

Analyse des métaux dans les sols et les sédiments par spectrométrie de fluorescence des rayons X

PROBLÉMATIQUE

Le Service des produits industriels a acquis l'an dernier un nouveau spectromètre de fluorescence des rayons X en dispersion des longueurs d'onde (Philips PW 2400). La spectrométrie de fluorescence des rayons X est une technique analytique privilégiée par le Secteur chimie depuis plus de 17 ans. Les analyses des éléments chimiques majeurs et mineurs contenus dans les matériaux et produits solides ou liquides tels que l'acier, l'aluminium, le bois traité, le ciment, les granulats et les produits pétroliers sont réalisées en tout ou en partie au moyen de cette technique. Le haut niveau de performance du nouveau spectromètre permet de mettre au point des procédures d'analyse qui n'étaient pas envisageables auparavant. En effet, les gains importants en sensibilité ont rendu possible la mesure de 48 éléments chimiques du tableau périodique (majeurs, mineurs et traces) dans une grande variété d'échantillons granulaires tels que les roches, les sols, les sédiments, les résidus de balayage de rue, le verre concassé, le béton de ciment, etc.

La mesure des métaux dans les sols et les sédiments est une nécessité environnementale. Le Secteur chimie du Ministère a pensé utiliser le nouveau spectromètre pour faire ces analyses. Cette nouvelle méthode par fluorescence des rayons X (FRX) pour l'analyse des sols et des sédiments contaminés n'est pas encore normalisée, ni reconnue par le ministère de l'Environnement et de la Faune (MEF). Les laboratoires privés accrédités par le MEF utilisent des méthodes d'analyse nécessitant plusieurs mises en solution partielles d'un échantillon pour doser l'ensemble des 14 métaux visés par la *Politique de réhabilitation des terrains contaminés*. Ces laboratoires mesurent donc la fraction lixiviable de ces métaux en plusieurs heures, alors que la FRX mesure la quantité totale de ces 14 éléments chimiques présents dans un échantillon solide en une seule étape de moins de 60 minutes. Des différences entre les résultats (fraction lixiviable vs analyse totale) sont à prévoir pour les éléments chimiques réfractaires et naturellement abondants dans la croûte terrestre, comme le baryum et le chrome.

Dans le contexte actuel de transfert des ports fédéraux aux provinces ainsi que de vente ou d'acquisition de terrain par le MTQ, il est impératif de disposer d'une méthode simple, rapide et économique pour bien caractériser le niveau de contamination en métaux de ces terrains, et évaluer les coûts de la décontamination éventuelle, une fois les résultats d'analyse des autres contaminants potentiels connus (HAM, HAP, BPC, C10-C50 par exemple).

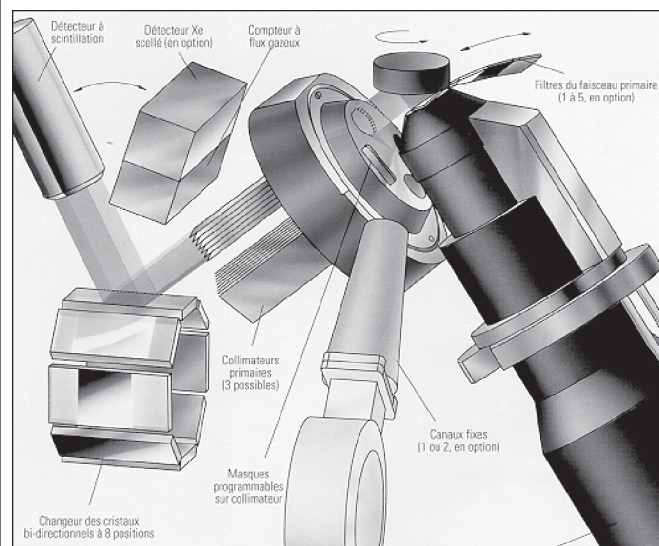
PRINCIPE DE LA SPECTROMÉTRIE DE FLUORESCENCE DES RAYONS X

L'échantillon est irradié au moyen de rayons X générés par un tube de rhodium de 3 kW alimenté par un générateur de 60 000 volts. L'interaction de ces photons X primaires avec les atomes de l'échantillon conduit

