

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

APPLICATION DE LA SPECTROMÉTRIE DE FLUORESCENCE X À L'ANALYSE IN
SITU DES MÉTAUX DANS LES SOLS CONTAMINÉS

PAR
Imen BAYOULI

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
COMME EXIGENCE PARTIELLE À L'OBTENTION DE
LA MAÎTRISE AVEC MÉMOIRE EN GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT
M. Sc. A.

MONTREAL, LE 16 AOÛT 2016

©Tous droits réservés, Imen Bayouli, 2016

©Tous droits réservés

Cette licence signifie qu'il est interdit de reproduire, d'enregistrer ou de diffuser en tout ou en partie, le présent document. Le lecteur qui désire imprimer ou conserver sur un autre media une partie importante de ce document, doit obligatoirement en demander l'autorisation à l'auteur.

PRÉSENTATION DU JURY

CE MÉMOIRE A ÉTÉ ÉVALUÉ

PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

M. Jean-Sébastien Dubé, directeur de mémoire
Département Génie de la Construction à l'École de technologie supérieure

M. Yannik Éthier, président du jury
Département Génie de la Construction à l'École de technologie supérieure

M. François Duhaime, membre du jury
Département Génie de la Construction à l'École de technologie supérieure

IL A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 19 JUILLET 2016

A L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à exprimer toute ma gratitude à mon directeur de mémoire, Monsieur Jean-Sébastien Dubé, pour m'avoir offert l'encadrement scientifique et fourni le support matériel et le soutien financier, nécessaires afin de mener à bien ce projet de recherche.

Mes remerciements vont également à Jean-Philippe Boudreault et Mirela Sona pour m'avoir dispensé de précieux conseils dès le début de ce mémoire, ainsi que tous mes collègues, chercheurs et techniciens, du laboratoire LG2 pour leurs collaborations.

Ma reconnaissance s'adresse tout particulièrement à mes parents pour leur support moral et financier tout au long de mes années d'études, à mon mari pour sa patience et ses encouragements ainsi que mes proches et amis qui m'ont soutenu et encouragé tout au long de cette maîtrise.

Enfin, je dédie ce mémoire à la mémoire de mon grand-père.

APPLICATION DE LA SPECTROMÉTRIE DE FLUORESCENCE X À L'ANALYSE IN-SITU DES MÉTAUX DANS LES SOLS CONTAMINÉS

Imen BAYOULI

RÉSUMÉ

Les terrains contaminés, notamment en milieu urbain, représentent un enjeu conséquent pour le secteur public ainsi que les détenteurs privés de ces terrains. Cet enjeu prend de plus en plus d'importance étant donné la pénurie des terrains que connaît la plupart des villes à nos jours. En effet, à la fin de l'année 2010, environ 8000 terrains contaminés ont été recensés dans les 17 régions administratives du Québec, dont environ 1500 à Montréal. Les régions de Montréal et de la Montérégie représentent 45% du nombre total de sites contaminés au Québec. De ce fait, l'objectif pour les acteurs concernés est la revalorisation de ces terrains par leur réintégration dans le tissu socio-économique. Ceci nécessite une remise en état de ces terrains contaminés. Il s'agit en premier lieu d'effectuer une évaluation environnementale qui permet de repérer les risques de contamination potentiels. En second lieu, il s'agit de réaliser une caractérisation qui consiste à déterminer avec précision la nature, la mobilité et l'étendue de la contamination d'un sol, à partir d'échantillons prélevés. En dernier lieu, il s'agit de procéder à la réhabilitation, si besoin, à l'aide d'approches d'assainissement in situ ou ex-situ telles que les traitements de sol (biologique, chimique ou thermique), d'enfouissement ou de valorisation.

Afin de mener à bien les étapes d'intervention susmentionnées et plus spécifiquement la caractérisation du sol, des procédures pour un échantillonnage représentatif des sols doivent être utilisées ainsi que des techniques d'analyse efficaces. L'appareil utilisé dans le cadre de ce projet est le XRF (spectromètre à fluorescence X). Cet appareil permet l'analyse des métaux dans le sol et peut s'utiliser tant en laboratoire que sur le terrain. Son utilisation in situ permet ainsi un gain en temps et en argent, étant donné qu'un très grand nombre de mesures peut être effectué sans ou avec un minimum de préparation au préalable. Ceci pourrait affecter la précision des mesures effectuées par l'appareil, car la préparation aurait permis l'atténuation des effets des interférences telles que l'humidité et la granulométrie du sol.

Ainsi donc l'objectif de ce projet a été d'étudier l'utilisation du XRF *in situ*. Une évaluation des deux interférences citées ci-dessus et de leurs influences sur la précision des mesures, a été faite. Les résultats obtenus ont montré que l'augmentation de la teneur en eau dans le sol entraîne la diminution de la concentration mesurée. Les résultats de six métaux lourds, parmi ceux analysés, sont présentés dans ce rapport : As, Cu, Ni, Pb, Sn et Zn. D'une manière générale et par rapport à un échantillon de sol séché, à 10% de teneur en eau massique correspond une diminution de 15% de la concentration mesurée en moyenne. Similairement, à 20% de teneur en eau correspond une diminution de 26% et à 30% la concentration mesurée diminue de 37% environ. Concernant la granulométrie, les résultats ont montré que pour la plupart des métaux analysés, le broyage du sol entraîne une diminution de la

VIII

concentration mesurée. Celle-ci a diminué en moyenne de 29% lorsque le sol est broyé et tamisé à 2 mm et de 31% lorsqu'il est broyé et tamisé à 200 μm . Néanmoins le nickel (Ni) et l'étain (Sn) ont montré une tendance opposée, le broyage, dans leur cas, entraînant une augmentation de la concentration mesurée.

L'évaluation des trois scénarios de préparation d'échantillons (humides et non broyés à la réception) proposés dans le cadre de ce projet, montre que pour la plupart des métaux, le séchage et le broyage à 2 mm, donnent les résultats les plus proches de ceux obtenus par une technique d'analyse conventionnelle (ICP).

Mots clés: XRF, Contamination de sol, Analyse in situ, Métaux lourds, Interférences

APPLICATION OF X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY TO THE IN SITU ANALYSIS OF METALS IN CONTAMINATED SOILS

Imen BAYOULI

ABSTRACT

Contaminated sites, particularly in urban areas, represent a great challenge for the public sector as well as private holders. This issue takes on more and more importance given the shortage of land, common to most of cities nowadays. Indeed, in 2010, approximately 8000 contaminated sites had been identified in 17 administrative regions of the Province of Quebec, from which approximately 1500 are in Montreal. The regions of Montreal and Montérégie represent 45% of the total number on contaminated sites in Quebec. The main objective for the actors concerned is the reuse of these sites by their re-integration in the economic and social development. This requires the remediation of these contaminated lands. The first step in the remediation process is an environmental assessment to identify the risks of potential contamination. Then site characterization is performed to determine with precision the nature, the mobility and the extent of the contamination. Finally, remediation is conducted using in situ or ex-situ soil treatment techniques (biological, chemical or thermal) followed by the redevelopment of the site.

In order to carry out this remediation process, and more specifically site characterization, representative sampling procedures and efficient analytical techniques are required. The device used in this project is the XRF (X-ray fluorescence spectrometry). This device allows the analysis of metals in the soil and may be used both in the laboratory and on the field. Its use in situ could reduce time and money constraints during site characterization, given that a very large number of measures can be carried out with a minimum of sample preparation. The amount of sample preparation could affect the accuracy of the measurements made by the device by mitigating of the effects of interferences such as moisture and particle size.

The objective of this project was to study the use of XRF *in situ*. To do this, an evaluation of two interferences cited above and their influences on the accuracy of the measures, has been made. The results obtained showed that the increase in the water content of the soil leads to the decrease of the concentration measured. The results for six selected heavy metals are presented in this report: As, Cu, Ni, Pb, Sn and Zn. Globally, a 10% increase in water content, corresponded to a decrease of 15% in the measured concentration. Similarly, 20% and 30% increases in water content corresponded to decreases of 26% and 30% respectively in the measured concentrations. Regarding the influence of particle size, the results have shown that for most of the metals analyzed, grinding the soil lead to a decrease in the measured concentration. The latter has decreased by an average of 29% when the soil was ground to a particle size smaller than 2 mm and 31%, when it was ground to a particle size smaller than 200 µm. Nevertheless, nickel (Ni) and tin (Sn) showed an opposite trend, with an increase in the measured concentrations following grinding.

Three scenarios for the preparation of soil samples for XRF analysis were studied in this project. For most of the metals, drying the soil and grinding it to a particle size smaller than 2 mm gave results closer to those obtained by the conventional ICP analytical technique.

Keywords: XRF, Contaminated soil, In situ analysis, Heavy metals, Interferences

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION	23
CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE	27
1.1 Introduction.....	27
1.2 Méthodes d'analyses <i>in situ</i> dans le domaine de la caractérisation des sites contaminés	27
1.2.1 Importance des techniques d'analyses <i>in situ</i>	27
1.2.2 Exemple de technique d'analyse <i>in situ</i> : LIBS.....	28
1.3 Principe et application de la spectrométrie de fluorescence X	31
1.3.1 Principe de la méthode.....	31
1.3.2 Description de l'analyseur XRF.....	31
1.3.2.1 La source de Rayonnement primaire	31
1.3.2.2 Le détecteur.....	32
1.3.3 Interactions des rayons X avec la matière.....	33
1.4 Comparaison du PXRF avec les méthodes conventionnelles d'analyse	34
1.4.1 FAAS	35
1.4.2 ICP-AES ou ICP-OES / ICP-MS	36
1.4.3 Synthèse	36
1.5 Influence des propriétés du sol sur les mesures du PXRF	41
1.5.1 Facteurs d'interférences.....	42
1.5.1.1 Effet de la granulométrie	42
1.5.1.2 Effet de la teneur en eau.....	42
1.5.1.3 Effet de l'irrégularité de la surface	43
1.5.2 Méthodes de correction des interférences	44
1.5.2.1 Correction de l'effet de la teneur en eau du sol.....	44
1.5.2.2 Correction de l'effet de l'irrégularité de la surface.....	45
1.6 Conclusion	46
CHAPITRE 2 MATÉRIELS ET MÉTHODES.....	47
2.1 Plans factoriel et expérimental.....	47
2.2 Préparation des échantillons	48
2.2.1 Séparation mécanique	50
2.2.2 Broyage	50
2.2.3 Humidification	53
2.3 Étude granulométrique.....	54
2.4 Mesure des concentrations des métaux.....	57
2.4.1 XRF.....	57
2.4.1.1 Type du support	57
2.4.1.2 Choix du temps de mesure.....	57
2.4.1.3 Choix des filtres	58
2.4.1.4 Choix de l'écart-type.....	59

2.4.1.5	Analyse des matériaux de référence	59
2.4.2	ICP.....	61
2.5	Traitement des données.....	61
2.5.1	Choix de la méthode de traitement.....	61
2.5.2	Procédure analytique par MINITAB.....	62
2.5.3	Calcul des coefficients de variation	63
2.6	Contrôle et assurance de la qualité.....	64
CHAPITRE 3 RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS		67
3.1	Choix des métaux étudiés	67
3.2	Effet de la teneur en eau.....	68
3.2.1	Comparaisons des concentrations médianes	69
3.2.2	Comparaison des concentrations analysées par XRF à différentes teneurs en eau à celles analysées par ICP	73
3.2.3	Comparaison des concentrations médianes aux trois niveaux de broyage étudiés (G_0 , G_1 et G_2)	75
3.3	Effet de la granulométrie	77
3.3.1	Comparaison des concentrations médianes.....	77
3.3.2	Comparaison des concentrations analysées par XRF à différentes tailles nominales de particules à celles analysées par ICP.....	79
3.3.3	Comparaison des concentrations médianes aux quatre teneurs en eau étudiées (H_0 , H_{10} , H_{20} et H_{30})	81
3.4	Analyse de la variabilité des mesures par XRF	83
3.4.1	Analyse de la variabilité globale pour l'ensemble des mesures	83
3.4.1.1	Effet de la teneur en eau.....	83
3.4.1.2	Effet de la granulométrie	84
3.4.2	Analyse de la variabilité intra et inter-échantillons.....	85
3.4.2.1	Variabilité intra-échantillons	85
3.4.2.2	Variabilité inter-échantillons	87
CHAPITRE 4 DISCUSSION		89
4.1	Analyse des concentrations médianes mesurées par XRF	89
4.1.1	Effet de la teneur en eau sur la concentration des métaux dans le sol	89
4.1.2	Effet de la granulométrie sur la concentration des métaux dans le sol	91
4.1.3	L'effet combiné de la teneur en eau et la granulométrie sur la concentration des métaux dans le sol.....	93
4.2	Propositions de protocole pour la préparation des échantillons avant la mesure XRF ..	94
CONCLUSION.....		99
RECOMMANDATIONS		103
ANNEXE I	SÉCHAGE DES ÉCHANTILLONS AVANT ANALYSE XRF.....	105
ANNEXE II	ANALYSE DE LA DISTRIBUTION GRANULOMÉTRIQUE PAR GRANULOMÈTRE LASER.....	107

ANNEXE III	MESURES PRÉLIMINAIRES PAR XRF	111
ANNEXE IV	RÉSULTATS DES ANALYSES DE MÉTAUX DANS LE SOL PAR ICP	113
ANNEXE V	CALCUL DU POURCENTAGE DE VALEURS INFÉRIEURES À LA LIMITE DE DÉTECTION (LOD)	121
ANNEXE VI	EFFET DE LA TENEUR EN EAU DU SOL SUR LES ÉCHANTILLONS BROYÉS.....	123
ANNEXE VII	EFFET DU BROYAGE SUR LES ÉCHANTILLONS HUMIDIFIÉS	125
ANNEXE VIII	ANALYSE DE LA VARIABILITÉ INTRA-ÉCHANTILLON	129
ANNEXE IX	ANALYSE DE LA VARIABILITÉ INTER-ÉCHANTILLONS	131
ANNEXE X	EFFET DES FACTEURS D'INTERFÉRENCES SUR LES CONCENTRATIONS MESURÉES PAR XRF	133
ANNEXE XI	GRILLE DES CRITÈRES GÉNÉRIQUES POUR LES SOLS	135
ANNEXE XII	COMPARAISON ENTRE LA CONCENTRATION ANALYSÉE PAR ICP ET LES CRITÈRES GÉNÉRIQUES DE CONTAMINATION POUR LE SOL	137
BIBLIOGRAPHIE		139

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1.1	Corrélations entre le XRF <i>in situ</i> et les méthodes conventionnelles38
Tableau 2.1	Plan Factoriel47
Tableau 2.2	Liste des éléments analysés par filtre.....58
Tableau 2.3	Mesure par XRF de la concentration de métaux dans les échantillons certifiés.....60
Tableau 3.1	Dénombrement des valeurs inférieures à la LOD.....68
Tableau 3.2	Comparaison des concentrations médianes70
Tableau 3.3	Comparaison des résultats d'analyse entre le XRF et l'ICP74
Tableau 3.4	Comparaison des concentrations médianes78
Tableau 3.5	Comparaison des résultats d'analyse entre le XRF et l'ICP80
Tableau 3.6	Effet de la teneur en eau sur la variabilité intra-échantillons.....86
Tableau 3.7	Effet de la granulométrie sur la variabilité intra-échantillons86
Tableau 3.8	Effet de la teneur en eau sur la variabilité inter-échantillons.....88
Tableau 3.9	Effet de la granulométrie sur la variabilité inter-échantillons88
Tableau 4.3	Premier scénario: Sol non broyé et humide (G ₀ -H ₃₀)96
Tableau 4.4	Deuxième scénario: Sol non broyé et humide (G ₀ -H ₂₀)97
Tableau 4.5	Troisième scénario: Sol non broyé et humide (G ₀ -H ₁₀).....97

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1.1	Principe de la spectrométrie de fluorescence X.....32
Figure 1.2	Principes de la fluorescence X (RNCan, 2010)33
Figure 1.3	Techniques d'analyse par spectrométrie atomique (Janssens et al., 2010) 34
Figure 2.1	Plan expérimental.....49
Figure 2.2	Séparateur rotatif.....50
Figure 2.3	Illustration des étapes expérimentales52
Figure 2.4	Illustration des étapes expérimentales53
Figure 2.5	La distribution granulométrique des échantillons broyés à 2 mm en fonction du pourcentage de volume cumulé56
Figure 2.6	La distribution granulométrique des échantillons broyés à 200 µm en fonction du pourcentage de volume cumulé56
Figure 3.1	Diminution relative de la concentration médiane des différents métaux...72
Figure 3.2	Comparaison de la Concentration médiane pour chaque teneur en eau par rapport à H ₀ (selon les trois niveaux de broyage)76
Figure 3.3	Variation de la différence relative par rapport à G ₀ en fonction de teneur en eau (Moyenne Cu, Pb, Zn et As).....81
Figure 3.4	Variation de la différence relative par rapport à G ₀ en fonction de teneur en eau pour Ni (plein) et Sn (hachuré).....82
Figure 3.5	Coefficient de variation à différentes teneurs en eau: CV (%)84
Figure 3.6	Coefficient de variation à différentes granulométries: CV (%)85
Figure 4.1	Effet de la teneur en eau sur les concentrations médianes mesurées par XRF sur des échantillons non broyés (G ₀) et normalisées par rapport au critère générique B (ANNEXE IX).....90
Figure 4.3	Effet de la granulométrie du sol sur les concentrations médianes mesurées92

Figure 4.4	Comparaison par rapport à un échantillon humide et non broyé, des concentrations médianes selon la combinaison des deux facteurs expérimentaux (Teneur en eau et Granulométrie)	94
------------	---	----

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

ANOVA	Analysis Of Variance
BPC	Biphényles Polychlorés
BTEX	Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylène
C_{med}	Concentration médiane
C_{moy}	Concentration moyenne
CV	Coefficient de Variation
EMP	Empirical calibration
FAAS	Flame Atomic Absorption Spectrometry
FP	Fundamental Parameters calibration
HAP	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma - Mass Spectroscopy
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry
KST	Korean Standard Test
LG2	Laboratoire de Géotechnique et de Génie géoenvironnemental
LIBS	Laser Induced Breakdown Spectroscopy
LOD	Limit Of Detection
PXRF	Portable X-Ray Fluorescence
RSD	Relative Standard Deviation
SD	Standard Deviation
SFX	Spectrométrie de Fluorescence X
W-coil AAS	Tungsten (W) coil Atomic Absorption Spectrometry
XRF	X-Ray Fluorescence

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

m	Masse
mm	Millimètres
ns	Nanosecondes
tr/min	Tours par minute
tr/s	Tours par seconde
μm	Micromètres
μs	Microsecondes
σ	Sigma: écart type

INTRODUCTION

Le sol a été défini par l'Organisation des Nations unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO), comme « un corps naturel comprenant des couches (horizons) qui sont composées de matériaux altérés minéraux, de matières organiques, d'air et d'eau ». Il est également défini comme, l'une des composantes des écosystèmes qui sont des concepts plus larges englobant la végétation, l'eau et le climat, en plus des considérations sociales et économiques. Cette deuxième définition met en évidence l'interaction entre le sol et les différents autres composants d'un écosystème, dont l'être humain ou l'activité humaine. Celle-ci peut avoir des effets néfastes sur l'état des sols et entraîner leur dégradation. Effectivement, la contamination des sols est due principalement mais non exclusivement à des facteurs anthropiques. Ceci est dû à la présence d'une teneur assez élevée d'un ou plusieurs éléments minéraux tels que l'arsenic (As), le mercure (Hg), le cadmium (Cd) ou l'uranium (U). Ces éléments étant naturellement présents dans l'environnement, il s'agit donc d'une contamination d'origine naturelle appelée aussi pollution géogénique (Actu-environnement, 2015).

Ces six dernières décennies ont été marquées par une prise de conscience environnementale croissante, et ce à l'échelle mondiale. Ceci vis à vis du grand développement industriel qui a mis en péril, tant les ressources naturelles que la santé humaine. Plusieurs problèmes environnementaux ont été ainsi décelés, entre autre la problématique des terrains contaminés. Que ce soit sur le plan international ou dans le contexte du Québec, les efforts ont été déployés afin de remédier aux conséquences de cette industrialisation accrue et irresponsable, sur la ressource sol. Ces efforts se sont concentrés principalement sur deux aspects. D'une part, un aspect préventif à travers l'élaboration d'une législation adéquate et de mesures incitatifs dans une optique de développement durable. D'autre part, un aspect curatif à travers également une législation pointue qui met en place les règles d'intervention sur les terrains contaminés et l'application du principe pollueur-payeur.

Sur le plan législatif, plusieurs lois et règlements régissent la problématique des terrains contaminés au Québec, et ce sur les trois niveaux de réglementation: fédéral, provincial et municipal. Un inventaire détaillé de la législation et la documentation technique appliquées à la gestion des terrains contaminés, a été réalisé dans le cadre du "Forum Géoenvironnement 2010" (ACLE, 2010). En ce qui concerne la réglementation fédérale, il est possible de se référer à la Loi Canadienne sur la Protection de l'Environnement (LCPE) qui a été adoptée en 1999. Elle vise, d'une façon générale, la prévention de la pollution et la protection de l'environnement et de la santé humaine. La réglementation provinciale, quant à elle, est appliquée dans la majorité des cas de gestion de terrains contaminés au Québec, sauf en cas d'incompatibilité avec la réglementation fédérale. Maintes législations provinciales ont été mises en œuvre, dont principalement la Loi sur la Qualité de l'Environnement (LQE) adoptée en 1972. Cette loi met en place le cadre général visant la préservation de la qualité de l'environnement, la promotion de son assainissement et la prévention de sa détérioration. Elle est également en constante évolution afin de répondre aux problématiques environnementales spécifiques et émergentes. D'autres textes législatifs liés à cette loi et importants à citer sont, la Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés, adoptée en 1998 et actuellement en révision. Ainsi que le Règlement sur la protection et la réhabilitation des terrains (RPRT) a adopté en 2003 et modifié en 2011. Il fixe les valeurs limites réglementaires, les secteurs d'activités industrielles et commerciales visées et encadre la caractérisation des terrains et leur réhabilitation si requise.

L'application de cette réglementation, en particulier lors des études environnementales de site incluant les quatre phases d'étude et d'intervention sur un site¹, a nécessité, tout au long de ces années, un développement des connaissances scientifiques et du savoir-faire technologique. En effet, des appareils d'analyse doivent être utilisés afin de déterminer la concentration des contaminants (suspectés dans la phase I, présents dans la phase II et baissés ou éliminés dans la phase de réhabilitation et de suivi). Cette concentration est par la suite comparée aux niveaux des critères génériques (ANNEXE XI). Ceci en vue de classer le sol

¹ Évaluation environnementale (Phase I); Caractérisation environnementale (Phase II); Réhabilitation environnementale (Phase III) et suivi environnemental

selon ces critères permettant ainsi d'évaluer l'ampleur d'une contamination dans un site donné.

Le recours aux méthodes d'analyses conventionnelles utilisant des appareils de laboratoire, est la pratique la plus répandue car celles-ci fournissent des résultats de qualité « quantitative ». Toutefois, ces dernières années, d'autres méthodes d'analyses sont de plus en plus utilisées. Il s'agit des méthodes d'analyse *in situ*, impliquant l'utilisation d'appareils mobiles, tel que le spectromètre à fluorescence X (XRF). Ces appareils permettent l'obtention de mesures sans une préparation complexe préalable à l'analyse. Les résultats obtenus par le XRF ne sont pourtant pas considérés jusqu'à lors comme résultats finaux, mais comme résultats à caractère qualitatif ou semi-quantitatif dans certains cas.

Ainsi, l'objectif général du présent projet de recherche serait d'optimiser l'utilisation du XRF afin d'améliorer la qualité et la précision des résultats produits par l'appareil. Des objectifs secondaires ont été fixés afin de mener à la réalisation de l'objectif énoncé. Il faudrait d'abord, cerner les interférences reliées à la mesure *in situ* des échantillons de sol par XRF. Ensuite, il importe de mesurer l'influence de ces interférences sur la précision de la mesure. Finalement, proposer un protocole d'analyse permettant l'atténuation de l'effet de ces interférences tout en effectuant le minimum de préparation possible.

Ce rapport décrit le cheminement suivi dans le but d'atteindre les objectifs du projet mentionnés ci-dessus. Il se divise en quatre chapitres; le premier chapitre sera une revue de littérature élaborée afin de dresser l'état de l'art sur les méthodes d'analyse, en particulier des contaminants inorganiques, et les interférences observées. Un deuxième chapitre exposera l'approche méthodologique mise en place ainsi que les ressources matérielles et logicielles utilisées pour ces fins. Le troisième chapitre présentera les résultats obtenus ainsi que leurs interprétations. Finalement, un dernier chapitre comportera une discussion prenant en compte l'ensemble des résultats et des interprétations.

CHAPITRE 1

REVUE DE LITTÉRATURE

1.1 Introduction

Cette revue de littérature présente dans une première partie, les principales méthodes d'analyses *in situ* appliquées dans le domaine de la caractérisation et la gestion des sites contaminés. Ensuite, le principe physique de la spectrométrie de fluorescence X et l'application *in situ* de cette méthode d'analyse sont décrits en détail. La deuxième partie est consacrée aux interférences qui peuvent altérer la précision des mesures effectuées sur le terrain, par un spectromètre de fluorescence X portable (PXRF). Une dernière partie présentera les solutions proposées dans la littérature, pour la correction des différents facteurs d'interférence.

1.2 Méthodes d'analyses *in situ* dans le domaine de la caractérisation des sites contaminés

1.2.1 Importance des techniques d'analyses *in situ*

L'analyse des échantillons de sol est une étape clé dans le processus de caractérisation des sites contaminés. Elle permet l'identification des contaminants et la détermination de l'étendue et du degré de contamination dans un site donné. La performance des méthodes d'analyses utilisées est donc essentielle pour assurer une bonne évaluation et par la suite choisir une stratégie de remédiation adéquate.

Actuellement, les méthodes d'analyses dites conventionnelles, traditionnelles ou de laboratoire, demeurent celles qui fournissent les résultats les plus précis et fiables en comparaison à la majorité des méthodes d'analyses *in situ* (Hou, He et Jones, 2004; Hou et Jones, 2000; Lopez-Avila et Hill, 1997). Or, l'application de ces méthodes requiert obligatoirement des étapes préalables à l'analyse : (a) la collecte des échantillons, (b) le

transport au laboratoire, (c) la conservation des échantillons dans des conditions spécifiques et (d) la préparation physique et chimique de l'échantillon telle l'extraction ou la digestion acide qui est souvent appliquée (Hou, He et Jones, 2004). Ces étapes additionnelles engendrent un temps supplémentaire outre le temps nécessaire à l'obtention des résultats et qui peut durer jusqu'à plusieurs jours (dépendamment de la matrice analysée et de la méthode utilisée pour l'analyse). Des coûts supplémentaires liés au transport et à la conservation des échantillons peuvent également être rajoutés aux frais des analyses.

Les méthodes d'analyses *in situ* sont de plus en plus utilisées dans le cadre de la caractérisation d'un site contaminé. Lopez-Avila et Hill (1997) ont souligné l'intérêt du développement de ces méthodes vu le gain en temps et en argent lié à l'élimination des étapes (a), (b) et (c) et l'élimination ou la simplification de l'étape (d). Cependant, en minimisant ces étapes, la fiabilité et la précision des mesures sont affectées et ainsi, dans la plupart des cas, elles ne sont pas considérées comme mesures finales. L'obtention de données préliminaires sur le terrain, même si elles sont relativement moins précises et qu'elles nécessitent une validation par d'autres méthodes conventionnelles, facilite la prise de décision dans le cadre de l'évaluation de la contamination d'un site. En effet, ces données généralement jugées comme semi-quantitatives permettent aux décideurs et aux gestionnaires de sites d'agir en temps réel et d'optimiser la planification de l'échantillonnage tout en minimisant le nombre d'échantillons et en ciblant les zones à échantillonner.

1.2.2 Exemple de technique d'analyse *in situ*: LIBS

Différentes méthodes d'analyse *in situ* ont été conçues pour chaque type de contaminant. Les principaux contaminants analysés dans le sol peuvent être classés en deux grandes familles: les composants organiques (HAP, BPC, BTEX, Dioxines ...) et inorganiques (principalement les métaux). Cette revue bibliographique se limite aux méthodes d'analyse des métaux. En effet, plusieurs techniques ont été développées pour l'analyse des métaux dans le sol. Parmi ces techniques il y a des méthodes conventionnelles de laboratoire qui ont été adaptées au terrain tels que le XRF, le LIBS et le W-coil AAS (Hou, He et Jones, 2004). Deux de ces

méthodes seront étudiées dans ce rapport: le LIBS qui sera présenté dans cette section et le XRF qui sera décrit en détail dans les prochains chapitres.

Comme décrit par Hou et Jones (2000) et Wainner et al. (2001), le LIBS est une technique de spectroscopie d'émission atomique qui permet une analyse *in situ* rapide et non destructive des échantillons solides, liquides ou gazeux. Le principe de la méthode consiste en l'irradiation d'un échantillon par un faisceau laser formant un plasma très énergétique lorsque le seuil de claquage du matériau analysé est dépassé. Les rayons émis par le plasma permettent d'identifier les éléments analysés et de mesurer leurs concentrations proportionnelles aux intensités du spectre obtenu. Une description plus détaillée du principe de cette technique a été présentée par Capitelli et al. (2002). Outre, le gain en temps et en argent puisque cette méthode ne nécessite une préparation laborieuse de l'échantillon à analyser, le LIBS présente plusieurs autres avantages, par rapport aux méthodes conventionnelles, tels que la possibilité d'analyser des petits échantillons allant de quelques μm à 1 mm. Il permet aussi de réaliser une analyse multiéléments, d'obtenir des limites de détection assez basses et d'utiliser une télédétection directe ou par interface fibre optique (Senesi et al., 2009). Malgré que cette technique n'est pas aussi développée que le PXRF, plusieurs travaux de recherche tendent à améliorer sa performance afin qu'elle puisse concurrencer le PXRF (Ismael et al. (2011).

