Méthodes de mesure dans le domaine des déchets et des sites pollués

État 2022

Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Office fédéral de l'environnement OFEV

Méthodes de mesure dans le domaine des déchets et des sites pollués

État 2022

Publié par l'Office fédéral de l'environnement OFEV
Berne, 2022

Impressum

Valeur juridique
La présente publication est une aide à l'exécution élaborée par l'OFEV en tant qu'autorité de surveillance. Destinée en premier lieu aux autorités d'exécution, elle concrétise les exigences du droit fédéral de l'environnement en ce qui concerne les notions juridiques indéterminées ainsi que la portée et l'exercice du pouvoir d'appréciation. Elle favorise ainsi une application uniforme de la législation. Si les autorités d'exécution en tiennent compte, elles peuvent partir du principe que leurs décisions seront conformes au droit fédéral. D'autres solutions sont aussi licites dans la mesure où elles sont conformes au droit en vigueur.

Éditeur
Office fédéral de l'environnement (OFEV)
L'OFEV est un office du Département fédéral de l'environnement, des transports, de l'énergie et de la communication (DETEC).

Auteurs
Felix Bühler, Bachema AG, 8952 Schlieren
Marina Kuster, Arcadis Schweiz AG, 8952 Schlieren

Accompagnement à l'OFEV
Rolf Kettler, Abteilung Boden und Biotechnologie
André Laube, Abteilung Abfall und Rohstoffe

Référence bibliographique
OFEV (éd.) 2022 : Méthodes de mesure dans le domaine des déchets et des sites pollués. 1re édition actualisée 2022. 1re parution 2017. Office fédéral de l'environnement, Berne. L'environnement pratique no 1715 : 111 p.

Mise en page
Funke Lettershop AG

Photo de coverture
OFEV/Shutterstock

Téléchargement au format PDF
www.bafu.admin.ch/uv-1715-d
Il n'est pas possible de commander une version imprimée.

Cette publication est également disponible en allemand.
La langue originale est l'allemand.

1re édition actualisée 2022. 1re parution 2017.
© OFEV 2022

Table des matières

Méthodes de mesure dans le domaine des déchets et des sites pollués 1

Méthodes de mesure dans le domaine des déchets et des sites pollués 2

Avant-propos 7

Résumé 8

1 But 11

2 Bases légales 12
2.1 Cadre légal 12
2.2 Champ d'application 13
2.3 Définitions 13

3 Assurance qualité de l'échantillonnage et des analyses 14
3.1 Prélèvement et conservation des échantillons 14
3.2 Analyse quantitative 15
3.3 Seuils de quantification pour les analyses : détermination et exigences 16
3.4 Indication des valeurs mesurées, incertitude de mesure et valeurs limites légales : règles à appliquer dans le domaine des déchets et des sites pollués 17

4 Prélèvement, conservation, transport et préparation des échantillons 19
4.1 Échantillons aqueux 19
4.2 Échantillons solides 23
4.3 Documentation du prélèvement 27
4.4 Rapports 28

5 Méthodes de mesure 29
5.1 Liste des substances et des procédés 29
5.2 Description des méthodes de mesure 33

6 Précision sur certaines méthodes et classes de polluants 61
6.1 Hydrocarbures aliphatiques C5 - C10 (S-3, E-3) 61
6.2 Indice hydrocarbures C10 - C40 (S-9, E-9) 61
6.3 HAP (S-13, E-13) 63
6.4 PCB et dioxines (S-12, E-12, S-31, S-32) 63
6.5 Anilines dans les solides (S-2) 66
6.6 Détermination des métaux lourds dans les échantillons de sol – Teneur totale par XRF ou extraction spécifique (S-6a, S-6b) 67
6.7 Détermination des composés volatils dans les échantillons solides (S-3, S-8) 68
6.8 Test de lixiviation visé par l'OLED (S-22) 69
6.9 TOC und TOC400 (F-25a, F-25b) 70

6.10 PFAS (S-28, E-28) 71
6.11 Perte au feu / Résidu après calcination (S-26) 73
6.12 Analyse des matériaux terreux et d'excavation provenant de buttes pare-balles et de stands de tir 73
6.13 Paraffines chlorées dans les déchets de chantier (masses d'étanchéité des joints) 75
6.14 Phosphore total dans des échantillons solides et aqueux (S-29, E-29) 77

Glossaire 78

Bibliographie 85

Abréviations 90

Annexe 1 92
A1 Tests de lixiviation selon l'OSites 92

Annexe 2 100
A2 Test virtuel de lixiviation 100

Annexe 3 105
A3 Détermination de la fraction de métaux non ferreux sous forme particulaire dans les mâchefers d'UIOM 105

Annexe 4 107
A4 Screening non ciblé 107

Annexe 5 114
A5 Compatibilité des boues avec les décharges : test de la sphère 114

Abstracts

The present enforcement aid contains instructions and prescriptions for the investigation of solid and liquid samples taken from waste or contaminated sites. It describes the state of the art in the field of waste and contaminated site analysis.

Keywords:
waste, contaminated sites, polluted sites, analytical methods

La présente aide à l'exécution contient des instructions et des prescriptions pour l'analyse des échantillons solides et aqueux dans le cadre de l'étude des déchets et des sites contaminés. Elle reflète l'état actuel de la technique dans ce domaine analytique.

Mots-clés :
déchets, sites contaminés, sites pollués, méthodes de mesure

Die Vollzugshilfe «Messmethoden im Abfall- und Altlastenbereich» enthält Anleitungen und Vorschriften für die Untersuchung von Feststoff- und Wasserproben im Bereich der Abfall- und Altlastenanalytik. Sie gibt den heutigen Stand der Technik im Analytikbereich für die Abfall- und Altlastenthematik wieder.

Stichwörter:
Abfall, Altlasten, belastete Standorte, Messmethoden

L'aiuto all'esecuzione relativo ai metodi di analisi nell'ambito dei rifiuti e dei siti contaminati contiene le istruzioni e le prescrizioni per l'esame di campioni solidi e di acqua e illustra l'attuale stato delle tecniche analitiche in questo settore.

Parole chiave:
rifiuti, siti contaminati, siti inquinati, metodi di analisi

Avant-propos

En matière de déchets et de sites pollués, des analyses représentatives et pertinentes sont d'une importance cruciale. Des décisions ayant des incidences écologiques et économiques majeures sont en effet prises sur la base de leurs résultats. La présente aide à l'exécution décrit la préparation des échantillons de laboratoire et l'utilisation de méthodes de mesure éprouvées, documentation des résultats comprise. Ainsi sont visés les objectifs consistant à harmoniser la procédure, à garantir un niveau de qualité des résultats analytiques approprié et à obtenir une égalité de droit des différents acteurs.

La présente version prend en compte les dispositions de l'ordonnance sur la limitation et l'élimination des déchets (Ordonnance sur les déchets, OLED, RS 814.600) aussi bien que celles de l'ordonnance sur les sites contaminés (Ordonnance sur les sites contaminés, OSites, RS 814.680). Comme auparavant, il est prévu de l'actualiser périodiquement, les techniques d'analyse évoluant constamment et rapidement.

Bettina Hitzfeld
Division Sols et biotechnologie
Office fédéral de l'environnement (OFEV)

Michel Monteil
Division Déchets et matières premières
Office fédéral de l'environnement (OFEV)

Résumé

Aussi bien l'ordonnance du 4 décembre 2015 sur la limitation et l'élimination des déchets (OLED ; RS 814.600) [1] que celle du 26 août 1998 sur l'assainissement des sites pollués (ordonnance sur les sites contaminés, OSites ; RS 814.680) [2] prescrivent l'analyse de divers paramètres sur des échantillons solides et aqueux. La présente aide à l'exécution « Méthodes de mesure dans le domaine des déchets et des sites pollués » contient des instructions applicables à l'analyse de tels échantillons. En outre, elle décrit brièvement les différentes méthodes applicables, présente certains modes opératoires en détail et précise les points méritant une attention particulière.

Le chapitre 3 « Assurance qualité » formule des exigences à l'attention des laboratoires qui effectuent sur mandat des analyses dans le domaine des déchets et des sites pollués. Ces prescriptions visent à garantir l'exactitude, la comparabilité et la traçabilité des résultats des analyses. Les organismes de contrôle qui effectuent ces analyses devraient être accrédités selon la norme SN EN ISO/IEC 17025 [3] dont les éléments essentiels sont présentés ici.

Les modes opératoires décrits au chapitre 4 concernant le prélèvement des échantillons, la conservation, le transport et la préparation de ceux-ci au laboratoire sont conçus de manière à ce qu'une précision suffisante soit atteinte tout au long du processus analytique.

Le traitement des échantillons de laboratoire doit toujours porter sur la totalité de ceux-ci. Il faut impérativement tenir compte de la corrélation entre la granulométrie maximale et la quantité minimale des échantillons dans toutes les étapes du processus (prélèvement sur le terrain, éventuelle réduction de la quantité prélevée sur le terrain, préparation par étapes en laboratoire). Une détermination limitée à la fraction fine suivie d'une extrapolation à la teneur globale, partie grossière incluse, est autorisée dans des cas exceptionnels, lorsque des pertes de substances peuvent survenir lors de la préparation des échantillons (voir chapitre 4.2).

La partie consacrée à l'analyse (chap. 5) décrit des méthodes ayant fait leurs preuves dans l'étude des échantillons solides et aqueux, utilisées aussi bien en Suisse qu'à l'étranger et considérées comme correspondant à l'état de la technique. Elle comprend des méthodes d'analyse officielles (directives DFI [4] prescriptions DIN, EN et ISO, méthodes EPA [5], [6]) et des modes opératoires validés individuellement. On y trouvera en particulier des consignes sur la conservation et le stockage, la préparation et le traitement des échantillons, les méthodes de mesure ainsi que des données sur les teneurs et les seuils de quantification. Vu l'évolution rapide du domaine analytique, la liste de méthodes présentée ici ne prétend pas être exhaustive ni définitive. Néanmoins, la mise à jour régulière prévue permet de toujours garantir l'actualité de l'aide à l'exécution.

De plus amples instructions et explications sur certaines classes de polluants et certains procédés figurent au chapitre 6 .

En plus des méthodes de mesure proprement dites, des tests de lixiviation et d'autres procédés importants pour l'investigation des sites pollués et des déchets sont décrits dans les annexes.

Mise à jour 2022

Dans le cadre de la révision actuelle de la présente aide à l'exécution (2022), plusieurs mises à jour sont effectuées.

- Réorganisation : descriptions détaillées de méthodes sélectionnées en annexe.
- Explications supplémentaires sur les paraffines chlorées, les analyses de matériaux de pare-balles/de champs de tir, les PFAS.
- Nouvelles méthodes : composés alkylés per- et polyfluorés (PFAS), sels solubles, dioxines, phosphore total.

En particulier, plusieurs termes sont également adaptés aux normes ISO 17025, 17000, DIN 1319-1 [7] et au dictionnaire international de métrologie (VIM) [8].

Les références sont mises à jour.

Introduction

Dans les années à venir, il faudra procéder à l'investigation de milliers de sites pollués en Suisse. Par ailleurs, l'élimination de déchets dans le respect de l'environnement exige de déterminer leur teneur en polluants. Les résultats d'analyses d'échantillons provenant de sites pollués et de déchets peuvent avoir des incidences écologiques ou financières majeures. C'est pourquoi tant les autorités d'exécution que les milieux économiques considèrent qu'il est impératif d'harmoniser les exigences posées au prélèvement, à la conservation, à la préparation et à l'analyse des échantillons ainsi qu'aux normes de qualité à respecter durant ces opérations. C'est ce que doit assurer la présente aide à l'exécution, dont la première édition remonte à 1999. Elle est révisée tous les quatre à cinq ans depuis afin de refléter l'état actuel des connaissances et de répondre aux nouveaux développements et exigences.

1 But

La présente aide à l'exécution précise les exigences posées au prélèvement, à la conservation, à la préparation et à l'analyse des échantillons solides et aqueux, afin d'atteindre les objectifs en matière d'évaluation quantitative inscrits dans l'OSites [2] et dans l'OLED [1]. S'agissant des substances pour lesquelles des valeurs d'évaluation figurent dans l'une de ces deux ordonnances, elle décrit des méthodes reconnues comme adaptées aux sites pollués et aux déchets et qui sont utilisées tant en Suisse qu'à l'étranger par de nombreux laboratoires. Il peut s'agir de directives DFI [4], de prescriptions DIN, EN et ISO, de méthodes EPA [5], [6] ou encore de modes opératoires spécifiques. Tous sont considérés comme correspondant à l'état de la technique. Cependant, en raison de l'évolution rapide du domaine analytique, la liste présentée ici ne saurait prétendre à l'exhaustivité.

2 Bases légales

2.1 Cadre légal

L'art. 30 de la loi fédérale du 7 octobre 1983 sur la protection de l'environnement (loi sur la protection de l'environnement, LPE ; RS 814.01) établit que les déchets doivent être valorisés dans la mesure du possible et éliminés d'une manière respectueuse de l'environnement.

L'OLED [1] accorde une grande importance à la valorisation des déchets. Pour les grandes quantités, elle définit les voies de valorisation possibles en fonction de la teneur en polluants. L'application de ses dispositions requiert donc l'analyse d'échantillons solides.

L'art. 19 OLED précise les voies de valorisation permises pour les matériaux d'excavation et de percement en fonction des teneurs en polluants. Les teneurs totales correspondantes permises figurent à l'annexe 3 OLED.

Les déchets peuvent également être valorisés dans le cadre de la fabrication de béton et de ciment. Les exigences posées à leur utilisation comme matières premières et agents de correction du cru sont définies à l'annexe 4, ch. 1, OLED. Lorsque les déchets sont utilisés comme combustibles, les valeurs limites de l'annexe 4, ch. 2, OLED s'appliquent ; celles de l'annexe 4, ch. 3, OLED sont à respecter lors de leur utilisation comme ajouts et adjuvants.

Bien que les déchets soient de plus en plus souvent valorisés, plusieurs millions de tonnes par an seront encore stockées à l'avenir. L'art. 25, al. 1, OLED prévoit que les déchets ne peuvent être mis en décharge que s'ils satisfont aux exigences de l'annexe 5 OLED. Les détenteurs d'installations d'élimination des déchets doivent contrôler ceux-ci à leur réception pour s'assurer que seuls des déchets autorisés sont éliminés dans les installations (art. 27, al. 1, let. b, OLED). L'annexe 5 OLED fixe des valeurs limites non seulement à la teneur globale en polluants des échantillons solides admis dans les décharges de type B, C, D et E, mais également au rejet de polluants lors des tests de lixiviation.

Conformément à l'art. 32*c* LPE, les cantons veillent à ce que soient assainis les décharges et autres sites pollués par des déchets, lorsqu'ils engendrent des atteintes nuisibles ou incommodantes ou qu'il existe un danger concret que de telles atteintes apparaissent. En outre, les cantons doivent établir un cadastre des sites pollués.

Dans ce but et conformément à l'OSites [2], l'autorité évalue, par une investigation historique et une investigation technique, si un site pollué nécessite une surveillance ou un assainissement afin de garantir aussi bien la protection des eaux souterraines et de surface, que la protection contre la pollution atmosphérique et les atteintes portées aux sols (art. 7 ss. OSites). L'investigation technique sert à identifier le type et la quantité de substances présentes sur le site (art. 7, al. 4, OSites), ce qui requiert souvent l'analyse d'échantillons solides. Pour évaluer le besoin d'assainissement ou de surveillance, les art. 9 à 12 OSites renvoient aux valeurs de concentration figurant aux annexes 1 à 3 OSites qui renferment également des prescriptions sur le prélèvement d'échantillons ainsi que sur la réalisation des analyses.

En vertu des art. 9 et 10 OSites, l'appréciation des besoins de surveillance et d'assainissement d'un site pollué quant à ses effets sur les eaux requiert la vérification de deux groupes de paramètres. Il s'agit d'une part, de l'investigation des eaux souterraines en aval du site ainsi que des eaux s'écoulant dans les eaux de surface. D'autre part, il faut effectuer des tests de lixiviation sur les matériaux du site. Les exigences en matière d'échantillonnage, ainsi que de préparation et d'analyse du lixiviat figurent à l'annexe 1, al. 2, OSites. Il est entre autres prévu de préparer le lixiviat par un essai sur colonne. Pour des sites qui présentent une pollution particulièrement hétérogène (p. ex. les sites de stockage définitif) le prélèvement d'échantillons d'eau de percolation peut remplacer la préparation de lixiviat (annexe 1, al. 3, OSites). Conformément à l'annexe 1, al. 5, OSites, il est possible de renoncer à une analyse du lixiviat lorsque l'on peut constater, sur la base d'autres indications telles que la composition ou la provenance des matériaux présents sur le site, les paramètres totaux, les analyses écotoxicologiques ou les déductions mathématiques à partir des teneurs globales, que la valeur de concentration a été dépassée ou non dans le lixiviat des matériaux. En vertu de l'annexe 1, al. 6, OSites, l'OFEV établit entre autre des lignes directrices sur l'échantillonnage et la préparation de lixiviats ainsi que sur leur analyse. En résumé, pour l'exécution des dispositions de l'OSites, il faut aussi bien procéder à l'analyse des échantillons solides et aqueux que réaliser des tests de lixiviation.

S'il s'avère, sur la base de l'investigation préalable, qu'un site pollué nécessite un assainissement, les buts et l'urgence de l'assainissement en vertu de l'art. 14, al. 1, let. a, OSites seront appréciés dans le cadre d'une investigation de détail. Le type, l'emplacement, la quantité et la concentration des substances dangereuses pour l'environnement présentes sur le site doivent être déterminées et évaluées sur la base d'une estimation de la mise en danger. Ici également, des analyses d'échantillons solides et aqueux sont nécessaires.

2.2 Champ d'application

La présente aide à l'exécution s'applique aux analyses portant sur des échantillons solides et aqueux prévues dans la législation sur la protection de l'environnement et provenant de sites pollués ou de déchets, en particulier de matériaux d'excavation et de percement non pollués ainsi que de déchets qui doivent être mis en décharge. Elle décrit les étapes à suivre, depuis le prélèvement de l'échantillon sur le site (échantillons aqueux) jusqu'à son analyse et à son évaluation.

La présente aide à l'exécution ne s'applique pas lorsqu'il existe déjà des dispositions pour le traitement des échantillons ou leur analyse (p. ex. pour les sols [9]. les eaux usées et les eaux de surface [4]).

2.3 Définitions

En vue d'une harmonisation des termes, on veillera à la cohérence des définitions en ce qui concerne les analyses chimiques effectuées sur les échantillons. Les definitions des termes utilisés dans la présente aide à l'exécution sont fondées sur des standards internationaux comme le Dictionnaire international de la métrologie (VIM) [8], et les normes ISO 17025 [3], 17000 [10] ou DIN 1319-1 :1995 [7]. Les définitions les plus importantes figurent dans le glossaire.

3 Assurance qualité de l'échantillonnage et des analyses

L'assurance qualité constitue un instrument indispensable pour évaluer la qualité et la comparabilité de résultats d'analyses malgré la grande hétérogénéité du matériau des échantillons (p. ex. échantillons solides provenant de décharges) et l'utilisation de méthodes de mesure diverses. Des **critères minimaux de qualité**, valables à partir du prélèvement des échantillons sur le site jusqu'à l'archivage en passant par la conservation, la mesure et l'interprétation, sont ainsi proposés aux exécutants.

Les exigences en matière d'assurance qualité des analyses d'échantillons solides et aqueux sont élevées, car les teneurs en polluants peuvent varier de plusieurs ordres de grandeur d'un échantillon à l'autre. Des matériaux propres côtoient parfois des matériaux très pollués. Il y a donc un risque de contamination transversale à chaque étape, de l'échantillonnage à l'analyse, en passant par le transport et le conditionnement. Le laboratoire d'essais sera particulièrement attentif à ce point. Il doit s'efforcer d'analyser séparément les matériaux fortement et faiblement contaminés, de faire un usage systématique de témoins (échantillons à blanc), si possible à toutes les étapes, et de tout documenter de manière sûre pour permettre de retracer le prélèvement, le conditionnement et l'analyse des échantillons. L'exactitude des mesures sera vérifiée et garantie quotidiennement. Il est aussi important que l'auteur des prélèvements et le mandant communiquent au laboratoire l'ampleur de la contamination, pour autant qu'ils la connaissent.

En raison des exigences élevées posées à l'assurance qualité, les laboratoires exerçant des activités dans le domaine environnemental sont tenus de respecter les exigences de la norme SN EN ISO/IEC 17025 [3], et devraient être accrédités en conséquence. Le domaine d'application de l'accréditation doit mettre en évidence les techniques analytiques figurant dans la présente aide à l'exécution pour lesquelles le laboratoire est qualifié et compétent. Les domaines d'application actuellement assignés aux laboratoires accrédités peuvent être consultés sous *www.sas.admin.ch/sas/fr/home/akkreditiertestellen/akkrstellensuchesas.html*.

3.1 Prélèvement et conservation des échantillons

- L'expérience montre que la principale source d'incertitude est l'échantillonnage lui-même. L'échantillonnage sur le terrain est une tâche exigeante qui doit être planifiée et exécutée par une personne compétente. Le déroulement de l'échantillonnage, les appareils utilisés, ainsi que les moyens auxiliaires nécessaires à la détermination des paramètres de terrain seront décrits.
- L'étiquetage des récipients contenant les échantillons doit être clair.
- On tiendra un registre de tous les échantillons prélevés.
- La conservation et l'emballage des échantillons seront adaptés aux analyses prévues, afin d'éviter toute modification due à des influences extérieures entre le lieu de prélèvement et le laboratoire.

Pour le prélèvement d'échantillons les aides à l'exécution de l'OFEV suivantes sont déterminantes :

- « Prélèvements d'eau souterraine en relation avec les sites pollués » [11]
- « Échantillonnage des déchets solides » [12]

3.2 Analyse quantitative

Le laboratoire auquel ont été confiées les analyses doit satisfaire aux exigences de la norme SN EN ISO/IEC 17025 [3], en particulier celles ayant trait aux aspects suivants, particulièrement importants au regard de l'assurance qualité :

- enregistrement,
- déroulement de l'analyse,
- modes opératoires standardisés,
- tenue des procès-verbaux,
- traçabilité,
- validation et vérification quotidienne de l'exactitude,
- détermination de l'incertitude de mesure,
- établissement du rapport,
- archivage,
- participation à des essais interlaboratoires.

Exigences applicables aux méthodes d'investigation utilisées
Les méthodes utilisées seront dans la mesure du possible celles décrites dans la présente aide à l'exécution. Chaque laboratoire doit valider les méthodes analytiques qu'il met en œuvre. Pour chacune d'entre elles, il connaîtra au minimum les caractéristiques suivantes :

- domaine d'application,
- pouvoir de détection (p. ex. seuil de quantification),
- précision et exactitude,
- incertitude de mesure (sur l'ensemble du procédé),
- spécificité et sélectivité : des précisions concernant ces deux points peuvent être exigées.

Participation à des essais interlaboratoires
Le laboratoire devrait participer régulièrement à des essais interlaboratoires pour vérifier constamment les méthodes normalisées qu'il applique. Ces essais, qui font partie intégrante de l'accréditation selon SN EN ISO/IEC 17025 [3], sont examinés régulièrement par l'autorité d'accréditation. Pour les analyses d'échantillons solides, il est recommandé de participer aux essais interlaboratoires suivants :

- **Hydrocarbures C_{10} - C_{40} ; HAP, PCB :** International Sediment Exchange for Tests on Organic Contaminants, SETOC; Wageningen University, WEPAL, PO Box 8005, 6700 Wageningen, Niederlande; *www.wepal.nl*
- **Métaux lourds :** International Soil-Analytical Exchange, ISE, Wageningen University, WEPAL, PO Box 8005, 6700 Wageningen, Niederlande; *www.wepal.nl*

- **Dioxines, PFAS;** InterCinD; *www.intercind.eu*

Pour les analyses d'échantillons aqueux, différentes organisations proposent également des essais interlaboratoires. La liste suivante, non exhaustive, comprend des institutions qui proposent un large éventail de paramètres utilisés pour analyser l'eau :

- IFA Test System, Universität für Bodenkultur Wien, Analytikzen trum, 3430 Tulln; *www.ifatest.at*
- AQS Baden-Württemberg, Institut für Siedlungswasserbau, D-70569 Stuttgart; *www.iswa.uni-stuttgart.de/ch/aqs/index.html*
- Différents paramètres chimiques dans l'eau : Aglae, *www.association-aglae.fr*

Une liste d'autres fournisseurs d'essais interlaboratoires se trouve sur le site *www.eptis.org*

Un essai est considéré comme réussi lorsqu'au moins 80 % des résultats obtenus au cours d'une année par une méthode donnée tombent dans un intervalle Z de ± 2,

$$avec\ Z\ = \frac{X - X_0}{Ec.type}$$

X = valeur mesurée
X0 = moyenne de toutes les valeurs mesurées
Ec. type = écart type (absolu)

3.3 Seuils de quantification pour les analyses : détermination et exigences

Toute méthode de mesure analytique offre des capacités de détection limitées. En matière de métrologie, le seuil de détection quantitatif est appelé seuil de quantification ou SQ (en anglais : *limit of quantitation*, ou *LOQ*). Pour la définition de cette grandeur, la littérature spécialisée s'accorde à considérer que tout seuil de quantification est indissociable d'une qualité prédéfinie pour la précision et pour la justesse. Pour la mise en œuvre des dispositions relatives aux déchets et aux sites contaminés, le seuil de quantification doit être rigoureux, c''est-à-dire que les laboratoires d'analyses suisses ou étrangers de même nature doivent pouvoir le reproduire à l'aide d'une méthode reconnue et avec les mêmes échantillons. En d'autres termes, :

- les mesures en vue de déterminer le seuil de quantification devraient présenter un coefficient de variation maximum de 20 % ;
- L'inexactitude de ces mesures ne devrait en aucun cas dépasser 40 %.

Dans la pratique, le seuil de quantification atteignable est limité par le type et la composition de la matière de l'échantillon. Plus cette dernière est polluée, plus les perturbations (effets de matrice, interférences) sont marquées. Lors d'une mesure dans un captage d'eau potable ou une source karstique, il est parfois possible d'atteindre un seuil de quantification inférieur à celui d'une mesure du lixiviat pollué d'une décharge.

Le chapitre 5.1 indique, pour les substances énumérées dans l'OLED et l'OSites, les seuils de quantification pour les matières solides ainsi que les seuils de quantification minimaux à atteindre pour les lixiviats de décharges et les échantillons d'eaux souterraines prélevés directement en aval de sites pollués. Il s'agit par contre de s'appuyer sur les seuils de quantification indiqués par le laboratoire pour l'évaluation des échantillons d'eau peu, voire non polluée provenant de captages de sources (sources karstiques ou captages d'eau potable) ainsi que pour les eaux souterraines pompées dont l'appréciation se fait selon la directive de l'OFEV « Instructions pratiques pour la protection des eaux souterraines » [13] sur les eaux souterraines non soumises aux influences anthropogènes (valeur indicative pour les eaux souterraines). Le laboratoire doit au besoin prouver que son seuil de quantification est conforme au degré de précision et d'exactitude décrit plus haut. Sur son site Internet, l'OFEV propose une procédure en vue de déterminer le seuil de quantification sur la base de principes comparables figure : *www.bafu.admin.ch/bafu/fr/home/themes/sites-contamines/info-specialistes/traitement-des-sites-contamines.html*

3.4 Indication des valeurs mesurées, incertitude de mesure et valeurs limites légales : règles à appliquer dans le domaine des déchets et des sites pollués

Introduction et principe

Toute valeur mesurée est entachée d'une certaine incertitude. Pour la déclaration de déchets, les teneurs en substances proches des valeurs limites ou d'autres valeurs déterminantes revêtent une importance spéciale. La question se pose, en particulier, de savoir comment indiquer les valeurs et comment gérer les incertitudes de mesure.

Aide pour les cas où les concentrations de substances sont proches des valeurs limites

Principe : pour évaluer si un échantillon respecte la valeur limite, il convient de se fonder exclusivement sur la valeur exacte obtenue, sans y soustraire ni y ajouter les incertitudes de mesure.

S'il existe plusieurs échantillons, et donc plusieurs résultats d'analyses d'un lot de matériaux, on utilisera toujours la moyenne de tous les résultats.

Nombre de chiffres significatifs

Dans les analyses chimiques, l'incertitude de mesure est typiquement de l'ordre de 5 à 50 % (hors prélèvements). Dans ces conditions, cela n'a, dans la plupart des cas, pas de sens d'indiquer un résultat d'analyse avec plus de **deux** chiffres significatifs. En ce qui concerne le troisième chiffre significatif, on appliquera la règle d'arrondi suivante :

1,2,3,4: arrondir vers le bas

5,6,7,8,9: arrondir vers le haut

Exception : dans le cas des valeurs limites à trois chiffres significatifs (p. ex. HAP à l'annexe 3, ch. 2, OLED : 12,5 mg/kg), l'arrondi portera sur le troisième chiffre.

Le seuil de quantification est indiqué avec un chiffre significatif.

Les résultats près du seuil de quantification (jusqu'à la puissance de 10 suivante) sont également indiqués avec **un** chiffre significatif.

p. ex. SQ = 0.05 : résultats : 0.05 ; 0.06 ; 0.07 … 0.10 ; 0.11 ; 0.12 …
p. ex. SQ = 0.01 : résultats : 0.01 ; 0.02 ; 0.03 … 0.09 ; 0.10 ; 0.11 …

Quelques exemples d'expression des résultats et d'évaluations en ce qui concerne le respect des valeurs limites figurent au Tableau 1.

Tableau 1

Chiffres significatifs et résultats d'analyse arrondis

Valeur limite	Résultat chiffré	Indication sur le rapport d'essai	Évaluation
10	10,27	10	Valeur limite respectée
10	10,53	11	Valeur limite non respectée
10	Mesure n° 1 : 10,53 Mesure n° 2 : 10,27 (moyenne : 10,40)	10	Valeur limite respectée (moyenne arrondie au 2ème chiffre significatif)
1000	1070	1100	Valeur limite non respectée
1000	1012	1000	Valeur limite respectée
0,1	0,136	0,14	Valeur limite non respectée
0,1	0,104	0,10	Valeur limite respectée
0,01	0,0105	0,011	Valeur limite non respectée
0,1	< 0,050	< 0,05	Valeur limite respectée

4 Prélèvement, conservation, transport et préparation des échantillons

4.1 Échantillons aqueux

Au sens du présent document, les échantillons aqueux sont des échantillons d'eaux souterraines, de lixiviats et d'eaux de percolation.

Prélèvement des échantillons
En principe ce sont les exigences de l'aide à l'exécution de l'OFEV « Prélèvements d'eau souterraine en relation avec les sites pollués » [11] qui s'appliquent. Les récipients utilisés pour recueillir les échantillons aqueux ne doivent pas influencer les substances à analyser (p. ex. par adsorption sur les parois, réaction chimique, perte de substances volatiles du fait d'un manque d'étanchéité, décomposition biologique, etc.). Ils sont nettoyés en fonction des substances à analyser et, en outre, rincés sur place avec l'eau dont on prendra un échantillon. Les récipients doivent en général être complètement remplis (absence d'air).

Paramètres mesurés sur le terrain
Dans le cas d'échantillons aqueux, la température, la conductivité électrique, le pH et la teneur en oxygène sont, si nécessaires, déterminés sur place, à l'aide d'instruments adaptés et étalonnés. Le pH et la teneur en oxygène peuvent également être déterminés plus tard au laboratoire, mais cela nécessite un prélèvement spécial. Dans le cas du pH, il faut éviter tout contact avec l'air lors du prélèvement dans un récipient ad hoc et réfrigérer l'échantillon durant le transport jusqu'au laboratoire. Dans le cas de l'oxygène, il faut fixer celui-ci sur place à l'aide du réactif de Winkler. Les mesures au laboratoire doivent être effectuées le jour du prélèvement ou, au plus tard, le lendemain.

Conservation
De manière générale, la conservation doit s'effectuer selon les recommandations des « Directives concernant l'analyse des eaux usées et des eaux de surface » [4]. La conservation doit empêcher que l'échantillon puisse se modifier après prélèvement (dégazage, précipitation, réaction chimique, décomposition biologique, etc.). Le chapitre 5 présente des indications sur la conservation dans les descriptions des différentes méthodes de mesure. Les récipients appropriés sont mentionnés au Tableau 2. Pour les échantillons qui ne sont pas conservés, les paramètres qui sont à analyser dans les 24 à 48 h après le prélèvement sont mentionnés au Tableau 3. La conservation des échantillons est à convenir avec le laboratoire.

Transport et entreposage
Sitôt prélevés, les échantillons aqueux doivent être protégés de la lumière et réfrigérés jusqu'à leur analyse. Ils doivent être amenés aussi vite que possible au laboratoire. Le chapitre 5 présente des indications sur l'entreposage dans la description des différentes méthodes de mesure.

Préparation des échantillons : aide pour la détermination de teneurs dissoutes et de teneurs totales
Sitôt prélevés, les échantillons aqueux doivent être protégés de la lumière et réfrigérés jusqu'à leur analyse. Ils doivent être amenés aussi vite que possible au laboratoire. Le chapitre 5 présente des indications sur l'entreposage dans la description des différentes méthodes de mesure.

- Les analyses d'eau souterraine effectuées en vertu de l'OSites doivent porter sur des substances qui peuvent être dissoutes et entraînées par l'eau hors d'un site pollué. Cela signifie en pratique qu'il faut déterminer la part des substances susceptible d'atteindre un milieu récepteur, sous forme dissoute ou fixée à des particules ultrafines avec un diamètre de < 0,45 µm. L'échantillon original devrait être filtré le plus rapidement possible après son prélèvement, idéalement sur le terrain, à l'aide d'un filtre membranaire ayant des pores de 0,45 µm de diamètre.
- Les échantillons d'eau souterraine prélevés dans un piézomètre peuvent contenir des particules en suspension « arrachées » par le forage ou le pompage : elles ne sont pas considérées comme des matières en suspension transportables. Les échantillons visiblement troubles sont filtrés (métaux) ou il faut laisser les matières solides en suspension se déposer (substances organiques).
- Dans les sédiments, il faut mesurer toutes les substances qui peuvent avoir un effet négatif sur la biocénose qui s''y trouve.
- Dans les eaux des rivières et des lacs (sans sédiments), les composants libres, c''est-à-dire non liés et non complexés, sont écotoxicologiquement pertinents. Étant donné qu'ils ne peuvent pas être détectés directement par analyse, la détermination de la fraction dissoute (dissoute, liée aux particules ultrafines, < 0.45 µm) est généralement la seule option.
- Lors des essais de lixiviation prescrits conformément à l'annexe 5 OLED, il convient de mesurer la fraction dissoute des polluants (détermination des fractions dissoutes et transportées hors du corps du déchet, < 0.45 µm).
- Dans le cas des déversements dans les eaux de surface ou dans les égouts publics (par exemple, dans le cas des eaux de percolation d'une décharge), les polluants liés aux particules doivent également être pris en compte, car ils sont également transportés dans le cours d'eau ou le réseau d'égouts.
- Dans le cas des métaux lourds, il faut tenir compte du fait que les contenus dissous peuvent à nouveau précipiter sous forme d'oxydes par contact avec l'oxygène atmosphérique. Exemple : le Fe^{2+} soluble dans l'eau est rapidement oxydé au contact de l'oxygène et devient du Fe^{3+}, qui se précipite sous forme de Fe_2O_3 insoluble [rouille]). Par conséquent, les métaux présents dans l'échantillon filtré doivent être redissous par acidification avant la mesure.
- Les substances organiques peuvent s'adsorber sur les matériaux filtrants (composés semi-volatils) ou s'évaporer pendant la filtration (composés volatils). Il convient donc de renoncer à la filtration pour les substances organiques difficilement solubles et qui s'adsorbent bien sur les matériaux filtrants (p. ex. HAP, PCB). La mesure est effectuée dans le surnageant après avoir laissé décanter les échantillons pendant la nuit ou pendant au moins 12 h.
- Le test de lixiviation en colonne préconisé par l'OSites est conçu de manière à fournir des lixiviats limpides. Si, en dépit d'un remplissage correct de la colonne, les lixiviats sont troubles, il convient de les débarasser autant que possible des matières en suspension (p. ex. laisser décanter les matières en suspension et faire la mesure dans le surnageant).

Le Tableau 2 fournit des informations détaillées sur la préparation des échantillons en vue de déterminer les teneurs en substances dissoutes et en substances transportables fixées à des particules fines (< 0,45 µm).

Tableau 2

Conservation et préparation d'échantillons d'eau en vue de déterminer les teneurs en substances dissoutes et en substances transportables fixées à des particules fines (sans échantillon de sédiments, sans échantillon pour évaluer les exigences relatives au déversement d'eaux polluées conformément à l'annexe 3 OEaux).

