

Ministère de l'Aménagement du Territoire, et de l'Environnement (MATE)  
Observatoire National de l'Environnement et du Développement Durable (ONEDD)  
Agence Japonaise de Coopération internationale (JICA)

Projet de Renforcement de la Capacité de Surveillance environnementale en Algérie (Phase 2)

### **Séminaire sur le Transfert de Technologies**

(25 Février 2010, Hotel de Port, Alger)

#### **Session d'Ouverture du Séminaire**

- 9:00-9:10 Discours du Directeur Général de l'ONEDD (Tireche Tayeb)  
9:10-9:20 Discours du Chef de la JET (Kenji Fukushima)

#### **Session Technique I: Surveillance Environnementale (le 1er Séminaire)**

- 9:20-9:40 Une Approche de la Surveillance Environnementale (Kenji Fukushima, JET)  
9:40-10:00 Pollution au niveau de Oued El Harrach Wilaya d'Alger (DEWA)  
10:00-10:20 Pollution au niveau de Oued El Harrach Wilaya de Blida (DEWB)  
10:20-10:40 Debats  
  
10:40-11:10 Pause café

#### **Session Technique II: Contrôle Qualité (le 2me Séminaire)**

- 11:10-11:25 Guide de bonnes pratiques de laboratoire au Laboratoire Régional Centre (Moali Mohamed)  
11:25-11:40 Echantillonnage (Lakhdari Mohamed)  
11:40-11:55 Assurance Qualité du Procédure d'analyse "Analyse inorganique" (Azouani Sophia)  
11:55-12:10 Base de données (Hanifa Mebrek)  
12:10-12:30 Contrôle qualité en Laboratoire (Ryo Ishimoto, JET)  
12:30-13:00 Debats

- 13:00-13:15 Cloture du séminaire (Tireche Tayeb)

**Dejeuner**

## Liste des Participants du Séminaire

Date : 25-02-2010

Lieu de réunion : Hotel El Marsa

2<sup>ème</sup> Séminaire sur le Transfert de Technologies

Nr	Nom	Appartenance / Fonction
1	Hideyuki Shinohara	Ambassade du Japan
2	Khelfi Fatiha	DEWA
3	Benalia Fatiha	DEWA
4	Hammouda Rachid Fethi	DEWB
5	Khorchef Mahfoud	DEWB
6	Lahreche Mohamed	DEWB
7	Djounar Dabha	Enterprize Nationa Hydrocarbone (ENSH)
8	Boudjellal Benyali	ISSMAL
9	Hamana Farid	Gendarmerie Nationale
10	Redouane Siad	Gendarmerie Nationale
11	Masamichi Tsuji	JET
12	Tomoko Fukaya	JET
13	Hiromi Nonaka	JET
14	Kenji Fukushima	JET
15	Ryo Ishimoto	JET
16	Saori Konan	JICA
17	Yoshida Mitsuo	JICA
18	Kennoua Kahina	NAFTAL
19	Merzouf Assia	NAFTAL/Chef departement
20	Boulakraoued Souhila	ONEDD
21	Ousalem Salima	ONEDD /chef departement
22	Tireche Tayeb	ONEDD/DG
23	Remini Louiza	ONEDD/LRC
24	Abdallah Ahlem	ONEDD/LRC
25	Kamel Nawel	ONEDD/LRC
26	Smati Fadia	ONEDD/LRC
27	AZOUANI Sophia	ONEDD/LRC
28	KIMRI Leila	ONEDD/LRC
29	MEBREK Hanifa	ONEDD/LRC
30	Chatal Assia	ONEDD/LRC
31	Houdjal Sarah	ONEDD/LRC
32	Lakhdari Mohamed	ONEDD/LRC
33	Moali Mohamed	ONEDD/LRC
34	Houas Omar	ONEDD/LRC
35	Berhoum Rachid	ONEDD/LRC
36	Guetou Khaled	ONEDD/LRC
37	Bensouilah Ouahiba	ONEDD/LRC
38	Djoghla Hadda	ONEDD/LRC
39	Guerfi Lynda	ONEDD/LRC
40	Tibeche Amel	ONEDD/LRC
41	Daouadji Nassima	ONEDD/LRC
42	Boufatit Makhoulf	professeur à l'U,S,T,H,B Alger
43	Zighmi Bisma	UMMTO
44	Chiban A Hamid	

Ministère de l'Aménagement du Territoire, de l'Environnement et du Tourisme  
Observatoire National de l'Environnement et du Développement Durable  
Laboratoire Régional Centre




---

**Guide des Bonnes Pratiques de Laboratoire  
au Laboratoire Régional Centre**

Présenté par:  
M.MOALI, Directeur du Laboratoire Régional centre

## Définition

Les Bonnes Pratiques de Laboratoire c'est l'ensemble des mesures permettant d'assurer au cours des analyses, la qualité, la traçabilité et l'intégrité des données. Elles définissent les modes d'organisation au sein du laboratoire et les conditions dans lesquelles elles sont planifiées, réalisées, contrôlées, enregistrées et diffusées.

## OBJECTIF

L'objectif relatif aux Bonnes Pratiques de Laboratoire est d'assurer l'obtention de données d'analyse fiables, de grande qualité et garantir la conformité de ces données et en assurer leur traçabilité.

## Contenu

Ce guide énonce une liste de recommandations constituant le plus souvent un rappel de tout ce qu'il convient d'organiser, de respecter, d'étudier, de conserver et de vérifier afin de réaliser une analyse de qualité. Ainsi, la traçabilité des résultats, la rédaction de procédures opératoires standard et la tenue rigoureuse d'un cahier de laboratoire sont des pratiques qui devraient devenir routinières dans le Laboratoire Régional Centre de l'ONEDD.

## Ces recommandations concernent :

- 1- L'organisation et le personnel du Laboratoire
  - > Le Directeur du Laboratoire
  - > Le chef de section
  - > Le personnel du Laboratoire (le staff)
- 2- Le programme d'assurance qualité
- 3- Le Laboratoire
- 4- Les réactifs, solutions et produits chimiques
- 5- Les procédures opératoires standard (SOP)

## 1- L'organisation et personnel du Laboratoire

- Le laboratoire doit être organisé et doit fonctionner de manière à satisfaire aux Bonnes pratiques de Laboratoire

### ➤ Le Directeur du Laboratoire

- Gestion des ressources humaines du laboratoire
- Formation du staff technique
- l'attribution des tâches et responsabilités aux personnels du laboratoire selon les qualifications, la formation et l'expérience requise
- le suivi pour l'élaboration des procédures opératoires standard par l'ensemble du personnel du laboratoire;
- Gestion administrative et logistique

### ➤ Le chef de section

- Le chef de section est en charge du contrôle de l'analyse et assume la responsabilité de la conduite générale de l'analyse et de l'établissement du rapport final.

### ➤ Le personnel du Laboratoire (le staff)

- Le laboratoire doit être doté de suffisamment de personnel ayant le niveau d'études, la formation, les connaissances techniques et l'expérience voulus pour les différents postes.

### 2- Le programme d'assurance qualité

- Le laboratoire Régional Centre doit avoir un programme d'assurance qualité faisant appel à tout document utile, qui permette de vérifier que les analyses sont réalisées conformément aux bonnes pratiques de laboratoire.
- Le programme d'assurance qualité doit être confié à une ou à des personnes, désignées par le directeur, qui ont l'expérience des méthodes d'analyse.

### 3- Le laboratoire

- chaque laboratoire doit posséder les locaux et les aménagements permettant le déroulement correct des analyses;
- par ses dimensions, sa construction et sa localisation, le laboratoire doit répondre aux exigences de demande d'analyses environnementales et permettre de réduire au mieux les perturbations qui pourraient altérer le déroulement normal des analyses. Sa configuration doit permettre un certain degré de séparation afin d'éviter qu'une fonction ou une activité ne nuise au déroulement normal de l'analyse.

