



RE.CO.R.D.

ETUDE N° 03-0130/1A

SYNTHESE DE L'ETUDE

FRANÇAIS / ANGLAIS

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

décembre 2004

Ch. BAZIN, J. MÉHU - POLDEN INSAVALOR

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'étude 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

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.

2 - Objectifs et plan de l'étude

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 des fiches techniques 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.

2.1 - Phase de veille réglementaire

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

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.

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.

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

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).

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 minéraux (tuteur)
- ♦ solvants chlorés dont AOX (tuteur)
- ♦ agents pathogènes des boues (tuteur)
- ♦ hydrocarbures (tuteur)
- ♦ arsenic (spéciation) (tuteur)
- ♦ COT sur solides (tuteur)
- ♦ PCB (dans les RBA) (9 points)
- ♦ chrome (spéciation) (8 points)
- ♦ métaux volatils (dont Hg) (7 points)
- ♦ soufre et sulfates (7 points)

Liste des thèmes non retenus

- ♦ "métaux lourds" (6 points)
- ♦ PCI (pouvoir calorifique) (6 points)
- ♦ influence de la chaîne de mesure sur les résultats (6 points)
- ♦ point éclair (5 points)
- ♦ phénols (5 points)
- ♦ imbrûlés-perte au feu-cendres (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 / pelletable (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)

3 - Résultats de l'étude

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

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 insolubles 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.

3.1 - Méthodes de mise en solution des éléments minéraux par minéralisation et fusion alcaline

La fiche décrit les attaques acides et les fusions alcalines, la combustion en bombe Parr ainsi que les kits. Elle détaille les différentes conditions expérimentales (mélanges d'acides, températures...) et dégage celles qui sont particulièrement optimales pour chaque type de matrice.

Des avis sont formulés sur les effets de certains pré-traitements (calcination, séchage...) sur les résultats d'analyse, et en particulier pour les métaux "volatils".

Il s'agit d'une fiche très technique qui comprend des recommandations pratiques pour le choix des méthodes en fonction des matrices et la description d'interférences.

3.2 – Solvants chlorés

La fiche fait le point sur le problème de la signification environnementale du paramètre "AOX". Elle présente les familles chimiques recouvertes par la dénomination "solvants chlorés". Elle définit les notions d' AOX / POX / EOX, et les familles de composés concernés par ces analyses. Elle fait le point sur le mode d'expression des résultats analytiques en molécules et/ou en équivalent chlore et les contraintes réglementaires.

Les interférences possibles lors de la conservation et de la préparation des échantillons (familles plus ou moins volatiles à température ambiante) sont rappelées.

3.3 – Paramètres microbiologiques et parasitologiques des boues

La fiche fait l'inventaire des microorganismes pathogènes susceptibles de se trouver dans les boues de STEP, et leur persistance. Il apparaît que les "agents pathogènes" sont très variés, très nombreux, bien que 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). 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. La fiche ne se limite pas à ces seuls paramètres.

Compte tenu de l'importance déjà atteinte par cette fiche, les techniques de dénombrement des levures et champignons n'ont pas été développées. Le titre du paragraphe est conservé pour mémoire.

On notera que le choix initial de restreindre le thème 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.

3.4 - Hydrocarbures

La fiche fait le point sur les types de molécules concernées par la dénomination "hydrocarbures" et rappelle l'acceptation courante du terme "hydrocarbures", pris comme synonyme de produits pétroliers, y compris par la réglementation. Elle présente en particulier la méthode de dosage par infrarouges après extraction par un solvant organique (en signalant la réglementation qui interdit les solvants "à effet de serre" et qui condamne à terme l'utilisation de cette méthode), les méthodes de chromatographie, la méthode TPH (par familles de molécules hydrocarbonées). Pour les méthodes globales, les familles chimiques prises en compte sont signalées.