La précision de cette méthode a été testée par Capitelli et al. (2002) et les résultats obtenus montrent que le rapport (Concentration moyenne ICP / Concentration moyenne LIBS) est proche de 1 pour Fe, Cu et Zn et est inférieur à l'unité pour Cr, Mn, Ni et Pb. De plus, les écarts-type relatifs calculés pour les mesures du LIBS sont largement supérieurs à ceux de l'ICP excepté pour le Cr. Cette différence entre les résultats des deux techniques est expliquée selon Capitelli et al. (2002) par la variation de la température du plasma supposée être constante, les effets de matrice du sol et les propriétés de l'échantillon. Malgré l'obtention, en terme de résultats quantitatifs, d'une corrélation modérée entre les deux méthodes susmentionnées, Capitelli et al. (2002) mettent en évidence les avantages du LIBS, telle que la simplicité de la méthode en terme de préparation de l'échantillon, et soulignent

donc l'intérêt de cette technique dans les applications *in situ*. De meilleures corrélations ont été obtenues par (Senesi et al., 2009) avec des r^2 variant de 0,94 à 0,99 entre les mesures du LIBS et celles de l'ICP-OES pour les éléments suivants: Pb, Cu, Zn, V et Cr. Cette bonne corrélation a été obtenue après la normalisation de l'intensité mesurée par le LIBS; cette intensité a été normalisée en tenant compte du bruit de fond mesuré dans le spectre. Le coefficient de corrélation (r) a ainsi été exprimé par la relation entre l'intensité normalisée mesurée par le LIBS et la concentration mesurée par l'ICP.

Ismael et al. (2011) ont étudié quant à eux l'aspect semi-quantitatif des résultats. Ils ont été capables de cartographier les données mesurées avec le LIBS en représentant pour chaque élément étudié (Pb, Cu et Fe) sa distribution spatiale. Ces cartes montraient aussi la variation, selon une échelle de 6 couleurs, de la concentration de l'élément entre les différents points de mesure. Ils ont ainsi démontré que le LIBS est capable de produire, avec le recours à un GPS, des données semi-quantitatives assez représentatives. Une bonne corrélation a été obtenue entre ces données et les mesures faites par un analyseur ICP-AES en labo. Ainsi, les cartes produites sur la base des mesures effectuées par le LIBS reflètent bien la tendance des concentrations mesurées par le ICP-AES.

Une autre étude conduite par Bousquet et al. (2008), s'est intéressée à l'influence de la teneur en eau sur les mesures effectuées sur le terrain par le LIBS et les corrections possibles. Ils ont procédé à une augmentation de la teneur d'eau massique de 0 à 20% par pas de 5% pour des échantillons de sols séchés au four et manuellement homogénéisés. L'intensité du signal mesurée par le LIBS a ainsi diminué jusqu'à s'annuler en fonction de l'augmentation de la teneur d'eau. La solution proposée consistait en l'utilisation de la source laser infra-rouge en changeant manuellement entre deux régimes l'un avec des impulsions de 100 μ s permettant la vaporisation de l'eau contenue dans l'échantillon avant l'analyse et l'autre de 7ns pour l'analyse par LIBS. Ils ont conclu au terme de leur travail que cette technique de séchage par laser n'a pas prouvé son efficacité et ils ont recommandé la compression des échantillons en pastilles afin d'en extraire le maximum d'eau.

1.3 Principe et application de la spectrométrie de fluorescence X

1.3.1 Principe de la méthode

La spectrométrie de fluorescence X (SFX ou XRF en anglais) est une méthode d'analyse élémentaire utilisant une propriété physique de la matière : « La Fluorescence de rayons X » (Wikipedia, 2015). En effet, lorsqu'un échantillon est bombardé par un rayonnement primaire émis par une source d'excitation énergétique, un ou plusieurs électrons peuvent être éjectés de leurs orbitales atomiques (ou couches électroniques). Ainsi, un électron d'une couche électronique supérieure vient remplacer l'électron éjecté et libère à son tour de l'énergie sous forme de rayons X. Ce rayonnement secondaire constitue le phénomène de « Fluorescence ». (

Figure 1.2)

Chaque élément chimique est caractérisé par un spectre de fluorescence X spécifique. L'analyse de ce spectre permet d'identifier les éléments présents dans un échantillon et de déterminer leurs concentrations.

1.3.2 Description de l'analyseur XRF

Un spectromètre XRF est constitué principalement de deux parties : une source de rayonnement primaire et un détecteur. (Figure 1.1)

1.3.2.1 La source de Rayonnement primaire

Deux types de sources sont généralement utilisés :

- **Les isotopes radioactifs :** Tels que ^{55}Fe , ^{57}Co , ^{109}Cd , ^{241}Am et ^{244}Cm , c'est le rayonnement gamma émis par les noyaux de ces éléments qui est utilisé.
- **Le tube de rayons X :** Appelé aussi « Tube de Coolidge », il produit un rayonnement provoqué par le freinage d'électrons ou *Bremsstrahlung* (terme allemand utilisé à

l'échelle internationale). En effet, une tension électrique élevée est établie entre deux électrodes. Les électrons émis par la cathode sont ainsi accélérés et focalisés sur l'anode refroidie par une circulation d'eau. Ainsi, un faisceau de rayons X sort du tube par une fenêtre latérale ou frontale.

US-EPA (2003) a mis l'accent sur les avantages de l'utilisation de ce type de source par rapport aux isotopes. D'une part, il permet d'éviter les risques liés au transport d'une source radioactive. D'autres part, le flux de rayons X de ces tubes est plus important et leur puissance ne baisse pas avec le temps. En outre, ils permettent la production d'une plus large gamme d'énergies ce qui, dans le cas d'une source radioactive, nécessite l'utilisation de plusieurs isotopes. Pour tous ces raisons les tubes de rayons X sont les plus utilisés dans les PXRF.

1.3.2.2 Le détecteur

Différents types de détecteurs sont utilisés. Les plus connus sont les détecteurs utilisant un gaz, les semi-conducteurs (Si-Li) et ceux fonctionnant à la température ambiante tels que CCD, microcalorimètre.

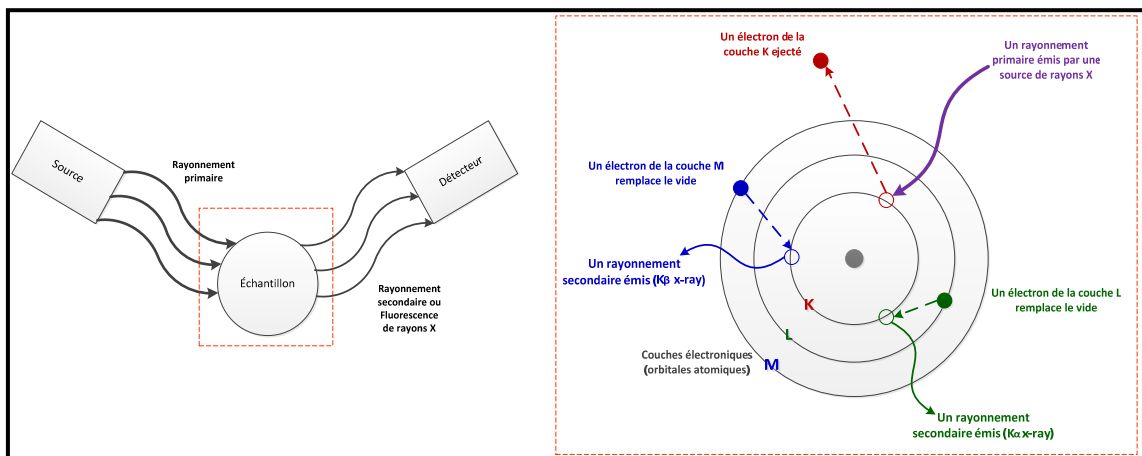


Figure 1.1 Principe de la spectrométrie de fluorescence X

1.3.3 Interactions des rayons X avec la matière

Lorsqu'un rayonnement X primaire bombarde les atomes de la matière, différents types de rayonnement peuvent avoir lieu: (i) Un rayonnement secondaire caractéristiques des éléments chimiques et qui représente la "Fluorescence X" (ii) Un rayonnement rétrodiffusé divisé en diffusion cohérente ou diffusion de Rayleigh qui se fait sans modification d'énergie et une diffusion incohérente appelée "Effet Compton" et se fait avec perte d'énergie (voir Figure 1.2).

La diffusion de Rayleigh est plus importante pour les éléments ayant un numéro atomique Z élevé alors que la diffusion Compton est plus importante pour les éléments de Z faible.

Ces deux phénomènes, la diffusion de Rayleigh et l'effet Compton, sont à l'origine du "Bruit de fond" du signal représenté par le fond continu des spectres. Le Bruit de fond peut être causé aussi par deux autres phénomènes liés à l'échantillon: la diffraction des rayons X lorsqu'il s'agit d'un échantillon cristallisé et le rayonnement continu créé par le ralentissement de charges électriques lorsque les électrons sont éjectés.

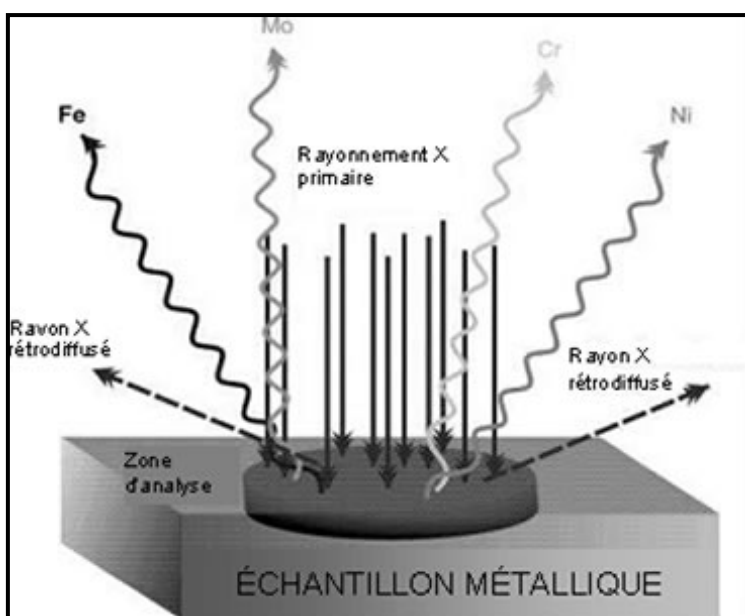


Figure 1.2 Principes de la fluorescence X
Tirée de (RNCAN, 2010)

1.4 Comparaison du PXRF avec les méthodes conventionnelles d'analyse

Comme le confirme la majorité des articles étudiés dans le cadre de cette revue de littérature, le PXRF est une méthode qui permet de gagner en coûts et en temps, comparée aux autres techniques traditionnelles. Généralement les concentrations sont obtenues en moins de 2 min (Janssens et al., 2010; Weindorf et al., 2012) ont dressé dans un tableau (Figure 1.3) une comparaison qualitative des différentes techniques d'analyse par spectrométrie atomique.

Method	Relative cost	Simultaneous multi-element capability?	Relative sensitivity	Sample types	Destructive?
Portable XRF	Low	Yes	Low	Solid	No
XRF	Medium	Yes	Low	Solid or liquid	No
ICP-AES	Medium	Yes	Medium	Liquid	Yes
ICP-MS	High	Yes	High	Liquid	Yes
ETAAS	Medium	No	Medium	Liquid or slurry	Yes
FAAS ^a	Low	No	Low	Liquid	Yes
HG-AFS ^b	Low	Limited	High	Liquid	Yes

^aFlame atomic absorption spectrometry.
^bHydride generation atomic fluorescence spectrometry.

Figure 1.3 Techniques d'analyse par spectrométrie atomique
Tirée de (Janssens et al., 2010)

Il est constaté à travers ce tableau que l'analyse par fluorescence X (*in situ* ou *ex situ*) est une méthode qui se distingue par son caractère non destructif, permettant la préservation de l'échantillon analysé. Ceci en comparaison aux autres méthodes nécessitant pour la plupart une préparation qui change irréversiblement l'état initial de l'échantillon. La méthode XRF offre également la possibilité d'analyser les échantillons sous forme solide. Il s'agit d'une

propriété intéressante pour les applications *in situ* engendrant moins de coûts et des délais plus brefs.

Des comparaisons plus détaillées entre les résultats des mesures réalisées par le PXRF et les autres méthodes ont fait l'objet de plusieurs études. Les résultats de comparaison dans tous les articles étudiés ont été présentés par la régression linéaire et la détermination du coefficient de corrélation permettant d'apprécier la corrélation entre ces méthodes et ainsi la qualité des mesures effectuées par le PXRF.

1.4.1 FAAS

La FAAS est une méthode d'analyse qui utilise une source de rayonnement dont la longueur d'onde correspond à la différence d'énergie entre l'état fondamental et un état excité des atomes de l'échantillon à analyser. Par ailleurs, l'échantillon est atomisé soit par une flamme ou un four en graphite.

Plusieurs conclusions ont pu être tirées de la comparaison effectuée par (Makinen et al., 2006) entre les mesures réalisées par PXRF et celles par FAAS afin d'analyser les concentrations de As, Cr et Cu contenues dans des échantillons de sol. Dans un premier lieu, les résultats pour As et Cu obtenus par FAAS, utilisant des échantillons séchés et tamisés à 125 μm , ont été jugés plus représentatifs (valeurs plus élevées) par rapport aux mesures *in situ* faites par PXRF sur des échantillons humides d'une teneur d'eau massique² variant entre 7% et 30% et tamisés à 4 mm. Selon (Makinen et al., 2006), les raisons qui expliquent la différence entre les résultats obtenus par ces deux méthodes sont : la variation de la teneur en eau, la taille des grains et le temps de mesure plus long en laboratoire ce qui améliore la limite de détection par rapport au terrain. Le coefficient de corrélation mesuré était d'environ 0.7 et la corrélation était moins bonne pour les échantillons à plus grandes concentrations. Concernant le Cr, les résultats obtenus par le FAAS variaient de 60 à 1300 ppm alors

² La teneur en eau a été calculée par la différence de masses de l'échantillon humide et séché

qu'aucune mesure n'a pu être enregistrée par le PXRF car les concentrations étaient inférieures à la limite de détection de l'appareil.

1.4.2 ICP-AES ou ICP-OES / ICP-MS

Cette méthode peut être définie, d'une façon simplifiée, par l'ionisation des atomes d'un échantillon par une source d'énergie très élevée : le plasma. Une comparaison entre les mesures effectuées par un analyseur PXRF et un ICP-AES a été réalisée par Weindorf et al. (2012). Ils ont pu conclure qu'une correction des mesures obtenues par ICP-AES, prenant en compte la teneur en eau initiale de l'échantillon, améliore la corrélation entre les mesures faites par PXRF et celles par ICP-AES sans correction. Les concentrations mesurées par PXRF ont été supérieures à celle du ICP-AES pour tous les éléments (As, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn et Pb) excepté pour le Zn.

Ridings, Shorter et Smith (2000) ont évalué la performance de la spectrométrie de fluorescence X appliquée à l'analyse de sol *in situ* dans le cadre d'une investigation d'un site contaminé à l'arsenic (AS). Ils ont obtenu une bonne corrélation ($r^2=0.9863$) entre les mesures par XRF *in situ* et celles effectuées selon USEPA (1998) utilisant une digestion acide suivie par des analyses de laboratoire (ICP-OES et ICP-MS).

1.4.3 Synthèse

Dans l'ensemble des articles étudiés dans cette revue, la qualité des mesures du PXRF *in situ* a été évaluée par différents calculs statistiques. Il s'agit principalement du calcul du coefficient de corrélation (r) ou du coefficient de détermination (r^2). Le calcul de l'écart-type (SD) et de l'écart type relatif ($RSD = SD / Moyenne$) ont été également présentés par quelques auteurs. En outre, le calcul du biais de rotation a été présenté dans une seule référence.

Le Tableau 1.1 présente une synthèse des différents calculs de corrélations, dressés entre le PXRF et les méthodes conventionnelles de validation, et qui ont été présentés dans les

articles étudiés. Le calcul du biais de rotation a été relevé dans une seule référence, mais une reprise de cette notion a permis de faire le calcul pour les données des autres articles dont l'équation de la droite de corrélation ou sa pente a été spécifiée. Ces calculs sont également présentés dans le tableau suivant et sont marqués par (*).

Tableau 1.1a Corrélations entre le XRF *in situ* et les méthodes conventionnelles
pour les différents métaux (partie 1)

ELEMENT CHIMIQUE METHODES		Pb	As	Cu	Zn	Cr	Cd	Ba	Co	Fe	Mn	Ni	REFERENCE
XRF IN-SITU / FAAS	R ²	<u>0.9950</u>	0.9910	<u>0.9590</u>	0.8430								(Radu et Diamond, 2009)
	BIAIS DE ROTATION (*)	- 16 %	+ 22%	- 9%	+ 24%								
XRF IN-SITU / FAAS	R ²	0.9891											(Markey et al., 2008)
XRF IN-SITU (CALIBRAGE EMP - CALIBRAGE FP)/ FAAS	R ²		0.6300- 0.7500	0.7900- 0.6200									(Makinen et al., 2006)
XRF IN-SITU / KST (ICP-AES ET OES; AAS)	R ²	0.9229	0.9536	0.1273	0.9252		0.0192						(Jang, 2010)
	BIAIS DE ROTATION (*)	+ 533%	+ 447%	+319%	+16%		- 334%						
XRF IN-SITU (SANS CORRECTION - AVEC CORRECTION) /ICP-AES	R ²	0.9550- 0.9680	0.3480- 0.4620	0.4810- 0.5410	0.8590 - 0.9120	0.0040 - <u>0.0160</u>		0.0740- 0.1290	0.3560- <u>0.5030</u>	0.4540- 0.6370	0.5260- 0.4900		(Weindorf et al., 2012)
	BIAIS DE ROTATION (*)	-10% ; - 4%	-68% ; - 52%	-36% ; - 27%	+9% ; +23%	-105% ; - 86%		-91% ; - 87%	+1059%; +3452%	-51% ; - 30%	-45% ; - 26%		

Tableau 1.1b Corrélations entre le XRF *in situ* et les méthodes conventionnelles
pour les différents métaux (partie 2)

ELEMENT CHIMIQUE METHODES		Pb	As	Cu	Zn	Cr	Cd	Ba	Co	Fe	Mn	Ni	REFERENCE
PXRF EX-SITU (DUAL SOURCE - TUBE SOURCE) /ICP-OES	R ²	0.9700- 0.8900	0.9200- 0.9300	0.8800- 0.8500	<u>0.9400</u> - 0.8700		<u>0.6100</u> - 0.2600			<u>0.9700</u> - 0.9300	<u>0.8800</u> - 0.7100	0.1000 - <u>0.4200</u>	(Kilbride, Poole et Hutchings, 2006)
PXRF (IN SITU - EX SITU) / ICP-OES ET MS	R ²		0.9863- <u>0.9994</u>										(Ridings, Shorter et Smith, 2000)
	SD		40 -13										
	RSD		6% - 2%										
XRF IN-SITU / ICP-AES	BIAIS DE ROTATION	-57 ± 6%											(Argyraki, Ramsey et Potts, 1997)
XRF IN-SITU / XRF EX-SITU		-52 ± 7%											
PXRF / ICP	R ²	0.9200	0.9400	0.9300	0.8900	<u>0.7000</u>		<u>0.7100</u>					US-EPA METHOD 6200; 2007
	BIAIS DE ROTATION (*)	-5%	-6%	-7%	-5%	-58%		-46%					

(*) Le Biais de rotation n'a pas été calculé par les auteurs de l'article mais a été déterminé en calculant (a -1); (a) étant la pente de la droite de corrélation présenté dans l'article

Le plomb (Pb), l'arsenic (As), le chrome (Cr) et le zinc (Zn) sont les éléments qui ont été détectés dans la plupart des articles et qui présentent d'assez bonnes corrélations avec les méthodes de laboratoire. Ceci est probablement lié aux bonnes limites de détection de ces éléments par l'appareil et aux numéros atomiques assez élevés de ces éléments.

De très bonnes corrélations exprimées par des (r^2) supérieurs à 0,88 ont été calculés pour les quatre éléments cités ci-dessus en plus du fer (Fe) et du Manganèse (Mn). Ces coefficients assez élevés, associés à d'autres bons critères statistiques permettraient de considérer les mesures correspondantes à ces éléments comme mesures définitives. Des critères de caractérisation de la qualité des données, ont été définis par l'(US EPA; 1998) et repris par d'autres auteurs d'articles scientifiques y compris ceux traités dans cette revue (Figure 1.4).

Data quality level	Statistical requirement
Definitive	$r^2 = 0.85-1$. Relative standard deviation (RSD) $\leq 10\%$. Inferential statistics (test for gradient of line = 1 and y-intercept = 0) must indicate the two data sets are statistically similar (at the 5% level), i.e. relationship $y = x$ accepted.
Quantitative screening	$r^2 = 0.70-1$. Relative standard deviation (RSD) $< 20\%$. Inferential statistics indicate the two data sets are statistically different, i.e. relationship $y = mx$ or $y = mx + c$ accepted.
Qualitative screening	$r^2 = \text{less than } 0.70$ Relative standard deviation (RSD) $> 20\%$ Inferential statistics indicate two data sets are statistically different.

Figure 1.4 Critères de caractérisation de la qualité des données
Adaptée de (US EPA, 1998) par (Kilbride, Poole et Hutchings, 2006)

La variation, parfois très marquée, entre les différents coefficients de corrélations pour un même élément peut s'expliquer d'une part, par la différence des méthodes de préparation et d'extraction de l'échantillon et d'autre part, par les conditions de l'expérimentation tels que le temps d'analyse et la limite de détection de l'appareil dans le cadre des analyses en labo.

Les biais de rotation calculés et présentés dans le Tableau 1.1, sont très variables d'un élément à un autre et d'une étude à une autre et nécessitent une investigation plus profonde afin de pouvoir les interpréter adéquatement.

Finalement, les différentes comparaisons discutées dans ce chapitre, entre les mesures effectuées par le PXRF *in situ* et d'autres méthodes conventionnelles, ont été expliquées par l'influence de quelques facteurs d'interférences. Les auteurs des articles étudiés dans ce chapitre ont cité des propriétés du sol: la taille des grains de sol, l'humidité du sol, l'irrégularité de la surface et la matière organique comme éventuelles sources d'interférences pour les mesures.

1.5 Influence des propriétés du sol sur les mesures du PXRF

Les facteurs d'interférences qui pouvaient expliquer la différence entre les résultats des mesures effectuées par le PXRF et des autres méthodes traditionnelles de laboratoire et qui ont été cités dans le chapitre précédant, ont fait l'objet de quelques articles scientifiques dans le but de déterminer et de quantifier d'une façon plus précise l'influence de ces facteurs.

Ce chapitre présente une description d'une part, des effets de quelques propriétés physiques et physicochimiques du sol sur les mesures réalisées *in situ* par le PXRF. D'autre part, des corrections proposées pour atténuer ou éliminer ces effets.

1.5.1 Facteurs d'interférences

1.5.1.1 Effet de la granulométrie

Le travail réalisé par Melquiades et al. (2011) dans l'intention d'étudier l'influence de la granulométrie sur les mesures effectuées par le PXRF consiste en une comparaison des mesures faites sur trois catégories d'échantillons séchés pendant 24h à 60°C: échantillons n'ayant subi aucun broyage, échantillons broyés pendant 1min et des échantillons broyés pendant 1 min et tamisés en différentes tailles (> 2 mm; < 2 mm; <1 mm; <600 μm ; <500 μm ; <212 μm ; <125 μm). Ces mesures ont été réalisées afin de déterminer les concentrations des Ti, Fe et Zr dans un échantillon de sol. Pour ces trois éléments Melquiades et al. (2011) ont déduit que le tamisage n'avait pas d'effet sur les mesures et qu'il suffisait de broyer les échantillons avant de les mesurer. Cependant, les résultats obtenus n'ont pas été vérifiés par une des méthodes d'analyse traditionnelles réalisées en laboratoire pour pouvoir confirmer ce résultat et éliminer d'éventuelles variables confuses non prises en compte dans cette étude.

Dans une autre étude, Kilbride, Poole et Hutchings (2006) ont relevé aussi une influence non significative de la taille des particules sur les mesures effectuées par le PXRF dans le cadre d'analyses *ex situ* des éléments suivants: As, Cu, Fe, Pb et Zn. En effet, ils ont obtenu des r^2 (régression linéaire entre les mesures du PXRF et celles du ICP-OES) presque égales pour trois catégories d'échantillons classés par la taille des particules (en μm) : < 2 ; 2-63 et > 63 .

1.5.1.2 Effet de la teneur en eau

L'influence de la teneur sur les mesures *in situ* du PXRF, a été relevée dans plusieurs références dont (US-EPA, 2007), comme source d'erreur majeure. Tout comme le soulignent Ge, Lai et Lin (2005), l'augmentation de l'humidité par le rajout d'une masse entre 2 et 10g d'eau à 40g d'un échantillon de sol sec, a entraîné une diminution des concentrations mesurées des éléments K, Ti, Cr, Fe et Cu. Cette diminution se traduit par une décroissance de l'intensité du rayonnement fluorescent caractéristique de chaque élément liée à la hausse de l'intensité du rayonnement rétrodiffusé (effets Rayleigh et Compton). Lorsque la masse

d'eau rajoutée dépasse 10g, l'intensité du rayonnement rétrodiffusé tend vers une valeur constante, car l'échantillon est saturé en eau. Ceci s'accompagne d'une diminution de l'intensité du rayonnement fluorescent. Ces résultats ont permis de quantifier l'effet de l'humidité: à une augmentation de 20% de la teneur en eau d'un échantillon correspond une diminution d'environ 14% de l'intensité du rayonnement fluorescent.

Melquiades et al. (2011) ont également étudié l'influence de la teneur en eau sur l'analyse des Ti, Zr et Fe dans le sol en comparant les mesures pour un échantillon analysé avec différents temps de séchage. Aucun effet n'a été relevé pour des temps de séchage au soleil de 30 min à 2h, alors qu'un séchage à 60°C dans un four pendant 24h a engendré une augmentation d'environ 20% des concentrations mesurées. Ces résultats ont bien confirmé l'influence de l'humidité du sol mais il aurait été plus intéressant de quantifier la relation entre la masse d'eau enlevée et l'augmentation de l'intensité des rayons fluorescents ou de la concentration des éléments.

Ge, Lai et Lin (2005) et Melquiades et al. (2011) ont pu mettre en évidence, l'influence de la teneur en eau sur la qualité des mesures, par deux méthodes différentes, respectivement, en faisant diminuer la teneur en eau de l'échantillon par le séchage et en la faisant augmenter par rajout d'une masse d'eau connue jusqu'à saturation.

1.5.1.3 Effet de l'irrégularité de la surface

Selon Potts, C. Webb et Williams-Thorpe (1997), les surfaces des échantillons de roches de formes irrégulières, contribuent aux divergences constatées dans les mesures effectuées par PXRF pour les éléments: K, Ca, Ti, Fe, Sr, Zr et Ba. Ils ont prouvé cette influence expérimentalement en analysant la variation des rayons X fluorescents en fonction de la variation de la distance (exprimée en mm) entre l'analyseur et l'échantillon. Les résultats ont montré que pour une distance de 6mm, l'intensité de fluorescence est égale à 40% de sa valeur pour une distance de 0mm. Ainsi Potts, C. Webb et Williams-Thorpe (1997) ont

soulevé la nécessité d'une correction de cette erreur relativement importante engendrée par l'irrégularité de la forme de la surface de l'échantillon analysé.

1.5.2 Méthodes de correction des interférences

1.5.2.1 Correction de l'effet de la teneur en eau du sol

Ge, Lai et Lin (2005) ont proposé une méthode de correction afin d'atténuer les effets de la teneur en eau sur la qualité des mesures effectuées par le PXRF *in situ*. Ils se sont basés sur le fait que l'intensité du rayonnement rétrodiffusé est proportionnelle à la teneur en eau de l'échantillon pour utiliser cette intensité dans la correction des rayonnements caractéristiques. Cette relation leur a permis de calculer l'intensité corrigée du rayonnement fluorescent selon l'équation suivante:

$$I_0 = I_x e^{\mu_w(a+bI_s)} \quad (1.1)$$

Où I_0 est l'intensité corrigée des rayons X caractéristiques de l'élément analysé dans un échantillon humide, équivalente à son intensité dans un échantillon sec (teneur en eau = 0); I_x est l'intensité mesurée non corrigée des rayons X caractéristiques de l'élément analysé dans un échantillon humide obtenue directement du spectre; I_s est l'intensité du rayonnement rétrodiffusé obtenue du spectre; μ_w est le coefficient d'atténuation de l'eau; a et b sont des constantes mesurées expérimentalement.

La comparaison entre les mesures corrigées des échantillons humides selon la méthode suggérée par Ge, Lai et Lin (2005) et les mesures effectuées sur des échantillons secs, montre l'efficacité de la méthode avec une basse erreur relative (<5%) pour la majorité des éléments analysés.

Bastos, Melquiades et Biasi (2012) se sont basés sur la même méthode présentée ci-dessus. Ils ont remplacé le I_s (intensité du rayonnement rétrodiffusé) dans l'équation (3.1) par le rayonnement de fond pour les énergies basses (<16 keV). Ceci a été expliqué par le fait que

l'effet de l'humidité sur l'intensité du rayonnement de fond est le même que sur le rayonnement caractéristique, pour les basses énergies. Ceci permet, dans le cas d'absence de données sur l'intensité du rayonnement rétrodiffusé, lequel est souvent négligé dans l'acquisition du spectre en ED-XRF, d'exploiter les données d'un autre paramètre indépendant: le rayonnement de fond.