### 4- Les réactifs, solutions et produits chimiques

- tous les réactifs et les solutions doivent porter une étiquette indiquant l'identité, le titre, la concentration, les conditions de conservation et la date de péremption et/ou de préparation. On ne doit pas utiliser des réactifs ou des solutions altérées ou périmées.

## 5- Les Procédures Opératoires Standard (SOP)

- Le laboratoire doit posséder des procédures opératoires standard écrits, approuvés par le directeur, qui doivent assurer la qualité et l'intégrité des données obtenues. Les révisions des modes opératoires normalisés doivent être approuvées par le directeur du laboratoire.


## Conclusion

- Le laboratoire Régional Centre est un des maillons de la chaîne dans les services d'analyses environnementales de l'ONEDD, prétendre à assurer des données de qualité nous impose d'instaurer ce système de bonne pratique de Laboratoire.
- La réussite de cette démarche suppose une participation totale du personnel du Laboratoire Régional Centre.



*Si personne dans notre laboratoire ne respecte ces BPL,  
il ne nous reste plus que la solution ultime,  
distribuer à tous les collègues une gélule anti-stress,  
Matin, midi et soir pendant toute notre vie !!!*

**MERCI POUR VOTRE ATTENTION**



## SECTION ECHANTILLONNAGE

FEVRIER 2010

M.LAKHDARI

## SOMMAIRE

- INTRODUCTION
- DESCRIPTION DE TACHES
- BUT D'ECHANTILLONNAGE
- TYPE D'ECHANTILLON A PRELEVER
- PARAMETRES D'ANALYSE IN SITU
- CONTRÔLE DES APPAREILS DE MESURE SUR TERRAINS
- LISTE DE MATERIEL UTILISE EN ECHANTILLONNAGE
- METHODE D'ECHANTILLONNAGE
- PHOTOS

## INTRODUCTION

Dans le cadre de la coopération technique entre l'observatoire national de l'environnement et du développement durable (ONEDD) et l'agence internationale de coopération japonaise (JICA), et suite à l'exécution du projet intitulé « développement des capacités de surveillance de l'environnement » du laboratoire régional du centre ( 2eme phase) notamment le point concernant le résultat N° 02 ( PDM du mois de mars 2009) sur le développement des capacités et la qualité de la surveillance en se basant sur les différentes activités à réaliser( méthode d'échantillonnage,détermination des sources de pollution,inventaire,plan d'échantillonnage) ;dans ce sens une section d'échantillonnage est installé au niveau du laboratoire régional du centre vu de l'importances des activités cités .

## DESCRIPTION DE TACHES

- Vérification du fonctionnement des appareils
- Contrôler le matériel d'échantillonnage
- Exécution de l'échantillonnage
- Mesure des paramètres in situ
- Remplir la fiche d'analyse sur terrain
- Contrôler la plausibilité des résultats des mesures
- Remettre les bouteilles d'échantillonnage avec la fiche d'analyse
- Nettoyage du matériel d'échantillonnage
- Faire part d'observations particulières

## BUT DE L'ECHANTIONNAGE

- SURVEILLANCES CONTINUS DES MILIEUX NATURELS ( RIVIERES,LACS,BARRAGES,MER)
- EVALUATION DE LA POLLUTION

## TYPE D'ECHANTILLON A PRELEVER

- **Eaux de surface :**
  - Eau d'un Oued
  - Eau de Rivière ou Lac
  - Eau de mer
  - Eau de Barrage
- **Eaux résiduaire :**
  - Eaux usées urbaines
  - Eaux usées industrielles
- **Eaux sous terrains :**
  - Eau de puit
  - Eau de forage ou piézomètre
- **Boue et Sédiment**
- **Déchets solides**
- **Échantillons atmosphérique :**
  - Gaz
  - Poussières

## PARAMETRES D'ANALYSE INSITU

- Température
- Valeur de PH
- Conductivité spécifique
- Salinité
- Oxygène dissous
- Couleur et Odeur
- Débit

## CONTRÔLE DES APPAREIL DE MESURE SUR TERRAINS

- Calibration des électrodes de mesure
    - a / **Électrode PH** :
      - calibration avec deux solution tampon de pH
      - **PH 04**
      - **PH 07**
- la pente(SLOPE) doit se situé
- 61 > S > - 51**

### b / Électrode de conductivité

calibration de l'électrode de conductivité avec une solution de chlorure de potassium

**KCL 0.01 mole / l**

la constante de cellule doit se situé

**0.500 < Cste > 0.450**

### c / Électrode d'oxygène dissous

calibration de l'électrode d'oxygène dissous avec une éponge saturé en eau distillée dans un tube en téflon

la pente S doit se situé

**1.5 > S > 0.6**

## EXEMPLE DES RESULTATS DE CALIBRATION DES ELECTRODES DE TERRAINS

ELECTRODE	VALEUR TROUVE
PH	S = - 59 T =21.5 C°
CONDUCTIVITE	Cste = 0.472 1/cm T =21.6 C° Cond 1426 us/cm
OXYGENE DISSOUS	S = 0.82 T =21.2 C °

## LISTE DE MATERIEL UTILISE EN ECHANTILLONNAGE

- Seau en acier inoxydable de prélèvement d'eau 05 litres
- Benne pour prélèvement de sédiment
- Bouteilles de prélèvement d' eau en profondeur
- Sonde pour la mesure la profondeur d'eau
- Valisette de mesure des paramètres in situ avec électrodes et solutions de calibrations
- GPS pour la mesure des coordonnées géographiques
- Débitmètre
- Glacière
- Corde
- Mettre
- Flacons en verres bruns de 01 litre
- Flacons en PET de 01 litre
- Sacs en plastique pour conserver les sédiments
- Étiquettes
- Marqueur
- Gants
- Blouse
- Papiers
- Eau distillée
- Pelle
- Spatule
- Bassine
- Feuille de paramètres in situ

## METHODE D'ECHANTILLONNAGE

- PRELEVEUR D'ECHANTILLONS
- FLACONNAGE
- ETIQUETAGE
- CONSERVATION

## FICHE IN SITU

Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement  
 Observatoire National de l'Environnement et du Développement Durable  
 Laboratoire Régional du Centre  
 Fiche d'Analyse In Situ

Code de l'échantillon : \_\_\_\_\_  
 Date du prélèvement : .. / .. / ..  
 Heure du prélèvement : .. : ..  
 Nom de l'échantillonneur : .....

Witaya : .....

Daira : .....

Lieu : .....

Position par GPS : .....

Spécification du lieu : .....

Classification de l'échantillon : Eau  Enceinte  Nuageux  Sédiment  Pluvieux  Sol

Temps : .....

Odeur : .....

Couleur : .....

Température de l'air : .....

Température de l'échantillon : .....

pH (Electrode) : .....

Conductivité spécifique : .....

Salinité : .....

Oxygène dissous : .....

Saturation en Oxygène : .....

Potentiel Rédox : .....

Observation : .....