Des informations ont été obtenues sur les limites de détection et les rendements d'extraction

3.5 - Polychlorobiphényles

La fiche fait le point sur les PCB, leurs différentes codifications et dénomination. Elle décrit les diverses méthodes d'analyses par chromatographie, les tests simples et les kits de détection. Elle présente des limites de quantification en fonction de la nature des matrices ainsi que certaines interférences. Quelques informations ont pu être trouvées sur les rendements d'extraction.

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 T90-120 ; 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.

3.6 - Spéciation du chrome

Cette fiche présente des méthodes de spéciation du chrome par rapport au potentiel rédox et au pH, et une technique d'analyse avec volatilisation préférentielle des différentes formes. Elle décrit les méthodes classiques de dosage du chrome total et du chrome VI en phase aqueuse. Elle rappelle que le chrome III est obtenu par différence entre les concentrations en chrome total et chrome VI.

Les précautions analytiques à prendre pour préserver la spéciation de l'échantillon d'origine sont rappelées. Des recommandations et avis d'experts sont formulés au niveau de la description des méthodes.

3.7 - Mise en solution du mercure et autres métaux volatils

La fiche décrit les méthodes de minéralisation et de dosage du mercure dans les déchets. Des avis sont formulés sur les effets de certains pré-traitements (calcination, séchage...) sur les résultats d'analyse.

Il s'agit d'une fiche très technique qui comprend des recommandations pratiques pour le choix des méthodes en fonction des matrices et la description d'interférences. Des recommandations ont été faites pour les différentes étapes de la chaîne analytique.

La fiche aborde aussi l'impact des prétraitements sur le dosage des métaux volatils (aptés à passer à l'état gazeux).

3.8 - Spéciation du soufre

La fiche traite de la spéciation du soufre et des sulfures dans les matrices solides. Elle fait le point sur les méthodes de spéciation des sulfures et sulfates (gravimétrie, chromatographie, photométrie) et le bilan avec le soufre total (chimiluminescence, coulométrie, photométrie pour les éluats, ICP pour les déchets).

3.9 - Spéciation de l'arsenic

Cette fiche présente des méthodes de spéciation de l'arsenic. Elle présente les méthodes classiques de dosage de l'arsenic total en phase aqueuse et dans les minéralisats acides avec des méthodes spectrométriques. Elle décrit plusieurs méthodes de spéciation de l'arsenic dans des matrices liquides (urines et eaux), ainsi que dans les déchets et les sols, et en particulier une méthode de spéciation selon le potentiel rédox et le pH.

Les précautions analytiques à prendre pour préserver la spéciation de l'échantillon d'origine sont rappelées. Des informations ont été trouvées sur les rendements d'extraction. Des recommandations et avis d'experts sont formulés.

3.10 - COT

La fiche rappelle les enjeux du paramètre COT qui permet de séparer les déchets "organiques" et "minéraux", qui a un impact sur la stabilité biologique des déchets et entre dans la définition des déchets non dangereux à forte teneur organique ou non ainsi que dans la définition des déchets stables ou évolutifs. Elle décrit diverses méthodes d'approximation, et met en rapport les seuils réglementaires avec les limites de quantification analytiques.

Des interférences sont signalées. Des recommandations et avis d'experts sont formulés.

3.11 - Liste des laboratoires experts

Une fiche annexe, destinée à fournir un outil pratique aux utilisateurs désireux de faire réaliser des analyses sur des matrices particulières, regroupe les coordonnées 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. Elle devra être révisée et complétée régulièrement.

4 - Bilan de l'étude

4.1 - Validité des informations

La pertinence de fiches de ce type repose sur l'actualité et la précision des données. Or, les domaines de l'environnement, des déchets et des sols pollués changent :

- les contraintes réglementaires évoluent régulièrement, particulièrement pour les 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,
- des travaux scientifiques et thèses sur les problèmes techniques liés à l'analyse et au comportement des déchets apportent régulièrement des réponses spécifiques.

Ces constats font que de telles fiches conserveront leur pertinence uniquement si elles font l'objet de révisions au même rythme que celui de l'évolution de la réglementation et des techniques analytiques.

4.2 - Validation des liens hypertextes

Les liens hypertextes de chacune des fiches ont été vérifiés individuellement. Cette validation est valable au 30 septembre 2004.

