

SYNTHESE / EXTENDED ABSTRACT
FRANÇAIS / ENGLISH

**DEVELOPPEMENTS ANALYTIQUES INNOVANTS
DANS LE DOMAINE DES SITES ET SOLS POLLUES**
**APPORT DES NOUVELLES TECHNOLOGIES DE MESURE
POUR L'ANALYSE RAPIDE SUR SITE**

***INNOVATIVE ANALYTICAL DEVELOPMENTS IN THE FIELD
OF CONTAMINATED SOILS AND SITES***

***CONTRIBUTION OF THE NEW MEASUREMENT TECHNIQUES
FOR THE RAPID ON-SITE CHARACTERIZATION***

juillet 2023

Créée à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD est depuis 1989, le catalyseur d'une coopération entre industriels, institutionnels et chercheurs.

Acteur reconnu de la recherche appliquée dans le domaine des déchets, des sols pollués et de l'utilisation efficace des ressources, RECORD a comme objectif principal le financement et la réalisation d'études et de recherches dans une perspective d'économie circulaire.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et institutionnels) définissent collégalement 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, Développements analytiques innovants dans le domaine des sites et sols pollués. Apport des nouvelles technologies de mesure pour l'analyse rapide sur site, 2023, 62 p, n°21-0519/1A
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de la transition écologique)
www.ademe.fr

© RECORD, 2023

RESUME

Ce rapport d'étude a pour objet d'inventorier les développements techniques innovants applicables in situ et sur site dans le domaine des sites et sols pollués. Le constat initial à ce projet est que de nouvelles tendances émergent pour une obtention de résultats rapide, efficace et sans passage par un laboratoire fixe. L'utilisation de ces techniques applicatives de terrain doit éventuellement permettre de diminuer les coûts associés aux investigations SSP, en limitant par exemple le nombre de prélèvements à réaliser. Pour les développements techniques qualifiés d'innovants, au nombre de 9, une étude approfondie est proposée en explicitant clairement les principes techniques de la méthode considérée. De plus, en s'appuyant sur les dires des fournisseurs et des utilisateurs et sur une recherche bibliographique approfondie, les points forts et faiblesses des dispositifs sont mis en exergue, ainsi que les opportunités ouvertes par les uns et les autres pour le futur. Outre le référencement des solutions techniques dont l'usage pourrait, à l'avenir être accru, plusieurs points centraux émergent de l'étude : l'appui de l'intelligence artificielle notamment pour le post-traitement des données, la potentielle complémentarité entre les différentes technologies de terrain et avec les analyses standardisées de laboratoire ainsi que la nécessité de connaître les limites de chacun des outils pour en avoir une bonne maîtrise.

MOTS CLES

Sites et sols pollués, Techniques d'analyse sur site et in situ, Innovation, Chambre à flux, Chromatographie en phase gazeuse couplée à spectrométrie de masse, DSITMS, Imagerie hyperspectrale, LIBS, Spectrofluorimétrie UV, Spectrométrie portable infra-rouge, Fibre optique, Biocapteurs

SUMMARY

SUMMARY

This study report aims to inventory the innovative technical developments that could be applicable in situ and on-site in the field of contaminated soils and sites. The initial statement is that new trends are emerging to obtain rapid and efficient results, without the usual chain: sampling, transport and analyses in a permanent laboratory. Using these alternative field techniques should potentially allow a cost reduction of the pollution investigations, particularly by limiting the required number of samples. For the technical developments that are qualified as innovative (i.e. 9 techniques), an in-depth study is exposed. The technical principles are detailed for each considered technical development. Moreover, taking into account the suppliers explanation, the user statements and a dedicated literature study, the strengths and possible weaknesses are highlighted, along with the imaginable opportunities opened by these technical solutions. In addition to the innovative technologies inventory, several major points are identified: the future support of artificial intelligence (especially concerning the data treatment), the potential complementarity between in situ techniques and also the complementarity with standardized laboratory analyses, the need for the user to know the limits of the handled technology to get a better control on it

KEY WORDS

Contaminated sites, On-site and in-situ analytical techniques, Innovation, Flux chamber, Gas chromatography coupled with mass spectrometry, DSITMS, Hyperspectral imaging, UV spectrofluorimetry, IR portable spectrometry, Optical fiber, Biosensors

Introduction

La gestion des sites et sols pollués nécessite de caractériser de manière fiable et précise les différents milieux et compartiments concernés (eaux souterraines, eaux de surface, matrices solides sols, gaz du sol et air ambiant) et ce pour une large gamme de composés chimiques organiques et inorganiques (métaux lourds, éléments-traces, hydrocarbures aliphatiques, composés organiques volatiles (COV), composés organiques semi-volatiles, huiles minérales, hydrocarbures halogénés volatils, organochlorés, composés perfluorés, etc.). La pertinence du diagnostic et l'efficacité des travaux de reconversion dépendent grandement de la qualité des analyses et du nombre d'échantillons réalisés sur l'emprise à investiguer. Les outils de mesure sur site ou in situ apportent la possibilité de multiplier les points d'analyses à coût constant, de s'affranchir des difficultés liées à la conservation et au transport des échantillons jusqu'au laboratoire central d'analyses et de fournir rapidement à l'utilisateur des résultats.

En **phase diagnostic**, les dispositifs d'analyse in situ et sur site permettent ainsi de faire évoluer les stratégies d'échantillonnage en adaptant le programme de reconnaissance sur site en fonction des premiers résultats pour gagner en pertinence. Ils sont alors utilisés dans une logique de « screening » et de ciblage des régions d'intérêt sur le site à diagnostiquer. Ils apportent également la possibilité de déceler et qualifier des cinétiques d'évolution rapide de certains composés. En **phase travaux**, les systèmes utilisables sur chantier assurent un suivi rapproché permettant d'ajuster au mieux les traitements, notamment par des dispositifs de type monitoring, de s'assurer que les traitements mis en œuvre apportent les résultats escomptés et de suivre la qualité des effluents. Ils peuvent également servir d'outils d'aide à la décision pour la gestion des terres excavées. Les progrès techniques et les développements autour des systèmes analytiques sont rapides et nombreux, offrant ainsi des perspectives nouvelles aux étapes de diagnostic et de suivi des chantiers de reconversion. Les avancées de l'intelligence artificielle constituent également des pistes de progrès pour les outils de mesure sur site.