Stabilisation de l'échantillon :  
 Conservé à 4 ± 2 ° C  
 Paramètres : \_\_\_\_\_ Réceptient : \_\_\_\_\_ Préservation de l'échantillon : \_\_\_\_\_

## PRELEVEURS D'ECHANTILLONS (EAU DE PROFONDEUR, SEDIMENT)



## QUELQUES SITES DE PRELEVEMENTS D'ECHANTILLONS



## QUELQUES REJETS D'EAUX USEES



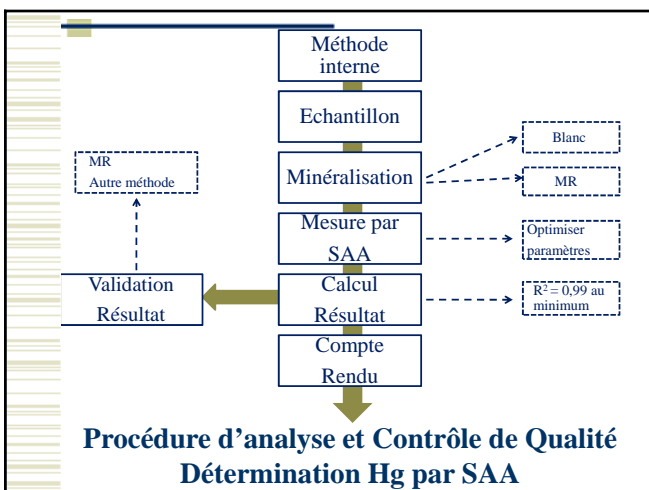
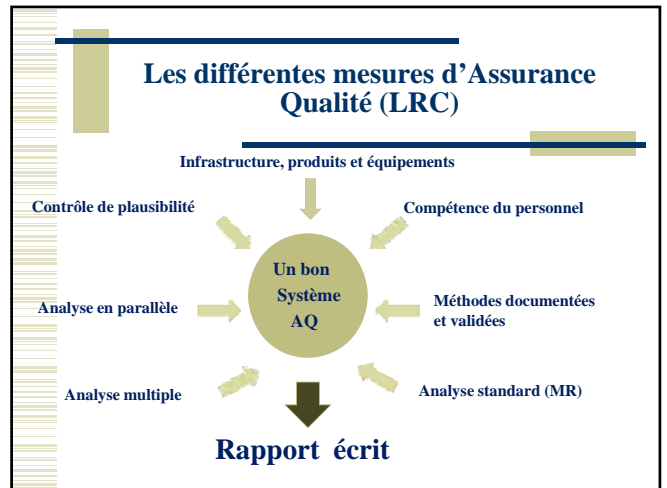




## Introduction

La qualité des mesures, dépend du degré de confiance que l'on peut attribuer aux résultats.

C'est pour cela que la communauté chimique adopte progressivement des principes **d'Assurance Qualité** pour garantir au mieux les analyses obtenus.



Étape analytique	Erreurs systématiques	Remèdes
Minéralisation	Adsorption / désorption	Lavage du verre à l'acide
	Incomplète	Minéralisation sous pression avec des acides oxydants
	Contamination des réactifs	Utilisation de réactifs de pureté convenable ; vérification par des blancs
Étalonnage		Réactifs de pureté convenable

➔

Il est essentiel d'avoir conscience que l'assurance qualité du procédé analytique ne peut garantir des résultats fiables à 100 %

## En conclusion


L'Assurance Qualité du Procédé d'Analyse (AQA) permet au sein du LRC :

- Assurer et maîtriser les méthodes d'analyse.
- Démontrer son aptitude à fournir régulièrement une analyse conforme au besoin du client.

## En perspective


AQA

Simple maillon de la chaîne **Assurance Qualité**, et parce que l'Assurance Qualité est aujourd'hui entrée dans les laboratoires d'analyses pour le plus grand bien de nos résultats, il est impératif pour nous de développer ce volet pour se rapprocher le plus des références existantes.



## Plan


- 1-Introduction
- 2- contenu de la base de données
- 3- résultats de 2008 et 2009
- 4- Conclusion








## Base de données

Mebrek Hanifa





### Base de données

**Est un stock d'informations organisé et structuré de manière à pouvoir être Facilement manipulé. Elle est destinée à traiter efficacement de très grandes quantités d'informations.**






Dans le cadre de la coopération Algero-Japonaise portant sur le développement de la capacité de surveillance de l'environnement depuis le début la mise en place d'une base de données est devenu une étape indispensable et obligatoire au niveau de LRC « laboratoire régional centre » .

### A. Gestion opérationnelle des activités du laboratoire


- 1-Fiche technique relative à la sécurité du matériel
- 2-Inventaire des produits chimiques
- 3-Liste des équipements et les personnes en charge
- 4-Procédures de manipulation concernant les Normes (SOP)
- 5-Manuels des équipements et les principes d'analyse
- 6-Organisation du laboratoire régional du centre

**Contenu de BD** (Melle CHATAL Supervisé par Dr Tsuji)

```

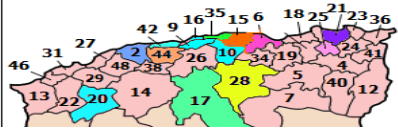

graph TD
    A[Contenu de BD (Melle CHATAL Supervisé par Dr Tsuji)] --> B[Gestion opérationnelle des activités du laboratoire]
    A --> C[Les données de Surveillances Environnementales]
    
```



**LRC**

### 1- Les activités du LRC


Le laboratoire régional du centre assure des activités analytiques dans le domaine environnemental en collaboration avec le MATET et les Directions de l'Environnement des wilayas selon un cadre réglementaires

**LRC**

### B- Les données de Surveillances Environnementales

- 1- Les activités du LRC
- 2- Flux d'information
- 3- Les Données Analytiques



**LRC**

### 3- Les Données Analytiques

Est une fenêtre regroupant les résultats d'analyses effectuées par le laboratoire dans les différents milieux





**LRC**

### 2- Flux d'information

la communication est un aspect important dans les systèmes d'information, pour concrétiser les échanges d'information entre les différentes structures concernées.

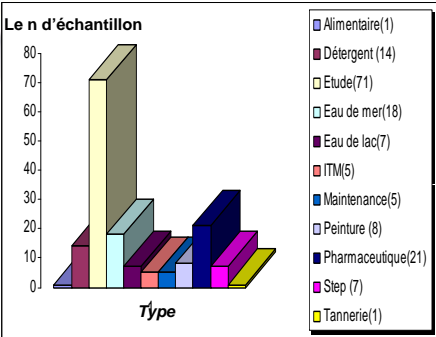
```

    ONEDD/LRC  <-->  MATET, DEW ,Client
    |
    Administration
    |
    S. Echantillonnage
    |
    S. concernée par l'analyse
    |
    Base de données
    |
    Interprétation des données
    
```




**LRC**

### Le n d'échantillon



Type	Nombre d'échantillon
Alimentaire	1
Détergent	14
Etude	71
Eau de mer	18
Eau de lac	7
ITM	5
Maintenance	5
Peinture	8
Pharmaceutique	21
Step	7
Tannerie	1

Le nombre d'échantillon pas type 2008




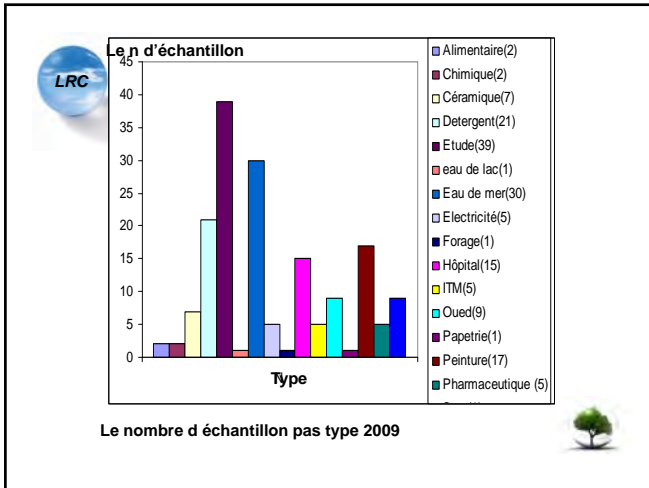
**LRC**

### 2008

Année 2008 le nombre total des échantillons est de 370

- ➡ 213 eaux de baignade (INSITU)
- ➡ 157 échantillons analysés au laboratoire





**LRC**

2009

Année 2009 le nombre total des échantillons est de 1126

➡ Eaux de baignade (INSITU) 954

➡ Échantillons analysés au laboratoire 172

**LRC**

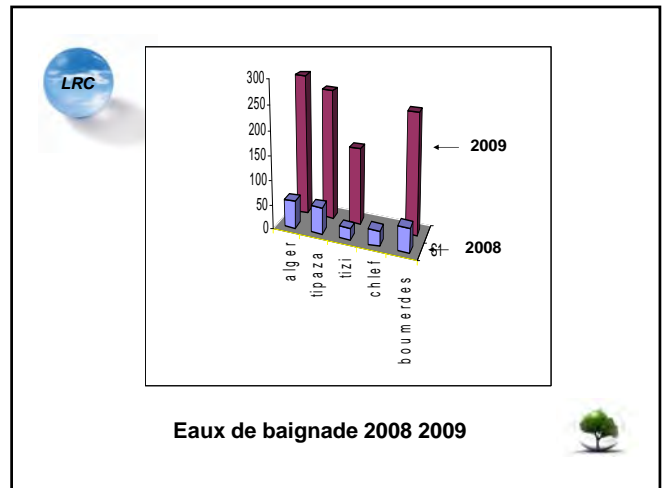
**Conclusion et recommandation**

Pour assurer une qualité de base de données Elle doit répondre a des critères importants:

- La traçabilité
- La précise et accessible
- compréhensible
- Digne de confiance et complète

La nouvelle stratégie de LRC pour améliorer la qualité de la base de données

- Instauré un plan de contrôle de qualité au niveau du laboratoire
- Renforce les SOPs et les méthodes d'analyse et fournir les détails approfondis
- Stocker les données ainsi que les évaluer





*Projet de Renforcement de la Capacité de Surveillance  
environnementale en Algérie (Phase 2)*



## *Contrôle de qualité en Laboratoire (Exigences pour laboratoires d'analyses.)*

*25 février 2010*

*Equipe d'étude de la JICA*

*Dr. Ryo ISHIMOTO*



### System de qualité management



Gestion de qualité	
Assurance Qualité	Bonnes pratiques de laboratoire
Assurance qualité avant analyse	Gestion budgétaire
Assurance qualité du procédé d'analyse	Gestion des ressources humaines
Contrôle de qualité interne	Rapport de gestion d'inspection
Contrôle de qualité externe	Gestion d'inventaire
Assurance qualité après analyse	Gestion d'instruments analytiques
Teste des compétences	Gestion de securité




Norme Internationale pour laboratoires de tests et organisations liées						
No.	Contenu	Norme internationale	Organisation			
			Bureau International des poids et mesures (BIPM)	Organisation internationale pour la normalisation (ISO)	Laboratoire international Accréditation et Coopération (ILC)	Forum International d'accréditation (IAF)
1	Concept de traçabilité (besoins généraux pur la capacité des laboratoires d'essais et d'étalonnage)	VIM * 1, GUM * 2 ISO/IEC 17025 ISO Guide 30,32,34,35	●	●		
2	Matériel de référence	ISO Guide 30, 31, 32, 33, 34, 35		●	●	
3	Préparation d'échouillons Méthode aux Leriche Statistique	ISOCommon standards ISO Specic standards ISO 5725		●		
4	Système de gestion de qualité besoins généraux pour la compétence des laboratoire d'essais et d'étalonnage	ISO 9000s ISO/IEC 17025		●	●	●
5	Teste des compétences	ISO/IEC Guide 43		●	●	

\*1 1993, International Vocabulary of basic and general terms in Metrology, BIPM, ISO et al.  
\*2 1993, Guideto the expression of Uncertainty in Measurement, BIPM, ISO et al.

## Contrôle de qualité dans la chimie analytique

- **Objectif du contrôle de Qualité**
  - **Orienter les laboratoires sur la pratique des opérations analytiques menées**
    - **L'Accréditation**
    - **La Certification**
    - **Ou autres conformités**





- **Un contrôle de qualité convenable permet à un laboratoire**
  - **De montrer qu'il dispose des installations et des équipements adéquats pour effectuer des analyses chimiques et que ces analyses sont réalisées par un staff compétant, de manière contrôlée et suivant une méthode de documentation valide.**
  - **Le contrôle de qualité doit se focaliser sur les problèmes clés qui déterminent la qualité des résultats, les coûts et les calendriers et évite de se concentrer sur des points moins importants.**



- **Une bonne pratique du contrôle de qualité y compris,**
  - **L'Accréditation et la Certification permettent de s'assurer que les résultats sont valides et adaptés à l'usage.**
  - **Néanmoins, il est important pour les laboratoires et les clients de comprendre que le contrôle de qualité ne peut pas garantir une fiabilité de 100% des résultats individuels. (Pourquoi ?)**





- **Raisons des imperfections**
  - **Erreurs/ grosses erreurs peuvent se produire.**
  - **Des erreurs aléatoires et d'autres systématiques veut aussi se produire.**



## **Définitions (1)**

- **Qualité ; Aptitude d'un ensemble de caractéristiques intrinsèques à satisfaire des exigences.**
- **Accréditation : Procédure par laquelle un organisme faisant autorité reconnaît formellement qu'un organisme, ou un individu, est compétent pour effectuer des tâches spécifiques.**
- **Certification : Procédure par laquelle une tierce partie donne une assurance écrite qu'un produit, un processus ou un service est conforme aux exigences spécifiées.**



## Définitions (2)

- **Assurance qualité (AQ) : mesures globales qu'un laboratoire pratique pour assurer la qualité de ses opérations.**
- **Contrôle de qualité (CQ) : les techniques et activités opérationnelles utilisées pour remplir les exigences de qualité.**



