

Analyse de substances volatiles dans des échantillons de matière solide

Échantillonnage et analyse liés à l'investigation de matière solide polluée par des HCC

Possibilités et limites

Felix Bühler ; Bachema AG



11 mars 2015 ; Échantillonnage et analyse ; Felix Bühler

Sommaire

- **Quels sont les points critiques dans l'analyse des substances volatiles ?**
- **Quelles méthodes d'étude sont appropriées ?**
- **Considérations au sujet de l'analyse des HCC en laboratoire**
- **Responsabilité de l'opérateur de l'échantillonnage et du laboratoire**

bachema

Investigations liées aux HCC

A) Analyses d'eau

OSites : analyses d'eau pour établir un besoin d'agir au sens de l'OSites

B) Analyses de matière solide

OTD : subdivision en classes de décharges

Assainissement / surveillance : délimitation spatiale d'une contamination

Points critiques

Substances volatiles

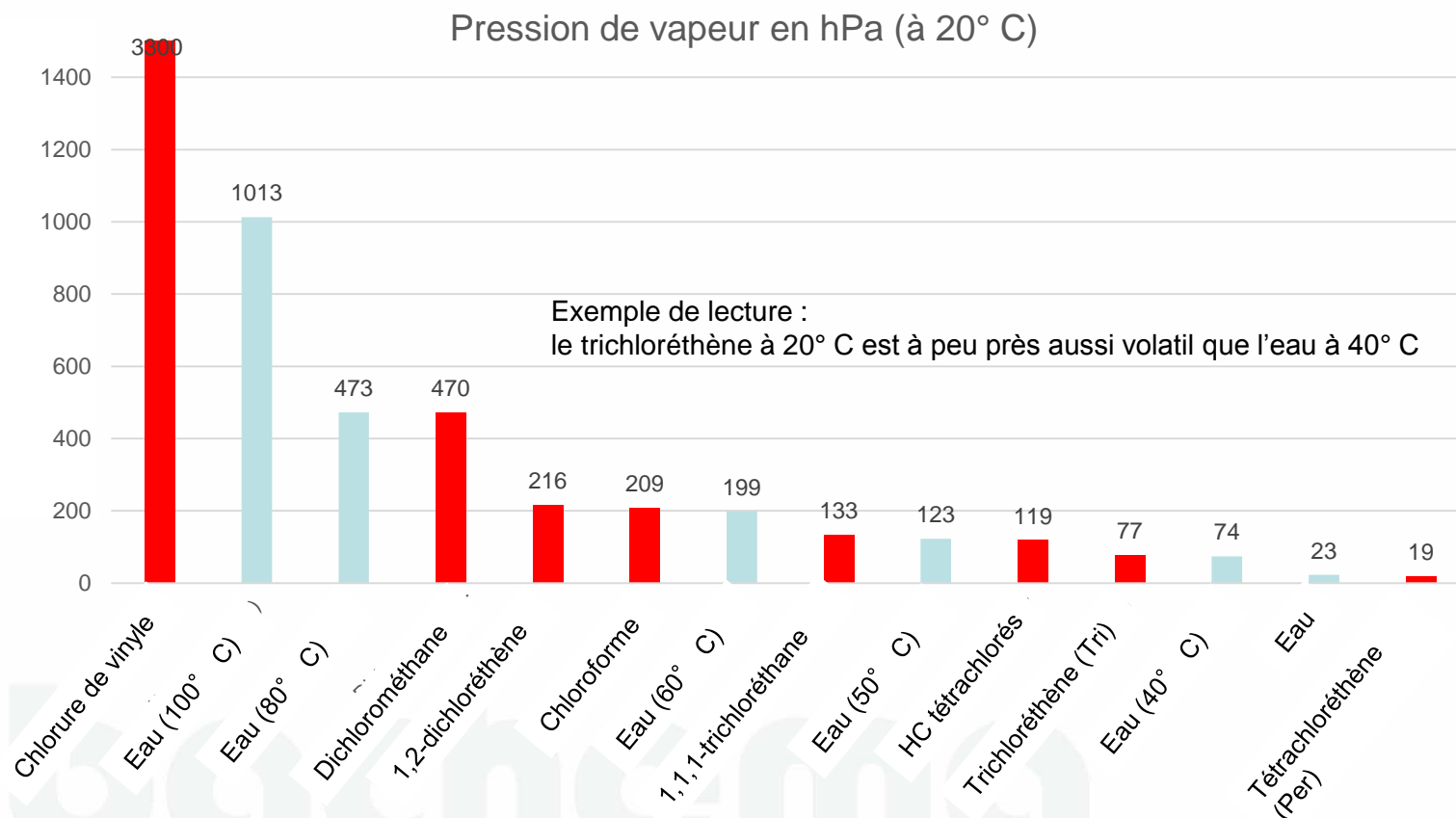
Problème

Perte de substance lors du prélèvement, du transport et de la préparation des échantillons