Paramètre	Matière du récipient	Évaluation en vertu de l'OSites Eaux souterraines, eaux superficielles, lixiviats au sens de l'OSites	Évaluation en vertu de l'annexe 5 OLED Lixiviats *
Généralités	PP : polypropylène PE : polyéthylène PET : polyéthylène téréphtalate PETG : polyéthylène téréphtalate glycol	Détermination des substances entraînées par l'eau, sans les matières solides arrachées par pompage.	Détermination de la fraction lixiviable des polluants. En règle générale, les échantillons troubles doivent être filtrés. La matière du filtre ne doit entraîner aucune perte de substance, p. ex. par adsorption.
Éléments métalliques	PP, PE, PETG	Échantillons visiblement troubles : filtration lors du prélèvement, puis conservation : HNO_3 pH < 2 Échantillons visiblement limpides : pas de filtration ; conservation : HNO_3 ou HCl pH < 2	Filtration : 0,45 µm avant ajout de l'agent conservateur Conservation : HNO_3 ou HCl pH < 2
Anions Chromates	Verre, PP, PE, PET, PETG, téflon	Filtration au laboratoire avant la mesure Conservation : aucune	Filtration au laboratoire avant la mesure Conservation : aucune
Ammonium	Verre, téflon, PE, PET	Filtration au laboratoire avant la mesure Conservation : HCl ou H_2SO_4 ; pH < 2	Filtration au laboratoire avant la mesure Conservation : HCl ou H_2SO_4; pH < 2
Cyanure Sulfite	Verre, PP, PE, PET, téflon	Échantillons visiblement troubles : filtration sur site conservation : NaOH; pH > 9	Filtration : 0,45 µm Conservation : NaOH; pH > 9
DOC TOC	Verre, PET	DOC : filtration à 0,45 µm TOC : pas de filtration Conservation : HCl ou H_2SO_4; pH < 2	DOC : filtration à 0,45 µm TOC : pas de filtration Conservation : HCl ou H_2SO_4; pH < 2
COV HCCV, BTEX HC C_5 - C_{10}	Verre, téflon	Éviter tout contact avec l'air lors du prélèvement, puis stocker au froid Conservation : HCl ou $NaHSO_4$, si l'analyse n'est pas effectuée dans les 24 h	Aucune exigence pour le lixiviat dans l'OLED
Indice HC C_{10} - C_{40}	Verre, téflon	Pas de filtration Conservation : HCl, pH < 2, si l'extraction n'est pas effectuée dans les 48 h Échantillons troubles : décanter pendent au moins 12h à T < 5 °C, puis prélever et analyser le surnageant	Aucune exigence pour le lixiviat dans l'OLED
HAP, PCB	Verre, téflon	Pas de filtration Conservation : HCl, H_3PO_4 ou H_2SO_4, pH < 2, si l'extraction n'est pas effectuée dans les 48 h Échantillons troubles : décanter pendant au moins 12h à T < 5 °C, puis prélever et analyser le surnageant	Aucune exigence pour le lixiviat dans l'OLED
Anilines	Verre	Conservation : HCl, H_3PO_4 ou H_2SO_4, pH < 2, si l'extraction n'est pas effectuée dans les 48 h Échantillons troubles : filtrer sur matériau inerte ou décanter pendant au moins 12h à T < 5 °C, puis prélever et analyser le surnageant	Aucune exigence pour le lixiviat dans l'OLED
Phénols	Verre	Ansäuern mit H_3PO_4 auf pH< 2 Échantillons troubles : filtrer sur matériau inerte ou décanter pendant au moins 12h à T < 5 °C, puis prélever et analyser le surnageant	Aucune exigence pour le lixiviat dans l'OLED

PFAS	HDPE (pas de verre)	Pas de filtration Échantillons troubles : centrifugation et/ou décanter pendent au moins 12h à T < 5 °C, puis prélever et analyser le surnageant	Pas de filtration Échantillons troubles : centrifugation et/ou décanter pendent au moins 12 h à T < 5 °C, puis prélever et analyser le surnageant

Tableau 3

Échantillons non conservés : paramètres à analyser si possible dans les 24 à 48 h après le prélèvement.

Paramètre	**Justification**
Ammonium	Des processus biologiques ainsi que la présence d'oxygène dans les échantillons peuvent conduire à l'oxydation de l'ammonium en nitrite et en nitrate.
Anilines	Résultats en deçà de la teneur réelle du fait de processus de décomposition biologique
Cyanure	En milieu neutre à acide, le cyanure (CN^-) génère de l'HCN gazeux pouvant quitter l'échantillon.
Substances non dissoutes totales	Du fer ou du manganèse dissous peut être oxydé au contact de l'oxygène et conduire à des précipitations. La croissance de bactéries peut également entraîner une augmentation de la quantité de substances non dissoutes totales.
Nitrite	Des processus biologiques ainsi que la présence d'oxygène dans les échantillons peuvent conduire à l'oxydation de nitrite en nitrate.
Hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP	Résultats en deçà de la teneur réelle du fait de processus biologiques Effets d'adsorption à la surface du verre (pouvant également survenir sur les échantillons conservés)
Phénols	Résultats en deçà des teneurs réelles du fait de processus biologiques
Mercure	Résultats en deçà de la teneur réelle du fait de précipitations
COV HCCV, BTEX HC C_5 - C_{10}	Le dégazage ainsi que des processus biologiques peuvent conduire à une diminution de la teneur initiale.

Le laboratoire doit indiquer dans le rapport d'analyse lorsqu'une exigence minimale (p. ex. dépassement de la durée maximale entre le prélèvement de l'échantillon et la mesure ; température trop élevée lors du transport/entreposage ; absence de conservation ; récipients inappropriés, etc.) n'a pas été respectée et qu'une influence sur les résultats des mesures n'est dès lors pas exclue.

4.2 Échantillons solides

Le prélèvement d'échantillons solides est réglé dans l'aide à l'exécution de l'OFEV « Échantillonnage des déchets solides » [12]. Les exigences formulées dans ce document sont contraignantes. Seul un extrait est reproduit ici. En cas d'incertitudes ou de contradictions, ce sont les conditions de cette aide à l'exécution qui s'appliquent à l'échantillonnage, sauf si d'autres indications sont formulées explicitement.

Par « échantillons solides », on entend des échantillons solides ou pâteux. En général, dans ce type d'échantillons, il convient de déterminer des teneurs totales. Il faut ici toujours préparer la totalité de la quantité prélevée (pas de détermination limitée à la fraction fine). Les procédés de désagrégation et d'extraction utilisés doivent permettre de recenser la totalité des polluants contenus dans l'échantillon. Suivant les cas, il est donc possible que des substances d'origine géogène (par exemple le plomb et le chrome présents dans les roches) soient également mises en évidence. Il faut tenir compte de ce fait lors de l'évaluation de l'échantillon.

Taille des échantillons
Dans le cas d'échantillons solides, la quantité minimale de matière à prélever dépend de la taille maximale de ses composants (pierres, déblais) et de la répartition des polluants (contamination pariculaire ou contamination de surface). Plus les particules sont grandes, plus il faut prélever de matière pour obtenir un échantillon représentatif. Le Tableau 4

permettent d'estimer grossièrement le poids minimal que celui-ci doit avoir. Par taille maximale on entend en général le 95e centile de la répartition des tailles des composants.

Tableau 4

Quantité minimale de matière à prélever en fonction de la taille maximale des grains dans le cas d'une charge/contamination particulaire

a) Prélèvement sur le terrain : Quantité minimale de matière à prélever

d_{max} : Taille maximale des grains	M_{min} : Poids minimal de l'échantillon en cas de charge/contamination particulaire	M_{min} : Poids minimal de l'échantillon pour les matériaux présentant une contamination de surface
10 cm	100 kg	6 kg
5 cm	30 kg	3 kg
2 cm	6 kg	1,2 kg
1 cm	1,5 kg	600 g → Recommandé : 1 kg
5 mm	500 g → recommandé : 1 kg	300 g → Recommandé : 1 kg
1 mm	5 g → Recommandé : 1 kg	60 g → Recommandé : 1 kg

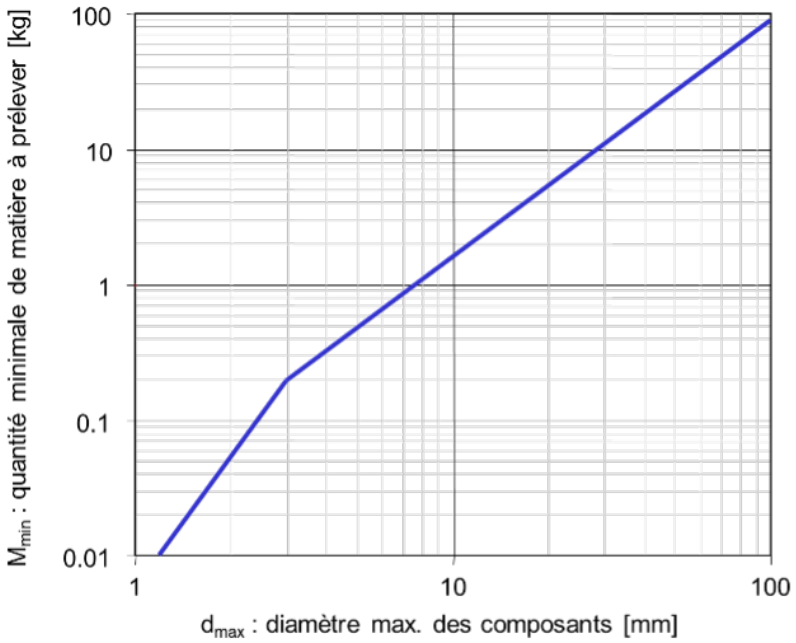
b) Traitement des échantillons en laboratoire

d_{max} : **Taille maximale des grains**	**M_{min} :** **Poids minimal de l'échantillon**
2,5 mm	100 g
1,5 mm	20 g
1 mm	5 g
< 0,1 mm	1 g

Figure 1

Quantité minimale de matière à prélever en fonction de la taille maximale des grains dans le cas d'une charge/contamination particulaire

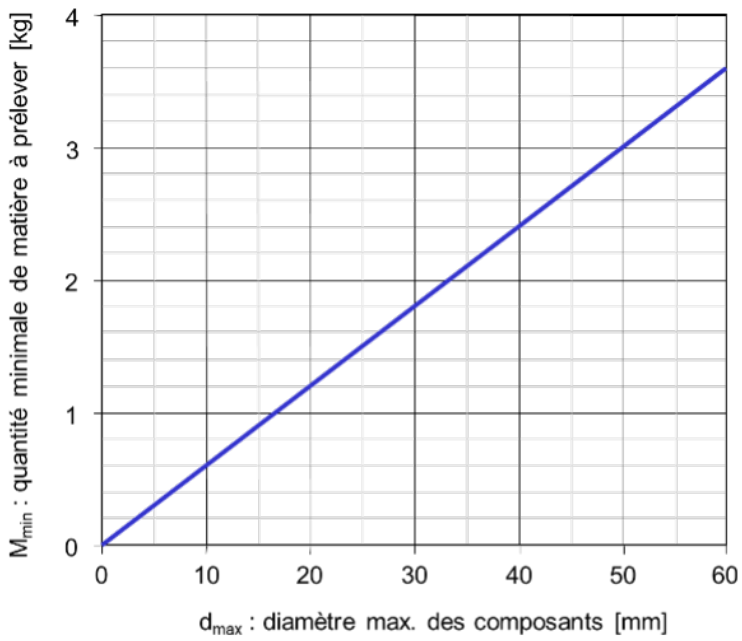
Les échantillons de réserve ne sont pas compris dans la quantité minimale de matière à prélever.



nach R. Bunge [14]

Figure 2

Quantité minimale de matière à prélever en fonction de la taille maximale des grains pour les matériaux présentant une contamination de surface



Récipients de prélèvement, transport et entreposage

Le Tableau 5 décrit les récipients adaptés au prélèvement d'échantillons solides. Ils doivent être propres et conçus pour résister aux contraintes liées au prélèvement et au transport, et pour éviter toute perte de polluant lors du transport et de l'entreposage (p. ex. diffusion d'hydro-carbures chlorés au travers de la paroi des récipients en plastique). En outre, la matière du récipient doit être compatible avec le spectre de polluants attendu, c'est-à-dire que les récipients ne doivent ni se déformer ni se rompre sous l'effet d'attaques chimiques. Si les échantillons sont volumineux, ils peuvent être transportés dans des seaux en plastique, mais sitôt arrivés au laboratoire, il faut en extraire rapidement un échantillon partiel pour analyse et le conserver dans un récipient approprié. Le chapitre 5 présente des indications détaillées sur l'entreposage dans les descriptions des différentes méthodes de mesure.

Tableau 5

Récipients pour échantillons solides

Paramètre	Récipients appropriés
Hydrocarbures aliphatiques C_{10} - C_{40}	Seaux en plastique pour quantités > 1 kg Verre ou seaux en plastique pour quantités < 1 kg Transporter et entreposer sous réfrigération et dans un emballage bien fermé
Anilines, composés nitroaromatiques	Seaux en plastique pour quantités > 1 kg Verre pour quantités < 1 kg Transporter et entreposer sous réfrigération et dans un emballage bien fermé
HAP, PCB	Seaux en plastique pour quantités > 1 kg Verre ou seaux en plastique pour quantités < 1 kg Entreposer au froid, à l'abri de la lumière et dans un emballage bien fermé
Phénols	Seaux en plastique pour quantités > 1 kg Verre pour quantités < 1 kg Entreposer au froid et dans un emballage étanche
PFAS	Seaux en plastique pour quantités > 1 kg Verre ou seaux en plastique pour quantités < 1 kg Transporter et entreposer sous réfrigération et dans un emballage bien fermé
Composés volatils comme les hydrocarbures aliphatiques C_5 - C_{10}, hydrocarbures chlorés, BTEX	Récipients en verre à verrouillage étanche (év. flacons Headspace, récipient en verre à verrouillage en téflon) Transport et entreposage sous réfrigération permanente Récipients des échantillons remplis au moins à moitié Alternative : mettre du méthanol dans les flacons et transférer immédiatement l'échantillon prélevé dans les flacons préparés
Métaux	Seaux en plastique pour quantités > 1 kg Verre ou seaux en plastique pour quantités < 1 kg Emballage étanche et entreposage au froid

En lieu et place de seaux en plastique, il est possible d'utiliser des sacs en plastique (p. ex. Nalgen).

Préparation des échantillons

L'analyse des échantillons solides doit toujours se faire sur l'échantillon entier ou sur un échantillon partiel représentatif.

Les échantillons doivent être séchés au maximum à 40 °C pour autant qu'une influence sur la substance à analyser puisse être exclue (à propos d'autres paramètres, voir chap. 5 et pour l'indice hydrocarbure chap. 6.2) Les échantillons préalablement séchés sont plus faciles à broyer et à homogénéiser pour obtenir une partie représentative à analyser. Dans le cas de substances volatiles (point d'ébullition < 150 °C ; substances entraînées par la vapeur comme les anilines et les phénols), un séchage peut conduire à des résultats en deçà des teneurs réelles.

En général, la totalité de l'échantillon doit être broyé à l'aide d'un concasseur approprié et homogénéisée. Si un échantillon contient de gros morceaux, ceux-ci peuvent être concassés séparément et remélangés à l'échantillon. Celui-ci est ensuite partagé à l'aide d'un diviseur d'échantillons (p. ex. « Riffelteiler »). Puis, un échantillon partiel est à nouveau concassé. Ce procédé par broyages successifs (concasseur ou broyeur) est poursuivi jusqu'à ce qu'un échantillon partiel homogène présente la granulométrie souhaitée (voir Tableau 4).

La préparation des échantillons de grande taille constitue un défi. L'expérience a montré que les concasseurs de laboratoire sont en mesure de traiter dans les règles de l'art des quantités jusqu'à 30 kg et d'une granulométrie maximale de 5 cm (p. ex. ballast ferroviaire). Pour réduire la taille d'un échantillon dont la granulométrie est supérieure à 50 mm, il est possible d'exclure le refus de crible (fraction grossière) et d'analyser uniquement la fraction fine. Ensuite, il faut déterminer le rapport entre fraction grossière et fraction fine, qui permettra, supposant que tous les polluants sont fixés dans les fractions plus fines, de calculer la concentration en polluants de l'échantillon total.

Le calcul de la teneur totale par extrapolation à partir de l'analyse de la fraction fine ne doit être fait que dans le cas où une perte de polluant pourrait résulter du broyage de l'échantillon.

Le chapitre 5 présente des indications sur la préparation des échantillons dans les descriptions des différentes méthodes de mesure.

La façon de préparer les échantillons doit être consignée de manière transparente et les déviations par rapport à la préparation standard doivent être documentées. Toutes les teneurs doivent être exprimées par rapport au poids sec (séchage d'un échantillon distinct à 105 °C jusqu'à poids constant).

Lors de la réduction de la taille des échantillons en vue de leur traitement, les quantités minimales figurant au Tableau 4 doivent être respectées. Le concassage par étapes de la fraction grossière permet d'obtenir un échantillon représentatif pour l'analyse (exception : détermination de substances volatiles telles que BTEX, MTBE, C5 - C10 et HCCV).

4.3 Documentation du prélèvement

Les récipients utilisés lors du prélèvement d'échantillons doivent être étiquetés clairement. Pour éviter toute confusion, il est recommandé de caractériser les récipients aussi simplement que possible (p. ex. par une numérotation continue). Une fiche d'accompagnement (protocole de prélèvement) décrivant les échantillons sera livrée avec eux.

Protocole de prélèvement des échantillons
Dans le cas d'échantillons aqueux, le protocole de prélèvement doit contenir au moins les informations suivantes :

- nom ou caractérisation du projet,
- désignation des échantillons,
- lieu, date et heure du prélèvement,
- conditions météorologiques (temps qu'il fait, température, précipitations),
- remarques concernant le prélèvement des échantillons (niveau de base de la nappe phréatique, volume pompé préalablement, niveau de la nappe phréatique après échantillonnage, conservation, filtration),
- description des échantillons (couleur, turbidité, odeur),
- mesures in situ (si effectuées),
- nom et signature du preneur d'échantillon.

Pour les échantillons solides, le protocole de prélèvement doit au moins contenir les informations suivantes :

- nom ou caractérisation du projet,
- désignation du matériau des échantillons, granulométrie, taille des grains, poids prélevé,
- conditions météorologiques (temps qu'il fait, température, précipitations),
- description en cas d'anomalies (couleur, odeur, nature du matériau),
- signalement de l'existence éventuelle de photos,
- nom et signature du preneur d'échantillon.

4.4 Rapports

Un rapport d'analyse doit comporter au moins les informations suivantes (par analogie à la norme SN EN ISO/IEC 17025 [3]):

- nom et adresse du laboratoire,
- identification précise du rapport,
- indication du nombre de pages du rapport,
- nom et adresse du mandant,
- désignation des échantillons,
- date d'arrivée des échantillons et date de l'analyse,
- signature et titre des personnes qui prennent la responsabilité du contenu technique du rapport d'analyse,
- résultats exprimés en masse par quantité de matière (p. ex. mg/kg Ms, mg/l, mg/m³),
- mention explicite des résultats qui ne satisfont pas tous les critères du contrôle de qualité,
- exceptions et écarts par rapport à la méthode standard,
- description courte et précise de la méthode de mesure ou renvoi à une méthode officielle,
- Sur demande, il faut pouvoir fournir des informations détaillées sur les méthodes d'analyse, les incertitudes de mesure, ainsi que la date de l'analyse.
- Si un échantillon ne répond pas aux exigences de conservation, de transport et de stockage et qu'il doit tout de même être analysé selon les instructions du client, une remarque correspondante doit impérativement être indiquée dans le rapport d'analyse.

5 Méthodes de mesure

5.1 Liste des substances et des procédés

Tableau 6

Liste des substances, méthodes de mesure adaptées et exigences minimales pour les seuils de quantification (SQ)

Méthodes de mesure pour les déchets, les échantillons solides provenant de sites pollués et les échantillons aqueux prélevés à l'aval et dans d'autres eaux s'écoulant de sites pollués. Les exigences minimales posées aux seuils de quantification pour les analyses d'échantillons de matières solides valent pour les déchets et les échantillons solides provenant de sites pollués. Les exigences minimales posées aux seuils de qantification pour les analyses d'échantillons aqueux valent pour les échantillons d'eaux souterraines prélevés directement en aval de sites pollués et pour les échantillons de lixiviats. Pour les échantillons prélevés dans des captages de sources (sources karstiques, captages d'eau potable) et pour les eaux souterraines pompées qui sont évaluées selon la directive de l'OFEV sur les eaux souterraines non soumises aux influences anthropogènes (valeur indicative pour les eaux souterraines), il faut s'appuyer sur le seuil de quantification du laboratoire procédant à l'analyse. Le laboratoire doit au besoin prouver que son seuil de quantification est conforme au degré de précision et d'exactitude requis (voir chapitre 3.3).

	Solide Méthode	Page	SQ mg/kg TS	Eau Méthode	Page	SQ mg/l
Acénaphtène	S-13	47	0.05	E-13	48	0.00002
Acénaphtylène	S-13	47	0.05	E-13	48	0.00002
Ammonium	S-1	33	0.05	E-1	34	0.01
Aniline	S-2	35	0.05	E-2	36	0.0001
Anthracène	S-13	47	0.05	E-13	48	0.0001
Antimoine	S-6b	40	0.05	E-13	48	0.00002
Argent	S-6a	40	0.2	E-6	41	0.002
Arsenic	S-6a	40	2	E-6	41	0.002
Benz(a)anthracène	S-13	47	0.05	E-13	48	0.00002
Benzo(a)pyrène	S-13	47	0.05	E-13	48	0.00002
Benzo(b)fluoranthène	S-13	47	0.05	E-13	48	0.00002
Benzo(k)fluoranthène	S-13	47	0.05	E-13	48	0.00002
Benzo(g,h,i)perylène	S-13	47	0.05	E-13	48	0.00002
Biphényles polychlorés (PCB; somme des 6 congénères x 4,3)	S-12	46	0.05	E-12	47	0.00005
BTEX (somme)	S-3	36	0.05	E-3	37	0.0005
Cadmium	S-6a	40	0.2	E-6	41	0.0005
4-chloraniline	S-2	35	0.01	E-2	36	0.0001
Chlorobenzène	S-8	42	0.01	E-8	43	0.0001
2-chlorophénol	S-11	45	0.01	E-11	46	0.0001

Chlorure de vinyle	S-8	42	0.01	E-8	43	0.0001
Chrome (VI)	S-4	37	0.05	E-4	38	0.005
Chrome total	S-6a	40	5	E-6	41	0.002
Chrysène	S-13	47	0.05	E-13	48	0.00002
Cobalt	S-6a	40	5	E-6	41	0.005
COD				E-25	54	0.1
COT	S-25a	53	1000	E-25	54	1
COT400	S-25b	53	1000			
Cuivre	S-6a	40	5	E-6	41	0.002
Cyanure (libre)				E-5	39	0.01
Cyanure (total)	**S-5**	39	0.05			
Dibenz(a,h)anthracène	S-13	47	0.05	E-13	48	0.00002
1,2-dibrométhane	S-8	42	0.01	E-8	43	0.00005
1,1-dichloréthane	S-8	42	0.01	E-8	43	0.0001
1,2-dichloréthane	S-8	42	0.01	E-8	43	0.0001
1,1-dichloréthène	S-8	42	0.01	E-8	43	0.0001
1,2-dichloréthène	S-8	42	0.01	E-8	43	0.0001
1,2-dichlorobenzène	S-8	42	0.01	E-8	43	0.0001
1,3-dichlorobenzène	S-8	42	0.01	E-8	43	0.0001
1,4-dichlorobenzène	S-8	42	0.01	E-8	43	0.0001
Dichlorométhane (chlorure de méthylène)	S-8	42	0.01	E-8	43	0.0001
2,4-dichlorophénol	S-11	45	0.01	E-11	46	0.0001
1,2-dichloropropane	S-8	42	0.01	E-8	43	0.0001
2,4-dinitrophénol	S-11	45	0.01	E-11	46	0.0001
Dinitrotoluènes	S-11	45	0.001	E-11	46	0.0001
Étain	S-6a	40	5	E-6	41	0.01
Ethylbenzène	S-3	36	0.01	E-3	37	0.0001
Fluoranthène	S-13	47	0.05	E-13	48	0.00002
Fluorène	S-13	47	0.05	E-13	48	0.00002
Fluorures totaux	**S-7**	41	40			
Fluorures				E-7	42	0.1
Hydrocarbures C_{10} - C_{40}	S-9	43	20	E-9	44	0.1
Hydrocarbures aliphatiques (C_5 - C_{10})	S-3	36	0.5	E-3	37	0.1
Hydrocarbures aromatiques monocycliques (somme BTEX)	S-3	36	0.05	E-3	37	0.0005

Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	S-13	47	0.5	E-13	48	0.0002
Hydrocarbures chlorés volatils (HCCV) pour chaque substance	S-8	42	0.01	E-8	43	0.0001
Hydrocarbures halogénés	S-8	42	0.01	E-8	43	0.0001
Indéno(1,2,3-c,d)pyrène	S-13	47	0.05	E-13	48	0.00002
Indices hydrocarbure C_{10} - C_{40}	S-9	43	20	E-9	44	0.1
Mercure	S-14	49	0.1	E-14	49	0.0001
2-méthylphénol (o-crésol)	S-11	45	0.01	E-11	46	0.0001
3-méthylphénol (m-crésol)	S-11	45	0.01	E-11	46	0.0001
4-méthylphénol (p-crésol)	S-11	45	0.01	E-11	46	0.0001
Naphtalène	S-13	47	0.05	E-13	48	0.00002
Nickel	S-6a	40	5	E-6	41	0.005
Nitrite	S-10	44	0.05	E-10	45	0.01
Nitrobenzène	S-11	45	0.001	E-11	46	0.0001
4-nitrophénol	S-11	45	0.01	E-11	46	0.0001
Pentachlorophénol	S-11	45	0.01	E-11	46	0.0001
Acide perfluorobutanoïque (PFBA)	S-28	56	0.0001	E-28	57	0.000001
Acide perfluorobutane sulfonique (PFBS)	S-28	56	0.0001	E-28	57	0.000001
Acide perfluoropentanoïque (PFPeA)	S-28	56	0.0001	E-28	57	0.000001
Acide perfluorohexanoïque (PFHxA)	S-28	56	0.0001	E-28	57	0.000001
Acide perfluorohexane sulfonique (PFHxS)	S-28	56	0.0001	E-28	57	0.000001
Acide perfluoroheptanoïque (PFHpA)	S-28	56	0.0001	E-28	57	0.000001
Acide perfluorooctanoïque (PFOA)	S-28	56	0.0001	E-28	57	0.000001
Acide perfluoroctane sulfonique (PFOS)	S-28	56	0.0001	E-28	57	0.000001
Acide perfluorononanoïque (PFNA)	S-28	56	0.0001	E-28	57	0.000001
Perte au feu, résidu après calcination	S-26	54	1000			
Phénanthrène	S-13	47	0.05	E-13	48	0.00001
Phénol	S-11	45	0.01	E-11	46	0.0001
Phosphore	S-29	57	10	E-29	58	0.01
Plomb	S-6a	40	5	E-6	41	0.005
Dibenzo-p-dioxines polychlorées et dibenzofuranes polychlorés (PCDD & PCDF; somme des facteurs d'équivalence toxique selon l'OMS 2005) dans les poussières de filtration cendres et mâchefers	S-31	59	0.000001			

Dibenzo-p-dioxines polychlorées, dibenzofuranes polychlorés et biphényles polychlorés de type dioxine (PCDD, PCDF et dl-PCB; somme des facteurs d'équivalence toxique selon l'OMS 2005) dans le sol et les matériaux d'excavation	S-32	60	0.000001			
Pyrène	S-13	47	0.05	E-13	48	0.00002
Tert-butylméthyléther (MTBE)	S-3	36	0.01	E-3	37	0.0001
1,1,2,2-tétrachloréthane	S-8	42	0.01	E-8	43	0.0001
Tétrachloréthène (perchloréthylène, PER)	S-8	42	0.01	E-8	43	0.0001
Tétrachlorométhane (tétrachlorure de carbone)	S-8	42	0.01	E-8	43	0.0001
Toluène	S-3	36	0.01	E-3	37	0.0001
1,1,1-trichloréthane	S-8	42	0.01	E-8	43	0.0001
Trichloréthène (trichloréthylène, TRI)	S-8	42	0.01	E-8	43	0.0001
1,2,4-trichlorobenzène	S-8	42	0.01	E-8	43	0.0001
Trichlorométhane (chloroforme)	S-8	42	0.01	E-8	43	0.0001
Xylènes	S-3	36	0.01	E-3	37	0.0001
Zinc	S-6a	40	5	E-6	41	0.01

Tableau 7

Autres procédés

	Solide Méthode	**Page**	**SQ mg/kg TS**	**Eau Méthode**	**Page**	**SQ mg/l**
Charbon actif (tubes d'adsorption)	S-20	50	0,1 mg/m³			
Lixiviation de résidus vitrifiés (test de Strasbourg)	S-24	52				
Lixiviation selon l'OSites (test en colonne)	S-21	50				
Lixiviation selon l'OLED	S-22	51				
Détermination de la fraction de métaux non ferreux sous forme particulaire dans les mâchefers d'UIOM traités	S-23	52				
Digestion à l'acide pour déterminer des métaux	S-6a	40		E-6	41	
Screening GC-MS				E-27	108	

5.2 Description des méthodes de mesure

Les références bibliographiques liées aux diverses méthodes de mesure ont pour but de fournir des informations complémentaires sur les substances analysées, les principes sous-tendant les traitements des échantillons ou les principes analytiques ; elles ne se veulent pas exhaustives. Dans le cas des méthodes de référence, les citations sont indiquées comme telles. Lorsqu'une méthode de référence est indiquée, d'autres procédés peuvent être appliqués, à condition de démontrer qu'ils produisent les mêmes résultats que la méthode de référence.

En particulier dans le cas des méthodes ou des étapes de processus qui sont désignées comme méthodes à appliquer par convention (méthodes conventionnelles), les dispositions particulières correspondantes doivent être prises en compte.

Des instructions pratiques plus détaillées et des explications approfondies figurent au chapitre 6 .

S-1

Ammonium des échantillons solides	
Paramètres	Ammonium/Ammoniaque (NH_4^+/NH_3)
Conservation et entreposage	Prélever dans des récipients en verre ou dans des récipients en plastique adaptés ; transport et entreposage au froid (4 °C) ; détermination dans les 24 h qui suivent le prélèvement ou dans la semaine qui suit à condition de conserver l'échantillon congelé.
Préparation des échantillons	L'échantillon ne doit pas être séché. Séparer au tamis les morceaux humides les plus gros, puis les concasser à part. Le matériau broyé doit ensuite être remélangé à l'échantillon. Lorsque l'échantillon se présente sous la forme d'agglomérats, déterminer la teneur de la partie fine et en déduire la teneur globale après avoir pesé séparément la partie grossière.
Traitement des échantillons	Agiter l'échantillon solide pendant 1 h dans une solution de chlorure de potassium 1 M (échantillon/solution : 1 : 3), filtrer sur filtre plissé et analyser immédiatement. S'il n'est pas possible de faire la détermination tout de suite, les extraits doivent être congelés à –20 °C.
Technique d'analyse	Photométrie
Expression du résultat	en mg NH_4^+/kg d'échantillon sec (105 °C)
Seuil de quantification	0,05 mg NH_4^+/kg Ms (avec une cuvette de 5 cm)
Documents de référence	[4] : Directives DFI : méthode n°30 [15] : DIN 38406-5 [16] : SN EN ISO 14911 (IC) [17] : SN EN ISO 11732 (FIA ou CFA) [18] : FAL Reckenholz
Autres méthodes	Technique d'analyse : chromatographie ionique (CI), analyse avec injection en flux (FIA) ou en flux continu (CFA)

E-1

Ammonium des échantillons aqueux

Paramètres	Ammonium/Ammoniaque (NH_4^+/NH_3)
Conservation et entreposage	Prélever dans des bouteilles en verre ou en plastique. Conservation : acidifier avec H_2SO_4 conc. jusqu'à pH < 2 ; transport et entreposage au froid. Détermination dans les 24 h qui suivent le prélèvement ou dans la semaine qui suit si l'échantillon a été acidifié comme ci-dessus ou congelé à –20 °C.
Préparation des échantillons	Filtrer l'échantillon (filtre 0,45 mm ; ester mixte de cellulose) ou éventuellement, distiller
Traitement des échantillons	Néant
Technique d'analyse	Adjonction à l'échantillon d'une solution de nitroprusside de sodium, de citrate de trisodium et d'acide dichloroisocyanurique ; laisser réagir 2 h à 20 °C Photométrie
Expression du résultat	en mg NH_4^+/l
Seuil de quantification	0,01 mg NH_4^+/l (avec une cuvette de 5 cm)
Documents de référence	[4] : Directives DFI : méthode n°30 [15] : DIN 38406-5 [16] : SN EN ISO 14911 (IC) [17] : SN EN ISO 11732 (FIA ou CFA)
Autres méthodes	Chromatographie ionique (CI), analyse avec injection en flux (FIA) ou en flux continu (CFA)

S-2

Anilines des échantillons solides

Paramètres	Aniline, 4-chloraniline (et éventuellement d'autres alkyl- ou chloranilines)
Conservation et entreposage	Pas de mesures particulières à prendre. Transporter les échantillons dans des récipients étanches (récipient en verre ; éventuellement des seaux en plastique pour de grands échantillons). Transport et entreposage des échantillons autant que possible au froid
Préparation des échantillons	Séparer au tamis les morceaux humides les plus gros, puis les concasser à part. Le matériau broyé doit ensuite être remélangé à l'échantillon. Lorsque l'échantillon se présente sous la forme d'agglomérats, il peut être séché à l'air à température ambiante (22 °C ± 4 °C).
Traitement des échantillons **(méthode conventionnelle)**	Les anilines sont déterminées de préférence dans un extrait acide d'eau et de méthanol (90/10). Elles ne sont déterminées directement dans un extrait organique que pour les échantillons très alcalins, dont le pH ne peut pas être maintenu < 2 pendant toute la durée de l'extraction. Production de l'extrait aqueux : Mélanger 100 g d'échantillon avec 890 ml d'eau, 100 ml de méthanol (comme agent de solubilisation) et 10 ml de HCl à 37 %, puis procéder à l'extraction pendant 24 h en utilisant un agitateur rotatif réglé sur un tour par minute. Le pH de la solution est vérifié au début de l'extraction, après 1 h et après 24 h. S'il est > 2 après une heure, on rajoute une seule fois 10 ml de HCl à 37 %. Puis on procède à la détermination dans le surnageant après l'avoir laissé décanter pendant 12 h au moins ou après l'avoir centrifugé selon la méthode applicable aux échantillons aqueux (E-2). Les échantillons dont le pH ne peut pas être maintenu < 2 pendant toute la durée de l'extraction sont extraits directement en utilisant un solvant organique approprié (acétone, méthanol, etc.). Des essais ont révélé que la détermination des anilines peut être faussée par des pertes considérables survenant lors du traitement des échantillons, selon la nature de leur matrice. C'est pourquoi il est absolument nécessaire d'ajouter des standards internes (aniline, chloraniline et alkylaniline marquées isotopiquement) avant de procéder à l'extraction des échantillons. Les standards sont déposés sur les échantillons originaux, le tout est mélangé une fois à la main, puis on laisse agir pendant 1 h. Les résultats doivent être extrapolés sur la base du taux de recouvrement interne.
Technique d'analyse	GC-MS de l'extrait aqueux acide ou directement de l'extrait organique
Expression du résultat	en mg/kg d'échantillon sec (105 °C)
Seuil de quantification	0,05 mg/kg Ms (aniline) et 0,01 - 0,02 mg/kg Ms pour les autres composés ; si le taux de recouvrement du standard interne est faible ou si l'échantillon est fortement contaminé par des substances interférentes, le seuil indiqué peut être majoré en conséquence.
Document de référence	Technique d'analyse GC-MS ; [6] : EPA 8131
Autres méthodes	LC-MS, HPLC, GC-ECD (chloranilines) ou GC-MS avec ou sans formation de dérivés

E-2

Anilines des échantillons aqueux

Paramètres	Aniline, 4-chloraniline
Conservation et entreposage	Prélever les échantillons dans des bouteilles en verre avec bouchon en verre ou en téflon. Quantité minimale à prélever pour la détermination de traces : 1 litre. Si plus de 48 h s'écoulent avant l'extraction, il faut prendre des mesures pour conserver l'échantillon.
Préparation des échantillons	Eaux de percolation, eaux souterraines : Extraire directement les échantillons optiquement limpides. Centrifuger ou filtrer sur filtre à membrane inerte (pas d'adsorption sur le matériau du filtre) les échantillons troubles ou laisser reposer pendant au moins 12 h à T < 5 °C
Traitement des échantillons	Extraction liquide-liquide de l'échantillon basique, extraction sur phase solide (SPE) ou microextraction sur phase solide (SPME)
Technique d'analyse	GC-MS, HPLC
Expression du résultat	en mg/l ou µg/l
Seuil de quantification	0,0001 mg/l (0,1 µg/l), pour chaque substance
Documents de référence	[6] : EPA 8131 [19] : DIN 38407-16
Autres méthodes	HPLC, GC-ECD (chloranilines) ou GC-MS avec ou sans formation de dérivés

S-3

Hydrocarbures aliphatiques C_5 - C_{10}, MTBE et hydrocarbures monocycliques aromatiques des échantillons solides

