire une forme excitée de dioxyde de soufre (SO₂), qui perd rapidement son excès d'énergie sous forme de lumière qui est détectée par un photomultiplicateur.

Sensibilité : quelques ppm dans des liquides

Applications : dosage en ligne du soufre dans les hydrocarbures.

Référence : Chromatographie gaz avec détection par chimio-luminescence (ASTM D5504)

Analyse par microcoulométrie :

L'échantillon est introduit dans une chambre de combustion à 800°C avec un courant d'air. Le soufre est oxydé en dioxyde de soufre (SO₂). Le flux est ensuite introduit dans une cellule de titration où le SO₂ réagit avec du I₃⁻ selon la réaction suivante : $I_3^- + SO_2 + H_2O = SO_3 + 3I^- + 2H^+$

Le I₃⁻ est régénéré coulométriquement selon la réaction: $3I^- = I_3^- + 2e^-$

Le courant total nécessaire pour régénérer le I₃⁻ est proportionnel à la quantité de soufre présent dans l'échantillon analysé.

Sensibilité : cette méthode est applicable pour doser de 3 à 100 ppm de soufre. Elle n'est pas applicable en présence de plus de 500 ppm de métaux lourds (Ni, V, Pb, ...).

Applications : hydrocarbures liquides légers.

Référence : norme ASTM D3120

Détection par photométrie de flamme :

L'échantillon soufré est introduit dans une flamme réductrice air/hydrogène. Le soufre est excité et émet une lumière autour de 394 nm de longueur d'onde, dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en soufre de l'échantillon.

La limite de détection est de 10 ppb environ.

Dans le cas d'échantillons complexes (hydrocarbures par exemple), l'échantillon à analyser est préalablement pyrolysé pour convertir le soufre en SO₂, le carbone en CO₂ et l'hydrogène en eau, les composants sont séparés par chromatographie gaz et le soufre est détecté par photométrie de flamme.

3.2.1.2 soufre élémentaire dans les sols et les déchets

Le dosage du soufre peut être effectué soit directement sur le solide soit sur une solution résultant d'une minéralisation ou d'une lixiviation.

Dans les sols :

- La norme **NF ISO 15178, mars 2001 (X31-429) Qualité des sols – dosage du soufre total par combustion sèche** s'applique au dosage du soufre sans passer par une méthode de minéralisation de l'échantillon. Cette norme internationale décrit une procédure de détermination par combustion sèche du soufre total contenu dans des échantillons de sol. Elle est applicable à tous les types d'échantillons de sol séchés à l'air.

NOTE : les méthodes de combustion à haute température ne permettent pas de déterminer le soufre total mais uniquement le soufre combustible. Cependant, la différence qui existe dans les sols entre soufre total et soufre combustible est généralement négligeable.

Aucune méthode normalisée n'existe pour la minéralisation du soufre dans les sols. Après minéralisation, les solutions produites conviennent à l'analyse par ICP-MS ou AES. Le soufre est analysé en tant que soufre élémentaire total quelque soit sa forme oxydée ou réduite.

Dans les déchets :

Deux projets de norme européenne dont l'objectif est de décrire des méthodes appropriées pour l'extraction d'éléments contenus dans les déchets dont le soufre ont été déposés :

- Le projet **prEN 13656 Caractérisation des déchets – Digestion assistée par micro-ondes avec un mélange d'acides fluorhydrique (HF), nitrique (HNO₃) et chlorhydrique (HCl) pour la détermination ultérieure d'éléments contenus dans les déchets** - décrit une méthode de digestion rapide assistée par micro-ondes avec un mélange d'acides fluorhydrique, nitrique et chlorhydrique. Les éléments extraits peuvent être décrits comme totaux mais ils ne peuvent être considérés comme disponible pour la lixiviation car extraits de façon trop énergétique.
- Le projet **prEN 13657 Caractérisation des déchets – Digestion en vue de la détermination ultérieure de la part des éléments solubles dans l'eau régale contenus dans les déchets** - décrit une méthode de minéralisation par digestion à l'eau régale. Tous les éléments ne pouvant être dissous par cette attaque acide, l'extraction ne peut pas être considérée comme complète.

Les solutions produites conviennent à l'analyse par absorption atomique, ICP Optique et ICP-MS.

On peut également citer :

- La norme **ISO 4689 (1986) Dosage du soufre - Méthode gravimétrique au sulfate de baryum** est applicable aux minerais de fer naturels, aux concentrés et aux agglomérés, y compris aux produits frittés. Elle décrit une méthode de dosage du soufre dans les minerais de fer par gravimétrie au sulfate de baryum. Elle est applicable aux matériaux dont la teneur en soufre varie entre 0,01 et 1,0 % (m/m).
- La norme **ISO 334 (1992) Combustibles minéraux solides - Dosage du soufre total - Méthode Eschka**. La méthode est basée sur la combustion d'un échantillon (charbon, lignite, coke) en contact avec une solution Eschka en atmosphère oxydante, avec élimination des matières combustibles, transformations des sulfures en sulfates, extraction des sulfates avec HCl et détermination gravimétrique du sulfate de baryum après précipitation et filtration.

Les différentes méthodes d'analyse du soufre élémentaire total :

- *Détection S total (quelle que soit la forme oxydée ou réduite) : la spectrométrie d'émission plasma (ICP-AES).*

La spectrométrie d'émission plasma est une méthode spectrale d'analyse basée sur le principe de l'émission. Cette méthode d'analyse complète la spectrométrie d'absorption atomique, car si ses limites de détection sont plus élevées que la SAA, l'étendue de ses domaines analytiques permet d'éviter des dilutions importantes pour les solutions concentrées.

- *Dosage du soufre total par combustion sèche*
Les analyseurs multi-élémentaires sont limités aux dosages d'échantillons organiques sans hétéroéléments. Des interactions avec les alcalins et les alcalino-terreux et certains composés métalliques conduisent à des résultats erronés. La cause principale est la température de combustion trop basse pour transformer quantitativement le soufre en dioxyde de soufre. Des analyseurs automatiques de soufre avec minéralisation par donneur d'oxygène (dosage dans cellule coulométrique par génération d'iode) ou des analyseurs manuels de soufre (dosage de l'acide sulfurique formé par acidométrie-coulométrie) peuvent être utilisés (P. Meras - Techniques de l'Ingénieur, 7, 1994). Le principe de la méthode repose sur la transformation du S en SO₂, dosés en chromatographie.
- *Dosage du soufre par méthode gravimétrique au sulfate de baryum*
- *Dosage du soufre en spectrométrie gamma*
- *Dosage du soufre en Chromatographie liquide par échange d'ions*
 - *Sans neutralisation (HPLC)*
 - *Avec neutralisation de l'éluant (chromatographie ionique)*
- *Dosage du soufre en fluorescence X*
- *Autres normes :*

Il existe de nombreuses autres normes relative au dosage du soufre généralement spécifiques de certains produits naturels ou issus de process industriels comme ceux de la métallurgie par exemple.

- **NF EN ISO 14596, août 1998** : Produits pétroliers - Dosage du soufre - Spectrométrie de fluorescence x dispersive en longueur d'onde
- **NF EN ISO 4934, juillet 2004** : Aciers et fontes - Dosage du soufre - Méthode gravimétrique
- **NF ISO 157, mai 1999** : Charbon - Détermination de la teneur en différentes formes de soufre
- **NF A06-726, octobre 1992** : Analyse chimique du cuivre - Dosage du soufre - Méthode par absorption dans l'infrarouge après combustion dans un four à induction.
- **NF ISO 7266, novembre 1986** : Cuivre et alliages de cuivre - Dosage du soufre - Méthode titrimétrique après combustion.

Le Ministère de l'Environnement du Québec recommande une détermination du soufre dans les matières dangereuses (huiles usagées par exemple) par méthode de combustion avec une bombe calorimétrique, suivie d'un dosage par chromatographie ionique.

Ce même Ministère recommande également pour sa politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés, une détermination du soufre par méthode de combustion et dosage titrimétrique (réf. : MA. 310 - Sou. 1.0 - révision 2003), disponible en ligne :

<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA310Sou10.pdf>.

3.2.2 les sulfates

3.2.2.1 les sulfates dans les éluats

La circulaire du 28 décembre 1990 (ICPE – études déchets) préconise la norme NF T90-009

La circulaire du 9 mai 1994 (élimination des mâchefers d'incinération de résidus urbains) laisse le choix entre la norme NF T90-009 (Essais des eaux - Dosage des ions sulfate - méthode gravimétrique), et la norme NF T90-042 (qui correspond à la norme NF EN ISO 10304-1 - Qualité de l'eau - Dosage des ions fluorure, chlorure, nitrite, orthophosphate, bromure, nitrate et sulfate dissous, par chromatographie des ions en phase liquide - Partie 1 : méthode applicable pour les eaux faiblement contaminées) dosage d'anions par chromatographie ionique) mais demande au laboratoire de justifier la pertinence de la méthode d'analyse retenue et l'incertitude de cette méthode dans la plage de valeur mesurée (annexe II).

Dans la norme NF T90-009 qui consiste à précipiter les sulfates par le chlorure de baryum (avec pesage du précipité de sulfate de baryum formé), l'ajout d'HCl et d'HF permet de minimiser les interférences qui pourraient résulter de la présence de silice et de carbonates. Le dosage par chromatographie ionique ne présente habituellement pas d'interférences pour les sulfates.

La décision du conseil du 19 décembre 2002 (admission des déchets en décharge) préconise la norme XP ENV 12506 (mai 2000) : "Analyse des éluats — Détermination du pH et dosage de As, Ba, Cd, Cl, Co, Cr VI, Cu, Mo, Ni, NO₂, Pb, SO₄, V et Zn (analyse des constituants inorganiques des déchets solides et/ou de leurs éluats et éléments majeurs, mineurs et en trace)".

Cette norme fait référence à d'autres publications normatives :

- **ISO 9280, 1990** - Qualité de l'eau - Dosage des **sulfates** - Méthode gravimétrique au chlorure de baryum. Les ions SO₄²⁻ sont précipités à l'état de sulfate de baryum et évalués gravitairement. Cette norme de dosage a été annulée.
- **EN ISO 10304-1, 1992** Qualité de l'eau - Dosage des ions fluorure, chlorure, nitrite, orthophosphate, bromure, nitrate et **sulfate dissous**, par chromatographie des ions en phase liquide - Partie 1: Méthode applicable pour les eaux faiblement contaminées. Cette norme prescrit une méthode de dosage des ions **sulfates** dans des eaux faiblement contaminées (eau potable, eau de pluie, eau souterraine, eau de surface). Elle est applicable pour des concentrations en sulfates (SO₄) de : 0,1 mg/l à 100 mg/l. Dans certains cas, il est possible de moduler l'étendue de dosage en faisant varier les conditions opératoires (par exemple, volume de l'échantillon, dilution, type de colonne utilisée, emploi de techniques de pré-concentration, domaines de sensibilité des détecteurs, etc.).
- **EN ISO 10304-2, 1996** - Qualité de l'eau - Dosage des anions dissous par chromatographie des ions en phase liquide - Partie 2 : dosage des ions bromure, chlorure, nitrate, nitrite, orthophosphate et **sulfate** dans les eaux usées.

3.2.2.2 les sulfates dans les sols et les déchets

Si certaines méthodes physiques telle la diffraction des Rayons X peuvent permettre de préciser l'existence de sulfates dans les sols, elles ne permettent pas de quantifier de façon précise leur concentrations.

Les méthodes de dosage des sulfates sont réalisées postérieurement à leur extraction aqueuse.

La norme **ISO 11048, 1995 (X31-402) - Qualité du sol - Dosage du sulfate soluble dans l'eau et dans l'acide** décrit des modes opératoires de préparation des extraits aqueux et acides de sols séchés à l'air et de matériaux semblables au sol. La teneur en sulfate de ces extraits est déterminée par une méthode gravimétrique selon laquelle on ajoute du chlorure de baryum à l'eau ou à l'extrait acide, puis on assèche et pèse le précipité de sulfate de baryum. On calcule alors la teneur en sulfate à partir de la masse du matériau utilisé dans l'analyse et la masse de sulfate de baryum précipité. Cette norme

internationale s'applique à tous les types de sols séchés à l'air, par exemple préalablement traités conformément à l'ISO 11464. Elle comporte sept sections :

- Section 1: Généralités
- Section 2: Prétraitement des échantillons et détermination de la teneur en matière sèche
- Section 3: Extraction du sol avec de l'eau dans une proportion sol/eau de 1:5 masse/volume
- Section 4: Extraction du sol avec de l'eau dans une proportion sol/eau de 1:2 masse/volume
- Section 5: Extraction du sol au moyen d'acide chlorhydrique dilué
- Section 6: Dosage du sulfate en solution par méthode gravimétrique utilisant du chlorure de baryum
- Section 7: Fidélité des méthodes et rapport d'essai .

Les sols issus de sites pollués peuvent contenir différentes espèces de soufre (par ex. soufre élémentaire, sulfates, sulfites, ...) qui peuvent se transformer l'un en l'autre lorsqu'ils sont soumis à des conditions chimiques variables et/ou à une activité microbienne. La présence d'autres ions peut également affecter la solubilité.

Il convient d'agir avec précautions lors des manipulations et de la préparation des échantillons et lors de l'interprétation des résultats. En raison de la faible solubilité de certains sulfates (CaSO_4) et des interférences potentielles provenant d'autres ions, une seule extraction selon le protocole décrit en section 3 risque de ne pas donner une mesure exacte du sulfate total extractible dans l'eau. Des solutions palliatives existent : répétition de l'extraction, augmentation du rapport eau/sol, utilisation d'une solution tampon.

Interférences : Si les échantillons sont exposés à l'air, le sulfure et le sulfite génèrent des interférences car ils sont oxydés en sulfates avant analyse. Les sulfures et les sulfites peuvent dans ce cas être éliminés sous forme de sulfure d'hydrogène ou de dioxyde de soufre.

Il existe plusieurs méthodes d'analyse des sulfates dans les sols et les déchets :

Dosage gravimétrique des sulfates :

La détection des ions sulfates s'effectue par dosage du sulfate de baryum précipité à partir du chlorure de baryum en présence d'HCl. Cette méthode nécessite, pour un dosage satisfaisant, une masse de précipité entre 10 et 30 mg. De plus, il est nécessaire d'éliminer la totalité des carbonates, la silice (par utilisation de HF).

Dosage des sulfates par chromatographie ionique :

La détection des ions dissous par chromatographie liquide haute performance (HPLC), suivie d'une détection par conductimétrie, peut s'appliquer à une large gamme de concentrations avec de faibles quantités d'échantillon (quelques millilitres). Des précautions de manipulation doivent cependant être prises : la présence d'une matrice fortement concentrée (conductivité importante), tout comme des échantillons ayant un pH très faible perturbent les mesures (disparition des pics sur le chromatogramme), et peuvent endommager la colonne.

Les incertitudes sur les mesures varient selon les dilutions de 5 à 10%.

Dosage photométrique des sulfates :

Le dosage des ions sulfates se fait également par méthode néphélométrique. Le principe de cette méthode analytique est le suivant : les ions sulfates précipitent en présence de chlorure de baryum en milieu chlorhydrique à l'état de sulfate de baryum. La stabilisation du précipité est obtenue à l'aide d'un agent stabilisant. La mesure néphélométrique des solutions se fait à la longueur d'onde de 650 nm sur un spectrophotomètre UV. La détermination de la concentration se fait par étalonnage externe à l'aide d'une gamme étalon et d'une droite d'étalonnage. La gamme d'application de cette méthode se situe entre 5 et 40 mg.L⁻¹ d'ions sulfates.

