

GIS 3SP

Mines de Douai ISSeP INERIS

GeDSeT
Gestion Durable des Sédiments Transfrontaliers

Etat de l'art relatif à la mise en œuvre de mesures de terrain pour la caractérisation chimique de la contamination des sédiments

Isabelle Minet, Laurence HAUCHE

ARSENAL
SPW
INTERREG IV
Union européenne - Fonds Européen de Développement Régional

Interreg efface les frontières



Introduction: Généralités

ISSeP


GeDSeT
Gestion Durable des Sédiments Transfrontaliers

Les outils de caractérisation rapide de terrain = outil de criblage d'un site

- ⇒ Identification des sources de pollution
- ⇒ Délimitation des zones d'occupation
- ⇒ Etablissement d'évaluation de risques

Les attentes des utilisateurs:

- ✓ simplicité
- ✓ rapidité
- ✓ efficacité
- ✓ peu ou aucune préparation des échantillons
- ✓ résultats cohérents avec les méthodes de référence (laboratoire)





2

GeDSeT
Généraliste, Durable des Services, Transférable

Introduction: Généralités

ISSeP

	Analyse au laboratoire	Analyse sur le terrain (in-situ et sur site)
		
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> + méthode quantitative + spécifique + précise (limite de détection basse) + peu d'interférence + travail dans des conditions contrôlées 	<ul style="list-style-type: none"> + résultats rapides guidant l'échantillonnage + facilité de mise en œuvre et d'utilisation + nombre élevé d'analyses possible + réduction des coûts : investissement faible et faible besoin de consommables + limitation des artefacts liés au prélèvement et à la manipulation des échantillons
Limitations	<ul style="list-style-type: none"> - échantillonnage aveugle - délai de plusieurs jours - coût élevé par échantillon 	<ul style="list-style-type: none"> - méthode qualitative ou semi-quantitative - sensible à la matrice - validation par comparaison avec les méthodes de référence de laboratoire - manque de robustesse de l'appareillage (parfois sensible aux variations de température, à la poussière et à l'humidité)

3

GeDSeT
Généraliste, Durable des Services, Transférable

Techniques rapides de caractérisation chimique:

ISSeP

Technique analytique	Analytes
Fluorescence à rayons X (XRF)	Métaux
Spectrofluorimétrie UV (UVF)	HAPs
Fluorescence induite par laser (LIF)	HAPs, Hydrocarbures
Chromatographie en phase gazeuse (GC) couplée FID, PID ou MS	Hydrocarbures, Volatils, HAPs, PCBs
Tests immunoenzymatiques	HAPs, PCBs, Pesticides
Kit de caractérisation spectrale	Hydrocarbures
Spectroscopie Infrarouge	Hydrocarbures

4

La spectrofluorimétrie UVF
=> détection des HAPs

Application on-site :
Principe de la mesure:

1. **Extraction** du sédiment au solvant (vortex/ultrasons 5 à 30 min)

2. **Mesure** de la fluorescence

5

La spectrofluorimétrie UVF

Ultraviolet Fluorescence (UVF) vs Total PAHs

✓ résultats qualitatifs et semi-quantitatifs
✓ bonne corrélation UVF >> méthode de référence

Avantages de la technique:

- + facile d'utilisation
- + peu de préparation de l'échantillon
- + rapide
- + reproductible et répétable

Limites de la technique:

- sensible à la matrice
- sensible à l'étape d'extraction
- interférences organiques
- coût élevé