Après un inventaire des outils de mesure pour l'analyse rapide sur site, l'objectif de l'étude est de cibler et approfondir les développements techniques innovants et les pratiques émergentes. Outre les principes et méthodologies d'analyse, sont développés pour chacun des développements les limites d'utilisation, la disponibilité sur le marché (en cherchant à broser le panel le plus large, sans toutefois être exhaustif), les aspects économiques et réglementaires ainsi que les perspectives d'emploi futur des dispositifs. Ces bilans, réalisés pour chacun des développements techniques considérés, s'appuient notamment sur une recherche bibliographique dédiée, des retours d'expérience utilisateurs et sur les présentations faites par les fournisseurs des dispositifs.

Description de la méthodologie

Périmètre de l'étude

L'étude relative aux développements techniques innovants pour le diagnostic in situ (et sur site) des sites et sols pollués se décompose en deux phases principales :

- **Dans un premier temps**, la réalisation d'un inventaire exhaustif des techniques de caractérisation pouvant être mises en œuvre dans le domaine des SSP pour l'identification et/ou la mesure des polluants. A l'issue de ce référencement, les solutions techniques les plus innovantes sont identifiées ;
- **Dans un second temps**, un approfondissement des techniques jugées innovantes, en tenant compte notamment

Introduction

The management of contaminated soils requires reliable and accurate characterization of the various media and compartments (groundwater, surface water, soil solid matrices, soil gases and ambient air), for a wide range of organic and inorganic chemical compounds (heavy metals, trace elements, aliphatic hydrocarbons, volatile organic compounds (VOCs), semi-volatile organic compounds, mineral oils, volatile halogenated hydrocarbons, organochlorines, perfluorinated compounds, etc.). The relevance of the diagnosis and the effectiveness of the conversion work depend largely on the quality of the analyses and the number of samples taken on site that have to be investigated.

On site measurement tools or in situ measurement tools bring the possibility to multiply the number of analysis points with a constant cost, avoiding the difficulties that are associated to the conservation and the transport of the samples to the central analysis lab and providing results to the users rapidly.

*During the **diagnostic phase**, in situ and on-site analysis systems can be used to develop sampling strategies by adapting the on-site reconnaissance program in line with the initial results, in order to increase its relevance. They are then used to screen and target regions of interest on the site that has to be investigated. They can also detect and qualify the rapid evolution kinetics of certain compounds. During the working phase / decontamination phase, systems that can be used on site provide close monitoring, enabling treatments to be fine-tuned, in particular by means of monitoring devices, to ensure that the implemented treatments are delivering the expected results, and to track the effluent quality. They can also be used as decision-making tools for the excavated soil management. Technical advances and developments in analytical systems are rapid and numerous, offering new perspectives for the diagnostic and monitoring stages of reconversion sites. Advances in artificial intelligence are also opening up new avenues for on-site measurement tools.*

Following an inventory of measurement tools for rapid on-site analyses, the aim of the study is to target and explore innovative technical developments and emerging practices. In addition to analysis principles and methodologies, each development is reviewed in terms of limits of use, market availability (with a view to provide the widest possible overview, without being exhaustive), economic and regulatory aspects, and future prospects for use of these devices. These assessments, carried out for each of the technical developments considered, are particularly based on dedicated bibliographical research, user feedback and presentations made by the device suppliers.

Methodology description

Scope of the study

The study concerning the innovative technical developments for in situ (and on-site) diagnosis of polluted sites and soils is divided into two main phases:

- *Firstly, an exhaustive inventory of characterization techniques that can be used in the field of contaminated sites to identify and/or measure pollutant concentrations. Following this inventory, the most innovative technical solutions will be identified;*
- *Secondly, a more in-depth analysis of the techniques deemed innovative, taking into account supplier data and user feedbacks. This information gathering is carried out*

des données fournisseurs et retours d'expérience utilisateurs. Cette collecte d'informations est réalisée via des entretiens (fournisseurs d'appareillages et utilisateurs) et des recherches bibliographiques dédiées.

En ce qui concerne le périmètre de l'étude, il doit être retenu que :

- Seuls des technologies et développements techniques **mobilisables sur le terrain** (sur site ou in situ) sont abordés dans l'étude ;
- Les méthodologies retenues doivent nécessairement **permettre des mesures et être analytiques**. Ainsi, des développements qui porteraient uniquement sur de l'échantillonnage, du prélèvement ou de la conservation sont exclus du scope.

Déroulé méthodologique en trois étapes

La méthodologie proposée pour mener à bien l'étude se décompose en trois étapes principales, répertoriées ci-après :

- **Étape de référencement des technologies mobilisables in situ et sur site** : un vaste balayage des solutions techniques pouvant être mises en œuvre sur le terrain est effectué, en relevant notamment pour chacune les matrices pouvant être analysés ainsi que la nature des composés polluants détectés et/ou quantifiés ;
- **Sélection des développements technologiques pouvant être qualifiés comme « innovants »**, réalisée en concertation avec le Comité de Suivi du projet ;
- **Approfondissement de ces solutions retenues**. Cette étape présente plusieurs objectifs :
 - Mettre en exergue les principes techniques et physico-chimiques sur lesquels s'appuient les techniques ;
 - Construire un bilan des forces et faiblesses de chacun des développements faisant l'objet d'un focus, étayé par des échanges avec fournisseurs, des retours d'expérience utilisateurs et des études bibliographiques détaillées ;
 - Déterminer si des normes (ou a minima des méthodologies robustes) existent pour les solutions techniques investiguées ;
 - Identifier les apports potentiels de ces solutions technologiques dans le futur du métier des sites et sols pollués.

Le déroulement méthodologique peut être résumé au travers des figures 1 et 2 qui suivent :

via interviews (with equipment suppliers and users) and a dedicated bibliographical research.