L'incertitude sur les mesures varie de 5 à 10% (AFNOR, 1986).

Dosage des sulfates avec une méthode par flux continu :

En présence de baryum, les sulfates précipitent à l'état de sulfate de baryum maintenu en suspension à l'aide d'un agent stabilisant. Pour éviter la précipitation des carbonates, la réaction est effectuée en milieu acide.

La détermination de la concentration se fait par étalonnage externe à l'aide d'une gamme étalon et d'une droite d'étalonnage. La technique est adaptée à des teneurs en SO_4^{2-} inférieures à 800 mg/l et supérieures à 10 mg/l.

Le Ministère de l'Environnement du Québec préconise la détermination des sulfates par une méthode d'analyse : détermination des anions; méthode par chromatographie ionique (MA. 300 - Ion 1.2 version mai 2003) disponible en ligne : <http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA300Ions12.pdf>

3.2.3 les sulfures

3.2.3.1 les sulfures dans les sols

Plusieurs normes (homologuées ou en projet) décrivent l'analyse des sulfures :

- Le projet de norme **prEN 14582 : Caractérisation de perte - contenu d'halogène et de soufre - combustion de l'oxygène dans les systèmes et les méthodes fermés de détermination.**
- La norme **ISO 10530, 1992** précise une mesure photospectrométrique des sulfures dissous par bleu de méthylène. La méthode est applicable pour des concentrations comprise entre 0,04 et 1,5 mg/l.
- La norme **ISO 4689-2, 2004 - Dosage du soufre (sulfures) - Partie 2 : Méthode par combustion et titration.** Cette méthode est applicable pour des contenus en sulfures compris entre 0,002 % (en masse) et 0,25 %, aux minerais de fer naturels, aux concentrés et aux agglomérés, y compris aux produits frittés.
- La norme **ISO 4689-3, 2004 - Dosage du soufre (sulfures) - Partie 3 : Méthode par combustion et infrarouge** utilisant un four à induction haute fréquence applicables pour des concentrations en sulfures comprises entre 0,002 % et 0,25 % aux minerais de fer naturels, aux concentrés et aux agglomérés, y compris aux produits frittés. La méthode n'est pas applicable pour des concentrations supérieures à 1%.

Le Ministère de l'Environnement du Québec préconise la détermination des sulfures totaux par une méthode colorimétrique avec le chlorure ferrique et l'oxalate du diméthyl-p-phénylène diamine disponible en ligne (référence MA. 300 - S 1.1, version décembre 2003) :

<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA300S11.pdf>

La circulaire du 28 décembre 1990 (ICPE – études déchets) préconise la norme NF T90-026 pour le dosage des sulfures après lixiviation (texte qui correspond à la norme NF EN 26595, mars 1993, Qualité de l'eau - Dosage de l'arsenic total - Méthode spectrophotométrique au diéthylthiocarbamate d'argent).

Il existe plusieurs méthodes d'analyse des sulfures dans les éluats de sols et de déchets :

Détection des sulfures par méthode iodométrique :

Après acidification de l'échantillon, les sulfures sont déplacés sous forme d' H_2S par un gaz inerte et recueillis dans une solution d'acétate de zinc. De l'iode utilisé en excès réagit sur la suspension de sulfure de zinc. L'excès d'iode titré par le thiosulfate de sodium permet de calculer la quantité de sulfures.

La méthode permet de doser des quantités supérieures à 1 mg/l. Les sulfures insolubles dans les acides ne sont pas dosés par cette méthode.

Les interférences lors du dosage proviennent de la présence de sulfites, thiosulfates, hydrosulfites ou de substances réagissant sur l'iode.

Détection des sulfures par méthode potentiométrique :

Après acidification de l'échantillon, les sulfures sont déplacés sous forme d' H_2S par un gaz inerte et recueillis dans une solution d'hydroxyde de potassium. La mesure de l'activité ionique des sulfures permet de déterminer la teneur de ces éléments dans l'eau.

La mesure s'effectue à l'aide d'une électrode spécifique équipée d'un pont à jonction électrolytique, en milieu basique.

Attention : l'électrode présente un effet mémoire important.

Détection des sulfures par spectrophotométrie d'absorption moléculaire :

En présence de N,N-diméthylparaphénylènediamine et de chlorure ferrique, les sulfures donnent une coloration susceptible d'un dosage spectrophotométrique. La solution de soufre peut être titrée par iodométrie. Une courbe d'étalonnage permet de donner la teneur en sulfures en mg de soufre par litre d'eau de mer. Cette méthode s'applique surtout aux eaux claires.

Détection des sulfures par potentiométrie :

En milieu basique et en présence de sels mercuriques, les sulfures précipitent. Les réactions sont suivies potentiométriquement à l'aide d'une électrode spécifiques des sulfures à membrane Ag/Ag_2S .

Détection des sulfures par chromatographie ionique :

La détection des sulfures par chromatographie ionique est sensible lorsqu'elle est suivie d'une détection UV ou en ampérométrie, moins sensible lorsque la détection se fait en conductimétrie.

4 - commentaires et avis d'experts

4.1 - recommandation de méthodes analytiques

4.2 – perspectives éventuelles d'amélioration des résultats analytiques

NORMES

Principales normes concernant le dosage du soufre, des sulfates et des sulfures dans l'eau et les éluats, les sols, les déchets et autres matrices.

DOSAGE DU SOUFRE

NF EN ISO 11885 Mars 1998 - Qualité de l'eau - Dosage de 33 éléments par spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction (T90-136)

NF ISO 15178 Mars 2001 - Qualité du sol - Dosage du soufre total par combustion sèche (X31-429)

PR NF EN 14582 Janvier 2003 - Caractérisation des déchets - Teneur en halogènes et en soufre - Combustion sous oxygène en système fermé et méthodes de dosage (X30-406PR)

NF EN ISO 14596 Août 1998 - Produits pétroliers - Dosage du soufre - Spectrométrie de fluorescence X dispersive en longueur d'onde (M07-080)

NF EN ISO 8754 Décembre 2003 - Produits pétroliers - Détermination de la teneur en soufre - Spectrométrie de fluorescence de rayons X dispersive en énergie (M07-053)

NF EN 24260 Septembre 1994 - Produits pétroliers et hydrocarbures - Dosage du soufre - Méthode de combustion Wickbold. (T60-142)

NF EN 24935 Mars 1992 - Aciers et fontes - Dosage du soufre - Méthode par absorption dans l'infrarouge après combustion dans un four à induction. (A06-367)

NF EN ISO 4934 Juillet 2004 - Aciers et fontes Dosage du soufre Méthode gravimétrique (A06-368)

ISO 10701:1994 Avril 1994 - Aciers et fontes. Dosage du soufre. Méthode spectrophotométrique au bleu de méthylène

ISO 13902:1997 Août 1997 - Aciers et fontes. Dosage du soufre en fortes teneurs. Méthode par absorption dans l'infrarouge après combustion dans un four à induction.

NF EN 27526 Mars 1992 - Nickel, ferro-nickel et alliages de nickel - Dosage du soufre - Méthode par absorption dans l'infrarouge après combustion dans un four à induction. (A10-621)

NF EN 27527 Mars 1992 - Nickel, ferro-nickel et alliages de nickel - Dosage du soufre - Méthode par titration iodométrique après combustion dans un four à induction (A10-622)

NF ISO 4689 Septembre 1987 - Minerais de fer - Dosage du soufre - Méthode gravimétrique au sulfate de baryum. (A20-406)

NF ISO 4690 Septembre 1987 Minerais de fer Dosage du soufre Méthode par combustion (A20-407)

NF A06-105 Décembre 1970 - Analyse chimique des minerais de manganèse - Dosage du soufre - Méthode par combustion (A06-105)

NF A06-726 Octobre 1992 - Analyse chimique du cuivre - Dosage du soufre - Méthode par absorption dans l'infrarouge après combustion dans un four à induction. (A06-726)

NF ISO 157 Mai 1999 Charbon Détermination de la teneur en différentes formes de soufre (M03-157)

NF M03-043 Décembre 2000 Combustibles minéraux solides - Détermination de la teneur en soufre combustible dans les charbons (M03-043)

NF M07-025 Janvier 1986 Combustibles liquides - Dosage du soufre - Méthode par combustion à haute température (M07-025)

NF M07-059 Décembre 1990 - Produits pétroliers - Dosage du soufre dans les produits pétroliers - Méthode par combustion et détection par fluorescence ultraviolette (M07-059)

NF M07-073 Novembre 2001 Produits pétroliers - Détermination de la teneur en hydrocarbures aromatiques totaux dans les coupes saturées - Méthode aux faibles teneurs par spectrométrie d'absorption dans l'Ultra-Violet (M07-073)

PR NF EN ISO 16591 Novembre 2000 Produits pétroliers - Dosage du soufre - Méthode par microcoulométrie oxydante (M07-009PR)

DOSAGE DES SULFATES

NF ISO 11048 Juillet 95 Qualité du sol Dosage du sulfate soluble dans l'eau et dans l'acide (X31-402)

ISO 10304-1:1992 Novembre 1992 Qualité de l'eau. Dosage des ions fluorure, chlorure, nitrite, orthophosphate, bromure, nitrate et sulfate dissous, par chromatographie des ions en phase liquide. Partie 1 : méthode applicable pour les eaux faiblement contaminées

NF EN ISO 10304-2 Septembre 1996 Qualité de l'eau - Dosage des anions dissous par chromatographie des ions en phase liquide - Partie 2 : dosage des ions bromure, chlorure, nitrate, nitrite, orthophosphate et sulfate dans les eaux usées (T90-046)

NF T90-040 Sept 86 Essais des eaux - Dosage des ions sulfates - Méthode néphélométrique (T90-040)

NF EN 12506 Février 2004 Caractérisation des déchets - Analyse des éluats - Détermination du pH et dosage de As, Ba, Cd, Cl-, Co, Cr, Cr VI, Cu, Mo, Ni, NO₂-, Pb, S total, SO₄--, V et Zn (X30-430)

ISO 11048:1995 Mai 1995 Qualité du sol. Dosage du sulfate soluble dans l'eau et dans l'acide

DOSAGE DES SULFURES

ISO 10530:1992 Septembre 1992 Qualité de l'eau. Dosage des sulfures dissous. Méthode photométrique au bleu de méthylène.

ISO 13358:1997 Octobre 1997 Qualité de l'eau. Dosage des sulfures aisément libérables.

BIBLIOGRAPHIE

Liste de références bibliographiques complémentaires et /ou de liens internet pertinents (y compris les liens avec les industriels qui commercialisent des kits d'analyses adaptés)

http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/palae/list_sols1.htm

<http://www.processs.com/mementos/m8620.htm>

http://www.ac-versailles.fr/etabliss/herblay/briques/fr/fr_s.htm

<http://www.boutique.afnor.fr/Boutique.asp?url=NRM%5Fn%5Fhome%2Easp&lang=French&btq=EDT>

<http://www.iso.ch/iso/fr/stdsdevelopment/techprog/workprog/TechnicalProgrammeSCDetailPage.TechnicalProgrammeSCDetail?COMMID=1082>

<http://www.brgm.fr/DMA/Chapitres/1RisqueEnviron/5Consequences/Consequences.html>

RODIER J. (1996) – L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer – Chimie, physico-chimie, microbiologie, biologie, interprétation des résultats. 8^{ème} édition. Ed. Dunod.

AFNOR (2002) – Mise en décharge des déchets : caractérisation. Recueil Normes et réglementation (Environnement), 803 p.

AFNOR (1990) – Eaux : méthodes d'essais. Recueil de normes françaises, 735 p.

Association R.E.C.O.R.D. (1994) : Rapport final Déontologie de la métrologie en environnement : contraintes et limites de la métrologie appliquée aux déchets. 441 p.

9

Spéciation de l'arsenic

Cette fiche a été rédigée par

- **Gwénaëlle BRONS-LAOT**
- **Christine BAZIN**

POLDEN
POLDEN

et vérifiée par

- **Claude HENNEQUIN**

Ancien Directeur scientifique des Laboratoires Wolff -
Environnement (SGS - Multilab)

Spéciation de l'arsenic

1 - Nature et historique du problème posé

1.1 - description des problèmes liés à l'arsenic

L'arsenic appartient à la liste des oligoéléments, mais il devient un contaminant à partir de certains seuils pour les plantes, les animaux et l'homme. L'arsenic est présent dans l'environnement en quantités suffisantes pour générer ponctuellement un risque de pollution via les sédiments, les sols, l'eau et l'air.

Sa dispersion anthropique est à relier à son exploitation minière directe et aux sous-produits de l'extraction des minerais de Cu, Pb, Co et Au. Les applications concernent la médecine, l'industrie chimique, l'électronique, la métallurgie, et surtout l'agriculture avec une demande croissante au XX^e siècle de produits phytosanitaires (pesticides, insecticides...). (Bodéan et al., 2002^[3])

Dans le contexte de l'agriculture intensive, on note une dispersion de l'arsenic du fait de la généralisation de l'irrigation intensive dans les pays en voie de développement (Bangladesh, Inde...) : les prélèvements d'eau nécessaires à plusieurs récoltes par an ont mis à l'air des roches instables dans ces nouvelles conditions thermodynamiques libérant de l'arsenic parfois en très grandes quantités (Robert, 1998^[11]).

Dans la partie superficielle de l'écorce terrestre, la concentration moyenne en arsenic est évaluée à 2 mg/kg. L'érosion des roches, le lessivage des sols, les réactions d'oxydoréduction et les précipitations entraînent une redistribution de l'arsenic vers les compartiments aquatiques et atmosphériques (Pichard, 2002)^[10].

La particularité à prendre en compte pour les diagnostics, l'évaluation des risques et de traitement des sites pollués consiste surtout dans le fait que l'arsenic présente de nombreux composés et que sa spéciation peut rapidement changer en fonction des conditions physico-chimiques et microbiologiques. Or les spéciations différentes de l'arsenic présentent toutes des caractéristiques de transfert (solubilisation, migration, etc...) et de toxicité distinctes (Karg, 2000)^[8].

Par exemple, dans le cas des déchets des exploitations minières de gisements d'arsénoopyrite, l'arsenic est souvent piégé dans un hydrate de fer presque insoluble. Mais en cas de changement de pH, l'arsenic peut être remobilisé et ainsi polluer les eaux souterraines et superficielles. Ce type de pollution minière existe sur de très nombreux sites comme par exemple à Salsigne dans l'Aude (Karg, 2000)^[8]. Le pH, mais également les conditions redox apparaissent donc comme des paramètres importants influençant la spéciation et la mobilité de l'arsenic.

La configuration électronique de l'arsenic induit plusieurs degrés d'oxydation possibles dont les deux plus fréquemment rencontrés dans l'environnement sont l'arséniate As(V) et à l'arsénite As(III). (Bodéan et al., 2002)^[3]. L'état d'oxydation détermine un certain nombre de propriétés, dont la toxicité et la mobilité. En ce qui concerne les données de toxicité disponibles sur les humains, l'arsénite apparaît environ 60 fois plus toxique que l'arséniate, les formes inorganiques étant estimées 100 fois plus toxiques que les formes organiques.

L'arsenic ne s'accumule que faiblement dans les organismes aquatiques, mais s'avère être un élément phytotoxique. Parmi les plantes entrant dans l'alimentation humaine, la laitue présente la plus forte capacité d'accumulation de l'arsenic (Pichard, 2002)^[10].