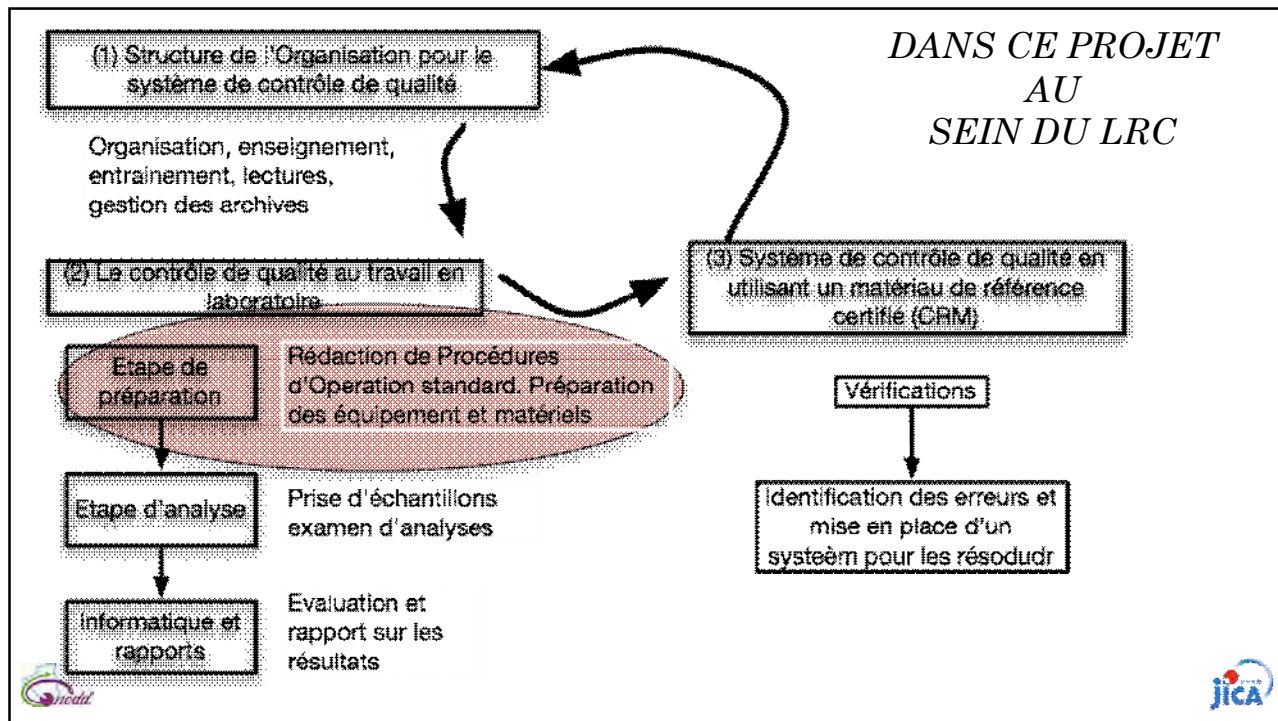
## Contrôle de Qualité

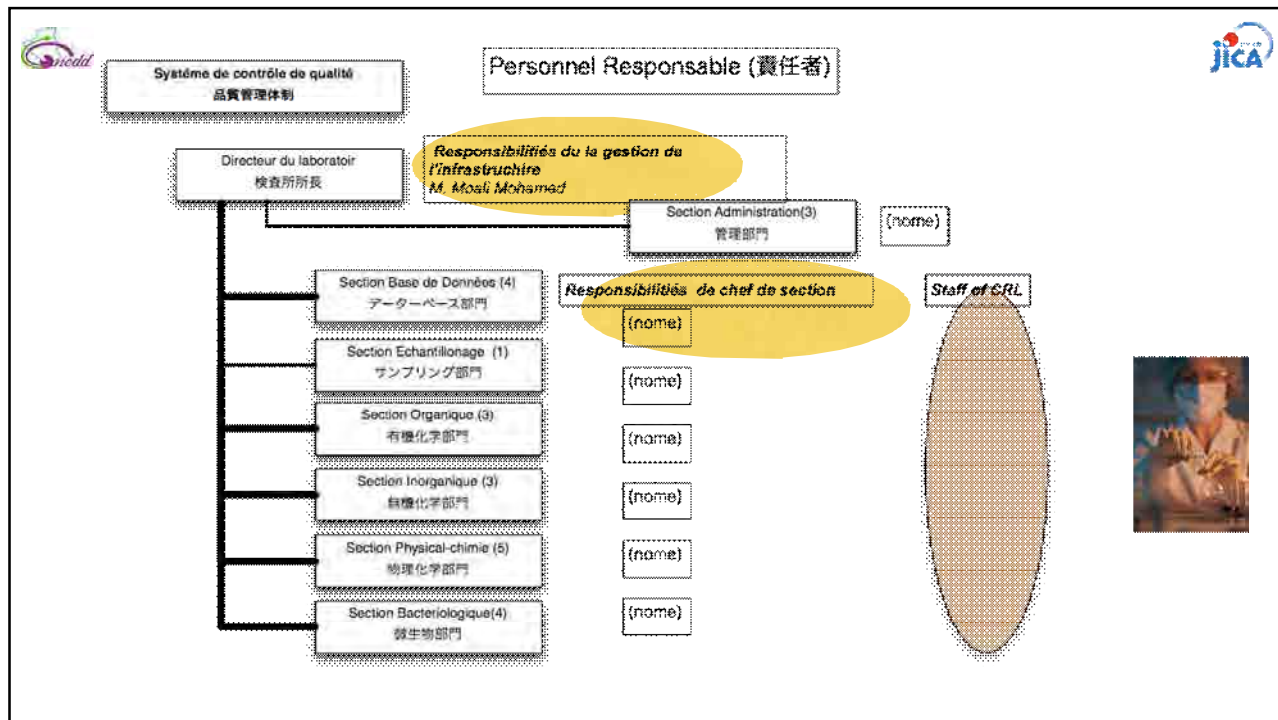
1	Un système de Qualité	11	Teste de compétence
2	Environnement de laboratoire adapté	12	Procédures d'audit interne et d'examens
3	Staff instruit, formé et habile	13	Exigences pour les réactifs, calibrants, les normes d'outils de mesure et matériaux de référence
4	Procédures de formations et rapports		
5	Equipement convenablement maintenus et étalonnés		
6	Procédures de contrôle de qualité		
7	Documented and validated methods		
8	Incertitude de la traçabilité et de la mesure		
9	Procédures et vérification et de consignation		
10	Actions préventives et correctives		



## Assurance qualité (AQ)

1	Analyse des matériaux de référence/ Les normes de mesure
2	Usage d'échantillons de contrôle de qualité
3	Analyses de blancs
4	L'analyse en double exemplaire





- L'établissement de l'Assurance qualité et du Contrôle de qualité requiert ;
  - La durabilité
  - La répétabilité
  - et le challenge

***MERCI !***

*Projet de Renforcement de la Capacité de Surveillance  
environnementale en Algérie (Phase 2)*

*25 février 2010*

*Equipe d'étude de la JICA*

*Dr. Ryo ISHIMOTO*



Ministère de l'Aménagement du Territoire, de l'Environnement (MATE)  
 Observatoire National de l'Environnement et du Développement Durable (ONEDD)  
 Agence Japonaise de Coopération internationale (JICA)

Projet de Renforcement de la Capacité de Surveillance environnementale en Algérie (Phase 2)

### **Séminaire sur le Transfert de Technologies**

21 Février 2011, Laboratoire Régional Centre (Ben Aknoun, Alger)

#### **Session d'Ouverture du Séminaire**

9:00-9:10 Discours du Directeur Général de l'ONEDD (M. Tireche Tayeb)

9:10-9:20 Discours du Chef de la JET (M. Kenji Fukushima)

#### **Session Technique I : La technique analytique avancée pour les composants organiques volatiles en utilisant le GCMS (3<sup>ème</sup> Séminaire)**

9:20-9:40 Application du GCMS pour surveillance environnemental en Algérie  
 (Melle. Tomoko Fukaya, JET)

9:40-10:20 Analyse de composés organiques volatils par GCMS  
 - Dosage des composés organiques volatils par "Purge and Trap"  
 (Mme. Kimri Leila, LRC)  
 - Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'eau  
 (Mme. Nechaouni Leila, LRC)

10:20-10:40 Debats

10:40-11:10 Pause café

#### **Session Technique II: La technique analytique avancée pour les composants organiques non-volatiles en utilisant le FTIR (4<sup>ème</sup> Séminaire)**

11:10-11:30 Spectroscopie du FTIR dans la surveillance environnementale  
 (Dr. Masamichi Tsuji, JET)

11:30-11:50 L'analyse et l'assignement du spectre du FTIR en utilisant la technique ATR  
 (Mme. Anane Radhia, LRC)

11:50-12:10 L'analyse et l'assignement du spectre du FTIR en utilisant la technique des Palettes-KBr  
 (Mme. Bensouilah Ouhahiba, LRC)

12:10-12:50 Debats

12:50-13:00 Cloture du séminaire (M. Tireche Tayeb)

#### **Dejeuner**

## Liste des Participants du Séminaire

Date : 21-02-2011

Lieu de réunion : Laboratoire Régional Centre (Ben Aknoun, Alger)

3<sup>ème</sup> Séminaire sur le Transfert de Technologies

Nr	Nom	Appartenance / Fonction
1	Kenji Fukushima	JET
2	Houari Mohamed	Interprète
3	Masanidi tsuji	JET
4	Bensalem islem	Interprète
5	Moali Mohamed	Directeur LRC
6	Tireche Tayeb	ONEDD/directeur général
7	Houas Omar	ONEDD-LRC/ Ingénieur
8	Daouadji nassima	ONEDD-LRC/ Ingénieur
9	Djoghlaif Hadda	ONEDD-LRC/ Ingénieur
10	Kamel nawel	ONEDD-LRC/ assistante principale
11	Omri Lynda	ONEDD-LRC/ Ingénieur
12	Bensouilah Ouahiba	ONEDD-LRC/ Ingénieur
13	Azouani Sophia	ONEDD-LRC/ Ingénieur
14	Guerfi Lynda	ONEDD-LRC/ Ingénieur
15	Saadia Sihem	ONEDD-LRC/ Ingénieur
16	Mebrek Hanifa	ONEDD-LRC/ Ingénieur
17	Nechaouni leila	ONEDD-LRC/ Ingénieur
18	Tomoko fukaya	JET
19	Anane Radhia	MATE-LRC/ Ingénieur
20	Lakhdari mohamed	MATE-LRC/ Ingénieur
21	Mahiout zakia	ONEDD-LRC/ Ingénieur
22	Kimeri leila	ONEDD-LRC/ Ingénieur
23	Shabu nagatani	Ambassade du Japon
24	Saradjia Naasse	ONEDD-LRC/ Ingénieur