Paramètres	Benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes, tert-butylméthyléther et hydro-carbures aliphatiques C5 jusqu'à C10
Conservation et entreposage	Prélever les échantillons autant que possible sans échauffement et les transporter au laboratoire dans des bouteilles étanches refroidies (récipients en verre à couvercle étanche) L'échantillon peut aussi être recouvert sur site d'une couche de méthanol. Dans ce cas, il est nécessaire de consigner le poids exact de l'échantillon et la quantité de solvant utilisée. La qualité du méthanol utilisé doit être vérifiée en mesurant sa teneur en BTEX et en MTBE. Un échantillon supplémentaire sera prélevé pour déterminer la matière sèche.
Préparation des échantillons	Ne pas présécher les échantillons. Si nécessaire, prébroyer les échantillons humides et refroidis et les peser directement dans les bouteilles d'extraction
Traitement des échantillons (méthode conventionnelle)	Peser au moins 20 g d'une prise aliquote dans des bouteilles d'extraction à verrouillage étanche. Ajouter du méthanol (20 - 50 ml) et agiter intensivement pendant au moins 1 h ou extraire par ultrasons. Ensuite, laisser décanter pendant au moins 12 h. Agiter encore une fois brièvement avant de prélever la prise de méthanol et de laisser décanter en vue du prélèvement de l'aliquote dans le surnageant clair
Technique d'analyse	Diluer une prise aliquote de l'extrait de méthanol avec de l'eau. Détermination avec chromatographie gazeuse avec Headspace statique ou dynamique, comme p.ex. ITEX, analyse Purg & Trap ou microextraction sur phase solide (SPME), avec détection ECD, FID, PID ou MS
Évaluation	BTEX : évaluation de chaque pic par GC avec détecteur à ionisation de flamme (GC-FID) ou MS : teneur de chaque substance et comme somme du benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes Hydrocarbures aliphatiques C_5 - C_{10} : la somme de tous les signaux du GC-FID (temps de rétention du n-pentane jusqu'au n-décane) est interprétée à l'aide du facteur de réponse du n-hexane. Cette évaluation englobe les hydrocarbures aromatiques éventuels (BTEX). Afin de déterminer la proportion en hydrocarbures aliphatiques C_5 – C_{10}, la teneur en BTEX doit être soustraite de cette somme. MS : L'intégration de tous les signaux des masses 55 - 57 dans le GC-MS (temps de rétention du n-pentane jusqu'au n-décane) est interprétée à l'aide du facteur de réponse moyen d'alcanes définis (correspond généralement au facteur de réponse du n-octane).
Expression du résultat	BTEX : en mg/kg MS (105 °C) pour chaque substance et comme somme des BTEX Hydrocarbures aliphatiques C_5 - C_{10} : somme C_5 - C_{10} selon paragraphe précédent en mg/kg
Seuil de quantification	0,01 mg/kg Ms (chaque substance ; Headspace) 0,05 mg/kg Ms (somme des BTEX) 0,5 mg/kg Ms (alcanes C_5 à C_{10} ; Headspace)
Documents de référence	[20] : SN EN ISO 15680 [21] : DIN 38407-9 [6] : EPA 5021, 5035

E-3

Hydrocarbures aliphatiques C_5 - C_{10}, MTBE et hydrocarbures monocycliques aromatiques des échantillons aqueux	
Paramètres	Benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes, tert-butylméthyléther et hydro-carbures aliphatiques C_5 à C_{10}
Conservation et entreposage	Prélever les échantillons directement dans les flacons des passeurs d'échantillons – pas d'espace gazeux – de l'instrument de mesure correspondant. Acidifier avec HCl ou $NaHSO_4$. Transport et entreposage des échantillons au froid
Préparation des échantillons	Pas d'autre préparation. En règle générale, détermination directement à partir du flacon contenant l'échantillon
Traitement des échantillons	Enrichissement dans le Headspace ou via Purge and Trap. Fait normalement partie de la méthode de mesure.
Technique d'analyse	Headspace statique ou dynamique, comme p.ex. ITEX, analyse Purg & Trap ou microextraction sur phase solide (SPME), avec détection ECD, FID, PID ou MS
Évaluation	BTEX : évaluation de chaque pic par GC avec détecteur à ionisation de flamme (GC-FID) ou MS : teneur de chaque substance et comme somme du benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes Hydrocarbures aliphatiques C_5 - C_{10} : la somme de tous les signaux du GC-FID (temps de rétention du n-pentane jusqu'au n-décane) est interprétée à l'aide du facteur de réponse du n-hexane. Cette évaluation englobe les hydrocarbures aromatiques éventuels (BTEX). Afin de déterminer la proportion en hydrocarbures aliphatiques C_5 - C_{10}, la teneur en BTEX doit être soustraite de cette somme. MS : L'intégration de tous les signaux des masses 55 - 57 dans le GC-MS (temps de rétention du n-pentane jusqu'au n-décane) est interprétée à l'aide du facteur de réponse moyen d'alcanes définis (correspond généralement au facteur de réponse du n-octane).
Expression du résultat	BTEX : en mg/l ou µg/l pour chaque substance et comme somme des BTEX Hydrocarbures aliphatiques C_5 - C_{10} : somme C_5 - C_{10} selon paragraphe précédent en mg/l ou µg/l
Seuil de quantification	0,001 mg/l (1 µg/l) (chaque substance ; Headspace statique) 0,0001 mg/l (0,1 µg/l) (chaque substance ; Headspace dynamique) 0,0005 mg/l (0,5 µg/l) (somme des BTEX) 0,1 mg/l (100 µg/l) (alcanes C_5 - C_{10} ; Headspace ou Purge&Trap)
Documents de référence	[20] : SN EN ISO 15680 [21] : DIN 38407-9 [5] : EPA 524.2, 602

S-4

Chrome(VI) des échantillons solides	
Paramètre	Chrome (VI)
Conservation et entreposage	Transporter les échantillons dans des récipients fermés (récipients en verre ; éventuellement seaux ou sacs en plastique pour les grands échantillons). Analyse dans la semaine qui suit le prélèvement.
Préparation des échantillons	Sécher, broyer, moudre selon le chap. 4.2 .
Traitement des échantillons (méthode conventionnelle)	Extraction dans une solution aqueuse (analogue à l'annexe 5 OLED, test 2, mais avec un échantillon finement moulu < 0,5 mm)
Technique d'analyse	Réduire les substances interférentes avec du sulfite de sodium et les oxyder avec de l'hypochlorite de sodium ; réaction colorée avec une solution de diphénylcarbazide. Photométrie, 540 nm
Expression du résultat	en mg Cr(VI)/kg d'échantillon sec (105 °C)
Seuil de quantification	0,05 mg Cr(VI)/kg MS
Documents de référence	[4] : Directives DFI : méthodes n° 12 - 27 [22] : DIN 38405-24

Autres méthodes	Séparation du Cr-III avec cartouche d'échange d'ions Méthodes de mesure : Chromatographie ionique (CI), polarographie, ICP-OES, ICP-MS, AAS ; IC-ICP-MS Attention : l'analyse par le procédé d'échange d'ions peut produire des faux positifs de Cr(VI) lorsque les échantillons contiennent des matériaux très fins renfermant du chrome (minéraux argileux). En effet, les particules fines ne sont pas retenues par la cartouche filtrante et sont donc incluses dans le chrome total mesuré par la méthode ICP. Dans ce cas, il faut recourir au procédé de chromatographie ionique. La méthode photométrique avec diphénylcarbazide peut également aboutir à des faux positifs en présence de particules très fines dans l'échantillon. La méthode de la chromatographie ionique (IC) s'est révélée être la plus fiable dans la pratique, mais elle requiert un appareillage très complexe.

E-4

Chrome(VI) des échantillons aqueux

Paramètre	Chrome (VI)
Conservation et entreposage	Utiliser des bouteilles en verre ou en polyéthylène selon le Tableau 2 ; transport et entreposage au froid (4 °C). Détermination dans les 24 h qui suivent le prélèvement ou conservation : ajuster le pH de l'échantillon à 7,5 - 8,0, ajouter du sulfate d'aluminium et analyser dans la semaine qui suit. Ne pas acidifier (Cr-VI n'est pas stable en milieu acide).
Préparation des échantillons	Filtrer l'échantillon (0,45 µm)
Traitement des échantillons	Néant
Technique d'analyse	Acidifier l'échantillon avec HNO3 et H3PO4 ; adjonction de diphényl-carbazide. Photométrie, 540 nm
Expression du résultat	en mg Cr(VI)/l
Seuil de quantification	0,005 mg Cr(VI)/l
Documents de référence	[4] : Directives DFI : méthodes n° 12 - 27 [22] : DIN 38405-24
Autres méthodes	Séparation du Cr-III, p.ex. avec cartouche d'échange d'ions Méthodes de mesure : Chromatographie ionique (CI), polarographie, ICP-OES, ICP-MS, AAS ; IC-ICP-MS Attention : l'analyse par le procédé d'échange d'ions peut produire des faux positifs de Cr(VI) lorsque les échantillons contiennent des matériaux très fins renfermant du chrome (minéraux argileux). En effet, les particules fines ne sont pas retenues par la cartouche filtrante et sont donc incluses dans le chrome total mesuré par la méthode ICP. Dans ce cas, il faut recourir au procédé de chromatographie ionique. La méthode photométrique avec diphénylcarbazide peut également aboutir à des faux positifs en présence de particules très fines dans l'échantillon. La méthode de la chromatographie ionique (IC) s'est révélée être la plus fiable dans la pratique, mais elle requiert un appareillage très complexe.

S-5

Cyanure (total) des échantillons solides	
Paramètre	Cyanure (total) CN
Conservation et entreposage	Transporter les échantillons dans des récipients fermés (récipients en verre ; éventuellement seaux ou sacs en plastique pour les grands échantillons). Transporter et entreposer les échantillons autant que possible au froid. Analyser les échantillons dans les 24 h
Préparation des échantillons	L'échantillon ne doit pas être séché. Séparer au tamis les morceaux humides les plus gros, puis les concasser à part. Le matériau broyé doit ensuite être remélangé à l'échantillon. Lorsque l'échantillon se présente sous la forme d'agglomérats, déterminer la teneur de la partie fine et en déduire la teneur globale après avoir pesé séparément la partie grossière.
Traitement des échantillons	L'échantillon est mis en suspension dans une solution aqueuse, puis il est mélangé en système fermé avec une solution de sulfate de cuivre et de chlorure de zinc. Après adjonction d'acide phosphorique, il est cuit sous reflux pendant 2 h à pH < 2. L'acide cyanhydrique formé sous ces conditions est chassé avec un flux d'air, piégé dans une solution de soude caustique et déterminé par photométrie selon E-5. Le paramètre « cyanure total » correspond à la teneur en cyanure libéré sous ces conditions définies par la norme ISO 11262.
Technique d'analyse	Photométrie, 580 nm
Expression du résultat	en mg CN–/kg d'échantillon sec (105 °C)
Seuil de quantification	0,05 mg CN-/kg MS
Documents de référence	[23] : ISO 11262 (méthode conventionnelle) [24] : ISO 17380
Autres méthodes	Titrimétrie, chromatographie ionique ou test rapide correspondant adapté pour la détermination photométrique. Chromatographie ionique avec détecteur par ampérométrie (IC-AMP)
Restrictions	Cette méthode selon ISO 11262 est appliquée par convention. D'autres procédés peuvent être mis en œuvre si on peut montrer qu'ils fournissent les mêmes résultats que la méthode de référence ISO 11262.

E-5

Cyanure (libre) des échantillons aqueux	
Paramètre	Cyanure (libre) CN–
Conservation et entreposage	Prélèvement dans une bouteille en verre ou en plastique selon le Tableau 2 puis conservation avec de la soude caustique (pH > 9) et analyse dans la semaine qui suit.
Préparation des échantillons	En cas de perturbations telles que turbidité, coloration ou présence de composés gênants, il faut chasser le cyanure d'hydrogène à pH 7 avec un gaz inerte.
Traitement des échantillons	Ajouter la chloramine T ; après 60 secondes, ajouter le réactif barbiturique et laisser réagir 30 minutes
Technique d'analyse	Photométrie, 580 nm (chloramine T et réactif barbiturique)
Expression du résultat	mg CN^-/l
Seuil de quantification	0,01 mg CN^-/l
Document de référence	[4] : Directives DFI : méthode n° 33
Autres méthodes	Titrimétrie, chromatographie ionique ou test rapide correspondant adapté pour la détermination photométrique Chromatographie ionique avec détecteur par ampérométrie (IC-AMP)
Restrictions	Avec la méthode décrite, ce sont les cyanures libres (c.-à-d. dissous) qui sont analysés.

S-6a

Métaux des échantillons solides	
Paramètres	As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sn et Zn
Conservation et entreposage	Transporter les échantillons dans des récipients fermés (récipients en verre ; éventuellement seaux ou sacs en plastique pour les grands échantillons)
Préparation des échantillons	Sécher, broyer, moudre selon le chapitre 4.2
Traitement des échantillons	Décomposition sous pression par micro-ondes de 0,5 à 2 g d'échantillon dans de l'eau régale, du HNO_3 concentré ou du HNO_3/H_2O_2
Technique d'analyse	SAA, AFS-Hydrure, ICP-OES, ICP-MS
Expression du résultat	en mg/kg d'échantillon sec (105 °C)
Seuil de quantification	Cd : 0,2 mg/kg Ms ; Ag, As : 2 mg/kg Ms ; Pb, Co, Cr, Cu, Ni, Zn, Sn : 5 mg/kg Ms
Documents de référence	[25] : DIN 38406-6, -7, -8, -11, -21, -24 [26] : SN EN ISO 11885 [6] : EPA 7000 Serie
Autres méthodes	Les procédés de décomposition ayant un aussi bon rendement que celui de la décomposition sous pression par micro-ondes dans HNO_3 conc. peuvent également être utilisés. Analyse par fluorescence des rayons X (XRF), appareil de laboratoire avec calibrage spécifique et correction des effets de matrice pour échantillons géologiques (sol, roches). Pour des analyses de terrain préparatoires (en particulier pour le plomb des installations de tir), des appareils de terrain mobiles peuvent également être utilisés. Voir chapitre 6.6 .

S-6b

Antimoine des échantillons solides	
Paramètre	Sb
Conservation et entreposage	Transporter les échantillons dans des récipients fermés (récipients en verre ; éventuellement seaux ou sacs en plastique pour les grands échantillons)
Préparation des échantillons	Sécher, broyer, moudre selon le chapitre 4.2
Traitement des échantillons	Extraction avec HNO3 2 N à température d'ébullition au bain-marie (mode opératoire selon OSol) et ajouter un acide organique à environ 10 - 20 % (p. ex. acide citrique, env. 0,5 - 1M). La perte de liquide pendant l'extraction doit être compensée avant la mesure.
Technique d'analyse	SAA-Hydrure, AFS-Hydrure, ICP-OES, ICP-MS
Expression du résultat	en mg/kg d'échantillon sec (105 °C)
Seuil de quantification	0,2 mg/kg Ms
Document de référence	[27] : Labor Spiez
Autres méthodes	Analyse par fluorescence des rayons X (XRF), appareil de laboratoire avec calibrage spécifique et correction des effets de matrice pour échantillons géologiques (sol, roches), traitement à l'eau régale si l'on montre que l'on obtient des résultats comparables.

E-6

Métaux des échantillons aqueux	
Paramètres	Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Sn et Zn
Conservation et entreposage	Prélever les échantillons dans des bouteilles en plastique inerte appropriées (p. ex. PE, PET, PETG ou téflon). Pour la détermination des éléments dissous, filtrer les échantillons sur filtre de 0,45 µm avant conservation (sur place) Conservation : acidifier avec HNO3 jusqu'à pH < 2 ; transport et entreposage au froid (4 °C) ; analyser dans la semaine qui suit.
Préparation des échantillons	Aucune préparation
Traitement des échantillons	Détermination des éléments dissous : filtration (0,45 µ) avant conservation Résultats : métaux dissous en mg/l Détermination des éléments dissous et de ceux qui sont liés aux matières en suspension (teneur totale) : décomposition dans du HNO_3 concentré ou de l'eau régale sous pression de micro-ondes ; pour déterminer l'antimoine, digestion en milieu ouvert avec de l'eau régale obligatoire
Technique d'analyse	AAS, ICP-OES, ICP-MS, AFS-Hydrure
Expression du résultat	En mg/l, indiquer si c'est la teneur dissoute ou la teneur totale qui a été déterminée.
Seuil de quantification	Teneurs dissoutes : Cd : 0,0005 mg/l ; As, Cr, Cu, Sb : 0,002 mg/l, Ag, Co, Ni, Pb : 0,005 mg/l ; Sn, Zn : 0,01 mg/l). Le seuil de quantification est généralement plus élevé pour la détermination de teneurs totales.
Documents de référence	[4] : Directives DFI : méthodes n° 12 - 27 [5] : EPA 200 [26] : SN EN ISO 11885

S-7

Fluorures totaux des échantillons solides	
Paramètre	Fluorure (F)
Conservation et entreposage	Pas de mesures particulières à prendre ; transporter les échantillons dans des récipients étanches (récipients en verre ; éventuellement des seaux en plastique pour de grands échantillons)
Préparation des échantillons	Sécher, broyer, moudre selon le chapitre 4.2
Traitement des échantillons	Fusion avec NaOH ; dissoudre dans l'acide citrique et filtrer
Technique d'analyse	Électrodes spécifiques
Expression du résultat	en mg F/kg d'échantillon sec (105 °C)
Paramètre	Fluorure (F)
Documents de référence	[18] : FAL Reckenholz [28] : DIN 38405-4
Autres méthodes	Technique d'analyse : chromatographie ionique (CI) Décomposition et mesure : couplage CIC (Combustion Ion Chromatographie)

E-7

Fluorures des échantillons aqueux

Paramètre	Fluorure (F) dissous
Conservation et entreposage	Prélever les échantillons dans des récipients en plastique appropriés selon le tab. 2 p. 21 ; les transporter et les entreposer au froid Détermination dans la semaine qui suit
Préparation des échantillons	Filtrer l'échantillon (0,45 µm)
Traitement des échantillons	Traitement pas nécessaire
Technique d'analyse	Chromatographie ionique ou électrodes ioniques sélectives
Expression du résultat	en mg F/l
Seuil de quantification	0,1 mg F/l
Documents de référence	[18] : FAL Reckenholz [28] : DIN 38405-4 [29] : SN EN ISO 10304-1
Autres méthodes	

S-8

Hydrocarbures halogénés des échantillons solides

Paramètres	1,2-dibrométhane, 1,1-dichloréthane, 1,2-dichloréthane, 1,1-dichloréthène, *cis-1,2-dichloréthène*, trans-1,2-dichloréthène, *dichlorométhane (chlorure de méthylène),* 1,2-dichloropropane, 1,1,2,2-tétrachloréthane, *tétrachloréthène (PER), tétrachlorométhane (tétrachlorure de carbone), 1,1,1-trichloréthane, trichloréthène (TRI), trichlorométhane (chloroforme),* chlorure de vinyle, chlorobenzène, 1,2-dichlorobenzène, 1,3-dichlorobenzène, 1,4-dichlorobenzène, 1,2,4-trichlorobenzène
Conservation et entreposage	Prélever les échantillons autant que possible sans échauffement et les transporter au laboratoire dans des bouteilles étanches refroidies (récipients en verre à couvercle étanche) L'échantillon peut aussi être recouvert sur site d'une couche de méthanol. Vérifier la qualité du méthanol utilisé en mesurant sa teneur en HCC. Il est nécessaire de consigner le poids exact de l'échantillon et la quantité de solvant utilisée. Un échantillon distinct sera prélevé pour détermi-ner la matière sèche.
Préparation des échantillons	Ne pas présécher les échantillons. Si nécessaire, prébroyer les échantillons humides et refroidis et les peser directement dans les bouteilles d'extraction
Traitement des échantillons (méthode conventionnelle)	Peser au moins 20 g d'une prise aliquote dans des bouteilles d'extraction à verrouillage étanche. Ajouter du méthanol (20 - 50 ml) et agiter intensivement pendant au moins 1 h ou extraire par ultrasons. Ensuite, laisser décanter pendant au moins 12 h. Agiter encore une fois brièvement avant de prélever la prise de méthanol et de laisser décanter en vue du prélèvement de l'aliquote dans le surnageant clair.
Technique d'analyse	Diluer une prise aliquote de l'extrait de méthanol avec de l'eau. Détermination avec chromatographie gazeuse avec Headspace statique ou dynamique comme p.ex. ITEX, Purge and Trap ou microextraction sur phase solide (SPME), avec détection ECD/FID ou MS
Expression du résultat	en mg/kg ou µg/kg d'échantillon sec (105 °C)
Seuil de quantification	0,01 mg/kg MS, pour chaque substance
Document de référence	[6] : EPA 5021, 8260
Autres méthodes	Purge and Trap pour une meilleure sensibilité et une palette plus large de substances

Italiques : 7 hydrocarbures chlorés volatils selon l'OLED

E-8

Hydrocarbures halogénés des échantillons aqueux

Paramètres	1,2-dibrométhane, 1,1-dichloréthane, 1,2-dichloréthane, 1,1-dichloréthène, cis-1,2-dichloréthène, trans-1,2-dichloréthène, dichloro-méthane (chlorure de méthylène), 1,2-dichloropropane, 1,1,2,2-tétrachlor-éthane, tétrachloréthène (PER), tétrachlorométhane (tétrachlorure de carbone), 1,1,1-trichloréthane, trichlor-éthène (TRI), trichlorométhane (chloroforme), chlorure de vinyle, chlorobenzène, 1,2-dichlorobenzène, 1,3-dichlorobenzène, 1,4-dichlorobenzène, 1,2,4-trichlorobenzène
Conservation et entreposage	Prélever les échantillons directement dans les flacons des passeurs d'échantillons – pas d'espace gazeux – de l'instrument de mesure correspondant. Acidifier avec HCl ou NaHSO4. Transport et entreposage des échantillons au froid
Préparation des échantillons	Pas de préparation spéciale. En règle générale, détermination directement à partir du flacon contenant l'échantillon
Traitement des échantillons	Enrichissement dans le Headspace ou via Purge and Trap. Fait normalement partie de la méthode de mesure.
Technique d'analyse	Headspace statique ou dynamique comme p.ex. ITEX, Purge and Trap ou microextraction sur phase solide (SPME), avec détection FID-ECD ou MS
Expression du résultat	en mg/l ou µg/l
Seuil de quantification	0,0001mg/l (0,1 µg/l) (Purge and Trap), 0,001 mg/l (1 µg/l) (Headspace) pour chaque substance
Document de référence	[5] : EPA 524.4

S-9

Indice hydrocarbures C_{10} - C_{40} des échantillons solides (GC-FID) (méthode conventionnelle)

Paramètre	Indice hydrocarbures C_{10} - C_{40}
Conservation et entreposage	Pas de mesures particulières à prendre ; transporter et entreposer au froid les échantillons dans des récipients fermés aussi étanches que possible (récipients en verre ; seaux en plastique pour de grands échantillons)
Préparation des échantillons	Sécher, broyer, moudre selon le chapitre 4.2 et cas spécial selon le chapitre 6.2
Traitement des échantillons	Extraction de l'échantillon humide ou séché avec le mélange de solvants selon norme. Séparation de l'acétone par extraction avec de l'eau et ensuite purification de l'extrait sur florisil
Technique d'analyse	Chromatographie en phase gazeuse avec détection FID. Toutes les conditions de la norme SN EN 14039, concernant en particulier les mesures d'assurance qualité, les conditions d'injection et le calibrage, doivent impérativement être respectées (méthode conventionnelle).
Évaluation	Intégration de tous les signaux entre le C_{10} (n-décane) et le C_{40} (n-tétracontane). Calibrage avec le mélange standard hydrocarbure selon norme
Expression du résultat	en mg/kg d'échantillon sec (105 °C)
Assurance qualité	Respecter et documenter les mesures d'assurance qualité des normes (voir littérature) en ce qui concerne l'activité du florisil et la récupération du standard hydrocarbure (méthode conventionnelle).
Seuil de quantification	20 mg/kg MS (hydrocarbures aliphatiques) Ce seuil de quantification est inférieur à celui de la méthode citée (100 mg/kg) ; il peut cependant être atteint par de petites modifications lors de l'augmentation de la concentration et/ou en utilisant des solvants purs lors de la mesure.
Documents de référence	[30] : SN EN 14039 (méthode de référence) [31] : ISO 16703 (méthode de référence)
Autres méthodes	Comme la fraction des hydrocarbures saisie dépend de la méthode de mesure, il n'est pas possible d'employer de technique alternative.

E-9

Indice hydrocarbures C_{10} - C_{40} des échantillons aqueux (GC-FID) (méthode conventionnelle)

Paramètre	Indice hydrocarbures C_{10} - C_{40}
Conservation et entreposage	Entreposer les échantillons au froid dans des récipients étanches (verre) et, dans la mesure du possible, sans présence d'air. Extraction dans les 24 h qui suivent. En cas d'entreposage prolongé, acidifier les échantillons avec HCl ou H_2SO_4
Préparation des échantillons	Extraire directement les échantillons optiquement limpides. Les échantillons troubles seront préalablement centrifugés ou décantés après les avoir laissé reposer pendant une nuit.
Traitement des échantillons	Extraction liquide-liquide avec un solvant apolaire approprié selon norme, suivie de la purification de l'extrait sur florisil
Technique d'analyse	Chromatographie en phase gazeuse avec détection FID. Toutes les conditions de la norme SN EN ISO 9377-2, concernant en particulier les mesures d'assurance qualité, les conditions d'injection et le calibrage, doivent impérativement être respectées (méthode conventionnelle).
Évaluation	Intégration de tous les signaux entre le C_{10} (n-décane) et le C_{40} (n-tétracontane). Étalonnage avec le mélange standard hydrocarbure selon norme
Expression du résultat	en mg/l ou µg/l
Assurance qualité	Respecter et documenter les mesures d'assurance qualité des normes (voir littérature) en ce qui concerne l'activité du florisil et la récupération du standard hydrocarbure (méthode conventionnelle).
Seuil de quantification	0,1 mg/l (100 µg/l) En utilisant l'injection à large volume ou en concentrant de manière appropriée l'extrait avant la chromatographie, des seuils de quantification jusqu'à 0,005 mg/l (5 µg/l) peuvent être atteints. La modification de la méthode pose cependant des exigences supplémentaires à la qualité du solvant utilisé et à l'assurance qualité (contrôle de la valeur à blanc).
Document de référence	[32] : SN EN ISO 9377-2
Autres méthodes	Comme la fraction des hydrocarbures saisie dépend de la méthode de mesure, il n'est pas possible d'employer de technique alternative (méthode conventionnelle).

S-10

Nitrite des échantillons solides

Paramètre	Nitrite (NO_2)
Conservation et entreposage	Prélever les échantillons dans des récipients en verre ; transport et entreposage au froid. Détermination dans les 24 h qui suivent le prélèvement ou dans la semaine qui suit à condition d'entreposer à –20 °C.
Préparation des échantillons	L'échantillon ne doit pas être séché. Séparer au tamis les morceaux humides les plus gros, puis les concasser à part. Le matériau broyé doit ensuite être remélangé à l'échantillon. Lorsque l'échantillon se présente sous la forme d'agglomérats, la teneur peut être déterminée dans la partie fine ; la teneur globale est obtenue par extrapolation après avoir pesé séparément la partie grossière.
Traitement des échantillons	Agiter l'échantillon solide pendant 1 h dans une solution de chlorure de potassium 1 M (échantillon : solution = 1 : 3), filtrer sur filtre plissé et analyser immédiatement. S'il n'est pas possible de faire la détermination tout de suite, les extraits doivent être congelés à –20 °C.
Technique d'analyse	Photométrie (méthode E-10)
Expression du résultat	en mg NO_2/kg d'échantillon sec (105 °C)
Seuil de quantification	0,05 mg NO_2/kg Ms (avec une cuvette de 5 cm)
Documents de référence	[4] : EDI Richtlinien : Methode Nr. 36 [18] : FAL Reckenholz [29] : SN EN ISO 10304-1 (IC) [33] : DIN EN 26777
Autres méthodes	Principe me mesure : Chromatographie ionique (CI)

E-10

Nitrite des échantillons aqueux

Paramètre	Nitrite (NO_2)
Conservation et entreposage	Utiliser des récipients en verre ou des bouteilles en plastique selon le Tableau 2 ; transport des échantillons au froid. La détermination doit se faire dans les 24 h qui suivent le prélèvement ; les échantillons congelés (à –20 °C) doivent être analysés dans la semaine qui suit le prélèvement.
Préparation des échantillons	Filtrer l'échantillon (0,45 µm)
Traitement des échantillons	Néant
Technique d'analyse	Le sulfanilamide est diazoté en milieu acide avec les ions nitrite. Après couplage avec la n-(1-naphthyl)-éthylènediamine, il se forme un colorant azo rouge. Celui-ci est déterminé par photométrie (545 nm).
Expression du résultat	en mg NO_2/l
Seuil de quantification	0,01 mg NO_2/l (avec une cuvette de 5 cm)
Documents de référence	[4] : Directives DFI : méthode n° 36 [17] : SN EN ISO 11732 (CFA) [29] : SN EN ISO 10304-1 (IC)
Autres méthodes	Principe de mesure : Chromatographie ionique (CI)

S-11

Phénols et composés nitrés des échantillons solides

Paramètres	2,4-dinitrophénol, dinitrotoluènes, nitrobenzène, 4-nitrophénol, 2-chlorophénol, 2,4-dichlorophénol, 2-méthylphénol, 3-méthylphénol, 4-méthylphénol, pentachlorophénol, phénol
Conservation et entreposage	Pas de mesures particulières à prendre ; transporter les échantillons dans des récipients étanches (récipients en verre ; éventuellement des seaux en plastique pour de grands échantillons), transport et entreposage des échantillons autant que possible au froid
Préparation des échantillons	Séparer au tamis les morceaux humides les plus gros, puis les concasser à part. Le matériau broyé doit ensuite être remélangé à l'échantillon. Lorsque l'échantillon se présente sous la forme d'agglomérats, il peut être séché à température ambiante (22 °C).
Traitement des échantillons	Extraire directement l'échantillon avec un solvant organique approprié (p. ex. acétone ou méthanol) ou déterminer l'échantillon après une extraction alcaline aqueuse (pH > 10, 2 h). Détermination dans l'extrait : voir méthode E-11
Technique d'analyse	GC-MS de l'extrait organique ou du lixiviat alcalin prétraité soit directement soit après formation de dérivés et augmentation de la concentration
Expression du résultat	en mg/kg d'échantillon sec (105 °C)
Seuil de quantification	0,01 mg/kg (pour chaque substance)
Document de référence	[6] : EPA 3540, 8041
Autres méthodes	Extraction : avec un soxhlet, ASE Méthode de mesure : HPLC

E-11

Phénols et composés nitrés des échantillons aqueux	
Paramètres	2,4-Dinitrophenol, Dinitrotoluole, Nitrobenzol, 4-Nitrophenol, 2-Chlorphenol, 2,4-Dichlorphenol, 2-Methylphenol, 3-Methylphenol, 4-Methyl-phenol, Pentachlorphenol, Phenol
Conservation et entreposage	Entreposer les échantillons dans des bouteilles en verre avec bouchon en verre ou en téflon à 4 °C. Acidifier avec H_3PO_4 pH < 2. Si plus de 48 h s'écoulent avant l'extraction, il faut prendre des mesures pour conserver l'échantillon.
Préparation des échantillons	Acidifier les échantillons à pH < 2 (HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4). Extraire directement les échantillons optiquement limpides. Centrifuger ou filtrer sur filtre à membrane inerte (pas d'adsorption sur le matériau du filtre) les échantillons troubles ou laisser reposer pendant au moins 12h à T < 5 °C
Traitement des échantillons	Extraction liquide-liquide ou extraction sur phase solide (SPE)
Technique d'analyse	GC-MS de l'extrait organique (év. après concentration) soit directement soit après formation de dérivés
Expression du résultat	en mg/l ou µg/l
Seuil de quantification	0,0001 mg/l (0,1 µg/l) pour chaque substance
Document de référence	[5] : EPA 604, 625
Autres méthodes	Méthode de mesure : HPLC

S-12

Diphényles polychlorés (PCB) des échantillons solides	
Paramètres	PCB (diphényles polychlorés / biphényles polychlorés) : les congénères individuels et la somme des PCB
Conservation et entreposage	Pas de mesures particulières à prendre ; transporter les échantillons dans des récipients étanches (récipients en verre ; éventuellement des seaux en plastique pour de grands échantillons)
Préparation des échantillons	Sécher, broyer, moudre selon le chapitre 4.2
Traitement des échantillons	Extraction complète (ASE, Soxhlet). Le cas échéant, clean-up de l'extrait avec SPE, oléum ou H_2SO_4 conc.
Technique d'analyse	Détermination par détection GC-ECD ou par analyse GC-MS. Quantification des substances individuelles (congénères n° 28/52/101/138/153/180). Les congénères 28 et 31 coéluent sur certaines colonnes de séparation et ne peuvent pas être déterminés séparément. Dans ces cas, il convient de donner la somme des congénères 28 & 31.
Évaluation	La teneur totale en PCB est calculée en multipliant la somme des 6 congénères n° 28/52/101/138/153/180 par le facteur 4,3
Expression du résultat	Teneur de chaque congénère et teneur totale en PCB en mg/kg d'échantillon sec (105 °C) Indication supplémentaire (facultatif) : type de PCB (mélange technique, par exemple : Aroclor 1254)
Seuil de quantification	0,002 mg/kg MS, pour chaque substance (congénère) 0,05 mg/kg PCB total (somme des 6 congénères multipliée par 4,3). Une valeur de zéro est attribuée aux substances individuelles dont la teneur se situe en dessous du seuil de quantification.
Document de référence	[6] : EPA 8082A
Autres méthodes	Les méthodes d'extraction avec un rendement égal à celui obtenu au Soxhlet peuvent également être utilisées.

E-12

Diphényles polychlorés (PCB) des échantillons aqueux	
Paramètres	PCB (diphényles polychlorés / biphényles polychlorés) : les congénères individuels et la somme des PCB
Conservation et entreposage	Prélever les échantillons dans des bouteilles en verre avec bouchon en verre ou en téflon. Quantité minimale à prélever pour la détermination de traces : 1 litre. Si plus de 48 h s'écoulent avant l'extraction, il faut prendre des mesures pour conserver l'échantillon.
Préparation des échantillons	Extraire directement les échantillons optiquement limpides. Échantillons troubles : Laisser reposer pendant au moins 12 h à T < 5 °C
Traitement des échantillons	Extraction liquide-liquide ou extraction de la phase solide. Clean-up de l'extrait avec SPE, oléum ou H_2SO_4 conc. (uniquement nécessaire lors de la présence d'autres substances organiques)
Technique d'analyse	Détermination par détection GC-ECD ou par analyse GC-MS. Quantification des substances individuelles (congénères n° 28/52/101/138/153/180) Les congénères 28 et 52 coéluent sur certaines colonnes de séparation et ne peuvent pas être déterminés séparément. Dans ces cas, il convient de donner la somme des congénères 28 & 31.
Évaluation	La teneur totale en PCB est calculée en multipliant la somme des 6 congénères n° 28/52/101/138/153/180 par le facteur 4,3.
Expression du résultat	Teneur de chaque congénère et teneur totale en PCB en mg/l ou µg/l Indication supplémentaire (facultatif) : type de PCB (mélange technique, par exemple : Aro-clor 1254)
Seuil de quantification	0,000002 mg/l (0,002 µg/l) pour chaque substance (congénères) 0,00005 mg/l (0,05 µg/l) PCB total (somme des 6 congénères multipliée par 4,3). Une valeur de zéro est attribuée aux substances individuelles dont la teneur se situe en dessous du seuil de quantification.
Documents de référence	[5] : EPA 608 [6] : EPA 8082A
Autres méthodes	Traitement des échantillons : enrichissement sur matériau d'adsorption C-18 suivi de désorption avec un solvant organique

S-13

Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) des échantillons solides	
Paramètres	Hydrocarbures aromatiques polycycliques (16 HAP selon EPA) : acénaphtène, acénaphtylène, anthracène, benz(a)anthracène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(g,h,i)perylène, benzo(a)pyrène, chrysène, dibenz(a,h)anthracène, fluoranthène, fluorène, indéno(1,2,3-c,d)pyrène, naphtalène, phénanthrène, pyrène
Conservation et entreposage	Pas de mesures particulières à prendre ; transporter les échantillons dans des récipients étanches (récipients en verre ; éventuellement des seaux en plastique pour de grands échantillons)
Préparation des échantillons	Sécher, broyer, moudre selon le chapitre 4.2
Traitement des échantillons	Extraction complète ASE, Soxhlet, liquide-liquide des échantillons humides ou séchés à l'air (le cas échéant, avec addition de sulfate de sodium) à l'aide d'un solvant approprié
Technique d'analyse	GC-MS ou HPLC
Expression du résultat	en mg/kg d'échantillon sec (105 °C) Teneur de chaque substance et teneur totale HAP = teneur totale des 16 HAP selon EPA 610
Seuil de quantification	0,05 mg/kg MS (pour chaque substance) 0,5 mg/kg (somme des 16 HAP) 20 mg/kg MS (substances individuelles dans les matériaux bitumeux de démolition) 200 mg/kg MS (somme des 16 HAP dans les matériaux bitumeux de démolition) Une valeur de zéro est attribuée aux substances individuelles dont la teneur se situe en dessous du seuil de quantification.
Document de référence	[6] : EPA, 8270

Autres méthodes	Les méthodes d'extraction avec un rendement égal à celui obtenu au Soxhlet peuvent également être utilisées (p. ex. extraction à froid ou extraction par agitation). Cas particulier des matériaux bitumeux de démolition : pour déterminer la teneur en HAP de ces matériaux en vue de la valorisation de ces derniers selon l'OLED, il est permis d'utiliser des méthodes présentant un seuil de quantification supérieur (exigence minimale : seuil de quantification de 200 mg/kg pour la somme des 16 HAP). Il n'est pas impératif de déterminer les teneurs pour chacun des HAP, vu qu'il n'y a pas de valeurs limites pour les substances individuelles. Il est dès lors possible de recourir à des procédés détectant la somme des HAP (p. ex. chromatographie sur couche mince), s'il est garanti que ces méthodes alternatives permettent d'obtenir les mêmes résultats que ceux qui sont produits par le screening GC-MS ou le procédé HPLC.