En ce qui concerne les données toxicologiques relatives à l'homme, les effets aigus de l'ingestion d'arsenic inorganique consistent en des atteintes gastro-intestinales entraînant vomissements, diarrhées importantes et hémorragies gastro-intestinales. En ce qui concerne la toxicité chronique, lors de l'absorption par voie orale, l'arsenic se distribue dans tous les organes : il n'y a pas d'organe cible.

1.2 - point réglementaire (juin 2004)

Les textes réglementaires abordant le sujet de l'arsenic dans les déchets et les sols pollués sont les suivants :

- **La directive du conseil 91/689/CEE du 12.12.91** (relative aux déchets dangereux) établit la liste des propriétés qui rendent un déchet dangereux sans fixer de seuil explicite. En annexe II, l'arsenic et les composés de l'arsenic sont cités comme des constituants susceptibles de rendre le déchet dangereux (http://admi.net/eur/loi/leg_euro/fr_391L0689.html).
- **La décision du conseil du 19 décembre 2002** (relative à l'admission des déchets en décharge) donne des seuils pour l'arsenic, pour les différentes catégories de déchets (inertes, non dangereux, dangereux pour stockage en décharge de déchets non dangereux ou dangereux) après lixiviation ou percolation (http://europa.eu.int/eur-lex/pri/fr/oj/dat/2003/l_011/l_01120030116fr00270049.pdf).
- **L'arrêté du 28 octobre 1975** modifié (redevances eau) prescrit l'analyse de l'arsenic (entre autres métaux) sur les éluats de déchets solides et pâteux après lixiviation (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text3001.htm>).
- **L'arrêté du 2 février 1998 modifié** (cas général ICPE autorisation - prélèvements et émissions) est d'une portée très générale, il fixe des seuils pour les métaux selon les activités industrielles, et en particulier dans les déchets solides et les sols. Il aborde le sujet de l'arsenic dans le cas de rejets dans des eaux conchylicoles, et pour les installations fabricant du dioxyde de titane. Ce texte fixe des seuils pour les sols en fonction de l'usage. (<http://admi.net/jo/19980303/atep9870017A.html>).
- **L'arrêté du 30 décembre 2002** (stockage de déchets dangereux) précise des seuils en arsenic pour l'admission des déchets, les mesures étant réalisées sur les déchets bruts, les éluats et les sols. Dans ce texte, l'arsenic n'est pas concerné par le suivi des lixiviats issus des bassins de stockage (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text3406.htm>).
- **La circulaire du 28 décembre 1990** (ICPE - étude déchets) préconise l'analyse des métaux dans les déchets et sur leurs éluats après lixiviation; la liste des métaux à analyser étant indicative (<http://aida.ineris.fr/textes/circulaires/text0153.htm>).
- **La circulaire du 9 mai 1994** (mâchefers d'incinération de résidus urbains) fixe des seuils pour les teneurs en arsenic sur les lixiviats de mâchefers pour les orienter vers des catégories de stockage ou de valorisation (<http://aida.ineris.fr/textes/circulaires/text0398.htm>).
- Le Guide MATE - BRGM "gestion sites potentiellement pollués" - mars 2000
- Le Guide MATE "stockage de déchets inertes du BTP" - juin 2004

Parmi les textes abrogés, mais parfois encore présents dans les arrêtés préfectoraux, on peut noter **l'arrêté du 18 décembre 1992** (stockage de DIS - abrogé par l'arrêté 30 décembre 2002). Ce texte fixe des seuils pour l'arsenic sur les lixiviats de déchets (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text0015.htm>).

2 - Fiche signalétique des formes de l'arsenic

2.1 – appellations chimiques et formulations commerciales

NOM DE LA SUBSTANCE CHIMIQUE		SYNONYMES	FORMES PHYSIQUES*
ARSENIC ELEMENTAIRE	ARSENIC As		Solide cristallisé (structure hexagonale ou rhombique) Trois formes allotropiques : - arsenic jaune (forme α) - arsenic noir (forme β) - arsenic gris (forme γ)
	TRIOXYDE D'ARSENIC As ₂ O ₃	Anhydride arsénieux Arsenious anhydride Arsenic oxide Arsenious oxide Arsenic trioxide Diarsenic trioxide Arsenic sesquioxide	Solide cristallisé (structure cubique "arsenolite")
COMPOSES D'ARSENIC	PENTOXYDE D'ARSENIC As ₂ O ₅	Anhydride arsénique Arsenic pentaoxide Diarsenic pentoxide Arsenic acid anhydride	Poudre ou blocs amorphes

* dans les conditions ambiantes habituelles

Tableau établi d'après Pichard ^[10]

2.2 - description chimique

L'arsenic As (Z=33 ; MM = 74,92 g.mol⁻¹) du fait de son électronégativité élevée (2,18) appartient au groupe des métalloïdes, il possède donc des propriétés intermédiaires entre celles des métaux et des non-métaux.

La configuration électronique de l'arsenic induit quatre degrés d'oxydation possibles : (-3), (0), (+3) et (+5). Les deux degrés les plus fréquemment rencontrés dans l'environnement correspondent à l'arséniate As(V) et à l'arsénite As(III). Les formes chimiques de l'élément en solution sont des oxyanions ou des composés neutres inorganiques. En présence de micro-organismes, on trouve des formes organiques méthylées à As(V).

Les espèces aqueuses de l'arsenic les plus stables à des pH modérés pH4-8 (classiquement pour un sol) correspondent pour As(III) à la forme inorganique neutre H₃AsO₃ et pour As(V) aux espèces inorganiques H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻ et organiques (CH₃)AsO(OH)⁻, (CH₃)₂AsO(OH), (CH₃)₂AsO₂⁻ (Bodénan et al., 2002 ^[3]).

Couples redox et pKa en solution des acides arséniques (AsV), arsénieux (AsIII), monométhylarsinique (MMAA) et diméthylarsinique (DMAA)

Formes inorganiques		Formes organiques	
Acide arsénique	pKa	Acide méthylarsinique	pKa
H ₃ AsO ₄ /H ₂ AsO ₄ ⁻	2,20	CH ₃ AsO(OH) ₂ /CH ₃ AsO(OH) ⁻	4,19
H ₂ AsO ₄ ⁻ /HAsO ₄ ²⁻	6,97	CH ₃ AsO(OH) ⁻ /CH ₃ AsO ₂ ⁻	8,77
HAsO ₄ ²⁻ /AsO ₄ ³⁻	11,53		
Acide arsénieux	pKa	Acide diméthylarsinique	pKa
H ₃ AsO ₃ /H ₂ AsO ₃ ⁻	9,22	(CH ₃) ₂ AsOOH/(CH ₃) ₂ AsO ⁻	6,27
H ₂ AsO ₃ ⁻ /HAsO ₃ ²⁻	12,13		
HAsO ₃ ²⁻ /AsO ₃ ³⁻	13,40		

2.3 - propriétés chimiques et comportementales

Paramètre	Arsenic ou composé	Valeur	Etendue	Référence
Masse molaire (g/mol)	As	74,92		ATSDR(1999), Hempfling(1997), HSDB(2000), Lide(1997), Merck(1996)
	As ₂ O ₃	197,84 ⁽¹⁾	197,8-197,841	ATSDR(1999), Lide(1997), Merck(1996), Prager(1995)
	As ₂ O ₅	229,84 ⁽¹⁾	229,8-229,84	ATSDR(1999), Guide de la chimie(1999), HSDB(2000), Lide(1997), Merck(1996)
Point d'ébullition (°C) (à pression normale)	As	Se sublime à 613/615°C		ATSDR(1999), INRS(1992), Kirk-Othmer(1978), Merck(1996), Ullmann(1985)
	As ₂ O ₃	465 ⁽¹⁾	457-465	ATSDR(1999), HSDB(2000), Lide(1997), Merck(1996), Prager(1995), Weiss(1986)
	As ₂ O ₅	Se décompose à 315°C (température de fusion)		ATSDR(1999), HSDB(2000), Lide(1997), Prager(1995), Weiss(1986)
Pression de vapeur (Pa) à 20°C	As	⁽²⁾		IUCLID(2000)
	As ₂ O ₃	0 ⁽²⁾		
	As ₂ O ₅	⁽²⁾		
Densité	As	5,727 ⁽¹⁾	5,72-5,778	ATSDR(1999), Hempfling(1997), HSDB(2000), INRS(1992), Prager(1995)
	As ₂ O ₃	3,86		Guide de la Chimie(1999), HSDB(2000), IUCLID(2000), Ullmann(1985)
	As ₂ O ₅	4,32		Guide de la Chimie(1999), ATSDR(1999), HSDB(2000), INRS(1992), Lide(1997), Prager(1995), Ullmann(1985), Weiss(1986)
Solubilité dans l'eau (mg/l)	As	Insoluble		IUCLID(2000), Kirk-Othmer(1978)
	As ₂ O ₃	1,8.10 ⁴ ⁽³⁾		
	As ₂ O ₅	1,5.10 ⁶ à 16°C		

(1) Valeur citée le plus fréquemment

(2) IUCLID(2000) indique une pression de vapeur à 20°C extrêmement faible pour l'As₂O₃ (8,5.10⁻⁸). Pas de données disponibles pour As et As₂O₅.

(3) Cette valeur citée dans IUCLID(2000) et Kirk-Othmer(1978) semble confirmée par HSDB(2000) qui indique 1,7.10⁴ à 16°C. Une valeur environ deux fois plus élevée (3,7.10⁴ à 20°C) est cependant citée dans ATSDR(1999).

Tableau établi d'après Pichard ^[10]

3 - Analyse chimique

3.1 – principes de l'analyse des formes de l'arsenic

Ce chapitre est largement inspiré de l'étude bibliographique réalisée par Pichard ^[10] sur les méthodes de détection et de quantification dans l'environnement. La première partie concerne l'échantillonnage et l'extraction et la deuxième partie le dosage.

3.1.1 échantillonnage et extraction

Eaux et éluats :

Les échantillons doivent être prélevés dans des flacons (plastique ou verre), préalablement lavés à l'acide nitrique et rincés à l'eau déminéralisée. Quand la technique des hydrures est employée pour l'analyse, il est préférable de prélever les échantillons dans des flacons préalablement lavés à l'acide chlorhydrique et rincés à l'eau déminéralisée.

Toutes les eaux étant susceptibles de se modifier plus ou moins rapidement par suite de réactions physiques, chimiques ou biologiques, il convient de prendre des précautions en terme de transport et de conservation de l'échantillon avant analyse (par acidification à un pH <2). Par ailleurs, il faut veiller à remplir les flacons de manière à ce qu'il n'y ait pas d'air au-dessus de l'échantillon.

Il est possible de doser l'arsenic sous trois formes :

- L'arsenic dissous : il se retrouve dans la phase liquide du prélèvement d'eau qui est récupérée après filtration sur membrane de porosité 0,45 µm.
- L'arsenic particulaire : il se retrouve sur le filtre de porosité 0,45 µm, et il est dosé après attaque acide du filtre.
- L'arsenic total : il est obtenu en faisant la somme des dosages de l'arsenic dissous et de l'arsenic particulaire; il est cependant possible d'effectuer l'analyse de l'élément total en procédant à une digestion appropriée de l'eau (sans l'avoir filtrée au préalable). Cette méthode est adaptée uniquement lorsque la quantité de matières en suspension (particules) n'est pas trop importante.

Sols :

L'échantillon est séché (air, étuve à 40°C ou lyophilisation selon la nature du sol) puis tamisé à 2 mm. Le refus de tamisage est conservé et le tamisat est broyé à une dimension inférieure à 200 µm avant minéralisation.

Le traitement préalable des sols requiert une mise en solution de l'arsenic par attaque acide. Le traitement des échantillons peut également être effectué par chauffage micro-onde (soit ouvert ou fermé) Ces méthodes de minéralisation plus rapides, même si leur normalisation n'est pas encore achevée, sont de plus en plus courantes et admises dans les laboratoires.

Aucune méthode normalisée n'existe pour la minéralisation de l'Arsenic dans les sols et sédiments. Dans le domaine des sols pollués, il est possible de se rattacher à la caractérisation des déchets.

Déchets :

Il existe un projet de norme qui concerne plusieurs métaux (dont l'arsenic) : la Pr EN 13657 : "Digestion en vue de la détermination ultérieure de la part des éléments solubles dans l'eau régale contenus dans les déchets" (cf. (1) §3.2).

Cette méthode de digestion est réalisée par micro-onde avec un mélange acide nitrique, acide chlorhydrique (eau régale) ; les solutions produites conviennent à l'analyse par absorption atomique flamme et four, ICP Optique et ICP- MS.

3.1.2 dosage

L'échantillon, à ce stade de l'analyse, se trouve sous forme liquide dans un milieu acide. Il existe différentes méthodes spectroscopiques pour l'analyse de l'arsenic en fonction de la teneur attendue et des limites de détection souhaitée :

- La spectrométrie d'absorption atomique par la technique des hydrures (AAS- technique des hydrures)

Pour les méthodes hydrures, l'arsenic doit être sous forme As(III) car la forme As(V) ne peut pas être réduite directement par les hydrures. Pour ce faire, on utilise un mélange I/acide ascorbique.

- La spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique (GF - AAS)

Ces deux méthodes fonctionnent sur le même principe de détection (absorption de la lumière émise par une lampe "Arsenic"). Dans le premier cas la méthode est basée sur la mesure de la quantité d'arsenic générée sous forme d'arsine par réaction du tétrahydroborate de sodium, en milieu chlorhydrique) et dans l'autre cas par injection directe de l'échantillon acidifié dans un tube graphite, chauffé électriquement avec atomisation électrothermique.

- La spectrométrie d'émission atomique couplée à une torche à plasma (ICP - Optique)

Cette méthode fonctionne sur le principe inverse de la précédente en terme de détection, il s'agit d'obtenir un spectre caractéristique des raies de l'arsenic suite à une atomisation qui a lieu dans un plasma d'argon. L'intensité de ces raies est proportionnelle à la quantité d'atomes présents en solution.

- La spectrométrie de masse couplée à un torche à plasma (ICP - MS)

Cette méthode permet l'introduction de l'échantillon dans un plasma d'argon, il est ainsi ionisé et les ions sont séparés dans le spectromètre de masse en fonction du rapport masse/charge(M/z). Les rapports M/z sont caractéristiques de l'élément.

Certaines de ces méthodes peuvent être utilisées pour la détection spécifique d'un élément donné (par ex. l'ICP-MS) en les couplant à une technique de séparation chromatographique (chromatographie en phase liquide à haute performance ou chromatographie en phase gazeuse). Ces méthodes couplées sont utilisées pour le dosage des différentes espèces arsénées (spéciation).

3.2 – méthodes normalisées prescrites par la réglementation

La plupart des textes réglementaires traitant de l'arsenic dans les matrices complexes préconisent un dosage en phase aqueuse (après lixiviation). Seuls la Directive du conseil 91/689/CEE du 12.12.91 (déchets dangereux) et le Guide MATE BRGM "gestion sites potentiellement pollués" mars 2000 préconisent un dosage sur la matrice solide.