1.5.2.2 Correction de l'effet de l'irrégularité de la surface

Afin de compenser l'effet de l'irrégularité de la surface sur les mesures par PXRF *in situ*, Potts, C. Webb et Williams-Thorpe (1997) ont utilisé l'intensité du rayonnement rétrodiffusé dans une méthode de correction présentée par l'équation suivante:

$$I_{corrected} = I_{measured} * \frac{B_{reference}}{B_{measured}} \quad (1.2)$$

où $I_{measured}$ est l'intensité du rayonnement fluorescent mesuré pour un échantillon à surface irrégulière; $B_{measured}$ est l'intensité du rayonnement rétrodiffusé mesurée; $B_{reference}$ est l'intensité équivalente du rayonnement rétrodiffusé d'un échantillon référence similaire (présentant une surface plate).

Cette correction compense l'effet d'irrégularité de la surface par une simple normalisation par rapport à un échantillon référence. Son efficacité est prouvée pour une irrégularité de surface présentant de très petites distances analyseur-échantillon (jusqu'à 3 mm). Pour une distance de 3 mm, la mesure de l'intensité corrigée est plus petite de 9% que la mesure effectuée sur l'échantillon référence, alors qu'elle l'est de 28% pour une mesure non corrigée.

Cette méthode, peut être affinée par la prise en compte d'autres paramètres influents tel que le changement de l'angle de rétrodiffusion, afin d'atteindre plus de précision et de pouvoir l'appliquer dans des cas plus compliqués (Potts, C. Webb et Williams-Thorpe, 1997).

1.6 Conclusion

Les recherches bibliographiques réalisées dans le cadre de cette revue ont montré que les travaux scientifiques visant une étude qualitative et quantitative des facteurs d'interférence pour les analyses élémentaires *in situ*, sont peu nombreux et assez récents pour la plupart d'entre eux. Ces travaux présentent ainsi plusieurs pistes pour améliorer les solutions obtenues ou compléter par de nouvelles études.

Il serait intéressant d'étudier l'influence des différents facteurs d'interférence sur la corrélation entre les mesures effectuées par PXRF *in situ* et les autres méthodes de labo pour un même échantillon. En effet, la section 1.4 de cette revue présente des études comparatives et des corrélations entre le PXRF *in situ* et d'autres méthodes en laboratoire. Néanmoins, l'effet de la correction des facteurs d'interférences sur l'amélioration des corrélations n'a pas été évalué. Cette évaluation peut être faite à travers le calcul du coefficient de corrélation, du r^2 ou du biais. Ainsi une comparaison avec les valeurs obtenues par les études antérieures (Tableau 1.1) peut être effectuée.

En outre, aucun des articles étudiés n'a traité l'influence combinée de deux ou plusieurs facteurs sur la performance du PXRF *in situ*, ainsi que l'effet de la correction d'un facteur sur les autres facteurs d'interférence. L'évaluation de l'effet de la teneur en matière organique du sol sur la précision des mesures collectées par le PXRF, n'a également pas fait l'objet d'une étude détaillée.

Finalement, il est possible d'étudier d'une façon plus approfondie: (i) l'influence de la granulométrie sur les mesures du XRF en modifiant le protocole expérimental appliqué dans les articles qui ont étudié (ii) l'influence de l'irrégularité de la surface et l'appliquer à un échantillon de sol vu que dans l'article consulté il s'agissait d'un échantillon de roche.

CHAPITRE 2

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Ce chapitre présente une approche méthodologique mise en place à la lumière des objectifs énoncés précédemment dans ce rapport. Cette approche sera présentée d'une façon globale par deux plans: un plan factoriel spécifiant les différents niveaux de chaque facteur étudié et constituant la base pour une analyse statistique; et un plan expérimental qui illustre les grandes lignes du protocole expérimental à suivre. Ensuite, la méthode ainsi que le matériel expérimental et logiciel utilisés seront détaillés et présentés sous forme de trois grandes sections: la préparation des échantillons et les résultats de l'étude granulométrique, la mesure des concentrations de métaux et le traitement des données avec MINITAB. Finalement, une dernière section traitera des enjeux de l'assurance et contrôle qualité en dressant une liste des mesures prises en ce sens.

2.1 Plans factoriel et expérimental

Tableau 2.1 Plan Factoriel

FACTEUR (A) BROYAGE											
G_0 <i>(sans broyage, environ 2cm)</i>				G_1 <i>(broyé et tamisé à 2 mm)</i>				G_2 <i>(broyé et tamisé à 200 μm)</i>			
FACTEUR (B) TENEUR EN EAU DU SOL				FACTEUR (B) TENEUR EN EAU DU SOL				FACTEUR (B) TENEUR EN EAU DU SOL			
H_0 <i>(Teneur en eau massique w=0%)</i>	H_{10} <i>w=10%</i>	H_{20} <i>w=20%</i>	H_{30} <i>w=30%</i>	H_0	H_{10}	H_{20}	H_{30}	H_0	H_{10}	H_{20}	H_{30}

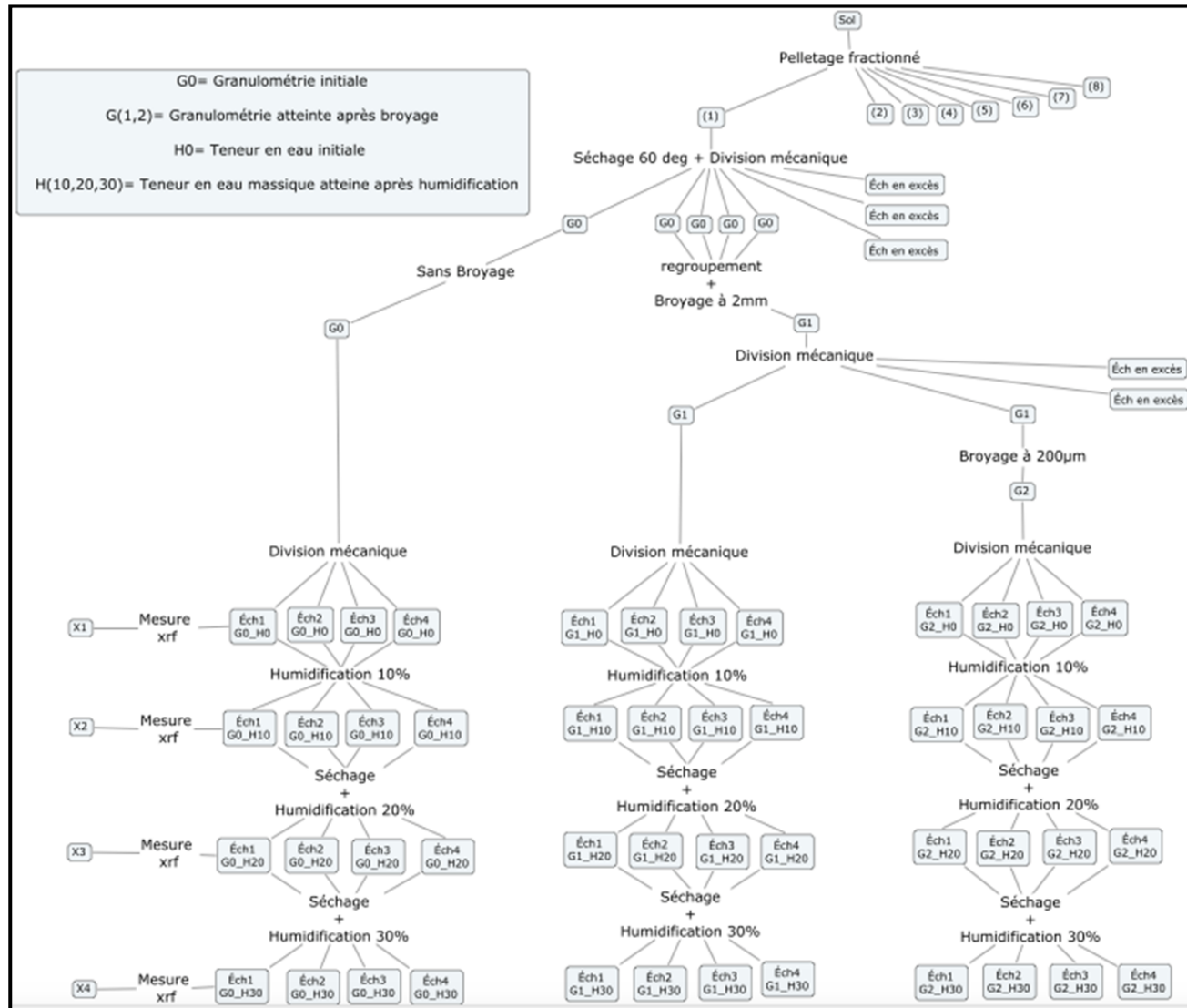
Le plan factoriel a été établi au début de ce projet afin que les échantillons du sol soient analysés pour chaque combinaison de facteurs. Il s'agit d'un plan factoriel à mesures répétées à deux facteurs A (Broyage) et B (Teneur en eau ou humidité du sol) à $(q * r) = (3 * 4)$ niveaux. La magnitude et la signifiante de l'effet de chaque facteur ont été réalisées par une analyse statistique des résultats à l'aide du logiciel Minitab. Ces analyses seront présentées dans le Chapitre 3.

2.2 Préparation des échantillons

Les étapes de préparation des échantillons de sol, nécessaires à l'application du plan factoriel présenté ci-dessus, sont détaillées à la Figure 2.1.

Le choix du sol qui sera utilisé pour l'ensemble de l'étude a été porté sur un sol collecté d'un terrain urbain. Une campagne d'échantillonnage a été réalisée sur ce terrain, dans le cadre d'un chantier de construction d'un bâtiment à vocation mixte commerciale et résidentielle. La méthode d'échantillonnage du sol et les caractéristiques du terrain ont été présentées dans (Boudreault et al., 2010; 2012). Le sol a été conservé dans cinq grands sacs de conservation et mis dans un congélateur dès la collecte des échantillons. Au début de ce projet, les contenus des différents sacs ont été décongelés et mélangés ensemble. Ensuite, la méthode du pelletage fractionné vrai a été utilisée afin de réduire la masse de l'échantillon primaire. Ainsi, le grand tas initial a été divisé en huit petits tas dont un qui a été choisi aléatoirement³ et séché à 60°C pendant 48 heures dans une étuve de laboratoire.

³ Avec un lancer de dés



2.2.1 Séparation mécanique

À la fin du séchage, une division mécanique a été effectuée à l'aide d'un séparateur sectoriel rotatif (

Figure 2.2). Cet appareil permet d'obtenir huit sous échantillons à partir d'un échantillon initial. L'appareil a été réglé à 30 tr/s; une vitesse adéquate pour éviter la perte du sol tout en assurant une division représentative de l'échantillon.



Figure 2.2 Séparateur rotatif

2.2.2 Broyage

Comme présenté dans le plan expérimental de la Figure 2.1, le but de cette étape est d'obtenir des échantillons de granulométries différentes :

- G_0 : Échantillons gardés à la granulométrie initiale du sol (taille des particules $\leq$ environ 2 cm)
- G_1 : Échantillons broyés et tamisés (taille des particules ≤ 2 mm)
- G_2 : Échantillons broyés et tamisés (taille des particules ≤ 200 μ m)

En premier lieu, l'échantillon a été manuellement tamisé à l'aide d'un tamis de 2 mm (étape (1) sur la (Figure 2.3) et le passant a été récupéré. En second lieu, le refus a été passé au concasseur à mâchoires (2) et par la suite tamisé une deuxième fois (3) afin de récupérer le passant de 2 mm. Le sol a ensuite été passé au broyeur à disques (4) trois fois de suite en récupérant à chaque fois le passant 2 mm et en rebroyant le refus (5). Ceci jusqu'à l'atteinte de 100% passant 2 mm pour la totalité de l'échantillon.

En dernier lieu, une division mécanique a permis d'obtenir quatre échantillons à partir du sol broyé à 2 mm. Deux de ces échantillons ont été regroupés puis tamisés à l'aide d'un tamis de 200 μm (6) et le refus a été broyé dans le broyeur à disques et retamisé plusieurs fois jusqu'à l'atteinte de 100% passant 200 μm (7). La

Figure 2.3 et la

Figure 2.4 illustrent les schémas détaillés des différentes étapes du broyage respectivement à 2 mm et 200 μm .

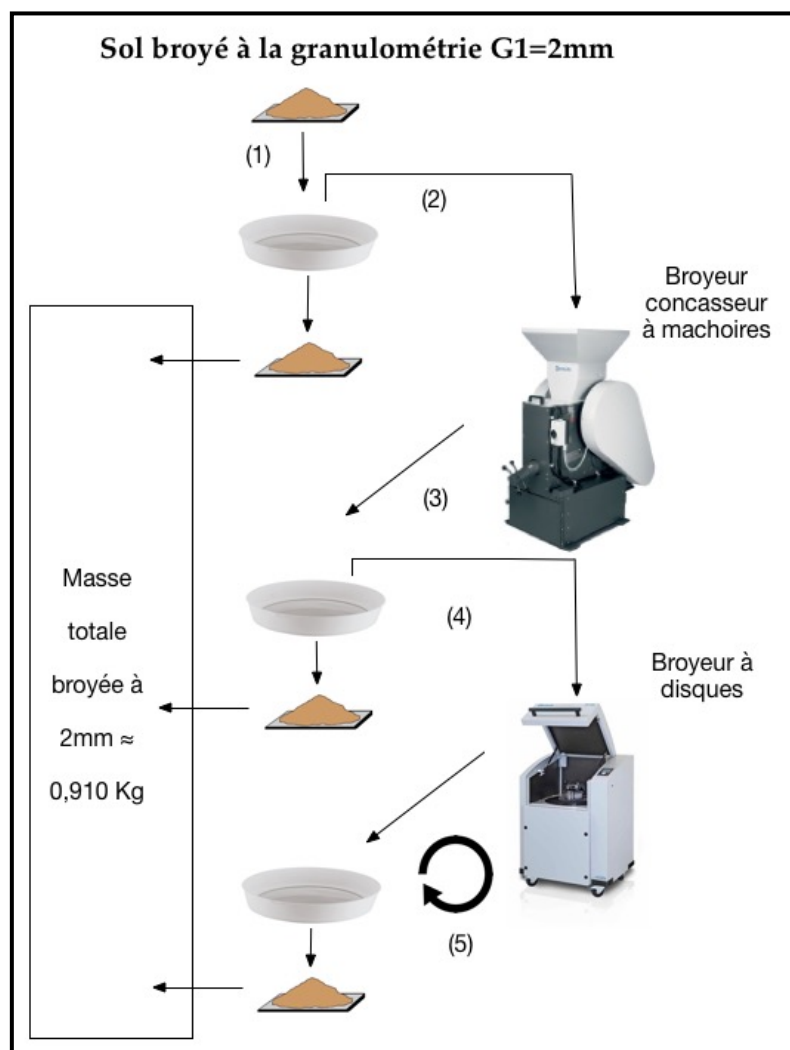


Figure 2.3 Illustration des étapes expérimentales du broyage (2 mm)

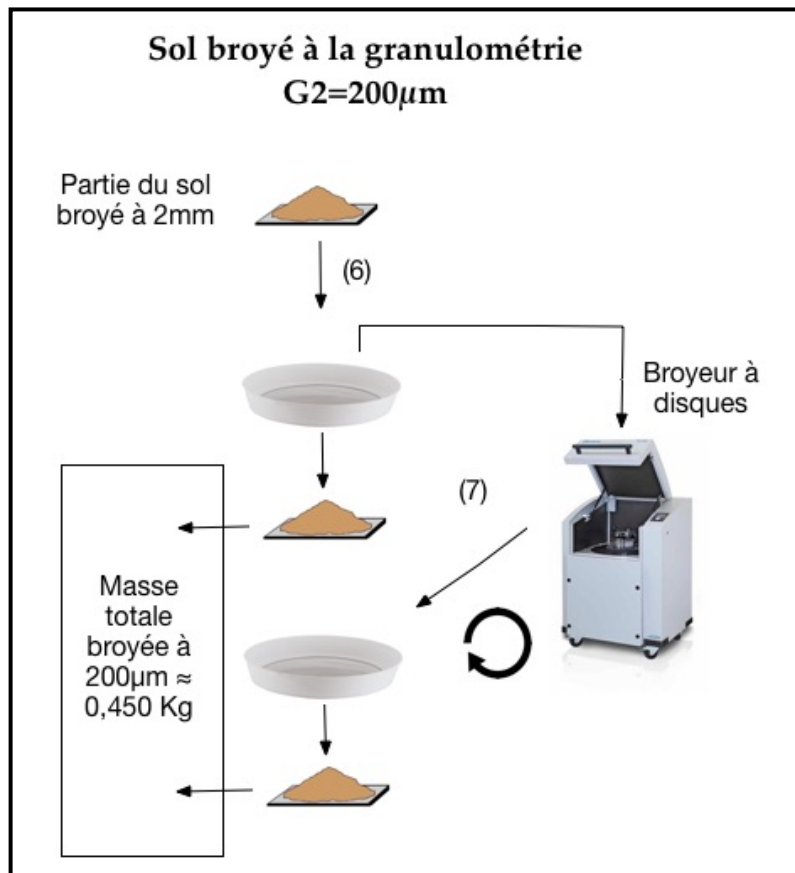


Figure 2.4 Illustration des étapes expérimentales du broyage ($200 \mu\text{m}$)

À la fin du broyage, quatre échantillons de masses approximativement égales ont été obtenus: un échantillon gardé sans broyage (G_0), un échantillon broyé et tamisé à la granulométrie (G_1) et deux échantillons broyés et tamisés à la granulométrie (G_2) dont un qui a été analysé et l'autre qui a été gardé en excès.

2.2.3 Humidification

Afin de déterminer l'influence de la teneur en eau sur la mesure de la concentration des métaux dans le sol, une préparation des échantillons à différentes teneurs en eau a été réalisée. Les teneurs en eau ont été choisies et déterminées en se référant à l'état de l'art en la matière :

- H_0 : Échantillons gardés secs après un séchage pendant 48h à 60°C
- H_{10} : Échantillons humidifiés à 10% de teneur en eau massique
- H_{20} : Échantillons humidifiés à 20% de teneur en eau massique
- H_{30} : Échantillons humidifiés à 30% de teneur en eau massique

Tous les échantillons humides ont été par la suite analysés par XRF. Après avoir obtenu une série de mesure pour chaque teneur en eau, les échantillons ont été séchés à 60°C pendant 48h et ce avant tout passage d'une teneur en eau à une autre (ANNEXE I).

La teneur en eau exacte des échantillons séchés avant analyse a été mesurée à 0,6% par un laboratoire externe lors de l'analyse des concentrations des métaux dans le sol. Elle a donc été considérée négligeable par rapport aux taux d'humidité choisis et n'a pas été prise en compte. Ainsi, le H_0 a été considéré égal à 0%.

L'eau ASTM type III a été utilisée pour humidifier les échantillons et le matériel de laboratoire utilisé tout au long de cette étape expérimentale est le suivant:

- Balance de la marque VIBRA modèle SJ-6200E avec une capacité de 6200g
- Burette graduée de 100ml
- Étuve de laboratoire

2.3 Étude granulométrique

L'analyse granulométrique des échantillons broyés a été réalisée à l'aide d'un granulomètre laser (Mastersizer 3000, Malvern Instruments). La technique utilisée par cet appareil, permet de déterminer la distribution granulométrique de la taille des particules à travers l'interaction entre un ensemble de particules et le faisceau laser incident, par l'analyse de la diffraction de celui-ci.

Une procédure analytique a été mise en place et les paramètres suivant ont été choisis pour l'utilisation du granulomètre laser dans le cadre de ce projet :

- Le nombre de mesures effectuées pour un même échantillon (1g de sol) a été fixé à quatre ou cinq mesures et la durée a été fixée pour chaque mesure afin d'assurer la bonne représentativité de l'échantillon
- Le type de matière analysée choisi était: "particules non-sphériques" et par la suite l'indice de réfraction des particules et l'indice d'absorption des particules ont pu être fixés à 1.55 et 0.1 respectivement.
- L'utilisation de cet appareil a été faite par voie humide et le dispersant utilisé était de l'eau ASTM type III ou de l'eau du robinet dégazifiée et ainsi l'indice de réfraction des dispersants a été gardé par défaut à 1.33.
- Pour l'analyse du sol broyé à 2 mm, la vitesse d'agitateur a été fixée à 3000 tr/min et celle du sol broyé à 200 μm a été de 2000 tr/min
- Des ultrasons ont été rajoutés au cours des mesures afin d'éviter l'agglomération des particules qui pourrait fausser les résultats.

Les

Figure 2.5 et

Figure 2.6 présentent les courbes du pourcentage de volume cumulé, correspondant aux échantillons broyés respectivement à 2 mm et 200 μm . Les résultats de ces mesures ont permis de vérifier la distribution granulométrique des échantillons de sol broyés et analysés par XRF. En terme de volume, cette distribution montre que pour les échantillons de granulométrie G_1 (≤ 2 mm), la taille nominale des particules était en fait de 454 μm . Pour les échantillons de granulométrie G_2 (≤ 200 μm), la taille nominale des particules est d'environ 211 μm . Ces moyennes ont été calculées sur la base des résultats présentés à l'ANNEXE II.

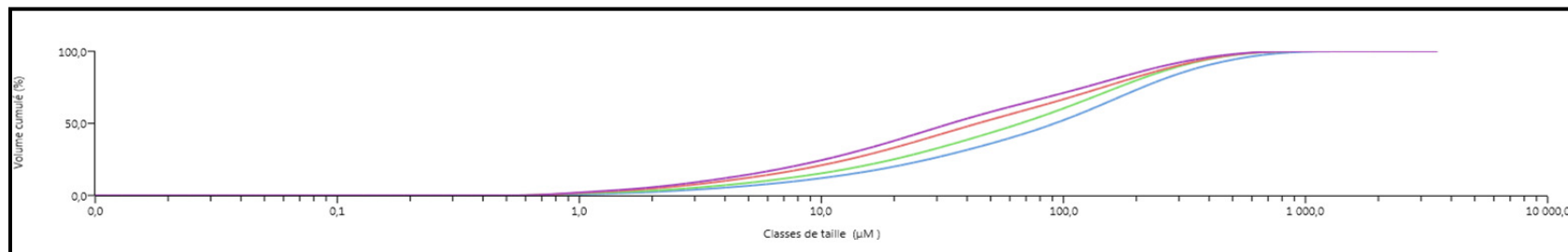


Figure 2.5 Distribution granulométrique des échantillons broyés à 2 mm en fonction du pourcentage de volume cumulé

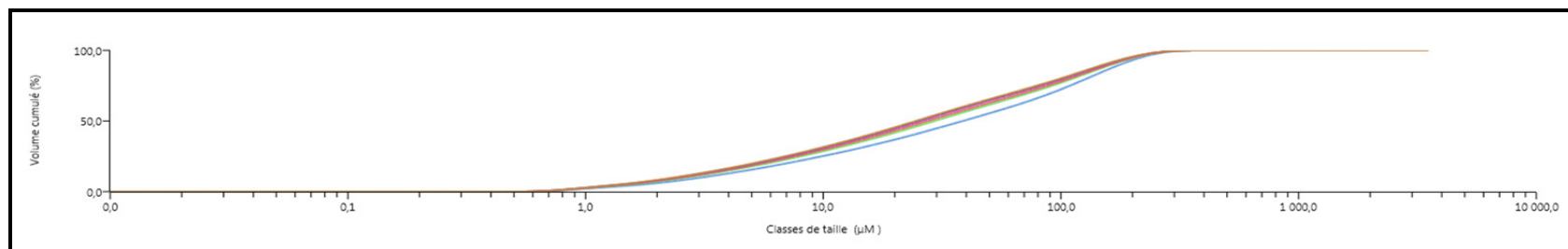


Figure 2.6 Distribution granulométrique des échantillons broyés à 200 μm en fonction du pourcentage de volume cumulé

2.4 Mesure des concentrations des métaux

2.4.1 XRF

Dans le cadre de ce projet, des mesures préliminaires ont été réalisées afin de fixer les paramètres à appliquer aux analyses finales faites par le XRF (NITON XL3 Analyzer). Le choix d'un type de support ou contenant pour l'échantillon a été étudié, ainsi que deux paramètres principaux liés à l'appareil: le choix des filtres et du temps de mesure d'une part et l'écart type d'autre part.

2.4.1.1 Type du support

Le choix d'un support dans lequel l'échantillon à analyser serait étalé, s'est porté sur un contenant en plastique divisé en neuf cellules. Le fond du contenant est remplacé par un film Mylar de 3 μ d'épaisseur et sur le contour duquel sont tracées des marques délimitant les neuf cellules. Pour chaque analyse, le centre de chaque cellule est minutieusement superposé à la fenêtre de mesure de l'appareil qui laisse passer les rayons X. Une comparaison de deux séries de mesures préliminaires, réalisées avec un support non quadrillé d'une part et d'un autre quadrillé, a montré que ce dernier permet de mesurer plus précisément l'écart type intra-échantillon et de simuler à très petite échelle, un échantillonnage systématique. Le maillage utilisé est de 4 cm² environ pour chaque cellule.

2.4.1.2 Choix du temps de mesure

Comme discuté dans la revue de littérature, le temps de mesure peut varier de 45 à 300s et une valeur de 120s a été recommandée dans plusieurs articles. Vu le nombre élevé d'analyses à faire dans le cadre de ce projet, la valeur de 60s est retenue. Ce temps de mesure relativement court, permettrait de gagner du temps pour mesurer plus d'échantillons en cas d'une application sur le terrain et surtout lorsque la concentration de l'élément mesuré est assez élevée.

2.4.1.3 Choix des filtres

Le XRF utilisé dans ce projet est équipé de filtres qui optimisent la sensibilité des analyseurs aux différents éléments selon leurs numéros atomiques (Z). Il s'agit d'un paramètre interne de l'appareil qui permet, pour chaque filtre, de modifier l'énergie des rayons X afin d'exciter préférentiellement des éléments spécifiques pour accroître la sensibilité de l'appareil. L'utilisation de plusieurs filtres permet aussi de couvrir une gamme plus large d'éléments par rapport à un seul filtre. Dans le Tableau 2.2 sont présentés les éléments spécifiques à chaque filtre et pour lesquels il offre une sensibilité optimale.

Tableau 2.2 Liste des éléments analysés par filtre

FILTRE PRINCIPAL	FILTRE BAS	FILTRE HAUT
Al, Sb, Sn, Pd, Ag, Mo, Nb, Zr, Bi, Pb, Se, W, Zn, Cu, Re, Ta, Hf, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, V, Ti	Cr, V, Ti	Ba, Cs, Te, Sb, Sn, Cd, Ag, Pd

Le temps de mesure alloué à chaque filtre est défini suite à des mesures préliminaires (ANNEXE III) permettant de juger la détectabilité d'un plus grand nombre d'éléments avec le moins de temps possible. Pour le filtre principal, quatre éléments n'ont été détectés que lors du réglage de 30 s et les concentrations mesurées des autres éléments ont été presque égales pour 15, 20 et 30 s. Pour les filtres bas et le filtre haut, le maximum d'éléments est détecté à 15s.

Ainsi, la répartition du temps de mesure entre les filtres a été fixée comme suit: 30 s pour le Filtre Principal, 15 s pour le Filtre Bas et 15 s pour le Filtre Haut.

2.4.1.4 Choix de l'écart-type

L'écart type choisi est de 2σ , qui est la valeur par défaut pour le XRF. Des mesures préliminaires ont été réalisées en comparant pour un même échantillon des analyses avec quatre écarts types différents: 1σ , 2σ , 3σ et 4σ . Cette comparaison a montré que les analyses avec 1σ et 2σ permettent de détecter un plus grand nombre d'éléments. En tenant compte de ces résultats et de ce qui a été mentionné dans la littérature, l'écart type de 2σ a été fixé pour l'ensemble des analyses faites au cours de ce projet.

2.4.1.5 Analyse des matériaux de référence

Une mesure par XRF de deux échantillons de référence certifiés (TILL4 et NIST 2780) a été réalisée afin de vérifier le bon calibrage de l'appareil. Les résultats des mesures ont été comparés aux valeurs réelles des concentrations de métaux indiquées dans le certificat de calibrage fourni avec l'appareil. Le Tableau 2.3 permet de confirmer que les mesures faites par XRF correspondent aux mesures certifiées attendues et sont dans les intervalles [Min-Max] pour tous les éléments.

Tableau 2.3 Mesure par XRF de la concentration de métaux dans les échantillons certifiés

Éléments	Échantillons certifiés	Mesures		Valeurs références		
		Mesures	Moyenne calculée	valeur attendue	Min	Max
Pb	TILL 4	55.79	57.39	50	10	70
		57.80				
		58.58				
	NIST 2780	5431	5428	5770	4904	6635
		5455				
		5398				
As	TILL 4	108.2	108.5	111	80	140
		110.3				
		106.9				
	NIST 2780	61.59	51.90	48.8	0	90
		40.75				
		53.36				
Zn	TILL 4	66.01	70.40	70	40	95
		72.73				
		72.47				
	NIST 2780	2043	2032	2570	1800	3340
		2011				
		2042				
Cu	TILL 4	230.7	231.9	237	200	280
		224.4				
		240.7				
	NIST 2780	205.8	207.3	215.5	151	280
		210.7				
		205.3				
Ni	TILL 4	64.25	68.07	17	-50	90
		70.11				
		69.84				
	NIST 2780	57.88	60.68	-	-100	100
		64.10				
		60.06				
Sn	TILL 4	23.09	24.33	-	-100	100
		21.55				
		28.35				
	NIST 2780	36.85	32.34	-	-20	100
		34.51				
		25.67				

2.4.2 ICP

L'analyse des métaux par une méthode conventionnelle a été effectuée afin de pouvoir qualifier les résultats du XRF en les comparant aux résultats d'une méthode de référence. L'analyse a été réalisée en premier lieu au laboratoire LG2 par ICP-OES suite à une digestion acide partielle selon la méthode du (CEAEQ, 2013). En second lieu, des échantillons ont été envoyés à un laboratoire externe pour des analyses par ICP-MS et ICP-OES suite à des digestions partielles et complètes selon les méthodes (CEAEQ, 2013) et (CEAEQ, 2014). Pour le mercure, l'analyse a été faite selon la méthode à vapeur froide. Les résultats de ces analyses seront présentés en détail dans l'ANNEXE IV et traités dans le chapitre suivant.