With regard to the scope of the study, it should be mentioned that:

- *Only technologies and technical developments that can be used in the field (on-site or in situ) are covered by the study;*
- *The selected methodologies must necessarily enable measurements and be analytical. Thus, developments that focus only on sampling or conservation are excluded from the scope.*

A 3 steps methodology

The methodology proposed to carry out the study can be divided into three main stages, listed below:

- ***In-situ and on-site technology referencing stage***: a wide-ranging screening of the technical solutions that can be implemented in the field is carried out, noting for each the matrices that can be analyzed and the nature of the pollutant compounds detected and/or quantified;
- ***Selection of technological developments that can be described as "innovative"***, in consultation with the project's Committee;
- ***Further development of these selected solutions***. This stage has several objectives:
 - *To highlight the technical and physico-chemical principles on which the techniques are based;*
 - *Draw up a balance of the strengths and weaknesses of each of the developments that are targeted, documented by exchanges with suppliers, feedback from users and detailed bibliographical studies;*
 - *Determine whether standards (or at least robust methodologies) exist for the investigated technical solutions;*
 - *Identify the potential contribution of these technological solutions to the future of the contaminated sites and soils field.*

The methodological pathway can be summarized with the following Fig. 1 and Fig. 2

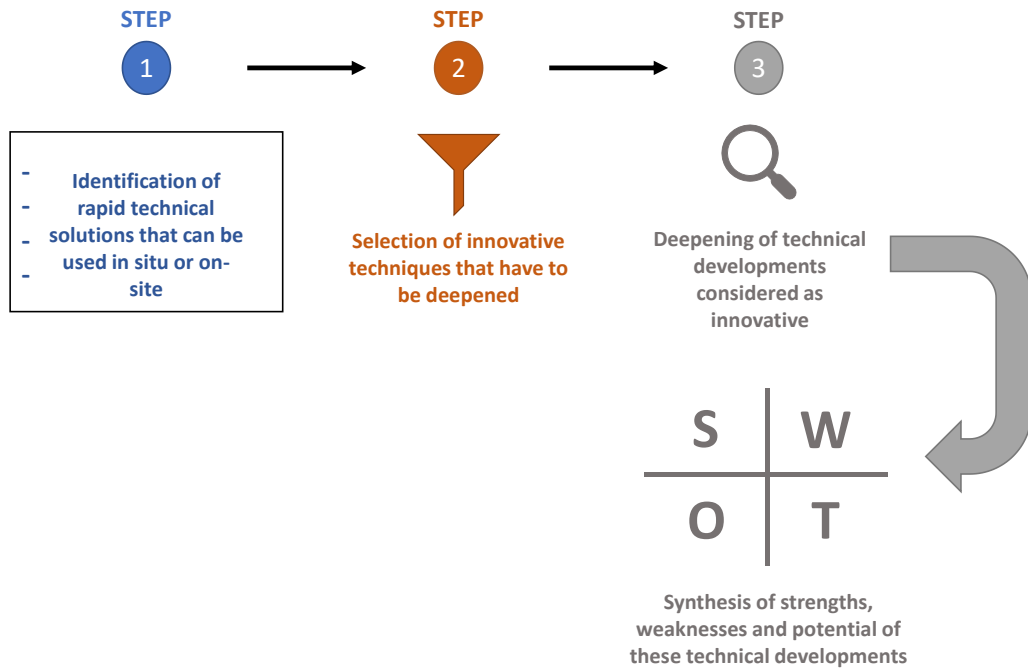


Figure 1 : Méthodologie retenue pour l'étude sur les développements technologiques innovants à mettre en œuvre in situ ou sur site dans le domaine des sites et sols pollués (RECORD, 2023)
Figure 1: Applied methodology for the study of innovative technical developments that can be implemented in situ or on-site in the field of contaminated sites (RECORD, 2023)

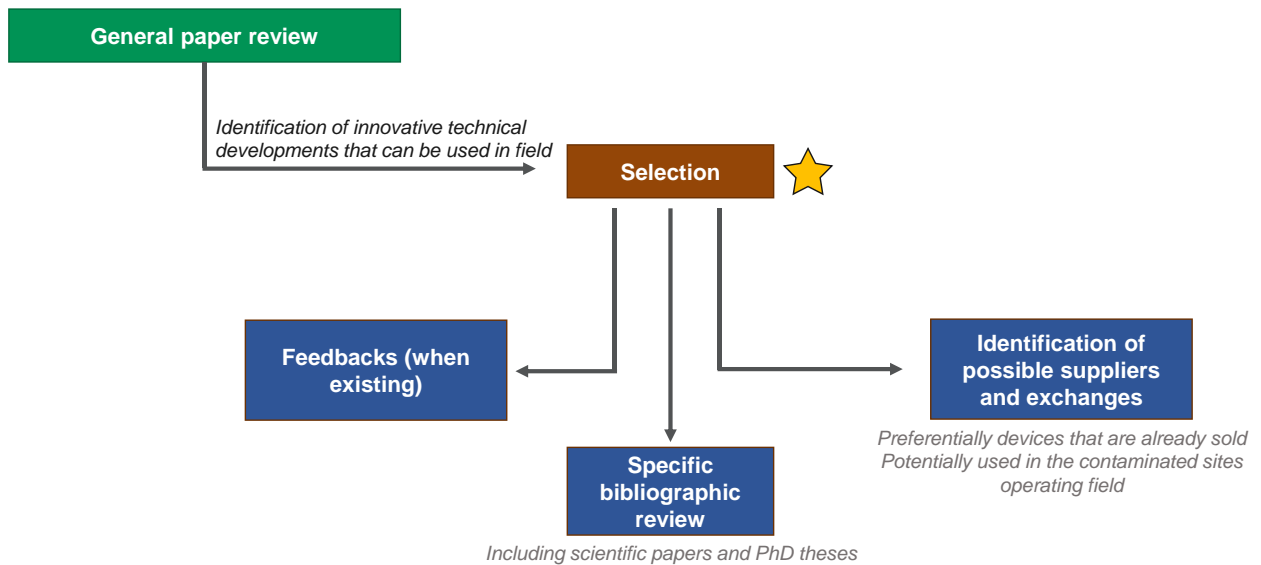


Figure 2 : Détail de la méthodologie employée en étape 3 (RECORD, 2023)
Figure 2: Detailed methodology for Phase #3 (RECORD, 2023)

Résultats de l'étude

Identification des solutions techniques d'analyse in situ

Un inventaire relativement large des solutions techniques susceptibles d'être mises en œuvre in situ ou sur site dans le domaine des SSP est construit (voir **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Il peut être filtré suivant différents critères :