Les normes d'analyses préconisées pour le dosage de l'arsenic en phase aqueuse sont les suivantes :

texte réglementaire	méthode d'analyse préconisée	précisions
Arrêté du 18-12-92 (stockage DIS)	NF EN 26 595 (03/1993) (T90-026)	dosage de l'arsenic total, méthode au diéthylthiocarbamate
Arrêté du 02-02-98 modifié (ICPE autorisation)	NF EN ISO 11 969 (09/96)	dosage de l'arsenic par SAA
	NF EN 26 595 (03/93) (T90-026)	dosage de l'arsenic total méthode au diéthylthiocarbamate d'Ag
	NF EN ISO 11 885 (03/98)	dosage de 33 éléments par SEA avec plasma couplé par induction
Arrêté du 28-10-75 modifié (redevances eau)	FD T90-119 (07/1998)	dosage d'éléments minéraux par SAA
	NF EN ISO 11 885 (03/1998)	dosage de 33 éléments par SEA avec plasma couplé par induction
Arrêté du 30-12-02 (stockage DD)	XP ENV 13 370 (10/2001)	analyse chimique des éluats
Décision du conseil du 19-12-02 (admission déchets en décharge)	XP ENV 12 506 (05/2000)	analyse des éluats
Circulaire du 09-05-94 (mâchefers d'incinération de résidus urbains)	NF EN 26 595 (03/1993) (T90-026)	dosage de l'arsenic total - méthode au diéthylthiocarbamate

3.2.1 NF EN ISO 11 969 - Qualité de l'eau - Dosage de l'Arsenic- Méthode par spectroscopie d'absorption atomique (technique des hydrures), septembre 1996

Domaine d'application :

Cette norme décrit une méthode pour le dosage de l'arsenic et de ses composés dans les eaux potables, les eaux souterraines et les eaux de surface, à des concentrations comprises entre 1 µg/l et 10 µg/l.

La plupart des composés organiques interfèrent lors du dosage de l'arsenic. Ils doivent être éliminés avant l'analyse par digestion acide. De même les échantillons formant de la mousse lors de l'addition de tétrahydroborate doivent être prétraités par exemple avec un agent antimousse ou une digestion complète.

Des substances telles que le cuivre (à une concentration supérieure à 2 mg/l), l'antimoine (à une concentration supérieure à 0,2 mg/l), le sélénium (à une concentration supérieure à 0,05 mg/l), et le nitrate (à une concentration supérieure à 100 mg/l), interfèrent à des niveaux de concentration en arsenic de 1 µg/l.

Les métaux nobles tels que le platine ou le palladium, peuvent également masquer la réponse de l'hydrure d'arsenic.

Principe :

La méthode est basée sur la mesure de la quantité d'arsenic générée sous forme d'arsine par réaction du tétrahydroborate de sodium, en milieu chlorhydrique, par absorption atomique. L'absorbance est déterminée à une longueur d'onde de 193,7 nm.

3.2.2 NF EN ISO 11 885 - Qualité de l'eau – dosage de 33 éléments par spectrométrie d'émission atomique avec plasma couplé par induction, mars 1998

Domaine d'application :

La norme prescrit une méthode de dosage pour 33 éléments (totaux, dissous ou particuliers) dans les eaux brutes, potables ou résiduaires. La limite de détection pour l'arsenic se situe à 0.1 mg/l pour la longueur d'onde 193,696 nm, à 0,1 mg/l pour la longueur d'onde 197,197 nm. et à 0,08 mg/l pour la longueur d'onde 189,042 nm.

Le choix des longueurs d'onde dépend de la matrice car il existe plusieurs types d'interférences pouvant conduire à des inexactitudes dans le dosage des éléments à l'état de traces. Pour remédier à ces problèmes d'interférences, il est possible, soit de réaliser un balayage en longueur d'onde pour détecter une éventuelle interférence spectrale, soit de compenser les interférences dues au bruit de fond par une correction du bruit de fond adjacente à la raie analytique.

Dans le cas de l'arsenic, les éléments interférents signalés sont le Fe et l'Al pour la longueur d'onde 193,696 nm et pour la longueur d'onde 197,197 nm, et l'Al pour la longueur d'onde 189,042 nm.

Principe :

Cette méthode consiste à mesurer l'émission atomique par une technique de spectroscopie optique. Les échantillons sont nébulisés et l'aérosol est transporté dans une torche à plasma où se produit l'excitation. Les spectres d'émission des raies caractéristiques sont dispersés par un réseau et l'intensité des raies est mesurée par un détecteur.

3.2.3 NF EN 26 595 (T90-026) - Dosage de l'arsenic total - méthode au diéthylthiocarbamate, mars 1993

Domaine d'application :

La norme prescrit une méthode d'analyse de l'arsenic total dans les eaux. La limite de détection pour l'arsenic est de 20 µg/l.

Principe :

La totalité de l'arsenic est amené à la valence III à l'état d'hydrure d'arsenic par le zinc et l'acide chlorhydrique. L'hydrure est absorbé par une solution de diéthylthiocarbamate d'argent en solution dans de la pyridine. Le complexe rouge ainsi formé est dosé par spectrophotométrie.

Le complexe a une stabilité limitée dans le temps.

Remarque :

Cette méthode est techniquement difficile à mettre en œuvre.

3.2.4 FD T90-119 (NF EN ISO 15586) - Qualité de l'eau - Dosage des éléments traces par spectrométrie d'absorption atomique en four graphite, mai 2004

Domaine d'application :

La norme décrit des principes et des méthodes opératoires permettant de déterminer de très faibles teneurs en métaux présents à l'état de traces dans les eaux de surface, les eaux souterraines, eaux potables, eaux usées, et sédiments, par spectrométrie d'absorption atomique en four graphite.

3.2.5 XP ENV 12 506 (NF EN 12506, X30-430) Caractérisation des déchets - Analyse des éluats - Détermination du pH et dosage de As, Ba, Cd, Cl, Co, Cr, Cr VI, Cu, Mo, Ni, NO₂⁻, Pb, S total, SO₄⁻, V et Zn, février 2004,

Domaine d'application :

Cette norme spécifie des méthodes de détermination du pH et de dosage de As, Ba, Cd, Cl, Co, Cr, CrVI, Cu, Mo, Ni, NO₂⁻, Pb, S total, SO₄⁻, V et Zn dans les éluats aqueux en vue de la caractérisation des déchets.

Notes :

Si l'éluat a été obtenu après filtration à 0,45 µm, les résultats analytiques se réfèrent à la teneur dissoute par le processus de lixiviation.

A la suite de réactions physiques, chimiques ou biologiques qui peuvent se produire entre la lixiviation et l'analyse, les éluats sont susceptibles de modifications de portées variables. Pour réduire ces réactions, il est préférable d'analyser l'éluat le plus rapidement possible.

Principe :

La norme présente en annexe des tableaux de combinaisons [paramètres / méthodes / échantillons] validés, ainsi que les résultats des essais inter-laboratoires pour chaque combinaison.

3.3 - méthodes d'analyses non prescrites par la réglementation

3.3.1 méthodes normalisées

Pr EN 13657 : Caractérisation des déchets. Digestion en vue de la détermination ultérieure de la part des éléments solubles dans l'eau régale contenus dans les déchets- mars 2000.

Domaine d'application

Cette norme décrit la méthode de digestion assistée par micro-onde avec un mélange à l'eau régale. Les solutions produites conviennent à l'analyse, par exemple par Absorption atomique flamme, Absorption atomique vapeur froide, Absorption atomique four graphite, ICP-OES et ICP-MS.

Elles peuvent intervenir au moment de la préparation des échantillons à cause des risques de contamination des échantillons par l'environnement (air, poussières). Il faut également prendre des précautions en terme de nettoyage de la verrerie (utiliser de préférence de l'acide nitrique 10% pour son nettoyage).

Dans le cas de filtration, il convient également de prendre des précautions en termes de propreté pour éviter l'introduction d'impuretés.

Principe

Cette méthode consiste à digérer un échantillon avec un mélange d'eau régale par la technique de chauffage miro onde (en système ouvert ou fermé).

3.3.2 autres méthodes d'analyses des formes de l'arsenic dans diverses matrices

Ces dix dernières années, de nombreux travaux ont été menés pour développer de nouvelles techniques analytiques sur la spéciation de l'arsenic. Généralement, ces méthodes consistent en une étape de séparation suivie de la détection.

Les paragraphes suivants décrivent des exemples de méthodes de dosage de l'arsenic total ou de spéciation de l'arsenic dans diverses matrices.

3.3.2.1 analyse de l'arsenic total dans les déchets

L'Ecole des Mine d'Alès a développé une méthode d'analyse de l'arsenic total décrite dans le guide technique de l'ADEME "Analyse et caractérisation des déchets industriels" ^[1] (pp 93 à 96). Le principe repose sur la solubilisation de l'arsenic par de l'acide chlorhydrique concentré, puis sa volatilisation sous forme de trichlorure d'arsenic. Ce gaz est récupéré par barbottage et dosé (SAA, ICP ou colorimétrie).

3.3.2.2 spéciation de l'arsenic dans les urines

Dans le cadre d'une étude ^[2] portant sur le dosage des formes chimiques arsenicales des urines, une méthode analytique rapide, sensible et spécifique a été développée par la Pharmacie Centrale des Hôpitaux de Paris (Alet). La mise en œuvre analytique du dosage a nécessité le couplage d'une méthode séparative, la chromatographie liquide haute performance, à un mode de détection adapté au dosage des éléments, l'ICP-AES.

L'association des deux appareillages a été réalisée avec un capillaire de type PEEK (polyethyletherketon) de dimensions réduites pour limiter les effets dispersifs (0,125 µm DI).

Cet assemblage impose des contraintes du point de vue de la stabilité du plasma et donc de la qualité du signal émis. Si le débit (1 ml/min) reste compatible avec ce mode de détection, la phase mobile a fait l'objet d'une attention toute particulière tant par ses teneurs en solvant organique que ses concentrations en sels. Ainsi en optimisant la force ionique et la concentration en paire d'ion, il a été possible en mode isocratique de chromatographier As (III), DMA, MMA et As (V) avec une résolution acceptable, à un pH compatible avec la colonne (pH 7,10) et pour un temps d'analyse raisonnable (15 min).

Les interférences spectroscopiques ont été éliminées en choisissant une longueur d'onde d'émission spécifique (188,9 nm). Les effets de matrice ont été minimisés en améliorant la sensibilité par la réaction des hydrures avec une chambre cyclonique disposée entre le nébuliseur et la torche : le CMA (Concomitant Mercury Analysis). Ainsi, le gain en intensité de signal était 10 fois supérieur à celui obtenu sans hydrures et nous a permis d'atteindre des limites de quantification acceptables dans le cadre de notre étude clinique : $3,6 \pm 0,9$ ng pour As (III), $9,2 \pm 1,6$ ng pour le DMA, $5,7 \pm 0,9$ ng pour le MMA et $10,1 \pm 1,4$ ng pour l'As (V).

3.3.2.3 spéciation de l'arsenic dans les eaux naturelles

Lors d'une étude récente visant à étudier la spéciation de l'arsenic dans les eaux naturelles (Huang, 2004), les auteurs ont utilisé un chromatographe liquide connecté à une colonne échangeuse d'anions et couplé à un ICP-MS. Pour le dosage de l'arsenic total, seul l'ICP-MS a été utilisé.

3.3.2.4 spéciation de l'arsenic dans les eaux par séparation sur résines

Les résines échangeuses d'anions offrent une alternative économique par rapport aux autres méthodes de séparation. La méthode est similaire en théorie aux colonnes de chromatographie ionique, sont simples à utiliser et applicables sur le terrain. Cette méthode de séparation peut être faite directement sur le terrain, ce qui élimine les problèmes de conditionnements d'échantillons visant à éviter les changements de spéciation.

La plupart de ces méthodes de séparation est basée sur la procédure de Ficklin qui consiste à retenir As(V) sur la résine en laissant passer le As(III). Des résines échangeuses de cations peuvent également être utilisées. Les erreurs engendrées par ces méthodes apparaissent lors d'une mauvaise rétention de l'As(V) ou lorsque de l'As(III) est retenu sur la résine, mais l'aspect le plus problématique est lorsque l'As(V), associé à des particules passe à travers la résine. De plus, ces techniques de séparation semblent moins efficaces sur les échantillons riches en matière organique ou présentant une grande activité biologique.

L'étude de Impellitteri (2004) relative à la spéciation de l'arsenic par cette méthode, a montré qu'elle était moins efficace pour des pH < 4 et que les sulfates et les phosphates interféraient avec la rétention de l'As(V) sur toute la gamme de pH^[6].

3.3.2.5 spéciation de l'arsenic dans les déchets et les sols

Une étude récente mise en œuvre conjointement par l'INSA de Lyon et le BRGM à la demande de l'association Re.Co.R.D. (contrats n° 01-121/1A et 01-122/1A) a porté sur l'évaluation du comportement environnemental des déchets ou des sols contenant de l'arsenic et son application à un échantillon riche en divers métaux (Bodéan et al., 2003^[4]). Une partie de l'étude était notamment consacrée à l'identification des mécanismes physico-chimiques de mobilisation de l'arsenic lors des interactions solide / liquide.

Trois grands types d'objectifs ont été fixés dans le cadre de cette étude :

- la détermination de la cinétique d'atteinte de l'équilibre du matériau en contact avec de l'eau déminéralisée, et l'identification de la composition de la solution à l'équilibre,
- la détermination de la sensibilité du matériau aux agressions acido-basiques du milieu et l'étude de la solubilisation des polluants contenus dans le matériau en fonction du pH,
- la caractérisation de l'influence du potentiel redox sur la solubilisation des espèces contenues dans les cendres de pyrite grillées.

Les analyses d'arsenic ont été dans un premier temps réalisées en spectrométrie d'absorption atomique four.

Cette méthodologie a largement fait ses preuves dans le cas d'analyses d'eaux naturelles. Malheureusement, dans le cadre de cette étude, cette méthode a cumulé les inconvénients.

Notamment, les matrices des éluats chargés en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou NaOH (issues de l'essai d'influence du pH) se sont avérées très pénalisantes à l'analyse de l'arsenic à des teneurs de l'ordre du $\mu\text{g/L}$ dans des conditions standards.

La méthode d'analyse par la technique des hydrures qui consiste à pré conditionner les échantillons pour doser la totalité de l'arsenic transformé en $\text{As}(\text{III})$ sous forme gazeuse AsH_3 a permis d'obtenir des résultats nettement plus fiables. Cette technique, bien que lourde de mise en œuvre, s'affranchit des problèmes de matrice chargée ; elle a été utilisée tout au long du projet et est apparue satisfaisante.