2.5 Traitement des données

2.5.1 Choix de la méthode de traitement

Le logiciel Minitab 17 a été utilisé pour l'analyse des résultats de ce projet. Ce logiciel offre plusieurs outils de :

- Statistique descriptive;
- Analyse de variance telle que l'ANOVA;
- Analyse de fiabilité/survie telles que les analyses de répartition paramétrique et non paramétrique.

Dans le cadre de cette étude, une ANOVA aurait été la méthode la plus intéressante à appliquer. Elle aurait permis d'obtenir, selon les différents facteurs étudiés, des comparaisons de moyennes deux à deux des concentrations mesurées. Cependant, étant donné la nature des résultats, cette option n'a pas pu être appliquée. En effet, les caractéristiques des résultats obtenus ne satisfont pas toutes les hypothèses fondamentales sur lesquelles repose l'ANOVA: la normalité, l'homoscédasticité et l'indépendance des échantillons.

Plusieurs tests et méthodes statistiques ont été alors expérimentés afin de choisir la stratégie analytique adéquate. Dans le choix de cette dernière, les caractéristiques suivantes des données de concentrations obtenues par XRF, ont été particulièrement décisives :

- Parmi les résultats obtenus, il y a des valeurs qui sont inférieures à la LOD du XRF;
- La LOD varie à chaque mesure;
- La distribution de l'ensemble de données ne suit pas la loi normale.

Ces caractéristiques ont donc contraint l'utilisation de tests non paramétriques pour l'analyse des données. Le choix s'est finalement porté sur le test de Wilcoxon généralisé. En effet ce test permet, contrairement au test Kruskal-Wallis, d'analyser les données du XRF sans procéder à une substitution des valeurs inférieures à la LOD. Ce choix de ne pas effectuer une substitution a été pris suite à des tests et comparaisons, entre différentes valeurs de substitution, appliqués aux données inférieures à la LOD. Les résultats de ces analyses, en plus de quelques références en statistiques (ex. Helsel, 2012), ont permis de conclure sur l'intérêt de travailler avec toutes les données fournies par l'appareil sans procéder à une suppression ou une substitution des valeurs non détectées ou "censurées".

Le test de Wilcoxon généralisé est une extension directe du test "Wilcoxon rank-sum" permettant d'intégrer les données non détectées à LODs multiples (Helsel, 2012).

2.5.2 Procédure analytique par MINITAB

Comme il a été argumenté dans la section précédente, le choix du test non paramétrique à appliquer, a porté sur le test de Wilcoxon généralisé. Ce test implique un prétraitement des données qui se fait en trois étapes :

- Le choix, d'une façon arbitraire, d'une constante supérieure à la mesure maximale pour l'ensemble des données et ce, pour chaque élément étudié;

- Le calcul de la valeur inversée correspondante à chaque donnée. Cette valeur est le résultat de la soustraction de la mesure XRF à la constante qui a été fixée;
- L'indexation par un code binaire des données de mesures XRF: si une valeur est affichée par XRF comme "<LOD" elle prend le code (0), autrement elle prend le code (1). Les codes (0) et (1) présentent ainsi les indicateurs de troncature.

Ensuite, le test Wilcoxon sera appliqué en ayant comme variables les données inversées tout en tenant compte des indicateurs attribués. De plus, une variable de répartition doit être mentionnée afin de permettre l'affichage des résultats de comparaisons, deux à deux, des valeurs correspondants à cette variable. La variable de répartition correspond, dans le cadre de cette étude, au traitement expérimental. Il s'agit, dans un premier lieu de la teneur en eau dans le sol et dans un second lieu de la granulométrie.

2.5.3 Calcul des coefficients de variation

Le coefficient de variation (CV) permet de mesurer la dispersion des données autour de la moyenne. Il s'agit d'une grandeur adimensionnelle et ainsi il facilite la comparaison de la variabilité entre les différentes combinaisons de facteurs expérimentaux étudiés (teneur en eau et granulométrie). Le CV a été déterminé pour chaque élément, en calculant d'abord la moyenne et l'écart type de l'ensemble de mesures pris en compte et en appliquant par la suite l'équation suivante :

$$CV = \frac{\sigma}{\bar{X}} \times 100\% \quad (2.1)$$

CV: Coefficient de variation

σ : Écart type

$\bar{X}$: Moyenne

En vue d'analyser la variabilité des mesures brutes affichées par le XRF, le CV a été calculé pour chaque élément. En outre, il a été calculé pour comparer la variabilité entre les moyennes des concentrations des quatre échantillons et celle entre les concentrations d'un même échantillon. Les résultats de ces calculs seront présentés dans le cadre de l'analyse de la variabilité traitée à la section 3.4.

2.6 Contrôle et assurance de la qualité

En vue de contrôler et d'assurer la qualité des différentes analyses et expérimentations réalisées tout au long de ce projet, plusieurs mesures ont été entreprises telles que :

- L'utilisation d'une balance de la marque VIBRA modèle SJ-6200E, de précision 0,01 pour un échantillon <100g comme recommandé dans la "norme nationale du canada CAN/BNQ 2501-170/2014 sols-détermination de la teneur en eau";
- L'utilisation d'un matériel de laboratoire en polypropylène ou en verre et la bonne application de son nettoyage, soit un lavage à l'eau savonneuse et rinçage à l'eau distillée avant chaque nouvel échantillon traité. Ainsi que le nettoyage supplémentaire des broyeurs avec des fractions du sol (en excès) et ce, afin d'éviter toute contamination par le matériel métallique ou contamination croisée par les autres échantillons manipulés dans le laboratoire;
- L'utilisation du XRF s'est faite seulement en laboratoire, l'appareil a été donc fixé à un support et les paramètres de mesures ont été réglés dès le début des analyses. Par conséquent la manipulation de l'appareil par l'utilisateur ne constitue pas un paramètre d'influence sur la mesure dans le cadre de ce projet.
- L'analyse à la première mesure XRF, d'un blanc matriciel (blanc d'échantillon), c'est-à-dire d'un échantillon qui ne contient pas l'analyte, soit le contenant vide;
- La réalisation de triplicatas pour chaque mesure XRF et par ICP effectuées au laboratoire LG2;

- L'analyse des échantillons de références fournis par le manufacturier du XRF afin de s'assurer du bon calibrage de l'appareil dont les résultats ont été présentés au Tableau 2.3;
- L'utilisation d'eau ASTM type III lors de l'humidification des échantillons, cette eau est préparée au Laboratoire de géotechnique et de génie géoenvironnemental (LG2) à l'aide d'une unité de distillation d'eau de la marque Millipore.
- La vérification de la masse d'eau rajoutée lors de l'humidification des échantillons en pesant l'échantillon avant et après humidification; La mesure de la masse des échantillons à chaque étape afin de dresser un bilan de masse. Ceci pour calculer la perte de masse au cours des séquences de séparation, de broyage et d'humidification et s'assurer que cette perte demeure acceptable et n'influence pas la représentativité des échantillons.

La bonne application de ces pratiques dans le laboratoire a permis le contrôle de la qualité des mesures et ainsi la validité des résultats qui en découlent. En outre, les laboratoires externes qui ont été sollicités dans le cadre de ce projet, assurent par leurs propres procédures de contrôle la qualité des résultats qu'ils délivrent⁴.

⁴ Les résultats du contrôle qualité (CQ) ont été annexés au certificat d'analyse fourni par le laboratoire EXOVA.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS

3.1 Choix des métaux étudiés

Les résultats des analyses par XRF, des quatre échantillons de sol, montrent que 33 éléments ont été détectés par l'appareil. Un premier tri de ces éléments a été fait en gardant seulement les 23 éléments détectés par ICP suite aux analyses réalisées par le laboratoire externe. Un second tri a été réalisé pour choisir les éléments selon leur pourcentage de valeurs inférieures à la limite de détection rapportée par le XRF. L'appareil affiche ces mesures comme "<LOD", mais dispose d'une option qui permet à l'utilisateur d'obtenir les valeurs mesurées y correspondant. Ces mesures peuvent résulter d'interférences entre les éléments de la matrice de sol analysée. Elles seront considérées comme telles par la suite dans le traitement des résultats, c-à-d sans être préalablement substituée par une constante arbitraire. Le dénombrement de ces valeurs "<LOD", présenté en ANNEXE V, a permis de classer l'ensemble des éléments retenus en deux groupes principaux :

- Groupe (1): Un premier groupe comportant les éléments pour lesquels aucune valeur inférieure à la LOD n'a été détectée;
- Groupe (2): Un deuxième groupe comportant les éléments pour lesquels moins de 50% des valeurs sont inférieures à la LOD et ce, pour chaque combinaison des facteurs expérimentaux, soient la granulométrie et la teneur en eau.

Les éléments dont les résultats présentent plus de 50% de valeurs inférieures à la LOD pour chaque combinaison des deux facteurs susmentionnés, n'ont pas été retenus pour l'analyse, car leur médiane est indéfinie et ceci empêche la comparaison des facteurs expérimentaux. Exceptionnellement, l'arsenic (As) a été retenu, car cet élément ne dépasse 50% de valeurs "<LOD" que pour la combinaison G₂-H₃₀.

Afin de faciliter l'interprétation des résultats tout au long de ce chapitre, six éléments ont été choisis parmi ces deux groupes, soit trois par groupe. Le pourcentage de valeurs inférieures à la LOD pour ces éléments-là, est détaillé dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1 Dénombrement des valeurs inférieures à la LOD pour les éléments étudiés

Granulométrie (G)	Teneur en eau (H)	Groupe (1)			Groupe (2)		
		Cu	Pb	Zn	As	Ni	Sn
G₀	H₀	0%	0%	0%	8%	4%	5%
	H₁₀	0%	0%	0%	5%	3%	15%
	H₂₀	0%	0%	0%	4%	14%	16%
	H₃₀	0%	0%	0%	16%	7%	20%
G₁	H₀	0%	0%	0%	18%	0%	1%
	H₁₀	0%	0%	0%	9%	5%	5%
	H₂₀	0%	0%	0%	23%	5%	27%
	H₃₀	0%	0%	0%	31%	1%	9%
G₂	H₀	0%	0%	0%	33%	1%	1%
	H₁₀	0%	0%	0%	39%	2%	0%
	H₂₀	0%	0%	0%	34%	9%	2%
	H₃₀	0%	0%	0%	<u>73%</u>	0%	0%

3.2 Effet de la teneur en eau

Cette section se divise en deux parties. Une première partie aura comme objectif de comparer les concentrations médianes des mesures réalisées par XRF, pour chaque teneur en eau, à l'aide du test Wilcoxon. L'effet de la teneur en eau sur la mesure sera quantifié lors d'une différence significative des médianes. Une seconde partie portera sur la comparaison des concentrations médianes des mesures par XRF à celles mesurées par ICP.

Afin de simplifier l'analyse de l'effet de l'humidité du sol sur les mesures réalisées par XRF, l'analyse des résultats dans ces deux premières parties est présentée seulement pour une granulométrie fixée à (G_0). La dernière partie dans cette section présentera, toutefois, une comparaison sommaire de l'effet de la teneur en eau entre les trois niveaux de broyage étudiés (G_0 , G_1 et G_2).

3.2.1 Comparaisons des concentrations médianes

Le Tableau 3.2 présente les résultats du test de Wilcoxon généralisé, pour tous les éléments étudiés. Il s'agit d'une part, de la C_{med} qui a permis par la suite le calcul d'une différence relative de celle-ci par rapport à H_0 et ce pour chaque teneur en eau. D'autre part, la valeur de "p" (*p-value*) calculée par Minitab et qui permet de comparer deux groupes de mesures correspondants à deux teneurs en eau différentes. Si $p < 0.05$ donc la différence entre les deux groupes est significative.

L'application du test Wilcoxon généralisé a montré que tous les éléments étudiés présentent des valeurs de "p" inférieures à 0.05. Ceci prouve que les C_{med} sont significativement différentes entre une teneur en eau de 10, 20 ou 30% et la teneur en eau initiale H_0 . D'où la confirmation de l'impact du facteur teneur en eau du sol, relevé dans la revue de littérature, sur la mesure de la concentration par XRF.

Tableau 3.2 Comparaison des concentrations médianes
pour différentes teneurs en eau à G₀

Éléments	<i>Groupe (1)</i>			<i>Groupe (2)</i>		
	<i>Cu</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>	<i>As</i>	<i>Ni</i>	<i>Sn</i>
H₀ (ppm)	127	897	364	63.4	62.3	43.3
H₁₀ (ppm)	112	750	350	54.0	58.8	36.7
Différence (H₀-H₁₀)	15	147	14	9.4	3.5	6.6
Différence relative -(H₀- H₁₀)/H₀	-12%	-16%	<u>-4%</u>	-15%	<u>-6%</u>	-15%
p	0.000	0.000	0.046	0.000	0.026	0.006
H₂₀ (ppm)	98.3	667	297	45.1	42.8	30.8
Différence (H₀-H₂₀)	28.3	229	67.7	18.2	19.5	12.5
Différence relative -(H₀- H₂₀)/H₀	-22%	-26%	-19%	-29%	-31%	-29%
P	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
H₃₀ (ppm)	88.1	581	251	32.2	56.8	25.3
Différence (H₀-H₃₀)	38.4	316	113	31.2	5.55	17.9
Différence relative -(H₀- H₃₀)/H₀	-30%	-35%	-31%	-49%	<u>-9%</u>	-41%
p	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000

Note: si $p < 0.05$, la différence entre les deux groupes est significative (valeur en gras);
Le signe (-) de la différence relative est ajouté afin d'exprimer la
diminution de celle-ci par rapport à H₀ et vice versa.

En comparant les différences relatives de concentrations de métaux pour une même teneur en eau par rapport à H_0 , le tableau précédant montre qu'en augmentant la teneur en eau à 10%, la C_{med} diminue en moyenne d'environ 15% pour la majorité des métaux. Tandis que pour Zn et Ni, la diminution est moins importante et elle est de 4% et 6% respectivement. À 20% de teneur en eau, la C_{med} diminue en moyenne de 26%, tenant compte de tous les éléments. Finalement, à 30% la C_{med} diminue pour la plupart des éléments, d'une valeur moyenne de 37%, sauf pour Ni qui présente une diminution environ cinq fois plus petite que la moyenne des diminutions des autres métaux.

Il est à noter aussi que les éléments du groupe (1) présentent presque pour toutes les teneurs en eau, des différences relatives inférieures à celles calculées pour les métaux du groupe (2). Cette tendance pourrait s'expliquer par la présence de valeurs "<LOD" parmi les concentrations mesurées par XRF pour les métaux du deuxième groupe, par rapport à ceux du premier groupe qui n'en présentent aucune (voir Tableau 3.1).

La Figure 3.1 illustre pour chacun des éléments étudiés, la variation de la différence relative de la C_{med} en fonction des quatre teneurs en eau du sol. Excepté pour Ni, la mesure de concentration pour les autres éléments a diminué linéairement en fonction de la teneur en eau et ce, par un facteur variant de -0.96 à -1.6.

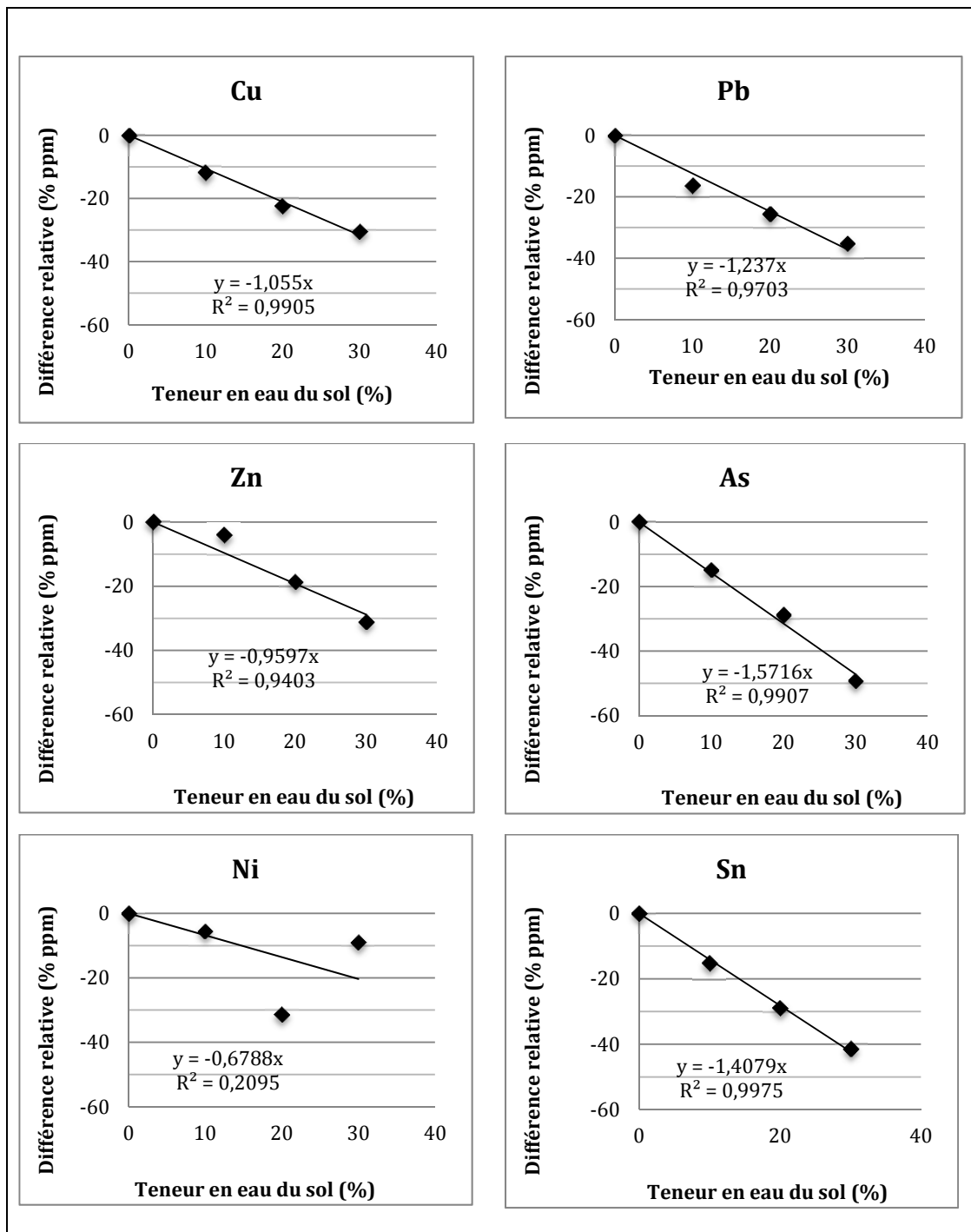


Figure 3.1 Diminution relative de la concentration médiane des différents métaux en fonction de la teneur en eau

3.2.2 Comparaison des concentrations analysées par XRF à différentes teneurs en eau à celles analysées par ICP

Le biais des mesures par XRF, a été évalué en comparant ces dernières à celles effectuées par ICP à l'aide de deux techniques. Il s'agit d'une part, d'une digestion partielle du sol à l'aide d'acides nitrique (HNO_3) et chlorhydrique (HCl) suivie par analyse à la spectrométrie d'émission optique avec plasma à couplage inductif (ICP-OES), selon la méthode du CEAEQ (2013). D'autre part, il s'agit d'une digestion totale du sol à l'aide d'acides fluorhydrique (HF) et perchlorique (HClO_4) suivie par analyse à la spectrométrie de masse à plasma induit (ICP-MS) selon la méthode du CEAEQ (2014) ou par ICP-OES.

Les résultats de comparaison entre les mesures par XRF et par ICP sont présentés dans le Tableau 3.3. Ce tableau montre une variabilité des concentrations mesurées suite à la digestion partielle. Celle-ci vient du fait que ces mesures ont été réalisées dans deux laboratoires différents. Pour l'ensemble des éléments étudiés, les concentrations mesurées à l'aide de l'ICP du laboratoire LG2 et celui du laboratoire externe, suite à une digestion partielle, présentent des valeurs assez comparables. Par ailleurs, ces valeurs sont largement en dessous des concentrations mesurées à la teneur en eau H_0 par XRF.

Une telle surestimation de la concentration de métaux mesurée par XRF, par rapport à celle mesurée avec des méthodes conventionnelles, a été rapportée dans plusieurs articles tel que (McComb et al., 2014). Ils expliquent cette surestimation par différents facteurs telle qu'une concentration très basse de l'élément en question. Selon ces mêmes auteurs, les valeurs qu'ils ont mesurées par XRF ont atteint 120% des valeurs des concentrations des échantillons de référence et ce, pour plusieurs éléments. Pour d'autres éléments, cette surestimation a été encore plus grande, notamment de 180% pour As et Hg et jusqu'à 450% pour l'Uranium.

En effet, dans le cas de notre projet, la concentration du Ni mesurée par XRF, dépasse de plus de 100% celle mesurée par ICP. Cette surestimation est la plus importante comparée aux autres éléments malgré qu'il ait été démontré que le nickel présente une bonne corrélation entre les mesures par XRF et par ICP (BRGM, 2005). Ceci prouve en partie, ce qui a été

démontré par McComb et al. (2014), vu que dans le cas de ce projet, l'élément en question présente une concentration assez basse dans le sol étudié et qui d'ailleurs n'a pas pu être détectée par l'ICP-OES suite à une digestion totale (voir Tableau 3.3).

Tableau 3.3 Comparaison des résultats d'analyse entre le XRF et l'ICP

Élément	Teneur en eau	Concentrations mesurées		
		<i>XRF (G₀)</i>	<i>ICP-OES</i>	
			<i>(HNO₃/HCl)</i>	<i>(HF/HClO₄)</i>
Cu	H ₀	127		
	H ₁₀	112	85-98	110
	H ₂₀	98		
	H ₃₀	88		
Pb	H ₀	897	414-571	550
	H ₁₀	750		
	H ₂₀	667		
	H ₃₀	581		
Zn	H ₀	364	187-219	227
	H ₁₀	350		
	H ₂₀	297		
	H ₃₀	251		
As	H ₀	63	11 ⁵	13.5 ⁶
	H ₁₀	54		
	H ₂₀	45		
	H ₃₀	32		
Ni	H ₀	62	14-22	(<LDR=30)
	H ₁₀	59		
	H ₂₀	43		
	H ₃₀	57		
Sn	H ₀	43	30-36	52
	H ₁₀	37		
	H ₂₀	31		
	H ₃₀	25		

⁵ Les concentrations obtenues pour As, suite à l'analyse par ICP-OES réalisée au laboratoire LG2, n'a pas été rapportée compte tenu de l'inadéquation de la technique d'analyse pour cet élément.

⁶ L'analyse de As suite à une digestion totale a été effectuée par ICP-MS

Les résultats du Tableau 3.3 montrent que pour tous les éléments, la concentration mesurée par ICP suite à une extraction partielle, est pratiquement inférieure à toutes les mesures faites par XRF peu importe la teneur en eau, excepté pour Cu et Sn à une teneur en eau de 30%. Les concentrations mesurées par ICP suite à la digestion totale, sont également inférieures aux résultats du XRF pour tous les éléments et à toutes les teneurs en eau sauf pour Cu et Sn. En effet, ces mesures sont supérieures à celles du XRF pour Cu aux teneurs en eau de 20% et 30% et pour Sn à toutes les teneurs en eau y compris la (H_0).

Pour la plupart des métaux, les mesures réalisées par ICP suite à une extraction complète par HF et HClO_4 , présentent des résultats supérieurs de 3% à 10% par rapport à celles réalisées suite à une digestion partielle, sauf pour l'étain (Sn) où il s'agit d'environ 40%.

3.2.3 Comparaison des concentrations médianes aux trois niveaux de broyage étudiés (G_0 , G_1 et G_2)

Une comparaison des C_{med} à différentes teneurs en eau a été réalisée pour chacun des métaux et a permis de comparer ces métaux entre eux dans la section 3.2.1. Cette comparaison effectuée pour un sol non broyé (G_0), a permis de conclure que tous les métaux présentent, à quelques exceptions près, des diminutions de la C_{med} . Ces diminutions sont dans le même ordre de grandeur pour les différents métaux à chaque teneur en eau et deviennent de plus en plus importantes lorsque la teneur en eau augmente.

La Figure 3.2 vient compléter cette analyse, par la présentation de la moyenne (tous les métaux) des différences relatives de la C_{med} à H_{10} , H_{20} et H_{30} par rapport à H_0 . Cette moyenne est calculée également pour G_1 et G_2 sur la base des données mis en ANNEXE VI.

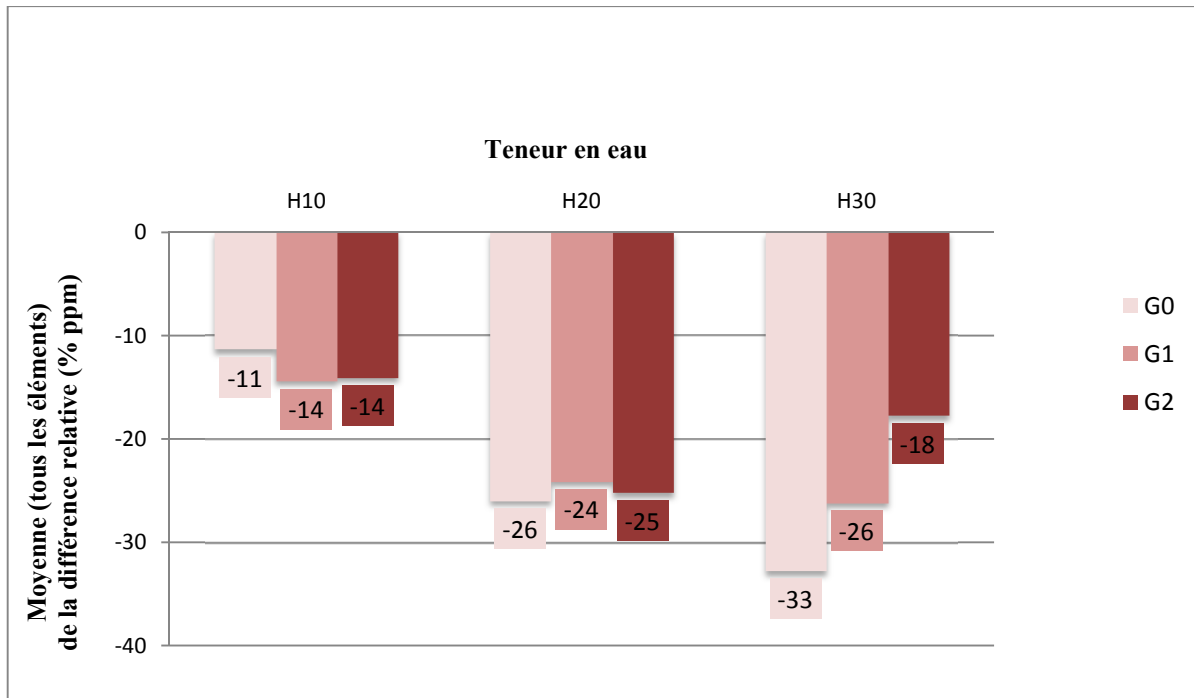


Figure 3.2 Comparaison de la Concentration médiane pour chaque teneur en eau par rapport à H0 (selon les trois niveaux de broyage)

À G_0 , la C_{med} diminue pour tous les éléments étudiés en moyenne de 11%, 26% et 33% lorsque la teneur en eau est augmentée de 10%, 20% et 30% respectivement. Pour G_1 , la même tendance est observée, c'est à dire que la C_{med} varie de façon inversement proportionnelle à la teneur en eau. De plus, pour un broyage à 2 mm (G_1), en H_{20} et H_{30} la diminution est presque égale, compte tenu de tous les métaux. En ce qui concerne G_2 , la diminution de la C_{med} varie d'une façon irrégulière. En effet, elle diminue de 14% et 25% à une teneur en eau de 10% et 20% respectivement. En revanche, la diminution est moins importante pour H_{30} , il s'agit de -18%.

D'une façon générale, l'effet de chaque augmentation en teneur en eau est presque le même pour les trois granulométries étudiées. Ceci se traduit par des différences relatives similaires de la C_{med} pour H_{10} et H_{20} . Par contre, ce ne fut pas le cas à H_{30} où la C_{med} diminue d'une façon moins importante tout en broyant le sol. Ceci laisse présager un effet antagonique de la

granulométrie et de la teneur en eau. Cette piste sera analysée davantage dans la section 4.1.3.

3.3 Effet de la granulométrie

Cette section comporte d'abord, la comparaison des concentrations médianes des mesures réalisées par XRF pour chaque niveau de broyage, à l'aide du test de Wilcoxon. Ensuite, elle présente le calcul de la différence relative des médianes afin de quantifier l'effet de la granulométrie sur la mesure. Finalement, la comparaison des concentrations médianes des mesures par XRF, aux concentrations mesurées par ICP.

De manière similaire à l'analyse de l'effet de la teneur en eau, l'influence du broyage sur les mesures XRF est analysée dans cette section en considérant les résultats pour une teneur en eau fixée, soit celle du sol après séchage (H_0). Une comparaison sommaire entre les résultats pour les autres teneurs en eau (10%, 20% et 30%) sera faite dans la dernière partie de cette section

3.3.1 Comparaison des concentrations médianes

Le Tableau 3.4 présente les résultats du test de Wilcoxon généralisé, pour tous les éléments étudiés. La valeur de "p" (*p-value*) calculée par Minitab permet de comparer les deux groupes de mesures correspondants à deux granulométries différentes.