Toutefois, les adresses Internet sont labiles, et les liens peuvent perdre leur fonctionnalité, 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.

4.3 - Proposition de suites 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 fiches 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 qui traitent de la spéciation de métaux par exemple. Une déclinaison des thèmes trop larges pourrait être envisagée ultérieurement, soit par matrices posant les mêmes problèmes, soit par sous thèmes techniques.

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.

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

SUMMARY

To respond to the problems raised by the metrology of complex solid matrices (polluted materials, soils, sludge and waste), there is a great variety of reference texts (technical specifications, standards, laboratories internal procedures). These information sources, as recent as they may be, have several major disadvantages:

- they do not cover all the parameters recommended by regulations on polluted soils and waste,
- the application field is not always compatible with the nature of the studied matrices,
- the up-stream phases of the chemical analysis (conditioning, preserving, sub-sampling, preparation, extraction, mineralization, digestion, ...) are seldom dealt with,
- and finally, their reliability, repeatability, sensitivity, robustness, etc, have not been properly considered.

Meanwhile, standards are evolving. And some regulatory prescriptions happen to be inadequate because the standard recommended has disappeared or because a more recent one has been enacted.

The aim of the study is to contribute to the realization of a best practices guidebook for the analysis of ten « pollutants » in complex matrices. This guidebook shall then be used directly by the concerned actors (industrialists, administrations, environmental agencies and experts, laboratories...). The results of the study are gathered in ten specification sheets, one for each pollutant.

The technical sheets give detailed recommendations on the best practices for pollutants analysis. Each sheet describes and identifies (description, physicochemical, behavioural properties, dangerousness) the pollutant effect in a given situation and the related regulations and gives the methods of analysis prescribed by the regulation as well as other existing methods. It also indicates the interferences and extraction yields when known. For some parameters, recommendations are given by experts.

The themes are the following:

- chlorinated solvents
- polychlorobiphenyls
- chromium speciation
- arsenic speciation
- putting mineral elements in solution using mineralization and alkaline fusion
- microbiological and parasitological parameter of sludge
- hydrocarbons
- putting in solution mercury and other volatile metals
- sulfur speciation
- total organic carbon

Keywords:

Waste - Metrology - Speciation - TOC - AOX - chlorinated solvents - Arsenic - Chromium - Sulfur - Mineralization - Mercury - Metals - Hydrocarbons – pathogen agents - PCB

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

1 - Context

To answer the problems raised by the metrology of complex solid matrices (polluted materials, soils, sludge and waste), there is a great variety of reference texts:

- Cahier Technique n°12 of the French Ministry for the Environment and the version of the French Environmental Agency updated in 1995,
- standards, documents and AFNOR, CEN and ISO standard projects,
- specific protocols from other countries (EPA, ASTM...),
- “home made” procedures specific to each company.

These information sources, as recent as they may be, have several major disadvantages:

- they do not cover all the parameters recommended by regulations on polluted soils and waste,
- the application field is not always compatible with the nature of the studied matrices (some water analysis standards are referred to in waste analysis but are technically not applicable to these matrices),
- even though they have a considerable impact on the result, the up-stream phases of the chemical analysis (conditioning, preserving, sub-sampling at the laboratory, sample preparation, extraction, mineralization, digestion, ...) are seldom examined in standards which mostly start the description of the analysis from the analyser,
- and finally, their reliability, repeatability, sensitivity, robustness, etc, have not been properly considered. Some of them are neither clear nor objective.

Meanwhile, standards are evolving. Some are cancelled, others appear, and some regulatory prescriptions happen to be inadequate because the standard recommended has disappeared or because a more recent and significant one has been enacted.

2 – Objectives and plan

The aim of the study is to contribute to the realization of a best practices guidebook for the analysis of ten « pollutants » in complex matrices. This guidebook shall then be used directly by the concerned actors (industrialists, administrations, environmental agencies and experts, laboratories...) also as a working document during national or international commissions for standardization. The results of the study are put together in ten specification sheets, one for each pollutant and assembled in a binder with a computer version.