- **Niveau d'usage** : courant dans le domaine des SSP, usuel dans des domaines autres que celui des SSP ou innovant et en développement ;
- **Type de matrice** : eaux souterraines, matrices solides du sol, gaz (du sol et air ambiant)
- **Type de polluant et de molécule contaminante** : éléments traces métalliques (ETM), hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), chaînes aliphatiques, composés organiques volatiles, polychlorobiphényles (PCB), hydrocarbures totaux (HCT), organochlorés etc.
- **Modalités de mise en œuvre de la solution technique sur le terrain SSP.**

Study results

Identification of technical solutions for in situ and on-site analyses

A relatively broad inventory of technical solutions likely to be implemented in situ or on-site in the field of contaminated sites has been compiled (see Table 1). It can be filtered according to various criteria:

- **Level of use**: common in the contaminated site operation field, common in fields other than contaminated site sector, or innovative and under development;
- **Matrix type**: groundwater, solid soil matrices, gases (soil and ambient air).
- **Type of pollutant and contaminating molecule**: trace metals (TMEs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), aliphatic chains, volatile organic compounds, polychlorinated biphenyls (PCBs), total hydrocarbons (TCHs), organochlorine compounds, etc.
- **How to implement the technical solution in the field SSP.**

Tableau 1 : Inventaire technologies (RECORD, 2023)

Table 1: Inventory of technologies (RECORD, 2023)

| # | Technique | Analyzed matrix | Type of analyzed contaminant | Development level | Mobile laboratory | Portable (autonomous) | In situ (direct reading) |
|----|---|-----------------|------------------------------------|-------------------|-------------------|-----------------------|--------------------------|
| 1 | Atomic absorption portable spectrometry | water | Metals | Rarely used | x | | |
| 2 | Surface acoustic wave sensor | direct push | VOCs, Metals, PCB | Rarely used | x | | x |
| 3 | Chemical resistivity sensor | soil | Organic contaminations | Common | | | x |
| 4 | Flux chamber | gas | VOCs | Innovative | | | x |
| 5 | Mobile gas chromatography coupled with mass spectrometer | soil | VOCs, BTEX, TCE and PCE, PCB | Rarely used | x | | |
| | | water | | Innovative | | | |
| | | direct push | | Common | | | |
| | | gas | | Innovative | | | |
| 6 | Portable colorimeter | soil water | BTEX, PAH, Total hydrocarbons, PCB | Rarely used | x | x | |
| 7 | DSITMS (Direct Sampling ion trap mass spectroscopy) | soil | VOCs | Innovative | x | | x |
| | | water | | | | | |
| | | direct push | | | | | |
| 8 | Hyperspectral imaging + machine learning | soil | Total hydrocarbons | Innovative | x | | |
| 9 | Hydrocarbon detection kit - Petroflag | soil | Total hydrocarbons | Common | | x | |
| 10 | PCB detection kit | soil | PCB | Common | | x | |
| 11 | Hydrocarbon detection kit - Hanbytest | soil | PAH | Common | | x | |
| | | water | | | | | |
| 12 | Hydrocarbon detection kit - Remedaid Kit | soil | Total hydrocarbons | Common | | x | |
| 14 | LIBS portatif (laser induced breakdown spectroscopy) | soil | Metals | Innovante | | x | x |
| 15 | LIF (laser induced fluorescence) | soil | PAH | Common | | x | x |
| | | water | | | | | |
| 16 | MIP (Membrane Interface Probe) | direct Push | VOCs | Common | | | x |
| 17 | OIP (Optical Image Profiler) | soil | PAH | Usual | | | x |
| 18 | PID (photoionisation detector) | direct push | PAH, BTEX, Total hydrocarbons | Common | | | x |
| | | gas | | | | | |
| 19 | Gamma drilling sensor (radioactivity) + Gamma analysis with drone | soil | Radioactive elements | Common | | | x |
| 20 | UV spectrofluorimeter + microFlu probe | water soil | PAH, BTEX, Total hydrocarbons | Innovative | | x | x |
| 21 | IR portable spectrometer | water | Total hydrocarbons, BTEX, PAH | Rarely used | x | x | |
| | | soil | | Innovative | | | |
| | | soil | | Common | | | |
| 22 | Portable XRF | direct push | Metals | Rarely used | x | x | x |
| 23 | Optical fiber | water | Total hydrocarbons | Innovative | | | x |
| 24 | Biosensor - NODE probe | water | Organic contaminations | Innovative | | | x |

Sélection des développements techniques pouvant être considérés comme innovants

Parmi l'inventaire détaillé dans le chapitre précédent, les développements techniques considérés comme innovants, émergents et/ou en devenir sont sélectionnés. Ils sont listés ci-après :

- Les développements novateurs sur la technologie historique de la chambre à flux ;
- La chromatographie mobile et portable phase gazeuse, principalement pour les applications eaux et gaz ;
- Le DSITMS (Direct Sampling Ion Trap Mass Spectroscopy) ;
- L'imagerie hyperspectrale et son post-traitement par intelligence artificielle ;
- Le LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) portable ;
- La spectrométrie UV en association avec sonde microflu ;
- La spectrométrie portable infrarouge ;
- Les capteurs chimiques fonctionnant sur fibre optique ;
- Les capteurs microbiens / biocapteurs.

Les développements techniques jugés innovants sont donc au nombre de 9.

Le terme « innovant » est relativement générique et peut être détaillé en plusieurs typologies :

- **Cas n°1** : Dans ce premier groupe, sont placées des techniques existantes et couramment utilisées sur lesquelles viennent se greffer des développements nouveaux. Ces développements novateurs sont par exemple susceptibles de : diminuer le temps d'analyse et d'accroître le nombre de prises de mesure par unité de temps, rendre l'utilisation de l'appareillage plus aisée pour l'opérateur, etc. Cette première typologie comprend en particulier les développements récents conduits sur la technologie courante qu'est la chambre à flux ;
- **Cas n°2** : Dans cette seconde typologie, sont regroupées les technologies fonctionnant sur un même principe physique ou chimique avec des développements pouvant être simultanés, aller dans diverses directions et être conduits par plusieurs équipes de recherche. Deux grandes familles sont identifiées : les biocapteurs/capteurs microbiens d'une part, les capteurs reposant sur la technologie de la fibre optique d'autre part ;
- **Cas n°3** : Cette troisième typologie comprend des technologies couramment utilisées en laboratoire et sur paillasse qui sont amenées à être miniaturisées et rendues portables pour une utilisation sur site. Elle intègre notamment les spectromètres infra-rouge et chromatographies gazeuses portables ;
- **Cas n°4** : La quatrième catégorie intègre des développements de matériels uniques, « ex-nihilo ».

