



**RE.CO.R.D.**

**ETUDE N° 00-0116/1A**

**SYNTHESE DE L'ETUDE**

**FRANÇAIS / ANGLAIS**

**ETUDE EXPERIMENTALE DES MODES DE CONSERVATION DES  
ECHANTILLONS DES MATRICES SOLIDES EN POUDRE SUR LES  
VALEURS DES ANALYSES DE COMPOSES MINERAUX ET ORGANIQUES**

**juillet 2001**

**F. GENET - LEM Environnement SAVERNE**

## **OBJET DE L'ETUDE**

---

Lors d'étude environnementale sur les sols ou sur les déchets, il est nécessaire d'effectuer des analyses sur les polluants organiques et inorganiques pouvant être présents afin de déterminer le risque de contamination et de pollution de l'environnement présent ou futur.

Sans tenir compte de la manière d'échantillonner, de la représentativité de l'échantillon (qui sont des difficultés importantes) et des conclusions qui pourront être tirées de ces résultats, le conditionnement de l'échantillon et sa stabilité dans le temps sont des informations importantes pour garantir les résultats d'analyse des prélèvements.

Cependant, aucune recommandation n'existe pour le conditionnement de l'échantillon. Aucune norme n'établit clairement le flaconnage à utiliser ou la température de stockage idéale.

Ce projet sur l'étude expérimentale des modes de conservation des échantillons solides en poudre a permis d'apporter des données techniques permettant la réflexion sur les projets de normes européennes sur l'échantillonnage et la conservation des échantillons. En outre, il a permis de connaître, pour un paramètre donné (un composé organique par exemple), les influences des divers modes de conservation (temps, matériau et type de flaconnage, température et conservateur) sur les résultats de l'analyse du paramètre.

## **OBJECTIFS ET PLAN DE L'ETUDE**

---

L'objectif de l'étude visait à déterminer, pour un paramètre et une matrice donnés, l'influence du mode de conservation : temps, type de flacon, température de conservation.

A terme, le but est d'apporter des données techniques qui permettront une réflexion sur des projets de normes européennes sur l'échantillonnage et la conservation des échantillons solides.

Ce suivi des échantillons s'est basé sur les résultats d'analyse de composés organiques, comme les HPA (Hydrocarbures Polycycliques Aromatiques) et les HCT (Hydrocarbures Totaux), et de composés inorganiques comme le taux de matières sèches et les métaux.

L'étude s'est réalisée à partir d'échantillons réels de sols pollués (métaux, hydrocarbure, HAP) et de cendres volantes (métaux) fournis par des partenaires du projet.

Ce programme de recherche a permis d'étudier les effets croisés du temps, du type de flaconnage et de la température de conservation :

- L'influence du matériau de flaconnage a été déterminée à partir de flacons en polyéthylène et de flacons en verre brun de laboratoire.
- L'influence de la température de conservation a été déterminée en comparant des échantillons placés à 4°C et 20°C pour le cas des cendres et à 4°C et -20°C pour les sols et boues.
- L'influence du temps a été déterminé en mesurant régulièrement sur 9 mois (points à 0 h, 24h, 48h, 5j, 15j, 21j, 1 mois, 1,5 mois, 2 mois, 3 mois, 4mois, 5 mois, 6 mois, 9 mois) les variations de concentrations des différentes espèces suivies.

## **BILAN SUR LES COMPARAISON DE METHODES**

---

Ce programme de recherche a permis d'apporter des données techniques importantes sur l'influence du conditionnement des échantillons solides. Les expérimentations menées sur les échantillons de l'étude ont, d'une part, remis en question un certain nombre d'idées reçues en terme de conditionnement d'échantillon (flaconnage et température de stockage) et d'autre part permis de soulever de nouveaux problèmes, notamment en ce qui concerne l'homogénéité de l'échantillon.

### **COMPARAISON DES MINERALISATIONS**

L'étude a permis de comparer deux méthodes de minéralisation :

- Minéralisation totale par calcination puis attaque acide (NF X 31-147)
- Minéralisation à l'eau régale à chaud (NF EN 13346)

Au terme de deux séries de 5 essais, il apparaît que la méthode de minéralisation totale n'est pas beaucoup plus performante que la minéralisation à l'eau régale, pour les éléments analysés (As, Cr, Pb, Zn).

Ainsi, pour les métaux dits « volatils » (As, Pb), le bilan de la minéralisation totale est même moins bon que celui de la minéralisation à l'eau régale.