Les échantillons de matière solide sont difficiles à homogénéiser
→ les analyses en laboratoire sont entachées d'incertitude



Propriétés des substances



Échantillonnage de matière solide

But : prélever un sous-échantillon représentatif dans la matrice à étudier

La nature et la composition du sous-échantillon prélevé doivent correspondre exactement au matériel à étudier.

L'échantillon ne doit subir aucune modification entre le prélèvement et la mesure en laboratoire.



Échantillonnage de matière solide

Solutions

pour éviter la perte de substance lors du prélèvement, du transport et de l'analyse

1. Échantillon recouvert de solvant sur le site
2. Échantillon transporté dans un flacon en verre étanche à l'air et refroidi
3. Air interstitiel

Comparaison entre techniques d'échantillonnage

Bibliographie	Air interstitiel	Échantillon recouvert de solvant sur le site	Échantillon original amené au laboratoire Extraction au laboratoire
Méthodes appliquées en Suisse	x	x	x
Méthodes d'analyse et guide relatif à l'air interstitiel de l'OFEV			
EPA 5035		Faible concentration attendue : solution de Na_2SO_4 Forte concentration attendue : solvant = méthanol	Aussi possible lorsqu'on s'attend à une forte concentration
UBA Österreich	x	x	
HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt)		x	
Baden Württemberg (Leitfaden GW-Verunreinigungen durch leichtflüchtige CKW)			x

Comparaison entre techniques d'échantillonnage

	Échantillon recouvert de solvant sur le site	Échantillon transporté dans un flacon étanche à l'air et refroidi	Air interstitiel
Quantité prélevée	Env. 1-50 g par échantillon. Représentativité difficile à garantir.	50-500 g par échantillon, dont on retire un sous-échantillon de 20-50 g au laboratoire.	Échantillonnage d'une grande surface. Système délimité avec une précision faible.
Ampleur du travail	Échantillonnage : moyenne. Laboratoire : faible.	Échantillonnage : moyenne. Laboratoire : faible, automatisable.	Échantillonnage : grande. Laboratoire : moyenne.
Reproductibilité, homogénéisation	Le rapport échantillon / solvant varie de cas en cas et son influence est inconnue. Durée du contact variable (durée de l'extraction). Impossible d'homogénéiser l'échantillon. Impossible de déterminer d'autres substances dans le même échantillon. Grande influence de l'hétérogénéité de l'échantillon du fait de son faible poids.	Possible d'appliquer une méthode standard en laboratoire. Rapport échantillon / solvant constant. Durée de l'extraction normée. Prélèvement d'un sous-échantillon homogène possible dans certaines conditions seulement. Le matériel restant peut servir à réitérer l'analyse. Il peut aussi être utilisé pour analyser d'autres substances.	Pas nécessaire
Sécurité du travail	De grandes quantités de substances potentiellement écotoxiques sont amenées sur le terrain. Les solvants utilisés sont souvent inflammables (respecter les prescriptions de transport !)	Les prescriptions de sécurité du travail sont aisées à respecter et à contrôler au laboratoire ; l'utilisation de liquides inflammables fait partie des techniques actuelles.	Utilisation d'un solvant toxique (CS ₂)
Manipulations en laboratoire	Achever l'extraction : - agiter, traiter aux ultrasons - diluer - mesurer (GC-MS ou GC-ECD)	- Retirer et peser un sous-échantillon - ajouter le solvant - agiter, traiter aux ultrasons - diluer - mesurer (GC-MS ou GC-ECD)	Extraction dans le charbon actif à l'aide de CS ₂ ! Les composants très volatils sont difficiles à déterminer à cause de perturbations dues au solvant.
Influence sur les résultats	On admet qu'aucune substance volatile ne s'échappe dans la phase gazeuse après l'adjonction du solvant.	Il est possible que des substances volatiles s'évaporent de l'échantillon (et de l'eau interstitielle) dans la phase gazeuse ambiante qui surmonte l'échantillon.	Vue générale de la pollution. Le système est difficile à délimiter.