La répartition des développements techniques dans ces diverses typologies peut être représentée dans le diagramme (Figure 2) ci-après :

Selection of technical developments that can be considered as innovative

Among the inventory presented in the previous chapter, the technical developments that can be considered as innovative, emergent and/or with a promising future were selected, they are listed below:

- The new developments on the historical field method known as "flux chamber";
- Mobile gas chromatography coupled with mass spectrometer, especially for water and gas applications;
- DSITMS (Direct Sampling Ion Trap Mass Spectroscopy);
- Hyperspectral imaging and its post-treatment with artificial intelligence;
- Portable LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy);
- UV spectrometry with microflu probe;
- Portable infrared spectrometry;
- Chemical sensors working on optical fiber;
- Biosensors and microbial sensors.

Therefore, there are 9 technical developments judged as innovative.

- **Case #1:** In this first group, new developments are grafted on existing and commonly used techniques. These innovative developments are likely, for example, to: reduce analysis time and increase the number of measurements taken per unit of time, make the equipment easier to use for the operator, etc. This first typology includes, in particular, recent developments associated to flow chamber technology;
- **Case #2:** This second category includes technologies based on the same physical or chemical principle, with developments that may be simultaneous, move in different directions and be carried out by several research teams. Two main families are identified: microbial biosensors/sensors on the one hand, and sensors based on fiber-optic technology on the other;
- **Case #3:** This third category includes technologies commonly used in laboratories and on the bench, which are being miniaturized and made portable for use on site. It includes, in particular, portable infrared spectrometers and gas chromatographs;
- **Case #4:** The fourth category includes unique developments, from scratch.

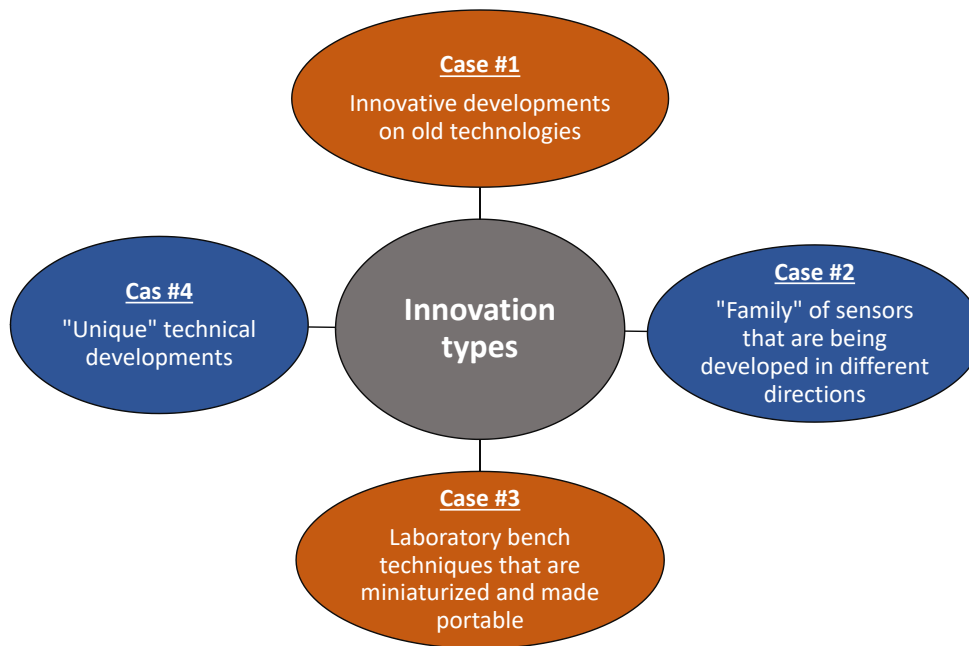


Figure 3 : Découpage des développements innovants sélectionnés en typologies (RECORD, 2023)
 Figure 3: Typologies of innovative developments (RECORD, 2023)

Description synthétique des développements techniques innovants et analyse des points forts et faiblesses

Sur la base d'un travail de recherches bibliographiques dédiées, d'échanges avec fournisseurs et utilisateurs des dispositifs, le projet a permis de faire émerger un certain nombre de forces mais aussi de freins pour chacun des développements listés. Dans une logique de synthèse, l'ensemble des données et l'analyse critique sont formalisés au sein du Tableau 2.

Summarized description of the innovative technical developments and analysis of strengths and weaknesses

On the basis of a dedicated bibliographical research and exchanges with suppliers and users of the devices, the project has brought to light a number of strengths as well as obstacles for each of the selected developments. In a synthesis logical, all the data and the critical analysis are given in Table 2.

Tableau 2 : Présentation synthétique de l'analyse critique concernant les développements techniques innovants pour analyses rapide en SSP (RECORD, 2023)

Table 2: Summarized presentation of the critical analysis regarding the innovative technical developments for rapid analyses in the field of contaminated sites management (RECORD, 2023)

| Considered technical development | Working principle | Existing models | Strengths | Weaknesses | Opportunity for contaminated site investigations |
|--|--|--|---|--|---|
| Innovative technical developments based on flux chamber Mobile flux chamber | Passive flux chamber that can move on the investigated site thanks to a rover. Direct reading of VOCs concentrations on a connected computer | Solution now offered by Innovasol consortium | <ul style="list-style-type: none"> • Rapid and efficient set up • Digitalisation (with direct reading of measurements) • Number of measurements per time unit • The device enables reconnaissance of a vast area and/or dense meshing of measurement points, which means that this equipment is highly representative of the carried out investigations | <ul style="list-style-type: none"> • Weaknesses linked to passive flux chamber that are not corrected by Mobiflux system (especially the sealing and the surface roughness) • Need to prepare the investigated field • Currently, only one working device | <ul style="list-style-type: none"> • Mobiflux equipment is easy for the operator to handle and ensures a high number of analyses per unit of time. • As a consequence, it could find opportunities in the screening of VOC-rich areas on vast landholdings. • Additional developments could be imagined: making the Mobiflux autonomous in its movements, for example. |