Pour les autres métaux, le rapport entre les deux types de minéralisation ne dépasse pas 2 (à l'avantage de la minéralisation totale).

### **COMPARAISON DES METHODES D'ANALYSE DES HCT**

L'étude a permis de comparer deux méthodes d'analyse des HCT par spectroscopie IR :

- Méthode NFX 31-410 : extraction au CFC et analyse par IRTF
- Méthode NFT 90-114 : extraction au CCl<sub>4</sub> est analyse par IRTF

Il apparaît que la méthode au CCl<sub>4</sub> donne des résultats par excès. Le CCl<sub>4</sub> étant un solvant plus polaire, il entraîne donc plus facilement les composés polaires (d'origine humique en grande partie) que le CFE, même lors de l'étape de purification.

On a montré que la méthode NFX 31-410 utilisant le CFE est nettement plus appropriée pour l'analyse des HCT que la méthode NFT 90-114 utilisant le CCl<sub>4</sub>

Cependant, ces deux méthodes utilisant la spectroscopie IR pour le dosage des HCT montrent rapidement leurs limites. En effet, la faible sélectivité de ces méthodes de quantification engendre des erreurs importantes.

Ces méthodes simples et rapides donnent une estimation plutôt qu'une quantification fine de la teneur en HCT des sols.

Pour une plus grande précision et une meilleure représentativité, l'utilisation d'une méthode de dosage chromatographique s'avère nettement plus appropriée. Celle-ci permet en outre d'obtenir des « empreintes » chromatographiques susceptibles de donner des informations sur la nature des hydrocarbures présents dans les échantillons.

## **BILAN DE L'ETUDE DU CONDITIONNEMENT**

---

L'étude a permis de dégager des recommandations de conditionnement (flaconnage, températures, durée de stockage), valables pour les sols et les cendres, dans le cadre des analyses de matière sèche, métaux, HCT et HAP.

### **MATERIAU DE FLACONNAGE**

Le matériau de flaconnage (verre brun ou polyéthylène) n'a pas d'influence significative au cours du temps sur les teneurs en métaux, HAP et HCT ainsi que sur le taux de matières sèches.

### **TEMPERATURE DE STOCKAGE**

La température de stockage n'a pas d'influence significative au cours du temps sur les teneurs en métaux, HAP et HCT ainsi que sur le taux de matières sèches.

Ainsi, nous n'avons noté aucune différence significative de teneur en HAP, au bout de 90 jours, sur les échantillons de sols stockés à +4°C et à -20°C

De même, aucune différence significative de teneur en métaux n'est à noter au bout de 120 jours pour les échantillons de cendres stockés à +20°C et +4°C et pour les échantillons de sol stockés à -20°C et +4°C.

### **DUREE DE STOCKAGE**

La durée de stockage a une influence significative sur la teneur en métaux, et, dans une moindre mesure, sur la teneur en HAP ainsi que sur le taux de matière sèche.

#### **Cas des métaux**

Ainsi, on note une baisse sensible (supérieur à l'écart type) après 5 jours (dans les sols) à 5 jours (dans les cendres) de la concentration en métaux. Il apparaît que les échantillons doivent être analysés dans le mois qui suit leur échantillonnage.

#### **Cas des HAP**

Le cas des HAP est particulier dans la mesure où leur concentration a tendance à augmenter sensiblement au delà de 30 jours. Toutefois, il convient de souligner que l'échantillon de base (ayant servi à la réalisation de l'étude) présentait une hétérogénéité sensible susceptible d'être (ou de participer) à l'origine de ces variations.

#### **Cas du taux de matière sèche**

Enfin, dans le cas des cendres, il apparaît également une diminution sensible du taux de matière sèche au cours des premiers jours de conditionnement. Cette variation est très probablement due au « relargage » de l'humidité adsorbée sur les parois des flacons.

Inversement, dans le cas des sol, on note une augmentation sensible du taux de matière sèche durant les premiers jours de conditionnement due très probablement à l'adsorption d'une partie de l'humidité sur les parois des flacons.

#### **Cas des HCT**

Les résultats obtenus dans le cadre de l'étude des HCT n'ont pas permis de dégager une conclusion quant aux évolutions de ces derniers dans le temps. L'hétérogénéité de la matrice et la faible précision de la méthode semblent être à l'origine des grandes variations d'un échantillon à l'autre.