à « l'éjection » d'électrons situés sur certaines orbitales électroniques, les orbitales K et L en particulier. Le réarrangement électronique qui s'ensuit pour que l'atome revienne à son état fondamental (non excité), produit des photons X secondaires caractéristiques des éléments présents (phénomène connu sous le nom de « fluorescence »). Les intensités des raies K ou L des éléments qui nous intéressent sont mesurées au moyen d'un spectromètre séquentiel de fluorescence des rayons X en dispersion des longueurs d'onde. Ces intensités sont converties en concentration après correction des interférences spectrales et des effets inter-éléments (effets d'absorption et de rehaussement), selon les courbes d'étalonnage réalisées avec des échantillons de référence certifiés en utilisant l'algorithme de Philips basé sur les paramètres fondamentaux.

Il existe quelques publications sur l'analyse des sols contaminés par fluorescence des rayons X en dispersion d'énergie. Les limites de détection obtenues au moyen de ces spectromètres portatifs utilisant une source radioactive pour la production des rayons X sont beaucoup plus élevées que celles obtenues au moyen du spectromètre du Secteur chimie et ne satisfont pas aux critères de la Politique.

Le schéma suivant décrit les principales composantes d'un spectromètre séquentiel à dispersion des longueurs d'onde. Les détecteurs et les cristaux sont mobiles, et leurs déplacements sont précis à un angle de $\pm 0,0001$ degré. Les cristaux ont pour objectif de séparer, selon la loi de diffraction de Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$), les longueurs d'onde émises par l'échantillon.



MISE AU POINT ET DESCRIPTION DE LA MÉTHODE

La méthode par FRX est rendue à l'étape de la validation. Il a fallu auparavant optimiser les conditions de préparation de l'échantillon avant son analyse et choisir les conditions d'analyse du spectromètre (raies analytiques, cristaux, collimateurs, filtres, tension appliquée sur le tube, positionnement des fonds, temps de comptage et interférences spectrales possibles et probables). Plus de 40 échantillons de référence internationaux de sols, sédiments, roches, cendres, minerais et scories ont été utilisés pour la mise au point de cette méthode. Les résultats obtenus par FRX sur un échantillon ont été comparés à ceux obtenus dans quatre autres laboratoires par différentes procédures d'analyse utilisant d'autres techniques de mesure.

L'échantillon préalablement séché à 60 °C (si nécessaire), est tamisé à 2 mm puis broyé pendant 20 minutes dans une cellule de broyage en nitrure de silicium. Une quantité de 8,0 g de l'échantillon broyé est mélangée à 2,0 g de liant dans une cellule en agate pendant 5 minutes avant d'en faire une pastille pressée de 40 mm de diamètre soumise à une pression de 177 MPa pendant 60 secondes. L'échantillon sous forme de pastille pressée est ensuite analysé au moyen du spectromètre selon le programme d'analyse établi pour les sols contaminés. Ce programme d'analyse permet de mesurer de façon séquentielle 48 éléments du tableau périodique en moins de 17 minutes. Le spectromètre est muni d'un échantillonneur automatique à 30 positions. Il peut donc fonctionner sans l'intervention d'un technicien pendant plus de 8 heures.

COMPARAISON DES DIFFÉRENTES MÉTHODES

Le tableau ci-après montre les résultats obtenus en mg/kg, par différents organismes, à la suite de l'analyse d'un échantillon préparé par le Centre de recherche minérale (CRM) à partir de sédiments prélevés dans le port de Québec. Le projet mené par le CRM consistait à évaluer les techniques de préparation et d'homogénéisation dans le but de préparer des matériaux de référence.