# Application du GCMS pour la surveillance environnementale en Algérie

Tomoko Fukaya

## Contents

1. Determination of the target compounds  
Principle of GCMS
2. Analysis of Benzene, Toluene, Xylene and other Volatile Organic Compounds
3. Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

Effluent Standard for Organic Materials in Algeria

Classification	Paramètres	Utilisation	Méthode	Valeurs Limites (µg/l)		Classification (µg/l)	Site	Type de Site	Le statut de Site
				Valeurs Limites Moyennes	Valeurs Limites Maximales				
Indicateurs organiques	DBO <sub>5</sub>		ISO 15705-1	50	100	50			
	DCO		ISO 15705-1	100	1000	120			
	N et O		Profil analytique	20					
Benzène, Toluène, Xylène	TPH		ISO 15705-1 (20-10)	10	10				
	BTX		ISO 15705-1 (20-10)			0.05			
Composés organiques volatiles	VOCs		ISO 15705-1 (20-10)						
	1,1-Dichloroéthène	Indicateur Inorganique	ISO 15705-1 (20-10)						
	1,1-Dichloroéthylène								
	1,2-Dichloroéthène								
	1,1,1-Trichloroéthène								
	1,1,2-Trichloroéthène								
	1,1,2,2-Tétrachloroéthène								
	1,1,1,2-Tétrachloroéthène								
	1,1,2,2-Tétrachloroéthène								
	1,1,1,2-Tétrachloroéthène								
	1,1,2,2-Tétrachloroéthène								
	1,1,1,2-Tétrachloroéthène								
	1,1,2,2-Tétrachloroéthène								
	1,1,1,2-Tétrachloroéthène								
	1,1,2,2-Tétrachloroéthène								
PAH	18 Composés		ISO 15705-1 (20-10)			0.05			

## Principle and Structure of GCMS

Identification      Separation

## Qualitation → Quantification

TIC

Select Target Ion

(1) Fragment ion peak (determination of chemical structure)  
(2) Molecule ion peak (determination of molecular weight)

## Quantification Method

Calibration Curve

Quantitation result

Standard sample is needed to make calibration curve for each component.  
(Relative sensitivity is different according to each component)

Concentration of sample is calculated from intensity of target mass using calibration curve



## Comparing the Standard Values

Compound	Use	Method	Effluent Standard	Effluent Standard	Environmental quality standard	Indicator value of specified monitoring item	Residual limit of residual pesticides in mineral water
trans-1,2-dichloroethylene	Industrial use	ISO 15680	5	0.4	0.04	0.04	
cis-1,2-dichloroethylene				3	1		
1,1,1-trichloroethane	disinfection byproduct	GCMS-P&T					
trichloromethane					0.06		
1,3-dichloropropane	Pesticide			0.02	0.002		0.02
1,4-dichlorobenzene						0.2	(0.01)
DDT							0.001
Methoxychlor	Illegal pesticide(POPs)	ISO6468 GC-ECD					0.02
dichlorvos	Pesticide					0.006	(0.01)
PCB	Insulating oil (POPs)		0.003	N.D. (0.0005)			

## Determination of Target Compounds

- Necessity to choose the target compounds from many organochloride compounds
- Effluent standard has relatively-large value
- Compounds used for industrial purpose are important for effluent analysis
- Necessity of pesticides monitoring in the environmental samples
- Effluent standard of each compound must be object of law in Algeria in the future

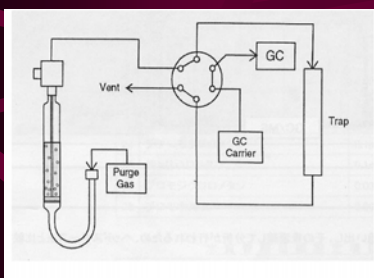
## Application of GCMS for Effluent Samples

- GCMS has high sensitivity and is adapted to trace analysis
- It is difficult to detect the trace compound in the organic matrix
- Effluent without any treatment can't be analyzed
- Glassware and tools cannot be shared with organic main component analysis

## TIC of Hexane Concentrated by Contaminated Evaporator



## Principle of P&T (Analysis of Benzene, toluene, Xylene and Other VOCs)



VOCs are purged from water by bubbling and trapped

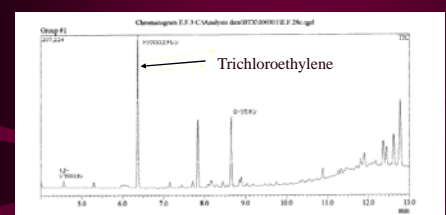
## Not applicable sample

- Contain particle
- Contain oil
- Colored
- High concentration



Newly Trained Compounds							
Compound name	CAS No.	R.T (min)	b.p. (°C)	Uses	Other name	Relative density, TLV (ppm)	Genotoxic risk
1,1-dichloroethene	75-35-4	2.63	37	an intermediate for organic chemical synthesis in the production of flexible films for food packaging	1,1-dichloroethylene	1.17	5 A4
chloroethane	75-09-2	3.02	38	used as a solvent in paint strippers and removers, metal cleaning and finishing solvent in electronics manufacturing		1.13	50 A3
hexa-1,2-dichloroethane	156-60-5	3.23	48	used as a solvent for waxes, resins and acetylacetone, in the extraction of rubber as a refrigerant		1.26	200
tert-butylmethyl ether	1634-04-4	3.33	58	used as an additive in motor gasoline to increase octane levels and reduce carbon monoxide emissions		0.7	50 A3
1,1,2-trichloroethane	152-30-2	3.58	60	used as a solvent for waxes, resins, and acetylacetone, in the extraction of rubber, as a refrigerant, refrigerant		1.29	200
hexachloroethane	67-66-3	4.22	46	used to make HCFC-22, formed unintentionally in drinking water during treatment by chlorine	chloroform	1.48	10
1,1,1-trichloroethane	71-55-6	4.35	73	solvent and degreasing agent in industry, ingredient in consumer products such as household cleaners, glues, and aerosol sprays		1.34	350
perchloroethane	55-23-5	4.470	76	to make refrigerants and propellants for aerosol cans, as a solvent for oils, fats, lacquers, rubber waxes, and resins	carbon tetrachloride	1.59	5 A2
acetone	71-43-2	4.62	56	used as a constituent in motor fuels, as a solvent for fats, waxes, organic oils, resins, paints, glues, and rubber		0.81	200 A1
2-chloroethane	107-09-2	4.63	83	used in the production of vinyl chloride as well as other chemicals used in solvents in closed systems for various extraction	ethylene dichloride	1.25	10 A4
chloroethane	78-01-6	5.06	87	used in the vapor degreasing of metal parts		1.1	50 A5
2-dichloropropane	78-87-6	5.23	46	used as a chemical intermediate in the production of chlorinated organic chemicals, as an industrial solvent, in ion exchange		1.16	75
trichloroethane	75-27-4	5.42	60	formed unintentionally in drinking water during treatment by chlorine		1.19	no data
trichloroethane	10081-61-6	5.73	103	the predominant component of several formulations used as a preservative and component of several formulations used in paints, coatings, synthetic fragrances, and cleaning agents		1.27	1 A3
hexa-1,3-dichloropropane	10081-62-6	5.98	111	used as a chemical intermediate in the production of 1,1-dichloroethane, as a solvent for chlorinated rubbers, oils and resins used for dry cleaning and textile processing, as a chemical intermediate, and for vapor degreasing in metal-cleaning operations		0.87	50 A4
hexa-1,2-dichloropropane	10081-62-6	6.12	106	formed unintentionally in drinking water during treatment by chlorine		1.27	1 A3
1,2-dichloroethane	78-00-5	6.26	118	used as a solvent for chlorinated rubbers, oils and resins used for dry cleaning and textile processing, as a chemical intermediate, and for vapor degreasing in metal-cleaning operations		1.1	10
trichloroethane	127-18-4	6.37	121	formed unintentionally in drinking water during treatment by chlorine		1.16	25
trichloroethane	124-48-1	6.54	115-120	used as a solvent for chlorinated rubbers, oils and resins used for dry cleaning and textile processing, as a chemical intermediate, and for vapor degreasing in metal-cleaning operations		2.45	no data
styrene	100-42-3	7.15	130	used in the production of ethylbenzene, as solvents in products such as paints and coatings, and are blended into gasoline		0.86	100 A4
styrene	108-38-3	7.15	138			0.86	100 A4
styrene	85-47-6	7.45	144			0.86	100 A4
trichloroethane	75-25-2	7.6	150	not a laboratory reagent, formed unintentionally in drinking water during treatment by chlorine	trichloroform	2.9	0.5
4-dichlorobenzene	106-46-7	8.73	174	used as a fungicide for the control of molds, yeasts, and mildews and as a insecticide for the control of ticks and other arachnids	p-dichlorobenzene	1.21	10 A3