Tableau 3.4 Comparaison des concentrations médianes pour différentes tailles nominales de particules

	<i>Groupe 1</i>			<i>Groupe 2</i>		
Élément	<i>Cu</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>	<i>As</i>	<i>Ni</i>	<i>Sn</i>
G0 (ppm)	127	897	364	63.4	62.3	43.3
G1 (ppm)	103	627	295	32.1	73.2	44.3
Différence (G₀-G₁)	24	270	69	31.3	-10.9	-1.07
Différence relative - (G₀-G₁)/G₀	-19%	-30%	-19%	-49%	<u>17%</u>	<u>2%</u>
<i>p</i>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.273
G2 (ppm)	110	624	282	27.1	69.5	54.6
Différence (G₀-G₂)	17	272	82	36.3	-7.2	-11.3
Différence relative - (G₀-G₂)/G₀	-13%	-30%	-23%	-57%	<u>11%</u>	<u>26%</u>
<i>p</i>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000

Note : si $p < 0.05$, la différence entre les deux groupes est significative (valeur en gras);
Le signe (-) de la différence relative est rajoutée afin d'exprimer la diminution de celle-ci par rapport à G₀ et vice versa.

Sauf pour le Sn (G₀-G₁ seulement), toutes les différences relatives mesurées ont été significatives, c'est à dire les C_{med} sont significativement différentes entre les granulométries G₁ et G₂ par rapport à la granulométrie initiale G₀.

Deux tendances opposées peuvent être dégagées du Tableau 3.4. D'une part, la C_{med} a diminué en moyenne de 29% pour (G₀-G₁) et de 31% pour (G₀-G₂) et ce, pour Cu, Pb, Zn et

As. En effet, As suit la même tendance que celle des éléments du groupe (1), mais avec une diminution plus marquée de la concentration due au broyage, soit de 49% lors du broyage à G_1 et de 57% lors du broyage à G_2 . D'autre part, la concentration médiane mesurée a augmenté pour Ni et Sn respectivement de 17% et 2% en broyant à G_1 et de 11% et 26% en broyant à G_2 .

En outre, le Tableau 3.4 montre que pour la majorité des éléments, les valeurs des différences relatives à G_1 et G_2 sont assez proches et mêmes égales dans le cas du plomb.

3.3.2 Comparaison des concentrations analysées par XRF à différentes granulométries à celles analysées par ICP

Le biais des mesures par XRF a également été évalué en comparant ces dernières à celles effectuées par ICP à l'aide des deux techniques décrites au début de la section 3.2.2. Les résultats de cette comparaison sont présentés dans le Tableau 3.5.

Pour l'ensemble des éléments étudiés, les concentrations mesurées à l'aide de l'ICP suite à une digestion partielle, présentent des valeurs assez comparables entre les deux laboratoires d'analyses (celui du LG2 et un laboratoire externe). Par ailleurs, ces valeurs ont été systématiquement inférieures aux concentrations mesurées par XRF et ce, indépendamment de la granulométrie des particules. Cette surestimation de la concentration de métaux mesurée par XRF a été observée et discutée à la section 1.2.3.

Tableau 3.5 Comparaison des résultats d'analyse entre le XRF et l'ICP

Élément	Granulométrie	Concentrations mesurées		
		<i>XRF</i>	<i>ICP-OES</i> (<i>HNO₃/HCl</i>)	<i>ICP-MS</i> (<i>HF/HClO₄</i>)
Cu	G0	127	85-98	110.25
	G1	103		
	G2	110		
Pb	G0	897	414-571	550
	G1	627		
	G2	624		
Zn	G0	364	187-219	226.5
	G1	295		
	G2	282		
As	G0	63	11 ⁷	13.475 ⁸
	G1	32		
	G2	27		
Ni	G0	62	14-22	(<LDR=30)
	G1	73		
	G2	70		
Sn	G0	43	30-36	52
	G1	44		
	G2	55		

NB: G0 (2cm); G1 (2 mm); G2 (200 µm)

Les résultats du Tableau 3.5 montrent que pour la plupart des métaux et comme a été mentionné dans la section 3.2.2, les mesures réalisées par ICP suite à une extraction par HF et HClO₄ présentent des résultats supérieurs par rapport à celles réalisées suite à une digestion partielle. Les concentrations mesurées par ICP suite à la digestion totale, sont également inférieures aux résultats du XRF pour tous les éléments et à toutes les granulométries sauf pour Cu et Sn. En effet, ces mesures sont supérieures de 20% à celles du XRF pour Sn aux deux granulométries G₀ et G₁.

⁷ Les concentrations obtenues pour As, suite à l'analyse par ICP-OES réalisée au laboratoire LG2, n'a pas été rapportée compte tenu de l'inadéquation de la technique d'analyse pour cet élément.

⁸ L'analyse de As suite à une digestion totale a été effectuée par ICP-MS

3.3.3 Comparaison des concentrations médianes aux quatre teneurs en eau étudiées (H_0 , H_{10} , H_{20} et H_{30})

Une comparaison des différences relatives des C_{med} , entre les différents métaux a été présentée pour chaque niveau de broyage dans la section 3.3.1. Cette comparaison a été réalisée pour une teneur en eau H_0 et a révélé une tendance à la baisse des C_{med} avec le broyage, et ce pour un premier groupe d'éléments (Groupe A: Cu, Pb, Zn et As) et une tendance à augmenter pour Ni et Sn (Groupe B).

Les Figure 3.3 et Figure 3.4 viennent compléter cette analyse, par la présentation de la moyenne des différences relatives de la C_{med} à G_1 , G_2 par rapport à G_0 et ce, pour les groupes A et B respectivement. En effet, les moyennes pour H_0 , H_{10} , H_{20} et H_{30} sont calculées sur la base des données mises en ANNEXE VII.

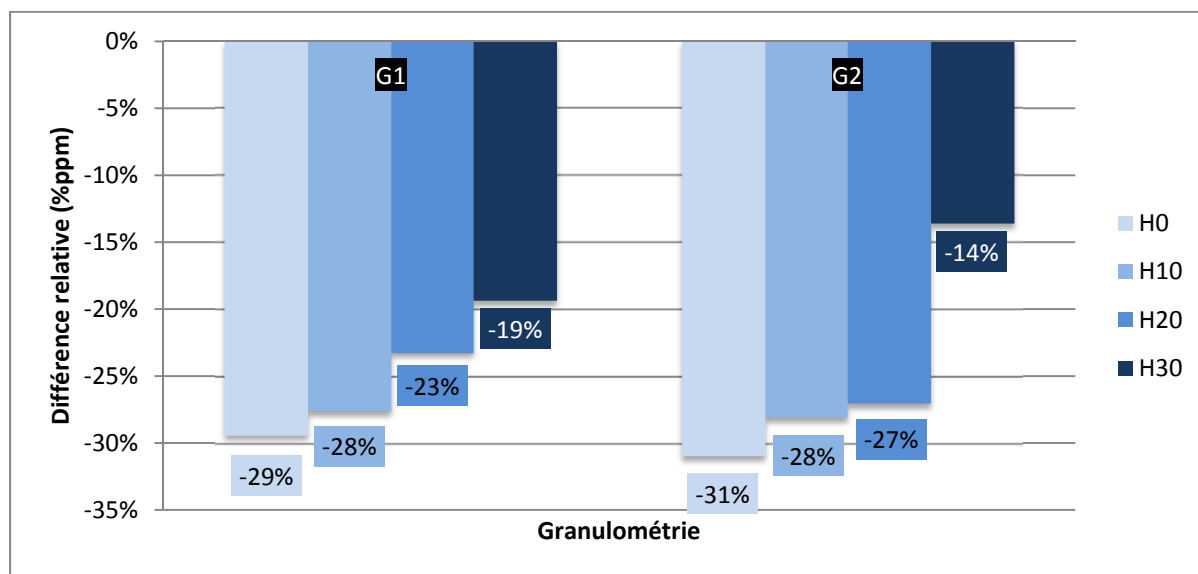


Figure 3.3 Variation de la différence relative par rapport à G_0 en fonction de la teneur en eau (Moyenne groupe A: Cu, Pb, Zn et As)

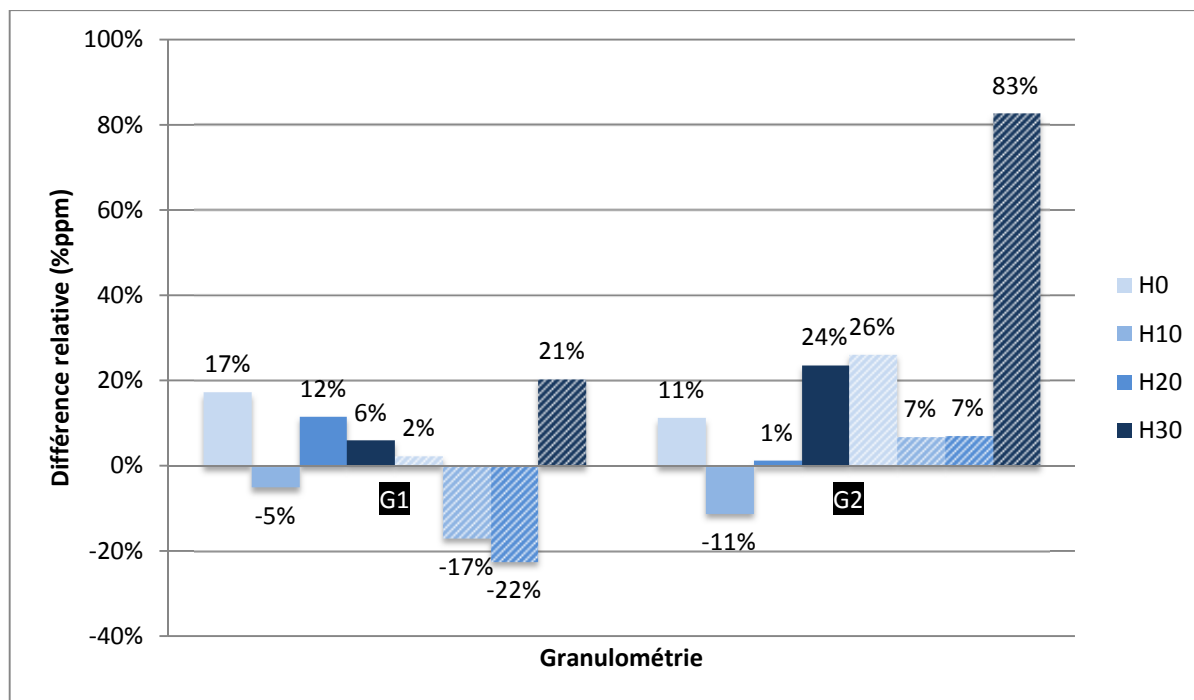


Figure 3.4 Variation de la différence relative par rapport à G_0 en fonction de la teneur en eau pour le groupe B: Ni (plein) et Sn (hachuré)

Pour le groupe A, La Figure 3.3 montre que pour une même teneur en eau, la moyenne des différences relatives varie très peu entre un broyage à G_1 ou à G_2 . De plus, en moyenne la diminution des C_{med} à G_2 est supérieure ou égale à celles mesurées à G_1 sauf pour H_{30} . Cette différence pour H_{30} est expliquée par le fait que la C_{med} à $G_2_{H_{30}}$ n'a pas été déterminée pour l'Arsenic et ce, vu que le nombre de valeurs inférieures à la LOD dépasse 50% (voir Tableau 3.1), donc la moyenne a été calculée tenant compte seulement des trois autres métaux.

Concernant le groupe B et tel qu'il est montré à la Figure 3.4, la tendance à la hausse déjà constatée pour H_0 est rapportée aussi pour les autres teneurs en eau analysées dans cette section. Excepté pour Ni à H_{10} avec les deux niveaux de broyage et pour Sn à H_{10} et H_{20} avec un broyage à G_1 .

D'une façon générale, la variation des différences relatives est assez irrégulière pour Ni et Sn et ce, suivant la combinaison de niveau de broyage et de teneur en eau. Donc, aucune

conclusion n'a pu être tirée sur l'effet de combinaison de ces deux paramètres sur la mesure de Ni et Sn.

3.4 Analyse de la variabilité des mesures par XRF

L'analyse de la variabilité est effectuée, dans cette section, sur la base des 108 mesures faites par le XRF. Cette analyse se base sur le calcul du coefficient de variation (CV), afin de pouvoir comparer les variabilités des ensembles de mesures classés selon les variables des facteurs "teneur en eau" et "granulométrie". Dans un premier lieu, pour l'ensemble des mesures et dans un second lieu pour chacun des quatre échantillons. Le calcul de ces coefficients de variation est décrit dans la section 2.5.3.

3.4.1 Analyse de la variabilité globale pour l'ensemble des mesures

3.4.1.1 Effet de la teneur en eau

La Figure 3.5 présente les CV pour chaque élément et ce, en fonction de la teneur en eau. Pour un même élément, les CV varient d'une teneur en eau à une autre. Le Sn ainsi que le As (H_0 seulement) ont montré les CV les plus grands (63% à 265%), alors que les CV des autres éléments se situaient entre 17% et 48%. Néanmoins, il demeure difficile de dégager une influence de la teneur en eau sur la variabilité de la mesure XRF.

Il en est de même concernant la variabilité en fonction de l'élément lui-même. Des éléments ayant des concentrations plus grandes et ne comportant aucune observation "< LOD", soient Cu et Zn, ont eu les plus petits CV. Par contre, ce ne fut pas le cas pour le Pb, qui a eu des CV du même ordre que le Ni. Aucune corrélation n'a pu ainsi, être établie entre le CV et le nombre des valeurs "<LOD".

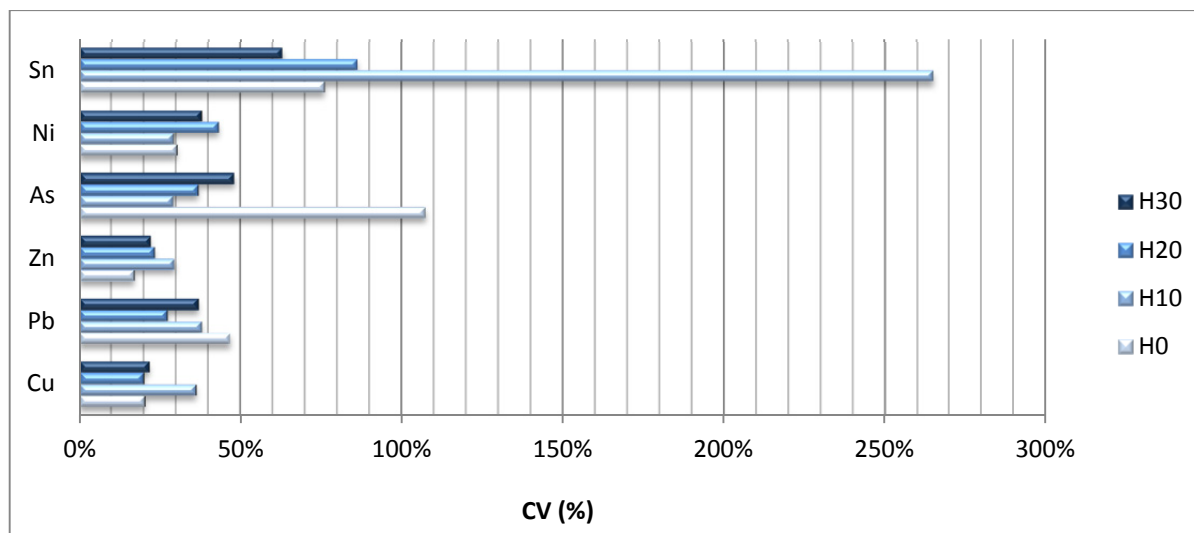


Figure 3.5 Calcul du coefficient de variation (CV) à différentes teneurs en eau

3.4.1.2 Effet de la granulométrie

La Figure 3.6 présente les CV pour chaque élément, en fonction de la granulométrie. Il est possible de constater que, pour l'ensemble des éléments, l'effet du broyage sur le CV suit une tendance similaire à quelques exceptions près. Ainsi, pour tous les éléments sauf pour le Pb, une diminution du CV est constatée lors du broyage des échantillons à (G_1). La même tendance est observée aussi en passant de la granulométrie G_1 à G_2 et ce, pour tous les éléments sauf le Cu. La diminution moyenne du CV sur l'ensemble des éléments est de -53% suite à un broyage à G_1 (taille des particules ≤ 2 mm) et de -75% suite à un broyage à G_2 (≤ 200 μm). Cette diminution marquée du CV sous l'influence de la granulométrie traduit un gain de reproductibilité de la mesure lorsque le sol est broyé.

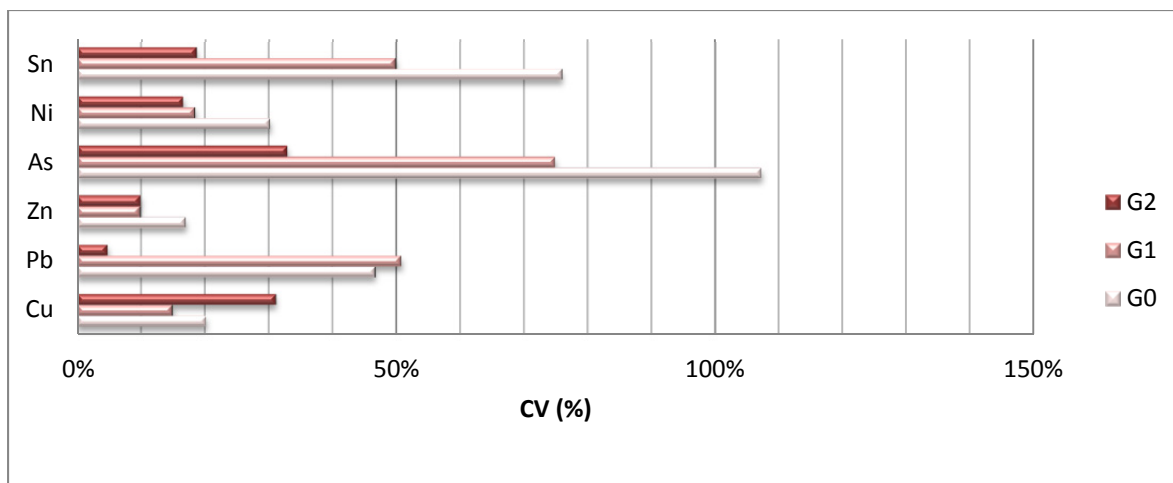


Figure 3.6 Calcul du coefficient de variation (CV) à différentes granulométries

3.4.2 Analyse de la variabilité intra et inter-échantillons

3.4.2.1 Variabilité intra-échantillons

La variabilité intra-échantillons a été déterminée à travers le CV calculé sur la base des 27 mesures effectuées pour chacun des quatre échantillons. Les résultats détaillés de ces calculs sont présentés en ANNEXE VIII. Une moyenne de ces quatre CV a été calculée et présentée dans les tableaux suivants pour les facteurs "Teneur en eau" et "Granulométrie". Dans un premier lieu, le Tableau 3.6 présente le calcul des CV moyens pour des échantillons non broyés (G_0) selon les quatre teneurs en eau. Dans un second lieu, le Tableau 3.7 présente la même analyse pour des échantillons séchés (H_0) selon les trois granulométries étudiées

Tableau 3.6 Effet de la teneur en eau sur la variabilité intra-échantillons

CV moyen (27 mesures)	Teneur en eau	Cu	Pb	Zn	As	Ni	Sn
	H ₀	18%	28%	16%	100%	28%	54%
	H ₁₀	29%	32%	25%	28%	28%	86%
	H ₂₀	19%	24%	21%	35%	41%	56%
	H ₃₀	19%	32%	18%	44%	35%	59%

Dans le Tableau 3.6, aucune tendance des CV moyens, n'est constatée en augmentant la teneur en eau et ce pour tous les métaux. Ceci permet de conclure que la teneur en eau n'a pas d'effet sur la variabilité des mesures dans un même échantillon.

Tableau 3.7 Effet de la granulométrie sur la variabilité intra-échantillons

CV moyen (27 mesures)	Granulométrie	Cu	Pb	Zn	As	Ni	Sn
	G ₀	18%	28%	16%	100%	28%	54%
	G ₁	14%	27%	8%	54%	18%	44%
	G ₂	21%	5%	8%	32%	16%	18%

Les CV moyens des éléments analysés dans le Tableau 3.7, présentent globalement une tendance à la baisse avec la diminution de la taille des particules du sol. Toutefois, pour Cu, le CV augmente lorsque le sol est broyé à 200 µm. Cette augmentation est due aux concentrations mesurées dans l'une des 9 cellules de l'Éch1. Ces mesures sont beaucoup plus élevées (le triple environ) comparées aux mesures dans les autres cellules. Il s'agit certainement d'un "hotspot" de contamination.

Il est possible de constater aussi que l'Arsenic présente des CV parmi les plus élevés par rapport à l'ensemble des métaux. Ceci peut être expliqué par une éventuelle interférence entre

le Pb et le As due à la concentration élevée du plomb dans la matrice de sol étudiée (EPA, 2006)⁹.

Un effet de la granulométrie est ainsi observé sur la variabilité intra-échantillons qui diminue avec la diminution de la taille des particules dans le sol. Par conséquent le broyage a permis de diminuer cette variabilité intra-échantillons.

3.4.2.2 Variabilité inter-échantillons

Afin d'analyser la variabilité inter-échantillons, le CV a été calculé sur la base des concentrations moyennes des quatre échantillons. Les Tableaux Tableau 3.8Tableau 3.9 présentent les résultats de calcul pour les facteurs "Teneur en eau" et "Granulométrie". Les résultats détaillés de ces calculs sont présentés en ANNEXE IX.

Comme il a été constaté précédemment pour la variabilité intra-échantillons, les résultats du Tableau 3.8 prouvent qu'aucune corrélation n'est présente entre la teneur en eau du sol et les coefficients de variation entre les quatre échantillons. Ainsi, la teneur eau n'a pas d'effet direct sur la variabilité inter-échantillons. Cependant, il est clair que le CV diminue avec le broyage. Donc la granulométrie et en particulier la diminution de la taille des particules du sol, a bien un effet sur la variabilité inter-échantillons. Cette conclusion est valide pour tous les métaux sauf pour le Cu, et ceci est dû probablement à l'hypothèse présentée dans la section 3.4.2.1.

⁹ XRF Technologies for Measuring Trace Elements in Soil and Sediment Niton XLi 700 Series XRF Analyzer (EPA)

Tableau 3.8 Effet de la teneur en eau sur la variabilité inter-échantillons

CV (C_{moy} des 4 échantillons)	Teneur eau	Cu	Pb	Zn	As	Ni	Sn
	H₀	8%	22%	6%	19%	6%	30%
	H₁₀	16%	7%	9%	10%	7%	77%
	H₂₀	2%	5%	3%	6%	6%	29%
	H₃₀	7%	12%	6%	11%	13%	23%

Tableau 3.9 Effet de la granulométrie sur la variabilité inter-échantillons

CV (C_{moy} des 4 échantillons)	Granulométrie	Cu	Pb	Zn	As	Ni	Sn
	G₀	8%	22%	6%	19%	6%	30%
	G₁	4%	17%	5%	19%	4%	3%
	G₂	12%	1%	2%	8%	5%	2%

CHAPITRE 4

DISCUSSION

4.1 Analyse des concentrations médianes mesurées par XRF

4.1.1 Effet de la teneur en eau sur la concentration des métaux dans le sol

L'effet de la teneur en eau sur les mesures effectuées par XRF, est présenté dans la Figure-A X-1. Celle-ci illustre la variation de la C_{med} lorsque la teneur en eau dans le sol augmente. D'une manière générale, les courbes de tous les métaux présentent une diminution des C_{med} sauf Ni pour lequel la C_{med} augmente en passant de H_{20} à H_{30} . La variation des C_{med} pour tous les métaux étudiés est présentée sur une même échelle logarithmique. Ce qui permet entre autres, de comparer l'importance de chaque élément par rapport aux autres métaux, en terme de concentration mesurée par XRF. Il est clair que le Pb est le métal qui a la plus importante concentration dans le sol avec une C_{med} avoisinant les 1000 ppm pour un échantillon séché et non broyé ($H_0_G_0$) (voir Figure-A X-1).

Le niveau de contamination du sol n'est, par contre, pas jugé par rapport à l'importance de cette concentration mesurée, mais par rapport aux critères génériques de sols. Les trois critères génériques (A, B et C) sont déterminés pour chaque élément en tenant compte de la vocation ou l'usage du site (voir ANNEXE XI).

Ainsi, il est intéressant d'analyser l'effet de la teneur en eau sur les mesures XRF et la corrélation avec les mesures ICP, en tenant compte de ces critères génériques et plus spécifiquement du critère B. La Figure 4.1 illustre la variation du rapport C_{med}/C_B^{10} lorsque la teneur en eau dans le sol augmente.

¹⁰ C_B est la concentration correspondante au critère B selon la grille des critères génériques pour les sols (voir ANNEXE XI)

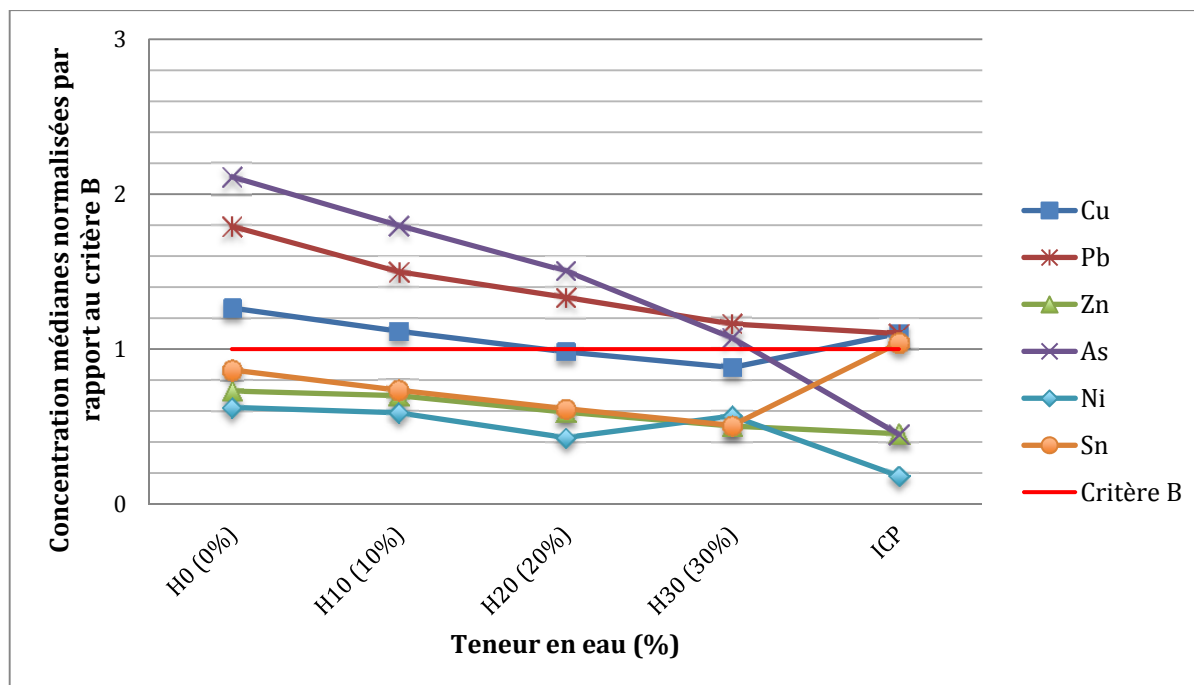


Figure 4.1 Effet de la teneur en eau sur les concentrations médianes mesurées par XRF sur des échantillons non broyés (G_0) et normalisées par rapport au critère générique B (ANNEXE IX)

La Figure 4.1 permet de comparer les C_{med} mesurées par XRF à différentes teneurs en eau, avec les valeurs du critère B énoncées dans l'ANNEXE XI. Il est intéressant de constater que la majorité des éléments étudiés présentent des concentrations à H_0 , H_{10} , H_{20} et H_{30} , qui sont dans la même plage par rapport au critère B. En effet, Pb et As présentent des C_{med} qui sont toutes au-dessus du critère B. Pour Zn, Ni et Sn les C_{med} sont inférieures au critère B à toutes les teneurs en eau.

Cependant, ce ne fut pas le cas pour Cu pour lequel les C_{med} à H_0 et H_{10} sont au-dessus du niveau B. Néanmoins, à 20% et 30% de teneur en eau, le XRF présente des résultats en dessous de ce niveau.

En outre, les données présentées en ANNEXE XII et tel qu'illustré par la Figure 4.1, montrent que la concentration totale extractible mesurée par ICP, donne un résultat similaire aux mesures par XRF en les analysant par rapport au critère B, sauf pour As et Sn. Pour As, la valeur mesurée par ICP indique que le sol se situe en dessous du niveau B comparée aux mesures par XRF qui sont au-dessus de ce niveau. Cette surestimation des résultats de As obtenus par XRF peut s'expliquer par une interférence avec le Pb. En effet, le ratio Pb/As dépasse largement la proportion 10/1 au-dessus de laquelle l'interférence entre les spectres des deux métaux cause une diminution de la précision des mesures XRF (USEPA, 2006). Concernant Sn, Il s'agit du cas contraire, la valeur mesurée par ICP indique que le sol se situe légèrement au-dessus du niveau B ($C_{med}/C_B=1.04$) comparée aux mesures par XRF qui sont en dessous de ce niveau.

4.1.2 Effet de la granulométrie sur la concentration des métaux dans le sol

Analogiquement à la section précédente qui traite l'effet de la teneur en eau, cette section présente l'effet de la granulométrie suite à différents niveaux de broyage, sur la concentration des métaux dans le sol étudié.