TABLEAU RECAPITULATIF

	MS	METAUX	HAP	HCT
<b>MATERIAU DE FLACONNAGE (VERRE BRUN OU POLYETHYLENE)</b>				
<b>Sols</b>	Non-significatif	Non-significatif	Non-significatif	Non-significatif
<b>Cendres</b>	Non-significatif	Non-significatif		
<b>TEMPERATURE DE STOCKAGE</b>				
<b>Sols</b> (+4 et -20 °C)	Non-significatif	Non-significatif	Non-significatif	Non-significatif
<b>Cendres</b> (+20 et +4 °C)	Non-significatif	Non-significatif		
<b>DUREE DE STOCKAGE</b>				
<b>Sols</b>	Légère diminution durant les premiers jours, puis stable.	Diminution graduelle sensible après 1 mois	Augmentation sensible après 30 jours	Non-significatif
<b>Cendres</b>	Légère augmentation durant les premiers jours, puis stable.	Diminution graduelle sensible après 5 jours		



Non déterminé.

Influence de l'hétérogénéité de la matrice.

## PERSPECTIVE ET EXTENSION DE L'ETUDE

Cette étude a permis de mettre en avant la grande importance de l'homogénéité de l'échantillon dans la représentativité et la cohérence des résultats d'analyse. De même, il serait intéressant d'étendre l'étude à d'autres composés.

Ainsi, plusieurs points pourraient être développés :

- Extension de l'étude aux composés organiques volatils et semi-volatils.
- Préparation de l'échantillon : la présente étude a montré, notamment pour les paramètres organiques, toute l'importance de l'homogénéité de l'échantillon. Il serait intéressant de mener une étude comparative parallèlement sur une série d'échantillons bruts et préparés (séchage, broyage, tamisage) afin d'estimer les gains en précision mais aussi les pertes de composés engendrées par la préparation.
- Dopage de matrices : des essais de dopage (HAP, métaux...) d'échantillons permettraient d'estimer les pertes dues à l'échantillonnage et à la préparation. Un matériau dopé permet en outre de mieux évaluer les méthodes d'analyse (sur leur justesse et fidélité).
- Analyse des HCT par GC-FID : une comparaison de la méthode d'analyse des HCT par spectroscopie IR à la méthode par GC-FID permettrait d'en évaluer les performances réelles (justesse et précision).

## **ABREVIATIONS**

---

Liste des abréviations utilisées dans le texte :

<b>AGLAE</b>	: Association Générales des Laboratoires d'Analyses Environnementales
<b>BTEX</b>	: Benzène, Toluène, Ethyl-benzène, Xylènes
<b>CFE</b>	: 1,1,2 trichloro 1,2,2 trifluoroéthane (appelé aussi fréon 113)
<b>CV</b>	: Coefficient de variation
<b>GC-FID</b>	: Gas Chromatography – Flame Ionisation Detector
<b>HAP</b>	: Hydrocarbon Aromatic Polycyclique (même chose que HPA)
<b>HCT</b>	: Hydrocarbures totaux
<b>HPA</b>	: Hydrocarbure polycyclique aromatique (même chose que HAP)
<b>HPLC</b>	: High performances Liquid Chromatography
<b>ICP-AES</b>	: Inducted Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometer
<b>IRTF</b>	: Infra Rouge à Transformée de Fourier
<b>LD</b>	: Limite de Détection
<b>LQ</b>	: Limite de Quantification
<b>MS</b>	: Matières sèches
<b>PB</b>	: Produit Brut
<b>PE</b>	: Polyéthylène
<b>VB</b>	: Verre brun

## **OBJECT OF THE STUDY**

---

At the time of environmental study on the grounds or waste, it is necessary to carry out analyses on the organic and inorganic pollutants being able to be present in order to determine the risk of contamination and pollution of the environment present or future.

Without taking account of the manner of sampling, representativeness of the sample (which are significant difficulties) and conclusions which could be drawn from these results, the conditioning of the sample and its stability in time are significant information to guarantee the results of analysis of the taking away.

However, no recommendation exists for the conditioning of the sample. No standard clearly establishes the bottle manufacture to be used or the ideal temperature of storage.

This project on the experimental study of the modes of conservation of the solid powder samples made it possible to bring technical data allowing the reflexion on the European draft standards on sampling and the conservation of the samples. Moreover, it made it possible to know, for a given parameter (an organic compound for example), the influences of the various modes of conservation (time, material and type of bottle manufacture, temperature and conservative) on the results of the analysis of the parameter.