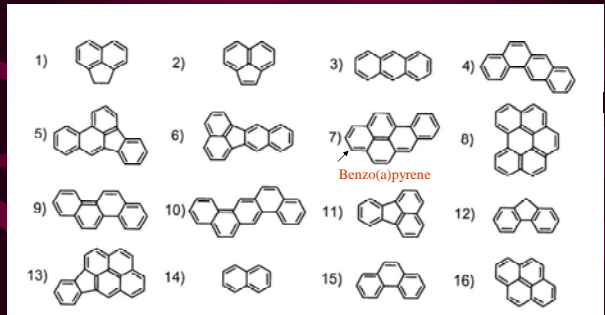
### An Example of Analysis



- Many VOCs are heavier than water
- VOCs cause serious groundwater contamination problem

### PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)

Structure of typical PAHs



### Generation Source of PAHs

- Imperfect combustion of organic compounds Exhaust to environment
  - Air Cokemaking industry
  - Purification of coal and crude oil
  - Generation of electrical energy
  - Automobile traffic
  - Home air heating by burning wood
  - Environmental tobacco smoke

### Exhaust to environment

→ Water → Soil

- Oil from factory
- Oil disaster
- Boats and ships



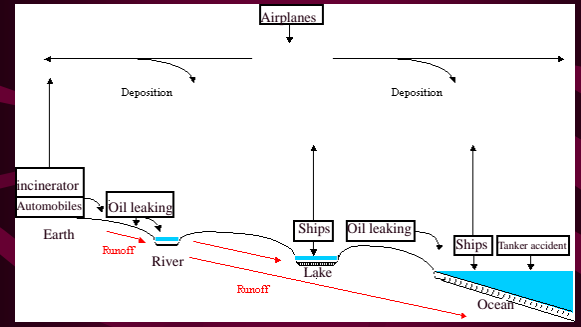
### Ingest

Food → man

- Cooking grilled meet and fish
- smoked meet and fish



### Generation Source and Transfer Pathway of PAHs



## Analytical Method of PAHs

- 1. Liquid-Liquid extraction
- 2. Separation by silica-gel column
- 3. Measurement by GCMS



## Problem Points of Analytical Method of PAHs

- Necessity for long time (3days~6days for 3 samples)
- Not applicable for untreated effluent samples as below
  - Containing visible oil
  - Containing many suspended solids
- Separation of PAHs from the non-polar oil is difficult  
(Necessity of another technique/instrument and long experience)
- Analysis of **dirty samples** may cause **serious damage to GCMS**

## Application for Effluent of Cokemaking Industry

- Difficult to apply for analysis for the effluent of cokemaking industry
- Coal (raw material) and coal-tar (residual product ) contain PAHs
- Practical solution is to recommend:
  - regulation by the the value of SS and THC

Thank You All for Listening So Attentively !

## Analysis of Organochlorine Pesticides

- Available by applying the same procedures as PAHs
- Standards of pesticides are stored and can be used
- Some pesticides are easily decomposed to another compounds and must be analyzed including decomposing materials
- Necessity for the fraction test of silica-gel separation
- Recommends to buy a library of MS spectrums for pesticides

- Recommends a careful and strict management for the standard substances of pesticide to avoid any accident
- Application of GC-ECD may be more selective for compounds because of Cl contained

## Introduction

- Les composés aliphatiques halogénés (1.1-dichloroethylene, dichloromethane)
- Les composés aromatiques monocycliques (benzènes, toluène, éthyle benzène)
- Les composés aromatiques polycycliques (naphthalène, Phénanthrène, Pyrène, etc.)

O.N.E.D.D / L.R.C  
Laboratoire Régional de l'Environnement



## Détermination des composés organiques volatils (COV) dans l'eau par système purge and trap couplé à un GCMS

Présentée par:  
Mme Khadraoui Leila  
21 février 2011

## Domaines d'application

- eaux potables
- eaux souterraines
- eaux de surface

- une faible solubilité dans l'eau
- une forte pression de vapeur

## Prétraitement



des viales avec des bouchons contenant des septums

## Echantillonnage



flacons en verre avec des bouchons en silicone contenant des septums en téflon

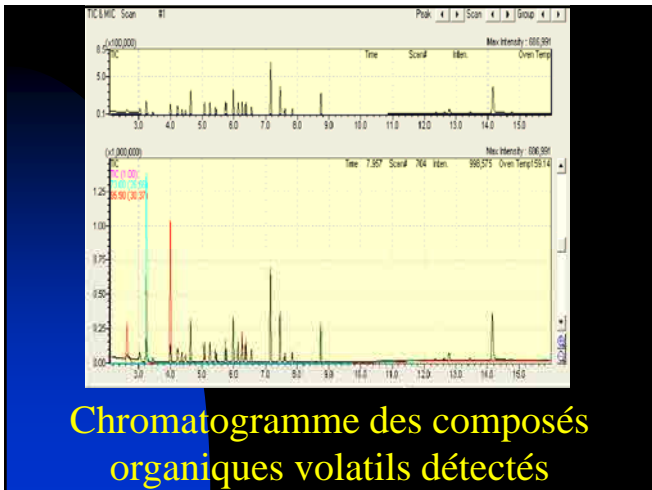


« Purge and Trap » couplé à un chromatographe en phase gazeuse et à un spectromètre de masse.

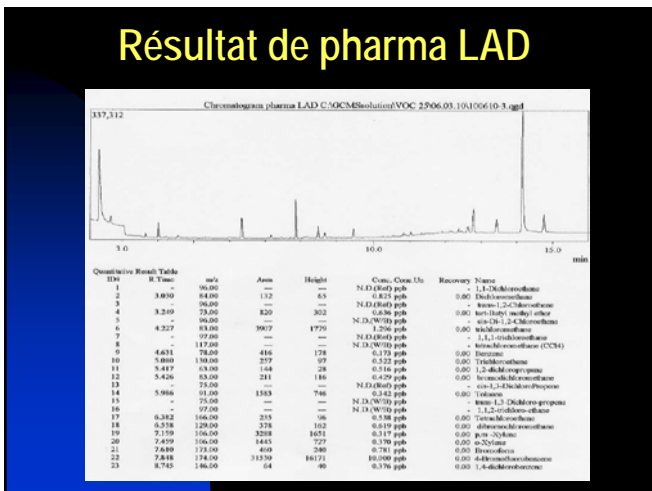
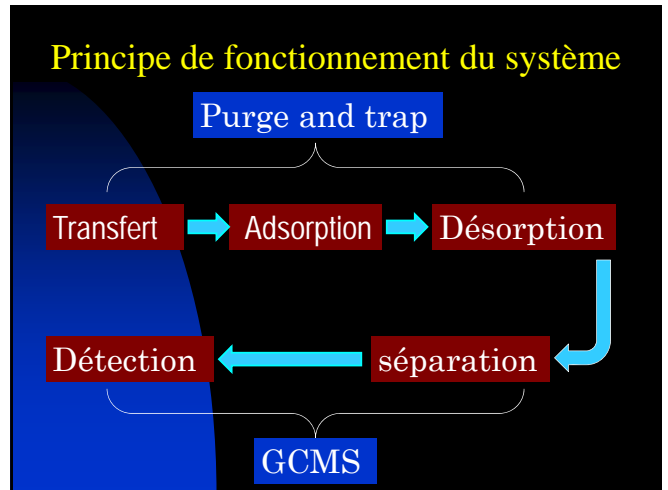