The technical sheets give detailed recommendations on the best practices to follow for the analysis or characterization, from the field sample to the edition of results.

The study is divided in two phases:

- first, a phase of regulatory awareness to give a pollutants (or parameters) list likely to be the subject of technical sheets.
- then, the compiling of the sheets on the ten subjects selected by the study tutors.

2.1 – Regulatory awareness

During the bibliographic phase, an “official” list of 36 texts (orders, decrees, ... guides edited by the French Ministry for the Environment) has been selected as a source for regulatory prescriptions for analysis or measurements or including maximum or minimum thresholds or values.

The regulatory analytical prescriptions on waste was updated in June 2004. Some abrogated texts that yet could be used in the framework of some orders of the prefect have been kept.

Four main criteria have been selected to establish this pollutants’ list:

- the prescription of analysis or measurements by regulatory texts
- the existence or lack of known methods (standards or others) for these measurements
- the knowledge of specific analytical difficulties
- the formulation of specific queries by RE.CO.R.D. members

In each regulatory text, we have identified every parameter of pollutants metrology (and properties) likely to be the subject of a synthetic sheet, the standards prescribed by the text and the given thresholds if the need arises. Other information has been recorded in the table (for example: matrix used for the analysis, application field of the standard prescribed, absence of standard or analysis method ...).

The Excel data base collecting all the information is the result of this work.

2.2 – Chosen methodology for the selection of the 10 themes

A first list of pollutants /parameters likely to be selected for the study follow-up has been established (keeping the terminology used in the various texts).

Each tutor attending the meeting could add some themes to the list and give from 0 to 3 points to each subject. The points were totalized and the themes classified in decreasing order. Each tutor chose a theme. The list was then completed to reach 10 themes corresponding to the highest scores.

The result of the selection is the following:

List of chosen themes

- | | |
|--|---|
| ♦ minerals in solution (tutor) | ♦ TOC on solids (tutor) |
| ♦ chlorinated solvents including AOX (tutor) | ♦ BCP (in ASR) (9 points) |
| ♦ pathogen agents in sludge (tutor) | ♦ chromium (speciation) (8 points) |
| ♦ hydrocarbons (tutor) | ♦ volatile metals (including Hg) (7 points) |
| ♦ arsenic (speciation) (tutor) | ♦ sulfur and sulfates (7 points) |

Liste of unchosen themes

- ♦ "heavy metals" (6 points)
- ♦ PCI (calorific power) (6 points)
- ♦ influence of the measurement chain on the results (6 points)
- ♦ flash point (5 points)
- ♦ phenols (5 points)
- ♦ unburnts-LOI-ashes (5 points)
- ♦ VOC (4 points)
- ♦ PCP (4 points)
- ♦ PAH (4 points)
- ♦ viscosity (decree dated 30.08.85 and order dated 08.01.98 and lack of standard) (4 points)
- ♦ pasty / liquid / shovelable (decree dated 30.08.85 and lack of standard) (3 points)
- ♦ COD (solids and leachates) (3 points)
- ♦ leaching behaviour (3 points)
- ♦ pH-metry and salinity (3 points)
- ♦ dioxins, furans (2 points)
- ♦ mass character (0 points)
- ♦ stable and non-reactive (0 points)
- ♦ waste bio evolutivity (0 points)
- ♦ soluble fraction (ion typology) (0 points)
- ♦ Redox potential of soils (0 points)
- ♦ colloids (filtration, adsorption, formation) (0 points)

3 – Results of the study

Chosen sheet plan:

- **name of the pollutant**
- **nature and history of the problem faced**
 - description of the problem
 - regulatory point (updated June 2004)
- **identification sheet of the pollutant**
 - chemical description and properties
 - behavioural properties
 - hazardous properties
- **chemical analysis**
 - analysis standards prescribed by the regulation (if need be)
 - other analysis methods (including rapid analysis methods)
 - analytical interferences known
- **experts comments and advice**
 - recommending analytical methods
 - or
 - proposing an experimentation plan to give an answer to the problem

The subjects for which a solution is adapted to the means possibly used for the considered matrices originated a sheet describing the problem and presenting applicable solutions as recommendations.