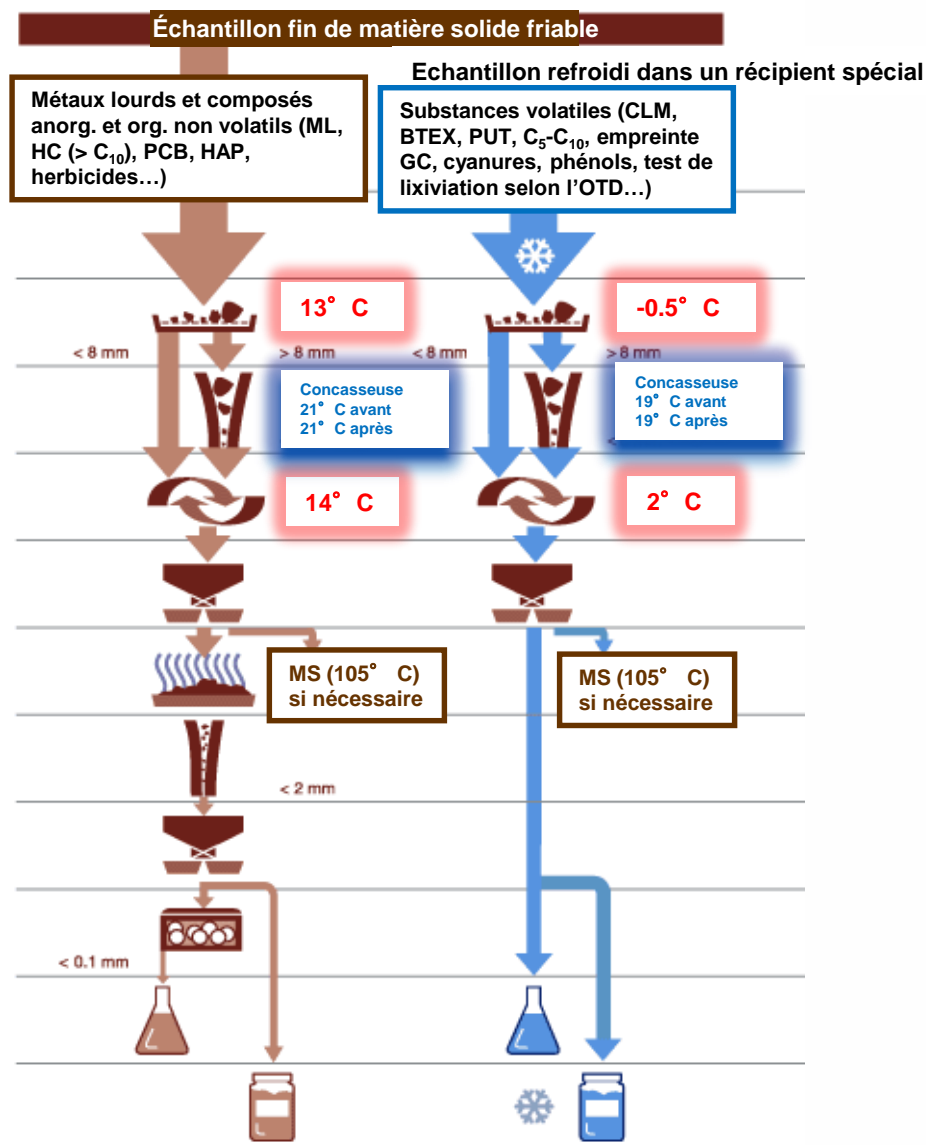
Analyse – préparation de l'échantillon

20 à 50 g de matériel sont pesés pour procéder à l'analyse des HCC.

- Les grains doivent avoir une taille maximale de 1 à 2 mm pour que l'échantillon soit représentatif.
- Le matériel plus grossier doit être broyé.



Que se passe-t-il lors de la préparation de l'échantillon (broyage jusqu'à une granulométrie < 2 mm dans une concasseuse) ?