| Considered technical development | Working principle | Existing models | Strengths | Weaknesses | Opportunity for contaminated site investigations |
|--|--|--|---|--|---|
| Mobile gas phase chromatograph coupled to mass spectrometry | <p>The technical principle of GC-MS involves injecting a matrix into a separation column. As the temperature rises, the organic molecules in the sample are separated from one another and "captured" by the detectors. Signal processing enables compounds to be identified and quantified.</p> <p>Gas chromatography-mass spectrometry systems have long existed on the laboratory bench scale → miniaturization (in particular by reducing the length of the compound separation column) and system adaptation (in particular the technologies used to raise the temperature of the sample in the furnace).</p> | <p>A number of these devices are already available on the market. Two in particular will be discussed in the context of this study, as they are used in SSP contexts:</p> <ul style="list-style-type: none"> (i) Portable GC-MS produced by EnISSA (for Enhanced In Situ Soil Analysis) (ii) GC-MS Torion T9 by Perkin-Elmer | <ul style="list-style-type: none"> • Separation of organic pollutants from each other (probably the only referencing system able to make these distinctions) • Performance, in theory and in practice, almost identical to that of a laboratory GC-MS • Technological challenge of miniaturizing gas cartridges, furnace, column size, etc. | <ul style="list-style-type: none"> • At least, need for a shelter or even a mobile laboratory • Problems linked to molecule extraction methods (SPME), such as needle saturation and competition between molecules for adsorption sites • Feedback showing "only" semi-quantitative use at this stage, when suppliers mention that their devices can reach a quantitative level • Cost still relatively prohibitive and difficulty in amortizing the investment for measures that would remain at the semi-quantification stage. | <ul style="list-style-type: none"> • Under stable conditions and with a carefully thought-out molecule extraction method adapted to the context, the device is of real interest, and it is possible to benefit from the level of detail offered by this system. <p>➔ Portable GC-MSs are undoubtedly preferable for large sites where upstream studies to parameterize the equipment are feasible.</p> |
| Direct Sampling Ion Trap Mass Spectroscopy (DSITMS) | <ul style="list-style-type: none"> • Sample to be analyzed can be introduced directly into an ITMS-type mass spectrometer via a capillary tube or polymer membrane • Use of introduction modules if required (thermal desorber, water purge module, etc.) • DSITMS can be coupled to drilling equipment | <p>Device first marketed in the late 90s and early 2000s by Triad Environmental Solution, now closed</p> | <ul style="list-style-type: none"> • Versatility: can be used on all soil matrices: solid, liquid and gaseous • Method approved by the American authorities (via the US-EPA), with a validated protocol for use of the device | <ul style="list-style-type: none"> • Only identification of pollutants, maximum semi-quantification • Cumbersome system to implement in the field • Relatively high detection limits for soil gases, particularly benzene. These detection limits would be inadequate for qualifying pollutant levels in relation to certain thresholds. | <p>Despite the abandonment of the DSITMS field device, it is interesting to note that IT-MS-type technologies still seem to be relevant today, with developments on a laboratory bench scale. As a result, it's not out of the question that field-transportable ITMS-type devices may see the light of day again in the future.</p> |
| Hyperspectral imaging | <ul style="list-style-type: none"> • Acquisition of a hyperspectral image (i.e. spectrum at several closely spaced wavelengths in the near infrared and visible range) • Hyperspectrum obtained from a soil section (core sample) or embedded in a flying system (soil surface spectrum) • Processing of hyperspectra by artificial intelligence systems to correlate spectra obtained at different wavelengths with given pollutant levels | <ul style="list-style-type: none"> • Hyperspectral Lab, developed by the French company Tellux with hyperspectrum capture on a longitudinal soil section • The Hyperspectral Lab (acquisition bench and processing hardware) can be transported to the job site <p>NB : The hyperspectral cameras that are used are generic devices, with no special link with contaminated soil field.</p> | <ul style="list-style-type: none"> • In absolute terms, and subject to ad hoc developments, hyperspectral imaging can be applied to a multitude of pollutants • Particularly interesting cartographic and imaging representations • Obtain additional soil characteristics (grain size, moisture, etc.) | <ul style="list-style-type: none"> • Cumbersome and time-consuming computer developments (pollutant by pollutant). To date, the Hyperspectral Lab can only be used for the HCT parameter • Numerous matrix condition interferences that need to be eliminated by time-consuming hyperspectral processing • Devices not necessarily easy to transport to the field (shelter required) • Results that are not immediate until calibration with laboratory analyses is required. At this stage, a combination of alternative hyperspectral analysis and standardized lab testing is still required, including for the pollutant on which Tellux is most advanced (total hydrocarbons). | <ul style="list-style-type: none"> • A wide variety of hyperspectral image acquisition methods: drones, core sampling, etc • Opportunities offered by current advances in artificial intelligence |