## **OBJECTIVES AND STUDY PLAN**

---

The aim of the study is determining, for a given parameter and a matrix, the influence of the mode of conservation: time, type of bottle, temperature of conservation.

With term, the goal is to bring technical data which will allow a reflexion on European draft standards on the sampling and the conservation of the solid samples.

This follow-up of the samples was based on the results of analysis of organic compounds, like the PAH (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) and the THC (Total Hydrocarbons), and of inorganic compounds like the dry matter rate and metals.

The study was carried out starting from real samples of polluted grounds (metals, hydrocarbon, PAH) and of fly-ashes (metals) provided by partners of project (GDF and EDF in fact).

This research program made it possible to study the cross effects of time, the type of bottle manufacture and the temperature of conservation:

- the influence of material of bottle manufacture was given starting from bottles out of polyethylene and of laboratory bottles out of brown glass .
- the influence of the temperature of conservation was given by comparing samples placed at 4°C and 20°C for the case of ashes and with 4°C and -20°C for the grounds and muds.
- the influence of time was given by regularly measuring over 9 months (points with 0 H, 24h, 48h, 5d, 15d, 21d, 1 month, 1,5 months, 2 months, 3 months, 4mois, 5 months, 6 months, 9 months) the variations of concentrations of the various followed species.

## **ASSESSMENT ON THE COMPARISON OF METHODS**

---

This research program made it possible to bring significant technical data on the influence of the conditioning of the solid samples. The experiments carried out on the samples of the study, on the one hand, called in question a certain number of generally accepted ideas in term of conditioning of sample (bottle manufacture and temperature of storage) and on the other hand allowed to raise new problems, in particular with regard to the homogeneity of the sample.

### **COMPARISON OF MINERALISATIONS**

The study made it possible to compare two methods of mineralisation:

- total Minéralisation by calcination then acid attacks (NF X 31-147)
- Minéralisation with hot acid (NF IN 13346)

At the end of two series of 5 tests, it appears that the method of total mineralisation is not much more powerful than mineralisation with acid, for the analyzed elements (As, Cr, Pb, Zn).

Thus, for metals known as " volatil " (As, Pb), the assessment of total mineralisation is even worse than that of acid mineralisation.

For other metals, the relationship between the two types of mineralisation does not exceed 2 (with the advantage of total mineralisation).

### **COMPARISON OF THE METHODS OF ANALYSIS OF THE THC**

The study made it possible to compare two method of analysis of the THC by IR spectroscopy:

- Method NFX 31-410: extraction with CFC and analysis by FTIR
- Method NFT 90-114: extraction in CCl<sub>4</sub> and analysis by FTIR

It appears that the method in CCl<sub>4</sub> gives results by excess. CCl<sub>4</sub> being a more polar solvent, it thus involves more easily the polar compounds (of humic origin mainly) that the CFC, even at the stage of purification.

It was shown that in method NFX 31-410 using the CFC definitely is more adapted for the analysis of the THC than method NFT 90-114 using CCl<sub>4</sub>

However, these two methods using the IR spectroscopy for proportioning of the THC show their limits quickly. Indeed, the low selectivity of these methods of quantification generates significant errors.

These simple and fast methods give an estimate rather than a fine quantification of the content of THC of the grounds.

For a higher degree of accuracy and a better representativeness, the use of a method of proportioning chromatographic proves definitely more suitable. This one makes it possible moreover to obtain chromatographic " prints " likely to give information on the nature of hydrocarbons present in the samples.



## **ASSESSMENT OF THE CONDITIONING STUDY**

---

The study made it possible to release conditioning recommendations (bottle manufacture, temperatures, storage period), valid for the grounds and ashes, within the framework of the analyses of dry matter, metals, THC and PAH.

### **MATERIAL OF BOTTLE MANUFACTURE**

The material of bottle manufacture (brown glass or polyethylene) does not have a significant influence in the course of time on the contents of metals, PAH and THC like on the dry matter rate.

### **TEMPERATURE OF STORAGE**

The temperature of storage does not have a significant influence in the course of time on the contents of metals, PAH and THC like on the dry matter rate.

Thus, we did not note any significant difference in content of PAH, at the end of 90 days, on the samples of stored grounds with +4°C and -20°C

In the same way, no significant difference in content of metals is to be noted at the end of 120 days for the samples of ashes stored to +20°C and +4°C and for the samples of ground stored to -20°C and +4°C.