Analyse – préparation de l'échantillon

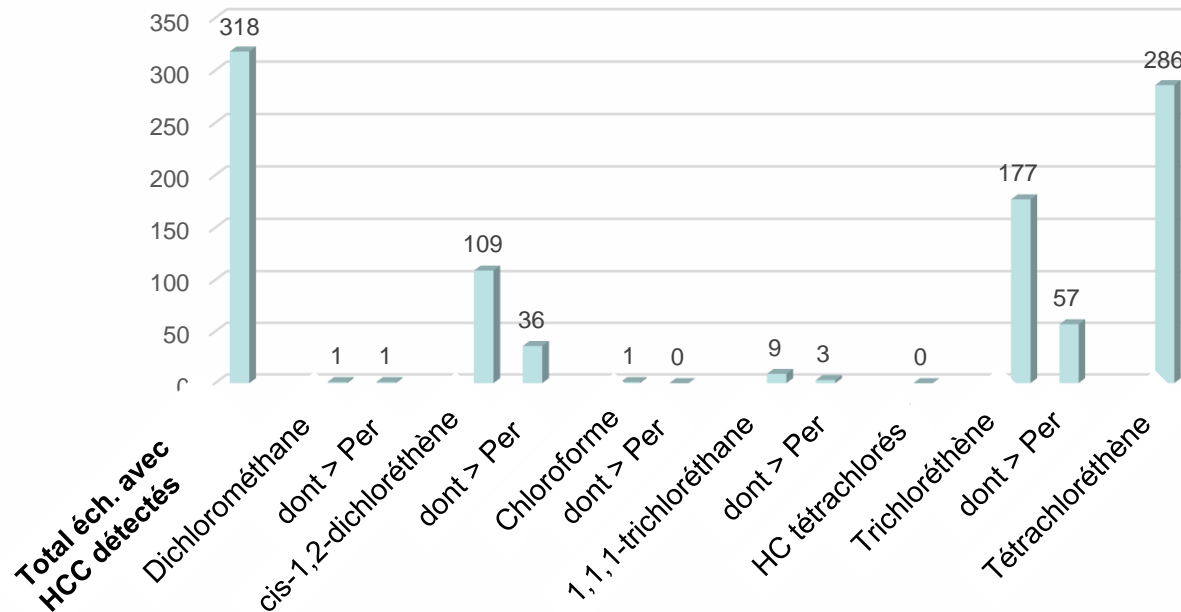
Broyage jusqu'à une granulométrie < 2 mm dans une concasseuse

Séjour de l'échantillon dans la concasseuse : env. 1,5 minute

Matériel / échantillon	Température avant le broyage	Température après le broyage	Remarque
Concasseuse	20° C	20° C	Pas d'échauffement
Échantillon stocké à froid	13° C	13,5° C	Échauffement non significatif
Échantillon congelé	- 0,5° C	1,8° C	Échauffement très faible

→ L'homogénéisation de l'échantillon au laboratoire (homogénéisation à la main, broyage < 2 mm) n'induit qu'un échauffement mineur de l'échantillon. Il est peu probable que du polluant se perde en quantité significative lors de cette étape, si elle est exécutée correctement .

Détection de HCC dans un échantillon de matière solide



Nombre d'échantillons de matière solide analysés : 618

- dont échantillons avec HCC détectés : 318 (52 %)


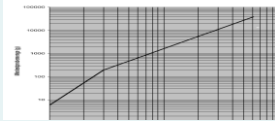
- dont échantillons sans Tri ni Per : 11 (3,5 %) (8 seulement cis-1.2-DCE ; 3 seulement 1.1.1-Tri)

→ 96 % de tous les échantillons de matière solide dans lesquels des HCC ont été détectés renferment du trichloréthène et / ou du tétrachloréthène. Ce sont les substances les moins difficiles à analyser.


→ **Mais : cela reflète-t-il la réalité ?**

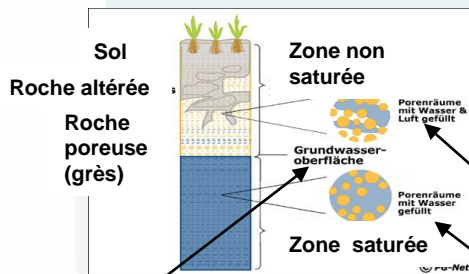
→ à comparer avec les quantités de HCC utilisées