E-13

Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) des échantillons aqueux	
Paramètres	Hydrocarbures aromatiques polycycliques (16 HAP selon EPA) : acénaphtène, acénaphtylène, anthracène, benz(a)anthracène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(g,h,i)perylène, benzo(a)pyrène, chrysène, dibenz(a,h)anthracène, fluoranthène, fluorène, indéno(1,2,3-c,d)pyrène, naphtalène, phénanthrène, pyrène
Conservation et entreposage	Transport et entreposage à froid ; analyse dans les 1 à 2 jours qui suivent le prélèvement. En cas d'entreposage prolongé, acidifier l'échantillon à pH < 2 avec HCl. Si plus de 48 h s'écoulent avant l'extraction, il faut prendre des mesures pour conserver l'échantillon.
Préparation des échantillons	Extraire directement les échantillons optiquement limpides Échantillons troubles : Laisser reposer pendant au moins 12 h à T < 5 °C
Traitement des échantillons	Extraction liquide-liquide avec un solvant approprié (p. ex. cyclohexane, dichlorométhane, hexane)
Technique d'analyse	GC-MS ou HPLC
Expression du résultat	en mg/l ou µg/l Teneur de chaque substance et teneur totale HAP = teneur totale des 16 HAP selon EPA 610
Seuil de quantification	0,00002 mg/l (0,02 µg/l) (pour chaque substance) 0,0002 mg/l (0,2 µg/l) (total des 16 HAP). Une valeur de zéro est attribuée aux substances individuelles dont la teneur se situe en dessous du seuil de quantification.
Documents de référence	[34], [35]: NF EN ISO 17993 (HPLC), DIN 38407-39 (GC-MS) [5] : EPA 610
Autres méthodes	Traitement des échantillons : enrichissement sur matériau d'adsorption C-18 suivi de désorption avec un solvant organique [5] : EPA 525

S-14

Mercure des échantillons solides

Paramètre	Mercure (Hg)
Conservation et entreposage	Transporter les échantillons dans des récipients étanches (récipients en verre ; éventuellement seaux en plastique pour les grands échantillons)
Préparation des échantillons	Sécher, broyer, moudre selon le chapitre 4.2
Traitement des échantillons	Décomposition sous pression par micro-ondes dans de l'eau régale, du HNO_3 concentré ou du HNO_3/H_2O_2
Technique d'analyse	Procédé SAA à la vapeur froide, SAA, ICP-MS, AFS
Expression du résultat	en mg Hg/kg d'échantillon sec (105 °C)
Seuil de quantification	0,1 mg Hg/kg MS
Document de référence	[36] : DIN EN ISO 12846
Autres méthodes	Détermination directe du Hg dans l'échantillon solide avec amalgamation

E-14

Mercure des échantillons aqueux

Paramètre	Quecksilber (Hg)
Conservation et entreposage	Prélever dans des bouteilles en verre ou en plastique selon le Tableau 2. Lors de la détermination du mercure dissous, filtrer les échantillons sur filtre de 0,45 µm avant conservation Conservation : acidifier avec HNO3 jusqu'à pH < 2 ; transport et entreposage au froid (4 °C). Détermination dans les 24 h qui suivent le prélèvement.
Préparation des échantillons	Aucune
Traitement des échantillons	Détermination de Hg dissous : filtration avant conservation Détermination du mercure dissous et de celui qui est lié aux matières en suspension : décomposition sous pression par micro-ondes dans du HNO_3 concentré ou de l'eau régale
Technique d'analyse	Procédé SAA à la vapeur froide, SAA, ICP-MS, AFS
Expression du résultat	en mg/l ou µg/l
Seuil de quantification	0,0001 mg Hg/l (0,1 µg/l)
Document de référence	[36] : DIN EN ISO 12846

S-20

Tubes d'adsorption à charbon actif	
Paramètres	Composés halogénés et BTEX : 1,2-dibrométhane, 1,1-dichloréthane, 1,2-dichloréthane, 1,1-dichloréthène, *cis-1,2-dichloréthène*, trans-1,2-dichloréthène, *dichlorométhane (chlorure de méthylène)*, 1,2-dichloropropane, 1,1,2,2-tétrachloréthane, *tétrachloréthène (PER)*, *tétrachlorométhane (tétrachlorure de carbone), 1,1,1-trichloréthane, trichloréthène (TRI), trichlorométhane (chloroforme),* chlorure de vinyle, chlorobenzène, 1,2-dichlorobenzène, 1,3-dichlorobenzène, 1,4-dichlorobenzène, 1,2,4-trichlorobenzène, Benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes
Type d'échantillon	Tubes d'adsorption à charbon actif d'échantillons d'air interstitiel
Conservation et entreposage	Entreposage à –20 °C jusqu'à l'analyse ; détermination dans les 5 jours qui suivent le prélèvement
Traitement des échantillons	Verser le charbon actif dans du disulfure de carbone (CS_2), agiter à température ambiante et filtrer ou décanter
Technique d'analyse	GC-FID/ECD ou GC-MS
Expression du résultat	en mg/m³ d'air interstitiel ou en mg de substances fixées par le charbon actif
Seuil de quantification	0,1 mg/m³ (pour 10 l d'air sur charbon actif ; en fonction de la substance)
Documents de référence	
Autres méthodes	Désorption thermique
Italiques : 7 hydrocarbures chlorés volatils selon OLED [1]	

S-21

Lixiviation selon l'OSites (test en colonne)	
Paramètres	Production de lixiviats à l'eau
Type d'échantillon	Matière solide
Traitement des échantillons	Le matériel échantillonné est si possible introduit tel quel dans la colonne. Si la taille des morceaux doit être réduite, il est broyé avec précaution ou précassé sommairement. Si l'échantillon contient des matériaux de granulométrie supérieure à 10 % du diamètre du dispositif d'essai, ceux-ci sont retirés par tamisage ou à la main s'ils ne peuvent pas être broyés de manière adéquate. Les matériaux retirés sont concassés puis remis dans l'échantillon.
Colonne	Colonne en verre de diamètre intérieur d'env. 10 cm. Elle doit être conçue de manière à ce que l'agent de lixiviation (eau désionisée et désoxygénée par ventilation à l'azote) puisse la parcourir de bas en haut.
Taille des échantillons	1 - 10 kg (poids sec de l'échantillon) ; la hauteur de remplissage de l'échantillon doit correspondre au moins au double du diamètre intérieur de la colonne.
Remplissage de la colonne	Une couche filtrante (sable recuit) est disposée à la base de la colonne. Puis on y introduit l'échantillon naturellement humide. Le sommet de l'échantillon est recouvert d'une autre couche filtrante de sable. On laisse quelques centimètres de vide entre celle-ci et l'orifice d'écoulement, afin que les suspensions résiduelles présentes dans le lixiviat puissent se déposer et que celui-ci s'écoule dans le récipient collecteur en étant aussi limpide que possible. Lorsque l'échantillon est en place dans la colonne, on introduit lentement, par pompage (débit env. 2 ml/min), de l'eau désoxygénée à sa base. Lorsque le liquide de lixiviation atteint le bord supérieur de la colonne, la pompe est arrêtée et la colonne est laissée au repos pendant 12 à 24 h au maximum. Le processus de lixiviation proprement dit commence après cette phase de repos, pendant laquelle les matériaux mis en suspension pendant le remplissage ont pu se déposer.
Lixiviat	Trois lixiviats, correspondant à un rapport liquide-solide (L/S) de 0,25, 3 et 6, sont recueillis. Pour L/S = 0,25, on utilise tout le lixiviat récolté entre les rapports 0 et 0,25. Pour L/S = 3 et L/S = 6, on prélève du lixiviat uniquement à l'instant correspondant, en veillant à ce qu'il y en ait une quantité suffisante pour l'analyse. Les lixiviats recueillis sont conservés et entreposés de manière appropriée en attendant d'être analysés. Le débit est d'environ 3,5 ml/min. Les teneurs en polluants sont déterminées dans les trois lixiviats. La teneur la plus élevée est retenue pour l'évaluation.
Document de référence	Description détaillée à l'Annexe 1

S-22

Lixiviation selon l'OLED	
Paramètre	Production de lixiviats à l'eau saturée en CO_2 et à l'eau neutre (tests n° 1 et n° 2)
Type d'échantillon	Matière solide, matériaux d'excavation
Traitement des échantillons	Le matériel échantillonné est testé si possible dans la forme sous laquelle il sera mis en décharge. La taille des morceaux n'est pas réduite dans la mesure du possible. Lorsqu'une grande quantité d'échantillons a été prélevée, on en retire une part représentative d'au moins 100 g. Si un prébroyage est nécessaire pour des raisons pratiques (introduction dans le récipient d'essai), on ne descendra pas au-dessous d'une taille de 0,5 cm. Puis on utilise les plus gros morceaux possibles pour la lixiviation. Les fractions fines produites lors du broyage ne sont pas prises en compte, mais il faut veiller à conserver celles de l'échantillon original.
Récipient de lixiviation	On utilise si possible un récipient en verre. Mais les récipients en polyéthylène ou en polypropylène conviennent aussi lorsqu'on ne détermine ni du mercure ni des substances organiques (DOC) dans le lixiviat. Le rapport entre la hauteur et le diamètre du récipient de lixiviation doit être de 1 à 3 (p. ex. bécher). Pour la lixiviation à l'eau saturée en gaz carbonique, on utilise un récipient qu'on peut recouvrir (p. ex. avec une feuille ou un obturateur comportant un passage pour introduire le CO_2) ; pour la lixiviation à l'eau distillée, on utilise une bouteille à fermeture étanche (agitateur rotatif). Le volume vide (volume d'air se trouvant dans le récipient au-dessus du lixiviat) ne doit pas dépasser 50 % du volume total du récipient. Pour exclure toute contamination, il faut s'assurer que les récipients utilisés pour les tests de lixiviation ont été nettoyés comme il convient (contrôle des valeurs à blanc).
Lixiviation à l'eau saturée en CO_2 (test n° 1) (métaux lourds)	Au moins 100 g d'échantillon sont introduits tels quels dans le récipient de lixiviation, où ils sont mélangés avec une quantité d'eau dix fois supérieure, par référence au poids sec de l'échantillon. Celui-ci doit être entièrement recouvert par l'agent de lixiviation. Les échantillons moins denses que l'eau sont maintenus immergés. Le CO_2 est injecté dans le lixiviat par un tube en verre. La pointe du tube doit plonger dans le lixiviat de manière à bien en brasser la totalité, mais sans qu'il risque de se boucher. Pendant la lixiviation, du CO_2 est injecté en continu par un tube en verre à un débit d'environ 50 ml/min (la quantité de CO_2 est indépendante du volume soumis à lixiviation ; l'important est que le flux de CO_2 ne s'interrompe pas pendant la lixiviation). Durant la première heure et une heure avant la fin de l'essai, l'échantillon est secoué plusieurs fois à la main dans le récipient. Après 24 h, le pH et la conductivité électrique sont mesurés dans le récipient de lixiviation et consignés. Puis le lixiviat est décanté et filtré à travers une membrane. Les analyses porteront sur le filtrat.
Lixiviation neutre (test n° 2) (tous les paramètres y compris les chromates, sauf les métaux lourds)	Pour la lixiviation neutre, on utilise de l'eau distillée ou déminéralisée de conductivité inférieure ou égale à 10 µS cm –1. Au moins 100 g d'échantillon sont introduits dans le récipient de lixiviation, où ils sont mélangés avec une quantité d'eau dix fois supérieure, par référence au poids sec de l'échantillon. Le récipient de lixiviation est fermé hermétiquement et placé pendant 24 h dans un agitateur rotatif réglé sur une rotation par minute. Après 24 h, la valeur du pH et la conductivité électrique sont mesurées dans le récipient de lixiviation et consignées. Puis le lixiviat est décanté et filtré à travers une membrane. Si on veut déterminer des substances organiques lipophiles (plus prévues dans l'OLED), on laisse encore l'échantillon refroidir pendant 12 h à l'issue de la décantation. Les analyses porteront sur le filtrat.
Document de référence	Explications complémentaires au chapitre 6.8

S-23

Détermination de la fraction de métaux non ferreux sous forme particulaire dans les mâchefers d'UIOM traités	
Paramètres	Métaux non ferreux et métaux ferreux
Type d'échantillon	Mâchefers d'UIOM traités
Prélèvement et préparation des échantillons	Le prélèvement des échantillons diffère d'une installation à l'autre. Lorsque les mâchefers traités sont déjà entassés, on procède comme suit : dans un tas de plusieurs centaines de mètres cubes, une pelle mécanique prélève un godet de mâchefer à cinq endroits différents et en fait un deuxième tas. Il faut veiller à ce que le prélèvement soit effectué de bas en haut, pour que tout l'éventail de granulométrie soit échantillonné. Lorsqu'un tas est secoué, il y a toujours une certaine différentiation, les fractions de mâchefer lourdes et volumineuses migrant vers le bas. Le deuxième tas d'une dizaine de mètres cubes est aplati le mieux possible avec le godet de la pelle mécanique. Puis le prélèvement destiné au laboratoire est effectué à la pelle, à une profondeur moyenne, à dix endroits différents. On obtient ainsi un échantillon partiel de 150 à 200 kg, avec lequel on forme un cône qui est quarté pour descendre à quelque 35 kg. Ces 35 kg sont tamisés sur place ou au laboratoire selon une maille de 16 mm, puis ils sont traités et triés comme indiqué ci-dessous. Le refus (en général quelques pour cent) n'est pas pris en compte et il est jeté. Lorsqu'une installation est équipée d'un tapis roulant, on peut procéder comme suit : dans un intervalle d'une heure au moins, on prélève également une dizaine de mètres cubes de mâchefer sur le tapis roulant. Dans le cas idéal, celui-ci est vidé directement dans le godet de la pelle mécanique et le contenu de quatre à cinq godets est entassé. Ensuite, la procédure est la même que pour le prélèvement dans un tas de mâchefers.
Tri	Cette méthode se base sur le principe du broyage « sélectif ». Elle exploite le fait que les composants minéraux cassants des mâchefers sont pulvérisés (« sélectivement ») sous l'effet d'une action mécanique, alors que les métaux tendent à être moins affectés. Si les matériaux sont tamisés à l'issue de l'action mécanique (concasseuse), les constituants minéraux pulvérisés des mâchefers passent à travers les mailles, tandis que les pièces métalliques restent sur le tamis, pratiquement exemptes de matériaux collés et d'autres composants minéraux.
Séparation des métaux ferreux et des métaux non ferreux	Les métaux ferreux et non ferreux sont classés en fonction de leurs propriétés magnétiques. Les composants ferromagnétiques sont rangés parmi les métaux ferreux, qu'ils contiennent effectivement du fer ou non. Les métaux non ferreux étroitement associés au fer (p. ex. bobines électriques avec du fil de cuivre enroulé autour d'un noyau de fer) sont également classés dans la catégorie « magnétiques ». Tous les métaux non magnétiques sont rangés parmi les métaux non ferreux, même s'ils contiennent du fer, par exemple sous la forme d'acier non magnétique au chrome-nickel.
Document de référence	Description détaillée à l'Annexe 3

S-24

Lixiviation de résidus vitrifiés (test de Strasbourg, annexe 5, ch. 2.2, let. d, OLED)	
Paramètre	Production d'un lixiviat pour déterminer des éléments
Type d'échantillon	Résidus vitrifiés
Traitement des échantillons	Moudre finement 15 g d'échantillon Tamiser puis utiliser la fraction 100 - 125 µm Plonger l'échantillon dans 20 ml d'éthanol, placer le tout pendant 20 minutes dans un bain à ultra-sons, puis sécher l'échantillon Mélanger 50 mg d'échantillon séché avec 100 ml d'eau, laisser reposer trois jours à 90 °C dans un récipient en téflon Laisser refroidir et filtrer selon une maille de 0,2 µm Laisser évaporer le lixiviat et le dissoudre dans 10 ml de HNO_3 1 M
Technique d'analyse	Détermination du calcium et du silicium dissous dans le lixiviat : ICP-OES, ICP-MS, IC (Ca) ou photométrie (Si) Détermination de la teneur totale des métaux lourds et des constituants de la matrice (Ca et Si) : XRF ou ICP-OES, ICP-MS après digestion totale dans de l'acide fluorhydrique
Document de référence	[37] : Perret et al.

S-25a

Carbone organique total (COT) des échantillons solides	
Paramètres	Carbone organique total (COT)
Conservation et entreposage	Pas de mesures particulières à prendre ; transporter les échantillons dans des récipients étanches (récipient en verre ; éventuellement des seaux en plastique pour les grands échantillons)
Préparation des échantillons	Sécher, broyer, moudre comme indiqué au chapitre 4.2 . La granulométrie de l'échantillon à analyser devrait < 0,5 mm, idéalement même < 0,1 mm (la plupart des appareils d'analyse ne permettent de peser que de très petites quantités, typiquement < 1 g).
Traitement des échantillons	Aucun
Technique d'analyse	Analyseur de COT : procédé thermique, combustion à plus de 1000 °C dans un flux d'O_2 avec détection du CO_2. Principe : le carbone inorganique (CI) est éliminé par acidification de l'échantillon, puis les composés organiques sont oxydés en CO_2 dans un flux d'oxygène à au moins 1000 °C et le CO_2 produit est quantifié. Variante : détermination du carbone total (sans acidification de l'échantillon) puis déduction du CI déterminé séparément
Expression du résultat	en % ou en mg C/kg d'échantillon sec (105 °C)
Seuil de quantification	Au moins 0,1 % ou 1000 mg C/kg MS
Document de référence	[38] : NF EN 15936
Autres méthodes	Voir S-25b et les explications au chapitre 6.9

S-25b

Carbone organique total libéré jusqu'à 400 °C (COT400) par les échantillons solides	
Paramètres	Carbone organique total (COT400)
Conservation et entreposage	Pas de mesures particulières à prendre ; transporter les échantillons dans des récipients étanches (récipient en verre ; éventuellement des seaux en plastique pour les grands échantillons)
Préparation des échantillons	Sécher, broyer, moudre comme indiqué au chapitre 4.2 . La granulométrie de l'échantillon à analyser devrait être < 0,5 mm, idéalement même < 0,1 mm (la plupart des appareils d'analyse ne permettent de peser que de très petites quantités, typiquement < 1 g).
Traitement des échantillons	Aucun
Technique d'analyse	Analyseur de COT : procédé thermique, combustion à des températures définies (procédé par étape) dans un flux d'O_2 avec détection du CO_2. Le carbone organique est oxydé dans la plage 150 à 400 °C. Le carbone résiduel oxydable est oxydé dans la plage 400 à 600 °C, aux températures plus élevées, le carbone inorganique est également impliqué.
Expression du résultat	en % ou en mg C/kg d'échantillon sec (105 °C)
Seuil de quantification	Au moins 0,1 % ou 1000 mg C/kg MS
Document de référence	[39] : DIN 19539
Autres méthodes	Voir S-25a et les explications au chapitre 6.9

E-25

Carbone organique dissous (COD) et carbone organique total (COT) des échantillons aqueux

Paramètres	Carbone organique dissous (COD) et carbone organique total (COT)
Conservation et entreposage	Acidifier les échantillons à pH < 2 s'il y a risque d'activité biologique (lixiviat, eaux usées, eaux de surface). Conserver au froid et analyser dans les sept jours. Les mesures de conservation ne sont pas nécessaires pour les échantillons composés uniquement d'eaux souterraines. Conserver au frigo et analyser dans les 48 h. Échantillonnage : utiliser des bouteilles en verre ou des récipients en PET spéciaux.
Préparation des échantillons	Analyse du COT : en cas d'inhomogénéité, homogénéiser d'abord l'échantillon, p. ex. au moyen d'un mixeur plongeant. Analyse du COD : filtrer auparavant les échantillons à 0,45 µm (vérifier la valeur à blancs des filtres et les prélaver si nécessaire)
Traitement des échantillons	Aucun traitement
Technique d'analyse	Analyseur COD - OT basé sur le principe suivant : oxydation en CO_2 du carbone organique, soit par combustion catalytique à haute température soit, après ajout d'un oxydant, par rayons UV. Le carbone inorganique est éliminé par acidification de l'échantillon et dégazage. Le CO_2 formé à partir de C organique est quantifié par un détecteur ad hoc (p. ex. infrarouge).
Expression du résultat	en tant que carbone, mg C/l
Seuil de quantification	Sensibilité minimale exigée : COT 1 mg/l C ; COD 0,1 mg/l C
Document de référence	[40] DIN EN 1484
Autres méthodes	Aucune

S-26

Perte au feu et résidu après calcination

Paramètres	Perte au feu et résidu après calcination
Conservation et entreposage	Pas de mesures particulières à prendre ; transporter les échantillons dans des récipients étanches (récipient en verre ; éventuellement des seaux en plastique pour les grands échantillons)
Préparation des échantillons	Sécher, broyer, moudre comme indiqué au chapitre 4.2. Granulométrie de l'échantillon à analyser : < 0,5 mm, idéalement même < 0,1 mm
Traitement des échantillons	Aucun traitement
Technique d'analyse	Chauffer lentement l'échantillon à 550 °C dans un four à moufle et calciner durant 1 h. Les échantillons avec une teneur élevée en matière organique doivent être chauffés très lentement afin d'éviter les pertes par inflammation ou déflagration. Refroidir le creuset dans un dessiccateur avant de le peser Répéter jusqu'à poids constant Le résidu après calcination est la part de l'échantillon solide sec restant après calcination (% masse). La perte au feu, exprimée en %, est la perte de poids de l'échantillon solide après calcination, rapportée au poids sec initial. À noter que l'hydroxyde de calcium présent dans l'échantillon solide peut fixer le CO_2 et former du carbonate de calcium durant la calcination, ou le fer élémentaire fixer l'O_2 et s'oxyder. Ces réactions alourdissent le résidu après calcination et doivent être prises en compte dans l'évaluation du résultat.
Expression du résultat	en % ou en mg/kg d'échantillon sec (105 °C)
Seuil de quantification	Au moins 0,1 % ou 1000 mg/kg MS
Document de référence	[41] : SN EN 15935
Autres méthodes	Aucune

E-27a

Screening GC-MS : extraction liquide-liquide (autres indications importantes voir l'annexe A4.1)	
Paramètres	Substances organiques ; analyse semi-quantitative sommaire
Conservation et entreposage	Immédiatement après prélèvement, ajuster le pH à < 2 au moyen de H_3PO_4. Transport et entreposage au froid. Traitement dans les 2 à 3 jours
Préparation des échantillons	Pas de filtration Ajout d'un jeu d'étalons internes (2,6-diméthylaniline-D_6 [les 2 groupes méthyle sont deutérés] ou N,N-diméthylaniline-D_{11} [complètement deutéré], 3,5-diméthylphénol-D_6 ou 3,5-diméthylphénol-D_{10} [complètement deutéré], nitrobenzène-D_5, naphthalène-D_8, 1-chlorododécane) dans du méthanol
Traitement des échantillons	Extraction d'un échantillon de 500 ml au moyen de 25 ml de dichlorométhane. Séparer le solvant dans l'entonnoir à décantation, ajuster le pH de la phase aqueuse à 9 au moyen de KOH et répéter l'extraction avec 25 ml de dichlorométhane. Ajouter un étalon de récupération (phénanthrène-$^{13}C_{14}$ ou phénanthrène-D_{10} ou l'anthracène correspondant)
Technique d'analyse	GC-MS full scan m/z : 33 - 500, vitesse de balayage : 3 balayages par seconde
Identification des substances	Comparaison avec des spectres de référence : - concordance > 80 % : indication de la substance ; la valeur du blanc peut contenir au maximum 10 % de substance testée. - concordance < 80 % : indication d'une substance inconnue
Quantification des substances	L'estimation de la concentration s'effectue par une comparaison de surfaces avec le 1-chlorododécane. Dans le cas des substances identifiées, on peut en outre utiliser des étalons internes ayant une structure analogue. Dans le cas des substances inconnues, on indique les équivalents de surface des étalons concernés avec en outre l'indice de rétention et les trois masses les plus sensibles.
Expression du résultat	En µg/l (semi-quantitatif ; indication de l'incertitude de mesure ou du domaine de concentration)
Seuil de quantification	0,05 µg/l ; Le procédé étant semi-quantitatif, il s'agit non pas d'un seuil de quantification mais d'un seuil de détection.
Documents de référence	[42] : M. Oehme (méthode de référence) ; autres indications importantes voir l'annexe A4.1
Autres méthodes	Voir E-27b

E-27b

Screening GC-MS : SPE (autres indications importantes voir l'annexe A4.2)	
Paramètres	Substances organiques ; analyse semi-quantitative sommaire
Conservation et entreposage	Transport et entreposage au froid. Traitement dans les 2 à 3 jours
Préparation des échantillons	Ajustement du pH à 7 - 8 Ajout de musc xylène-D_{15} comme étalon de contrôle Ajout d'une substance de référence interne (caféine-$^{13}C_3$ [0,5 µg/l], 1,4-dibromobenzène-D_4 [0,5 µg/l]) Filtration sur fibres de verre (0,8 µm) dans le cas d'échantillons très troubles. Le filtre doit être extrait séparément ; les extraits (filtre & filtrat) sont ensuite réunis. Extraction sur phase solide (SPE, matériau polymère) ; lixiviation avec de l'acétate d'éthyle ; volume final : 50 - 300 µl Ajout de naphthalène-D_8 (0,1 µg/l) comme étalon de contrôle
Technique d'analyse	GC-MS full scan m/z : 33 - 500, vitesse de balayage : 3 balayages par seconde
Identification des substances	Comparaison avec des spectres de référence : - concordance > 80 % : indication de la substance ; la valeur du blanc peut contenir au maximum 10 % de substance testée. - concordance < 80 % : indication d'une substance inconnue
Quantification des substances	Évaluation du TIC de la substance inconnue par rapport à l'intensité triple du rapport m/z=197 de la caféine-$^{13}C_3$ ou par rapport au double de la somme des intensités des pics de masse 238, 240 et 242 du 1,4-dibromobenzène-D_4 dès 0,2 µg/l Dans le cas des substances inconnues, on indique les équivalents de surface des étalons concernés avec l'indice de rétention et les trois masses les plus sensibles.
Expression du résultat	En µg/l (avec indication de l'incertitude de mesure ou du domaine de concentration)
Seuil de quantification	0,05 µg/l ; Le procédé étant semi-quantitatif, il s'agit non pas d'un seuil de quantification mais d'un seuil de détection.
Documents de référence	Procédé décrit par S. Ruppe AUE, Basel-Stadt ; autres indications importantes voir l'annexe A4.2
Autres méthodes	Voir E-27a

S-28

Composés perfluoroalkylées et polyfluoroalkylées (PFAS) des échantillons solides	
Paramètres	Acide perfluorobutanoïque (PFBA), acide perfluorobutane sulfonique (PFBS), acide perfluoropentanoïque (PFPeA), acide perfluorohexanoïque (PFHxA), acide perfluorohexane sulfonique (PFHxS), acide perfluoroheptanoïque (PFHpA), acide perfluorooctanoïque (PFOA), acide perfluoroctane sulfonique (PFOS), acide perfluorononanoïque (PFNA)
Conservation et entreposage	Pas de mesures particulières à prendre ; transporter les échantillons dans des récipients étanches (seaux en plastique) pas de récipient en verre
Préparation des échantillons	Sécher, broyer, moudre selon le chapitre 4.2
Traitement des échantillons	Extraction au méthanol/eau ; ajout de PFAS marqués isotopiquement, à titre de standards internes de l'extrait
Technique d'analyse	LC-MS/MS ; calcul de la teneur sur la surface totale des isomères linéaires et ramifiés ; pour les PFAS, la quantification se fait pour le fragment m/z 80.
Expression du résultat	en mg/kg ou µg/kg d'échantillon sec (105 °C)
Seuil de quantification	0,0001 mg/kg MS, pour chaque substance
Document de référence	[43] DIN 38414-14 [44] DIN 38407-42 (technique d'analyse) ; autres indications importantes voir au chapitre 6.2
Autres méthodes	

E-28

Composés perfluoroalkylées et polyfluoroalkylées (PFAS) des échantillons aqueux

Paramètres	Acide perfluorobutanoïque (PFBA), acide perfluorobutane sulfonique (PFBS), acide perfluoropentanoïque (PFPeA), acide perfluorohexanoïque (PFHxA), acide perfluorohexane sulfonique (PFHxS), acide perfluoroheptanoïque (PFHpA), acide perfluorooctanoïque (PFOA), acide perfluoroctane sulfonique (PFOS), acide perfluorononanoïque (PFNA)
Conservation et entreposage	Récipients en matière plastique (PEHD). Vu que les récipients plastiques peuvent contenir des PFAS, il faut vérifier au préalable, à l'aide d'un contrôle témoin, si les récipients utilisés sont adéquats. Les PFAS pouvant s'adsorber sur le verre, il ne faut pas utiliser de récipients en verre.
Préparation des échantillons	Extraire des échantillons limpides sur le plan visuel Échantillons troubles : filtrer sur matériau inerte ou décanter pendant au moins 12h à T < 5 °C, puis prélever et analyser le surnageant
Traitement des échantillons	Ajouter des PFAS marqués isotopiquement, à titre de standards internes ; au besoin, concentration à l'aide de l'extraction sur phase solide SPE
Technique d'analyse	LC-MS/MS ; calcul de la teneur sur la surface totale des isomères linéaires et ramifiés ; pour les PFOS, la quantification se fait pour le fragment m/z 80.
Expression du résultat	en µg/l
Seuil de quantification	0,001 µg/l, pour chaque substance
Document de référence	[44] DIN 38407-42 (technique d'analyse) ; autres indications importantes voir au chapitre 6.10
Autres méthodes	

S-29

Phosphore total dans les échantillons solides

Paramètres	Phosphore (P) total dans les matières solides
Conservation et entreposage	Pas de mesures particulières à prendre ; transporter les échantillons dans des récipients étanches (récipient en verre ; éventuellement des seaux en plastique pour les grands échantillons)
Préparation des échantillons	Séparer au tamis les morceaux humides les plus gros, puis les concasser à part. Le matériau broyé doit ensuite être remélangé à l'échantillon. Lorsque l'échantillon se présente sous la forme d'agglomérats, il peut être séché à 40 °C.
Traitement des échantillons	Extraction à l'aide d'un acide puissant (généralement de l'eau régale, du HNO_3 avec du H_2O_2 ou d'autres dissolutions acides oxydatives) par décomposition sous pression (p. ex. micro-ondes) ou décomposition ouverte
Technique d'analyse	ICP-OES ou ICP-MS
Expression du résultat	En mg/kg d'échantillon sec (105 °C)
Seuil de quantification	10 mg/kg
Document de référence	[45] : SN EN 16174 : 2012
Autres méthodes	D'autres procédés de décomposition et d'autres méthodes de mesure peuvent être utilisés, à condition que leurs résultats soient comparables à ceux du procédé de référence (traitement à l'eau régale selon DIN EN 16174).

E-29

Phosphore total dans les échantillons aqueux	
Paramètres	Phosphore (P) total dans l'eau / les eaux usées
Conservation et entreposage	Pas de mesures particulières à prendre ; transporter les échantillons dans des récipients étanches (récipient en verre ; seaux en plastique)
Préparation des échantillons	Pour les échantillons d'eaux usées, il faut déterminer la teneur totale. Les échantillons troubles doivent être homogénéisés avant la mesure. Les matières en suspension doivent être incluses.
Traitement des échantillons	Extraction à l'aide d'un acide puissant (généralement de l'eau régale, du HNO_3 avec du H_2O_2 ou d'autres dissolutions acides oxydatives) par décomposition sous pression (p. ex. micro-ondes) ou décomposition ouverte
Technique d'analyse	P total selon ICP-OES ou ICP-MS, phosphate par photométrie après réaction de l'orthophosphate avec des ions d'antimoine et de molybdate pour former un complexe de molybdate de phosphore, qui peut être réduit en phosphore-bleu de molybdène à l'aide d'acide ascorbique. L'absorbance du colorant est mesurée à une longueur d'onde de 880 nm.
Expression du résultat	en mg P/l
Seuil de quantification	0,01 mg P/l
Documents de référence	[46] : DIN EN ISO 6878 (Méthode spectrométrique)
Autres méthodes	D'autres procédés de décomposition et d'autres méthodes de mesure peuvent être utilisés, à condition que leurs résultats soient comparables à ceux du procédé de référence (DIN EN ISO 6878).

S-30

Sels solubles	
Paramètres	Paramètres totaux : sels solubles, substances dissoutes totales
Conservation et entreposage	Pas de mesures particulières à prendre ; transporter les échantillons dans des récipients étanches (récipient en verre ; éventuellement des seaux en plastique pour les grands échantillons)
Préparation des échantillons	Lixiviat aqueux selon le procédé S-22 : lixiviat OLED neutre (test 2)
Technique d'analyse	Gravimétrie du résidu sec après évaporation du lixiviat filtré (0,45 µm)
Expression du résultat	En mg/kg d'échantillon sec (105 °C). La valeur pour l'échantillon solide est extrapolée à partir de la valeur mesurée dans le lixiviat aqueux.
Seuil de quantification	En 100 mg/kg MS
Documents de référence	
Autres méthodes	

S-31

Dioxines et furanes dans les poussières de filtres, les cendres et les mâchefers

Paramètres	Dibenzo-p-dioxines et dibenzofuranes 2,3,7,8-chlorosubstituées (PCDD / PCDF)
Conservation et entreposage	Pas de mesures particulières à prendre ; transporter les échantillons dans des récipients étanches (récipient en verre ; éventuellement des seaux en plastique pour les grands échantillons)
Préparation des échantillons	Sécher, broyer, moudre selon le chapitre 4.2 .
Traitement des échantillons	Décomposition de la matrice de l'échantillon ; extraction au Soxhlet à l'aide de toluène après addition de standards internes marqués $^{13}C_{12}$. Purification de l'extrait en plusieurs étapes, par chromatographie sur gel de silice et oxyde d'aluminium traités de différentes manières. Réduction du volume de l'extrait à l'aide de l'évaporateur rotatif et élimination du solvant dans le flux d'azote
Technique d'analyse	HR-GC-MS ; chromatographie gazeuse/spectrométrie de masse de haute définition ; mesure de tous les congénères 2,3,7,8-chlorosubstitués
Expression du résultat	En ng/kg d'échantillon sec (105 °C) : il faut déterminer la somme des facteurs d'équivalence toxique 2,3,7,8-TCDD en appliquant les facteurs d'équivalence toxique TEF-OMS 2005 (voir chapitre 6.4)
Seuil de quantification	En fonction du congénère : 3 - 10 ng/kg MS 1 ng TEQ/kg MS (somme des congénères pondérée par les facteurs d'équivalence toxique selon les TEF-OMS 2005 ; attribution de la valeur zéro pour les congénères dont la teneur se situe en dessous du seuil de quantification ; «lower bound»)
Document de référence	[47] VDI 3499 Blatt 1 (Verein Deutscher Ingenieure, Richtlinie 3499 Blatt 1)
Autres méthodes	D'autres procédés d'extraction, de purification et d'autres méthodes de mesure sont admis, à condition qu'ils produisent des résultats identiques à ceux du procédé de référence (VDI 3499 Blatt 1). Cela signifie notamment que le laboratoire participe à des essais circulaires correspondants ou à des comparaisons entre laboratoires, et que les résultats de ces comparaisons se situent dans les limites de l'incertitude de mesure déterminée lors de la validation des méthodes de mesure pour les substances organiques à l'état de traces.

S-32

Dioxines et furanes ainsi que biphényles polychlorés comparables aux dioxines(PCB coplanaires) dans le sol et les matériaux d'excavation	
Paramètres	Dibenzo-p-dioxines et dibenzofuranes 2,3,7,8-chlorosubstituées (PCDD / PCDF) ainsi que biphényles polychlorés analogues aux dioxines (PCB coplanaires ou dl-PCB)
Conservation et entreposage	Pas de mesures particulières à prendre ; transporter les échantillons dans des récipients étanches (récipient en verre ; éventuellement des seaux en plastique pour les grands échantillons)
Préparation des échantillons	Sécher, broyer, moudre selon le chapitre 4.2 .
Traitement des échantillons	Extraction au Soxhlet à l'aide de toluène après addition de standards internes marqués $^{13}C_{12}$. Purification de l'extrait en plusieurs étapes, par chromatographie sur gel de silice et oxyde d'aluminium traités de différentes manières. Réduction du volume de l'extrait à l'aide de l'évaporateur rotatif et élimination du solvant dans le flux d'azote
Technique d'analyse	HR-GC-MS ; chromatographie gazeuse/spectrométrie de masse de haute définition ; mesure de tous les congénères 2,3,7,8-chlorosubstitués
Expression du résultat	En ng/kg d'échantillon sec (105 °C) : il faut déterminer la somme des facteurs d'équivalence toxique 2,3,7,8-TCDD en appliquant les facteurs de conversion TEF-OMS 2005 (voir chapitre 6.4)
Seuil de quantification	En fonction du congénère : 1 - 10 ng/kg MS 1 ng/kg MS pour la somme des facteurs d'équivalence toxique selon l'OMS (attribution de la valeur zéro pour les congénères dont la teneur se situe en dessous du seuil de quantification ; « lower bound »)
Document de référence	[48] : SN EN 16190 : 2019
Autres méthodes	D'autres procédés d'extraction, de purification et d'autres méthodes de mesure sont admis, à condition qu'ils produisent des résultats identiques à ceux du procédé de référence (DIN EN 16190). Cela signifie notamment que le laboratoire participe à des essais circulaires correspondants ou à des comparaisons entre laboratoires, et que les résultats de ces comparaisons se situent dans les limites de l'incertitude de mesure déterminée lors de la validation des méthodes de mesure pour les substances organiques à l'état de traces.