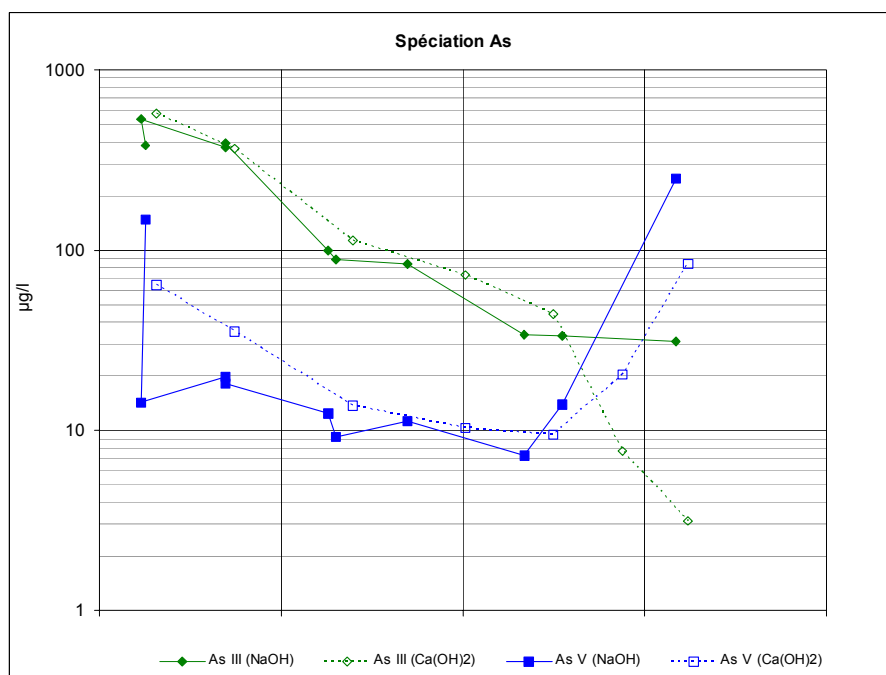
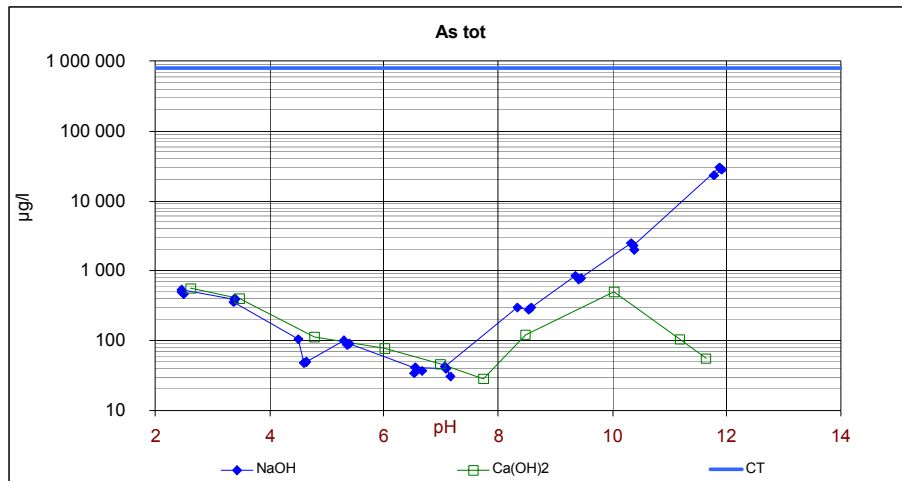
Pour les analyses de spéciation de l'arsenic, un protocole de séparation sur résine échangeuse d'ions a été mis en œuvre pour récupérer d'une part $\text{As}(\text{III})$ et d'autre part $\text{As}(\text{V})$ sur des éluats de pH compris entre 3,0 et 8,5. En parallèle, afin d'effectuer un bilan global, un échantillon a été conservé pour le dosage de l'arsenic total.

Des doutes subsistent sur la fiabilité d'une telle technique sur ce type de matrices, les ions introduits (via les réactifs utilisés lors des essais) pouvant fausser la méthode de séparation sur résine. Dans certains cas l'analyse directe de $\text{As}(\text{III})$ en polarographie a fourni une validation. Un essai a été mis en œuvre dans ce sens pour le doser directement.

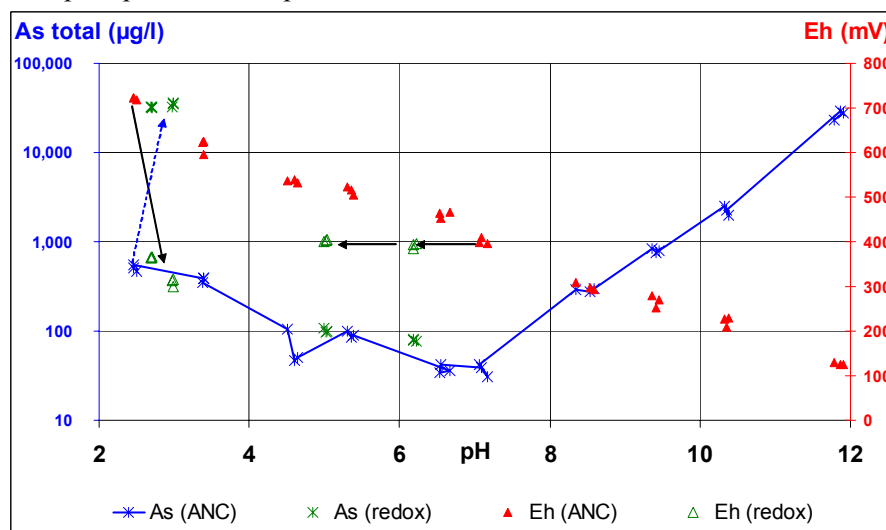
L'interférence avec le plomb présent à des teneurs de l'ordre du mg/L a été éliminée en passant la solution sur résine. Une valeur cohérente en $\text{As}(\text{III})$ avec les autres a été trouvée. Cependant cela ne constitue qu'un test qu'il faudrait valider plus en avant. Un travail approfondi de méthodologie serait nécessaire pour valider la méthode de spéciation dans des eaux très chargées.

En ce qui concerne l'étude de l'arsenic dans ce programme (Bodéan et al., 2003^[4]), la solution à l'équilibre (pH 2.4) est apparue relativement pauvre en arsenic total (0,5 mg/L), la solubilisation étant minimale dans la zone de pH neutre et maximale dans la zone de pH basique lorsque le réactif utilisé est la soude par rapport à la chaux (environ 25 mg/L).

Les deux graphes suivants représentent les résultats obtenus sur l'arsenic à l'issue de l'essai visant à étudier l'influence du pH sur la solubilisation de l'arsenic.



Le dernier graphique représente les résultats de l'essai visant à déterminer l'influence de l'ajout d'un agent réducteur (bisulfite de sodium) sur le potentiel redox et sur la solubilisation de l'arsenic dans deux contextes de pH : pH naturel et pH neutre.



L'ajout de l'agent réducteur dans le contexte naturel a eu pour effet d'augmenter la solubilisation de l'arsenic de 0,5 à 35 mg/L. En contexte neutre, la solubilisation de l'arsenic a surtout été contrôlée par le pH.

Les comportements de l'arsenic et du fer ont montré des comportements similaires et la modélisation géochimique a ensuite montré que l'arsenic était adsorbé sur des hydroxydes de fer (l'ajout d'un agent réducteur ayant comme effet la solubilisation des hydroxydes de fer et par conséquent la mobilisation de l'arsenic).

3.4 – variabilité des résultats analytiques et interférences connues

3.4.1 évolution des échantillons

La procédure de conservation recommandée est la congélation des échantillons. Lorsque cette technique n'est pas envisageable (collecte d'eau de pluie ou de sol sur quelques jours par exemple), l'acidification avec de l'acide nitrique, de l'acide chlorhydrique ou de l'acide acétiques est généralement appliquée pour diminuer l'activité microbienne. Cependant, en ce qui concerne l'étude de la spéciation, des études ont montré une oxydation immédiate de l'As(III) lors de l'ajout d'acide nitrique ou chlorhydrique. De plus, l'oxydation de As(III) par l'oxygène est largement favorisée par la présence de Fe(II) et les radiations UV (photo-oxydation). L'addition d'EDTA et le stockage des échantillons dans des bouteilles opaques sont donc recommandés pour stabiliser As(III) et As(V), cette méthode de conservation s'avérant plus efficace que l'addition d'acide chlorhydrique, nitrique et sulfurique (Huang, 2004).

L'arsenic est utilisé dans l'industrie du verre sous la forme As_2O_3 , la question d'un éventuel relargage en arsenic de la verrerie doit donc être considérée lors des expérimentations de laboratoire par la réalisation de blancs, surtout lors de l'analyse de solutions très peu chargées (les seuils de potabilisation étant également très bas).

L'étude de Huang (2004) portant sur l'analyse de la spéciation sur des eaux naturelles, a montré que l'adsorption de l'arsenic (organique et inorganique) sur différents matériaux de laboratoires (polyéthylène haute densité, polypropylène, téflon FEP et polycarbonate) pouvait être négligée.

En ce qui concerne les modes de préservation de la répartition des espèces inorganiques (As III et As V) dans des matrices chargées en hydroxydes et oxyhydroxydes de fer, des travaux récents montrent que l'oxydation de l'arsenic III peut être évitée si l'on stabilise l'échantillon par de l'acide phosphorique afin de complexer le fer ferrique en partie responsable de l'oxydation de l'arsenic III en arsenic V. (Dagnac T.^[5]).

Le complexe rouge formé par l'action de la solution de diméthylthiocarbamate d'argent en solution dans de la pyridine et l'hydrure d'arsenic a une stabilité limitée dans le temps, la mesure spectrophotométrique doit être réalisée dans les meilleurs délais (NF T90-026).

Une interférence est connue avec l'antimoine pour le dosage de l'arsenic total par la méthode spectrophotométrique au diméthylthiocarbamate d'argent. Cette interférence n'est significative que pour des teneurs en antimoine supérieures à dix fois la teneur en arsenic (NF T90-026).

3.4.2 rendements d'extraction

Au Bangladesh, on utilise actuellement une trousse d'analyse basée sur la réaction colorée que l'arsine donne avec le bromure mercurique pour contrôler les eaux souterraines. Sur le terrain, la limite de détection autorisée par cette technique est de 50-100 µg/litre (IPCS)^[7].

Les méthodes combinant séparation par chromatographie et analyse via différentes méthodes de polarographie permettent d'atteindre des seuils de détection en As(V), As(III), MMA et DMA de l'ordre de 5-20 µg/l. (Impellitteri, 2004^[6]).

Les résines échangeuses d'anions utilisées par Impellitteri (2004) suivies d'une détection par CIA (capillary ion analyzer) ont permis d'atteindre des seuils de détection de 4 µg/l^[6].

La chromatographie liquide suivie de l'analyse par flamme AA peut également être utilisée, le seuil de détection étant de 0.8 µg/l. (Impellitteri, 2004)^[6].

L'étude de Huang (2004) a montré qu'en combinant une préconcentration des échantillons aqueux peu chargés par évaporation d'eau à l'aide d'une purge à l'azote à basse température avec le couple chromatographie liquide – ICP-MS, la limite de détection des composés arséniés est d'environ 1 ng/l d'As.

4 - Commentaires et avis d'experts

D'une manière générale, la technique des hydrures est une méthode très efficace largement répandue pour le dosage de l'arsenic. Elle s'avère être particulièrement bien adaptée aux matrices chargées ou complexes, la formation du gaz (arsine) éliminant tous les problèmes liés aux interférences des matrices et aux effets des solvants. Cette technique peut également être couplée à une large gamme de méthodes de détection. Cette méthode s'applique à de nombreux composés arséniés, à l'exception des trois espèces suivantes : arsénobétaine, arsénocholine et l'ion tétraméthylarsonium qui ne peuvent être réduites en arsine.

En ce qui concerne les matrices très peu chargées, une préconcentration par évaporation d'eau à l'aide d'une purge à l'azote à basse température, combinée au couplage chromatographie liquide – ICP-MS permet d'atteindre des seuils de détection très bas, sans transformation de la spéciation et avec de très bons rendements.

Les résines échangeuses d'anions offrent une alternative économique par rapport aux autres méthodes de séparation et sont directement applicables sur le terrain mais les interférences (surtout dans le cas de matrices chargées) restent encore très peu connues.

BIBLIOGRAPHIE

Liste de références bibliographiques complémentaires et /ou de liens internet pertinents

- [1] **ADEME** (1997) – Analyse et caractérisation des déchets industriels – Guides et cahiers techniques
Connaître pour agir
- [2] **Alet P., Do B., Pradeau D., Guyon F.**- Spéciation de l'arsenic dans les urines par couplage
CLHP/HG/ICP-AES - <http://www.forumlabo.com/2002/abstracts/2000/4/49b.htm>
- [3] **Bodénan F., Piantone P., Lassin A., Azaroual M., Gaskova O., Dictor M.C., Battaglia F. (BRGM), Bröns-Laot G., Bazin C., Méhu J., Barna L., Moszkowicz P. (INSA) (2002) – **Projet Aspyren (Re.Co.R.D.)**. Evaluation du comportement environnemental des déchets ou des dols contenant de l'arsenic : développement méthodologique, application à des cendres de pyrites grillées riches en arsenic et en plomb. Synthèse bibliographique. BRGM/RP-51918-FR, 80p. (+ann.), 7 fig., 9 tabl., 1 ann.**
- [4] **Bodénan F., Piantone P., Lassin A. (BRGM), Bröns-Laot G., Bazin C., Méhu J., Barna L., Moszkowicz P. (INSA) (2003) – **Projet Aspyren (Re.Co.R.D.)**. Evaluation du comportement environnemental des déchets ou des dols contenant de l'arsenic : développement méthodologique, application à des cendres de pyrites grillées riches en arsenic et en plomb. Résultats expérimentaux et modélisation. BRGM/RC-52756-FR, 107 p. (+ann.), 29 fig., 20 tabl., 7 ann.**
- [5] **Dagnac T.**, Analyse de polluants organiques et organométalliques,
(http://www.brgm.fr/Fichiers/LivreJaune03/7_M%C3%A9trologie/3_Phytoma.pdf)
- [6] **Impellitteri C.A.** (2004) – Effects of pH and competing anions on the speciation of arsenic in fixed ionic strength solutions by solid phase extraction cartridges. *Water Research*. 38, 1207-1214.
- [7] **IPCS**, Environmental Health Criteria, No. 224: Arsenic.
http://www.who.int/pcs/ehc/summaries/ehc_224.html
- [8] **Karg F. (2000)** – L'arsenic et les sols pollués : la spéciation est primordiale. *Environnement et Technique*, n°196, p.34-38.
- [9] **Peters G.R., McCurdy R.F., Hindmarsh J.T. (1996)** – Environmental Aspects of Arsenic Toxicity. *Critical Reviews in Clinical Laboratory Sciences*, 33 (6). pp. 457-493.
- [10] **Pichard A. et al. (2002)** – Fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Arsenic et ses dérivés inorganiques, INERIS-DRC-01-25590-ETSC-Api/SD-N°00df258.doc, 64p.
- [11] **Robert J. (1998)** – L'eau du diable au Bangladesh. *Sciences et avenir*, juin 1998

10

**Carbone Organique Total
(COT)**

Cette fiche a été rédigée par

- **Nathalie BARBAR**
- **Christine BAZIN**

INSA de Lyon (LAEPSI)
POLDEN

et vérifiée par

- **Claude HENNEQUIN**

Ancien Directeur scientifique des Laboratoires Wolff -
Environnement (SGS - Multilab)

Carbone Organique Total (COT)

1 - Nature et historique du problème posé par le COT dans les déchets

1-1 description du problème

Le carbone est un des principaux composants de la matière organique, et, par nature, les molécules organiques sont plus ou moins instables, soumises à des processus de dégradation chimique et/ou microbiologiques complexes, jusqu'à leur disparition, la totalité des molécules organiques ayant vocation ultime à être transformées à plus ou moins brève échéance en CO₂.

Dans les déchets, le problème posé par la présence de molécules organiques va être lié à leur évolution (dégradation, fermentation...). Le dosage du "carbone organique total" (COT) d'un déchet constitue une approche globale qui permet d'estimer la part de carbone susceptible d'évoluer dans le déchet, assimilée à la "matière organique".

La concentration en COT d'un déchet est utilisée pour faire la différence entre les déchets "organiques", biodégradables, donc évolutifs, et les "déchets stables", dangereux ou non.