Responsabilité du conseiller et de l'opérateur de l'échantillonnage

Actions	Points critiques	Mesures
Échantillonnage dans un forage ou dans un sondage par carottier battu	Échauffement à l'interface échantillon-forage	Prélèvement au milieu de la carotte
Échantillonnage à la pelle mécanique 	Dans une paroi moulée Sécurité du travail !	Autre possibilité : Prélèvement de l'échantillon directement dans le godet de la pelle mécanique Mais : contact de longue durée entre l'échantillon et l'air ambiant
Quantité minimale prélevée 	La quantité minimale devant être prélevée en fonction de la granulométrie maximale de l'échantillon est décrite dans la documentation de l'OFEV sur les méthodes d'analyse.	Prélèvement de la fraction fine. Extrapolation de la teneur globale en estimant la part de fraction grossière

Responsabilité du conseiller et de l'opérateur de l'échantillonnage

Actions	Points critiques	Mesures
<p>Protocole</p> 	<p>Tous les détails de l'échantillonnage (y c. description de la matrice, des conditions météorologiques, des résultats organoleptiques, des récipients contenant les échantillons, etc.) sont impérativement nécessaires pour interpréter ultérieurement les résultats.</p>	<p>Dresser un procès-verbal détaillé de l'échantillonnage.</p>
<p>Prise en compte de la nature du sous-sol / de la matrice de l'échantillon</p>	<p>Le matériel contenant peu de carbone organique (p. ex. le gravier) adsorbe mal les substances organiques. Une perte de substance peut donc se produire rapidement lors de l'échantillonnage dans un matériau graveleux.</p>	<p>Les échantillons doivent être introduits dans des récipients en verre à verrouillage étanche aussitôt après leur prélèvement, puis stockés à basse température (4° C) jusqu'à l'analyse (voir ci-dessous)</p>
<p>Échantillonnage dans la zone non saturée ou saturée</p>	<p>Système à trois phases : Matière solide, eau interstitielle, air interstitiel.</p> <p>Dans la zone non saturée, la répartition des polluants est généralement en équilibre avec les trois phases. Dans la zone saturée, il est possible que l'équilibre ne soit pas (encore) instauré du fait de la dynamique du milieu.</p>	<p>Lors de l'analyse en laboratoire, on détermine la quantité totale de substance présente dans l'échantillon, puis on estime sa teneur dans la matière solide ramenée au poids de l'échantillon sec.</p> <p>On ne distingue pas si la substance analysée est liée à la matière solide (adsorbée) ou dissoute dans l'eau interstitielle.</p>



Surface de la
nappe
phréatique


; 2015 ; Échan

Pores remplis
d'eau



Pores remplis
d'eau et d'air

lix Bühler

Responsabilité du conseiller et de l'opérateur de l'échantillonnage

Actions	Points critiques	Mesures
<p>Éviter les pertes de substance lors du transport</p> 	<p>L'échantillon ne doit subir aucune modification entre le prélèvement et la mesure en laboratoire. Il faut en particulier éviter toute perte de substance volatile par dégazage.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Introduire l'échantillon dans un récipient (généralement en verre) à verrouillage étanche. - Laisser aussi peu d'espace que possible ; remplir le récipient à ras bord. - Refroidir immédiatement l'échantillon à 4° C. - Le transporter à l'état refroidi. <p>Autres possibilités :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Recouvrir l'échantillon de solvant organique aussitôt après son prélèvement sur le terrain. - Transporter le mélange refroidi échantillon / solvant au laboratoire.
<p>Assurer la qualité de l'échantillonnage et du transport</p>	<p>Veiller à ce que toutes les étapes susceptibles d'exercer une influence sur l'échantillon puissent être entièrement retracées.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Former / instruire l'opérateur de l'échantillonnage. - Communiquer avec le laboratoire. - Dresser un procès-verbal complet et retraceable de l'échantillonnage.