At the beginning, the complex subjects, known as unsolvable at present, were gathered into technical sheets describing the issue and proposing an experimentation plan able to give an answer to the given problem.

3.1 – Putting mineral elements in solution using mineralization and alkaline fusion

The sheet describes the acid attacks and the alkaline fusions, combustion with Parr bomb as well as existing kits. It details the various experimental conditions (acid mix, temperature ...) and highlights the most optimal ones for each matrix type.

Advices are formulated on the effects of some pre-treatment (calcination, drying ...) on analysis results, and particularly for "volatile metals".

This sheet is very technical and includes practical recommendations to choose the methods according matrices and the description of interferences.

3.2 – Chlorinated solvents

The sheet views all the information on the problems related to the environmental significance of the "AOX" parameter. It presents the chemical families known as "chlorinated solvents". It defines the notions of AOX / POX / EOX, and the families of components concerned by these analyses. It details the means of expression of analytical results in molecules and/or in chlorine equivalence and of the regulatory constraints.

The possible interferences during the preservation and preparation of the samples (more or less volatile families at ambient temperature) are recalled.

3.3 – Microbiological and parasitological parameters of sludge

The sheet inventorises pathogen micro organisms possibly contained in DWTP sludge and their persistence. It appears that "pathogen agents" are various, numerous, even though seldom dealt with in regulatory texts (except for sludge spreading on agricultural land or for the elaboration of composts and cultivation media). The only pathogens which explicitly have thresholds are the salmonellas, enteroviruses and the nematode eggs located in sludge meant to spreading, as well as *Clostridium* used for the transformation of animal wastes. The sheet is not limited to these parameters.

As this sheet is already important, the counting techniques for yeasts and mushrooms have not been developed. The title of the paragraph has been kept as a reminder.

Note that the original choice to limit the pathogen agents theme only to urban DWTP sludge is very restrictive as the major issue is the follow-up of workers' exposure in waste treatment plants. But some industrial DWTP sludge (oily sludge of the metallurgy, animal meal, paper mills sludge...) present comparable hazards.

3.4 - Hydrocarbons

The sheet lists all molecule types known as "hydrocarbons" and reminds the current acceptance of the term "hydrocarbons" as a synonym for oil products, including in the regulation. It particularly shows the method of infrared dosage after extraction by organic solvent (mentioning the regulation that bans the solvents with "greenhouse effect" and condemns the use of the method), the method of chromatography, the TPH method (per hydrocarbonated molecules families). For global methods, the chemical families used are noted.

Information was obtained on detection limits and extraction yields.

3.5 - Polychlorobiphenyls

The sheet sums up information on BCPs, the various codification and names. It describes the various methods of analysis by chromatography, the simple tests and the detection kits. It shows the quantification limits according the matrix nature as well as some interferences. Some information has been found on extraction yields.

Some incoherencies were highlighted in regulatory texts; paging of decree dated December 28, 1990 (waste study ICPE) which means that the BCPs must be analyzed according to standard T90-113 (reference corresponding to a method of mercury dosage) instead of standard T90-120 ; and order dated December 30, 2002 (hazardous waste storage) names standard XP30-443 (which does not exist), on the other hand, there is a standard named XP30-453 which deals with BCPs in wastes.

3.6 – Chromium speciation

This sheet shows the methods of chromium speciation according to redox potential and pH, and an analysis technique with preferential volatilization of the various forms. It describes the basic methods of total chromium and chromium VI dosage in aqueous phase. It reminds that chromium III is obtained by making the difference between the concentrations in total chromium and chromium VI.

The analytical precautions to keep the speciation of original samples are given in the sheet. Some experts' recommendations and advices are formulated in the paragraph of method description.

3.7 – Putting mercury and other volatile metals in solution

The sheet describes the methods of mineralization and dosage of mercury in waste. Advices are given on the effects of some pretreatments (calcination, drying...) on the analysis results.