6 Précision sur certaines méthodes et classes de polluants

Ce chapitre fournit des explications plus approfondies sur certaines méthodes et classes de polluants.

6.1 Hydrocarbures aliphatiques C5 - C10 (S-3, E-3)

Le paramètre des hydrocarbures aliphatiques C5 - C10 concerne les hydrocarbures aliphatiques relativement solubles dans l'eau provenant d'essences et de mélanges de solvants similaires.

Pour la détermination de C5 - C10, on propose une méthode de chromatographie en phase gazeuse permettant de déterminer quantitativement les n-alcanes depuis le n-pentane (C5H12) jusqu'au n-décane (C10H22). Les mélanges d'hydrocarbures tels que les essences contiennent, outre des n-alcanes, une multitude d'autres hydrocarbures aliphatiques qui ne peuvent être déterminés individuellement qu'au prix d'un important surcroît de travail, bien qu'ils représentent la majeure partie de l'essence. Pour les déterminer eux aussi, on effectue une analyse chromatographique globale supplémentaire, où la surface de tous les pics (signaux) du chromatogramme (GC-FID) est additionnée (temps de rétention du n-pentane jusqu'au n-décane). Le n-hexane sert de composé de référence pour l'interprétation (facteur de réponse du n-hexane dans le chromatogramme GC-FID).

Cependant, avec cette méthode, on détermine non seulement les hydrocarbures aliphatiques, mais également les hydrocarbures aromatiques monocycliques (benzène, toluène, éthylbenzène et les xylènes – BTEX). Pour exprimer la teneur en hydrocarbures aliphatiques C5 - C10, il faut donc soustraire la teneur en BTEX de la teneur globale obtenue par l'intégration du chromatogramme.

L'évaluation peut également se faire par la spectrométrie de masse. Les masses typiques pour les fragments alkyles (p. ex. les masses 55 - 57) sont alors utilisées et la quantification s'effectue sur la base des facteurs de réponse de plusieurs alcanes définis.

6.2 Indice hydrocarbures C10 - C40 (S-9, E-9)

Lors de la détermination de la teneur en hydrocarbures d'échantillons solides ou aqueux par la méthode décrite dans la norme DIN 38409-18 [49] , abandonnée entre temps, ou par la méthode n° 48 des Directives du DFI [4] (méthodes IR), on utilisait soit du tétrachlorure de carbone, soit du 1,1,2-trichlorotrifluoréthane. Ces deux substances appauvrissant la couche d'ozone ne doivent plus être utilisées, même à des fins d'analyse.

La méthode de dosage des hydrocarbures alternative à la méthode IR est leur détermination par chromatographie en phase gazeuse. Avec cette méthode, l'échantillon est extrait avec un solvant non halogéné, avant d'être quantifié par chromatographie en phase gazeuse. Les substances détectées sont celles dont la température d'ébullition se situe entre celle du décane (C10H22, point d'ébullition 175 °C) et du tétracontane (C40H82, point d'ébullition 525 °C), p. ex. les n-alcanes, les isoalcanes, les alkylbenzènes, les alkylnaphtalènes

et les composés aromatiques polycycliques, pour autant qu'ils n'aient pas été absorbés sur la colonne de florisil pendant la purification. Il n'est pas possible de quantifier les hydrocarbures volatils (p. ex. les essences) selon cette norme [34], [35].

Il existe aujourd'hui des procédés internationaux normés et validés aussi bien pour les échantillons aqueux que pour les échantillons de sol ou de déchets. Ces méthodes ont été incluses dans la présente édition de l'aide à l'exécution. Dans le cas de l'analyse par GC, on parle d'indice hydro-carbures C10 - C40.

Sur la base de nombreux essais comparatifs, il est prouvé que les analyses effectuées avec les méthodes IR et GC conduisent à des résultats, certes comparables, mais souvent divergents. Des écarts d'une certaine importance peuvent se présenter avec des échantillons particuliers, p. ex. ceux contenant une fraction d'huile à température d'ébullition très élevée (les hydrocarbures > C40 ne sont pas détectés par GC) ou des échantillons avec une très forte teneur en HAP (lesquels ne sont pas entièrement retenus par le florisil). Comme signalé ci-dessus, les mélanges d'hydrocarbures avec un faible point d'ébullition (essence, solvants de nettoyage, fractions légères du pétrole) ne sont également pas détectés par GC. Cela permet une délimitation précise par rapport à la méthode permettant de déterminer les hydrocarbures volatils C5 - C10 (voir E-3 et S-3). Il est par conséquent important que la méthode utilisée soit toujours documentée avec les résultats des mesures. De plus, il convient de strictement suivre les consignes de la nouvelle méthode de mesure par GC, en particulier en ce qui concerne l'activité du florisil et le recouvrement du mélange standard, afin que les valeurs obtenues par les laboratoires soient comparables.

Préparation des échantillons fortement contaminés :
S'agissant de l'indice hydrocarbure C10 - C40, des essais ont montré que le processus de séchage à 40 °C pouvait entraîner des résultats jusqu'à 20 % inférieurs aux teneurs réelles. Il est toutefois difficile de quantifier ces pertes, car elles dépendent de différents facteurs (caractéristiques de l'échantillon [teneur en eau, matrice organique, etc.] et composition des hydrocarbures [diesel/huile de chauffage frais avec forte teneur d'hydrocarbures à chaîne courte, lubrifiant, huiles techniques, etc.]).

La désagrégation/l'homogénéisation d'échantillons se présentant sous la forme d'agglomérats ne peut généralement se faire qu'à l'état sec. Lors du traitement des échantillons frais, non séchés, il faut ajouter une très grande quantité de sulfate de sodium (pour le séchage). (Selon DIN ISO 11464, pour 250 g de sol, 200 g de sulfate de sodium et 50 g de sulfate de magnésium). On aboutit ainsi à une petite quantité d'échantillon homogénéisée, faisant que la représentativité de l'échantillon de laboratoire n'est pas garantie. Il en résulte que la dispersion lors de la détermination multiple est bien plus importante que lors du séchage et de l'homogénéisation d'une plus grande quantité d'échantillon (voir aussi la quantité minimale d'échantillon au chapitre 4.2). La dispersion due à la petite quantité d'échantillon peut souvent être supérieure à 20 % et peut par conséquent influer sur le résultat davantage que l'éventuelle perte par séchage.

Le procédé ci-après est recommandé pour la préparation/l'homogénéisation en vue de la détermination de l'indice hydrocarbures :

Les échantillons dégageant une forte odeur d'hydrocarbures volatils (essence, diesel frais ou autres) sont généralement homogénéisés sans séchage, car ce dernier entraînerait de très grandes pertes. Les grandes pierres peuvent être retirées de l'échantillon manuellement, être concassées dans le broyeur/moulin et être remélangées avec l'échantillon original. Cette façon de faire est recommandée également pour éviter que les broyeurs et moulins ne soient trop souillés par des échantillons fortement contaminés.

Tous les autres échantillons sont séchés (à 40 °C au maximum). Après séchage, le matériau est moulu pour atteindre la granulométrie souhaitée et procéder aux analyses nécessaires.

6.3 HAP (S-13, E-13)

Par « hydrocarbures aromatiques polycycliques » (HAP), on entend des composés aromatiques possédant des cycles condensés. Au sens large, on considère également comme des HAP leurs dérivés substitués. Cependant, seuls quelques représentants des HAP non substitués sont significatifs du point de vue écotoxicologique et donc cibles d'investigations. Seuls les 16 HAP proposés par l'agence EPA (priority pollutants list) sont analysés.

Lors de la détermination des HAP, il faut veiller à choisir une méthode d'extraction permettant de récupérer la totalité des substances contenues dans la matrice de l'échantillon.

6.4 PCB et dioxines (S-12, E-12, S-31, S-32)

6.4.1 Facteurs de conversion des PCB

Les biphényles polychlorés (PCB) sont un groupe 209 congénères de composés aromatiques polychlorés, contenant entre 1 et 10 atomes de chlore. Les PCB ont toujours été utilisés sous forme de mélange de plusieurs congénères, qui ne se trouvent donc jamais isolément dans les échantillons provenant de sites pollués.

La détermination de tous les 209 congénères est cependant une procédure très complexe. Généralement, on analyse donc uniquement certains congénères significatifs, à partir desquels on extrapole ensuite la teneur totale. Dans les analyses effectuées selon l'OSites et l'OLED, c'est la somme des congénères n° 28, 52, 101, 138, 153 et 180 qui est multipliée par le facteur 4,3 pour obtenir la teneur totale en PCB. Ces six congénères constituent quelque 15 à 30 % des PCB trouvés dans les produits industriels, si bien que ce facteur permet généralement d'arriver très près de la « vraie » teneur totale en PCB.

D'autres méthodes de détermination ne prennent en compte que des congénères spécifiques ou alors – c'est le cas de l'OSol – la somme de sept congénères (appelés PCB indicateurs ou PCBi), soit les n° 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180. À noter qu'une détermination selon l'OSol donne une valeur quatre fois plus basse qu'une détermination selon l'OLED ou l'OSites.

6.4.2 PCB coplanaires, dioxines et furanes

Outre les six (ou sept) congénères mentionnés ci-dessus, qui sont relativement faciles à quantifier et servent de substances indicatrices, les mélanges industriels de PCB contiennent aussi d'autres PCB, plus toxiques. Ces congénères analogues aux dioxines (en anglais : *dioxin-like PCBs* ou *dl-PCBs*), aussi appelés PCB coplanaires, ont une toxicité comparable aux dibenzo-p-dioxines polychlorées (PCDD) et aux dibenzofuranes polychlorés (PCDF), comme le montre le Tableau 8.

Les PCB coplanaires ne sont en général pas pris en compte dans les investigations au sens de l'OLED, de l'OSol et de l'OSites, car leur détermination est aussi complexe que coûteuse. Néanmoins, ils peuvent être déterminants lorsque des denrées alimentaires sont contaminées (p. ex. eau potable ou poissons).

Tableau 8

Facteurs d'équivalence toxique selon l'OMS

Classe de substances	Nom abrégé	Nom	TEF-OMS 2005
Dibenzo-p-dioxines polychlorées	2378-TCDD	2,3,7,8-TetraCDD	1
	12378-PeCDD	1,2,3,7,8-PentaCDD	1
	123478-HxCDD	1,2,3,4,7,8-HexaCDD	0,1
	123678-HxCDD	1,2,3,6,7,8-HexaCDD	0,1
	123789-HxCDD	1,2,3,7,8,9-HexaCDD	0,1
	1234678-HpCDD	1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	0,01
	OCDD	OctaCDD	0,0003
Dibenzofuranes polychlorés	2378-TCDF	2,3,7,8-TetraCDF	0,1
	12378-PeCDF	1,2,3,7,8-PentaCDF	0,03
	23478-PeCDF	2,3,4,7,8-PentaCDF	0,3
	123478-HxCDF	1,2,3,4,7,8-HexaCCF	0,1
	123678-HxCDF	1,2,3,6,7,8-HexaCCF	0,1
	123789-HxCDF	1,2,3,7,8,9-HexaCCF	0,1
	234678-HxCDF	2,3,4,6,7,8-HexaCCF	0,1
	1234678-HpCDF	1,2,3,4,6,7,8-HeptaCCF	0,01
	1234789-HpCDF	1,2,3,4,7,8,9-HeptaCCF	0,01
	OCDF	OctaCDF	0,0003
dl-PCB non ortho	PCB 77	3,3',4,4'-TetraCB	0,0001
	PCB 81	3,4,4',5-TetraCB	0,0003
	PCB 126	3,3',4,4'5-PentaCB	0,1
	PCB 169	3,3',4,4'5,5'-HexaCB	0,03
dl-PCB mono-ortho	PCB 105	2,3,3',4,4'-PentaCB	0,00003
	PCB 114	2,3,4,4',5-PentaCB	0,00003
	PCB 118	2,3',4,4',5-PentaCB	0,00003
	PCB 123	2',3,4,4',5-PentaCB	0,00003
	PCB 156	2,3,3',4,4',5-HexaCB	0,00003
	PCB 157	2,3,3',4,4',5'-HexaCB	0,00003
	PCB 167	2,3',4,4',5,5'-HexaCB	0,00003
	PCB 189	2,3,3',4,4',5,5'-HeptaCB	0,00003

Source : M. van den Berg et al. [50]

Seul un petit pourcentage des PCB présents dans les mélanges industriels et les échantillons provenant de l'environnement sont des PCB coplanaires. Leur détermination n'en est que plus complexe. Néanmoins, les mélanges industriels ont souvent une composition analogue ; il est donc possible de se baser sur le profil des PCB pour en déduire une approximation de la teneur en PCB coplanaires (cf. Tableau 9).

Tableau 9

Facteurs de conversion entre teneur en PCB coplanaires et teneur totale en PCB

Conversion de :	Conversion en dl-PCB (OMS-TEQ) (µg/kg)	Diviseur (PCB → dl-PCB)	Références / remarques
Somme des 6 PCBi (mg/kg)	0,114	8 800	Schmid Peter et al. 2010 ; [51] PCB dans les poissons (calculé avec facteurs OMS-TEQ 1998)
Somme de 7 PCBi (mg/kg)	0,0985	10 100	Schmid Peter et al. 2010 ; [51] PCB dans les poissons (calculé avec facteurs OMS-TEQ 1998)
PCB totaux (somme des 6 PCBi × 4,3) (mg/kg)	0,026	38 500	Schmid Peter et al. 2010 ; [51] PCB dans les poissons (calculé avec facteurs OMS-TEQ 1998)
PCB totaux (somme de 6 PCBi × 4,3) (mg/kg)	0,008 - 0,046	20 000 - 125 000	M. Zenegg, EMPA Dübendorf ; PCB dans des échantillons de compost
PCB totaux (somme de 6 PCBi × 4,3) (mg/kg)	0,031	32 000	Arcadis Schweiz AG (anc. BMG Engineering AG) ; PCB dans des matériaux d'excavation pollués

M. Zenegg, EMPA Dübendorf ; données fournies, non publiées, 14 échantillons ; Arcadis Schweiz AG (anc. BMG Engineering AG) ; matériaux d'excavation pollués, données internes, non publiées.

Les facteurs de conversion des PCB dans les poissons publiés dans la référence bibliographie de P. Schmid et al. [51] doivent faire l'objet de comparaisons très prudentes avec les PCB des déchets de sites pollués, car, dans les poissons, la composition initiale des PCB a été modifiée en raison de la bioaccumulation. Il s'avère néanmoins que le facteur de conversion dans les systèmes biologiques est du même ordre de grandeur que celui des échantillons des sites pollués.

En résumé, dans une première approximation, on peut tabler sur un **facteur de conversion maximum** des 0,05 µg TEQ par mg de PCB totaux (somme des 6 i PCB × 4,3), soit un **rapport de 1 : 20 000**.

6.5 Anilines dans les solides (S-2)

Une étude comparative menée en 2012 dans cinq laboratoires a montré que la détermination d'anilines dans les matières solides donnait des résultats en partie caractérisés par une très grande dispersion [rapport non publié]. Ces écarts sont dus pour l'essentiel aux différentes manières de préparer les échantillons. Il est ainsi primordial de respecter à la lettre le protocole de préparation des échantillons décrit dans F-2, comme c'est le cas pour une méthode conventionnelle, notamment en ce qui concerne la sélection des standards internes, l'addition d'acide et l'utilisation d'agitateurs rotatifs.

6.6 Détermination des métaux lourds dans les échantillons de sol – Teneur totale par XRF ou extraction spécifique (S-6a, S-6b)

Les procédés de spectrométrie atomique les plus souvent utilisés pour la détermination du contenu en métaux lourds des solides sont la spectrométrie d'absorption atomique (SAA), la spectrométrie de fluorescence atomique (AFS), la spectrométrie d'émission optique (ICP-OES) et la spectrométrie de masse inorganique (ICP-MS). Toutes requièrent des extraits d'échantillons sous forme liquide. Cela signifie que les métaux lourds doivent tout d'abord être extraits des solides, en règle générale, avec des acides concentrés (extraction ou décomposition de l'échantillon). L'intensité de cette extraction ainsi que le choix de la solution utilisée déterminent la part du métal qui pourra être libérée. L'analyse par spectrométrie atomique qui suit détecte la teneur totale de métal en solution.

Par exemple pour l'OSol, la méthode de décompostition ou d'extraction de l'échantillon est décrite de manière détaillée (extraction pendant 2 heures avec de l'acide nitrique bouillant). De tels procédés détaillés ne permettent pas dans tous les cas de parvenir à la « véritable » teneur totale, mais permettent d'obtenir des résultats comparables ; certains éléments ne peuvent par exemple pas du tout être déterminés uniquement avec de l'acide nitrique, car seule une petite partie (moins de 10 %) de la teneur effective est extraite. Un exemple important est l'antimoine, présent dans les sols pollués des installations de tir. D'autres éléments, comme l'étain et le chrome, ont des comportements très différents selon la méthode d'extraction ou de décompostition utilisée.

Pour la détermination du contenu total de tous les métaux, il existe en principe deux méthodes, qui permettent dans tous les cas de déterminer la « part totale » en métaux lourds.

- Tout d'abord, on peut utiliser des procédés de décompostition ; dans ce cas, la totalité de l'échantillon, notamment les roches siliceuses, est complètement dissoute. On peut citer comme exemples de telles décompostitions la fusion alcaline ou la décompostition acide avec de l'acide fluorhydrique. Ces procédés de dissolution libèrent en général tous les éléments, y compris la part géogène. On parle alors de teneurs totales (véritables) (en anglais : *real total content*).
- La seconde possibilité pour déterminer le contenu total est l'analyse par fluorescence des rayons X (XRF pour X-ray fluorescence spectroscopy). Dans ce cas, la mesure par rayons X se fait directement sur l'échantillon sous forme solide. Ce procédé inclut également la part géogène.

L'OSites et l'OLED ne contiennent pas de prescriptions détaillées sur les méthodes à utiliser. La décompostition sous pression aux micro-ondes avec de l'acide nitrique ou de l'eau régale (mélange d'acides nitrique et chlorhydrique ; correspond à une extraction acide) est ici recommandée. Les parts de métaux lourds ainsi déterminées sont qualifiées de teneurs totales. Ce mode d'extraction ne saisit souvent pas la totalité de la partie géogène. Dans le domaine des sites pollués et des déchets, les concentrations mesurées sont généralement élevées et nettement supérieures à la teneur naturelle géogène. Ainsi, les différences entre la teneur totale « véritable » obtenue par XRF et la teneur mesurée dans un extrait acide sont en règle générale négligeables et la détermination du contenu total par XRF est également acceptée.

Les exceptions sont, comme déjà mentionné, l'antimoine et le chrome pour lesquels une extraction acide avec HNO_3/H_2O_2 conduit systématiquement à un résultat en deçà de la valeur réelle. C'est pourquoi une méthode d'extraction spéciale, avec ajout d'acides organiques, est décrite pour l'antimoine. Une décompostition à l'eau régale peut être utilisée à titre d'alternative équivalente (voir Tableau 10)

Tableau 10

Méthodes de décompostition/de mesure appropriées à la détermination des métaux dans les échantillons solides

+ : appropriée

± : en partie appropriée (cela dépend de la matrice et/ou de la forme chimique)

≠ : inappropriée (le composant à analyser n'est pas soluble dans les conditions acides ou précipite à nouveau)

Élément	Solvant utilisé : eau régale	Solvant utilisé : HNO_3/H_2O_2	Solvant utilisé : HNO_3/HCl/HF	XRF (X-ray fluorescence spectroscopy)	Remarque
As	+	+	+	+	Avec XRF on obtient en général des teneurs plus élevées qu'en milieu acide. Pour une appréciation au sens de l'OLED, les valeurs XRF doivent être converties en teneurs « solubles en milieu acide ».
Cd	+	+	+	+	
Cr	+	±	+	+	Le procédé XRF débouche généralement sur des valeurs plus élevées que la digestion acide, en raison de la matrice contenant du chrome. Pour une appréciation au sens de l'OLED, les valeurs XRF doivent être converties en teneurs « solubles en milieu acide ». Souvent peu soluble, demande du temps et température > 170 °C
Cu	+	+	+	+	
Hg	+	+	+	±	Lors de EDXRF (energy dispersive X-Ray fluorescence) des perturbations peuvent apparaître aux faibles concentrations.
Ni	+	+	+	+	
Pb	+	+	+	±	XRF n'est pas approprié pour l'analyse de matériaux provenant de buttes pare-balles contenant des morceaux de projectiles ou du plomb élémentaire.
Sb	+	≠	+	+	Dans le cas de HNO_3, l'oxyde peut précipiter : ajout d'acide organique
Zn	+	+	+	+	

6.7 Détermination des composés volatils dans les échantillons solides (S-3, S-8)

Hydrocarbures aliphatiques C5 - C10 ; BTEX, MTBE, HCC

La méthode EPA 5021 [6], utilisée comme base pour les méthodes S-3 et S-8, présente deux procédés avec différentes solutions d'extraction pour déterminer les composés volatils dans les échantillons solides. Pour les échantillons avec une faible teneur en composés volatils ainsi qu'une part de carbone organique inférieure à 1 %, l'extraction est réalisée avec une solution appelée Matrix-Modifier (solution aqueuse acide). Pour les échantillons avec une teneur élevée en composés volatils (qui ne peuvent pas être mesurés directement mais doivent être dilués) ou pour les échantillons avec un contenu en carbone organique supérieure à 1 %, l'extraction est réalisée avec du méthanol. Une prise aliquote de l'extrait de méthanol est diluée dans l'eau et analysée par Headspace ou Purge & Trap.

Différents essais avec des échantillons solides ont montré que les solutions aqueuses conduisent systématiquement à des résultats en deçà de la valeur réelle. Dans la présente aide à l'exécution, seul le méthanol est accepté comme solution pour la détermination des composés volatils. L'extraction avec du méthanol permet en outre l'analyse d'une prise aliquote plus grande et donc plus représentative. Le temps d'extraction décrit dans la méthode EPA 5021 (agiter pendant 10 min) conduit également à un résultat en deçà de la valeur réelle. Après avoir été agités intensivement et traités par ultrasons, les échantillons doivent au minimum reposer pendant au moins 12 heures, avant l'analyse d'une prise aliquote diluée dans l'eau.

6.8 Test de lixiviation visé par l'OLED (S-22)

L'OLED fait notamment dépendre la mise en décharge de déchets du respect de certaines valeurs limites dans le lixiviat des déchets et prescrit les tests appropriés (annexe 5, ch. 2.3, let. d, annexe 5, ch. 3.2, let. d, annexe 5, ch. 4.4, let. b et annexe 5, ch. 5.2, let. c, OLED).

Dans ce test, des déchets monolithiques, granuleux, pulvérulents ou boueux (les boues déshydratées en font également partie) sont lixiviés avec de l'eau dans une proportion pondérale de 1 : 10 (test n° 2). Pour étudier le lessivage des métaux lourds (sauf le chrome hexavalent, Cr[VI]), on pratique un deuxième test de lixiviation (test n° 1). Dans ce cas, du CO_2 est injecté en continu pour simuler un milieu légèrement acide.

En principe, les déchets sont lixiviés dans la forme sous laquelle ils seront mis en décharge. Par conséquent, si on envisage de stocker des déchets dans leur « état d'origine », le test de lixiviation doit porter sur cet état. S'il s'avère que les exigences ne sont pas satisfaites, que les déchets doivent donc être conditionnés avant d'être stockés, un nouveau test de lixiviation sera pratiqué sur la forme conditionnée. Un prébroyage préalable peut s'avérer indispensable pour des raisons pratiques. L'expérience a montré qu'il est nécessaire d'édicter des consignes quant à la finesse maximale de ce prébroyage, car le taux de lixiviation des polluants dépend étroitement de la granulométrie du matériel testé. Le prébroyage ne doit pas descendre au-dessous de 0,5 cm. Les matériaux fins qui en résultent ne sont pas remis dans l'échantillon.

C'est la nature de l'échantillon et la taille du récipient de lixiviation qui devraient dicter le choix du système approprié. Notons qu'il faut assurer un mélange du lixiviat aqueux suffisant, tout en évitant une abrasion excessive d'origine mécanique.

Méthode d'agitation
Dans la pratique, c'est l'agitateur rotatif qui s'est imposé. Les agitateurs orbitaux ne permettent souvent pas d'assurer un mélange suffisant. Il en résulte de très grandes différences dans le comportement de certains polluants soumis à lixiviation. Pour que les résultats obtenus dans les différents laboratoires soient comparables, seul l'agitateur rotatif est désormais autorisé. Mais il ne peut pas être utilisé pour la lixiviation acide (test n° 1 avec du CO_2) pour des raisons techniques. Dans ce cas, on ne continue de secouer l'échantillon à la main qu'au début et à la fin de la lixiviation. Le reste du temps, il n'est pas agité, car l'injection de CO_2 assure un certain mélange.

Exceptionnellement, pour comparer avec des séries de tests pluriannuelles existantes, on peut continuer de produire également un lixiviat sous 48 heures.

6.9 TOC und TOC400 (F-25a, F-25b)

L'OLED fixe une valeur limite à la teneur en carbone organique total (COT) pour le stockage des déchets en décharge.

Jusqu'à présent la détermination du COT dans les sols et les déchets solides s'effectuait selon la norme DIN EN 15936 [38]. L'analyse selon cette norme saisit non seulement la part du carbone organique libérable plus rapidement du point de vue chimique et biologique, importante en ce qui concerne le potentiel de risques, mais également le carbone élémentaire (entre autres charbon, suie).

Depuis un certain temps, on s'efforce de considérer séparément ces différentes formes de carbone et de les évaluer individuellement du point de vue du respect des valeurs limites de l'OLED relatives au carbone organique.

Jusqu'à récemment, il n'existait pas de procédé de mesure quantitative normé concernant la différenciation de la part de carbone élémentaire et de la part de carbone organique, importante du point de vue du potentiel de risques. Cette lacune vient d'être comblée par la norme DIN 19539 [39]. Lors de l'analyse définie par cette norme, reposant sur la combustion du carbone dans un flux d'oxygène en fonction de la température, on réalise une séparation directe du carbone contenu dans l'échantillon en trois fractions, le COT400 (carbone organique libéré jusqu'à 400 °C), le CRO (carbone résiduel oxydable) et le TIC900 (carbone inorganique libéré) jusqu'à 900 °C.

Dans ce contexte, le COT400 est considéré, d'une part, comme le carbone organique le plus rapidement libéré d'un point de vue chimique et biologique, et, d'autre part, comme la part la plus importante dudit carbone du point de vue du potentiel de risque et du stockage en décharge [39]. Le carbone élémentaire est contenu dans le CRO.

Le Tableau 11 présente un résumé des notions et de leur signification, utilisées dans les deux normes évoquées :

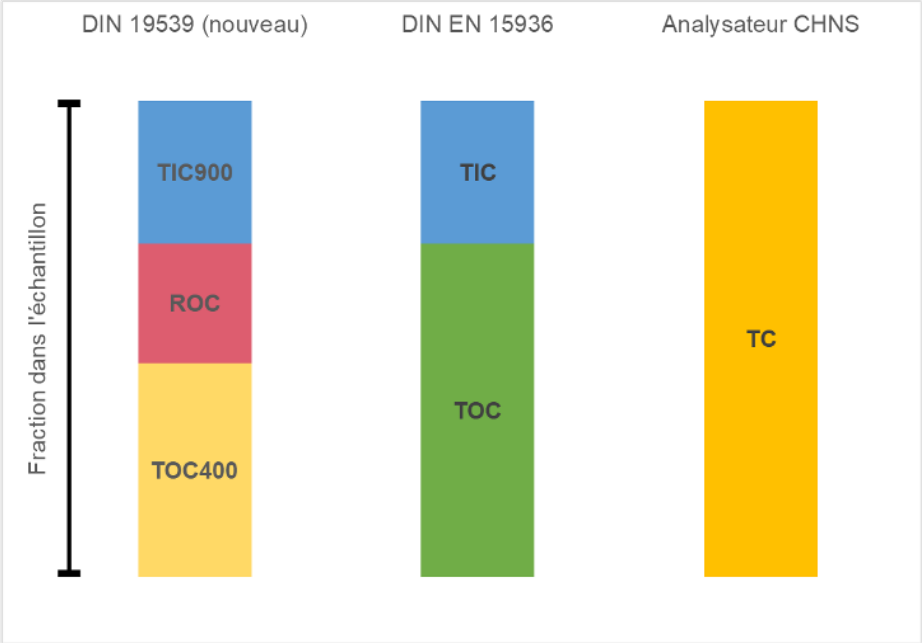
Tableau 11
Termes

Paramètre	**DIN 19539** [39]	**DIN EN 15936** [39]	**Signification**
COT400	X		Carbone organique total libéré jusqu'à 400 °C
CRO	X		Carbone résiduel oxydable ou carbone élémentaire
TIC900	X		Carbone inorganique total, libéré jusqu'à 900 °C
COT		X	Carbone organique total
TIC		X	Carbone inorganique total
CT			Carbone total

Par approximation et aux exceptions près, les relations suivantes entre les deux normes DIN évoquées sont valables (voir le diagramme ci-après) :

Figure 3

Différenciation du carbone



Remarque sur la Figure 3 : il s'agit d'une présentation schématique. Les parts réelles peuvent varier dans de grandes proportions.

Pour les considérations énergétiques (p. ex. calcul du degré d'efficacité des processus de combustion), on peut continuer d'utiliser le COT selon la norme DIN EN 15936 [38] ou la somme (COT400 + CRO) selon la norme DIN 19539 [39].

6.10 PFAS (S-28, E-28)

Les PFAS (substances perfluoroalkylées et polyfluoroalkylées) sont des composés organiques dans lesquels les atomes d'hydrogène de la chaîne carbonée d'au moins un atome de carbone ont été intégralement remplacés par des atomes de fluor. L'abréviation communément utilisée est PFAS (de l'anglais *per- and polyfluoroalkyl substances*). Selon l'OCDE, il existe au moins 4730 différents PFAS. *Distributed Structure-Searchable Toxicity (DSSTox)*, la base de données de l'EPA américaine, recense même 8163 PFAS. Plus de 1400 d'entre eux ont pu être attribués à plus de 200 utilisations.

Historiquement, ces substances ont été appelées agents de surface perfluorés (en anglais : *fluorosurfactants, fluorinated surfactant ou perfluorinated alkylated substance*), abrégés PFT, lesquels englobaient toutefois essentiellement les acides sulfoniques perfluorés et les acides perfluorocarboxyliques, avec les deux principales substances que sont l'acide perfluorooctanesulfonique (PFOS) et l'acide perfluorooctanoïque (PFOA). L'abréviation PFC, qui désigne les substances chimiques perfluorées et polyfluorées, n'est plus guère usitée non plus.

La norme DIN 38407-42 [44] contient encore le terme PFC. Dans le sens d'une harmonisation des aides à l'exécution publiées en Suisse par l'OFEV et les groupes de travail ad hoc, seule l'abréviation « PFAS » est à utiliser.

La fabrication technique de composés perfluorés peut produire, outre des isomères non ramifiés, des isomères ramifiés, spécialement dans les composés PFOA, PFHxS et PFOS (DIN 38407-42 [44]). Ces derniers se retrouvent également dans les échantillons prélevés dans la nature. Ces isomères doivent également être saisis quantitativement selon les méthodes d'analyse disponibles ; le résultat doit être inclus dans la somme des composés perfluorés, avec le nombre identiques d'atomes de carbone. La concentration prévue dans l'OSites s'applique par conséquent à la substance visée, y compris les isomères ramifiés.

Recommandation de quantification pour les PFAS : isomères linéaires et ramifiés
Pour quantifier les PFAS ramifiés et linéaires, il convient de procéder strictement selon DIN 38407-42 (F 42). Si la calibration se fait à l'aide d'un PFAS linéaire standard, c'est la surface totale, donc celle des isomères linéaires et ramifiés, qui doit être prise en compte dans les échantillons. Il faut relever qu'en comparaison des isomères linéaires, les différents fragments des isomères ramifiés peuvent présenter une intensité de signal très variable, ce qui peut se traduire par des écarts dans les résultats de leur évaluation.

Pour les PFOS, il faut indiquer dans tous les cas la teneur quantifiée sur le fragment m/z 80. Dans les conditions chromatographiques habituelles, les PFOS peuvent émettre plusieurs signaux d'isomères ramifiés, tandis que pour les autres PFAS, on n'enregistre généralement qu'un seul signal supplémentaire.

Remarques concernant le seuil de quantification
Dans le cas du procédé W-28, un seuil de quantification de 0,000001 mg/l (= 1 ng/l) est exigé pour certains PFAS. Cette limite très basse est requise afin de pouvoir respecter les futures dispositions légales relatives à l'eau potable. Les méthodes officielles actuelles (p. ex. DIN 38407-42 [44]) ne remplissent pas (encore) ces exigences. Ces dernières ne peuvent être satisfaites qu'au moyen de processus d'enrichissement complexes et de systèmes LC-MS/MS de haute résolution. À cette fin, il faut en outre que l'équipement d'échantillonnage, les récipients de prélèvement et la pureté des substances chimiques utilisées satisfassent des critères très sévères.

Potentiel global de PFAS, précurseurs compris
En plus des substances individuelles normalement attestées, un grand nombre de composés fluorés de différentes longueurs de chaîne sont utilisés. La dégradation microbienne peut transformer certains d'entre eux en acides alkylcarboxyliques et alkylsulfoniques perfluorés.

Vu la multitude de ces composés précurseurs potentiels, il est impossible dans la pratique de recenser toutes les substances individuelles qui peuvent aboutir à ces produits de dégradation pertinents. Il est toutefois possible de réunir davantage d'informations sur la présence d'autres composés organofluorés en déterminant des paramètres cumulatifs

- **EOF** (fluor organique extractible) et **AOF** (fluor organique adsorbable) : l'EOF recouvre toutes les substances organiques qui peuvent être extraites d'un échantillon à l'aide d'un solvant polaire et dont la combustion consécutive de l'extrait produit du fluorure d'hydrogène. Une extraction acide ou basique additionnelle permet de saisir également les composés de fluorocarbone ioniques. Dans ce cas, c'est le ion fluorure qui est mesuré dans le gaz de combustion récupéré. L'inconvénient de cette méthode de détermination est le seuil de quantification relativement élevé (de l'ordre de 10 µg/kg), qui se situe le plus souvent au-dessus de la valeur

déterminante pour un traitement plus poussé des déchets ou du site contaminé. En outre, ce procédé ne fournit aucune information sur la forme du fluor organique présent.

- **TOP Assay :** pour la méthode TOP Assay, l'échantillon est traité au moyen d'un oxydant puissant, qui doit accélérer le processus de dégradation oxydatif potentiel tel qu'il pourrait survenir dans la nature et lors duquel se forment les PFAS, mentionnés ci-dessus. Après l'oxydation, les substances individuelles sont mesurées à l'aide des procédés éprouvés LC-MS. L'avantage de cette méthode réside dans le seuil de quantification plus bas que dans le cas de l'EOF. Qui plus est, ne sont saisies que les substances constituant les produits recherchés dans le processus oxydatif. On suppose que les composés qui ne sont pas dissociés durant le processus oxydatif ne sont pas non plus dégradables par des processus microbiens. Le désavantage ici réside dans la complexité de l'analyse. Chaque échantillon doit en effet être mesuré deux fois : une fois avec et une fois sans préparation oxydative. La différence entre ces deux mesures indique alors le potentiel de formation de PFAS additionnels. Le processus oxydatif n'est pas normalisé, signifiant que les résultats peuvent varier en fonction des conditions, ce qui rend difficile les comparaisons entre laboratoires.

6.11 Perte au feu / Résidu après calcination (S-26)

L'annexe 5, ch. 2.1, let. g et ch. 2.3, let. a, OLED exige que les matériaux mis en décharge aient une teneur d'au moins 95 % (en poids) de composés minéraux (p. ex. silicates, carbonates ou aluminates). Une méthode simple pour mesurer globalement cette fraction est la perte au feu : l'échantillon est chauffé lentement à 550 °C et calciné et les matières organiques, oxydées en CO_2, s'échappent. Le résidu correspond à la fraction minérale, non volatile et inerte du matériel.

À noter que l'hydroxyde de calcium présent dans l'échantillon peut fixer le CO_2 et former du carbonate de calcium durant la calcination, ou le fer élémentaire fixer l'O_2 et s'oxyder. Ces réactions alourdissent le résidu après calcination et doivent être prises en compte dans l'évaluation du résultat.