La Figure-A X-2 illustre la variation de la C_{med} en fonction de la granulométrie. Elle montre que tous les éléments présentent une tendance à la baisse, par rapport à G_0 , sauf Sn et Ni. Cette tendance à la hausse de la C_{med} mesurée pour Ni et Sn, pourrait s'expliquer par l'effet du broyage qui aurait libéré ces métaux initialement liés à d'autres métaux. Cette hypothèse s'avère plus fondée en prenant compte de l'historique du site, dans lequel ont été prélevés les échantillons de sol pour ce projet. En effet, le site qui fait partie d'une ancienne friche industrielle, a vu succéder dès le début du 20ème siècle, plusieurs industries utilisant des produits métalliques (Quéformat, 2004). D'une part, un atelier d'usinage, une usine d'embouteillage, des conduites d'alimentation et une cour de récupération de métal, d'où la présence probable d'alliages de métaux pouvant contenir du Sn et du Ni. Tels que la combinaison plomb/étain qui s'utilise dans les capsules des bouteilles en verre et l'étamage (traitement de surface avec l'étain) ou l'assemblage au nickel de certains métaux comme le

fer. D'autre part, un atelier de peinture et d'une manufacture de bois, d'où la possibilité de présence de dérivés organiques de l'étain, utilisés dans les produits de protection du bois. D'après ce qui précède, le Ni et le Sn pourraient provenir de morceaux d'un alliage métallique enfouis dans le sol analysé, et dont la concentration augmente suite au broyage qui engendre leur libération dans le sol.

La Figure 4.2 présente la variation des C_{med} mesurées par XRF à différentes granulométries, normalisées par les valeurs du critère générique B (ANNEXE XI). Cette figure montre que la plupart des éléments présentent des concentrations à G_0 , G_1 et G_2 , qui sont dans la même catégorie par rapport au critère B. Ce ne fut pas le cas pour As et Sn. En effet, As présente une C_{med} se situant à un niveau de contamination qui décroît en diminuant la granulométrie du sol. En effet, à G_0 et G_1 les concentrations par XRF sont au-dessus du critère B et pour G_2 elles sont en dessous. Sn quant à lui, montre à G_2 un niveau de contamination supérieur au niveau B alors que G_0 et G_1 présentent tous les deux une C_{med} en dessous de ce niveau.

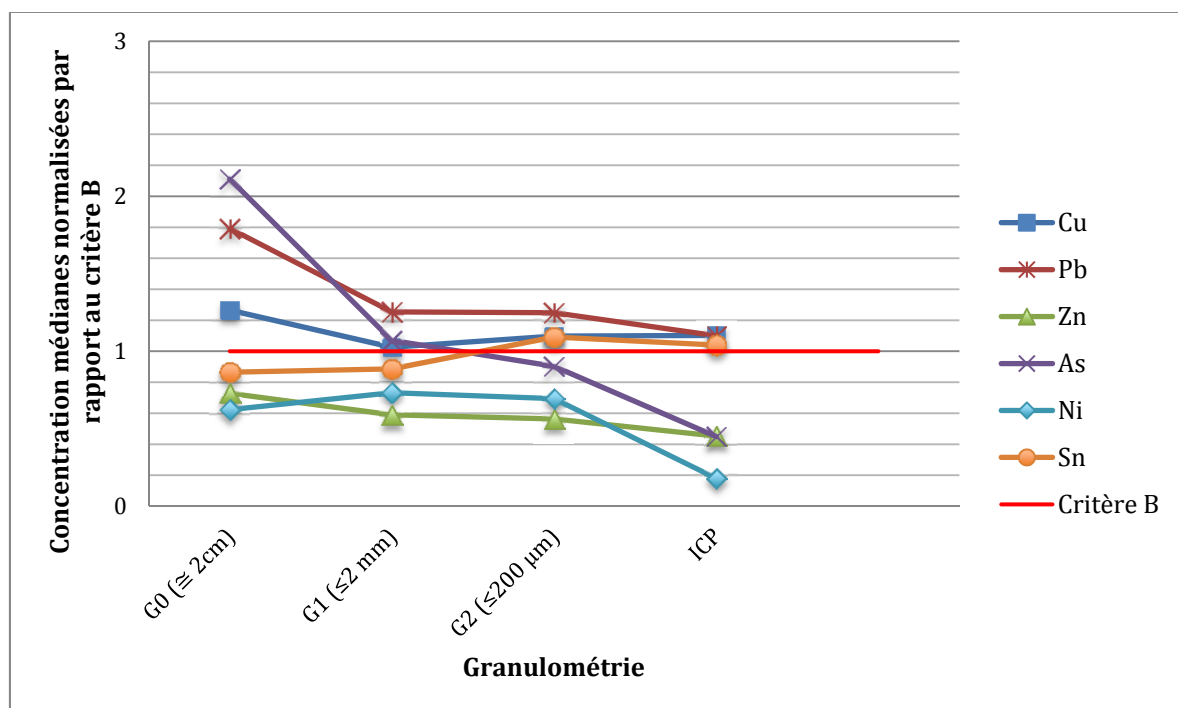


Figure 4.2 Effet de la granulométrie du sol sur les concentrations médianes mesurées par XRF sur des échantillons secs (H_0)

4.1.3 L'effet combiné de la teneur en eau et la granulométrie sur la concentration des métaux dans le sol

Il a été démontré dans les sections 3.2.3 et 3.3.3 que la teneur en eau et la granulométrie ont un effet antagonique et ceci en analysant la variation de chacun de ces deux paramètres indépendamment de l'autre (qui reste fixe). En effet et d'une façon globale, lorsque la teneur en eau augmente la concentration mesurée par XRF diminue et ce, contrairement à la granulométrie qui, lorsqu'elle augmente, engendre une augmentation de la concentration. Donc en terme de préparation des échantillons, la concentration par XRF augmente après le séchage de l'échantillon et décroît suite au broyage. Néanmoins, il ne faut pas négliger le fait qu'avec le broyage, et comme présenté dans la section 3.4.1.2, la variabilité diminue et par conséquent un gain en précision est constaté.

Afin de déterminer l'effet combiné de ces deux paramètres, la Figure 4.3 présente une comparaison entre, d'une part la moyenne des différences relatives calculée pour tous les métaux par rapport à $G_0_H_{30}$ et d'autre part, la somme des deux effets de la teneur en eau et de la granulométrie. Il s'agit de la moyenne des différences relatives calculée pour la teneur en eau par rapport à H_{30} et à une granulométrie fixe G_0 plus celle calculée pour la granulométrie par rapport à G_0 et à une teneur en eau fixe H_0 .

Le choix de $G_0_H_{30}$ comme référence pour le calcul des différences des C_{med} , est dû au fait que ces conditions représentent le niveau maximal étudié pour la teneur en eau et pour la taille des particules dans le sol. Ainsi la préparation des échantillons, avec le séchage et le broyage qui permettent la diminution de ces paramètres, sera jugée par rapport à ce niveau maximal. De plus, seulement les cas où les deux paramètres varient au même temps sont présentés dans la figure suivante.

Finalement, cette figure montre que, sauf pour $G_1_H_{20}$ et $G_2_H_{20}$, l'effet combiné des deux paramètres est inférieur à la somme théorique des deux effets analysés indépendamment l'un de l'autre.

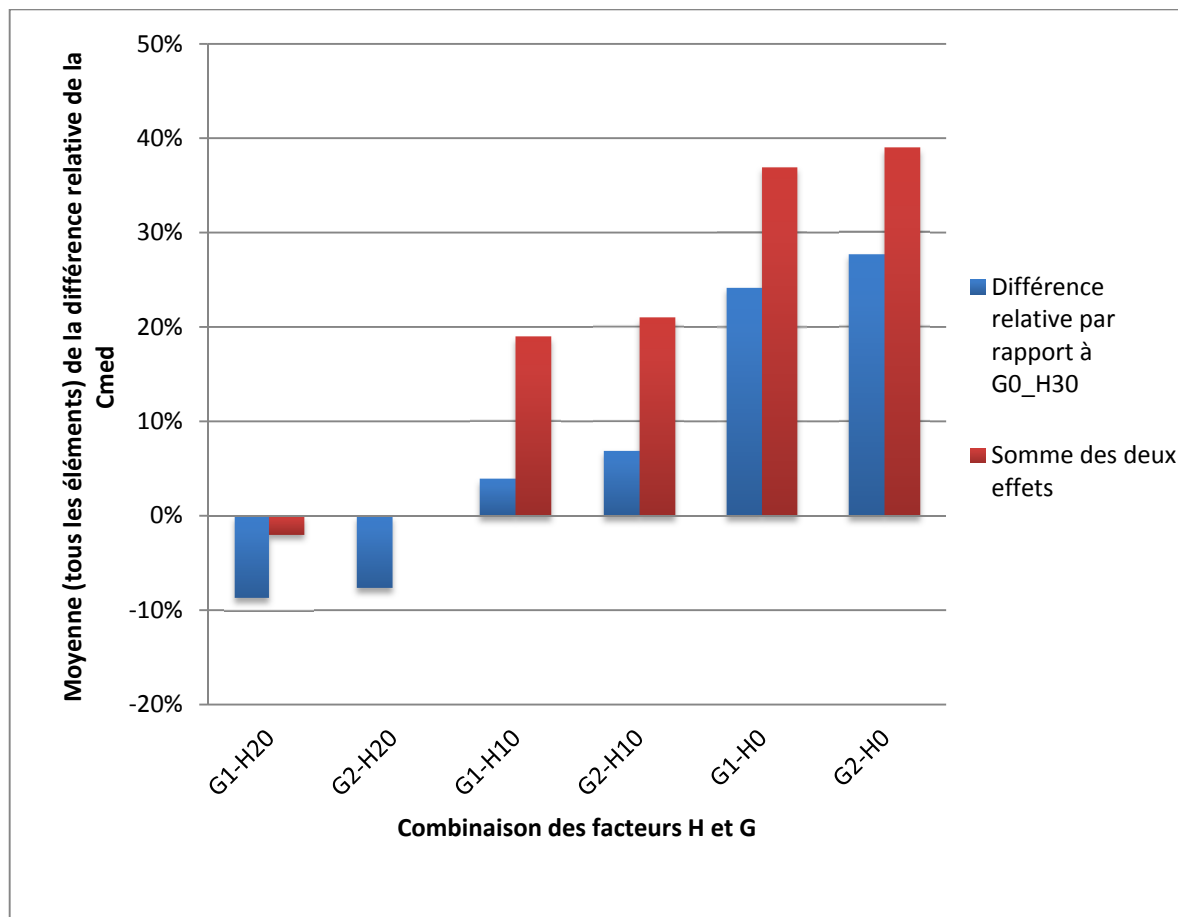


Figure 4.3 Comparaison par rapport à un échantillon humide et non broyé, des concentrations médianes selon la combinaison des deux facteurs expérimentaux (Teneur en eau et Granulométrie)

4.2 Propositions de protocole pour la préparation des échantillons avant la mesure XRF

Cette section présente une analyse des résultats de mesures, qui permet d'évaluer et de comparer l'effet des différentes étapes de préparation d'un échantillon, sur la précision de la mesure et ce pour chaque métal. En effet, les étapes de préparation étudiées sont: le séchage du sol à trois niveaux distincts (H_{20} , H_{10} et H_0) et le broyage à deux niveaux (G_1 et G_2). Trois

scénarios de préparation d'un échantillon sont ainsi mises en place et évalués selon les résultats obtenus dans le chapitre précédent.

Le Tableau 4.1 présente le premier scénario qui consiste en l'analyse d'un échantillon qui serait, non broyé (G_0) présentant une granulométrie avec une taille de particules allant jusqu'à 2cm environ et dont la teneur en eau initiale est de 30%. L'effet de chaque étape de préparation est évalué à travers le calcul d'une différence relative de la concentration mesurée après préparation, par rapport à celle de l'échantillon dans son état initial. La dernière colonne de ce tableau présente la différence relative de la concentration mesurée par une méthode de référence, soit l'ICP, par rapport à la mesure effectuée par XRF sur l'échantillon initial. Celle-ci permet de comparer les concentrations atteintes après préparation de l'échantillon, à celles mesurées par ICP et ainsi permet-elle d'évaluer l'effet de la préparation sur la précision de la mesure.

Le premier niveau de préparation étudié est le séchage complet de l'échantillon (section 2.2). Cette première étape permet d'accroître la valeur de la concentration mesurée, d'un pourcentage qui diffère d'un élément à un autre, mais qui reste le pourcentage le plus élevé comparé aux autres niveaux de préparation, sauf pour Ni.

Le deuxième niveau de préparation est le séchage suivi d'un broyage de l'échantillon à 2 mm (G_1) ou à 200 μm (G_2). D'une façon générale et pour ces deux niveaux de broyage, l'augmentation de la concentration est moins élevée (il s'agit environ de la moitié) que celle notée suite à un simple séchage. Ceci est dû au fait que le broyage a engendré une diminution de la concentration mesurée, comme il a été démontré précédemment. Cette conclusion est valide pour tous les métaux sauf Ni et Sn. Pour Ni il s'agit du cas contraire, en broyant le sol à G_1 ou G_2 , la valeur de la différence relative correspond presque au double de celle calculée suite un séchage seulement. Pour Sn, la différence relative par rapport à l'échantillon initial, est la même pour un séchage seul ou un séchage suivi d'un broyage à G_1 et elle augmente après un broyage à G_2 .

Le niveau de préparation jugé le plus adéquat serait celui qui engendre la différence relative la plus proche de celle calculée pour les mesures par ICP (valeurs en gras dans le Tableau 4.1). Pour la plupart des métaux, il s'agit d'une préparation qui se fait en séchant le sol et en le broyant à G_2 . Cependant, puisque le broyage à G_1 donne des résultats très proches d'un broyage à G_2 , il est possible de se limiter à un séchage et un broyage à 2 mm (G_1) pour simplifier la préparation. Pour Ni, les résultats les plus proches de ceux mesurés par ICP sont fournis après seulement un séchage de l'échantillon sans le broyer.

Tableau 4.1 Premier scénario: Sol non broyé et humide (G_0 - H_{30})

Éléments	G_0 - H_{30}			
	Séchage	Séchage+Broyage		ICP
	G_0 H_0	G_1 H_0	G_2 H_0	
Cu	44%	25%	30%	25%
Pb	54%	24%	24%	-5%
Zn	45%	26%	22%	-10%
As	97%	48%	40%	-58%
Ni	10%	27%	21%	-68%
Sn	71%	73%	97%	105%

Le deuxième et le troisième scénario sont présentés dans le Tableau 4.2 et le Tableau 4.3 respectivement. L'analyse se fait pour un échantillon non broyé (G_0) dont la teneur en eau initiale est de 20% et 10% pour le scénario (2) et (3) respectivement. La même conclusion que celle du premier scénario peut être tirée pour ces deux autres. En effet et pour la majorité des métaux étudiés, la préparation la plus adéquate parmi les trois niveaux de préparation étudiés, correspond à un séchage suivi d'un broyage à 2 mm (G_1) avant la mesure par XRF.

Quantitativement, ces préparations jugées les plus adéquates permettent d'obtenir des résultats par analyse XRF, avec un niveau de précision qui varie selon l'élément étudié. La valeur mesurée après préparation varie d'une différence de 0 à 30% par rapport à la mesure ICP, et ce pour Cu, Pb, Zn et Sn, dans le cas des trois scénarios. Pour As et Ni cette différence est d'une façon générale supérieure à 60% en valeur absolue.

Tableau 4.2 Deuxième scénario: Sol non broyé et humide (G₀-H₂₀)

Éléments	G ₀ -H ₂₀			
	Séchage	Séchage+Broyage		ICP
	G ₀ - H ₀	G ₁ - H ₀	G ₂ - H ₀	
Cu	29%	10%	16%	12%
Pb	34%	4%	4%	-18%
Zn	23%	4%	0%	-24%
As	40%	-9%	-17%	-70%
Ni	46%	63%	57%	-58%
Sn	41%	43%	67%	69%

Tableau 4.3 Troisième scénario: Sol non broyé et humide (G₀-H₁₀)

Éléments	G ₀ -H ₁₀			
	Séchage	Séchage+Broyage		ICP
	G ₀ - H ₀	G ₁ - H ₀	G ₂ - H ₀	
Cu	13%	-6%	0%	-1%
Pb	20%	-11%	-11%	-27%
Zn	4%	-15%	-18%	-35%
As	17%	-32%	-40%	-75%
Ni	6%	23%	17%	-69%
Sn	18%	20%	44%	42%

CONCLUSION

L'utilisation des techniques d'analyse *in situ* dans le domaine de l'environnement est encore peu répandue. Malgré le développement technologique continu, les résultats fournis par ces appareils n'atteignent pas souvent la précision requise, comparés aux résultats des techniques conventionnelles d'analyse. Or, l'utilisation de ces appareils sur le terrain permettrait un gain en temps et en argent. En effet, plusieurs mesures sur un même point de sol ou sur plusieurs points d'un plan d'échantillonnage préétabli, peuvent être effectuées en quelques minutes. Cette analyse pourrait être aussi réalisée sans ou avec un minimum de préparation, évitant ainsi les coûts supplémentaires engendrés par le transport, la conservation et la préparation des échantillons. Ces coûts se multiplient aussi en fonction du nombre des échantillons. Ainsi, la prise de décision se verra être plus rapide, ciblée et moins coûteuse, pour les intervenants du site à étudier.

Dans le but d'améliorer les résultats d'analyse de concentrations des métaux, par les appareils utilisés *in situ* tel que le XRF, ce mémoire avait comme objectifs de :

- Relever, à travers une revue bibliographique les interférences reliées à la mesure *in situ* des échantillons de sol par XRF
- Évaluer l'effet des principaux facteurs d'interférences, soient la teneur en eau et la taille des particules dans le sol étudié, sur les concentrations mesurées par XRF
- Proposer des protocoles d'analyse visant à atténuer l'influence de ces interférences avec un minimum de préparation pour les échantillons

En ce qui concerne le facteur "teneur en eau" et pour des échantillons de sol non broyés, l'analyse statistique des résultats a montré qu'il existe des différences significatives entre les résultats des quatre ensembles de données correspondants aux quatre teneurs en eau. Ceci confirme l'influence de ce facteur sur les mesures faites par XRF. D'une façon générale et sauf pour le nickel (Ni), il a été constaté que la concentration diminue linéairement avec l'augmentation de la teneur en eau. En effet, la concentration des métaux à une teneur en eau

de 10% diminue en moyenne de 15% par rapport à la teneur en eau initiale (H_0). De manière similaire, à 20% de teneur eau correspond une diminution de la concentration de 26% et à 30% de teneur eau, une diminution de 37%. Le Ni quant à lui, a montré une diminution beaucoup moins importante par rapport aux autres métaux et ce, dû à une très basse concentration dans le sol étudié.

De plus, pour la plupart des métaux, le XRF a surestimé les concentrations par rapport aux mesures faites par ICP-OES/MS. Cette surestimation a été encore plus importante pour le Ni. En effet la concentration mesurée par XRF a dépassé de 100% celle mesurée par ICP.

Une analyse supplémentaire sur l'effet de ce facteur pour des échantillons broyés, a montré qu'à 10% et 20% de teneur en eau, la diminution de la concentration est dans le même ordre de grandeur que celle pour un échantillon non broyé. Néanmoins, à une teneur en eau de 30%, la diminution devient de moins en moins importante avec le broyage et ainsi avec la diminution de la taille des particules de sol. Ceci montre qu'il existe un effet antagonique entre les deux facteurs et qui se dégage surtout à une teneur eau élevée (30%).

Aussi, une comparaison des résultats du XRF entre eux et par rapport à ceux de l'ICP a été effectuée selon les critères génériques de contamination pour le sol et en particulier le critère B (ANNEXE XII). Il a été démontré d'une part, que malgré les différences notées entre les mesures des quatre teneurs en eau, ces résultats correspondent pour la majorité des métaux, à la même plage dans la grille de critère, soit au-dessus ou en dessous du niveau de contamination B. Par conséquent, la décision à prendre par rapport à la gestion du sol en question (l'assainissement, l'enfouissement ou la non remédiation) serait la même. D'autre part, malgré la surestimation des résultats analysés par XRF par rapport à ceux par ICP, ces deux appareils fournissent pour la majorité des métaux, des résultats similaires vis à vis de la grille des critères (critère B) et donc à priori, la même décision pourrait être prise selon les critères génériques.

Concernant le facteur "granulométrie", l'analyse statistique a montré que pour des échantillons séchés, les différences entre les résultats des trois ensembles de données correspondants aux différents niveaux de broyage, sont significatives. Sauf pour l'étain (Sn) qui présente une différence non significative entre les mesures sur les échantillons non broyés (G_0) et ceux broyés à 2 mm (G_1).

Une analyse de l'effet de la granulométrie a aussi été faite selon un regroupement des métaux étudiés en deux ensembles. L'ensemble A, incluant Cu, Pb, Zn et As, présente une tendance de la concentration à diminuer lorsque la taille des particules diminue avec le broyage. En effet, la concentration de ces métaux lorsque la taille de particules est ≤ 2 mm (G_1), diminue en moyenne de 29% par rapport à la granulométrie initiale (G_0). D'une façon analogique, à une taille de particules ≤ 200 μ m (G_2) correspond une diminution de la concentration de 31%. L'ensemble B, incluant Ni et Sn, présente quant à lui une tendance à la hausse. La concentration a augmenté pour Ni et Sn de 17% et 2% respectivement à G_1 et de 11% et 26% à G_2 . Cette tendance pour Ni et Sn qui est différente des autres métaux, est expliquée par l'effet du broyage qui aurait libéré ces métaux initialement liés à d'autres métaux.

Comme constaté précédemment pour la teneur en eau, le XRF a surestimé les concentrations par rapport aux mesures faites par ICP pour tous les métaux analysés sauf le Sn.

En outre, l'analyse de l'impact de la taille des particules sur des échantillons humides a montré que pour une teneur en eau initiale 0%, la C_{med} diminue de 30% en moyenne avec le broyage à G_1 et G_2 . À 10% de teneur en eau la C_{med} diminue de 28%, à 20% elle diminue de 25% et finalement à 30% elle diminue d'environ 17% en moyenne. La diminution de C_{med} devient de moins en moins importante avec l'augmentation de teneur en eau du sol ce qui met en évidence encore une fois l'importance de l'impact de ce facteur sur les mesures par XRF. Ces conclusions n'ont pas pu être tirées pour Ni et Sn (Ensemble B), car aucune tendance des C_{med} n'a pu être identifiée.

Suite à l'évaluation des résultats d'analyse par XRF à différentes granulométries, par rapport aux critères génériques, il a été démontré que la plupart des éléments, sauf As et Sn, présentent des concentrations à G_0 , G_1 et G_2 , qui sont dans la même catégorie selon les critères génériques de sols et en particulier le critère B. Par conséquent, les mêmes conclusions tirées précédemment pour le facteur teneur en eau sont valides pour le facteur granulométrie.

Une analyse spécifique de l'effet combiné des deux facteurs d'interférences, soient la teneur en eau et la granulométrie du sol a révélé que celui-ci est inférieur à la somme théorique des deux effets analysés indépendamment l'un de l'autre. Ceci confirme l'effet antagonique de ces deux facteurs.

Finalement, une évaluation de l'effet des différents niveaux de préparation d'échantillon, sur la précision des mesures par XRF, a été effectuée. Cette évaluation a été basée sur la comparaison des différences relatives correspondantes aux mesures suite à chaque étape de préparation par rapport à la mesure de l'échantillon avant préparation. Cette analyse a permis de conclure que le protocole de préparation qui permet d'obtenir les résultats les plus proches de celles mesurées par ICP avec un minimum de préparation correspondrait à un séchage de l'échantillon à 60°C pendant 24h suivi par un broyage et tamisage à 2 mm. Cette conclusion est valide pour la majorité des métaux sauf pour Ni où un simple séchage suffit à obtenir les résultats les plus précis par rapport aux mesures par ICP. Cependant les résultats par XRF pour Ni et malgré une éventuelle préparation restent très différents de ceux de l'ICP avec une différence entre les deux dépassant dans certains cas les 100%.

RECOMMANDATIONS

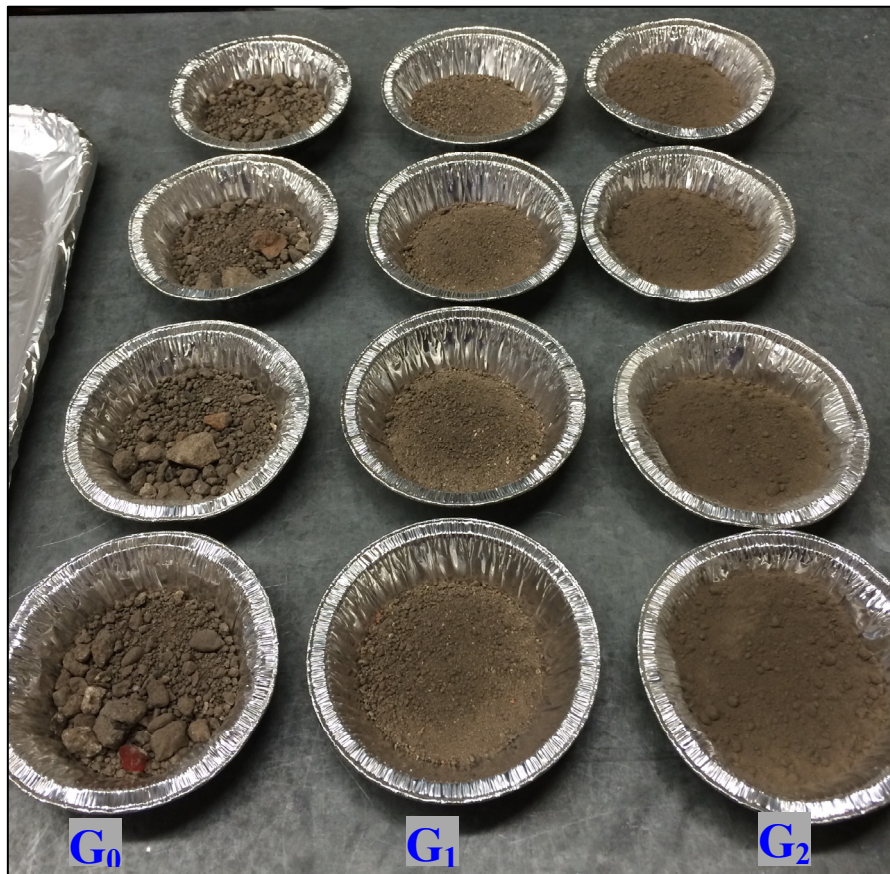
Tout au long de la réalisation de ce projet de recherche et en fonction de l'analyse des résultats obtenus, plusieurs autres pistes de recherche ont émergé. Elles seraient effectivement intéressantes à développer pour des travaux complémentaires à ce mémoire ou éventuellement pour de nouveaux sujets de recherche :

- L'étude de l'effet de la matière organique sur la mesure de la concentration des métaux ;
- Analyse comparative avec d'autres types de sols contaminés ;
- Études spécifiques sur l'impact des valeurs <LOD affichées par le XRF.

