



LA pXRF

MESURE DES MÉTAUX SUR LE TERRAIN PAR LA SPECTROMÉTRIE PORTABLE DE FLUORESCENCE X

DESCRIPTION THÉORIQUE DU PRINCIPE DE LA TECHNIQUE

La pXRF est une technique de mesure de terrain qui permet d'obtenir des informations sur **la présence** (résultats qualitatifs) et **l'abondance** (résultats semi-quantitatifs à quantitatifs) **d'éléments trace métalliques (ETM) pendant la phase de terrain** sans avoir nécessairement recours à un laboratoire d'analyses.

La pXRF est relativement simple d'utilisation, bien qu'elle puisse nécessiter une phase de préparation, et les résultats obtenus permettent de **sélectionner les échantillons** à prélever ou à envoyer pour analyse(s) complémentaire(s) dans un laboratoire.

Étant une technique de mesure de terrain, la pXRF donne une réponse rapide et en temps réel ce qui permet de multiplier le nombre d'analyses sur site et de réaliser des traitements statistiques et/ou géostatistiques sur les résultats pour mieux évaluer, zoner et gérer la pollution (via des cartes de répartition de la pollution et de l'incertitude associée, voir fiche correspondante).

Le couplage à un traitement (géo)statistique en temps réel (voir fiche correspondante), rendu possible grâce au grand nombre de mesures et à la rapidité de réponse, permet **d'optimiser la campagne d'investigation** en ajustant rapidement la stratégie d'échantillonnage. La mise en œuvre opérationnelle de la démarche itérative préconisée dans les études de sites et sols pollués est ainsi facilitée.



Mesure sur site avec la technique pXRF après tamisage du sol.

© BRGM

CONTEXTE D'UTILISATION

La pXRF est utilisable sur **la plupart des sites pollués par des ETM**, mais uniquement lorsque **le sol est accessible** (sol nu ou présence ou possibilité de réaliser des sondages ou fosses).

La technique peut identifier l'ensemble des ETM, leur gamme de teneurs, l'étendue de la pollution, voire localiser des sources. Enfin, elle permet, de présélectionner des échantillons pour analyses en laboratoire.

Les données fournies sont ponctuelles, qualitatives ou quantitatives et les limites de détection, de l'ordre du mg/kg, dépendent du polluant, de la matrice, de l'appareil de mesure et de la durée de mesure. La sensibilité de cette mesure de terrain dépend de nombreux paramètres comme l'humidité, le type de sol ou le ou les polluants recherchés (interférence possible entre éléments).

À quelle étape ?

La pXRF est utilisable à toutes les étapes de gestion d'un site pollué.

La technique est pertinente **tout au long de la phase de diagnostic** : elle permet d'apporter une réponse immédiate pour les sites et de caractériser rapidement une pollution et son éventuel impact (identification des sources, gamme de teneurs et étendue de la pollution, hétérogénéité du site). Le nombre de mesures et les informations recherchées

dépendent de l'avancée du diagnostic.

Son utilisation lors de campagnes d'investigations permet de réduire le nombre d'échantillons de sol à analyser en laboratoire mais aussi d'adapter le plan d'échantillonnage en temps réel et au fur et à mesure de l'acquisition des données. Il est ainsi possible d'affiner la connaissance du site (homogénéité ou à l'inverse hétérogénéité en différenciant certaines zones en complément de l'étude historique, connaissance de l'extension d'une pollution...).

Lors de la mise en place de techniques de dépollution, la pXRF permet de suivre l'évolution des essais pilotes ou de la réhabilitation du site. Lors des travaux de réhabilitation, elle est utilisée pour affiner la précision de maillage pour le choix de la filière d'élimination ou pour optimiser le volume de déblais/terres à traiter en attendant les résultats d'analyses en laboratoire. Enfin, il est possible de contrôler les objectifs de réhabilitation à l'avancement avec une rapidité d'acquisition des résultats qui permet de limiter les coûts d'immobilisation du matériel de chantier.

Enfin, **lors du suivi d'un site**, cette technique permet de suivre l'évolution des teneurs en ETM dans les sols, sans forcément avoir recours à des prélèvements ni analyses en laboratoire. Ce suivi permet de vérifier sur le long terme l'efficacité des mesures de gestion mises en œuvre et la compatibilité entre l'état des milieux et leurs usages

POLLUANTS CONCERNÉS

La pXRF permet d'analyser **de nombreux éléments, même non métalliques**, du magnésium à l'uranium. Suivant les modes de précalibrations installés en usine, l'appareil peut analyser **jusqu'à 35 éléments à la fois**.