6.12 Analyse des matériaux terreux et d'excavation provenant de buttes pare-balles et de stands de tir

La procédure décrite ci-après peut être appliquée pour les analyses en laboratoire destinées à déterminer les teneurs en métaux lourds de matériaux terreux et d'excavation provenant de buttes pare-balles et de stands de tir.

Les **échantillons contenant des morceaux de métal relativement grands (> 2 mm**) constituent un défi de taille pour les analyses chimiques, car ces fragments ne peuvent pas être réduits à la taille requise (en règle générale de l'ordre de 0,1 mm) avec les appareils usuels des laboratoires et ne peuvent par conséquent pas être homogénéisés. Cette difficulté doit toutefois être relativisée par le fait que les échantillons contenant des fragments de projectiles visibles à l'œil nu sont à ce point pollués qu'ils doivent impérativement être traités (en règle générale par lavage) avant leur mise en décharge. **Il est dès lors permis de partir du principe qu'une analyse en laboratoire est superflue lorsque des parties de balles particulaires sont visibles lors du prélèvement des échantillons sur le terrain.**

La procédure ci-dessous est proposée pour déterminer les teneurs en plomb et en antimoine dans les matériaux provenant de buttes pare-balles sur les stands de tir et **contenant, le cas échéant, des parties plus petites de projectiles** :

1.) Tri manuel des grands morceaux de projectiles et des particules
2.) Concassage de l'échantillon, la partie minérale étant réduite à < 2 mm, alors que les morceaux de projectiles > 2 mm sont mis en évidence (broyage sélectif).
3.) Ces deniers sont extraits par tamisage (tamis à 2 mm).
4.) Classification des morceaux de projectiles extraits à l'aide d'aimants dans les catégories « magnétique » et « non magnétique », puis quantification de ces fractions par pesage
5.) Broyage fin de la partie de l'échantillon < 2 mm, après extraction des morceaux > 2 mm, digestion acide et détermination chimique en milieu humide du plomb et de l'antimoine (points 1 - 4)

L'analyse chimique en milieu humide de la fraction < 2 mm se fait donc sans les morceaux de métal précédemment écartés, ce qui doit être précisé dans le rapport d'analyse.

Pour évaluer la charge totale, les teneurs obtenues par analyse chimique et les parties tamisées sont additionnées. La charge totale en plomb est calculée comme suit :

$\text{Plomb}_{(\text{teneur totale de l'échantillon})}$ = partie non magnétique$_{(> 2\ \text{mm})}$ + partie de l'analyse chimique$_{(< 2\ \text{mm})}$.

Remarque : l'expérience montre que les parties des projectiles non magnétiques sont constituées presque intégralement de plomb, alors que les particules magnétiques ne contiennent pratiquement pas de plomb.

Il n'est pas recommandé d'utiliser l'analyse par fluorescence des rayons X (XRF pour X-ray fluorescence spectroscopy) pour les échantillons contenant des pièces métalliques, car les résultats obtenus sont inférieurs aux valeurs réelles en raison de la faible profondeur de pénétration des rayons X dans les morceaux de métal sous forme élémentaire. Il convient d'en tenir compte également lors des examens sur le terrain à l'aide d'analyseurs XRF portables.

L'expérience montre que les écarts sont considérables lorsque des échantillons chargés en plomb sous forme élémentaire sont soumis à plusieurs analyses et dépassent les incertitudes de mesure validées. Il se peut par conséquent que les résultats obtenus soient entachés d'une marge d'erreur supérieure à la normale.

Pour de plus amples renseignements sur les investigations de buttes pare-balles et, en particulier, sur la procédure à suivre et les exigences techniques pour les analyseurs XRF mobiles (mXRF), veuillez consulter les documents suivants : « Anleitung zum Einsatz mobiler XRF-Geräte bei der Untersuchung und Sanierung von Schiessanlagen » de l'AWEL (Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft) et de l'ALN (Amt für Landschaft und Natur) du canton de Zurich [52], l'aide à l'exécution du DDPS : « Altlastenbearbeitung VBS : Untersuchung der Belastungen auf Schiessplätzen und Schiessanlagen des VBS – Wegleitung » [53] ; et la notice technique de l'ASR : Élimination des déchets de chantier pollués dans des installations (ex situ) [54].

6.13 Paraffines chlorées dans les déchets de chantier (masses d'étanchéité des joints)

Dans la partie « Diagnostic des polluants et informations concernant l'élimination des déchets de chantier » du module de l'aide à l'exécution « Déchets de chantier » [55]) est mentionné le groupe de substances des paraffines chlorées (PC). Ces dernières ont été utilisées dans différents produits pour remplacer les PCB. Les masses d'étanchéité des joints surtout peuvent contenir d'importantes quantités de paraffines chlorées.

Le terme paraffines chlorées désigne un grand nombre d'hydrocarbures chlorés à chaîne longue. Ces substances ont été utilisées sous forme de mélanges techniques incluant différentes longueurs de chaînes et différents degrés de chloration.

- PC à chaîne courte C10 - C12 ; part de chlore : env. 50 à 60 % en poids*
- PC à chaîne moyenne C14 - C17 ; part de chlore : env. 42 à 57 %*
- PC à chaîne longue > C18 ; part de chlore : env. 40 à 50 %*

*La part de chlore théoriquement possible varie entre 11 à 15 % en poids (paraffines chlorées avec un seul atome de chlore) et 85 % (paraffines chlorées où la totalité de l'hydrogène a été remplacé par du chlore).

Cette large palette de composés possibles complique la quantification des paraffines chlorées.

Le module de l'aide à l'exécution « Déchets de chantier » [55] prescrit que les masses d'étanchéité des joints dont la teneur en paraffines chlorées est supérieure à 10 000 mg/kg PC-Cl doivent bénéficier d'une autorisation pour être incinérées dans une usine d'incinération des ordures ménagères (UIOM) ou être éliminées dans une installation d'incinération des déchets spéciaux. La teneur en paraffines chlorées est en l'occurrence explicitement indiquée sous forme de teneur en chlore. Il n'existe toutefois aucune méthode normalisée pour déterminer la teneur en paraffines chlorées rapportée à la teneur en chlore.

Pour définir la filière d'élimination approprié pour ces produits, il suffit toutefois de déterminer la teneur totale en chlore des masses d'étanchéité des joints et de s'appuyer sur cette valeur.

Motif : la teneur totale en chlore dans les masses d'étanchéité des joints est l'addition du chlore lié organiquement (p. ex. PCB, paraffines chlorées, PVC) et du chlore inorganique (en général sels de chlorure, mais contient également des chlorites, des chlorates, des perchlorates). Lors de l'incinération, le chlore lié organiquement est transformé en acide chlorhydrique inorganique (HCl). L'incinération de composés organiques chlorés peut en outre produire des dibenzo-dioxines (PCDD) et des dibenzofuranes polychlorés (PCDF).

Méthodes de mesure possibles

Détermination du chlore total (= somme du chlore lié organiquement et de chlore inorganique [chlorure, chlorite, chlorate, perchlorate])

- XRF (analyse par fluorescence des rayons X) ; avantages : rapide, relativement bon marché ; inconvénient : indication quantitative dépend fortement de la matrice.
- CIC (Combustion Ion Chromatography ; combustion suivie d'une détermination du chlorure obtenu à l'aide de la chromatographie ionique) ; avantages : indépendant de la matrice, analyse quantitative ; inconvénient : coût élevé.

Détermination du chlore lié organiquement

- EOX (halogènes organiques extractibles) ; avantages : indépendant de la matrice, le chlore inorganique n'est pas englobé ; inconvénients : coût, les polymères (p. ex. PVC) ne sont pas inclus, d'autres halogènes tels que le brome et l'iode sont par contre englobés.
- AOX (halogènes organiques adsorbables) ; avantages : indépendant de la matrice, le chlore inorganique n'est pas englobé ; inconvénients : coût, les polymères (p. ex. PVC) ne sont pas inclus, d'autres halogènes tels que le brome et l'iode sont par contre englobés ; plutôt inapproprié pour une matrice organique telle que la masse d'étanchéité des joints.

Détermination des paraffines chlorées

- GC-ECD (gas chromatograph-electron capture detector) ou GC-MS (EI ou NCI) ; avantages : détermination quantitative des paraffines chlorées, distinction possible entre PC à chaînes courte, moyenne et longues ; inconvénients : le procédé n'est pas standardisé (normalisé), dépend de la quantification des conditions de mesure et des standards de référence, conversion de la part de chlore également par le biais d'un facteur empirique (p. ex. CI-PC = 0,5 x CP).

Il n'existe pas encore à l'heure actuelle de procédé standard pour déterminer les paraffines chlorées dans les déchets de chantier/les masses d'étanchéité des joints, raison pour laquelle aucune méthode de mesure n'est proposé au chapitre 5 .

6.14 Phosphore total dans des échantillons solides et aqueux (S-29, E-29)

Phosphore total dans les solides :
Le procédé ci-après est ce que l'on appelle un procédé « so called total » (correspond à la teneur totale telle qu'indiquée pour les métaux lourds). Dans les conditions décrites (décompostition oxydative avec de l'acide), on mobilise quelque 90 à 95 % du phosphore qui serait mesuré dans un procédé « real total » (correspond à la teneur totale telle que mentionnée pour les métaux lourds). La méthode « real total » est généralement une mesure XRF (analyse par fluorescence des rayons X) ou une décompostition totale (p. ex. à l'aide de LiBO2 ou de HNO3/HF), suivie d'une mesure ICP-OES ou ICP-MS. Ces procédés « real total » sont toutefois peu utilisés dans la pratique. Ils atteignent également les composés de phosphore minéraux difficilement solubles (part géogène dans les roches). Ces parties n'étant cependant pas pertinentes pour évaluer des matériaux contenant du phosphore récupérable, elles ne doivent pas être déterminées. Les procédés de décompostition à l'aide d'acides concentrés avec mesure ICP consécutive sont considérés comme l'état de la technique dans l'analyse environnementale.

Phosphore total dans les échantillons aqueux
Le phosphore peut se trouver sous diverses formes dans l'eau : les plus courantes sont les formes dissoutes tels que l'orthophosphate (PO_4^{3-}), les polyphosphates ($P_nO_{3n+1}^{-}$) et les phosphonates (sels de l'acide phosphoreux [H_3PO_3]). On rencontre en outre des produits techniques tels que des acides phosphoreux organiques. Les procédés décrits permettent d'oxyder les composés du phosphore en phosphate à l'aide d'une décompostition oxydative. Le phosphate peut ensuite être mesuré par des méthodes photométriques. La teneur en phosphore dans le phosphate peut également être déterminée à l'aide des procédés ICP-OES ou ICP-MS.

Il existe différents tests rapides dans le commerce (tests en cuve) permettant de déterminer le phosphore total dans les eaux usées. Ils fonctionnent selon le principe de la décompostition acide avec mesure photométrique consécutive du phosphate. Ils peuvent être utilisés s'il est garanti qu'ils produisent les mêmes résultats que le procédé de référence DIN EN ISO 6878.

Les tests en cuve commerciaux qui n'incluent pas de décompostition ne mesurent que les orthophosphates (PO_4^{3-}) et produisent par conséquent des résultats inférieurs aux valeurs de la détermination du phosphore total.

Glossaire

Conservation
Mesures prises pour éviter la perte de substances (dégazage, décomposition biologique, précipitation, réactions chimiques, etc.) durant l'entreposage (p. ex. entreposage au froid).

Eaux de percolation
Eu égard aux analyses conformément à l'ordonnance sur les sites contaminés, les eaux de percolation sont les eaux de pluie qui s'infiltrent dans le sol et qui proviennent de dépôts, de décharges ou de sites contaminés, entraînant des substances solubles de ces compartiments dans les eaux souterraines.

Eaux de percolation retenues
Eaux provenant d'une décharge ou d'un site contaminé et qui sont rejetées dans une eau de surface ou une canalisation (on parle aussi de lixiviats de déchage).

Essai
Détermination d'une ou de plusieurs caractéristiques selon une méthode définie aux fins d'évaluation du respect des exigences prescrites (évaluation de la conformité)

Évaluation
Le calcul de la teneur en polluant se fait sur la base d'un signal émis par un instrument de mesure approprié. Le calcul de la teneur totale qui en résulte dépend de la méthode utilisée et est décrit, si nécessaire, plus en détail aux chapitres 5 et 6 .
Exemples :
PCB : la somme des six congénères 28, 52, 101, 138, 153 et 180 multipliée par 4,3
HAP : détermination des 16 HAP de la liste EPA et, si nécessaire, indication d'autres HAP.

Laboratoire d'essais
La norme ISO/IEC 17025 qualifie un laboratoire effectuant des investigations au sens des définitions présentées ici de « laboratoire d'essais ». L'expression est donc reprise dans le présent document en lieu et place de « laboratoire ayant effectué les analyses » utilisé jusqu'à maintenant. Comme expression synonyme, parfois encore utilisée, on citera « organisme de contrôle ».

Matière sèche (MS)
La matière sèche est le pourcentage de l'échantillon séché à 105 °C jusqu'à obtention d'un poids constant, par rapport au poids total de l'échantillon original.

Mesure
Une mesure consiste en l'exécution d'activités planifiées dans le but d'obtenir une information quantitative au sujet d'une grandeur par comparaison avec une unité (exemple : mesure de la teneur en plomb selon ICP-OES). L'expression synonyme « détermination quantitative » est aussi souvent utilisée. Le « seuil de quantification » est par conséquent un terme courant, qui est utilisé également dans la présente aide à l'exécution.

Méthode appliquée par convention, dite méthode conventionnelle
Dans le chapitre 5 une méthode conventionnelle est une méthode réalisée selon une procédure définie précisément afin d'obtenir des résultats comparables. Lorsque l'expression « méthode conventionnelle » figure dans le titre d'un procédé donné, l'ensemble du procédé doit être réalisé selon cette méthode. Si l'expression ne figure que dans une étape du procédé, seule cette dernière doit être réalisée précisément selon cette méthode.

Méthode de mesure
Description générale de la démarche logique pour la réalisation d'une analyse quantitative (correspond aux méthodes décrites au chapitre 5 .

Procédé de mesure
Le procédé de mesure est l'application pratique d'une technique de mesure basée sur un principe d'analyse. Remarque : il est d'usage de documenter le procédé de telle manière qu'il contienne suffisamment de données pour réaliser une expérience correspondante (en règle générale, cela correspond au mode opératoire standard du laboratoire).

Préparation des échantillons
Traitement préliminaire des matériaux d'un échantillon afin d'obtenir un échantillon partiel homogène représentatif pour l'analyse subséquente (p. ex. séchage, tamisage, séparation et concassage).

Seuil de détection
Concentration minimale d'une substance pouvant être détectée qualitativement dans un échantillon à l'aide d'une méthode de mesure donnée.

Seuil de quantification
Le seuil de quantification représente la concentration minimale pouvant être déterminée au laboratoire avec une précision et une exactitude minimales exigées. Lors de la définition du seuil de quantification, il faut tenir compte de toutes les incertitudes inhérentes à l'ensemble du processus de prélèvement (préparation mécanique, chimique, physique et biologique de l'échantillon, dissolutions, transferts, calibrage, mesure, évaluation). Le seuil de quantification correspond à la concentration minimale d'une substance pouvant être quantifiée dans le domaine étalonné d'une méthode de mesure déterminée.

Somme / addition des résultats de mesures, composés de plusieurs paramètres individuels
La somme est l'addition mathématique de différents résultats de mesure qui se situent au-dessus du seuil de quantification de la méthode utilisée. Les résultats se situant en dessous du seuil de quantification ne sont pas inclus dans la somme et sont donc des valeurs nulles. Le laboratoire doit préciser comment il a traité les valeurs n'atteignant pas le seuil de quantification.

Technique d'analyse
Technique basée sur un principe d'analyse, p. ex. chromatographie ionique, polarographie. Par principe, on entend un phénomène, qui peut être de nature physique, chimique ou biologique, servant de base à une analyse quantitative.

Teneur dissoute dans l'eau (convention selon la présente aide à l'exécution)
Élément, anion, substance soluble dans l'eau : mesure dans l'échantillon filtré à 0,45 µm
Substance organique, substance lipophile : mesure dans le surnageant après décantation des matières en suspension pendant au moins douze heures. Les valeurs de concentration prévues à l'annexe 1 OSites et les valeurs du lixiviat prévues dans l'OSites et l'OLED s'appliquent aux teneurs dissoutes.

Teneur totale dans l'eau (convention selon la présente aide à l'exécution)
Élément : mesure incluant les matières en suspension et les particules décantées ; les éléments sont mis en solution par décompostition acide.
Substance organique, substance lipophile : extraction de la totalité de l'échantillon, y compris les parties adsorbées sur des matières en suspension et des particules décantées.
Les valeurs limites de l'OEaux, annexe 3.2, ch. 2, s'appliquent aux teneurs totales.

Teneur totale dans la matière solide
Les substances doivent être déterminées à l'aide de procédés d'extraction ou de décompostition exhaustives et des méthodes de mesure appropriées. Les exceptions sont les procédés convenus indiqués comme tels, où l'extraction doit se faire exactement selon le procédé prescrit.
Pour des explications plus détaillées concernant les procédés d'analyse et de décompostition, voir le chapitre 6.6
.

Traitement des échantillons
Décompostition, extraction, purification de l'extrait (p. ex. à l'aide d'oxyde d'aluminium), formation de dérivés (p. ex. pour l'analyse GC).

Ordonnance du 4 décembre 2015 sur les déchets (OLED, RS 814.600).

[1]

[2] Ordonnance du 26 août 1998 sur les sites contaminés (OSites, RS 814.680).

[3] SN EN ISO/IEC 17025, Édition : 2005 – 08 ; Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais (ISO/IEC 17025 : 2005).

[4] Directives concernant l'analyse des eaux usées et des eaux de surface, Indications générales et méthodes d'analyse, 1983 (Département fédéral de l'intérieur, DFI).

[5] EPA (Environmental Protection Agency) : 40 CFR Part 136, Guidelines Establishing Test Procedures for the Analysis of Pollutants under the Clean Water Act ; 1984. EPA 200 Series.

[6] EPA (Environmental Protection Agency) : SW-846 Series, Test Methods for Evaluating solid Waste Physical/Chemical Methods ; 1989. EPA 7000 Series.

[7] DIN 1319-1 : 1995-01 ; Grundlagen der Meßtechnik – Teil 1 : Grundbegriffe.

[8] ISO/IEC Guide 99 : 2007 International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM).

[9] Directive pour le prélèvement d'échantillons de sols et l'analyse de substances polluantes, février 1987 (OFEV et Station fédérale de recherches en chimie agricole et sur l'hygiène de l'environnement, FAC).

[10] NF EN ISO/CEI 17000 Avril 2005 ; Évaluation de la conformité – Vocabulaire et principes généraux.

[11] OFEV 2003 : Prélèvements d'eau souterraine en relation avec les sites pollués. Office fédéral de l'environnement, Berne, L'environnement pratique n° 3413.

[12] OFEV 2019 : Échantillonnage des déchets solides. Un module de l'aide à l'exécution relative à l'ordonnance sur la limitation et l'élimination des déchets. UV-1826-F.

[13] OFEV 2004 : Instructions pratiques pour la protection des eaux souterraines. VU-2508-F.

[14] Bunge R. 1999 : Probenahme auf Altlasten. Altlasten-Spektrum 3/99, 174 - 179.

[15] DIN 38406-5 : 1983-10 ; Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung ; Kationen (Gruppe E) ; Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs (E 5).

[16] SN EN ISO 14911, Édition : 1999-12 ; Qualité de l'eau – Dosage, par chromatographie ionique, des ions Li+, Na+, NH4+, K+, Mn2+, Ca2+, Mg2+, Sr2+ et Ba2+ dissous – Méthode applicable pour l'eau et les eaux résiduaires (ISO 14911 : 1998).

[17] SN EN ISO 11732, Édition : 2005-05 ; Qualité de l'eau – Dosage de l'azote ammoniacal – Méthode par analyse en flux (CFA et FIA) et détection spectrométrique (ISO 11732 : 2005).

[18] Méthodes d'analyse du sol, des plantes et de l'eau lysimétrique. Comptes-rendus du FAL, n° 27, 1998.

[19] DIN 38407-16 : 1999-06 ; Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 16 : Bestimmung von Anilin-Derivaten mittels Gaschromatographie (F 16).

[20] SN EN ISO 15680, Édition : 2004 – 01 ; Qualité de l'eau – Dosage par chromatographie en phase gazeuse d'un certain nombre d'hydrocarbures aromatiques monocycliques, du naphtalène et de divers composés chlorés par dégazage, piégeage et désorption thermique.

[21] DIN 38407-9 : 1991-05 ; Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung ; Gemein¬sam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) ; Bestimmung von Benzol und einigen Derivaten mittels Gaschromatographie (F 9).

[22] DIN 38405-24 : 1987-05 ; Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung ; Anionen (Gruppe D) ; Photometrische Bestimmung von Chrom(VI) mittels 1,5-Diphenylcarbazid (D 24).

[23] ISO 11262 : 2012-04 ; Qualité du sol – Dosage des cyanures totaux.

[24] NF EN ISO 17380 août 2013 ; Qualité du sol – Détermination des cyanures totaux et des cyanures aisément libérables – Méthode d'analyse en flux continu [ISO 17380 : 2013 juin 2013].

[25] DIN 38406-6, -7, -8, -11, -16, -24 ; Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung ; Kationen (Gruppe E).

[26] SN EN ISO 11885 : 2009-10 ; Qualité de l'eau – Dosage de 33 éléments par spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction [ISO 11885 : 2009].

[27] Sarbach T., Jakob A. ; Modifiziertes Bodenextraktionsverfahren zur Analyse von munitionsspezifischen Elementen wie Antimon und Blei unter Anwendung einer citronensäurehaltigen Salpetersäure ; LABOR SPIEZ, *www.bachema.ch/BerichteBeratung/Nuetzliche_Links*

[28] DIN 38405-4:1985-07 ; Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung ; Anionen (Gruppe D) ; Bestimmung von Fluorid (D 4).

[29] SN EN ISO 10304-1/AC : 2012-06 ; Qualité de l'eau – Dosage des anions dissous par chromatographie des ions en phase liquide – Partie 1 : dosage du bromure, chlorure, fluorure, nitrate, nitrite, phosphate et sulfate [ISO 10304-1 : 2007/Cor 1 : 2010].

[30] SN EN 14039 : 2005-01 ; Caractérisation des déchets – Détermination de la teneur en hydrocarbures par chromatographie en phase gazeuse dans la plage C10 à C40 [ISO 14039 : 2004].

[31] ISO 16703 : 2011-09 ; Qualité du sol – Dosage des hydrocarbures de C10 à C40 par chromatographie en phase gazeuse [ISO 16703 : 2004].

[32] SN EN ISO 9377-2 : 2001-04 ; Qualité de l'eau – Détermination de l'indice hydrocarbure – Partie 2 : Méthode par extraction au solvant et chromatographie en phase gazeuse [ISO 9377 – 2 : 2000].

[33] DIN EN 26777 : 1993-04 ; Qualité de l'eau ; dosage des nitrites ; méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire [ISO 6777 : 1984].

[34] NF EN ISO 17993 juillet 2004 ; Qualité de l'eau – Dosage de 15 hydrocarbures aromatiques polycycliques [HAP] dans l'eau par HPLC avec détection par fluorescence après extraction liquide-liquide [ISO 17993 : 2002].

[35] DIN 38407 - 39 :2011-09 ; Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 39 : Bestimmung ausgewählter polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) (GC-MS) (F39).

[36] DIN EN ISO 12846 : 2012-08 ; Qualité de l'eau – Dosage de mercure – Méthode par spectrométrie d'absorption atomique [SAA] avec et sans enrichissement.

[37] Perret D., Crovisier J. L., Stille P., Shields G., Mäder U., Advocat T., Schenk K., Chardonnens M. 2003 : Thermodynamic stability of waste glasses compared to leaching behaviour. Applied Geochem. 18, 1165 - 1184.

[38] NF EN 15936 janvier 2013 ; Boues, biodéchets traités, sols et déchets – Détermination de la teneur en carbone organique total [COT] par combustion sèche.

[39] DIN 19539 décembre 2016 ; Étude des solides – Différenciation du carbone total dépend de la température [TOC400, ROC, TIC900].

[40] DIN EN 1484 : 2019-04 : Wasseranalytik – Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) ; Deutsche Fassung EN 1484 : 1997.

[41] SN EN 15935 : 2021 ; Sols, déchets, biodéchets traités et boues – Détermination de la perte au feu.

[42] Prof. Dr. Michael Oehme, 2014, Qualitätssicherungskonzept : Analyse von organischen Einzelstoffen sowie von Verbindungs-Screenings in Oberflächen- und Grundwasser sowie Sickerwasser aus Böden, Version 3.2014.

[43] DIN 38407-42 : 2011-03 ; Dt. Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 42 : Bestimmung ausgewählter PFC in Wasser. Verfahren mittels HPLC-MS/MS nach Fest-Flüssig-Extraktion (F 42).

[44] SN EN 16174 : 2012 ; Boues, biodéchets traités et sols – Digestion des éléments solubles dans l´eau régale.

[45] DIN EN ISO 6878 : 2004-09 : Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Phosphor – Photometrisches Verfahren mittels Ammoniummolybdat (ISO 6878 : 2004) ; Deutsche Fassung EN ISO 6878 : 2004.

[46] VDI 3499 Blatt 1 : Messen PCDD und PCDF – Verdünnungsmethode ; Ausführungsbeispiel zur DIN EN 1948 im Konzentrationsbereich < 0,1 ng I-TEQ/m3 und Ergänzung für den Konz.bereich > 0,1 ng I-TEQ/m3> ; Bestimmung in Filterstaub, Kesselasche und in Schlacke.

[47] SN EN 16190 : 2019 ; Sols, biodéchets traités et boues – Dosage des dioxines et furanes et polychlorobiphényles de type dioxine par chromatographie en phase gazeuse avec spectrométrie de masse à haute résolution (HR CG-SM).

[48] Norme abandonnée : DIN 38409-18 : 1981-02 ; Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung ; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrössen (Gruppe H) ; Bestimmung von Kohlenwasserstoffen (H 18).

[49] van den Berg M. et al. 2006 : The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds. Toxicol Sci. 93(2), 223 - 241.

[50] Schmid Peter et al. 2010 : Polychlorobiphényles [PCB] dans les eaux en Suisse. Données concernant la contamination des poissons et des eaux par les PCB et les dioxines : évaluation de la situation. Connaissance de l'environnement n° 1002. OFEV. UV-1002-F.

[51] AWEL, ALN 2011 : Anleitung zum Einsatz mobiler XRF-Geräte bei der Untersuchung und Sanierung von Schiessanlagen.
www.zh.ch/de/umwelt-tiere/abfall-rohstoffe/altlasten-belastete-standorte/schiessanlagen.html

[52] VBS 2017 : Altlastenbearbeitung VBS : Untersuchung der Belastungen auf Schiessplätzen und Schiessanlagen des VBS – Wegleitung. (v2.2, 6.12.2017).
www.kbs-vbs.ch/docs/Spl_U_Arbeitshilfe_d.pdf

[53] ASR 2015 : Fiche d'information de l'asr : Elimination des déchets de chantier pollués dans des installations (ex situ). Edition avril 2015, 12p., *www.arv.ch/data/docs/fr/2797/Entsorgung-belastete-Bauabfaelle-ex-situ-April2015.pdf?v=1.1*

[54] OFEV 2020 : Déchets de chantier. Un module de l'aide à l'exécution OLED. UV-1826-F.

[55] Definition « flüssige Abfälle » : Kugeltest [2014], UMTEC, sur mandat de l'OFEV.

Bibliographie

[1] Ordonnance du 4 décembre 2015 sur les déchets (OLED, RS 814.600).

[2] Ordonnance du 26 août 1998 sur les sites contaminés (OSites, RS 814.680).

[3] SN EN ISO/IEC 17025, Édition : 2005 – 08 ; Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais (ISO/IEC 17025 : 2005)..

[4] Directives concernant l'analyse des eaux usées et des eaux de surface, Indications générales et méthodes d'analyse, 1983 (Département fédéral de l'intérieur, DFI).

[5] EPA (Environmental Protection Agency): 40 CFR Part 136, Guidelines Establishing Test Procedures for the Analysis of Pollutants under the Clean Water Act; 1984. EPA 200 Series.

[6] EPA (Environmental Protection Agency): SW-846 Series, Test Methods for Evaluating solid Waste Physical/Chemical Methods; 1989. EPA 7000 Series.

[7] DIN 1319-1:1995-01; Grundlagen der Meßtechnik - Teil 1: Grundbegriffe.

[8] ISO/IEC Guide 99:2007 International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM).

[9] Directive pour le prélèvement d'échantillons de sols et l'analyse de substances polluantes, février 1987 (OFEV et Station fédérale de recherches en chimie agricole et sur l'hygiène de l'environnement, FAC)..

[10] NF EN ISO/CEI 17000 Avril 2005 ; Évaluation de la conformité — Vocabulaire et principes généraux.

[11] OFEV 2003: Prélèvements d'eau souterraine en relation avec les sites pollués. Office fédéral de l'environnement, Berne, L'environnement pratique n° 3413..

[12] OFEV 2019: Échantillonnage des déchets solides. Un module de l'aide à l'exécution relative à l'ordonnance sur la limitation et l'élimination des déchets. UV-1826-F.

[13] OFEV 2004: Instructions pratiques pour la protection des eaux souterraines. VU-2508-F.

[14] Bunge R. 1999: Probenahme auf Altlasten. Altlasten-Spektrum 3/99, 174–179.

[15] DIN 38406-5:1983-10; Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E); Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs (E 5).

[16] SN EN ISO 14911, Édition : 1999 – 12 ; Qualité de l'eau — Dosage, par chromatographie ionique, des ions Li+, Na+, NH4+, K+, Mn2+, Ca2+, Mg2+, Sr2+ et Ba2+ dissous — Méthode applicable pour l'eau et les eaux résiduaires (ISO 14911 : 1998)..

[17] SN EN ISO 11732, Édition : 2005 – 05 ; Qualité de l'eau – Dosage de l'azote ammoniacal – Méthode par analyse en flux (CFA et FIA) et détection spectrométrique (ISO 11732 : 2005)..

[18] Méthodes d'analyse du sol, des plantes et de l'eau lysimétrique. Comptes-rendus du FAL, n° 27, 1998..

[19] DIN 38407-16:1999-06; Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 16: Bestimmung von Anilin-Derivaten mittels Gaschromatographie (F 16).

[20] SN EN ISO 15680, Édition : 2004 – 01 ; Qualité de l'eau — Dosage par chromatographie en phase gazeuse d'un certain nombre d'hydrocarbures aromatiques monocycliques, du naphtalène et de divers composés chlorés par dégazage, piégeage et désorption thermique.

[21] DIN 38407-9:1991-05; Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gemein¬sam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F); Bestimmung von Benzol und einigen Derivaten mittels Gaschromatographie (F 9).

[22] DIN 38405-24:1987-05; Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Anionen (Gruppe D); Photometrische Bestimmung von Chrom(VI) mittels 1,5-Diphe¬nylcarbazid (D 24).

[23] ISO 11262 : 2012–04 ; Qualité du sol — Dosage des cyanures totaux..

[24] NF EN ISO 17380 août 2013 ; Qualité du sol – Détermination des cyanures totaux et des cyanures aisément libérables — Méthode d'analyse en flux continu [ISO 17380 : 2013 juin 2013].

[25] DIN 38406-6, -7, -8, -11, -16, -24; Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E).

[26] SN EN ISO 11885 : 2009-10 ; Qualité de l'eau — Dosage de 33 éléments par spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction [ISO 11885 : 2009]..

[27] Sarbach T., Jakob A.; Modifiziertes Bodenextraktionsverfahren zur Analyse von munitionsspezifischen Elementen wie Antimon und Blei unter Anwendung einer citronensäurehaltigen Salpetersäure; LABOR SPIEZ, www.bachema.ch/BerichteBeratung/Nuetzliche_Links.

[28] DIN 38405-4:1985-07; Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Anionen (Gruppe D); Bestimmung von Fluorid (D 4).

[29] SN EN ISO 10304-1/AC : 2012-06 ; Qualité de l'eau — Dosage des anions dissous par chromatographie des ions en phase liquide – Partie 1 : dosage du bromure, chlorure, fluorure, nitrate, nitrite, phosphate et sulfate [ISO 10304-1 : 2007/Cor 1 : 2010]..

[30] SN EN 14039 : 2005–01 ; Caractérisation des déchets — Détermination de la teneur en hydrocarbures par chromatographie en phase gazeuse dans la plage C10 à C40 [ISO 14039 : 2004]..

[31] ISO 16703 : 2011–09 ; Qualité du sol — Dosage des hydrocarbures de C10 à C40 par chromatographie en phase gazeuse [ISO 16703 : 2004]..

[32] SN EN ISO 9377-2 : 2001–04 ; Qualité de l'eau — Détermination de l'indice hydrocarbure – Partie 2 : Méthode par extraction au solvant et chromatographie en phase gazeuse [ISO 9377 – 2:2000]..

[33] DIN EN 26777 : 1993–04 ; Qualité de l'eau ; dosage des nitrites ; méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire [ISO 6777 : 1984]..

[34] NF EN ISO 17993 juillet 2004 ; Qualité de l'eau – Dosage de 15 hydrocarbures aromatiques polycycliques [HAP] dans l'eau par HPLC avec détection par fluorescence après extraction liquide-liquide [ISO 17993 : 2002].

[35] DIN 38407-39:2011-09; Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 39: Bestimmung ausgewählter polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) (GC-MS) (F39).

[36] DIN EN ISO 12846 : 2012–08 ; Qualité de l'eau — Dosage de mercure – Méthode par spectrométrie d'absorption atomique [SAA] avec et sans enrichissement..

[37] Perret D., Crovisier J.L., Stille P., Shields G., Mäder U., Advocat T., Schenk K., Chardonnens M. 2003: Thermodynamic stability of waste glasses compared to leaching behaviour. Applied Geochem. 18, 1165–1184.

[38] NF EN 15936 janvier 2013 ; Boues, biodéchets traités, sols et déchets – Détermination de la teneur en carbone organique total [COT] par combustion sèche.

[39] DIN 19539 décembre 2016 ; Étude des solides – Différenciation du carbone total dépend de la température [TOC400, ROC, TIC900].

[40] DIN EN 1484:2019-04: Wasseranalytik - Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC); Deutsche Fassung EN 1484:1997.

[41] SN EN 15935:2021; Sols, déchets, biodéchets traités et boues - Détermination de la perte au feu.

[42] Prof. Dr. Michael Oehme, 2014, Qualitätssicherungskonzept: Analyse von organischen Einzelstoffen sowie von Verbindungs-Screenings in Oberflächen- und Grundwasser sowie Sickerwasser aus Böden, Version 3.2014.

[43] DIN 38414-14:2011-08; Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Schlamm und Sedimente (Gruppe S) - Teil 14: Bestimmung ausgewählter PFC in Schlamm, Kompost und Boden - Verfahren mittels HPLC-MS/MS.

[44] DIN 38407-42:2011-03; Dt. Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 42: Bestimmung ausgewählter PFC in Wasser. Verfahren mittels HPLC-MS/MS nach Fest-Flüssig-Extraktion (F 42).

[45] SN EN 16174:2012; Boues, biodéchets traités et sols - Digestion des éléments solubles dans l´eau régale.

[46] DIN EN ISO 6878:2004-09: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Phosphor - Photometrisches Verfahren mittels Ammoniummolybdat (ISO 6878:2004); Deutsche Fassung EN ISO 6878:2004.

[47] VDI 3499 Blatt 1: Messen PCDD und PCDF - Verdünnungsmethode; Ausführungsbeispiel zur DIN EN 1948 im Konzentrationsbereich < 0,1 ng I-TEQ/m3 und Ergänzung für den Konz.bereich > 0,1 ng I-TEQ/m3>; Bestimmung in Filterstaub, Kesselasche und in Schlacke.

[48] SN EN 16190:2019; Sols, biodéchets traités et boues - Dosage des dioxines et furanes et polychlorobiphényles de type dioxine par chromatographie en phase gazeuse avec spectrométrie de masse à haute résolution (HR CG-SM).

[49] Norme abandonnée: DIN 38409-18:1981–02; Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrössen (Gruppe H); Bestimmung von Kohlenwasserstoffen (H 18).

[50] van den Berg M. et al. 2006: The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds. Toxicol Sci. 93(2), 223–241.

[51] Schmid Peter et al. 2010 : Polychlorobiphényles [PCB] dans les eaux en Suisse. Données concernant la contamination des poissons et des eaux par les PCB et les dioxines : évaluation de la situation. Connaissance de l’environnement n° 1002. OFEV. UV-1002-F.

[52] AWEL, ALN 2011: Anleitung zum Einsatz mobiler XRF-Geräte bei der Untersuchung und Sanierung von Schiessanlagen. https://www.zh.ch/de/umwelt-tiere/abfall-rohstoffe/altlasten-belastete-standorte/schiessanlagen.html.

[53] VBS 2017: Altlastenbearbeitung VBS: Untersuchung der Belastungen auf Schiessplätzen und Schiessanlagen des VBS – Wegleitung. (v2.2, 6.12.2017). https://www.kbs-vbs.ch/docs/Spl_U_Arbeitshilfe_d.pdf.