ANNEXE I

SÉCHAGE DES ÉCHANTILLONS AVANT ANALYSE XRF

Figure-A I-1 Séchage des échantillons avant humidification pour l'analyse XRF



ANNEXE II

ANALYSE DE LA DISTRIBUTION GRANULOMÉTRIQUE PAR GRANULOMÈTRE LASER

Tableau-A II-1 Analyse de la distribution granulométrique d'un échantillon
broyé et tamisé à 2 mm

Classes de taille (µM)	Volume cumulé (%)	Volume cumulé (%)	Volume cumulé (%)	Volume cumulé (%)	Moyenne_calculée
0.5232	0.0000	0.0012	0.0010	0.0012	0.0009
0.5944	0.0008	0.1100	0.0978	0.1170	0.0814
0.6754	0.0705	0.3307	0.3368	0.3998	0.2845
0.7673	0.2133	0.6470	0.7174	0.8494	0.6068
0.8718	0.4210	1.0104	1.1910	1.4104	1.0082
0.9905	0.6690	1.3696	1.6952	2.0114	1.4363
1.1254	0.9347	1.6969	2.1893	2.6056	1.8566
1.2786	1.2100	1.9997	2.6725	3.1916	2.2684
1.4527	1.5039	2.3110	3.1767	3.8050	2.6992
1.6505	1.8328	2.6696	3.7436	4.4922	3.1845
1.8753	2.2107	3.1030	4.4029	5.2858	3.7506
2.1306	2.6421	3.6215	5.1639	6.1947	4.4055
2.4207	3.1228	4.2208	6.0179	7.2078	5.1423
2.7504	3.6467	4.8897	6.9505	8.3078	5.9487
3.1249	4.2116	5.6187	7.9521	9.4836	6.8165
3.5504	4.8202	6.4036	9.0211	10.7335	7.7446
4.0338	5.4781	7.2461	10.1624	12.0631	8.7374
4.5830	6.1921	8.1511	11.3838	13.4812	9.8020
5.2071	6.9680	9.1247	12.6931	14.9968	10.9456
5.9161	7.8106	10.1731	14.0972	16.6170	12.1745
6.7216	8.7233	11.3023	15.6014	18.3474	13.4936
7.6369	9.7089	12.5175	17.2097	20.1913	14.9069
8.6767	10.7704	13.8242	18.9258	22.1512	16.4179
9.8582	11.9123	15.2285	20.7536	24.2294	18.0309
11.2005	13.1409	16.7380	22.6987	26.4290	19.7517
12.7256	14.4651	18.3623	24.7677	28.7538	21.5872
14.4584	15.8951	20.1111	26.9661	31.2052	23.5444
16.4270	17.4410	21.9932	29.2962	33.7806	25.6277
18.6638	19.1110	24.0142	31.7540	36.4702	27.8373
21.2051	20.9098	26.1745	34.3274	39.2554	30.1668
24.0925	22.8375	28.4685	36.9951	42.1082	32.6023
27.3730	24.8888	30.8843	39.7275	44.9925	35.1233
31.1002	27.0548	33.4059	42.4907	47.8686	37.7050
35.3349	29.3253	36.0164	45.2510	50.6985	40.3228
40.1462	31.6920	38.7017	47.9805	53.4516	42.9564

Tableau-A II-1 Analyse de la distribution granulométrique d'un échantillon
broyé et tamisé à 2 mm (suite)

45.6126	34.1520	41.4539	50.6620	56.1091	45.5942
51.8234	36.7106	44.2739	53.2919	58.6680	48.2361
58.8798	39.3827	47.1717	55.8813	61.1411	50.8942
66.8970	42.1917	50.1638	58.4528	63.5545	53.5907
76.0060	45.1651	53.2693	61.0352	65.9427	56.3531
86.3552	48.3291	56.5036	63.6574	68.3410	59.2078
98.1136	51.7009	59.8722	66.3405	70.7792	62.1732
111.4730	55.2820	63.3666	69.0944	73.2752	65.2545
126.6515	59.0533	66.9609	71.9140	75.8311	68.4398
143.8968	62.9727	70.6125	74.7811	78.4326	71.6997
163.4902	66.9758	74.2640	77.6656	81.0493	74.9887
185.7515	70.9804	77.8475	80.5283	83.6375	78.2484
211.0440	74.8953	81.2919	83.3256	86.1456	81.4146
239.7804	78.6317	84.5315	86.0136	88.5217	84.4247
272.4297	82.1146	87.5121	88.5519	90.7210	87.2249
309.5246	85.2903	90.1947	90.9042	92.7097	89.7747
351.6704	88.1310	92.5558	93.0376	94.4664	92.0477
399.5549	90.6333	94.5845	94.9225	95.9804	94.0302
<u>453.9596</u>	92.8105	96.2786	96.5315	97.2479	<u>95.7171</u>
515.7721	94.6803	97.6390	97.8404	98.2671	97.1067
586.0012	96.2541	98.6691	98.8326	99.0372	98.1983
665.7930	97.5337	99.3807	99.5090	99.5637	98.9968
756.4494	98.5183	99.8038	99.8970	99.8681	99.5218
859.4499	99.2182	99.9959	99.9980	99.9973	99.8024
976.4752	99.6632	100.0000	100.0000	100.0000	99.9158
1109.4351	99.9023	100.0000	100.0000	100.0000	99.9756
1260.4993	99.9980	100.0000	100.0000	100.0000	99.9995
1432.1328	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000
1627.1364	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000
1848.6923	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000
2100.4160	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000
2386.4152	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000
2711.3569	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000
3080.5436	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000
3500.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000

Tableau-A II-2 Analyse de la distribution granulométrique d'un échantillon
broyé et tamisé à 200 μm

Classes de taille (μM)	Volume cumulé (%)	Volume cumulé (%)	Volume cumulé (%)	Volume cumulé (%)	Volume cumulé (%)	Moyenne _calculée
0.523191999	0.0013	0.0012	0.0013	0.0015	0.0017	0.0014
0.594431444	0.1252	0.1123	0.1287	0.1466	0.1630	0.1352
0.675371072	0.4242	0.4203	0.4651	0.5131	0.5547	0.4755
0.767331691	0.8960	0.9372	1.0206	1.1076	1.1798	1.0282
0.871813953	1.4812	1.6057	1.7338	1.8636	1.9671	1.7303
0.990522844	2.1051	2.3444	2.5192	2.6910	2.8229	2.4965
1.125395506	2.7213	3.0962	3.3172	3.5280	3.6846	3.2695
1.278632847	3.3328	3.8548	4.1212	4.3688	4.5476	4.0450
1.45273546	3.9814	4.6569	4.9687	5.2532	5.4546	4.8629
1.650544424	4.7188	5.5521	5.9101	6.2341	6.4608	5.7752
1.87528767	5.5810	6.5747	6.9799	7.3472	7.6027	6.8171
2.130632654	6.5773	7.7314	8.1842	8.5985	8.8859	7.9954
2.420746202	7.6948	9.0058	9.5055	9.9695	10.2908	9.2933
2.75036251	8.9114	10.3744	10.9198	11.4352	11.7912	10.6864
3.124860397	10.2090	11.8217	12.4114	12.9793	13.3696	12.1582
3.550351077	11.5787	13.3429	13.9762	14.5973	15.0215	13.7033
4.033777887	13.0185	14.9407	15.6177	16.2931	16.7507	15.3242
4.58302959	14.5296	16.6198	17.3418	18.0730	18.5639	17.0256
5.207069109	16.1128	18.3835	19.1527	19.9415	20.4662	18.8113
5.916079783	17.7670	20.2318	21.0510	21.8997	22.4591	20.6817
6.721631549	19.4895	22.1619	23.0344	23.9457	24.5408	22.6345
7.636869741	21.2762	24.1692	25.0987	26.0748	26.7069	24.6652
8.676729602	23.1230	26.2489	27.2387	28.2819	28.9521	26.7689
9.858180007	25.0275	28.3981	29.4515	30.5635	31.2724	28.9426
11.20050036	26.9908	30.6178	31.7374	32.9192	33.6665	31.1864
12.72559522	29.0183	32.9128	34.1001	35.3515	36.1362	33.5038
14.45835172	31.1181	35.2901	36.5447	37.8644	38.6842	35.9003
16.42704571	33.2997	37.7565	39.0753	40.4604	41.3119	38.3808
18.66380319	35.5710	40.3154	41.6920	43.1380	44.0169	40.9467
21.2051245	37.9357	42.9634	44.3881	45.8887	46.7899	43.5932
24.09248	40.3902	45.6883	47.1481	48.6955	49.6133	46.3071
27.37298677	42.9235	48.4683	49.9481	51.5334	52.4618	49.0670
31.10017752	45.5185	51.2758	52.7595	54.3728	55.3059	51.8465
35.33487411	48.1568	54.0816	55.5538	57.1850	58.1172	54.6189
40.14618012	50.8243	56.8622	58.3094	59.9483	60.8746	57.3638
45.61260848	53.5167	59.6053	61.0169	62.6536	63.5695	60.0724
51.82336267	56.2458	62.3161	63.6840	65.3081	66.2097	62.7528

Tableau-A II-2 Analyse de la distribution granulométrique d'un échantillon
broyé et tamisé à 200 μm (suite)

58.87979241	59.0413	65.0185	66.3369	67.9370	68.8207	65.4309
66.8970475	61.9490	67.7533	69.0165	70.5794	71.4412	68.1479
76.0059569	65.0238	70.5705	71.7713	73.2806	74.1159	70.9524
86.35516364	68.3161	73.5175	74.6454	76.0818	76.8839	73.8889
98.11355046	71.8569	76.6245	77.6646	79.0062	79.7658	76.9836
111.4729957	75.6401	79.8909	80.8243	82.0482	82.7529	80.2313
126.6515044	79.6095	83.2734	84.0795	85.1637	85.7982	83.5848
143.8967659	83.6528	86.6817	87.3422	88.2686	88.8165	86.9523
163.4901957	87.6056	89.9825	90.4865	91.2433	91.6898	90.2016
185.7515276	91.2678	93.0133	93.3620	93.9458	94.2822	93.1742
<u>211.0440316</u>	94.4339	95.6080	95.8174	96.2349	96.4619	<u>95.7112</u>
239.7804412	96.9352	97.6325	97.7324	98.0005	98.1313	97.6864
272.4296895	98.6839	99.0238	99.0524	99.1976	99.2558	99.0427
309.5245607	99.7042	99.8108	99.8063	99.8621	99.8768	99.8120
351.6703846	99.9991	99.9967	99.9966	99.9977	99.9980	99.9976
399.5549145	100	100	100	100	100	100
453.9595504	100	100	100	100	100	100
515.7720903	100	100	100	100	100	100
586.0012172	100	100	100	100	100	100
665.7929599	100	100	100	100	100	100
756.4493935	100	100	100	100	100	100
859.4498883	100	100	100	100	100	100
976.4752498	100	100	100	100	100	100
1109.435147	100	100	100	100	100	100
1260.499277	100	100	100	100	100	100
1432.132766	100	100	100	100	100	100
1627.136404	100	100	100	100	100	100
1848.692342	100	100	100	100	100	100
2100.416023	100	100	100	100	100	100
2386.415181	100	100	100	100	100	100
2711.356871	100	100	100	100	100	100
3080.543628	100	100	100	100	100	100
3500	100	100	100	100	100	100

ANNEXE III

MESURES PRÉLIMINAIRES PAR XRF

Tableau-A III-1 L'effet sur les concentrations mesurées,
du calibrage du filtre et du temps de mesure

Filtre principal				
T mesure/Filtres	15	20	30	18 analysés 17 détectés
30s	7	8	12	
45s	8	8	11	
60s	7	10	10	
Filtre bas				
T mesure/Filtres	15	20	30	7 analysés 6 détectés
30s	6	5	3	
45s	6	6	5	
60s	6	6	6	
Filtre haut				
T mesure/Filtres	15	20	30	8 analysés 3 détectés
30s	1	0	0	
45s	3	1	0	
60s	3	3	0	

ANNEXE IV

RÉSULTATS DES ANALYSES DE MÉTAUX DANS LE SOL PAR ICP

Tableau-A IV-1 Analyse par ICP suite à une digestion partielle

Exova
227 rue de Liverpool
Saint-Augustin-de-Desmaures
Québec
Canada
G8A 2C8

Sans frais: +1 (866) 365-2310
T: +1 (418) 875-8727
F: +1 (418) 875-7185
E: van@exova.com
W: www.exova.com

Exova
121 Boulevard Hymus
Pointe-Claire
Québec
Canada
H9R 1E6

T: +1 (514) 697-3273
F: +1 (514) 697-2090
E: van@exova.com
W: www.exova.com



Certificat d'analyses

Client: École de tech. supérieure/Dept. de Génie de constr Numéro de demande: 14-594030

Bon de commande	Votre Projet	Chargé de Projet
NA	P-IMEN	M. Michael Dubois

Échantillon(s)

No Labo. 2561193
Votre Référence Sol-G2

Matrice Sol
Prélevé par Client

Lieu de prélèvement ETS

Prélevé le 2014-04-23
Reçu Labo 2014-04-24

Paramètre(s)

Méthode

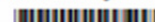
Référence

Mercuré (vapeur froide)

Mercuré (vapeur froide) - Résultats sur base sèche. (Acridité)
E-A-DN-CN-CH-PC-MO000 (EPA 7473, ASTM D6720-01)

Préparation 2014-04-28
Analyse 2014-04-28
No. séquence 458735
mg/kg 1.61 (A-B)

Mercuré



Exova
237 rue de Liverpool
Saint-Augustin-de-Desmaures
Québec
Canada
G3A 2C8

Sans frais: +1 (866) 355-2312
T: +1 (418) 878-8227
F: +1 (418) 878-7185
E: van@exova.com
W: www.exova.com

Exova
121 Boulevard Hymus
Pointe-Claire
Québec
Canada
H9R 1S6

T: +1 (514) 697-3273
F: +1 (514) 697-2090
E: van@exova.com
W: www.exova.com



Certificat d'analyses

Client: École de tech. supérieure/Dept. de Génie de constr. Numéro de demande: 14-594030

Bon de commande	Votre Projet	Chargé de Projet
NA	P-IMEN	M. Michael Dubois

Échantillon(s)

No Labo. 2561193

Votre Référence Sol-G2

Matrice Sol

Prélevé par Client

Lieu de prélèvement ETS

Prélevé le 2014-04-23

Reçu Labo 2014-04-24

Paramètre(s)

Méthode

Référence

Humidité (pour calcul)

Préparation 2014-04-25

Analyse 2014-04-28

Humidité (gravimétrie) (Acridité)

E-AEN-EN-SA-PC-SOP004

No. séquence 456596

Humidité

% 0.6

Soufre par LECO

Préparation 2014-04-30

Analyse 2014-04-30

Détermination du soufre et du carbone total, organique et inorganique

par Leco. (Acridité)

E-AEN-EN-CH1-PC-MD027 (REF Leco) file, poids sec

No. séquence 456624

Soufre total

% 0.11 (B-C)

Soufre total en mg/kg

mg/kg 1100 (B-C)

Termes et conditions: <http://www.exova.ca/modèles>

Certificat d'analyse no. 592818 - Version 1 - Page 3 de 8



Ce certificat ne doit pas être reproduit, sinon en entier, sans autorisation écrite du laboratoire. La version officielle de ce certificat est protégée contre toutes modifications. Les Échantillons mentionnés plus haut seront conservés pendant 30 jours à partir de la date d'émission du Certificat, à l'exception des paramètres microbiologiques ou selon les instructions écrites du client.

Exova
237 rue de Liverpool
Saint-Augustin-de-Desmaisons
Québec
Canada
G3A 2C8

Sans frais: +1 (866) 355-2312
T: +1 (418) 878-4227
F: +1 (418) 878-7185
E: ventes@exova.com
W: www.exova.com

Exova
121 Boulevard Hymus
Pointe-Claire
Québec
Canada
H9R 1E6

T: +1 (514) 697-3273
F: +1 (514) 697-2090
E: ventes@exova.com
W: www.exova.com



Certificat d'analyses

Cliant: École de tech. supérieure/Dept. de Génie de constr. Numéro de demande: 14-594030

Bon de commande	Votre Projet	Chargé de Projet
NA	P-IMEN	M. Michael Dubois

Échantillon(s)

No Labo. 2561193
Votre Référence Sol-G2

Matrice Sol
Prélevé par Client

Lieu de prélèvement ETS

Prélevé le 2014-04-23
Reçu Labo 2014-04-24

Paramètre(s)

Méthode

Référence

Aluminium (Al)

Mélux par ICP. Résultats sur base sèche. (Acredit®)

E-AEN-EN-CH1-PC-MD017 (REF: MA, 200 - MM 1.2)

Aluminium

Préparation 2014-04-26
Analyse 2014-04-29
No. séquence 459627
mg/kg 8350

Antimoine (Sb)

Mélux par ICP. Résultats sur base sèche. (non acredit®)

E-AEN-EN-CH1-PC-MD017 (REF: MA, 200 - MM 1.2)

Antimoine

Préparation 2014-04-26
Analyse 2014-04-26
No. séquence 459627
mg/kg 0.7

Argent (Ag)

Mélux par ICP. Résultats sur base sèche. (Acredit®)

E-AEN-EN-CH1-PC-MD017 (REF: MA, 200 - MM 1.2)

Argent

Préparation 2014-04-26
Analyse 2014-04-26
No. séquence 459627
mg/kg 0.6 (<A)

Arsenic (As)

Mélux par ICP. Résultats sur base sèche. (Acredit®)

E-AEN-EN-CH1-PC-MD017 (REF: MA, 200 - MM 1.2)

Arsenic

Préparation 2014-04-26
Analyse 2014-04-26
No. séquence 459627
mg/kg 10.3 (A-B)

Baryum (Ba)

Mélux par ICP. Résultats sur base sèche. (Acredit®)

E-AEN-EN-CH1-PC-MD017 (REF: MA, 200 - MM 1.2)

Baryum

Préparation 2014-04-26
Analyse 2014-04-26
No. séquence 459627
mg/kg 349 (A-B)

Béryllium (Be)

Mélux par ICP. Résultats sur base sèche. (non acredit®)

E-AEN-EN-CH1-PC-MD017 (REF: MA, 200 - MM 1.2)

Béryllium

Préparation 2014-04-26
Analyse 2014-04-26
No. séquence 459627
mg/kg 0.6

Bismuth (Bi)

Mélux par ICP. Résultats sur base sèche. (non acredit®)

E-AEN-EN-CH1-PC-MD017 (REF: MA, 200 - MM 1.2)

Bismuth

Préparation 2014-04-26
Analyse 2014-04-26
No. séquence 459627
mg/kg < 10

Termes et conditions: <http://www.exova.ca/modalities>

Certificat d'analyse no. 592818 - Version 1 - Page 4 de 8



Ce certificat ne doit pas être reproduit, en tout ou en partie, sans autorisation écrite du laboratoire. La version officielle de ce certificat est protégée contre toutes modifications. Les informations mentionnées plus haut seront conservées pendant 30 jours à partir de la date d'émission du Certificat, à l'exception des paramètres microbiologiques ou selon les instructions écrites du client.

Exova
237 rue de Liverpool
Saint-Augustin-de-Desmaisons
Québec
Canada
G3A 2C8

Sans frais: +1 (866) 355-2312
T: +1 (418) 878-8227
F: +1 (418) 878-7185
E: van@exova.com
W: www.exova.com

Exova
121 Boulevard Hymus
Pointe-Claire
Québec
Canada
H9R 1S6

T: +1 (514) 897-3273
F: +1 (514) 897-2892
E: van@exova.com
W: www.exova.com



Certificat d'analyses

Client: École de tech. supérieure/Dept. de Génie de constr. Numéro de demande: 14-594030

Bon de commande	Votre Projet	Chargé de Projet
NA	P-IMEN	M. Michael Dubois

Échantillon(s)

No Labo. 2561193
Votre Référence Sol-G2

Matrice Sol
Prélevé par Client

Lieu de prélèvement ETS

Prélevé le 2014-04-23
Reçu Labo 2014-04-24

Paramètre(s)

Méthode		
Référence		
Bore (B)	Préparation	2014-04-26
Mélange par ICP. Titration sur base sèche. (Accredité)	Analyse	2014-04-26
E-AEN-EN-CH1-PC-MD017 (REF: MA, 200 - M1 1.2)	No. séquence	459527
Bore	mg/kg	10
Cadmium (Cd)	Préparation	2014-04-26
Mélange par ICP. Titration sur base sèche. (Accredité)	Analyse	2014-04-26
E-AEN-EN-CH1-PC-MD017 (REF: MA, 200 - M1 1.2)	No. séquence	459527
Cadmium	mg/kg	0.4 (<A)
Calcium (Ca)	Préparation	2014-04-26
Mélange par ICP. Titration sur base sèche. (Accredité)	Analyse	2014-04-29
E-AEN-EN-CH1-PC-MD017 (REF: MA, 200 - M1 1.2)	No. séquence	459527
Calcium	mg/kg	68000
Chrome (Cr)	Préparation	2014-04-26
Mélange par ICP. Titration sur base sèche. (Accredité)	Analyse	2014-04-26
E-AEN-EN-CH1-PC-MD017 (REF: MA, 200 - M1 1.2)	No. séquence	459527
Chrome	mg/kg	22 (<A)
Cobalt (Co)	Préparation	2014-04-26
Mélange par ICP. Titration sur base sèche. (Accredité)	Analyse	2014-04-26
E-AEN-EN-CH1-PC-MD017 (REF: MA, 200 - M1 1.2)	No. séquence	459527
Cobalt	mg/kg	8 (<A)
Cuivre (Cu)	Préparation	2014-04-26
Mélange par ICP. Titration sur base sèche. (Accredité)	Analyse	2014-04-26
E-AEN-EN-CH1-PC-MD017 (REF: MA, 200 - M1 1.2)	No. séquence	459527
Cuivre	mg/kg	98 (A-B)
Étain (Sn)	Préparation	2014-04-26
Mélange par ICP. Titration sur base sèche. (Accredité)	Analyse	2014-04-26
E-AEN-EN-CH1-PC-MD017 (REF: MA, 200 - M1 1.2)	No. séquence	459527
Étain	mg/kg	36 (A-B)

Termes et conditions: <http://www.exova.ca/modalities>

Certificat d'analyse no. 592818 - Version 1 - Page 5 de 8



Ce certificat ne doit pas être reproduit, en son entier, sans autorisation écrite du laboratoire. La version officielle de ce certificat est protégée contre toute modification. Les échantillons mentionnés plus haut seront conservés pendant 30 jours à partir de la date d'émission du Certificat, à l'exception des paramètres microbiologiques ou selon les instructions écrites du client.

Exova
227 rue de Liverpool
Saint-Augustin-de-Desmaures
Québec
Canada
G3A 2G8

Sans frais: +1 (866) 355-2310
T: +1 (418) 879-8227
F: +1 (418) 878-7185
E: vanles@exova.com
W: www.exova.com

Exova
121 Boulevard Hymus
Pointe-Clair
Québec
Canada
H3R 1E6

T: +1 (514) 897-3273
F: +1 (514) 897-2090
E: vanles@exova.com
W: www.exova.com



Certificat d'analyses

Cliant: École de tech. supérieure/Dept. de Génie de constr. Numéro de demande: 14-594030

Bon de commande	Votre Projet	Chargé de Projet
NA	P-IMEN	M. Michael Dubois

Échantillon(s)

No Labo. 2561193

Votre Référence Sol-G2

Matrice Sol

Prélevé par Client

Lieu de prélèvement ETS

Prélevé le 2014-04-23

Reçu Labo 2014-04-24

Paramètre(s)

Méthode

Référence

Fer (Fe)

Mélange par ICP. Résultat sur base sèche. (non accrédité)

E-AEN-EN-CH14-PC-MD017 (REF: MA, 200 - MH 1.2)

Fer

Préparation

2014-04-26

Analyse

2014-04-29

No. séquence

459627

mg/kg

21500

Lithium (Li)

Mélange par ICP. Résultat sur base sèche. (non accrédité)

E-AEN-EN-CH14-PC-MD017 (REF: MA, 200 - MH 1.2)

Lithium

Préparation

2014-04-26

Analyse

2014-04-26

No. séquence

459627

mg/kg

11

Magnésium (Mg)

Mélange par ICP. Résultat sur base sèche. (Accrédité)

E-AEN-EN-CH14-PC-MD017 (REF: MA, 200 - MH 1.2)

Magnésium

Préparation

2014-04-26

Analyse

2014-04-29

No. séquence

459627

mg/kg

5600

Manganèse (Mn)

Mélange par ICP. Résultat sur base sèche. (Accrédité)

E-AEN-EN-CH14-PC-MD017 (REF: MA, 200 - MH 1.2)

Manganèse

Préparation

2014-04-26

Analyse

2014-04-26

No. séquence

459627

mg/kg

471 (<A)

Molybdène (Mo)

Mélange par ICP. Résultat sur base sèche. (Accrédité)

E-AEN-EN-CH14-PC-MD017 (REF: MA, 200 - MH 1.2)

Molybdène

Préparation

2014-04-26

Analyse

2014-04-26

No. séquence

459627

mg/kg

1.6 (<A)

Nickel (Ni)

Mélange par ICP. Résultat sur base sèche. (Accrédité)

E-AEN-EN-CH14-PC-MD017 (REF: MA, 200 - MH 1.2)

Nickel

Préparation

2014-04-26

Analyse

2014-04-26

No. séquence

459627

mg/kg

22 (<A)

Plomb (Pb)

Mélange par ICP. Résultat sur base sèche. (Accrédité)

E-AEN-EN-CH14-PC-MD017 (REF: MA, 200 - MH 1.2)

Plomb

Préparation

2014-04-26

Analyse

2014-04-26

No. séquence

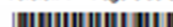
459627

mg/kg

571 (B-C)

Termes et conditions: <http://www.exova.ca/modalites>

Certificat d'analyse no. 592818 - Version 1 - Page 6 de 8



Ce certificat ne doit pas être reproduit, sinon en entier, sans autorisation écrite du laboratoire. La version officielle de ce certificat est protégée contre toutes modifications. Les échantillons mentionnés plus haut seront conservés pendant 30 jours à partir de la date d'émission du Certificat, à l'exception des paramètres microbiologiques ou selon les instructions écrites du client.

Exova
237 rue de Liverpool
Saint-Augustin-de-Desmaures
Québec
Canada
G8A 2C8

Sans frais: +1 (866) 395-2310
T: +1 (418) 878-8227
F: +1 (418) 878-7185
E: ventes@exova.com
W: www.exova.com

Exova
121 Boulevard Hymus
Pointe-Claire
Québec
Canada
H9R 1G6

T: +1 (514) 897-3273
F: +1 (514) 897-2090
E: ventes@exova.com
W: www.exova.com



Certificat d'analyses

Cliant: École de tech. supérieure/Dept. de Génie de constr. Numéro de demande: 14-594030

Bon de commande	Votre Projet	Chargé de Projet
NA	P-IMEN	M. Michael Dubois

Échantillon(s)

No Labo. 2561193
Votre Référence Sol-G2

Matrice Sol
Prélevé par Client

Lieu de prélèvement ETS

Prélevé le 2014-04-23
Reçu Labo 2014-04-24

Paramètre(s)

Méthode	Référence
Potassium (K)	Préparation 2014-04-26 Analyse 2014-04-29
Mélange par ICP. Réévalué sur base sèche. (Acridéine)	No. séquence 45627
E-AEN-EN-CH1-PC-MD017 (REF: MA, 200 - MH 1.2)	mg/kg 1780
Sélénium (Se)	Préparation 2014-04-26 Analyse 2014-04-26
Mélange par ICP. Réévalué sur base sèche. (Acridéine)	No. séquence 45627
E-AEN-EN-CH1-PC-MD017 (REF: MA, 200 - MH 1.2)	mg/kg 1.0 (A)
Silicium (Si) soluble	Préparation 2014-04-26 Analyse 2014-04-29
Mélange par ICP. Réévalué sur base sèche. (non acridéine)	No. séquence 45627
E-AEN-EN-CH1-PC-MD017 (REF: MA, 200 - MH 1.2)	mg/kg 1690
Sodium (Na)	Préparation 2014-04-26 Analyse 2014-04-29
Mélange par ICP. Réévalué sur base sèche. (non acridéine)	No. séquence 45627
E-AEN-EN-CH1-PC-MD017 (REF: MA, 200 - MH 1.2)	mg/kg 883
Strontium (Sr)	Préparation 2014-04-26 Analyse 2014-04-26
Mélange par ICP. Réévalué sur base sèche. (non acridéine)	No. séquence 45627
E-AEN-EN-CH1-PC-MD017 (REF: MA, 200 - MH 1.2)	mg/kg 237
Thallium (Tl)	Préparation 2014-04-26 Analyse 2014-04-26
Mélange par ICP. Réévalué sur base sèche. (non acridéine)	No. séquence 45627
E-AEN-EN-CH1-PC-MD017 (REF: MA, 200 - MH 1.2)	mg/kg 0.2
Titane (Ti)	Préparation 2014-04-26 Analyse 2014-04-29
Mélange par ICP. Réévalué sur base sèche. (non acridéine)	No. séquence 45627
E-AEN-EN-CH1-PC-MD017 (REF: MA, 200 - MH 1.2)	mg/kg 297

Termes et conditions: <http://www.exova.ca/modalities>

Certificat d'analyse no. 592818 - Version 1 - Page 7 de 8



Ce certificat ne doit pas être reproduit, en tout ou en partie, sans autorisation écrite du laboratoire. La version officielle de ce certificat est protégée contre toutes modifications. Les échantillons mentionnés plus haut seront conservés pendant 30 jours à partir de la date d'émission du Certificat, à l'exception des paramètres microbiologiques ou selon les instructions écrites du client.

Exova
237 rue de Liverpool
Saint-Augustin-de-Desmaures
Québec
Canada
G5A 2C8

Sans frais: +1 (866) 355-2312
T: +1 (418) 878-8227
F: +1 (418) 878-7185
E: van@exova.com
W: www.exova.com

Exova
121 Boulevard Hymus
Pointe-Claire
Québec
Canada
H9R 1S6

T: +1 (514) 697-3273
F: +1 (514) 697-2090
E: van@exova.com
W: www.exova.com



Certificat d'analyses

Cltent: École de tech. supérieure/Dept. de Génie de constr Numéro de demande: 14-594030

Bon de commande	Votre Projet	Chargé de Projet
NA	P-IMEN	M. Michael Dubois

Échantillon(s)

No Labo. 2561193

Votre Référence Sol-G2

Matrice Sol

Prélevé par Client

Lieu de prélèvement ETS

Prélevé le 2014-04-23

Reçu Labo 2014-04-24

Paramètre(s)

Méthode

Référence

Vanadium (V)

Mélux par ICP. Résultats sur base sèche. (non accredité)

E-AEN-EN-CH1-PC-MD017 (REF: MA, 200 - MH 1.2)

Vanadium

Préparation 2014-04-26

Analyse 2014-04-26

No. séquence 456627

mg/kg 26

Zinc (Zn)

Mélux par ICP. Résultats sur base sèche. (Accredité)

E-AEN-EN-CH1-PC-MD017 (REF: MA, 200 - MH 1.2)

Zinc

Préparation 2014-04-26

Analyse 2014-04-26

No. séquence 456627

mg/kg 219 (A-B)

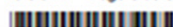
Note 1 : Ces résultats et commentaires, le cas échéant, ne se rapportent qu'aux échantillons soumis pour les analyses réalisées au site de Pointe-Claire.


Genevieve Sevigny, chimiste



Termes et conditions: <http://www.exova.ca/modalites>

Certificat d'analyse no. 592818 - Version 1 - Page 8 de 8



Ce certificat ne doit pas être reproduit, alors en entier, sans autorisation écrite du laboratoire. La version officielle de ce certificat est protégée contre toute modification. Les échantillons mentionnés plus haut seront conservés pendant 30 jours à partir de la date d'émission du Certificat, à l'exception des paramètres microbiologiques ou selon les instructions écrites du client.