| Considered technical development | Working principle | Existing models | Strengths | Weaknesses | Opportunity for contaminated site investigations |
|---|--|---|---|---|--|
| Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) portable | <ul style="list-style-type: none"> A pulsed laser partially ablates the material to be analyzed A plasma is formed, with vaporization and ionization of the atoms Their return to the fundamental state generates radiation that can be analyzed spectroscopically, enabling the chemical elements present and their concentrations to be traced As a result, portable LIBS can, in absolute terms, be used to characterize trace element pollution. | Several portable devices on the market (not specific to contaminated sites and soils), including Thermo Scientific's Niton Apollo range | <ul style="list-style-type: none"> Portable LIBS devices are lightweight and easy to handle in the field Measurements can be performed relatively quickly, although this time may be increased if sample preparation is chosen (see Weaknesses) Equipment acquisition costs remain within an acceptable range. | <ul style="list-style-type: none"> Sensitivity of LIBS to conditions of use and matrix characteristics (extrinsic to the subject of the pollutants): water content limited to 5 or 8% maximum Even basic preparation improves measurement quality, but de facto reduces the number of measurements per time unit LIBS is unsuitable for identifying and, a fortiori, quantifying certain chemical elements (in particular, certain pollutants of potential interest, such as arsenic) Ideally, additional IT work to improve data processing compared with the original algorithms contained in the equipment | <ul style="list-style-type: none"> Accurate measurement when sample preparation is mastered and the elements to be investigated are well known The only referenced device not dealing with organic pollutants, with the exception of a few as yet unfinished developments in the use of hyperspectral imaging for elemental pollutants. |
| UV Spectrofluorimeter | <ul style="list-style-type: none"> Sensor directly immersed in piezometric borehole ("immersion sensor") The potentially contaminated water sample is exposed to UV radiation. The wavelength re-emitted is specific to the molecules potentially present (in this case hydrocarbons). | MicroFlu and EnviroFlu sensors, produced by Trios company | <ul style="list-style-type: none"> Reduced size of these devices Not prohibitively expensive, making the equipment fairly affordable | <ul style="list-style-type: none"> Positioning of the device in relation to floating, which is a matter of "chance" Only for pollutants on the surface Interference with certain non-polluting organic molecules Cleaning of cells requires operator intervention Molecules investigated limited to Total HC, PAH (and BTEX under certain conditions) | <ul style="list-style-type: none"> Can be used in situations with limited access to piezometers Can be used for monitoring / float tracking The robustness of devices left in monitoring mode still needs to be confirmed. |
| Infrared portable spectroscopy | <p>Under the effect of infrared radiation :</p> <ul style="list-style-type: none"> Vibration/rotation of chemical molecule bonds and change in dipole moment Absorption characteristic of the vibration of a specific bond (wavelength specific to a type of chemical bond) Chemical fingerprinting of organic molecules <p>Long-existing infrared spectroscopy devices on the laboratory bench scale → miniaturization logic</p> | Several manufacturers have already brought portable IR spectroscopy devices to market. However, only 2 models seem to benefit from SSP field experience: NeoSpectra and RemScan | <ul style="list-style-type: none"> Reduced device size, small volume Theoretically high number of measurements per unit of time Coupling and direct reading on smartphones for the NeoSpectra device | <ul style="list-style-type: none"> Sensitivity to conditions of use (soil granulometry in particular) Feedback from experience shows significant deviations from laboratory HCT measurements Engineering firms' experience and feedbacks show that a significant learning phase is required to obtain a quantitative level of measurement | <ul style="list-style-type: none"> Today, it can be used mainly for large-scale site screening For a significant improvement in the quality of quantitative data (especially RemScan), a certain amount of material preparation is required, which means being close to experimental laboratory conditions. As a result, costs per measurement and the speed of each analysis are degraded Potential for use in parts of the world far from analytical laboratories |
| Sensors working on optical fiber | Different operating modes (Fiber structuring, associated sensors and membranes, etc.) One general principle, however: optical signal varies according to the concentration/content of a given pollutant | Numerous developments are underway, particularly at academic level. Only one device, the PetroSense from Tal Instruments, is fully commercialized to date | <ul style="list-style-type: none"> The main advantage of optical fibers is the distance the measured signal can travel with reduced or no alteration | <ul style="list-style-type: none"> Only one device currently on the market (PetroSense) PetroSense limited to heavier hydrocarbons (above C6). For lower carbon numbers to be searched, the PetroSense device will be ineffective | <ul style="list-style-type: none"> Research and development on the detection and measurement of pollutant concentrations using fiber-optic systems is very extensive, and new developments and scaling-up could appear in the coming years. |
| Biosensors | A biosensor consists of a biological element (microorganisms, whole cells, individualized biological molecules, etc.) which, when subjected to a given pollutant, generates a physical signal proportional to the pollutant concentration. The signal is read by the measuring equipment and the operator | As with optical fiber sensors, research and development in the field of biosensors is abundant and varied. To date, only one piece of equipment appears to be fully commercialized and available for use in the field of polluted sites and soils: the NODE sensor supplied by the French company HYDREKA | <ul style="list-style-type: none"> Diversity of microorganisms and living molecules that can be mobilized → In absolute terms, a broad spectrum of pollutants could be investigated Concerning the NODE sensor, its usefulness is recognized in the field of water treatment Because of their microbial nature, these devices are likely to be easily miniaturized | <ul style="list-style-type: none"> Not fully mature yet: only one device on the market (NODE sensor) At this stage, the NODE sensor is only suitable for hydrocarbons Questions may arise as to how long the biosensors will function properly (cf. biological material, so relative sensitivity a priori) | <ul style="list-style-type: none"> Research and development in the field of biosensors is very extensive, and new developments and scaling-up may be observed in the coming years HYDREKA's NODE sensor can be used for one-off analyses, as well as for pollution monitoring over time |

Conclusions de l'étude et vision d'ensemble concernant la mise en œuvre de dispositifs analytiques de terrain

En conclusion à cette étude, il apparaît assez nettement que les pratiques du diagnostic SSP sont en cours de mutation avec un nouveau panel de solutions émergentes destinées à une évaluation rapide et in situ des espèces contaminantes dans les divers compartiments. Ces développements innovants visent, dans leur ensemble, à accroître l'efficacité sur site en limitant les transports et les délais de réalisation des essais en laboratoire. Il a été montré dans ce rapport que les principes physico-chimiques sur lesquels s'appuient ces nouvelles méthodes sont relativement variés : fluorescence UV, spectrométrie infrarouge, fibre optique, etc. Lors de cette étude, aucun axe préférentiel de développement technique n'a été identifié comme significativement plus dynamique que les autres.

Le fait d'être sur site / in situ implique, pour plusieurs développements techniques innovants, une dépendance aux conditions d'utilisation des matériels (météorologie, paramètres de matrice, interférences avec d'autres substances, etc.). Or, dans plusieurs cas, il est constaté que la fiabilité des données est largement améliorée par un emploi du matériel dans des conditions plus contrôlées, avec une préparation – même mineure – des échantillons. L'enjeu sera donc sans doute de trouver le bon équilibre entre précision de la donnée et temps à passer par mesure. Pour mettre au point le protocole le plus opportun, une phase d'appropriation des dispositifs est requise. Il s'agit également de bien définir la nature de résultat que la solution technique innovante doit apporter :

- « **Simple** » **délimitation d'un panache de pollution.** Auquel cas, un appareillage fournissant des données semi-quantitatives et comparatives peut être tout à fait suffisant ;
- **Substitution aux analyses de laboratoire.** Dans le cas où l'analyse alternative est employée en substitution aux mesures standards et usuelles de laboratoire, la corrélation entre les données obtenues par les deux méthodes doit être vérifiée. Etant donné que les protocoles in situ et sur site échappent encore, pour l'instant, à des cadres normatifs et réglementaires, ce remplacement technique peut être délicat ;
- **Monitoring de pollution.** Certains dispositifs peuvent être employés pour un suivi dans le temps de la pollution (bien souvent pour le compartiment eaux souterraines). Les dispositifs sur site peuvent notamment faire l'objet d'un déploiement lorsqu'une opération de traitement de pollution est en cours de réalisation.