Jusqu'à un passé récent, la mise en décharge était la voie la plus utilisée pour traiter les déchets. Cependant, les lois du 15 juillet 1975 modifiée par la loi du 13 juillet 1992 indiquent qu'à compter du 1^{er} juillet 2002 seuls les déchets ultimes pourront être accueillis en décharge. Parallèlement ont été créées trois classes de décharges, renommées Centres d'Enfouissement Technique (CET) :

- les sites de classe III réservés aux déchets inertes (minéraux principalement),
- les sites de classe II réservés aux déchets ménagers et aux déchets industriels assimilables (DIB), la liste des déchets admissibles et interdits étant fixée par l'arrêté du 09 septembre 1997
- les sites de classe I réservés à certains déchets industriels spéciaux (DIS).

A l'heure actuelle, la mise en décharge des déchets est réglementée par la directive européenne 1999/31/CE du 26 avril 1999, rectifiée le 5 novembre 1999. Elle doit permettre de répondre aux exigences de la directive 1975/442/CEE, modifiée par la directive 96/350/CE de la commission sur les mesures et procédures à suivre dans la gestion des déchets et des décharges pour prévenir et/ou réduire autant que possible les nuisances de la mise en décharge des déchets. Les caractéristiques techniques des trois catégories de décharges sont détaillées dans la directive européenne 1996/61/CE^[5].

Les décharges de classe I (ou décharges pour déchets dangereux) sont destinés à recevoir uniquement les déchets industriels spéciaux (ou déchets dangereux, selon la définition donnée dans la directive européenne 1975/442/CEE) ayant éventuellement subi un traitement leur permettant d'être considérés comme des déchets ultimes répondant aux critères d'acceptation de mise en décharge précisés dans l'annexe II de la directive européenne 1999/31/CE. La directive européenne 2001/118/CE précise les propriétés physiques, chimiques et biologiques des déchets qui les rendent potentiellement dangereux et imposent donc un traitement de stabilisation avant leur mise en décharge de classe I. La propriété "biodégradable" n'est pas mentionnée comme une propriété donnant un caractère dangereux aux déchets.^[5]

Les critères d'admission des déchets sur les listes de référence ou dans une catégorie de décharges peuvent être définis par d'autres textes législatifs que la directive 1999/31/CE. Cette dernière précise cependant que ces critères doivent tenir compte du caractère biodégradable de la fraction organique des déchets et de la nécessité de réduire au mieux la quantité de matière organique dans les déchets mis en décharge. En France, l'arrêté du 18 décembre 1992 "relatif au stockage de certains déchets industriels spéciaux ultimes et stabilisés pour les installations nouvelles (classe^oI)" précise dans l'article 12 la caractéristique "fermentescible" comme critère de non admission d'un déchet en centre de stockage de classe I. La nature "fermentescible" d'un déchet n'est pas définie avec précision dans l'arrêté du 18 décembre 1992 et aucune norme ou procédure expérimentale n'est proposée pour évaluer ce critère, mis à part la teneur maximale admissible en carbone organique (COT) qui varie entre 3500 et 5000 mg par kg de déchet selon la catégorie de déchet considéré. Ces teneurs maximales en carbone organique limitent a priori les risques de biodégradation des déchets ultimes acceptés en décharge de classe I.^[5]

Bien que les déchets comportant de la matière organique se soient pas acceptés en CET de classe I, la définition du déchet ultime mentionnant "les conditions techniques et économiques du moment" peut permettre dans certains cas de considérer ces déchets organiques comme ultimes. Par exemple si la part organique est trop faible ou trop difficilement accessible, la valorisation de cette matière organique devient non faisable ou non rentable d'un point de vue économique. Aussi pourra-t-on trouver en CET de classe I certains déchets solides non traitables et contenant une fraction de matière organique (COT < 5 g/kg). La notion de biodégradabilité ou de fermentescibilité est alors importante pour déterminer l'évolution à terme du déchet et les risques que cela engendre (odeurs, échauffement, explosion...)^[5].

1.2 - point réglementaire

Les textes traitant du paramètre "COT" dans les déchets sont les suivants :

- **La décision du conseil du 19 décembre 2002** (admission déchets en décharge) préconise des valeurs limites d'admissibilité du COT pour les différentes catégories de déchets et demande, pour les déchets dangereux, de vérifier la perte au feu (http://www.cercle-recyclage.asso.fr/biblio/textes_legislatifs/decharge16-01-2003.pdf).
- **L'arrêté du 23 août 1989** (incinération de déchets contaminés en UIOM) fixe un seuil pour la teneur en imbrûlés dans les mâchefers (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text0033.htm>).
- **L'arrêté du 25 janvier 1991** (UIOM) fixe un seuil pour la teneur maximale en imbrûlés dans les mâchefers issus de l'incinération. Cet arrêté sera abrogé à compter du 28 décembre 2005 (arrêté du 20 septembre 2002, art. 35) (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text0318.htm>).
- **L'arrêté du 4 mai 1992** (centres d'incinération de cadavres d'animaux domestiques) fixe un seuil pour la teneur maximale en imbrûlés des cendres et mâchefers issus de l'incinération (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text0330.htm>).
- **L'arrêté du 10 octobre 1996** (incinération des déchets industriels spéciaux DIS) préconise l'analyse du COT dans les lixiviats mâchefers, les effluents de l'installation lorsqu'ils sont rejetés en milieu naturel, et dans la nappe. Les valeurs limites de rejet dans l'eau indiquées dans cet arrêté sont reprises dans l'arrêté du 20 septembre 2002. Cet arrêté sera abrogé à compter du 28 décembre 2005 (arrêté du 20 septembre 2002, art. 37) (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text0006.htm>).
- **L'arrêté du 8 février 1998 modifié** (épandages de boues issues du traitement des eaux usées sur sols agricoles) préconise l'analyse de la "matière organique (%)" pour les matières à épandre en vue de la détermination de leur valeur agronomique (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text0059.htm>).

- **L'arrêté du 2 février 1998 modifié** (cas général des ICPE - autorisation) préconise l'analyse du COT dans les effluents de l'installation (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text3105.htm>).
- **L'arrêté du 7 janvier 2002** (ICPE n°2170 - compostage) préconise l'analyse de la "matière organique (%)" pour les matières à épandre en vue de la détermination de leur valeur agronomique (<http://aida.ineris.fr/textes/nomenclature/at2170.htm>).
- **Les arrêtés du 20 septembre 2002** (incinération de déchets dangereux et incinération de déchets non dangereux y compris les déchets d'activités de soins à risques infectieux) préconisent l'analyse du COT ou la mesure de la perte au feu dans les mâchefers et cendres d'incinération et donnent un seuil. Pour les effluents aqueux issus de l'installation. Le COT est préconisé en remplacement de la DCO en cas de teneur en chlorures supérieure à 5 mg/l. Les rejets aqueux doivent se conformer aux préconisations de l'arrêté du 2 février 1998 modifié (déchets dangereux : <http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text3343.htm> et DND et DASRI: <http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text3342.htm>).
- **L'arrêté du 30 décembre 2002** (stockage de déchets dangereux) préconise le dosage du COT dans les eaux du bassin tampon qui recueille les eaux de ruissellement du site et dans les effluents rejetés, ainsi que comme critère d'acceptabilité des déchets entrants. Il fixe un seuil d'admissibilité en COT dans le déchet brut (<6%), et un seuil limite dans l'éluats de lixiviation (< 1 000 mg/kg). Un dépassement de la teneur en COT dans le déchet brut peut être admis si la valeur limite de 1000 mg/kg est respectée pour le COT sur le lixiviat sur la base d'un pH 7 ou au pH du déchet. Par rapport à l'arrêté du 18 décembre 1992, le paramètre COT sur déchet brut apparaît (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text3406.htm>).
- **La circulaire n°4311 du 30 août 1985** (ICPE, transit regroupement et prétraitement de déchets industriels) préconise la mesure des imbrûlés à 900°C sur les déchets entrants, sans l'imposer (<http://aida.ineris.fr/textes/circulaires/text0525.htm>).
- **La circulaire du 9 mai 1994** (mâchefers) préconise l'analyse du COT dans les lixiviats en vue de leur classement en différentes catégories (V ; M ; S) ainsi que l'analyse du taux d'imbrûlés dans les mâchefers (<http://aida.ineris.fr/textes/circulaires/text0398.htm>).
- **La circulaire du 10 juin 2003** (stockage de déchets dangereux) précise que le respect des valeurs limites du COT sont d'ores et déjà applicables (<http://aida.ineris.fr/textes/circulaires/text4311.htm>).
- **Le Guide MATE BRGM "gestion sites potentiellement pollués" mars 2000**, préconise l'analyse du COT dans les sols et établit des valeurs guide.
- **Le Guide MATE "stockage de déchets inertes du BTP" - juin 2004**, préconise l'analyse du COT sur les déchets solides et établit des seuils.

Seuils réglementaires français concernant le COT dans les déchets et les lixiviats de déchets

Texte	Matrice	Norme	Seuil
Arrêté du 30 décembre 2002 (stockage de déchets dangereux)	Lixiviats	- -	< 70 mg/l
	Eluats de déchets	XP ENV 13 370	< 1 000 mg/kg
	Déchets	NF EN 13 137	≤ 6 % MS
Arrêté du 20 septembre 2002 (incinération dnd et dasri)	DIB, Déchets ménagers, boues de STEP, DASRI	- -	< 3 % MS
	Effluents aqueux des installations	- -	< 40 mg/l
Arrêté du 10 octobre 1996 (incinération dis)	Déchets	NF ISO 10 694	< 2,5 %
	Rejets aqueux		< 40 mg/l
Circulaire du 9 mai 1994 (mâchefers)	Lixiviat de déchet valorisable	NF EN 1484	< 1 500 mg/kg
	Lixiviat de déchet à maturer		< 2 000 mg/kg
	Lixiviat de déchets à stocker		
	Lixiviat de déchets solides pulvérulents		

Remarques : la valeur seuil du COT dans les déchets est fonction du devenir du déchet. Cette limite est plus basse lorsque le déchet doit être incinéré : 3% au lieu de 6% pour un stockage. Le critère d'acceptabilité portant sur le COT pour l'incinération des DD et des DND est identique (3%). En revanche, pour les DIS, le taux en COT est de 2,5%.

Les valeurs seuils prescrites par les textes réglementaires sont techniquement accessibles compte tenu des seuils analytiques des appareillages.

Parmi les textes abrogés, mais parfois encore présents dans les arrêtés préfectoraux, on peut noter **l'arrêté du 18 décembre 1992** (stockage de DIS - abrogé par l'arrêté du 30 décembre 2002) préconise l'analyse du COT dans des lixiviats de déchets, ce paramètre permet (avec d'autres) de caractériser le niveau de stabilité des déchets (<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text0015.htm>).

2 - Fiche signalétique du paramètre COT

Le carbone organique (dans les matrices solides comme dans les matrices aqueuses) est lié à un ensemble de composés organiques à des degrés d'oxydation variés. Pour les matrices aqueuses, quelques uns de ces composés peuvent être oxydés et analysés par des processus biologiques globaux tels que la demande biochimique en oxygène (DBO), le carbone organique assimilable (AOC) ou encore par des processus chimique tel que la demande chimique en oxygène (DCO).

Le COT est un paramètre global défini comme « *la teneur en carbone des matières organiques* » [NF EN 1484 (juillet 1997), Analyse de l'eau - Lignes directrices pour le dosage du carbone organique total et carbone organique dissous].

La norme NF EN 13 137 [octobre 2001 - X 30-404, Caractérisation des déchets - Dosage du carbone organique total dans les déchets, boues et sédiments] donne comme définition pour le COT « *carbone qui est transformé en CO₂ par combustion et qui n'est pas libéré sous forme de CO₂ par acidification* ».

A l'inverse de la DBO, de l'AOC et de la DCO, le paramètre COT est indépendant de l'état d'oxydation de la matière organique. De même, la mesure du COT est indépendante de la présence d'azote, d'hydrogène et du carbone inorganique pouvant contribuer à la demande en oxygène mesurée par DBO et DCO.

3 - Analyse chimique

Il existe un certain nombre de méthodes d'analyses et de kits de détection disponibles pour déterminer la présence de COT dans un matériau.

3.1 – principes généraux de l'analyse du COT

Pour déterminer la quantité de carbone organique présente dans une matrice solide ou liquide, les molécules organiques doivent être cassées et transformées en une molécule simple quantifiable.

Les méthodes de mesure du COT dans des matrices solides utilisent la combustion catalytique à haute température. Pour l'analyse du COT dans des matrices liquides, les méthodes d'analyse sont variées : la combustion catalytique à haute température ou les ultra-violet à une température plus douce (<100°C) ou encore l'oxydation chimique.

Dans tous les cas, le produit des réactions est le CO₂, détecté soit par une cellule infra-rouge, ou par toute autre méthode convenant à son dosage, soit réduit en méthane et analysé par un détecteur à ionisation de flamme.

3.2 – méthodes d’analyses prescrites par la réglementation

La norme NF EN 1484 (juillet 1997) portant sur l’analyse du COT dans une matrice liquide est préconisée par plusieurs textes :

- l’arrêté du 30 décembre 2002 (stockage de déchets dangereux) via la norme XP ENV 13 370 pour ce qui est des éluats de déchets
- l’arrêté du 2 février 1998 modifié (cas général ICPE autorisation) pour les effluents de l’installation
- la circulaire du 9 mai 1994 (mâchefers) pour les lixiviats de déchets

Remarque : la norme XP ENV 13370 (octobre 2001), préconisée dans l’arrêté du 30 décembre 2002, est un recueil de normes pour l’analyse de certains paramètres dans des éluats.

La norme T 90-102 traitant de la détermination du COT dans des matrices liquides est indiquée dans l’arrêté du 18 décembre 1992. Ce fascicule de documentation est remplacé par la norme NF EN 1484.

La norme NF ISO 10 694 (mai 1995) traitant de l’analyse du COT dans les sols est préconisée par l’arrêté du 10 octobre 1996.

La norme NF EN 13 137 (octobre 2001) traitant de l’analyse du COT dans les déchets est préconisée par l’arrêté du 30 décembre 2002.

Le tableau ci-dessous résume les prescriptions analytiques réglementaires pour le COT dans les déchets :

Prescriptions réglementaires concernant le COT dans les déchets et les lixiviats de déchets

Texte	Matrice	Norme	domaine d'application de la norme
Arrêté du 18 décembre 1992 (stockage DIS - abrogé)	Lixiviats de déchets	NF T90-102 (NF EN 1484)	Eaux usées
Arrêté du 2 février 1998 (ICPE autorisations)	Effluents des installations	NF EN 1484	Eaux usées
Arrêté du 30 décembre 2002 (stockage de déchets dangereux)	Lixiviats	- -	
	Eluats de déchets	NF EN 1484	Eaux usées
	Déchets	NF EN 13 137	Déchets
Arrêté du 20 septembre 2002 (incinération dnd et dasri)	DIB, Déchets ménagers, boues de STEP, DASRI	- -	
	Effluents aqueux des installations	- -	
Arrêté du 10 octobre 1996 (incinération dis)	Déchets	NF ISO 10 694	Sols
	Rejets aqueux	- -	
Circulaire du 9 mai 1994 (mâchefers)	Lixiviat de déchet valorisable	NF EN 1484	Eaux usées
	Lixiviat de déchet à maturer		
	Lixiviat de déchets à stocker		
	Lixiviat de déchets solides pulvérulents		

3.2.1 NF EN 1484 (T90-102) - Lignes directrices pour le dosage du carbone organique total (TOC) et carbone organique dissous (COD), juillet 1997

Domaine d'application :

Cette norme européenne fournit des lignes directrices pour le dosage du carbone organique dans l'eau potable, l'eau souterraine, l'eau de surface, l'eau de mer et les eaux usées.