Responsabilité du laboratoire

Action	Points critiques	Mesures
<p>Préparation de l'échantillon</p>  	<p>La préparation de l'échantillon de sol (pour obtenir un échantillon de laboratoire homogène et représentatif) est affectée d'une relativement grande incertitude.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Préparation : les échantillons sont difficiles à homogénéiser, car leur traitement mécanique peut générer une perte de substance d'ampleur inconnue. - Mais (voir ci-dessus) des mesures effectuées en laboratoire montrent que l'échauffement occasionné par le broyage est faible. 	<ul style="list-style-type: none"> - L'échantillon est homogénéisé à la main au laboratoire, dans un état aussi froid que possible sans être congelé. - Le matériel grossier éventuel peut être séparé de la fraction fine, broyé sommairement, puis rajouté à la fraction fine au laboratoire. - Pas de broyage fin au laboratoire. <p>Il est possible d'échantillonner et d'analyser uniquement la fraction fine pour autant que les polluants soient adsorbés à la surface de la matrice. Puis on estime la teneur en polluant de l'ensemble de la matrice après avoir déterminé sa distribution granulométrique.</p>

Responsabilité du laboratoire

Actions

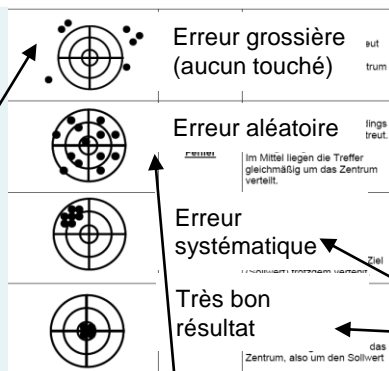
Analyse en laboratoire
Validation de la méthode

Définir

Implémenter

Tester

Affiner



Points critiques

Chaque méthode d'analyse doit être validée. Les données tirées de la validation indiquent si la méthode est appropriée pour répondre à la question posée.

Mais les problèmes suivants se posent dans le cas des substances volatiles :

- Il est difficile de valider l'ensemble de la procédure (y c. la préparation / extraction) faute de matériel de référence.
- Très peu d'essais interlaboratoires sont proposés – il existe peu de possibilités de comparaison avec d'autres laboratoires, car aucun échantillon de référence homogène n'est disponible.

Conclusion : l'analyse en laboratoire est affectée d'une relativement grande incertitude.

Mesure

Appliquer des instructions d'analyse définies (recueil de méthodes de l'OFEV) pour garantir des résultats représentatifs, reproductibles et comparables.




Précision faible: les coups sont largement dispersés
Exactitude faible : les coups sont très éloignés du centre

Précision faible : aucune erreur grossière, mais les coups sont largement dispersés
Exactitude bonne : les coups sont distribués symétriquement autour du centre

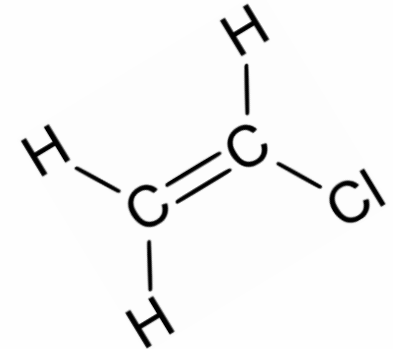
Précision bonne : tous les coups sont proches les uns des autres
Exactitude faible : le but (valeur à obtenir) est manqué bien que tous les coups soient proches les uns des autres

Précision bonne : tous les coups sont proches les uns des autres
Exactitude bonne : tous les coups sont très proches du centre (de la valeur à obtenir)

Responsabilité du laboratoire

Action	Point critique	Mesures
<p>Assurance qualité de l'analyse en laboratoire</p> 	<p>Les polluants doivent être identifiés et quantifiés indubitablement à l'aide d'une méthode d'analyse appropriée.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - La méthode doit être validée (compte tenu des restrictions mentionnées précédemment). - Les laboratoires qui travaillent selon un système de gestion de la qualité défini (p. ex. ISO 17025) disposent généralement des connaissances requises pour analyser de tels échantillons. - Il est important d'instaurer une collaboration étroite avec la personne qui étudie le site contaminé et avec celle procède à l'échantillonnage (surtout pour la méthode consistant à recouvrir l'échantillon de solvant sur le site).

Problème du chlorure de vinyle (CV)



- Gazeux à 20° C → extrêmement volatil
- Cancérogène
- Généralement pas à l'origine du foyer de pollution, mais plutôt issu de la dégradation d'autres HCC (parfois de la production de PVC)
- Peu adsorbable → guère capté par adsorption d'air interstitiel sur du charbon actif
- Valeur limite basse dans les eaux souterraines (0,1 µg/l) → proche du seuil de quantification

Solutions

- Mesurer le gaz directement sur le site
- Appliquer une méthode de mesure directe du gaz (tubes réactifs Dräger)
- Capturer de l'air interstitiel dans des ampoules à gaz