En conséquence, pour une utilisation appropriée des dispositifs de terrain qui voient le jour, un questionnement préalable sur l'usage et le rôle que l'on souhaite donner à ces matériels alternatifs prometteurs sera nécessaire. Il conviendra, à la suite des mesures, de conserver un esprit critique sur les résultats obtenus en ayant à l'esprit les limites de l'appareillage utilisé, ses conditions d'utilisation supposément optimales (et l'écart avec l'usage qui en est fait).

Il apparaît nettement que certaines de ces techniques apporte un gain réel dans l'établissement des diagnostics mais les retours d'acteurs du domaine mettent en évidence deux freins majeurs à leur mise en œuvre :

- Le caractère non opposable des mesures car non encadrées par des normes et techniques non évoquées dans le corpus réglementaire. La réalisation d'analyses standard de laboratoire est généralement demandée ;
- Le coût d'investissement ou de location des dispositifs en regard des montants des marchés de diagnostic SSP (cf.

Study conclusion and overview concerning the implementation of these field analytical devices

As a conclusion to this study, it appears quite clear that contaminated sites diagnostic practices are undergoing change, with a new range of emerging solutions designed for rapid, in situ assessment of contaminating species in the various compartments. The overall aim of these innovative developments is to increase on-site efficiency by limiting the need for transport and the time required to carry out laboratory tests. It has been shown in this report that the physico-chemical principles on which these new methods are based are relatively varied: UV fluorescence, infrared spectrometry, fiber optics and so on. During the course of this study, no preferred area of technical development was identified as being significantly more dynamic than the others.

For many innovative technical developments, being on-site / in situ implies a dependence on the conditions under which the equipment is used (meteorology, matrix parameters, interference with other substances, etc.). In several cases, however, it has been found that data reliability is greatly improved by using the equipment under more controlled conditions, with even minor sample preparation. The challenge, therefore, will undoubtedly be to strike the right balance between data accuracy and the time required per measurement. To develop the most appropriate protocol, a phase of device appropriation is required. It is also a question of clearly defining the type of result that the innovative technical solution should deliver:

- **"Simple" delineation of a pollution plume.** In this case, equipment providing semi-quantitative and comparative data may be quite sufficient;
- **Substitution for laboratory analysis.** When alternative analysis is used to replace standard laboratory measurements, the correlation between the data obtained by the two methods must be verified. Given that in-situ and on-site protocols are not yet governed by normative and regulatory frameworks, this technical replacement can be tricky;
- **Pollution monitoring.** Certain devices can be used to monitor pollution over time (often for the groundwater compartment). On-site devices can be deployed when a pollution treatment operation is in progress.

Consequently, to make proper use of the field devices that are emerging, it will be necessary to question the intended use and role of these promising alternative materials. Following the measurements, it will be important to keep a critical eye on the results obtained, bearing in mind the limits of the equipment used, its supposedly optimal conditions of use (and the discrepancy with the use actually made of it).

It is clear that some of these techniques can make a real contribution to diagnostics, but feedback from users highlights two major obstacles to their implementation:

- The non-enforceable nature of measurements, as they are not governed by standards and techniques not mentioned in the regulatory corpus. Standard laboratory analyses are generally required;
- The cost of investing in or leasing the equipment, compared with the cost of contaminated site diagnostic contracts (e.g., the cost of purchasing portable gas chromatographs). These innovative technical developments are likely to have greater potential at high-stake sites, where substantial resources are deployed;

coût d'achat des chromatographies phase gaz portables par exemple). Ces développements techniques innovants ont probablement un plus fort potentiel sur des sites à fort enjeu où des moyens importants sont déployés ;

- Les besoins en formation avancée des techniciens manipulant les outils sur site : pour certaines techniques, les appareillages peuvent être sensibles et requérir une durée d'apprentissage importante.

L'étude fait également émerger un autre axe de mutation : celui du traitement des données de pollution d'un site donné. De réels changements de paradigmes sont attendus puisque le domaine des SSP est sans doute amené à utiliser de façon plus massive le traitement de la data par intelligence artificielle et tous les principes que cela comporte (auto-apprentissage, réseaux de neurones, etc). On note donc que les développements innovants pour les analyses sur site et in situ dans les SSP concernent tout autant le hardware que le software.

A titre d'ouverture, il peut être noté que certaines voies de développement, aujourd'hui encore très peu matures et exploratoires, n'ont pas été étudiées en détails dans ce document mais méritent sans doute d'être citées :

- Les technologies fonctionnant sur le principe des ondes de surface ;
- Les dispositifs faisant appel aux polymères conducteurs (polymer-based sensors).

De plus des mélanges de technologies innovantes sont susceptibles de voir le jour. La solution DNAzyme peut notamment être évoquée. Elle présente comme caractéristiques de combiner à la fois un aspect biocapteur (enzyme/ADN), les principes de la spectrofluorométrie et ceux du transport par fibre optique. Le tout doit permettre de déterminer la présence d'éléments métalliques tels que le plomb, le cadmium, le cuivre, le mercure ou le zinc dans des matrices aqueuses.

- *The need for advanced training for technicians handling the tools on site: for some techniques, the equipment may be sensitive and require a long learning curve.*

The study also shows another area of change: the processing of pollution data for a given site. Real paradigm shifts are expected, as the contaminated soil economic sector is likely to make greater use of artificial intelligence data processing and all the principles it entails (self-learning, neural networks, etc.). Innovative developments for on-site and in-situ analysis in SSPs therefore concern hardware as much as software.

As an opening, it should be noted that certain development ways, which are not yet fully mature and still exploratory, have not been studied in detail in this document, but are certainly worth mentioning:

- *Technologies based on the surface wave principle;*
- *Devices based on conductive polymers (polymer-based sensors).*

Furthermore, a mix of innovative technologies is likely to emerge. One example is the DNAzyme solution. It combines a biosensor aspect (enzyme/DNA) with the principles of spectrofluorimetry and optical fiber transport. The aim is to determine the presence of metallic elements such as lead, cadmium, copper, mercury or zinc in aqueous matrices.