6

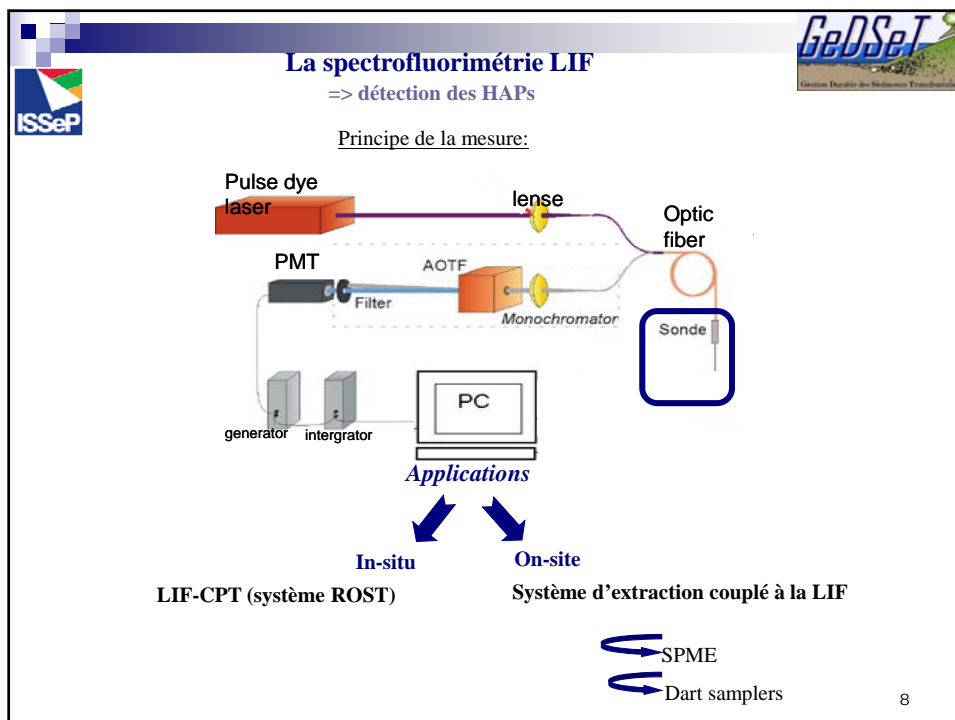
GeDSeT
Géosciences, Durabilité des Ressources, Environnement

ISSeP

Techniques rapides de caractérisation chimique:

Technique analytique	Analytes
Fluorescence à rayons X (XRF)	Métaux
Spectrofluorimétrie UV (UVF)	HAPs
Fluorescence induite par laser (LIF)	HAPs, Hydrocarbures
Chromatographie en phase gazeuse (GC) couplée FID, PID ou MS	Hydrocarbures, Volatils, HAPs, PCBs
Tests immunoenzymatiques	HAPs, PCBs, Pesticides
Kit de caractérisation spectrale	Hydrocarbures
Spectroscopie Infrarouge	Hydrocarbures

7



La spectrofluorimétrie LIF

Applications in-situ

LIF-CPT (système ROST)

Appareillage

Détecteur → 1
Fibres optiques → 2, 3, 4, 5, 6, 7

Système de prélèvement

Collecteur in-situ d'échantillons → 8, 9, 10, 11
Tige de poussée → 11

Laser

Système de contrôle de profondeur

- ✓ Résultats semi-quantitatifs
- ✓ Profil de concentration en fonction de la profondeur d'analyse
- ✓ Corrélation LIF-CPT \times méthode référence
 - bonne pour 13 HAPs (2 à 5 cycles aromatiques)
 - mauvaise pour l'acénaphylène, le dibenz(a,h)anthracène et le naphthalène

9

La spectrofluorimétrie LIF

Applications on site

SPME-LIF (PDMS)

Dart samplers (SPE: PDMS)

1. Extraction:

Graph showing fluorescence intensity vs. depth (ft) for NAPLONDART02. The x-axis is labeled 'Signal (CURE)' with values 100, 200, 300, 400, 500. The y-axis is 'Depth (ft)' from 0.0 to 4.5. Multiple spectra are shown at different depths.

monochromator, laser, control PC, fiber optics, dart guides, optical encoder, friction drive motor

- ✓ Profil de distribution vertical des HAPs
- ✓ Répétable et reproductible
- ✓ Corrélation Dart-LIF \times méthode de référence $R^2: 0.903$

10

La spectrofluorimétrie LIF

In-situ

LIF-CPT (système ROST)

Avantages de la technique:

- + réponse *in-situ*
- + répétable et reproductible
- + résolution vertical au cm près

Limites de la technique:

- système complexe et difficile mettre en place
- coût élevé
- interférents organiques
- concentrations modélisées
- et non directement mesurées!!!