### **STORAGE PERIOD**

The storage period has a significant influence on the content of metals, and, to a lesser extent, on the content of PAH like on the dry matter rate.

#### **Case of metals**

Thus, one notes a sensitive fall (superior with the standard deviation) after 5 days (in the grounds) to 5 days (in ashes) of the metal concentration. It appears that the samples must be analyzed in the month which follows their sampling.

#### **Case of the PAH**

The case of the PAH is particular insofar as their concentration tends to increase appreciably beyond 30 days. However, it should be stressed that the basic sample (having been used for the realization of the study) had a sensitive heterogeneity likely to be (or to take part) at the origin of these variations.

#### **Case of the dry matter rate**

Lastly, in the case of ashes, it also appears a considerable reduction in the dry matter rate during first days of conditioning. This variation is most probably due to the " salting out " of the moisture adsorbed on the walls of the bottles.

Conversely, in the case of the ground, one most probably notes an appreciable increase in the dry matter rate during the first days of conditioning probably due to the adsorption of part of moisture on the walls of the bottles.

#### **Case of the THC**

The results obtained within the framework of the study of the THC did not make it possible to draw a conclusion as for the evolutions of the latter in time. The heterogeneity of the matrix and the weak precision of the method seem to be at the origin of the great variations from one sample to another.

## SUMMARY TABLE

	DRY MATTER	METALS	PHA	THC
<b>MATERIAL OF BOTTLE MANUFACTURE (BROWN GLASS OR POLYETHYLENE)</b>				
<b>Grounds</b>	Not-significant	Not-significant	Not-significant	Not-significant
<b>Ashes</b>	Not-significant	Not-significant		
<b>TEMPERATURE OF STORAGE</b>				
<b>Grounds</b> (+4 and -20 °C)	Not-significant	Not-significant	Not-significant	Not-significant
<b>Ashes</b> (+20 and +4 °C)	Not-significant	Not-significant		
<b>STORAGE PERIOD</b>				
<b>Grounds</b>	Light reduction during the first days, then stable.	Significant gradual reduction after 1 month	Appreciable increase after 30 days	Not-significant
<b>Ashes</b>	Light increase during the first days, then stable.	Significant gradual reduction after 5 days		



Nongiven.

Influence heterogeneity of the matrix.

## PROSPECT AND EXTENSION OF THE STUDY

This study made it possible to propose the great importance of the homogeneity of the sample in the representativeness and the coherence of the results of analysis. In the same way, it would be interesting to extend the study to other compounds.

Thus, several points could be developed:

- Extension of the study to the volatil and semi-volatil organic compounds.
- Preparation of the sample: the present study showed, in particular for the organic parameters, all the importance of the homogeneity of the sample. It would be interesting to in parallel undertake a comparative study on a series of samples rough and prepared (drying, crushing, sifting) in order to estimate the profits in precision but also the losses of compounds generated by the preparation.
- Doping of matrices: tests of doping (PHA, metals...) of samples would make it possible to consider the losses due to sampling and the preparation. A doped material makes it possible moreover to better evaluate the methods of analysis (on their accuracy and fidelity).

- Analysis of the THC by GC-FID: a comparison of the method of analysis of the HCT by IR spectroscopy with the method by GC-FID would make it possible to evaluate the real performances of them (accuracy and precision).

## ABBREVIATIONS

---

List abbreviations used in the text:

<b>AGLAE</b>	Association General of the Environmental Analysis laboratories
<b>BTEX</b>	Benzene, Toluène, Ethylbenzene, Xylenes
<b>CFE</b>	1,1,2 trichloro 1,2,2 trifluoroéthane (also called freon 113)
<b>CV</b>	Coefficient of variation
<b>GC-FID</b>	Gas Chromatography – Flame Ionization Detector
<b>HAP</b>	Hydrocarbon Aromatic Polycyclique (even thing that HPA)
<b>HCT</b>	Total hydrocarbons
<b>HPA</b>	Aromatic polycyclic hydrocarbon (even thing that HAP)
<b>HPLC</b>	High performances Liquid Chromatography
<b>ICP-AES</b>	Inducted Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometer
<b>IRTF</b>	Red Infra with Transform of Fourier
<b>LD</b>	Limit of Detection
<b>LQ</b>	Limit of Quantification
<b>Ms</b>	Matters dry
<b>PB</b>	Gross product
<b>EP</b>	Polyethylene
<b>VB</b>	Brown glass