MATÉRIEL NÉCESSAIRE

La pXRF est un matériel portable qui fonctionne sur batterie. Il est recommandé de disposer de deux jeux de batteries pour pouvoir travailler en continu sur une journée. Néanmoins, si le chantier le permet il est parfois possible d'alimenter le chargeur des appareils via un groupe électrogène.

Il est nécessaire d'avoir du matériel simple comme une pelle ou une tarière pour prélever les échantillons de sol et du flaconnage pour les conditionner. Si une préparation du sol avant analyse est nécessaire (sol dont la granulométrie est supérieure à 2 mm ou présence d'humidité), il convient

de prévoir du matériel pour le tamisage ou le séchage du sol. Il est utile de disposer d'un cache supplémentaire muni d'une fenêtre de rechange en Kapton pour protéger la tête de l'appareil.

Un point d'attention doit être apporté à la vérification régulière des appareils par le fournisseur qui est recommandée ainsi qu'à leur maintenance si nécessaire. Une vérification annuelle obligatoire par un institut extérieur vis-à-vis de l'exposition aux rayonnements ionisants doit être également prise en compte et les rapports doivent être fournis à l'ASN.

de prévoir du matériel pour le tamisage ou le séchage du sol. Il est utile de disposer d'un cache supplémentaire muni d'une fenêtre de rechange en Kapton pour protéger la tête de l'appareil.



Matériel nécessaire au prélèvement, tamisage et mesure sur site.

MÉTHODOLOGIE

La première étape consiste à **préparer la campagne d'investigations au site d'étude**. Cette phase commence au bureau avec une étude historique et documentaire du site afin d'identifier les ETM potentiellement présents. L'appareil peut être testé, à partir de prélèvements de référence ou d'étalons, pour vérifier sa capacité à détecter les éléments d'intérêt dans les gammes rencontrées.

La seconde étape consiste à vérifier l'état du système directement sur site (une auto-calibration au début de chaque allumage de l'appareil) et à réaliser les mesures. Il est possible de réaliser une **mesure *in situ* ou sur site**. Une mesure *in situ* permet d'analyser directement le sol en surface ou dans une fosse, sans avoir à prélever le sol alors qu'une mesure sur site consiste à analyser un échantillon de sol préalablement prélevé et préparé.

La préparation de l'échantillon est une étape essentielle pour garantir la représentativité de la mesure sur site. Elle consiste à un tamisage, une homogénéisation et éventuellement un séchage à l'air. Le besoin de préparation de l'échantillon dépend de l'état du sol, des conditions météorologiques, et des moyens humains.

Les mesures sont ensuite réalisées en temps réel, au fur et à mesure des investigations ou des travaux à conduire. Moins la préparation est poussée, plus le nombre de mesures à réaliser doit être important, car la zone analysée est très petite (8 mm de diamètre). Pour une mesure sur site des sols prélevés et

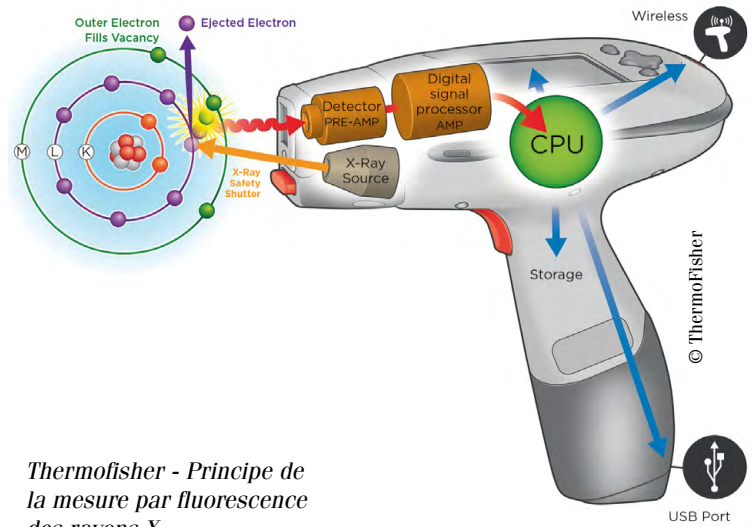
tamisés une seule analyse est suffisante. À l'inverse, pour une mesure *in situ* et donc sans prélèvement et sans préparation, plusieurs analyses sont réalisées (généralement une à chaque coin d'une maille et une au centre de la maille). Pour pouvoir comparer l'ensemble des données obtenues par pXRF, il faut que le même protocole soit appliqué sur tous les échantillons, que ce soit la préparation des échantillons ou le temps de mesure. Dans le cas d'un sondage de sol, la mesure peut être effectuée directement sur la carotte ou sur un tas de sol prélevé et préparé.