On-site

Système d'extraction (SPME/SPE) couplé à la LIF

Avantages de la technique:

- + facile et rapide à mettre en œuvre
- + peu coûteux
- + répétable

Limites de la technique:

- temps d'équilibre du système d'extraction long
- sensible à l'extraction
- sensible à la matrice

11

Techniques rapides de caractérisation chimique:

Technique analytique	Analytes
Fluorescence à rayons X (XRF)	Métaux
Spectrofluorimétrie UV (UVF)	HAPs
Fluorescence induite par laser (LIF)	HAPs, Hydrocarbures
Chromatographie en phase gazeuse (GC) couplée FID, PID ou MS	Hydrocarbures, Volatils, HAPs, PCBs
Tests immunoenzymatiques	HAPs, PCBs, Pesticides
Kit de caractérisation spectrale	Hydrocarbures
Spectroscopie Infrarouge	Hydrocarbures

12

GeDSeT
Géosciences, Durabilité des Sédiments, Transferts et Interactions

La spectroscopie Infrarouge :
Applications *in-situ* : => détection des hydrocarbures

ISSeP Agilent A2 Technologies: Appareils Exoscan et FlexScan



Interfaces interchangeables

- ✓ résultats qualitatifs et semi-quantitatifs
- ✓ identification des groupes fonctionnelles
- ✓ pas d'études encore publiées sur les sédiments

Avantages de la technique:

- + léger, facile d'utilisation
- + réponse *in-situ*
- + pas de préparation de l'échantillon
- + librairie disponible
- + peu coûteux

Limites de la technique:

- sensible aux conditions climatiques et d'humidité
- interprétation complexe des spectres obtenus
- présence de nombreuses interférences

13

GeDSeT
Géosciences, Durabilité des Sédiments, Transferts et Interactions

Techniques rapides de caractérisation chimique:

Technique analytique	Analytes
Fluorescence à rayons X (XRF)	Métaux
Spectrofluorimétrie UV (UVF)	HAPs
Fluorescence induite par laser (LIF)	HAPs, Hydrocarbures
Chromatographie en phase gazeuse (GC) couplée FID, PID ou MS	Hydrocarbures, Volatils, HAPs, PCBs
Tests immunoenzymatiques	HAPs, PCBs, Pesticides
Kit de caractérisation spectrale	Hydrocarbures
Spectroscopie Infrarouge	Hydrocarbures

14

GeDSeT
Gestion Durable des Sédiments Transfrontaliers

Kit de caractérisation spectrale :
=> détection des hydrocarbures

Présentation du kit

Test vials containing hexane extraction solvent and drying agent, and example extract solution

Scoop and Spatula for measuring and mixing

Blank to 100 mg/L

Solutions de calibration

Principe de la mesure:
Dredged Material Collection and Screening Procedure

✓ résultats qualitatifs et semi-quantitatifs

Avantages de la technique:
+ facile et simple d'utilisation
+ peu coûteux
+ rapide

Limites de la technique:
- peu fiable
- résultat estimée par l'expérimentateur

15



GeDSeT
Gestion Durable des Sédiments Transfrontaliers

Les autres voies de développement d'outils de détection rapide :

ISSeP

- Réseau **SENSPOL**: développement de capteurs chimiques et biologiques
 - capteur immunoenzymatique pour **PCBs**
 - capteur à base d'oligopeptides pour la détection des **pesticides**
 - bio-capteur pour la détection des **pesticides** basé sur l'électrochimie
- Projet **IMSIS**: développement de capteur IR pour la détection des **hydrocarbures**
- Projet **WATCH**: développement de nouveaux types de tests ELISA pour la détection des **MTBE, BTEX, ETBE**
- Projet **PURE**: développement d'un système d'extraction par fluide supercritique portable couplé à un test immunoenzymatique pour la détection des **HAPs, BTEX, hydrocarbures chlorés**

16

 						
Conclusion:						
Technique analytique	Analytes	Simplicité	Rapidité	Efficacité	Cohérence ><référence	Nombre d'applications
UVF	HAPs	++	++	++	+++	+++
LIF	HAPs, Hydrocarbures	-	++/+	+++/+	+++/>	
GC-FID, PID ou MS	Hydrocarbures, Volatiles, HAPs, PCBs	+	+	+++	+++	+++
Tests immuno-enzymatiques	HAPs, PCBs, Pesticides	++	++	+	+	+++
Kit de caractérisation spectrale	Hydrocarbures	+++	+++	-	/	+
IR	Hydrocarbures	++	+++	?	?	/

 	
<h2 style="color: blue;">Merci de votre attention</h2>	
	
18	