[54] ASR 2015: Fiche d'information de l'asr: Elimination des déchets de chantier pollués dans des installations (ex situ). Edition avril 2015, 12p, https://www.arv.ch/data/docs/fr/2797/Entsorgung-belastete-Bauabfaelle-ex-situ-April2015.pdf?v=1.1.

[55] OFEV 2020: Déchets de chantier. Un module de l'aide à l'exécution OLED. UV-1826-F.

[56] Definition „flüssige Abfälle“ : Kugeltest [2014], UMTEC, sur mandat de l'OFEV.

Abréviations

AFS
Spectrométrie de fluorescence atomique

ASE
Accelerated Solvent Extraction

BTEX
Benzène, Toluène, Éthylbenzène, Xylènes

CFA
Continuous flow analysis

CEN
Comité européen de normalisation

CI
Chromatographie ionique

DEV
Deutsche Einheitsverfahren

DFI
Département fédéral de l'intérieur

DIN
Deutsches Institut für Normung e.V.

ECD
Electron Capture Detector (détecteur à capture électronique)

EN
Norme européenne

EPA
Environmental Protection Agency (USA)

FIA
Flow injection analysis

FID
Détecteur à ionisation de flamme

GC
Chromatographie en phase gazeuse

FNU (Formazine Nephelometric Units)
Unités de turbidité de la formazine UT/F (dans ISO 7027, unité prescrite pour la mesure de la turbidité sous un angle de 90° à une longueur d'onde de 860 nm)

HAP
Hydrocarbures aromatiques polycycliques

HCCV
Hydrocarbures chlorés volatiles

HCl
Acide chlorhydrique

HNO_3
Acide nitrique

H_2O_2
Eau oxygénée

H_2SO_4
Acide sulfurique

H_3PO_4
Acide phosphorique

HPLC
Chromatographie en phase liquide à haute pression

ICP
Inductively Coupled Plasma

IR
Infrarouge

ISE
International Soil Exchange

ISO
International Organisation for Standardisation

ITEX
In-tube Extraktion

LPE
Loi du 7 octobre 1983 sur la protection de l'environnement (LPE, RS 814.01)

Ms (ou MS)
Matière sèche (en général, séchage à 105 °C jusqu'à poids constant)

MS
Spectrométrie de masse

MTBE
tert-butylméthyléther

NaOH
Hydroxyde de sodium

OEaux
Ordonnance du 28 octobre 1998 sur la protection des eaux (OEaux, RS 814.201)

OES
Optical emission spectroscopy

PFAS
Substances alkylées per- et polyfluorée

OFEV
Office fédéral de l'environnement

OLED
Ordonnance du 4 décembre 2015 sur les déchets (OLED, RS 814.600)

OMoD
Ordonnance du 22 juin 2005 sur les mouvements de déchets (OmOD, RS 814.610)

OSites
Ordonnance du 26 août 1998 sur les sites contaminés (OSites, RS 814.680)

OSol
Ordonnance du 1er juillet 1998 sur les atteintes portées aux sols (OSol, RS 814.12)

PC
araffines chlorées

PCB
Diphényles (biphényles) polychlorés

PID
Détecteur à photoionisation

SAA
Spectrométrie d'absorption atomique

SETOC
International Sediment Exchange for Tests on Organic Contaminants

SPE
Extraction sur phase solide

SPME
Micro-extraction sur phase solide

SQ
Seuil de quantification

XRF
Analyse à fluorescence des rayons X (X-ray fluorescence spectroscopy)

Annexe 1

A1 Tests de lixiviation selon l'OSites

A1.1 Introduction

L'appréciation du danger qu'un site pollué fait peser sur les eaux repose en principe sur deux groupes de paramètres différents. Il s'agit, pour le premier, d'investigations portant sur les eaux elles-mêmes, qui permettent de déterminer si les émissions provenant d'un site pollué exercent déjà une atteinte nuisible. Le second groupe vise à savoir si le site est effectivement la source potentielle d'émissions dangereuses pour les eaux. Il comprend les analyses de l'eau de percolation du site concerné, les tests de lixiviation portant sur des matériaux extraits de celui-ci ou encore le calcul, à partir de ses teneurs globales en polluants, de la charge potentielle de ses eaux de percolation.

Bien que les conditions régnant sur un site ne puissent être reproduites exactement lors d'essais en laboratoire, l'expérience montre que les tests de lixiviation représentent une bonne façon de simuler les émissions susceptibles de provenir d'un site pollué. On peut admettre dans la plupart des cas que les résultats ainsi obtenus s'approchent des conditions réelles. Un procédé standard a pour avantages de rendre possible la comparaison entre les appréciations pratiquées sur différents sites et de garantir une sécurité juridique accrue aux victimes de pollutions.

Quand faut-il appliquer les tests de lixiviation selon l'OSites et combien faut-il en effectuer ?

Les tests de lixiviation sont superflus lorsque les informations relatives aux immissions, c'est-à-dire aux effets constatés dans les eaux en aval, indiquent déjà qu'un site doit faire l'objet de mesures de surveillance ou d'assainissement.

Pour apprécier les émissions des sites pollués, il y a lieu de pratiquer un test de lixiviation dans tous les cas où il n'est pas possible de prélever un échantillon d'eau de percolation représentatif et s'il n'y a pas d'autre moyen d'estimer les émissions d'un site.

Il n'existe pas de règle fixe permettant de définir le nombre de tests de lixiviation (nombre de tests par unité de surface). Il est néanmoins évident qu'on se limitera à pratiquer le nombre minimum d'essais nécessaires pour apprécier les besoins de surveillance ou d'assainissement du site. Le dépassement d'une seule valeur de concentration de l'annexe 1 de l'OSites suffit pour établir le besoin de surveillance d'un site ou, en cas de danger concret de pollution des eaux en raison de processus de rétention ou de dégradation insuffisants, celui d'assainissement. En revanche, le respect des valeurs de concentration dans un seul échantillon ne suffira pas à exclure le besoin de surveillance ou d'assainissement d'un site : le nombre de tests de lixiviation requis est à fixer de cas en cas en fonction de l'hétérogénéité de celui-ci. Cependant, si les matériaux les plus pollués du site, sur la base des résultats disponibles, affichent des concentrations nettement inférieures aux valeurs de l'annexe 1 OSites, il est également possible de renoncer à d'autres tests de lixiviation.

Champ d'application

La procédure décrite ici s'applique en principe à la lixiviation d'échantillons de sol perméable ou de sous-sol avec un coefficient de perméabilité $k > 10^{-6}$ m/s. Le même type d'essai en colonne peut être appliqué aux sols

semi-perméables, caractérisés par un coefficient de perméabilité k entre 10^{-6} m/s et 10^{-8} m/s, mais alors, il est en général nécessaire d'installer une circulation forcée du liquide de lixiviation, afin d'obtenir une quantité de lixiviat suffisante durant un laps de temps comparable (1 à 2 semaines).

Le test présenté ici (avec ou sans circulation forcée) est inadapté aux recherches sur des échantillons peu perméables, compacts, argileux et dépourvus de fissures, avec un coefficient de perméabilité inférieur à 10^{-8} m/s.

Cette restriction ne complique cependant pas notablement l'appréciation des sites pollués. En effet, la dissémination des polluants dans l'environnement à partir de matériaux aussi peu perméables est essentiellement le fait de processus de lessivage superficiels, ou encore de diffusion, mais non à des phénomènes de lixiviation, tels ceux que l'essai en colonne présenté ici permet d'étudier. Les émissions susceptibles d'être provoquées peuvent être estimées provisoirement de deux façons :

- en appliquant des essais en colonne à des échantillons mélangés avec une matrice perméable (p. ex. du sable) destinée à élever le coefficient de perméabilité à une valeur supérieure à 10 - 8 m/s, ou
- en pratiquant des tests de lixiviation virtuels (cf. Annexe 2).

A1.2 Essai de lixiviation en colonne selon l'OSites

Principe

Afin de déterminer, le potentiel d'émission de substances dangereuses pour l'environnement à partir d'échantillons prélevés sur des sites pollués, on procède en règle générale à un essai de lixiviation en colonne noyée à flux ascendant (Figure 4). 1 à 10 kg d'échantillon sont introduits dans une colonne dont le rapport longueur/diamètre se situe entre 5 : 1 et 10 : 1. La hauteur de remplissage doit correspondre au moins au double du diamètre de la colonne. L'agent de lixiviation est de l'eau désionisée et désoxygénée. La percolation à travers l'échantillon doit assurer que le contenu de la colonne reste noyé durant tout le processus de lixiviation, qui dure entre un et sept jours environ, selon les polluants à étudier. Il convient de garder constant le flux de percolation de l'agent de lixiviation dans la colonne.

Colonne de lixiviation

La colonne de lixiviation doit en général avoir un diamètre intérieur d'environ 10 cm. Le rapport entre sa hauteur et son diamètre se situe habituellement entre 5 et 10. Elle doit être en verre et munie à sa base d'un orifice pour introduire l'agent de lixiviation. La fermeture sommitale est assurée par un piston étroitement ajusté à l'intérieur de la colonne ou par un couvercle en verre rodé fixé par une bride. L'écoulement du lixiviat de la colonne au récipient collecteur est assuré par un conduit qui traverse le piston ou le couvercle en verre et est constitué d'un matériel inerte, qui ne risque pas d'affecter la composition du lixiviat (p. ex. tube en téflon ou en verre ; les tuyaux en acier inoxydable ne peuvent être utilisés que pour les tests de lixiviation sur des échantillons pollués par des substances organiques).

Taille de l'échantillon

Pour la lixiviation, on utilise directement 1 à 10 kg (poids sec) d'échantillon. Lorsqu'il s'agit d'étudier le lixiviat L1, correspondant à un rapport liquide-solide (L/S) de 0,25, il faut veiller à soumettre une quantité suffisante d'échantillon au test, pour qu'une fois le rapport L/S de 0,25 atteint, on dispose de suffisamment de lixiviat pour procéder aux analyses de composés organiques souhaitées, en fonction des seuils de détermination. Selon l'expérience, des échantillons de 5 kg conviennent dans la plupart des cas.

Préparation de l'échantillon
Il peut s'agir soit d'un échantillon de sol végétalisé ou du sous-sol, soit d'un échantillon de déchets provenant d'une décharge ou d'autres matériaux altérés par l'activité humaine.

L'échantillon ne sera ni broyé, ni soumis à des contraintes mécaniques sévères avant l'essai de lixiviation. S'il est nécessaire d'en réduire la taille des morceaux pour l'introduire dans le dispositif d'essai, il sera concassé délicatement au pilon. Le taux d'humidité du matériel introduit dans la colonne doit être le plus proche possible des conditions naturelles.

Pour déterminer le poids sec de l'échantillon à analyser, une partie aliquote en sera séchée à 105 °C. La perte de poids résultant de la dessiccation sera exprimée en pourcent.

Si un échantillon contient des matériaux de granulométrie dépassant 10 % du diamètre du dispositif d'essai, ceux-ci seront éliminés par tamisage ou à la main, dans la mesure où ils n'auront pu être concassés de manière adéquate.

Mise en place de l'échantillon
L'échantillon est mis en place progressivement, par petites quantités nivelées et légèrement compactées, ce qui engendre un découpage physique de la « colonne échantillon » en disques peu épais. Cette disposition permet un écoulement radial du fluide sur les interfaces et prévient la formation de cheminements préférentiels qui pourraient, dans le pire des cas, aller directement de la base de la colonne à la surface de l'échantillon.

Afin d'obtenir la porosité la plus constante possible à l'intérieur de la colonne d'échantillon, le remplissage/compactage est effectué par adjonction de couches successives, épaisses de 1 à 3 cm, de matériau naturellement humide. Le but est d'assurer une porosité suffisante à l'intérieur de la colonne, de façon à ce qu'il ne soit pas nécessaire d'y exercer une surpression trop élevée (< 3 bar).

Une couche filtrante d'environ 200 g de sable, d'une granulométrie comprise entre 63 µm et 250 µm, est disposée aux deux extrémités de la colonne. La couche inférieure assure une répartition régulière du flux dès la base de la colonne, avant même la pénétration de l'agent de lixiviation dans l'échantillon. La couche supérieure retient les particules éventuellement entraînées lors du processus de lixiviation.

Il convient de laisser quelques centimètres de vide entre la couche filtrante et l'orifice d'écoulement, afin que les suspensions résiduelles puissent se décanter dans le lixiviat et que celui-ci s'écoule dans le récipient collecteur en étant aussi clair que possible.

Agent de lixiviation
On utilise de l'eau désionisée et désoxygénée comme agent de lixiviation. La désoxygénation est obtenue en soumettant l'eau préalablement désionisée à un traitement à l'azote.

Le volume total (litres) d'agent de lixiviation à utiliser correspond à six fois le poids de l'échantillon (en kg).

Exécution de la lixiviation
Après introduction de l'échantillon, l'agent de lixiviation vient remplir la colonne, en général de bas en haut. En principe, la pompe est réglée pour ce faire sur un débit d'environ 2 ml/min. Lorsque l'agent de lixiviation a atteint

l'exutoire de la colonne, la pompe est arrêtée. Si une certaine quantité de lixiviat s'est déjà écoulée au-dehors, il faut la considérer comme le déut du premier lixiviat L1.

Après le remplissage et avant le début du processus de lixiviation proprement dit, la colonne est laissée au repos pendant 12 h au moins et 24 h au plus. Une fois ce délai écoulé, il est procédé à la lixiviation de l'échantillon sous les conditions les plus constantes possible. Le débit idéal pour ce faire est d'environ 3,5 ml/min. Le réglage adéquat de la pompe est vérifié régulièrement.

Trois lixiviats différents sont habituellement requis pour appréhender les polluants déterminants pour les décharges. Ils sont obtenus en recueillant l'un après l'autre les lixiviats correspondant à un rapport cumulé liquide-solide L/S = 0,25, 3 et 6, où L/S correspond au rapport entre le nombre de litres de lixiviat à l'exutoire de la colonne et le nombre de kilogrammes d'échantillon dans la colonne.

Le lixiviat L1 se compose de tout le lixiviat récolté entre les rapports L/S = 0 et L/S = 0,25. Pour les lixiviats L2 et L3, il y a généralement lieu de prélever deux litres de lixiviat une fois chaque rapport atteint.

Les analyses sont toujours effectuées sur les trois lixiviats (L/S = 0,25, 3 et 6). La valeur la plus élevée est déterminante pour l'évaluation.

Si des composés organiques et des métaux lourds doivent être dosés dans le même échantillon de lixiviat, l'exutoire de la colonne peut être agencé de telle manière à répartir le liquide qui en sort dans deux récipients. L'un d'entre eux pourrait être en verre et contenir la solution d'extraction requise pour le dosage des composés organiques, tandis que l'autre serait par exemple en polypropylène et contiendrait l'acide nitrique nécessaire à la détermination des métaux lourds. Lorsque l'on procède de la sorte, il y a lieu de veiller à récolter suffisamment de lixiviat dans les deux récipients collecteurs pour que les substances à doser s'y trouvent en des quantités supérieures à leurs seuils de détermination.

Polluants organiques solubles (solubilité > 0,1 g/l)

- En raison de la faible capacité d'adsorption de ces substances par les matériaux du filtre, les lixiviats destinés à l'analyse de ce groupe de polluants peuvent si nécessaire être filtrés ou centrifugés.

Polluants organiques peu solubles (solubilité < 0,1 g/l)

- En raison de la forte capacité que peuvent avoir certaines de ces substances à s'adsorber sur les matrices de filtres ou les minéraux argileux, les lixiviats destinés à l'analyse de ce groupe de polluants ne peuvent être ni filtrés ni centrifugés.

Métaux lourds

- Le lixiviat aqueux est directement traité en vue de l'analyse des métaux lourds. Il peut être filtré ou centrifugé si nécessaire.

Témoin à blanc

Un témoin à blanc est dosé avec chaque série d'échantillons. Il est produit en exécutant toutes les manipulations nécessaires à la réalisation du test de lixiviation sur une colonne ad hoc, mais sans échantillon de matériel.

Critères d'appréciation
Les teneurs en polluants mesurées dans les fractions correspondant au rapport L/S L1, L2 ou L3 sont directement comparées aux valeurs de concentration applicables figurant à l'annexe 1 de l'OSites. La valeur la plus élevée est à prendre en compte pour procéder à l'appréciation selon l'OSites.

Exemple de marche à suivre pour obtenir des lixiviats selon l'OSites :

I Assemblage de la colonne

- Le montage de la colonne utilisée pour réaliser le test de lixiviation comprend les éléments suivant (Figure 4 et Figure 7) :
- un cylindre en verre borosilicaté haut d'env. 0,7 m et d'un diamètre intérieur égal à env. 10 cm ;
- une embase en téflon munie d'un orifice central pour introduire l'agent de lixiviation ;
- un dispositif de fermeture supérieur en téflon, étroitement ajusté à l'intérieur de la colonne, muni d'un orifice pour l'écoulement du lixiviat et d'un système de blocage du dispositif dans la colonne par écrasement d'un joint torique d'étanchéité ;
- un disque perforé intercalaire (diamètre des perforations env. 5 mm) (Figure 7)
- une pompe péristaltique à débit réglable, capable de générer des pressions de 0 à 3 bars ;
- une dame de 1 kg, avec un arrêt à 30 cm, pour compacter l'échantillon dans la colonne (Figure 6)
- des tuyaux et des récipients collecteurs compatibles avec la composition prévue des lixiviats ;
- un système de désoxygénation par barbotage à l'azote de l'eau distillée ou désionisée utilisée pour la lixiviation (conductivité électrique de 0,5 mS/m et pH de 5 - 7, selon la norme ISO 7888).

II Remplissage de la colonne avec l'échantillon

- Laver, rincer et sécher la colonne soigneusement, afin d'éviter toute contamination par les échantillons testés précédemment.
- Verrouiller l'extrémité inférieure de la colonne et insérer à sa base un filtre en fibre de verre, ou en verre fritté, de diamètre de pores de 1,2 mm. Introduire environ 200 g de sable d'une granulométrie comprise entre 63 mm et 250 mm. Compacter le sable de la façon décrite ci-après à propos de l'échantillon de sol. Introduire un filtre en fibre de verre de diamètre de pores de 1,2 mm sur le substrat sablonneux.
- Introduire progressivement l'échantillon à étudier, en quantités égales et permettant à chaque fois de former une couche épaisse d'environ 2 à 3 cm.
- Introduire la dame décrite à la Figure 6 jusqu'à la surface de l'échantillon, sans la laisser peser de tout son poids. Exercer deux à trois rotations pour répartir l'échantillon et pour obtenir une surface régulière. Laisser ensuite la dame peser de tout son poids et exercer à nouveau deux ou trois rotations.
- Si la porosité ainsi obtenue (correspondant à une épaisseur d'échantillon calculée selon[1] est trop faible, recommencer les opérations en retirant la charge de la dame. Si par contre la porosité est trop élevée,

1 Elle est environ de 25 % dans les matériaux sableux et de 50 % dans les matériaux à dominante argileuse. L'épaisseur h de la couche correspondant à la porosité absolue souhaitée peut être estimée au moyen de la formule suivante : $h = m(1–f)/2{,}65 \times S[1\text{-}P]$, où :

m	=	masse d'échantillon introduite
f	=	degré d'humidité de l'échantillon
P	=	porosité souhaité
S	=	section de la colonne

compacter l'échantillon en laissant tomber la charge de la dame autant de fois qu'il le faudra pour atteindre la porosité souhaitée. Appliquer le même nombre d'opérations de compactage aux couches suivantes, afin d'assurer une répartition homogène de la porosité sur toute la hauteur de la colonne.

– Ajouter environ 200 g du même sable que celui qui a été introduit à la base de la colonne et le compacter de la même façon que l'échantillon de sol.
– Insérer un disque perforé intercalaire.
– Obturer l'extrémité supérieure de la colonne.

III Exécution de la lixiviation[2]

L'exemple présenté ici a été élaboré pour tester 5 kg de matériau et pour collecter trois lixiviats successifs correspondant à des rapports cumulés eau-solide L/S = 0,25, 3 et 6.

Introduction de l'agent de lixiviation

1.) Commencer par mettre en place l'échantillon un lundi matin vers 9 h, de sorte que le remplissage soit achevé le même jour.)
2.) Régler la pompe sur un débit de 2 ml/min, puis remplir la colonne avec de l'eau déminéralisée et désoxygénée.
3.) Mesurer le débit après une quinzaine de minutes et après une heure environ (en chronométrant le temps nécessaire à l'aspiration d'un volume d'eau donné). Eventuellement utiliser un piège à bulles pour prévenir l'introduction d'oxygène dans la colonne.
4.) Arrêter la pompe dès que l'agent de lixiviation atteint l'exutoire de la colonne. Si une certaine quantité s'est écoulée au-dehors, la considérer comme étant le début du premier lixiviat L1.
5.) Laisser reposer la colonne pendant 12 à 15 heures.

2,65 = densité absolue des particules de l'échantillon (cette valeur peut être remplacée par la valeur réelle si celle-ci est connue).

2 Les horaires de prélèvement, de mise en route de la lixiviation, etc., sont donnés à titre indicatif. Ils peuvent être adaptés aux exigences des différents laboratoires.

Phase de lixivation

1.) Régler la pompe sur 3,5 ml/min et la remettre en marche le mardi vers 9 h. Vérifier régulièrement le débit à partir de cet instant.

2.) Prélever immédiatement la première fraction de 1,25 litres (L1 ; fin de l'échantillonnage de L1 le mardi vers 15 h ; cet échantillon contient également les substances dissoutes lors du remplissage). Prélever le deuxième échantillon (L2) le vendredi vers 8 h 30, après le passage de 15 l de lixiviat au total, et la troisième fraction (L3) le lundi vers 8 h (après le passage de 30 l de lixiviat au total). Prendre note dans tous les cas de la quantité exacte prélevée.

3.) À la fin du test de lixiviation, arrêter la pompe et couper l'introduction d'eau.

Figure 4

Schéma de l'installation pour l'essai en colonne

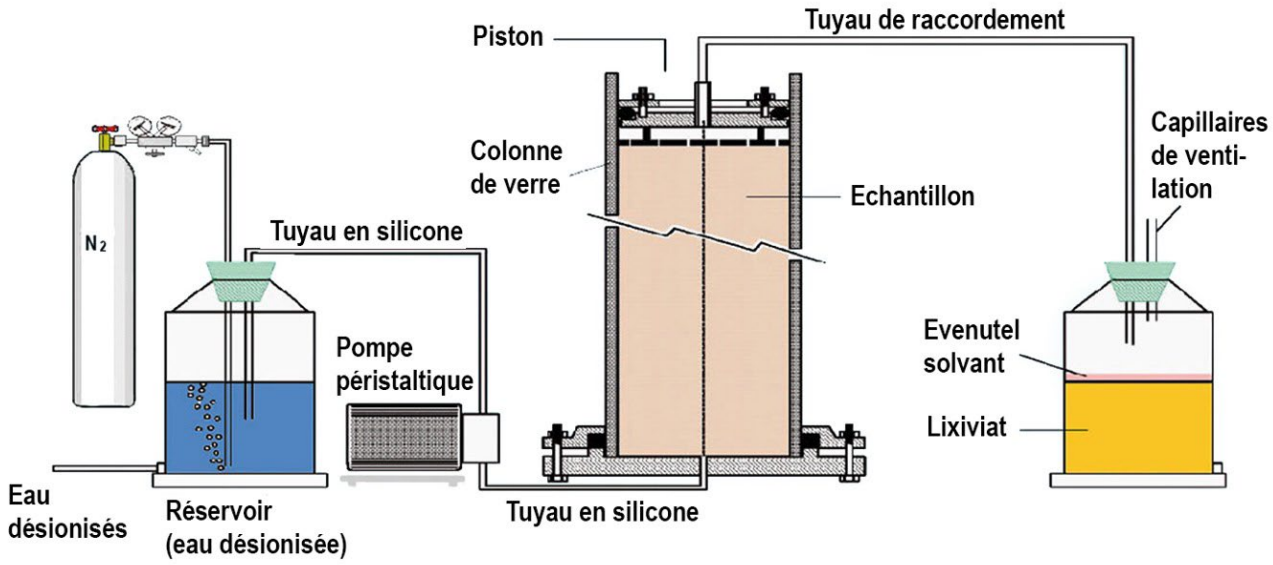


Figure 5

Schéma de la colonne

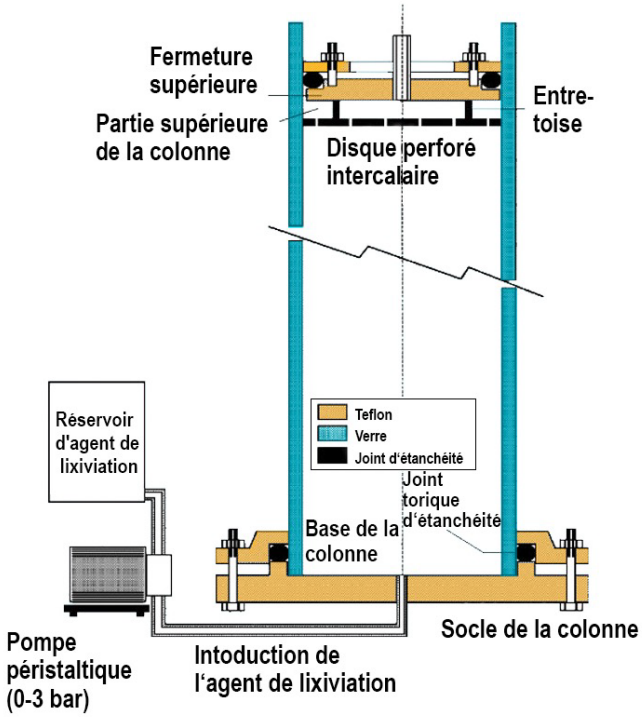


Figure 6

Schéma de la dame utilisée pour le remplissage

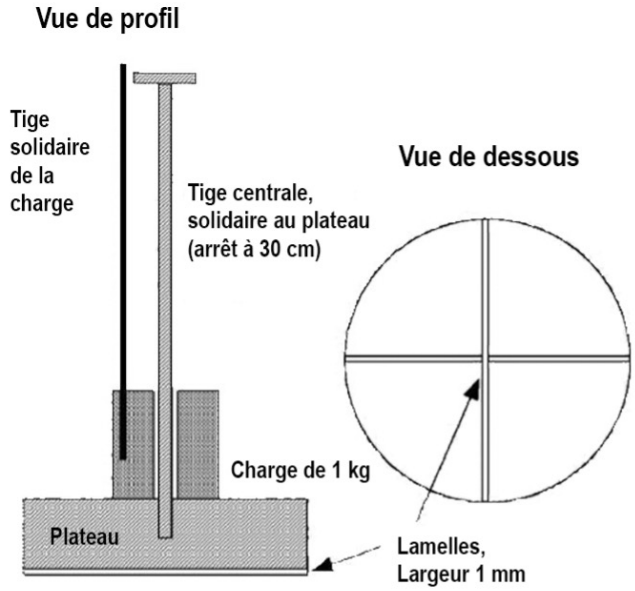
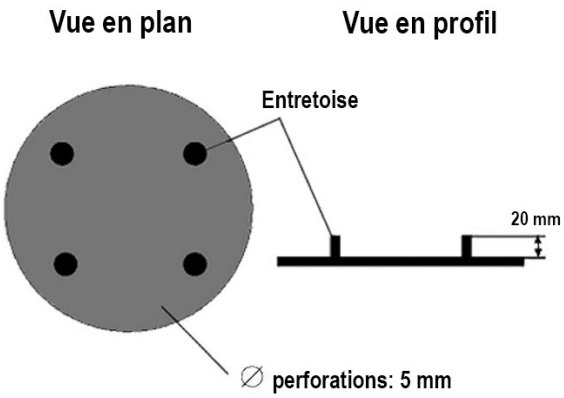


Figure 7

Schéma du disque perforé intercalaire



Annexe 2

A2 Test virtuel de lixiviation

Déduction mathématique de la teneur de l'eau de percolation en substances organiques, à partir des teneurs globales

A2.1 Introduction

Conformément à l'annexe 1, al. 5, OSites, il est possible de renoncer à l'analyse du lixiviat, et donc également au prélèvement d'eau de percolation, lorsque l'on peut constater que la valeur de concentration est dépassée ou non dans le lixiviat sur la base d'autres indications telles que les déductions mathématiques à partir des teneurs globales.

Pour cette raison, il est exposé ci-après comment déduire mathématiquement, à partir des teneurs globales, les concentrations susceptibles d'être obtenues lors d'un test de lixiviation, et comment interpréter de telles estimations pour apprécier les besoins de surveillance et d'assainissement des sites pollués.

La déduction mathématique à partir des teneurs globales est surtout dans la mesure où, comme un screening, elle permet d'obtenir des informations sur les atteintes qu'un site est susceptible de causer aux eaux, avec un investissement en temps et en argent nettement moindre par rapport à l'exécution de tests de lixiviation en laboratoire. Il convient toutefois de souligner que les résultats obtenus selon ce procédé ne peuvent être que des estimations, qui devront être complétées dans les cas ambigus par des essais en laboratoire ou par l'étude de l'eau de percolation. Il faut également se rappeler que la déduction mathématique des teneurs possibles de l'eau de percolation n'est apte à rendre compte de manière satisfaisante des conditions naturelles que dans le cas des substances organiques. Ce procédé ne convient pas pour apprécier les éventuelles atteintes causées par les métaux lourds.

A2.2 Exécution du calcul

Un échantillon intact de sol ou de sous-sol représente un système à trois phases : il se compose de matériaux solides (roche minérale et petites quantités de matériaux organiques naturels), d'eau interstitielle (ou eau de percolation) et de l'air contenu dans les pores. Un tel système quasi-stationnaire peut en général être assimilé à un système fermé, dans lequel un composé organique est toujours en équilibre thermodynamique entre les trois phases (principe de fugacité de Mackay). Ce principe ne s'applique toutefois que dans la mesure où ce composé organique est présent sous forme dissoute et ne représente donc pas une phase à lui seul.

L'équilibre de répartition d'un composé organique entre les trois phases solide, eau interstitielle et air interstitiel dépend de ses propriétés physico-chimiques et de la nature de la phase solide.

L'étude de la teneur totale d'un composé organique (Ct) dans un échantillon solide comprend habituellement une étape d'extraction au moyen d'un solvant organique ou d'eau. La fraction du composé dissoute dans l'eau interstitielle et celle adsorbée sur la phase solide sont ainsi mises en solution. Le résultat de l'analyse d'un tel extrait permet de calculer la teneur globale du composé organique en question dans l'échantillon originel. Cette teneur globale est habituellement exprimée en mg/kg de substance sèche de l'échantillon solide. Cela signifie

que c'est Ct et non pas Cs (teneur du composé dans la phase solide de l'échantillon solide) qui est normalement déterminée dans la pratique. L'essai de lixiviation conçu pour les substances non volatiles dans l'OSites correspond pour l'essentiel à un système à deux phases. Dans la colonne saturée en eau, la répartition des polluants a lieu pour la plus grande partie entre les phases solide et liquide.

L'influence de la phase gazeuse peut être considérée comme négligeable.

Ci-dessous, nous décrivons tout d'abord le calcul complet de la teneur en substances organiques de l'eau de percolation dans un système à trois phases, avant d'en déduire la procédure nécessaire aux estimations dans un système à deux phases solide et liquide.

La notation suivante est utilisée dans les calculs figurant ci-après :

C_t Teneur totale du composé dans l'échantillon solide [mg/kg de substance sèche]
C_s Teneur du composé dans la phase solide de l'échantillon solide [mg/kg de substance sèche]
C_w Teneur du composé dans l'eau interstitielle de l'échantillon solide [mg/l]
C_g Teneur du composé dans l'air interstitiel de l'échantillon solide [mg/l]
M_t Masse totale du composé dans l'échantillon solide [mg]
M_s Masse du composé dans la phase solide de l'échantillon solide [mg]
M_w Masse du composé dans l'eau interstitielle de l'échantillon solide [mg]
M_g Masse du composé dans l'air interstitiel de l'échantillon solide [mg]
ρ Densité globale de l'échantillon solide sec (« bulk soil density ») [kg/l]
ρ_w Densité de l'eau interstitielle (kg/l)
Φ_w Fraction de la phase aqueuse dans le volume total de l'échantillon solide [-]
Φ_g Fraction de la phase gazeuse dans le volume total de l'échantillon solide [-]
K_d Coefficient de répartition entre la phase aqueuse et la phase solide [l/kg]
K_{oc} Coefficient de répartition du composé entre le carbone organique de la phase solide et de la phase aqueuse [l/kg]
f_{oc} Fraction du carbone organique dans la phase solide [-]
H Coefficient de répartition du composé entre la phase gazeuse et la phase aqueuse (coefficient de Henry) [-]

Contraintes auxquelles est soumise l'estimation de la teneur en substances organiques de l'eau de percolation

L'estimation de la teneur en substances organiques de l'eau de percolation se fonde sur les hypothèses suivantes :

- L'échantillon à analyser est homogène et représentatif. Sa teneur en polluants est constante sur toute la longueur de la colonne virtuelle. Sa matrice est homogène sur toute sa longueur, il n'y a donc pas de cheminement préférentiel de l'agent de lixiviation.
- Les composés organiques à doser ne sont ni transformés chimiquement ni dégradés biologiquement.
- Il ne se produit rien d'autre qu'une répartition physico-chimique du composé organique dans les trois phases du système (équilibre thermodynamique).
- L'équilibre s'installe instantanément et sans limitation cinétique.
- S'il y a plusieurs composés organiques, ils ne font l'objet d'aucune interaction.

- Les composés organiques sont disponibles en quantités illimitées.
- Les composés organiques sont transportés uniquement à l'état dissous, mais pas sous forme colloïdale ni sous forme de particules très fines.
- Il n'y a lieu de prendre en compte la température du système que dans la mesure où le coefficient de répartition air-eau (H) doit être choisi en fonction de la température souhaitée du système.

Calcul de la teneur en substances organiques de l'eau de percolation dans un système à trois phases
La masse totale d'un composé organique dans un échantillon solide (non perturbé) est égale à :

$$\boldsymbol{M_t = M_s + M_w + M_g} \quad (1)$$

Les relations suivantes s'appliquent (sous réserve de l'utilisation des unités mentionnées plus haut) à un échantillon solide homogène de volume donné (p. ex. 1 l) :

$$\boldsymbol{M_s = C_s \cdot \rho} \quad (2)$$

$$M_w = C_w \cdot \phi_w \quad (3)$$

$$M_g = C_g \cdot \phi_g \quad (4)$$

$$C_t = M_t / \rho \quad (5)$$

En introduisant les relations (2) à (4) ainsi que l'équation (5) transformée dans (1), on obtient :

$$\boldsymbol{C_t = (C_s \cdot \rho + C_w \cdot \phi_w + C_g \cdot \phi_g)/\rho} \quad (6)$$

À l'équilibre, il y a en outre une relation linéaire simple entre la phase solide et la phase aqueuse :

$$\boldsymbol{K_d = K_{oc} \cdot f_{oc} = C_s/C_w} \quad (7)$$

et entre la phase gazeuse et la phase aqueuse :

$$\boldsymbol{H = C_g/C_w} \quad (8)$$

Les équations (6), (7) et (8) permettent de décrire complètement un système de sol stationnaire, saturé ou non en eau, en se basant uniquement sur une teneur déterminée au préalable (C_t, C_w ou C_g). Il est donc également possible en fin de compte d'estimer la teneur potentielle, sous diverses conditions naturelles, d'un composé organique présent dans l'eau interstitielle ou dans l'eau de percolation.

Les paramètres ρ, Φ_w, Φ_g et f_{oc} représentent des propriétés du sous-sol ou de l'échantillon solide. Ils peuvent être déterminés analytiquement, mais sont en général estimés sur la base de valeurs empiriques.

Les paramètres H et K_{oc} représentent des propriétés du composé organique en question. Pour la plupart des composés organiques, ces valeurs figurent dans les ouvrages spécialisés.

Il existe les possibilités suivantes pour déterminer une valeur Koc :

- valeurs indiquées dans la littérature
- outils de prédiction : différents modèles ont été développés pour prédire les valeurs Koc sur la base de la structure moléculaire d'un composé (méthodes du fragment structural) ; ces modèles ne produisent toutefois pas de résultats fiables en dehors de leurs jeux de données de calibration ; en revanche, les équations polynomiales (pp-LFER) fournissent des prédictions fiables.
- approche « read-accross » : estimation par le biais de valeurs Koc connues pour des composés de structure analogue (requiert des connaissances spécialisées).
- estimation au moyen de corrélations existantes avec le coefficient de partage octanol/eau KOE ; cette dérivation n'est autorisée que pour les composés apolaires.
- détermination expérimentale (tests de compression ou en lot)

La modélisation de l'évolution de la concentration (en fonction du temps) des lixiviats obtenus dans un essai en colonne est basée sur l'équation unidimensionnelle d'advection-dispersion. On admet donc que la répartition de la substance entre la phase solide et la phase aqueuse correspond en tout point de la colonne aux conditions locales d'équilibre thermodynamique et qu'elle peut être décrite par l'équation (7).