La mesure consiste à émettre un flux de rayons X vers la surface de l'échantillon pour exciter les électrons de la couche externe des atomes de l'échantillon. L'électron excité redescend ensuite à une forme plus stable, libérant une énergie dépendante de l'élément. L'appareil mesure en continu le nombre de signaux correspondant à chaque énergie ce qui lui permet de calculer la teneur de l'élément dans l'échantillon. Le temps de mesure nécessaire pour atteindre un niveau limite de détection acceptable varie de 30 secondes à 2 minutes, selon le type d'appareil et l'élément recherché. Les concentrations peuvent être lues sur l'écran en ppm (mg/kg). Les résultats sont enregistrés dans l'appareil et peuvent ensuite être téléchargés. Les appareils les plus récents permettent également d'enregistrer les coordonnées GPS du point de mesure.

Les données acquises lors de la mesure peuvent être interprétées directement ou bien, lors du diagnostic, bénéficier d'un traitement complémentaire par de la modélisation géostatistique pour orienter le positionnement des mesures suivantes au niveau des zones d'incertitude.

Il est également possible de comparer, au préalable ou a posteriori, les mesures réalisées sur le même échantillon avec l'appareil de terrain et par un laboratoire d'analyses pour obtenir une courbe de corrélation. Dans ce cas, il est conseillé d'analyser en parallèle 5 à 10 % des échantillons, en prenant soin de couvrir une large gamme de concentrations. Cette utilisation conjointe aux analyses en laboratoire peut avoir 3 objectifs différents :

- Confirmer les résultats obtenus avec des mesures de terrain lors du diagnostic préliminaire,
- Trouver la relation entre les mesures de terrain et la teneur mesurée en laboratoire et établir une corrélation qui sera utilisée pour l'interprétation de l'ensemble des résultats,
- Valider les mesures par des analyses COFRAC via des méthodes normées type ISO.

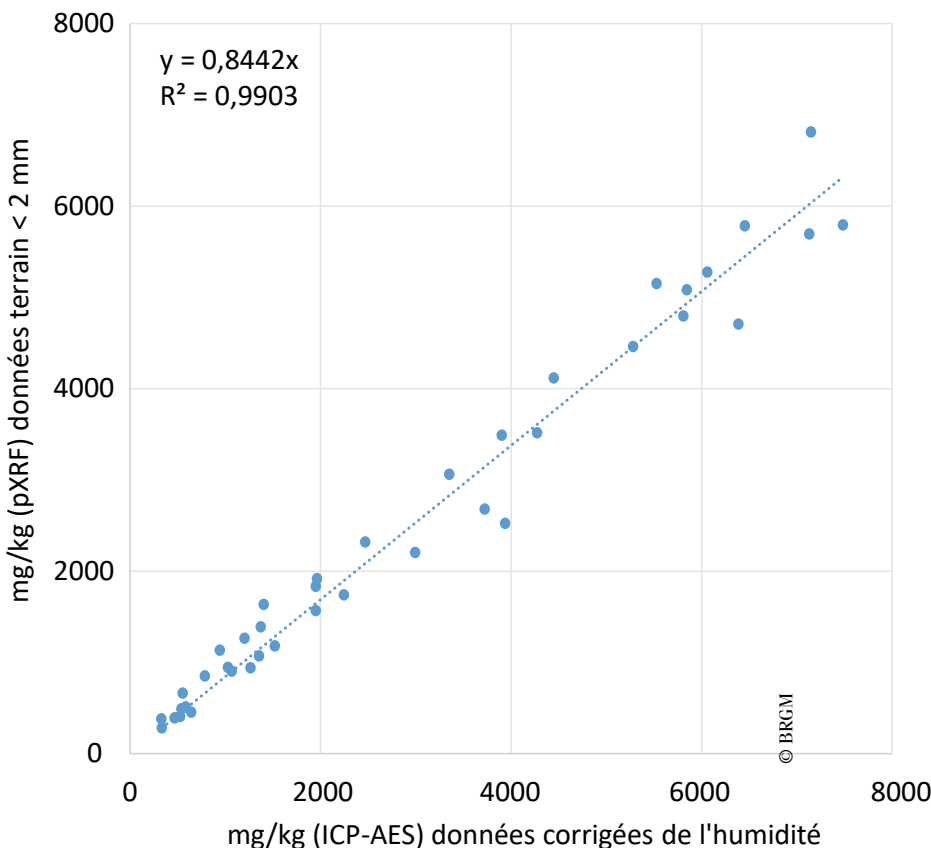


Thermofisher - Principe de la mesure par fluorescence des rayons X.