Tableau- A IV-2 Analyse par ICP suite à une digestion totale



AGAT Laboratoires

Certificat d'analyse

N° BON DE TRAVAIL: 15M050087

N° DE PROJET: Imen

9770 ROUTE TRANSCANADIENNE
ST. LAURENT, QUEBEC
CANADA H4S 1V9
TEL (514)337-1000
FAX (514)333-3046
http://www.agatabs.com

NOM DU CLIENT: ECOLE DE TECHNOLOGIE SUPERIEURE

À L'ATTENTION DE: Michaël Dubois

PRÉLEVÉ PAR: Imen

LIEU DE PRÉLÈVEMENT: ETS

Métaux Extractibles Totaux (sol)							
DATE DE RÉCEPTION: 2015-12-04			DATE DU RAPPORT: 2015-12-11				
IDENTIFICATION DE L'ÉCHANTILLON:			I200-1	I200-2	I200-3	I200-4	
MATRICE:			Sol	Sol	Sol	Sol	
DATE D'ÉCHANTILLONNAGE:			2015-12-02	2015-12-02	2015-12-02	2015-12-02	
Paramètre	Unité	C / N	LDR	7260066	7260067	7260068	7260069
Aluminium	mg/kg		30	9940	10500	10200	10100
Antimoine	mg/kg		7.0	<7.0	<7.0	<7.0	<7.0
Argent	mg/kg		0.5	0.6	0.6	0.8	0.6
Arsenic	mg/kg		5.0	13.7	13.3	13.2	13.7
Baryum	mg/kg		20	314	310	310	308
Bismuth	mg/kg		15	<15	<15	<15	<15
Bore	mg/kg		20	<20	<20	<20	<20
Béryllium	mg/kg		1	<1	<1	<1	<1
Cadmium	mg/kg		0.9	1.1	1.2	1.1	1.1
Calcium	mg/kg		100	77700	77100	79400	78700
Chrome	mg/kg		45	<45	<45	<45	<45
Cobalt	mg/kg		15	<15	<15	<15	<15
Cuivre	mg/kg		40	129	97	122	93
Étain	mg/kg		5	53	59	47	49
Fer	mg/kg		500	25400	25200	25000	24800
Magnésium	mg/kg		100	6030	5980	5980	5960
Manganèse	mg/kg		10	472	479	467	472
Molybdène	mg/kg		2	<2	<2	<2	<2
Nickel	mg/kg		30	<30	<30	<30	<30
Plomb	mg/kg		30	544	541	573	542
Potassium	mg/kg		100	1810	1880	1810	1780
Sélénium	mg/kg		1	<1	<1	1	1
Silicium	mg/kg		150	1120	1260	1100	1120
Sodium	mg/kg		100	879	867	892	854
Strontium	mg/kg		1	278	275	274	275
Thallium	mg/kg		15	<15	<15	<15	<15
Titane	mg/kg		1	355	377	363	360
Uranium	mg/kg		20	<20	<20	<20	<20



Certifié par:

La procédure des Laboratoires AGAT concernant les signatures et les signataires se conforme strictement aux exigences d'accréditation ISO 17025:2005 comme le requiert, lorsque applicable, CALA, CCN et MDOEFP. Toutes les signatures sur les certificats d'AGAT sont protégées par des mots de passe et les signataires rencontrent les exigences des domaines d'accréditation ainsi que les exigences régionales approuvées par CALA, CCN et MDOEFP.

AGAT CERTIFICAT D'ANALYSE

Page 2 de 7

Cette version remplace et annule toute version, le cas échéant. Ce document ne doit pas être reproduit, sinon en entier, sans l'autorisation écrite du laboratoire. Les résultats ne se rapportent qu'aux échantillons soumis pour analyse.

ANNEXE V

CALCUL DU POURCENTAGE DE VALEURS INFÉRIEURES À LA LIMITE DE DÉTECTION (LOD)

Tableau-A V-1 Dénombrement des concentrations mesurées par XRF et inférieures à la LOD

		Ag	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	K	Mn
G0	H0	97%	8%	1%	0%	93%	96%	31%	0%	0%	60%	0%	0%
	H10	98%	5%	3%	0%	97%	87%	73%	0%	0%	69%	0%	0%
	H20	99%	4%	3%	0%	99%	92%	92%	0%	0%	73%	0%	0%
	H30	100%	16%	6%	0%	98%	95%	50%	0%	0%	87%	0%	0%
G1	H0	100%	18%	0%	0%	100%	94%	25%	0%	0%	70%	0%	0%
	H10	100%	9%	0%	0%	100%	93%	92%	0%	0%	69%	0%	0%
	H20	100%	23%	0%	0%	100%	98%	100%	0%	0%	76%	0%	0%
	H30	100%	31%	0%	0%	100%	73%	61%	0%	0%	81%	0%	0%
G2	H0	99%	33%	1%	0%	98%	97%	25%	0%	0%	68%	0%	0%
	H10	100%	39%	0%	0%	100%	95%	84%	0%	0%	78%	0%	0%
	H20	100%	34%	0%	0%	100%	98%	100%	0%	0%	79%	0%	0%
	H30	100%	73%	0%	0%	99%	81%	70%	0%	0%	83%	0%	0%

		Mo	Ni	Pb	S	Sb	Se	Sn	Sr	Ti	V	Zn
G0	H0	49%	4%	0%	2%	76%	86%	5%	0%	0%	2%	0%
	H10	82%	3%	0%	7%	86%	84%	15%	0%	0%	6%	0%
	H20	95%	14%	0%	8%	92%	96%	16%	0%	0%	7%	0%
	H30	100%	7%	0%	69%	94%	96%	20%	0%	0%	1%	0%
G1	H0	50%	0%	0%	15%	82%	81%	1%	0%	0%	3%	0%
	H10	74%	5%	0%	6%	96%	94%	5%	0%	0%	5%	0%
	H20	95%	5%	0%	10%	100%	95%	27%	0%	0%	6%	0%
	H30	95%	1%	0%	68%	94%	95%	9%	0%	0%	4%	0%
G2	H0	51%	1%	0%	14%	97%	93%	1%	0%	0%	3%	0%
	H10	58%	2%	0%	6%	100%	94%	0%	0%	0%	4%	0%
	H20	81%	9%	0%	14%	100%	94%	2%	0%	0%	11%	0%
	H30	99%	0%	0%	59%	81%	95%	0%	0%	0%	6%	0%

	Les valeurs "<LOD" >50%
	Aucune valeur "<LOD"
	Toutes les valeurs "<LOD"

ANNEXE VI

EFFET DE LA TENEUR EN EAU DU SOL SUR LES ÉCHANTILLONS BROYÉS

Tableau-A VI-1 Comparaison des concentrations médianes pour différentes teneurs en eau à G₁

Éléments	Groupe (1)			Groupe (2)		
	Cu	Pb	Zn	As	Ni	Sn
H ₀ (ppm)	103	627	295	32	73	44
H ₁₀ (ppm)	87	539	266	35	56	31
Différence (H ₀ -H ₁₀)	16	88	29	-2	17	14
Différence relative -(H ₀ -H ₁₀)/H ₀	-15%	-14%	-10%	8%	-24%	-31%
p	0.000	0.000	0.000	0.375	0.000	0.000
H ₂₀ (ppm)	78	520	245	30	48	24
Différence (H ₀ -H ₂₀)	24	107	50	2	25	20
Différence relative -(H ₀ -H ₂₀)/H ₀	-24%	-17%	-17%	-6%	-35%	-46%
P	0.000	0.000	0.000	0.000	0.112	0.000
H ₃₀ (ppm)	78	449	212	23	60	31
Différence (H ₀ -H ₃₀)	24	178	83	9	13	14
Différence relative -(H ₀ -H ₃₀)/H ₀	-24%	-28%	-28%	-28%	-18%	-31%
p	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Tableau-A VI-2 Comparaison des concentrations médianes pour différentes teneurs en eau à G₂

Éléments	Groupe (1)			Groupe (2)		
	<i>Cu</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>	<i>As</i>	<i>Ni</i>	<i>Sn</i>
H₀ (ppm)	110	624	282	27	69	55
H₁₀ (ppm)	99	588	264	25	52	39
Différence (H₀-H₁₀)	11	37	17	2	17	15
Différence relative -(H₀-H₁₀)/H₀	-10%	-6%	-6%	-9%	-25%	-28%
p	0.000	0.000	0.000	0.103	0.000	0.000
H₂₀ (ppm)	84	517	232	23	43	33
Différence (H₀-H₂₀)	26	107	50	4	26	22
Différence relative -(H₀-H₂₀)/H₀	-24%	-17%	-18%	-15%	-38%	-40%
P	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000
H₃₀ (ppm)	88	462	202	ND	70	46
Différence (H₀-H₃₀)	22	162	80	ND	-1	8
Différence relative -(H₀-H₃₀)/H₀	-20%	-26%	-28%	ND	1%	-15%
p	0.000	0.000	0.000	0.000	0.776	0.000

ANNEXE VII

EFFET DU BROYAGE SUR LES ÉCHANTILLONS HUMIDIFIÉS

Tableau -A VII-1 Comparaison des concentrations médianes
pour différentes granulométries à H₁₀

[illegible]

Tableau-A VII-2 Comparaison des concentrations médianes
pour différentes granulométries à H₂₀

Élément	<i>Groupe 1</i>			<i>Groupe 2</i>		
	<i>Cu</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>	<i>As</i>	<i>Ni</i>	<i>Sn</i>
G₀ (ppm)	98.25	667.28	296.6	45.14	42.8	30.79
G₁ (ppm)	78.23	519.83	245.27	30.23	47.82	23.92
Différence (G₀-G₁)	20.02	147.45	51.33	14.91	-5.02	6.87
Différence relative - (G₀-G₁)/G₀	20%	22%	17%	33%	-12%	22%
<i>p</i>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.024	0.000
G₂ (ppm)	83.87	517.18	231.66	23.01	43.36	32.98
Différence (G₀-G₂)	14.38	150.1	64.94	22.13	-0.56	-2.19
Différence relative - (G₀-G₂)/G₀	15%	22%	22%	49%	-1%	-7%
<i>p</i>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.781	0.022

Tableau-A VII-3 Comparaison des concentrations médianes
pour différentes granulométries à H₃₀

Élément	Groupe 1			Groupe 2		
	<i>Cu</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>	<i>As</i>	<i>Ni</i>	<i>Sn</i>
G₀ (ppm)	88.13	580.8	251.19	32.17	56.79	25.34
G₁ (ppm)	78.36	448.81	211.67	23.2	60.26	30.55
Différence (G₀-G₁)	9.77	131.99	39.52	8.97	-3.47	-5.21
Différence relative - (G₀-G₁)/G₀	11%	23%	16%	28%	-6%	-21%
<i>p</i>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.164	0.001
G₂ (ppm)	87.58	462.08	201.61	N	70.32	46.3
Différence (G₀-G₂)	0.55	118.72	49.58	N	-13.53	-20.96
Différence relative - (G₀-G₂)/G₀	1%	20%	20%	N	-24%	-83%
<i>p</i>	0.851	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

ANNEXE VIII

ANALYSE DE LA VARIABILITÉ INTRA-ÉCHANTILLON

Tableau-A VIII-1 Calcul du coefficient de variation (CV) pour chaque échantillon en fonction de la granulométrie

Échantillon	Granulométrie	Cu	Pb	Zn	As	Ni	Sn
Échantillon1	G0	14%	57%	15%	294%	23%	43%
	G1	12%	11%	9%	32%	14%	27%
	G2	45%	3%	5%	27%	15%	17%
Échantillon2	G0	14%	24%	17%	46%	22%	82%
	G1	10%	73%	8%	104%	14%	53%
	G2	15%	6%	4%	31%	21%	15%
Échantillon3	G0	24%	8%	9%	28%	20%	33%
	G1	16%	14%	5%	36%	24%	22%
	G2	13%	4%	17%	33%	13%	14%
Échantillon4	G0	23%	24%	23%	33%	46%	56%
	G1	17%	11%	10%	45%	19%	76%
	G2	9%	5%	5%	36%	15%	27%

ANNEXE IX

ANALYSE DE LA VARIABILITÉ INTER-ÉCHANTILLONS

Tableau-A IX-1 Calcul de la moyenne des concentrations par échantillon en fonction de la granulométrie

Granulométrie	Échantillon	Cu	Pb	Zn	As	Ni	Sn
G ₀	Moy_éch1	136.7	1295	365.5	36.91	57.43	36.93
	Moy_éch2	131.9	887.9	367.7	60.85	67.52	76.61
	Moy_éch3	134.1	928.1	369.4	56.34	63.66	41.24
	Moy_éch4	112.1	717.8	321.4	64.14	62.19	53.47
G ₁	Moy_éch1	103.7	635.1	324.3	31.96	77.95	49.21
	Moy_éch2	98.44	901.7	283.3	46.68	71.78	53.04
	Moy_éch3	110.1	614.6	289.9	38.03	69.56	48.62
	Moy_éch4	107.1	643.2	295.6	29.01	72.85	49.51
G ₂	Moy_éch1	141.7	623.2	285.8	26.65	72.27	56.26
	Moy_éch2	113.8	632.3	286.3	27.88	65.76	53.87
	Moy_éch3	115.55	633.5	295.9	31.33	74.69	53.83
	Moy_éch4	103.3	632.5	279.9	25.62	67.09	52.64

ANNEXE X

EFFET DES FACTEURS D'INTERFÉRENCES SUR LES CONCENTRATIONS MESURÉES PAR XRF

Figure-A X-1 Effet de la teneur en eau sur les concentrations médianes mesurées par XRF sur des échantillons non broyés (G_0)

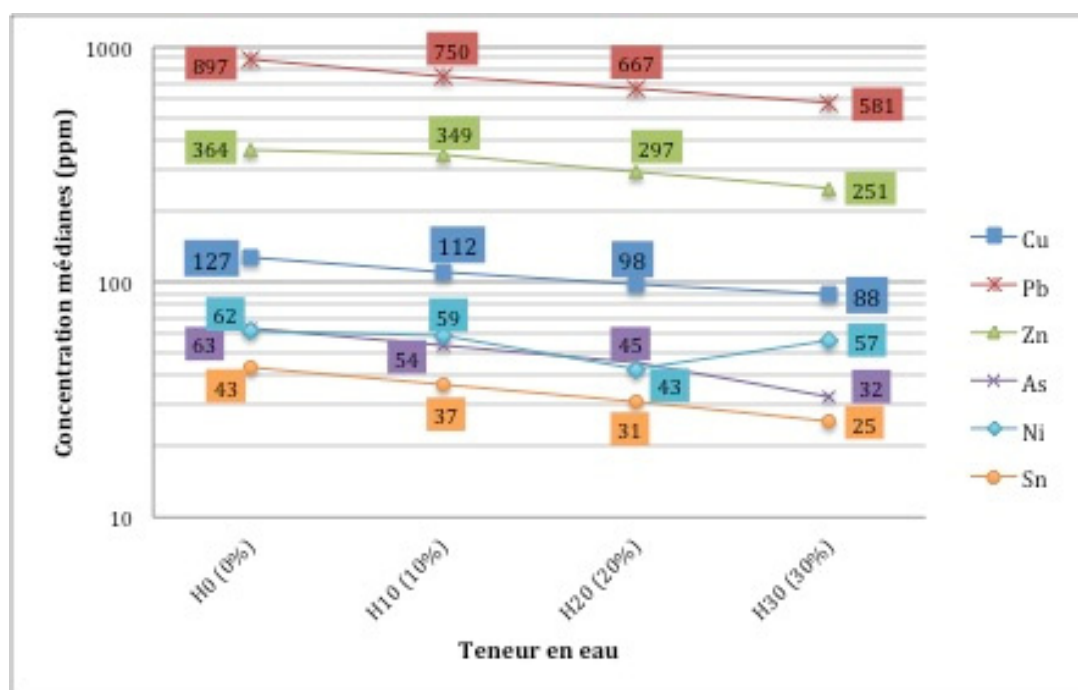
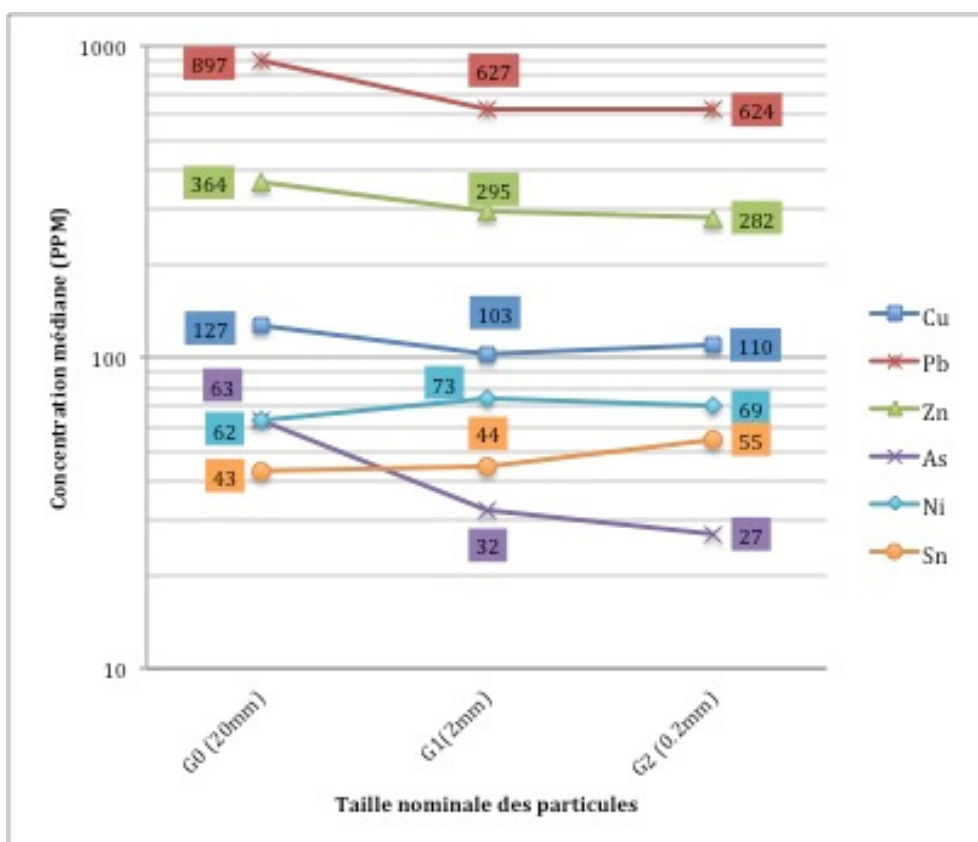


Figure-A X-2 Effet de la granulométrie du sol sur les concentrations médianes mesurées par XRF sur des échantillons secs (H_0)



ANNEXE XI

GRILLE DES CRITÈRES GÉNÉRIQUES POUR LES SOLS

1.1.1 Tableau 1: Grille des critères génériques pour les sols			
	CRITÈRES DE SOL mg/kg de matière sèche (ppm)		
	A	B	C
I- MÉTAUX (et métalloïdes)			
Argent (Ag)	2	20	40
Arsenic (As)	6	30	50
Baryum (Ba)	200	500	2 000
Cadmium (Cd)	1,5	5	20
Cobalt (Co)	15	50	300
Chrome total (Cr)	85	250	800
Cuivre (Cu)	40	100	500
Étain (Sn)	5	50	300
Manganèse (Mn)	770	1000	2200
Mercure (Hg)	0,2	2	10
Molybdène (Mo)	2	10	40
Nickel (Ni)	50	100	500
Plomb (Pb)	50	500	1 000
Sélénium (Se)	1	3	10
Zinc (Zn)	110	500	1 500

Tirée de: MDDELCC (1998)

Niveau A : Teneurs de fond pour les paramètres inorganiques et limite de quantification pour les paramètres organiques.

La limite de quantification est définie comme la concentration minimale qui peut être **quantifiée** à l'aide d'une méthode d'analyse avec une fiabilité définie.

Niveau B : Limite maximale acceptable pour des terrains à vocation résidentielle, récréative et institutionnelle. Sont également inclus les terrains à vocation commerciale situés dans un secteur résidentiel.

L'usage institutionnel regroupe les utilisations telles que les hôpitaux, les écoles et les garderies.

L'usage récréatif regroupe un grand nombre de cas possibles qui présentent différentes sensibilités. Ainsi, les usages sensibles, comme les terrains de jeu, devront être gérés en fonction du niveau B. Pour leur part, les usages récréatifs considérés moins sensibles comme les pistes cyclables peuvent être associés au niveau C.

Niveau C : Limite maximale acceptable pour des terrains à vocation commerciale, non situés dans un secteur résidentiel, et pour des terrains à usage industriel.

ANNEXE XII

COMPARAISON ENTRE LA CONCENTRATION ANALYSÉE PAR ICP ET LES CRITÈRES GÉNÉRIQUES DE CONTAMINATION POUR LE SOL

METAUX	CONCENTRATION TOTALE EXTRACTIBLE (ICP) *	CRITERES DE CONTAMINATION POUR LE SOL**		
		A	B	C
Cu	110.3	40	100	500
Pb	550	50	500	1 000
Zn	226.5	110	500	1 500
As	13.48	6	30	50
Ni	14-22*	50	100	500
Sn	52	5	50	300

* Pour ni la valeur utilisee est celle mesuree par icp selon les methodes de digestion partielle car la concentration est inferieure a la ldr de la methode de digestion totale

** Selon la politique de protection des sols et de rehabilitation des terrains contamines de la mddelcc

BIBLIOGRAPHIE

- ACLE, Association des consultants et laboratoires experts. 2010. « Forum Géoenvironnement 2010 ». En ligne. <http://www.acle.qc.ca/wpcontent/uploads/2013/11/Presentation_No_2.pdf>. Consulté le 05 Mars 2016.
- Actu-environnement. 2015. « Quand la nature devient elle-même source de pollution... ». <<http://www.actu-environnement.com/ae/news/pollution-naturelle-eaux-sols-aquatrain-10649.php4>>. Consulté le 10 Aout 2015.
- Argyraki, Ariadni, Michael H. Ramsey et Philip J. Potts. 1997. « Evaluation of Portable X-ray Fluorescence Instrumentation for in situ Measurements of Lead on Contaminated Land ». *Analyst*, vol. 122, n° 8, p. 743-749.
- Bastos, R. O., F. L. Melquiades et G. E. V. Biasi. 2012. « Correction for the effect of soil moisture on in situ XRF analysis using low-energy background ». *X-Ray Spectrometry*, p. n/a-n/a.
- Boudreault, J. P., Dubé, J. S., Chouteau, M., Winiarski, T., & Hardy, É. 2010. « Geophysical characterization of contaminated urban fills ». *Engineering Geology*, vol. 116(3), p. 196-206.
- Boudreault, J. P., Dubé, J. S., Sona, M., & Hardy, É. . 2012. « Analysis of procedures for sampling contaminated soil using Gy's Sampling Theory and Practice ». *Science of the Total Environment*, vol. 425, p. 199-207.
- Bousquet, B., G. Travaille, A. Ismael, L. Canioni, K. Michel-Le Pierres, E. Brasseur, S. Roy, I. le Hecho, M. Larregieu, S. Tellier, M. Potin-Gautier, T. Boriachon, P. Wazen, A. Diard et S. Belbeze. 2008. « Development of a mobile system based on laser-induced breakdown spectroscopy and dedicated to in situ analysis of polluted soils ». *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, vol. 63, n° 10, p. 1085-1090.
- BRGM, "Evaluation des performances du spectromètre portable de fluorescence X Niton XL723S (au laboratoire et le terrain)", 2005
- Capitelli, F., F. Colao, M. R. Provenzano, R. Fantoni, G. Brunetti et N. Senesi. 2002. « Determination of heavy metals in soils by Laser Induced Breakdown Spectroscopy ». *Geoderma*, vol. 106, n° 1–2, p. 45-62.
- CEAEQ, Centre d'expertise en analyse environnementale du québec. *Détermination des métaux extractibles à l'état de trace en conditions propres dans l'eau : méthode par spectrométrie de masse à source ionisante au plasma d'argon*, MA. 203 – Mét.Tra. ext. 1.0, Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs du Québec, 2013, 15 p.
- CEAEQ, Centre d'expertise en analyse environnementale du québec. *Détermination des métaux : méthode par spectrométrie de masse à source ionisante au plasma d'argon*. MA. 200 – Mét 1.2,

Rév. 5, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec, 2014, 36 p.

EPA Method 6200, "Field portable x-ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment", 2007

FAO, Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture. « Portail d'information sur les sols ». < <http://www.fao.org/soils-portal/about/definitions/fr/> >. Consulté le 10 Aout 2015

Ge, Liangquan, Wanchang Lai et Yanchang Lin. 2005. « Influence of and correction for moisture in rocks, soils and sediments on in situ XRF analysis ». *X-Ray Spectrometry*, vol. 34, n° 1, p. 28-34.

Helsel, Dennis.R. 2012. *Statistics for Censored Environmental Data Using Minitab and R*, 2nd Edition.

Hou, Xiandeng, Yihua He et Bradley T. Jones. 2004. « Recent Advances in Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry ». *Applied Spectroscopy Reviews*, vol. 39, n° 1, p. 1-25.

Hou, Xiandeng, et Bradley T. Jones. 2000. « Field instrumentation in atomic spectroscopy ». *Microchemical Journal*, vol. 66, n° 1-3, p. 115-145.

Ismael, Amina, Bruno Bousquet, Karine Michel-Le Pierres, Grégoire Travaille, Lionel Canioni et Stéphane Roy. 2011. « In situ semi-quantitative analysis of polluted soils by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) ». *Applied Spectroscopy*, vol. 65, n° 5, p. 467-473.

Jang, Min. 2010. « Application of portable X-ray fluorescence (pXRF) for heavy metal analysis of soils in crop fields near abandoned mine sites ». *Environmental Geochemistry and Health*, vol. 32, n° 3, p. 207-216.

Janssens, Koen, Wout De Nolf, Geert Van Der Snickt, Laszlo Vincze, Bart Vekemans, Roberto Terzano et Frank E. Brenker. 2010. « Recent trends in quantitative aspects of microscopic X-ray fluorescence analysis ». *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 29, n° 6, p. 464-478.

Kilbride, C., J. Poole et T. R. Hutchings. 2006. « A comparison of Cu, Pb, As, Cd, Zn, Fe, Ni and Mn determined by acid extraction/ICP-OES and ex situ field portable X-ray fluorescence analyses ». *Environmental Pollution*, vol. 143, n° 1, p. 16-23.

Lopez-Avila, Viorica, et Herbert H. Hill. 1997. « Field Analytical Chemistry ». *Analytical Chemistry*, vol. 69, n° 12, p. 289-306.

Makinen, Erkki, Maarit Korhonen, Eeva-Liisa Viskari, Seija Haapamaki, Maaret Jarvinen et L. I. Lu. 2006. « Comparison of XRF and FAAS methods in analysing CCA contaminated soils ». *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 171, n° 1-4, p. 95-110.

- Markey, A. M., C. S. Clark, P. A. Succop et S. Roda. 2008. « Determination of the feasibility of using a portable X-ray fluorescence (XRF) analyzer in the field for measurement of lead content of sieved soil ». *Journal of environmental health*, vol. 70, n° 7, p. 24-9.
- McComb, JacquelineQ, Christian Rogers, FengxiangX Han et PaulB Tchounwou. 2014. « Rapid Screening of Heavy Metals and Trace Elements in Environmental Samples Using Portable X-Ray Fluorescence Spectrometer, A Comparative Study ». *Water, Air, & Soil Pollution*, vol. 225, n° 12, p. 1-10.
- MDDEFP, Avril 2013, "Bilan sur la gestion des terrains contaminés au 31 décembre 2010" <http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/sol/terrains/bilan/bilan2010.pdf>
- MDDELCC. 1998. < http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/sol/terrains/politique/annexe_2.htm >. Consulté le Février 2014.
- Melquiades, F. L., R. O. Bastos, G. E. V. Biasi, P. S. Parreira et C. R. Appoloni. 2011. « Granulometry and Moisture Influence for In Situ Soil Analysis by Portable EDXRF ». In *Xxxiii Brazilian Workshop on Nuclear Physics, 7-11 Sept. 2010*. (USA) Vol. 1351, p. 317-20. Coll. « AIP Conf. Proc. (USA) »: American Institute of Physics. < <http://dx.doi.org/10.1063/1.3608980> http://proceedings.aip.org/resource/2/apcpcs/1351/1/317_1?isAuthorized=no >.
- Potts, Philip J., Peter C. Webb et Olwen Williams-Thorpe. 1997. « Investigation of a Correction Procedure for Surface Irregularity Effects Based on Scatter Peak Intensities in the Field Analysis of Geological and Archaeological Rock Samples by Portable X-ray Fluorescence Spectrometry ». *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 12, n° 7, p. 769-776.
- QUÉFORMAT, Avril 2004. « Caractérisation environnementale phase I et phase II, Quadrilatère délimité par les rues de la Montagne, Notre-Dame Ouest, Eleanor et William»
- Radu, Tanja, et Dermot Diamond. 2009. « Comparison of soil pollution concentrations determined using AAS and portable XRF techniques ». *Journal of Hazardous Materials*, vol. 171, n° 1-3, p. 1168-1171.
- Ridings, M., A. J. Shorter et J. Bawden Smith. 2000. « Strategies for the investigation of contaminated sites using field portable x-ray fluorescence (FPXRF) techniques ». *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, vol. 31, n° 11-14, p. 1785-1790.
- Senesi, G. S., M. Dell'Aglio, R. Gaudioso, A. De Giacomo, C. Zaccone, O. De Pascale, T. M. Miano et M. Capitelli. 2009. « Heavy metal concentrations in soils as determined by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), with special emphasis on chromium ». *Environmental Research*, vol. 109, n° 4, p. 413-420.
- RNCan, Décembre 2010, «Livret de renseignements sur la certification et la préparation relatives aux évaluations»

- SPIN, "Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation", Axe "Génie des Procédés", centre SPIN, École des Mines de Saint-Etienne
- United States Environmental Protection Agency. 1998. Environmental Technology Verification Report. Field Portable X-ray Fluorescence Analyzer, Metorex X-MET 920-P and 940, March 1998. USEPA/600/R-97/146. USEPA.
- US-EPA, "Environmental Technology Verification Report. Field Portable X-ray Fluorescence Analyzer", 2003
- US-EPA, Method 6200 "Field portable X-Ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment ", 2007
- US-EPA "XRF Technologies for Measuring Trace Elements in Soil and Sediment Niton XLi 700 Series XRF Analyzer" 2006
- Wainner, R. T., R. S. Harmon, A. W. Miziolek, K. L. McNesby et P. D. French. 2001. « Analysis of environmental lead contamination: comparison of LIBS field and laboratory instruments ». *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 56, n° 6, p. 777-793.
- Weindorf, David C., Yuanda Zhu, Somsubhra Chakraborty, Noura Bakr et Biao Huang. 2012. « Use of portable X-ray fluorescence spectrometry for environmental quality assessment of peri-urban agriculture ». *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 184, n° 1, p. 217-227.
- Wikipedia. 2015. « Spectrométrie de fluorescence des rayons X ». < http://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrom%C3%A9trie_de_fluorescence_X >. Consulté le 10 Aout 2015.