Estimation de la concentration de substances organiques dans l'eau de percolation pour un système à deux phases solide et aqueuse

En introduisant $\Phi_g = 0$ dans l'équation (6), on obtient :

$$\boldsymbol{C_w = C_t/(K_d + \phi_w/\rho)} \qquad (9)$$

ou exprimé avec d'autres paramètres :

$$\boldsymbol{C_w = C_t/(K_d + W/F \cdot 1/\rho_w)} \qquad (10)$$

Suivant l'équation (10), la concentration de substances organiques de l'eau de percolation dans le lixiviat de l'essai en colonne peut être déterminée en se basant uniquement sur la teneur totale de la substance en question dans l'échantillon et sur le coefficient K_d de répartition entre la phase aqueuse et la phase solide ainsi que le rapport L/S correspondant. Après avoir obtenu des estimations sur la base de ces hypothèses, il convient d'examiner au moyen d'un test de plausibilité si le résultat trouvé dépasse la solubilité théorique dans l'eau de la substance examinée. Dans l'affirmative, il faut en déduire que la substance examinée serait présente dans le lixiviat d'un essai effectué en laboratoire à la concentration (maximale) correspondant à sa solubilité.

A2.3 Interprétation des résultats

Comme l'estimation de la composition de l'eau de percolation à partir des teneurs globales repose sur de nombreuses contraintes et hypothèses, la prudence est de mise pour interpréter les résultats. Dans tous les cas, on se fiera plus aux tests de lixiviation en laboratoire qu'aux résultats des déductions mathématiques. Ainsi, de nombreuses particularités des échantillons naturels, telle la présence de cheminements préférentiels, ne peuvent pas être prises en compte dans le calcul, ou seulement partiellement. La déduction mathématique de la teneur des lixiviats à partir des teneurs globales fournit toutefois un moyen simple et peu onéreux d'obtenir des informations importantes en vue d'évaluer les sites pollués. Les calculs permettent de distinguer les trois cas de figure décrits ci-après. Pour apprécier les mesures éventuellement nécessaires sur un site à partir de concentrations de lixiviats calculées, il est bien sûr impératif que les échantillons étudiés soient représentatifs de ce site.

Les valeurs calculées sont nettement inférieures aux valeurs de concentration figurant à l'annexe 1 de l'OSites

- Si les valeurs calculées montrent que les substances étudiées ne peuvent pas dépasser les valeurs de concentration de l'OSites avec les teneurs globales données, ces estimations suffisent pour classer le site en question parmi ceux qui ne nécessitent ni surveillance, ni assainissement et pour le libérer de tout traitement ultérieur. Si des doutes subsistent, les résultats obtenus peuvent être complétés par des estimations complémentaires basées sur d'autres rapports L/S reposant sur des hypothèses plus conservatrices.

Les valeurs calculées dépassent nettement les valeurs de concentration figurant à l'annexe 1 de l'OSites

- Si les résultats des calculs montrent que les valeurs de concentration de l'OSites sont toujours nettement dépassées même lorsque le rapport L/S est favorable, il n'est pas nécessaire de procéder à des essais en laboratoire pour classer le site en question parmi ceux qui nécessitent au moins une surveillance, voire parmi ceux qui nécessitent un assainissement (sites contaminés) si les processus de rétention ou de dégradation des polluants sont insuffisants.

Les valeurs calculées sont du même ordre de grandeur que les valeurs de concentration figurant à l'annexe 1 de l'OSites

- Lorsque les teneurs des lixiviats obtenues par calcul sont du même ordre de grandeur que les valeurs de concentration de l'OSites, elles ne suffisent pas pour classer un site parmi ceux qui nécessitent une surveillance ou un assainissement ou pour le libérer de tout traitement ultérieur. Dans ces cas, il y a lieu de compléter les estimations mathématiques p. ex. par des essais de lixiviation en laboratoire.

Annexe 3

A3 Détermination de la fraction de métaux non ferreux sous forme particulaire dans les mâchefers d'UIOM

Les métaux ferreux et non ferreux sont classés en fonction de leurs propriétés magnétiques. Les composants ferromagnétiques sont rangés parmi les métaux ferreux, qu'ils contiennent ou non du fer. Les métaux non ferreux étroitement associés à du fer (p. ex. bobines électriques avec du fil de cuivre enroulé autour d'un noyau de fer) sont également classés comme magnétiques. Tous les métaux non magnétiques sont rangés parmi les métaux non ferreux, même s'ils contiennent du fer, par exemple sous la forme d'acier au chrome-nickel non magnétique.

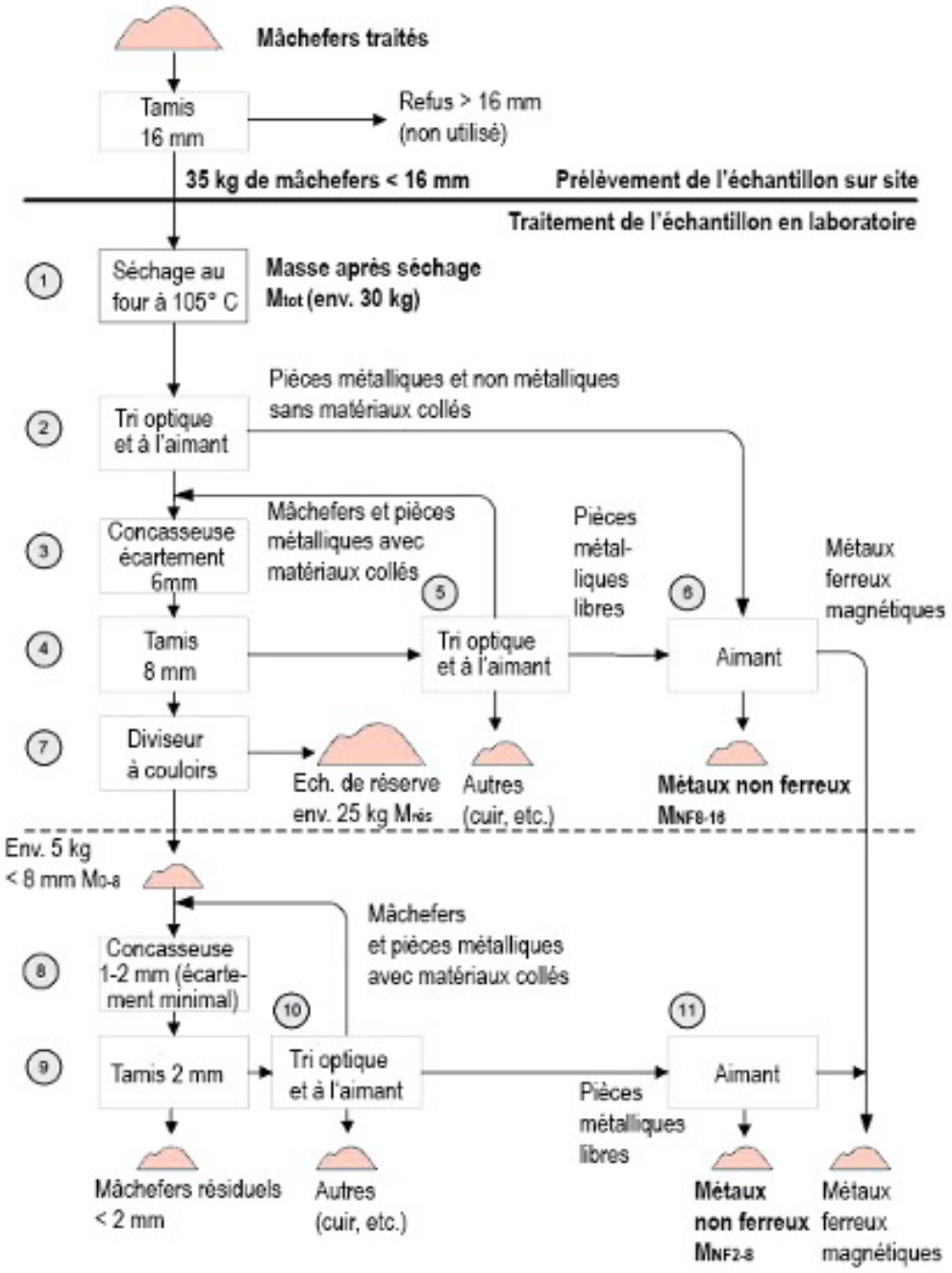
A3.1 Marche à suivre

La Figure 8 contient un schéma des opérations à effectuer pour déterminer la fraction de métaux non ferreux sous forme particulaire. Les différentes étapes sont décrites ci-dessous.

1.) Environ 35 kg d'échantillon sont séchés à 105 °C jusqu'à poids constant. L'échantillon qui sera utilisé par la suite doit peser au moins 30 kg au terme du séchage (M_{tot}).
2.) Avant de broyer l'échantillon, les grandes pièces métalliques sont retirées à la main et avec un aimant, pour éviter qu'elles n'endommagent la concasseuse. Les mâchefers adhérant éventuellement aux pièces métalliques sont enlevés au marteau.
3.) La concasseuse est réglée sur un écartement de 6 mm environ, puis l'échantillon est broyé.
4.) Le matériel broyé est fractionné avec un tamis de maille 8 mm. Le tamisat est mis de côté et le refus est traité plus avant.
5.) Toutes les pièces métalliques identifiables dans le refus sont retirées à la main et avec un aimant. Les matériaux y adhérant sont enlevés au marteau. Les pièces métalliques exemptes de matériaux collés sont ajoutées à celles qui ont déjà été séparées à l'étape 2. Les matériaux organiques comme le papier ou le cuir sont également retirés et quantifiés séparément (imbrûlés). Le reste repasse par les étapes 3 à 5 jusqu'à ce que tout le matériel soit réparti dans une des trois fractions (fraction fine < 8 mm, métaux ferreux ou non ferreux, imbrûlés).
6.) Les métaux sont séparés manuellement à l'aide d'un aimant en une fraction magnétique et une fraction non magnétique. La fraction de métaux non ferreux est pesée, ce qui donne la fraction massique M_{NF8-16}.
7.) Le tamisat de l'étape 4 (tamis de 8 mm) est soumis à un tri fin après avoir été ramené à 5 kg au moyen d'un diviseur à couloirs (étape 7). L'échantillon réduit est pesé, ce qui donne M_{0-8}. Le matériel restant est aussi pesé ($M_{rés}$) et stocké comme échantillon de réserve.
8.) La concasseuse est réglée sur l'écartement minimal (env. 1 - 2 mm), puis l'échantillon est broyé par portions.
9.) Le matériel broyé est fractionné avec un tamis de maille 2 mm. Le tamisat est mis de côté et le refus est traité plus avant.
10.) L'étape 10 est semblable à l'étape 5. Les pièces métalliques aplaties dans la concasseuse qui se retrouvent dans le refus > 2 mm sont retirées à la main et avec un aimant. Le reste repasse par les étapes 8 à 10.
11.) Les pièces métalliques sont séparées manuellement à l'aide d'un aimant en une fraction ferreuse et une fraction non ferreuse. La fraction de métaux non ferreux est pesée, ce qui donne la fraction massique M_{NF2-8}.

Figure 8

Schéma des opérations – Détermination de la fraction de métaux non ferreux dans les mâchefers d'UIOM



Annexe 4

A4 Screening non ciblé

Récemment, la méthode dite du « screening non ciblé » a été de plus en plus utilisée pour l'analyse des eaux souterraines dans le cadre de l'investigation de sites pollués caractérisés par un large spectre de polluants.

Quelques restrictions sont toutefois à relever par rapport aux deux points suivants :

1.) Quand est-ce que l'utilisation du screening non ciblé fait-il sens dans le domaine du traitement des déchets et des sites pollués ?

- La méthode du screening non ciblé est utile à l'investigation d'un site. Elle est avant tout appropriée dans les phases d'investigation préalable et de détail. Elle n'est par contre pas adaptée pour les phases de surveillance et d'assainissement.
- Le screening non ciblé ne fait sens que pour les sites caractérisés par un mélange complexe de substances polluantes. En règle générale, l'analyse ciblée de substances spécifiques suffit.

2.) Quelle est le sens des analyses par screening non ciblé ?

- Les analyses par screening non ciblé sont exclusivement utilisées pour détecter des substances organiques. Toutefois, même à l'intérieur du spectre de ces substances, elles n'en couvrent méthodologiquement qu'une partie. Il n'est par conséquent pas possible de déterminer complètement la pollution d'un site sur la base de cette seule méthode.

- L'identification claire de polluants par screening non ciblé se fait toujours par comparaison avec des substances de référence. En raison du grand nombre de composés chimiques et des molécules souvent nombreuses dans une même formule moléculaire, il est impossible d'identifier toutes les substances de manière univoque. Plusieurs substances doivent donc être classées comme « inconnues ». Dans certains cas, la méthode de screening non ciblé soulève donc davantage de questions qu'elle n'apporte de réponses.

- Les estimations par screening non ciblé sont toujours semi-quantitatives, c'est-à-dire qu'elles ne fournissent pas de résultats exacts. Pour que des résultats puissent être utilisés dans l'évaluation finale de sites, la méthode doit conduire à des données quantifiables sans équivoque, à savoir permettre des analyses précises de substances spécifiques. En effet, pour évaluer le besoin d'assainissement d'un site, il est impératif de pouvoir disposer des valeurs de concentration au sens de l'OSites pour les substances dont la pertinence a été établie et de déterminer ces concentrations par des analyses de substances spécifiques.

- L'interprétation appropriée de résultats de screening est une tâche ardue et exige des compétences très spécialisées. Aussi est-il nécessaire de vérifier au préalable si cet effort est justifiée. Il faut considérer en particulier que la méthode du screening ne constitue que la première étape dans l'investigation d'un site. Les coûts les plus lourds sont générés par l'interprétation des résultats, leur validation au moyen d'analyses de substances spécifiques et la dérivation des valeurs de concentration pour l'ensemble des substances

évaluées. Ce dernier point pourrait même nécessiter des données toxicologiques de base établies à l'aide d'expériences sur les animaux.

A4.1 Méthode E-27a : extraction liquide-liquide

La description ci-après de la méthode est un extrait du document du Prof. Michael Oehme intitulé « Concept d'assurance qualité : analyse de substances organiques et de screenings de composés chimiques dans les eaux de surface et les eaux souterraines ainsi que dans les eaux d'infiltration des sols » (« Qualitätssicherungskonzept : Analyse von organischen Einzelstoffen sowie von Verbindungs-Screenings in Oberflächen- und Grundwasser sowie Sickerwasser aus Böden ») [42] :

Description détaillée

- L'extraction de l'échantillon devrait s'opérer immédiatement ou dans les 2 à 3 jours après prélèvement. En aucun cas la durée d'une semaine ne doit être dépassée. L'entreposage s'effectue à 4 °C après acidification à pH 2 avec environ 1 ml d'acide phosphorique à 85 %.
- Durant les deux à trois dernières années, les étalons internes suivants ont été testés avec succès. Ils couvrent le spectre des polarités extractibles et présentent en règle générale des taux de recouvrement nettement > 50 % : 2,6-diméthylaniline-D_6 (les 2 groupes méthyle sont deutérés) ou N,N-diméthylaniline-D_{11} (complètement deutéré) ; la disponibilité est variable, mais en principe la stabilité est meilleure lorsque seuls les groupements méthyle sont deutérés.
  3,5-diméthylphénol-D_6 ou 3,5-diméthylphénol-D_{10} (complètement deutéré) ; la disponibilité est variable, mais en principe la stabilité est meilleure lorsque seuls les groupements méthyle sont deutérés.
  nitrobenzène-D_5 (cycle aromatique deutéré),
  naphthalène-D_8 (cycle aromatique deutéré),
  1-chlorododécane (étalon de contrôle apolaire).
- Les étalons internes, dissous dans le méthanol, sont ajoutés aux échantillons de telle manière que les concentrations finales dans les extraits concentrés soient d'environ 1 ng/µl.
- À cet effet, 100 µl d'une solution méthanolique contenant 1 µg/ml de substance sont ajoutés à 1 litre d'eau. Ainsi, la concentration de l'étalon interne sera de 0,1 µg/l dans l'échantillon et de 1 ng/µl dans l'extrait d'échantillon pour un volume extrait de 100 µl.
- Extraction d'un échantillon (pH ajusté à 2) de 500 ml avec 25 ml de dichlorométhane directement dans la bouteille de prélèvement (agitateur magnétique, agiter 10 min). Séparer le solvant dans un entonnoir à décantation. Transférer la phase aqueuse dans la bouteille de prélèvement et ajuster le pH à 9 au moyen de KOH. Répéter l'extraction avec 25 ml de dichlorométhane, rincer les parois de la bouteille avec du dichlorométhane, puis concentrer les extraits réunis jusqu'à 0,3 voire 0,5 ml. En cas de formation d'une phase aqueuse, l'élimination se fait par congélation ou au moyen de sulfate de sodium anhydre. Une réduction supplémentaire à 100 voire 200 µl est effectuée sous flux d'azote.

Exigences de qualité posées à l'extraction des échantillons

- Le phénanthrène-$^{13}C_{14}$ (ou du phénanthrène-D_{10}) ou l'anthracène correspondant sont utilisés comme étalon de récupération. Les taux de recouvrement des étalons internes doivent atteindre au moins 50 %. Exceptionnellement, un étalon peut afficher un taux inférieur de 30 %.
- Des taux de recouvrement supérieurs à 120 % ne sont normalement pas autorisés (estimation d'une incertitude de mesure de 20 %). Parfois les taux de recouvrement du chlorododécane sont trop élevés en raison de perturbations de la matrice. Il est alors possible d'effectuer une correction au moyen des fragments de masse non influencés en comparant les intensités avec celles d'un spectre de référence.

Conditions de la chromatographie en phase gazeuse
L'objectif est d'obtenir une séparation rapide en évitant l'apparition de nombreuses coélutions. En règle générale on utilise des colonnes capillaires de 30 m de long, d'un diamètre intérieur de 0,25 mm et dont la phase stationnaire a une épaisseur de 0,25 µm. Comme phase stationnaire on utilise du phénylpolyméthylsiloxane 5 % à grande stabilité. C'est pourquoi les conditions conventionnelles suivantes sont proposées :

- Colonne capillaire : 30 m de longueur, 0,25 mm de diamètre interne, 0,15 à 0,25 µm d'épaisseur de film, phénylpolyméthylsiloxane 5 %.
- Injection : 2 - 4 µl d'extrait, en mode splitless, 2 min d'attente avant transfert, température de l'injecteur de 250 °C.
- Programme de température : 40 °C, 2 min isotherme, 6 °C/min à 280 voire 300 °C.

Conditions d'enregistrement du spectre de masse
- Intervalle de masse : m/z 33 à 500 (éventuellement jusqu'à m/z 460). Si possible la limite inférieure devrait être abaissée à 27 - 29.
- Vitesse de balayage : au minimum 3 balayages par seconde, ce qui conduit à environ 12 enregistrements par signal GC. Avec une telle résolution, les substances coéluées peuvent encore être reconnues et la précision de la reproductibilité est de 15 %.

Critères de sélection du screening
Tous les composés chimiques de l'extrait d'échantillons, conformément à la norme de référence, dépassent la concentration aqueuse spécifiée ci-après sont sélectionnés. Les conditions suivantes sont contraignantes :

- La concentration obtenue par équivalence de surfaces dans le chromatogramme des ions totaux doit dépasser 0,05 µg/l d'eau par rapport au chlorodécane. En cas de perturbation avec ce composé, on utilise le naphtalène-D8 comme référence. Dans le cas des échantillons contenant de fortes concentrations d'anilines et de phénols substitués, il est également possible d'utiliser également, de manière concertée, les étalons internes d'extraction deutérés correspondants (voir les remarques ci-après).
- Le rapport signal/bruit de l'ion de base dans le spectre de masse du composé chimique choisi doit être au moins égal à 10 : 1.
- La valeur à blanc du composé chimique choisi ne doit pas dépasser 10 % de la concentration estimée ou doit correspondre au seuil de détection.
- Les spectres de masse des composés chimiques choisis doivent avoir été enregistrés dans des conditions techniques parfaites, c'est-à-dire que les déviations de l'échelle des masses ne doivent pas dépasser 0,15 u et que les signaux ne doivent pas présenter de « peak splitting » (reconnaissance imprécise ou répartition sur plusieurs masses en raison de signaux de fond ou d'une mauvaise optimisation de l'analyseur de masse). En outre, les signaux isotopiques typiques (C, S, Cl, Br, Si) doivent être présents.

Les remarques suivantes peuvent être utiles lors du choix des composés chimiques :

- Une concentration indicative basée sur un équivalent de surfaces du chromatogramme des ions totaux peut être estimée avec un étalon interne ayant une structure plus proche du composé que celle du chlorodécane. La concentration basée sur le chlorodécane doit cependant toujours être indiquée.
- En respectant ces impératifs, des composés chimiques peuvent encore être détectés à des concentrations d'environ 0,02 µg/l dans des conditions favorables (faible fond chimique, spectres de masse présentant des fragments significatifs dans la plage des grandes masses).
- En règle générale, aucun composé chimique ne sera choisi à des concentrations inférieures à 0,02 µg/l, l'expérience ayant montré que dans les conditions normales de l'analyse de traces des artéfacts peuvent apparaître lors du prélèvement ainsi qu'au laboratoire. Ceux-ci ne peuvent pas toujours être reconnus avec les contrôles témoins.
- Pour la reconnaissance des signaux GC, l'utilisation d'un « programme de déconvolution » est recommandée.

Critères d'identification

Pour apprécier les échantillons de screening, on utilisera non seulement l'identification et la quantification des substances mais également l'analyse quantitative d'échantillons à blancs. Ceux-ci sont absolument nécessaires pour pouvoir identifier les substances qui ont été entraînées lors du prélèvement et de l'extraction ou qui étaient présentes dans la bouteille ou sur les appareils de mesure. Sans les échantillons à blanc, il y a un risque que ces substances soient considérées considérées comme des résultats positifs par erreur. Le domaine de concentration de ces contaminants peut varier fortement (ng/l à µg/l).

L'identification des composés chimiques sur la base de leur spectre d'ionisation électronique exige une grande expérience et ne devrait être réalisée que par un personnel dûment qualifié. Les critères d'identification suivants doivent être respectés :

- Le bruit de fond doit être soustrait dans les spectres de masse (manuellement ou au moyen d'un programme de « déconvolution »).
- La comparaison avec un spectre de référence (Wiley ou NIST dès 2008) est effectuée à l'aide d'un algorithme de comparaison.
- La concordance entre le spectre de l'échantillon et le spectre de référence doit être au moins égale à 80 % (ou à des valeurs correspondantes comme p. ex. 800).
- Si, pour un composé chimique donné, la concordance est inférieure à 80 % (ou à des valeurs correspondantes comme p. ex. 800) mais que son identité ne fait pas de doute, les déviations observées et leurs conséquences sur la fiabilité de l'identification (p. ex. perturbations dues à des coélutions) seront commentées.
- Des identifications erronées peuvent également apparaître lorsque les concordances sont supérieures à 80 % (p. ex. en cas d'isomérie). C'est pourquoi il est nécessaire qu'une personne expérimentée veille à la plausibilité des structures identifiées dans le spectre de masse, entre autres au moyen de modèles de fragmentation, avant de tirer d'autres conclusions.

Tous les autres composés chimiques dépassant le critère de concentration mais n'ayant pas été identifiés sont classés et enregistrés comme « inconnus ».

Rapport sur les screenings
Les composés chimiques décelés sont présentés dans un tableau devant comporter les informations suivantes :

- le temps de rétention absolu, le numéro du balayage et l'indice de rétention ;
- l'estimation de la concentration dans l'échantillon en µg/l ;
- la concordance avec le spectre de référence en % ;
- la masse moléculaire et la composition élémentaire ;
- Le nom trivial et le nom selon la nomenclature IUPAC ainsi que le n° CAS du composé ; dans le cas des composés inconnus on indiquera l'ion de base ainsi que 2 ou 3 ions principaux ;
- remarques éventuelles ;
- par tableau : taux de récupération des étalons internes.

En outre, les tableaux doivent être précédés d'une description détaillée de l'ensemble de la méthode.

Calcul de l'indice de rétention d'un composé chimique
L'indice de rétention (RI) basé sur des n-alcanes homologues est déterminé comme suit : les étalons internes utilisés sont mélangés à un étalon de n-alcanes (p. ex. C_6 - C_{25}, RI = n × 100) et leurs RI sont déterminés par interpolation linéaire comme suit :

$$RI_X = 100 \left[z + \frac{(t_R)_X - (t_R)_Z}{(t_R)_{Z+1} - (t_R)_Z} \right]$$

RI_X : indice de rétention du composé X par rapport à des n-alcanes homologues
Z : nombre d'atomes C du n-alcane décelé juste avant le composé X
$(tR)_X$: indice de rétention du composé X
$(tR)_Z$: indice de rétention du n-alcane décelé juste avant le composé X
$(tR)_{Z+1}$: indice de rétention du n-alcane décelé juste après le composé X

Les valeurs des RI des étalons internes doivent être déterminées expérimentalement avec le type de colonnes utilisé. Ces valeurs sont utilisées pour les échantillons réels et les valeurs des RI des composés des échantillons sont déterminées par interpolation linéaire. L'incertitude se situe à ±1 - 5 valeurs RI. Dans le cas des composés chimiques apparaissant en fin de chromatogramme, il faut éventuellement encore ajouter à l'échantillon des alcanes correspondants comme étalons. Un étalonnage des valeurs RI purement externe est permis lorsque celles-ci sont régulièrement testées et impératif en cas de modification de méthode (p. ex. avec un autre type de colonne). Il doit être effectué avec le procédé ci-dessus.

A4.2 Méthode W27b : extraction sur phase solide SPE

La description ci-après de la méthode est un extrait du procédé décrit par S. Ruppe (AUE BS) :

Les échantillons sont à prélever dans des bouteilles propres, ayant été pyrolysées à haute température. Les échantillons peuvent être entreposés trois jours au réfrigérateur (à 4 °C). Un échantillon témoin – si possible un blanc de terrain (réalisé parallèlement au prélèvement avec de l'eau ultrapure – versée dans un flacon préparé de manière identique) devrait être traité le même jour.

Préparation des échantillon

2,5 µl de solution ISTD1 (musc xylène-D_{15}) sont ajoutés à un litre d'échantillon aqueux. Le mélange est filtré au moyen d'un dispositif d'aspiration sur fibres de verre, dans une bouteille en verre d'un litre dont le bouchon est en verre rodé. Les étalons de référence (caféine-$^{13}C_3$, 1,4-dibrombenzène-D_4, 500 ng de chacun) sont ajoutés à l'échantillon filtré. Après conditionnement de la cartouche, l'échantillon peut être aspiré à travers la phase solide de celle-ci (1 L en environ 45 mn). La cartouche est ensuite séchée au moyen d'un courant d'azote. La phase solide sèche est lixiviée avec 2 × 2 ml d'acétate d'éthyle en l'absence de pression. Les derniers restes de lixiviant sont éjectés par une légère surpression. L'extrait est concentré en douceur à environ 50 µl dans un courant d'azote ; on concentre à nouveau à 50 µl après ajout de 200 µl d'iso-octane. Juste avant le transfert dans le flacon GC, on ajoute encore 1 µl de naphthalène-D_8 (100 ng/µl) comme étalon de contrôle.

Conditions de la chromatographie en phase gazeuse

- Colonne capillaire : 60 m (ou 30 m) de longueur, 0,25 à 32 mm de diamètre interne, 0,25 µm d'épaisseur de film, phénylpolyméthylsiloxane 5 %.
- Injection : 5 µl d'extrait, sans division, PTV à 70 °C.
- Programme de température : 70 °C, 5 min isotherme ; 10 °C/min jusqu'à 195 °C ; 1,5 °C/min jusqu'à 250 °C ; 5 °C/min jusqu'à 300 °C, 5 min isotherme.

Conditions d'enregistrement du spectre de masse

- Intervalle de masse : m/z 33 à 500.
- Vitesse de balayage : au minimum 3 balayages par seconde.
- La précision de la masse et la résolution du spectromètre de masse devraient être vérifiées avant les enregistrements.

Sélection et identification des substances
Pour être présenté dans les résultats, un pic doit remplir les critères suivants :

- L'estimation de la concentration s'effectue par évaluation du TIC de la substance inconnue par rapport à l'intensité triple du rapport m/z = 197 de la caféine-$^{13}C_3$ ou par rapport au double de la somme des intensités des pics de masse 238, 240 et 242 du 1,4-dibromobenzène-D_4.
- L'estimation de la concentration peut également s'opérer par le biais du pic « déconvoluté » (p. ex. en utilisant le logiciel Amdis).
- L'estimation de la concentration basée sur la caféine-$^{13}C_3$ (ou éventuellement le 1,4-dibromobenzène-D_4) doit être au moins égale à 0,05 µg/l. Dans le cas des échantillons pollués, des limites plus élevées peuvent être tolérées.
- Le témoin du composant identifié devrait avoir une teneur inférieure à 10 % de la teneur dans l'échantillon.

L'indice de Kovats devrait être utilisé pour la caractérisation des composés chimiques, car il permet de classer aisément les substances identifiées ou d'opérer facilement des comparaisons entre différentes campagnes de mesure et différents laboratoires. À cet effet, les conditions chromatographiques imposent l'analyse d'un mélange de n-alcanes. Les calculs de l'indice de Kovats peuvent s'opérer via Amdis ou manuellement (voir calcul méthode E-liq.-liq.).

L'identification des substances s'effectue sur la base des spectres de référence (NIST, WILEY). La concordance entre les spectres doit être au moins égale à 80 %. Dans le cas de composés connus et/ou lorsqu'on dispose de connaissances complémentaires, les identifications peuvent également être faites avec des concordances moindres. Les substances ne pouvant être identifiées sont désignées comme « inconnues ».

Rapport sur les screenings
Les composés chimiques trouvés sont présentés dans un tableau devant comporter les informations suivantes :

- l'indice de rétention ;
- l'estimation de la concentration dans l'échantillon en µg/l et la substance de référence ;
- la concordance avec le spectre de référence en % ;
- le nom du composé, si possible selon la nomenclature IUPAC ainsi que le n° CAS ;
- dans le cas des composés inconnus, on indiquera l'ion de base ainsi que deux autres ions ;
- remarques éventuelles ;
- l'indication générale de l'incertitude de mesure.

Annexe 5

A5 Compatibilité des boues avec les décharges : test de la sphère

A5.1 Introduction

En vertu de l'art. 25, al. 3, OLED, il est interdit de mettre en décharge des déchets liquides. En pratique, il est souvent difficile de distinguer entre solide et liquide, car il existe un domaine transitoire relativement large. Cette matière pâteuse est le plus souvent désignée comme « boues ».

Les boues sont constituées de substances solides à grains fins (< 0,5 mm) et d'une forte proportion d'eau (30 à 95 %). Du fait de leurs propriétés physiques, elles s'intègrent difficilement aux décharges. De plus, dans un cas extrême, le matériau mouillé à grains fins peut, selon la topographie, compromettre la stabilité de la décharge. Une autre spécificité des boues réside dans le fait que des boues « solides » peuvent passer à l'état liquide sous l'action de contraintes mécaniques (thixotropie). Cela peut poser problème en particulier lors du transport ou de la mise en décharge.

Afin de pouvoir apprécier correctement la compatibilité des boues avec les décharges, il convient d'effectuer le test de la sphère avant la mise en décharge [56].

Champ d'application

Le test de la sphère est effectué lorsque des matériaux à grains fins (p. ex. boues issues de travaux de percement, boues provenant du lavage du gravier, etc.), de consistance humide à pâteuse, doivent être mis en décharge. Le test permet une estimation rapide et sûre de la compatibilité des boues considérées avec les décharges.

A5.2 Réalisation du test de la sphère

1.) *Principe* : Pour apprécier la résistance des boues à la foulée et leur compatibilité avec les décharges, on utilise un essai basé sur la chute d'une sphère en acier. La compatibilité des boues avec les décharges est appréciée sur la base de la profondeur de pénétration de la sphère.
2.) *Récipient* : Pour effectuer le test, il est recommandé d'utiliser un bac de rangement (voir photos) de dimensions 600 mm × 400 mm × 300 mm (longeur × largeur × hauteur).
3.) *Quantité* : Un essai nécessite 30 à 50 kg de boues (poids de la matière humide). Les boues sont versées dans un bac, la hauteur de remplissage devant être d'au moins 10 cm.
4.) *Sphère en acier* : Le test est effectué avec une sphère en acier de 55 mm de diamètre, son poids étant d'environ 700 g.
5.) Préparation et introduction des boues : Les boues à examiner sont versées dans un bac et réparties uniformément (Figure 9). À l'aide d'une dame, elles sont ensuite compactées manuellement jusqu'à l'obtention d'une surface plane. Selon la nature des boues, cela demande 30 à 50 coups de dame (Figure 10) Le résultat est présenté sur la Figure 11.

Figure 9
Versement des boues dans le bac

Figure 10
Compactage des boues à l'aide d'une dame

Figure 11
Boues prêtes pour l'essai

Réalisation du test

1.) Après versement et compactage des boues dans le bac, on mesure la distance de référence (distance entre le niveau de la surface des boues et le bord supérieur du bac). Les mesures sont effectuées en quatre points définis (Figure 12) pour en former une moyenne. Celle-ci constitue la valeur de référence avec laquelle la profondeur de pénétration ou la hauteur de saillie de la sphère sera comparée.

2.) On laisse tomber une sphère en acier de 55 mm de diamètre d'une hauteur de 150 cm sur les boues compactées. Avant chaque essai la sphère est propre et sèche. La hauteur de chute est déterminée à l'aide d'un mètre pliant (Figure 13).

3.) On mesure la hauteur de saillie de la sphère. À cet effet on peut utiliser une planche en bois que l'on pose sur le bac. On mesure ensuite la distance entre le bord inférieur de la planche (bord supérieur du bac) et l'extrémité supérieure de la sphère (Figure 13) La hauteur de saillie est calculée au moyen de la formule suivante :

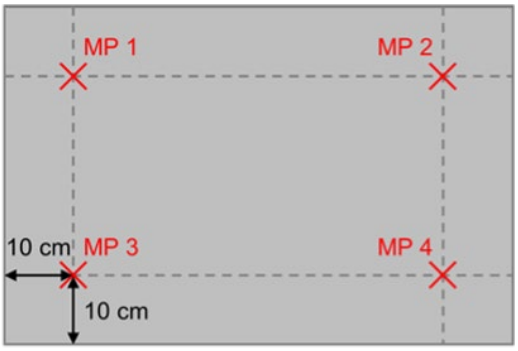
$$Ü_K = a_0 - a$$

S_S = hauteur de saillie de la sphère en acier
a_0 = distance entre la surface des boues et le bord supérieur du bac (moyenne MP1 - MP4)
a = distance entre l'extrémité supérieure de la sphère et le bord supérieur du bac

4.) La sphère est retirée des boues et nettoyée avant la répétition de l'essai par deux fois (trois essais au total). On veillera à ce que la distance entre les impacts de la sphère soit d'au moins 5 cm. Il est également possible d'utiliser trois sphères en même temps.

Figure 12

Position des points de mesure pour la détermination de la hauteur de référence dans le bac (vue eun plan)

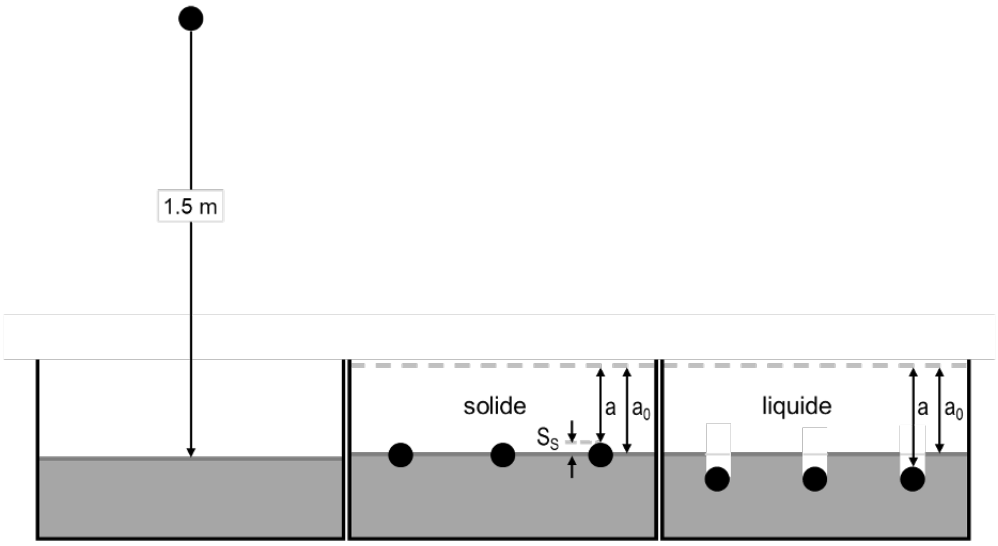


A.5.3 Critères d'évaluation/interprétation

Lorsqu'au moins une des sphères pénètre les boues jusqu'à son extrémité supérieure (SS négatif), le matériau est considéré comme liquide au sens de l'OLED ; il ne peut donc pas être mis en décharge tel quel (Figure 13).

Figure 13

Présentation schématique de l'appréciation des boues solides et liquides ; hauteur de chute de la sphère (à gauche) ; profondeur de pénétration des sphères dans des boues « solides » (au milieu) ; profondeur de la pénétration des sphères dans des boues « liquides » (à droite)



Si l'extrémité supérieure de chacune des trois sphères dépasse la surface des boues (SS positif), le matériau n'est pas liquide ; on peut le mettre en décharge sous cette forme.