Principe :

La détermination porte sur les composés organiques fixes ou volatils, naturels ou synthétiques, présents dans les eaux résiduaires (cellulose, sucres, huiles, ...).

Suivant que l'échantillon a été filtré ou non, on parle de carbone organique total (COT) ou de carbone organique dissous COD.

Le COT est la somme du carbone organique contenu dans les matières dissoutes et en suspension dans l'eau. Les cyanates, thiocyanates, polycarbonates, percarbonates et les particules de carbone élémentaire sont également mesurés.

Le COD est la somme du carbone organiques contenu dans l'eau, provenant des composés qui sont filtrés à travers une membrane d'une porosité de 0,45µm. Les cyanates, thiocyanates, polycarbonates et percarbonates sont également mesurés.

La détermination du COT repose sur le principe suivant : oxydation du carbone organique présent dans l'eau en CO₂ par combustion ou après adjonction d'un produit oxydant approprié, ou au moyen de rayons UV. Le CO₂ formé par l'oxydation est dosé soit directement (détecteur IR, conductivité thermique, conductimétrie), soit après réduction, par exemple en méthane.

Etapes d'analyse :

L'échantillonnage :

Recueillir les échantillons dans des flacons en verre ou en polyéthylène, complètement remplis. Si une activité biologique est susceptible de se produire, acidifier à pH 2 (ajout d'acide orthophosphorique). Les échantillons peuvent ainsi être conservés à 2°C / 5°C pendant 7j ou à -15°C / -20°C pendant quelques semaines.

Cependant, l'acidification peut entraîner la perte de composés organiques volatils et aboutir à un résultat par défaut. Si la présence de ces derniers est suspectée, réaliser l'analyse dans les 8 heures qui suivent le prélèvement, sans acidification préalable.

La préparation de l'échantillon :

Dans le cas où l'échantillon contient du carbone inorganique (TIC : CO₂, CO₃²⁻, HCO₃⁻, CN⁻) est nécessaire de l'éliminer en purgeant l'échantillon acidifié avec un gaz exempt de CO₂ et de composés organiques. L'analyse sur un tel échantillon aboutit au carbone organique non volatil, ou non purgeable (NCOV ou NCOP).

Cependant, en présence de carbone organique volatil, la méthode par différence doit être privilégiée (COT = TC-TIC) même si lors de la mesure du TIC dans un réacteur acide soumis à un barbotage continu en O₂ les composés organiques volatils (COV) sont entraînés et donc détectés en tant que TIC.

L'étalonnage :

Les méthodes comparatives (par exemple, la détection infra rouge (IR) nécessitent un étalonnage. Pour les méthodes absolues (acidimétrie, coulométrie), l'étalonnage sert à vérifier le système analytique.

Étalonner l'instrument conformément aux indications du fabricant.

La détermination :

Déterminer les concentrations en COT des échantillons selon les indications du fabricant.

Dans le cas de l'analyse directe du COT dans un échantillon acidifié, éliminer le carbone inorganique total avant l'analyse.

Interférences signalées dans la norme :

En présence de matières humiques, des faibles valeurs peuvent être obtenues lorsque la méthode par rayons UV est utilisée.

Les cyanures, cyanates, isocyanates et les particules de carbone élémentaire (suie) présents dans l'échantillon sont déterminés en même temps que le carbone organique. En présence de teneurs notables, le COT sera surestimé.

Limites de quantification – plage de validité de la norme :

Cette norme convient pour des teneurs en carbone organique de 0,3 mg/l à 1 000 mg/l. Les concentrations plus élevées peuvent être déterminées après une dilution appropriée. La limite inférieure ne peut être atteinte que dans des eaux potables avec des appareils permettant le dosage à faibles teneurs.

La méthode aux UV utilisant l'oxygène comme unique oxydant est limitée aux eaux peu polluées contenant de faibles concentrations de carbone. Cette méthode ne convient également pas aux échantillons contenant des matières en suspension.

Il convient que les caractéristiques instrumentales pour la détermination du COT permettent au moins le mesurage de particules de 100 µm (convention). La taille des particules, pouvant être analysées, est surtout limitée par le diamètre interne du système d'introduction de l'échantillon (capillaires).

3.2.2 NF ISO 10 694 (X 31-409) - Dosage du carbone organique et du carbone total après combustion sèche (analyse élémentaire), juin 1995

Domaine d'application :

Cette norme internationale décrit une méthode de dosage du carbone organique et du carbone total du sol après combustion sèche. La teneur en carbone organique est déterminée à partir de cette dernière valeur après correction en raison des carbonates présents dans l'échantillon. Si ces derniers sont éliminés au préalable, on effectue le dosage du COT directement.

Principe :

Le carbone présent dans le sol est oxydé en CO₂ par chauffage à une température d'au moins 900°C dans un flux de gaz contenant de l'oxygène et exempt de CO₂. La quantité de CO₂ dégagée est ensuite mesurée par titrimétrie, gravimétrie, conductimétrie, chromatographie en phase gazeuse ou grâce à une méthode de détection dans l'IR. Pour effectuer le dosage du COT, on élimine au préalable les carbonates présents en traitant le sol à l'acide chlorhydrique.

Etapes :

L'échantillonnage :

Utiliser la fraction de particules inférieure à 2 mm des échantillons séchés à l'air.

L'étalonnage :

Se conformer aux indications du fabricant de l'appareil en utilisant des substances étalons comme l'acétanilide (C₈H₉NO), l'atropine (C₁₇H₂₃NO₃), le carbonate de calcium (CaCO₃), la poudre de graphite C et l'hydrogénéphthalate de potassium (C₈H₅KO₄).

La détermination du COT :

Éliminer les carbonates par ajout d'un excès d'HCl dans le creuset contenant une quantité pesée d'échantillon séché à l'air. La quantité d'acide à ajouter peut être évaluée en supposant que la quantité d'échantillon à analyser contient 100% de carbonates.

Attendre 4 heures et sécher le creuset pendant 16 heures à une température de 60°C à 70°C. Procéder ensuite à l'analyse comme indiqué dans le manuel du fabricant.

Interférences signalées :

Selon la méthode de détection employée, des réactifs chimiques et/ou des catalyseurs peuvent être nécessaires pour la réduction, l'oxydation, l'élimination et/ou la fixation de gaz de combustion qui perturbent l'analyse. Le manuel du fabricant de l'appareil utilisé devra être consulté.

3.2.3 NF EN 13 137 (X 30-404) - Dosage du carbone organique total (COT) dans les déchets, boues et sédiments, octobre 2001

Domaine d'application :

Cette norme européenne décrit deux méthodes de détermination du COT dans les déchets non séchés contenant plus de 0,1% de carbone.

La norme donne comme définition pour le COT « carbone qui est transformé en CO₂ par combustion et qui n'est pas libéré sous forme de CO₂ par acidification ».

Principe :

La norme décrit deux méthodes : une méthode indirecte et une méthode directe.

La teneur en COT se déduit, selon la méthode indirecte, par différence entre les mesures de TC (carbone total) et TIC (carbone inorganique total). Le TC présent dans l'échantillon non séché est transformé en CO₂ par combustion dans un flux contenant de l'oxygène et exempt de CO₂. La quantité de CO₂ libéré se mesure par spectrométrie IR, gravimétrie, coulométrie, conductimétrie, détection par conductivité thermique ou par ionisation de flamme après réduction en méthane, ou toute autre technique appropriée. Le TIC est déterminé à partir d'un autre sous-échantillon par acidification et purge du CO₂ libéré, celui-ci se mesurant par l'une des techniques décrites ci-dessus.

Par la méthode directe, les carbonates présents dans l'échantillon non séché sont tout d'abord éliminés par traitement de l'échantillon à l'acide. Le COT est directement mesuré sur cet échantillon prétraité par l'une des techniques décrites ci-dessus.

Étapes d'analyse :

L'échantillonnage :

Les échantillons doivent être recueillis dans des récipients en verre ou tout autre matériau adapté. Aucun traitement de conservation spécifique n'est nécessaire sauf si le déchet présente une activité biologique. Dans ce cas, les échantillons doivent être stockés à -18°C.

Les échantillons doivent être aussi homogènes que possible et non séchés.

Les échantillons solides peuvent être directement broyés (en évitant tout échauffement) et réduits en une poudre de granulométrie inférieure à 200 µm. Les échantillons humides ou pâteux peuvent être mélangés avec de l'oxyde d'aluminium jusqu'à l'obtention d'un matériau granuleux (< 200 µm). Dans ce cas, le taux d'oxyde d'aluminium doit être pris en compte dans le calcul du COT.

Les échantillons contenant une quantité négligeable en matière volatile peuvent être séchés à 105°C avant homogénéisation.

Le fait d'analyser des échantillons non séchés pour l'analyse du COT nécessite la détermination de l'eau selon la norme ISO 11465 ou EN 12880 pour les échantillons ne contenant pas de matières volatiles et selon la norme ISO 3733 pour ceux en contenant.

L'étalonnage :

L'étalonnage est nécessaire si la détection est une méthode relative comme la détection IR.

Pour le dosage du TC ou du COT par la méthode directe, utiliser la carbonate de calcium ou l'hydrogénophthalate de potassium. La norme préconise des mesurages de contrôle avec le carbonate de sodium ou le Na₄-EDTA, ces substances ne peuvent donc être utilisées comme produits d'étalonnage.

Le carbonate de sodium ou le carbonate de calcium est préconisé pour la dosage du TIC.

Les mesurages de contrôle :

Ces mesures permettent de vérifier le bon fonctionnement de l'appareillage. Les taux de récupération pour le TC et le TIC doivent être compris entre 90 et 110% avec 5% de coefficient de variation sur trois répétitions.

La vérification du taux de récupération dans le cas de la méthode directe est effectuée avec un mélange approprié de carbonate de sodium, carbonate de calcium, d'oxyde d'aluminium et de Na₄-EDTA (1/3 de TIC et 2/3 de COT).

Les dosages :

Se conformer aux indications du fabricant.

Interférences indiquées dans la norme :

Le carbone élémentaire, les carbures, les cyanures, cyanates, isocyanates, isothiocyanates, et thiocyanates sont dosés en tant que carbone organique. L'interprétation de la valeur mesurée peut être erronée dans le cas où le déchet contient ces constituants en concentration significative. Si nécessaire, ils doivent être déterminés séparément par une méthode adaptée et validée.

Si le rapport entre TIC et COT est supérieur à 10, alors les mesures de COT par les deux méthodes ne sont pas fiables.

En fonction de la méthode de détection utilisée, différentes interférences peuvent se produire :

- la présence de cyanure peut interférer lors de la détection coulométrique du TIC en modifiant la valeur du pH,
- une teneur élevée en composés halogénés peut conduire à une surestimation du COT en cas d'utilisation de la détection coulométrique, le piège en argent ou en cuivre peut être insuffisant.

Limite de quantification et plage de validité :

Par la méthode directe, les matières volatiles s'évaporent au cours de l'acidification. Au cas où de tels composés seraient présents dans les déchets (hydrocarbures volatils dans les boues de séparateurs d'huile), la teneur en COT serait sous-estimée.

Des réactions secondaires peuvent avoir lieu entre l'échantillon et l'acide (par exemple : décarboxylation, produits de réaction volatils).

En cas de doute, la méthode indirecte est à privilégier.

La norme préconise l'emploi d'un agent anti-moussant (exemple : huile de silicone) lors de l'analyse du TIC par la méthode indirecte dans des échantillons moussants. Egalement, certains échantillons peuvent être peu mouillables, il sera donc nécessaire d'ajouter un tensioactif.

Dans le cas de la détermination du COT directement après élimination du TIC, les échantillons peu mouillables peuvent être imprégnés préalablement avec de l'eau en quantité aussi faible que possible. Ensuite l'humidité peut être éliminée avant combustion par séchage à 40°C maximum.

3.3 - autres normes d'analyses

3.3.1 NF ISO 14235 (X31-419) - dosage du carbone organique par oxydation sulfochromique, septembre 1998

Domaine d'application :

Cette norme décrit une méthode de détermination spectrophotométrique après oxydation en milieu sulfochromique.

Elle s'applique à tous les sols séchés à l'air, sauf ceux contenant des composés minéraux réducteurs (Cl⁻, Fe²⁺, I⁻). Par convention, la teneur en chlorures dans la prise d'essai doit être inférieure à 2 mg.

Principe :

Le carbone organique présent dans le sol est oxydé dans un mélange d'une solution de K₂Cr₂O₇ en excès et d'acide sulfurique à une température de 135°C. Les ions bichromates qui colorent la solution en rouge sont réduits en ions Cr³⁺ qui colorent la solution en vert. L'intensité de la coloration verte est mesurée par spectrophotométrie.

Partant de l'hypothèse que l'oxydation d'un atome de carbone de matière organique produit 4 électrons, il existe une relation entre le Cr³⁺ formé et la quantité de carbone organique. La méthode est calibrée en utilisant le glucose comme source de carbone oxydable.

Une quantité de 2 mg de chlorures présente dans l'échantillon pour essai correspond à une teneur apparente de carbone d'environ 0,7 mg.

La teneur en matières organiques du sol se calcule à partir de la teneur en carbone organique avec la formule suivante :

$$Wom = f \times Woc$$

avec : Wom (en g/kg) : matière organique du sol

Woc : (en g/kg) teneur en carbone organique du sol

f : facteur allant de 1,7 à 2,5 selon les types de sols agricoles

Remarques : - cette méthode est parfois appelée "méthode DCO" car elle repose sur le même principe que celui de la mesure de la Demande Chimique en Oxygène.

- cette méthode permet de déterminer la quantité d'oxygène consommée par les matières oxydables dans les conditions opératoires définies. La mesure correspond à une estimation des matières oxydables présentes dans l'eau quelle que soit leur origine organique ou minérale (fer ferreux, nitrites, ammonium, sulfures et chlorures).

3.3.2 NF EN 13039 (U44-304) - Amendements du sol et supports de culture, détermination de la matière organique et des cendres, février 2000

Cette norme décrit un protocole de "perte au feu" à 103 °C puis à 450°C pendant 6 heures minimum. Cette norme n'est pas applicable aux boues d'épandage et aux matériaux tels que la laine de roche et les mousses.

La teneur en matière organique est déduite par différence entre les masses initiales et finales après combustion dans le four à moufle.

Cette approche reste une estimation surtout pour les matrices contenant de la matière organique volatile (tension de vapeur < 525°C). De plus, certains carbonates sont réfractaires à la température d'utilisation du four.

Dans les sols humifères non calcaires pauvres en argile, la méthode de la perte au feu est préférable à la méthode sulfochromique (NF ISO 14235) pour déterminer la matière organique^[4].

Cette méthode ne permet pas de tenir compte des composés organiques volatils.

3.3.3 NF U44-160 - Amendements organiques et supports de culture - Détermination de la matière organique totale - Méthode par calcination, novembre 1985

Domaine d'application :

Cette norme spécifie une méthode de détermination de la matière organique des produits visés par les normes de spécifications NF U44-041, U44-051, U44-071 et U44-551.

Elle a pour objet de fixer une méthode de dosage de la matière organique totale dans les amendements organiques et les supports de culture.

Elle est applicable : - aux amendements organiques et aux amendements organiques avec engrais définis par les normes NF U44-051 et NF U44-071,
- aux supports de culture définis par la norme NF U44-551,
- aux boues des ouvrages de traitement des eaux usées urbaines définies dans la norme NF U44-041.