It is very technical and includes practical recommendations to choose the methods according matrices and the description of interferences. Some recommendations are given for the various steps of the analytical process.

This sheet also tackles the impact of pretreatments on the dosage of volatile metals (capable of reaching the gaseous state).

3.8 – Sulfur speciation

The sheet deals with the speciation of sulfur and sulfides in solid matrices. It gives all the methods of sulfide and sulfate speciation (gravimetry, chromatography, photometry) and goes back over total sulfur (chemiluminescence, coulometry, photometry for eluates and ICP for waste).

3.9 – Arsenic speciation

This sheet presents the methods of arsenic speciation. It presents the basic methods of dosage of total arsenic in aqueous phase and in acid mineralisates with spectrometric methods. It describes several methods of speciation of arsenic in liquid matrices (urines and water), and in waste and soils, especially with redox potential and pH.

Analytical precautions for the speciation of original samples are reminded. Information was found on extraction yields. Experts' recommendations and advices are formulated.

3.10 – TOC

The sheet reminds the stakes of TOC parameter as it enables to separate "organic" and "mineral" waste, has an impact on the biological stability of waste and enters the definition of non hazardous waste with or without high organic content and the definition of stable or evolutive waste. It describes various approximation methods and confronts regulatory thresholds with the limits of analytical quantification.

Some interferences are given and experts' recommendations and advices are formulated.

3.11 - List of expert laboratories

An annex, as a practical tool to users eager to make specific analysis, collects the names and addresses of laboratories known for their expertise on some parameters and on some specific matrices. Indeed, sometimes there are only few teams capable of answering the analytical problems brought by some complex matrices such as waste.

This list was established after a survey conducted with the members of association RE.CO.R.D., the tutors of the study and the experts consulted for the validation of the sheets. It is given for information only and is not exhaustive.

Besides, this list does not constitute any kind of approval from association RE.CO.R.D. of the laboratory skill. It shall be regularly revised and completed.

4 – Results of the study

4.1 - Validity of the information

The relevance of such sheets lies on updated and precise data. But the environmental, waste and polluted soils fields are evolving:

- regulatory constraints are regularly changing for wastes,
- analysis standards are changing and are updated at least every five years,
- some new analysis techniques are regularly developed, especially for such complex matrices as waste,
- some scientific works and thesis on the technical issues met during the analysis and in the waste behaviour are regularly bringing specific answers.

These sheets will then be pertinent only if they are revised as the regulation and the analytical techniques change.

4.2 - Validation of hypertext links

The hypertext links of each sheet have been checked individually. This validation is valid from September 30, 2004.

However, as the internet addresses are not very stable they can lose their functionality even for official sites. Most of the time, it is possible to find the corresponding information by going back to the root of the address and making a research on the concerned site.

4.3 - Suggestions for the study follow-up

The first "pollutants", "pollutants family" or "parameters" list suggested for the sheet writing, included themes with no official methodology, although under regulatory constraints. According to us, these parameters were the most interesting as they were beginning with the proposition of procedures and the establishment of experimental protocols as a validation.

During the sheets writing, it appeared that, the most general and little defined (pathogen agents, mineralization, for example), the less technical and precise the sheet content can be. The most practical sheets are the ones dealing with metal speciation for example. A more extended theme list could be considered subsequently either per matrices with same problems, or per technical sub-themes.

A possible improvement of the technical quality of the sheets is related to the involvement of experts and especially of experts of RE.CO.R.D. members teams.

From the beginning of the study, we underlined that it was absolutely necessary to put in common the experience of each participant. Indeed, it is only through such mutual exchanges and enrichments that these sheets will be more interesting than a simple inventory of standardized methods.

The reactions of RE.CO.R.D. members have been asked during the writing of the sheets. But this dynamic step is quite heavy and means a real work for the persons involved. It can only be done after the edition of an advanced version of the sheet and should then be programmed as a whole study before being finalized.

These exchanges should enable to obtain the data and information which lack in most cases, as for example in extraction yields for specific matrices or in the comparison of methods.