Points de vigilance

- La connaissance de la technique et de ses limites est essentielle car les polluants mal détectés (les limites de détection du Cd ou du Hg sont très élevées par rapport aux teneurs présentes dans les sols, même pollués) ou les caractéristiques du sol (20 % d'humidité maximum ou fraction grossière trop importante) peuvent entraîner des interférences.
- La phase d'étalonnage ou de calibration avec vérification des résultats est une étape cruciale.
- Lors de la présence d'un mélange de polluants, des interférences peuvent impacter la quantification des éléments et fausser les résultats (quantification de l'As peu fiable si présence de Pb importante par exemple).

Plomb



Corrélation entre les teneurs obtenues par pXRF sur des échantillons non séchés tamisés à 2 mm sur le terrain et les teneurs obtenues en laboratoire par ICP après séchage, broyage et minéralisation des échantillons.



AVANTAGES – INCONVÉNIENTS – MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

AVANTAGES

Investigations

- Faible coût permettant la multiplication du nombre de mesures,
- Rapidité de la mesure,
- Faible intrusion dans la matrice,
- Simplicité d'utilisation,
- Robustesse de la mesure,
- Préparation des échantillons très simple ou même inexistante,
- Pas de transport, de conservation ni d'élimination des échantillons,
- Optimisation de la campagne de reconnaissance en temps réel.

Influence sur les résultats et incertitudes

- Diminution des incertitudes par multiplication des analyses.

Résultats d'interprétation

- Résultats immédiats,
- Utilisable pour réaliser un screening sur site : choix des ETM et des échantillons à envoyer au laboratoire, meilleur échantillonnage des zones à analyser, détection de polluant non identifié dans l'étude historique,
- Résultats utilisables dans un traitement (géo)statistique si couplé avec localisation GPS.

INCONVÉNIENTS

Polluant

- Technique utilisable pour certains éléments uniquement,
- Liste des éléments mesurables dépendante de la calibration du matériel.

Investigations

- Compétence dans le déploiement de la technique et prise en compte de ses limites nécessaire,
- Nécessite une déclaration préalable auprès de l'ASN pour la détention du matériel,
- Technique utilisable uniquement pour une matrice solide.

Influence sur les résultats et incertitudes

- Incertitude dépendante de la préparation de l'échantillon.

MATURITÉ DE LA TECHNIQUE



La pXRF dispose d'une R&D aboutie et de matériel développé, elle est régulièrement utilisée sur le terrain.

DÉLAIS DE MISE EN ŒUVRE

La phase de mise en route (temps de chauffe et de calibration) ne dépasse pas la demi-heure. Il faut compter le temps d'échantillonnage (réalisation de sondage si inexistant et la réalisation de prélèvement) et de préparation de l'échantillon s'il est nécessaire. La phase de mesure sur site varie de 30 secondes à 2 minutes selon l'appareil, la précision attendue et le nombre d'éléments à analyser. La durée totale

d'investigations sur site dépend du nombre d'échantillons à réaliser (jusqu'à 80 par jour), du contexte et des enjeux du site. L'exploitation des données peut également être rapide et effectuée sur site comme pour le choix de filières d'orientation (dépassement d'un seuil fixé) ou s'intégrer dans une exploitation plus complexe avec un traitement géostatistique au bureau.

PHASE

INVESTISSEMENT DE MATÉRIEL

INVESTIGATIONS

TRAITEMENT

Délai associé



⌚: jour / ⌚⌚: semaine / ⌚⌚⌚: mois

ÉLÉMENTS DE COÛTS

Les coûts correspondent au temps passé par un opérateur expérimenté sur site ainsi qu'à l'acquisition ou la location de l'appareil de mesure. Le prix du matériel est de l'ordre

de 30-40 000 € à l'achat ou de 1 000 € pour une journée de location (technicien inclus).

PHASE

INVESTISSEMENT DE MATÉRIEL

INVESTIGATIONS

TRAITEMENT

Coût associé



€ < 100 € / €€ < 1 000 € / €€€ > 1 000 €

POUR EN SAVOIR PLUS - RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Bruxelles Environnement - Outil de sélection pour des techniques alternatives d'investigation

[2] Laperche V., Hubé D., Guérin V., Aubert N. - Outils de mesure sur site : Quel besoin et quelles mesures pour quelle utilisation? Journée ADEME - 2014

[3] NF EN ISO 13 196 Sols - Analyse rapide d'éléments -spectromètre de fluo X Portable

[4] NF EN 16 424 - Caractérisation des déchets - Méthode de dépistage pour la détermination de la composition élémentaire au moyen d'analyseurs portables de fluorescence X

[5] Méthode USEPA - Method 6200 : Field Portable X-ray Fluorescence Spectrometry for the Determination of Elemental Concentrations in Soil and Sediment - 2007