Principe :

Détermination de la matière organique totale par calcination à 480°C. La perte de masse par combustion correspond à la combustion de la matière organique. Le résultat retenu est la moyenne de trois répétitions.

Conventionnellement, le pourcentage de carbone organique est égal à la moitié du pourcentage de la matière organique totale.

Cette méthode est la méthode de référence des organismes de contrôle officiels pour les amendements et supports de culture.

3.3.4 NF U44-161 - Amendements organiques et supports de culture - Détermination de la matière organique totale - Méthode par oxydation, novembre 1985

Domaine d'application :

Ce fascicule de documentation spécifie une méthode de détermination de la matière organique dans les amendements organiques.

Elle n'est pas applicable à des produits trop hétérogènes et difficilement broyables.

Principe :

Oxydation de la matière organique dans des conditions définies par une solution concentrée sulfochromique en excès et dosage en retour. La prise d'essai est de 0,5g à 1 g selon la teneur prévisible en carbone.

Le résultat retenu est la moyenne arithmétique de trois dosages.

Ce paramètre permet d'estimer la teneur en matière organique (MO en mg/kg), et par convention, la teneur en carbone organique selon la relation : $MO = COT * 1,72$.

Remarque :

Cette méthode d'analyse ne convient pas aux sols contenant des composés minéraux réducteurs tels que Cl^- , Fe^{2+} , I^- ...

3.3.5 la perte au feu

Selon le protocole décrit par Rodier et al. (1) et applicable à des sédiments, le taux d'humidité est tout d'abord déterminé à 105°C puis la perte au feu est obtenue après 4 heures à 525°C dans un four à moufle. Le temps de cette dernière opération peut être prolongé jusqu'à obtention d'une masse constante.

La masse de matière perdue est estimée correspondre à de la matière organique.

3.3.6 protocole APAVE Lyonnaise : dosage du CT, du TIC et du COT ^[3]

Ce protocole s'applique aux déchets suivants contenant plus de 1% de carbone : déchets de peinture, vernis et encres, boues d'apprêt et de travail de métaux, déchets minéraux solides de traitement mécaniques et thermiques, déchets de cuisson, fusion, incinération, déchets de traitement de dépollution et de préparation d'eau, matériaux et matériels souillés, rebuts d'utilisation, loupés, pertes, déchets banals, déchets urbains.

Le principe est basé sur l'absorption des produits de combustion par des réactifs appropriés pour le dosage du carbone total et le dosage du carbone inorganique. La teneur en COT est déduite par différence entre le TC et le TIC.

Pour la mesure du TC, l'échantillon est séché à l'étuve et broyé à 200 µm. Pour le dosage du TIC, l'échantillon est préalablement calciné à 480°C ± 20°C.

3.3.7 tests rapides

Le COT d'une matrice liquide peut être mesuré par photométrie grâce à des tests en tube (Merck) pour des teneurs de 5 à 80 mg/l et 50 à 800 mg/l après minéralisation.

Un autre test en tube (Hach) existe pour l'analyse du COT en phase liquide. Cette analyse nécessite un prétraitement pour éliminer le carbone inorganique. Une oxydation au persulfate à 103°C-105°C permet alors d'oxyder le carbone en CO₂. Ce dernier, diffusant du tube externe vers le tube interne, va être capturé par une solution indicatrice de pH. La concentration en carbone est directement proportionnelle au changement de couleur de l'indicateur.

3.4 – limites de quantification analytiques et interférences analytiques connues

3.4.1 limite de quantification du COT en fonction des matrices et des techniques d'analyses

Technique	Matrice	Limite de quantification
Combustion catalytique	eau de rejet	0,5 mg/l
Oxydation au persulfate à chaud	eau propre	<0,01mg/l
Oxydation au persulfate sous UV	eau propre	<0,01 mg/l
Oxydation humide au persulfate	eau propre	<0,1mg/l
Combustion catalytique	matrice solide	0,2 % MS

3.4.2 interférences analytiques connues

Au cours des manipulations, ne pas utiliser de tubes en matière plastique.

Certaines substances difficilement oxydables à froid (lignine) peuvent échapper au dosage.

Les méthodes de dosage par oxydation au K₂Cr₂O₇, parfois appelées "méthodes DCO" permettent de déterminer la quantité d'oxygène consommée par les matières oxydables dans les conditions opératoires définies. La mesure correspond à une estimation des matières oxydables présentes dans l'eau quelle que soit leur origine organique ou minérale (fer ferreux, nitrites, ammonium, sulfures et chlorures).

Le CO₂ produit par oxydation peut être piégé lors de la condensation de la vapeur d'eau si le taux de CO₂ est important ^[1].

Pour les analyses du COT dans des matrices liquides, d'après Rodier et al ^[1], l'analyse par combustion catalytique et détection IR est satisfaisante si le pH est compris entre 2 et 10 et la teneur en sels est inférieure à 5%. Les chlorures n'interfèrent pas mais détruisent plus rapidement les catalyseurs.

3.4.3 échantillonnage au laboratoire

L'échantillonnage d'échantillons liquides et solide doit être conforme à la norme EN ISO 5667-3 (T90-513, juin 2004, Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 3 : lignes directrices pour la conservation et la manipulation des échantillons d'eau) et à la norme ISO 11464 (X31-412, décembre 1994, Qualité du sol - Prétraitement des échantillons pour analyses physico-chimiques).

4 - Commentaires et avis d'experts

4.1 - recommandation de méthodes analytiques

Pour l'analyse du COT dans des échantillons liquides, plusieurs méthodes sont possibles selon la norme NF EN 1484 (juillet 1997) :

- la méthode de combustion à haute température applicable pour une large gamme d'échantillons mais limitée par la taille des particules en suspension du fait du faible diamètre interne du système d'injection ; de plus, le faible volume de la prise d'essai peut affecter sa représentativité vis-à-vis de l'échantillon,
- la méthode au persulfate à chaud ou couplée à des rayons UV adaptée à des valeurs faibles en COT,
- la méthode d'oxydation humide au persulfate applicable pour de nombreux types d'échantillons mais ne permettant pas l'analyse des composés organiques volatils.

D'après les recommandations de l'APHA^[2], certaines méthodes sont plus ou moins adaptées aux différentes matrices existantes.

La méthode par combustion à haute température est adaptée pour des échantillons contenant une teneur élevée de COT alors que les méthodes au persulfate nécessitent une dilution de ces échantillons.

La méthode par combustion à haute température accumule des résidus non volatils dans le four.

Une température de 950°C est recommandée pour décomposer quelques carbonates. Les appareillages utilisant des températures plus basses devront privilégier l'analyse après élimination des carbonates (acidification et dégazage).

L'utilisation d'une température basse (680°C) permet de minimiser la fusion des sels dissous qui augmentent la valeur du blanc.

La présence de sels à des teneurs élevées aboutit rapidement à une mauvaise répétabilité des méthodes à combustion (combustion incomplète du fait d'un dépôt de sels sur les billes de catalyseur). Le nettoyage du four et du catalyseur permet de retrouver les capacités de l'appareil. La durée de vie du catalyseur sera toutefois réduite.

La vapeur d'eau, les composés halogénés, certains produits de combustion peuvent interférer le détecteur IR d'où la nécessité de veiller au bon fonctionnement du piège à eau et à l'efficacité du piège à halogènes.

Par la voie chimique, quelques composés sont lentement oxydés et ne sont pas analysés de façon satisfaisante : tanin, lignine, acides humiques. D'autres composés sont chimiquement réfractaires mais peuvent toutefois être analysés s'ils sont à l'état de traces : urée, acide nicotinique, pyridine, n-butanol, acide acétique, leucine, acétonitrile, octoxynol-9, acide tartrique, 1,10-phenanthroline, acide 1-glutonique, 2-propanol et dodécylbenzènesulfonate de sodium. Ces composés peuvent être additionnés aux échantillons de façon à évaluer l'efficacité de l'oxydation (méthode par ajouts dosés).

A une teneur en chlorures supérieure à 0,05% [2], l'oxydation de composés organiques peut être inhibée.

De façon à optimiser les dilutions appliquées aux échantillons avant analyse sans encrasser les circuits, on peut estimer la valeur du COT à partir de la valeur de DCO : $COT = DCO/2$ ou 3 pour des lixiviats frais. Le COT diminue quand l'échantillon vieillit.

Lorsque le COT doit être déterminé dans des échantillons solides imperméables, il faut s'affranchir du problème de l'imperméabilité pour améliorer l'attaque acide. Pour cela, on peut ajouter de la silice puis mouiller légèrement avec de l'eau.

L'acide préconisé dans les normes et utilisé pour réaliser l'attaque des échantillons solides est HCl. Cependant, cet acide induira la présence de chlore dans le flux gazeux.

L'acide orthophosphorique peut être utilisé. Toutefois, l'attaque est plus lente qu'avec HCl et peut être incomplète si des phosphates de calcium précipitent et recouvrent les particules de l'échantillon.

4.2 - proposition d'un plan d'expérience permettant de répondre au problème (perspectives d'amélioration)

La présence de composés organiques volatils reste un problème. Ces composés sont soit éliminés lors de l'attaque acide, soit éliminés lors de la mesure du TIC, le COT est dans tous les cas sous-estimé.

Si la teneur en composés organiques volatils n'est pas négligeable au regard de la précision des mesures, qui est dans le meilleur des cas de 5%, alors ces composés doivent être déterminés indépendamment. Par exemple, un piège à carboglace peut être utilisé pour piéger les COV qui seront analysés par CPG.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] « L'analyse de l'eau ». J. Rodier, C. Bazin, J-P. Broutin, P. Chambon, H. Champsaur, L. Rodi, 8° éd. Ed. Dunod, 1996.
- [2] « Standard Methods for the examination of water and wastewater. APHA, 20° éd.. Ed. APHA, 1998.
- [3] « Analyse et caractérisation des déchets industriels ». Ademe, Guide et cahiers techniques, 1997.
- [4] « Comprendre et utiliser les analyses agro-environnementales ». LCA, Guide pratique, Ed. 2001/2002.
- [5] RE.CO.R.D. étude n°00-0118/1A "Aide à la définition des déchets dits biodégradables, fermentescibles, méthanisables, compostables", R. Gourdon, LAEPSI - INSA de Lyon, février 2002

ANNEXE

Laboratoires d'analyses

Laboratoires compétents

Cette liste n'est pas exhaustive. Cette version est une simple trame, ou support permettant aux utilisateurs de le compléter de façon à alimenter une fiche exploitable ultérieurement.

Cette liste regroupe les laboratoires susceptibles de réaliser les analyses faisant l'objet des 10 fiches métrologiques regroupées dans le présent classeur, pour chaque matrice identifiée.

Pour chaque matrice, et pour chaque paramètre, les compétences du laboratoire sont signalées par une croix (ou peuvent l'être par l'utilisateur). L'absence de croix ne signifie en aucun cas une absence de compétences du laboratoire pour ce paramètre et dans cette matrice, mais le plus souvent une lacune d'information au moment de la rédaction de la fiche.

Il est entendu que la citation d'un laboratoire sur cette fiche ne constitue pas une caution de l'Association RE.CO.R.D. vis-à-vis de la qualité de ses prestations.

laboratoire	matrice	analyses des métaux						commentaire
		minéralisations particulières	spéciation métaux	spéciation de l'Arsenic	spéciation du Soufre	spéciation du Chrome		
CNRS Solaize Sce Central d'Analyse Echangeur de Solaize BP22 69390 Vernaison	boues			X				J.L. Imbert M.F. Grenier-Loustalot
	déchets							
	sols			X				
	eaux			X				
groupe LEM	boues							
	déchets							
	sols							
	eaux							
Wessling	boues							
	déchets							
	sols							
	eaux							
Tauw	boues							
	déchets							
	sols							
	eaux							
SGS Multilab 7 rue J. Mermoz ZI St Guénault Courcouronnes 91031 Evry Cedex	boues	X	X	X	X	X		
	déchets	X	X	X	X	X		
	sols	X	X	X	X	X		
	eaux	X	X	X	X	X		
LDA 26 37 avenue de Lautagne BP 118 26904 Valence Cedex 9	boues	X	X	X	X	X		
	déchets							
	sols	X	X	X	X	X		
	eaux	X	X	X	X	X		
IRH Nancy	boues	X	X	X	X	X		
	déchets							
	sols	X	X	X	X	X		
	eaux	X	X	X	X	X		
Institut Pasteur Lille	boues	X	X	X	X	X		Patrick THOMAS
	déchets							
	sols	X	X	X	X	X		
	eaux	X	X	X	X	X		

laboratoire	matrice	analyses des métaux (suite)						commentaire
		minéralisations particulières	spéciation métaux	spéciation de l'Arsenic	spéciation du Soufre	spéciation du Chrome		
Laboratoire Carso	boues	X	X	X	X	X		
	déchets							
	sols	X	X	X	X	X		
	eaux	X	X	X	X	X		
C.A.R. Illkirch	boues	X	X	X	X	X		
	déchets							
	sols	X	X	X	X	X		
	eaux	X	X	X	X	X		
I.D.A.C. Nantes	boues	X	X	X	X	X		
	Déchets							
	sols							
	eaux							
	boues							
	déchets							
	sols							
	eaux							
	boues							
	déchets							
	sols							
	eaux							
	boues							
	déchets							
	sols							
	eaux							
	boues							
	déchets							
	sols							
	eaux							

laboratoire	matrice	solvants chlorés AOX - POX - EOX	agents pathogènes	hydrocarbures	PCB	COT	commentaire
groupe LEM	boues						
	déchets						
	sols						
	eaux						
Wessling	boues						
	déchets						
	sols						
	eaux						
Tauw	boues						
	déchets						
	sols						
	eaux						
SGS-Multilab Evry 7 rue J. Mermoz ZI St Guénault Courcouronnes 91031 Evry Cedex	boues	X	X	X	X	X	
	déchets	X		X	X	X	
	sols	X		X	X	X	
	eaux	X	X	X	X	X	
Laboratoire CARSO 321,avenue J. Jaurès 69362 Lyon Cedex 7	boues	X					
	déchets						
	sols	X					
	eaux						
LDA 26 37 avenue de Lautagne BP 118 26904 Valence Cedex 9	boues						
	déchets						
	sols						
	eaux						
	boues						
	déchets						
	sols						
	eaux						

laboratoire	matrice	solvants chlorés AOX - POX - EOX	agents pathogènes	hydrocarbures	PCB	COT	commentaire
IRH Nancy	boues	X		X	X	X	
	déchets	X		X	X	X	
	sols	X		X	X	X	
	eaux	X		X	X	X	
Institut Pasteur Lille	boues						
	déchets						
	sols						
	eaux	X	X	X	X	X	
Laboratoire Carso	boues	X		X	X	X	
	déchets						
	sols						
	eaux	X		X	X	X	
C.A.R. Illkirch	boues						
	déchets						
	sols						
	eaux						
I.D.A.C. Nantes	boues						
	déchets						
	sols						
	eaux						
	boues						
	déchets						
	sols						
	eaux						
	boues						
	déchets						
	sols						
	eaux						

laboratoire	matrice						commentaire
	boues						
	déchets						
	sols						
	eaux						
	boues						
	déchets						
	sols						
	eaux						
	boues						
	déchets						
	sols						
	eaux						
	boues						
	déchets						
	sols						
	eaux						
	boues						
	déchets						
	sols						
	eaux						