Paramètre	Critères de la Politique ²			Lixiviation ³		Analyse totale	
	A	B	C	Méthode (1.1)	Méthode (1.2)	MTQ (FRX)	CRM (Moyenne) ⁴
Argent ¹	2	20	40	—	—	4	3 (a)
Arsenic	10	30	50	—	—	20	22,1 (a)
Baryum ¹	200	500	2000	147	106	640	640 (a,c,d)
Cadmium	1,5	5	20	25	23	27	30 (d)
Cobalt	15	50	300	17	15	19	21 (a,d)
Chrome	75	250	800	86	75	133	139 (a,d)
Cuivre	50	100	500	453	437	392	503 (d)
Étain ¹	5	50	300	—	—	14	—
Mercur	0,2	2	10	—	—	<2	1,4 (b)
Molybdène	2	10	40	8	3	3	—
Nickel	50	100	500	58	55	73	88 (d)
Plomb	50	500	1000	164	152	182	179 (d)
Sélénium	1	3	10	—	—	1,6	—
Zinc	100	500	1500	4259	4146	4060	4740 (b,d)

¹ Paramètre ne faisant pas l'objet de vérifications par le Bureau d'accréditation du MEF

² Politique de réhabilitation des terrains contaminés, gouvernement du Québec, 1996, p.31

³ Méthodes MENVIQ (1.1) : sédiments; et (1.2) : sols contaminés
Analyses effectuées par quatre laboratoires différents

⁴ Moyenne de différentes méthodes :
(a) : activation neutronique
(b) : absorption atomique
(c) : fluorescence des rayons X (fusion au tétraborate de lithium)
(d) : émission atomique au plasma d'argon

Les résultats obtenus au moyen de la méthode FRX du MTQ concordent très bien avec ceux du CRM en ce qui concerne l'analyse totale de l'échantillon. Tel qu'il était prévu, les différences avec les méthodes utilisant une mise en solution partielle de l'échantillon sont plus importantes pour les éléments tels que le baryum et le chrome, qui sont relativement abondants dans la croûte terrestre et difficilement lixiviables par les acides nitrique et chlorhydrique seuls. Une étude récente menée par l'Agence de protection environnementale (EPA) des États-Unis sur des échantillons de sol peu à moyennement contaminés fait état de taux de récupération de 28 % à 51 % pour le baryum et de 43 % à 61 % pour le chrome, alors que ces taux sont supérieurs à 80 % pour l'argent, l'arsenic, le cadmium, le cobalt, le cuivre, le mercure, le molybdène, le nickel, le plomb et le zinc. De façon générale, plus un sol est contaminé par un métal donné, plus le taux de récupération est élevé, car le pourcentage de ce métal emprisonné dans des matériaux réfractaires comme la silice devient alors négligeable par rapport à celui d'origine anthropogénique.

CONCLUSION

Les résultats d'analyse d'un sol ou d'un sédiment et leur interprétation d'après les critères de la Politique (qui ne sont ni des normes, ni des objectifs de décontamination) doivent être examinés par des spécialistes. Une nouvelle possibilité d'analyse s'offre à eux. La FRX ne remplace pas les méthodes de lixiviation; les deux méthodes peuvent être utilisées en complémentarité. En effet, la FRX peut être utilisée dès le début des travaux pour connaître l'étendue et la nature de la contamination en métaux, puis une méthode de mise en solution partielle peut être utilisée pour analyser le ou les quelques métaux contaminants préalablement décelés au moyen de la FRX. Cette nouvelle approche de caractérisation des sols et des sédiments contaminés par des métaux représente des économies substantielles et permet d'obtenir des résultats d'analyse en moins d'une heure. Les coûts de l'analyse totale par FRX des 14 métaux visés par la Politique sont de 60 \$, celle-ci étant réalisée à l'intérieur d'un délai de 48 heures.

RÉFÉRENCES

Wilson, P., Cooke, M.; « Comparison of the Determination of Copper, Nickel, and Zinc in Contaminated Soils by X-ray Fluorescence Spectrometry and Inductively Coupled Plasma Spectrometry », *X-Ray Spectrometry*, 1995, vol. 24, p. 103-108.

Puls, R., Clark, D., Carlson, C., VARDY, J.; « Characterization of Chromium-contaminated Soils Using Field Portable X-ray Fluorescence », *Ground Water Monitoring and Remediation*, summer 1994, p. 111-115.

RESPONSABLE : Gaétan Leclerc, M.Sc., chimiste
Service des produits industriels

DIRECTEUR : _____
Pierre La Fontaine, ing.