### Système Purge and Trap

Introduire les échantillons et les solutions de calibration dans l'échantillonneur automatique



Chromatogramme des composés organiques volatils détectés

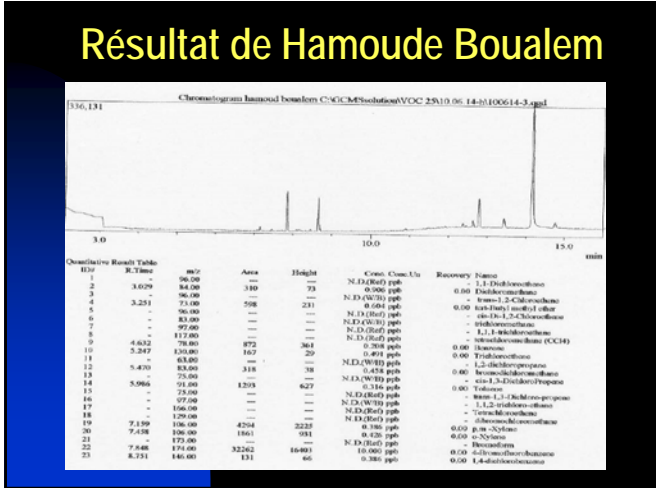


### Résultat de pharma LAD

Compound name	CAS No.	RT (min)	Compound name	CAS No.	RT (min)
1,1-dichloroéthane	78-36-4	2.63	bromochlorométhane	75-27-8	5.42
benzène	78-09-2	3.02	ben-1,2,4-trichloro-	10061-01-6	5.73
trène,1,2-dichloro-	158-60-5	3.23	toluène	108-88-3	5.98
tert-butylmethyl ether	1854-04-4	3.23	toluène-1,3-dichloro-	10061-02-6	6.12
trène,1,2-dichloro-	158-59-2	3.98	1,1,2-trichloroéthane	79-00-5	6.26
trichlorométhane	67-68-3	4.22	nitrochlorobenzène	127-18-4	6.31
1,1,1-trichloroéthane	71-55-6	4.35	dibromochlorométhane	124-48-1	6.54
trichlorométhane	59-23-6	4.470	oxytoluène	106-42-3	7.15
benzène	71-43-2	4.62	m-xylène	102-38-5	7.16
1,2-dichloroéthane	107-06-2	4.63	oxytoluène	95-47-6	7.45
trichlorométhane	78-01-6	5.06	tétrabromométhane	75-25-2	7.6
1,2-dichloropropane	78-07-5	5.23	1,4-dichlorobenzène	106-46-7	8.73

Différents composés organiques détectés

BTX  
composés organochlorés  
Trihalométhanes  
Pesticide



Laboratoire de l'ONEDD

Séminaire Février 2011

**Dosage des Hydrocarbures Aromatique polycyclique dans l'eau par GCMS**

ISO/ DIS 2854

présentée par: M<sup>me</sup> Nechaoui Leila  
encadrée Par: M<sup>me</sup> Tomoko Fukaya**Sommaire**

- Introduction
- Matériels et réactifs
- Méthode de prélèvement et conservation
- Méthode d'extraction
- Méthode de purification
- Analyse et résultats

**Matériels et réactifs****Matériels**

- Flacons en verre brun de 1l de type pyrex
- Ampoules à décanter de 2l Support d'ampoules
- Ballon de 300 ml
- Entonnoirs
- Colonne chromatographique (pour la purification d'extrait)
- Dessiccateur
- tubes à essai (10 ml).
- fioles jaugées (10ml, 100ml), micro seringues (25µl, 50 µl),
- pipettes (1ml)
- pipetes pasteur.
- Viales 1ml
- Ajustable de bouchon de Viales
- Gaz d'Hélium (He )
- Gaz d'Azote (N2).
- Évaporateur rotatif

Chromatographe en phase gazeuse

- Un échantillonneur automatique AOC-20i
- Un détecteur de spectromètre de masse
- Logiciel permettant l'acquisition et le traitement des données provenant de l'instrument.
- Colonne chromatographique capillaire d'une longueur de 30 m x 0.25 mm Di, d'épaisseur 0.25µm et de type HP5ms

**Réactifs étalons**

- Solution standard mère de 2000 ppm (mixture de 19HAP) pour la courbe de calibration
- Solution standard interne Phénanthrène-D10
- Solution standard interne Fluoranthène-D10
- Solution standard interne Benzo (a) pyrène-D12
- solution standard d'injection p-Terphenyl-D14
- Sulfate de sodium Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- Chlorure de sodium NaCl
- Hexane C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>
- Acétone C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O

**Introduction**

Cette méthode international standard utilisés pour la détermination de 19 HAP présent dans l'eau potable, les eaux souterraine, eaux de surface et les eaux de rejets dont les matières en suspension contenant jusqu'à 1000mg/l

**Prélèvement et conservation**

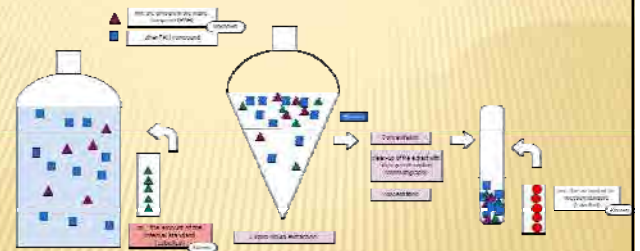
- Prélever les échantillons dans des flacons en verre brun et fermés avec des bouchons contenant des joints en téflon
- conservés à 4° C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 7 jours.



## principe

- La détermination des hydrocarbures polycycliques aromatiques présent dans l'eau se fait par extraction liquide-liquide à l'aide d'un solvant organique l'hexane
- le standard interne est ajouter à l'échantillon pour calculer le taux de récupération des PAH mesurer et vérifier la performance de la méthode
- le standard d'injection est ajouter à l'échantillon avant l'injection au GC/MS pour contrôler la variabilité de l'instrument

## Procédure d'analyse des HAP



## Procédure d'extraction

- Mettre Un litre d'échantillon dans l'ampoule à décanter
- 30 g de NaCl
- 200µl du standard interne
- 100 ml d'hexane
- Agiter pendant 15 mn
- Formation de deux phase :
  - organique et aqueuse



- Récupérer la phase organique dans un ballon à travers un entonnoir Contenant un peu de coton avec 10g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

- Répéter l'extraction avec 100ml d'hexane avec la phase aqueuse une deuxième fois



- Répéter l'extraction avec 100ml d'hexane avec la phase aqueuse une deuxième fois
- récupéré la phase organique dans le même ballon à travers 10g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$



## Procédure de concentration

L'extrait est concentrer a 10ml avec le rota vapeur





### Procédure de concentration

- Concentrer avec l'azote à 1ml
- Transfère dans une Vial de 1 ml
- ajouter 10 µl du standard d'injection



### • Procédure de purification



- Placer un petit bout de Cotton imbibé d'hexane à l'intérieur de la colonne
- On transfère 5 g du gel de silice avec une quantité d'hexane laissé décanter puis ajouter 2 cm de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- On jeté la quantité en excès de l'hexane juste au dessus du Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour éviter la formation de bulles d'air

- Laver la colonne avec 40 ml d'hexane
- Transférer l'extrait avec une pipette pasteur
- L'extrait passe à travers la colonne à un débit de 1ml/min
- Le tube qui contient l'extrait est lavé avec 2ml d'hexane avec les parois de la colonne
- L'extrait est récupéré goutte a goutte à 1ml/mn dans un ballon juste au niveau de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- l'extrait est concentré avec l'évaporateur rotatif à 10 ml ; le transférer dans un tube à essai gradué
- Concentrer les 10ml sous un jet d'azote à 1ml
- Transférer le 1ml dans une vial et ajouter 10µl du standard d'injection
- Analyser au GC/MS

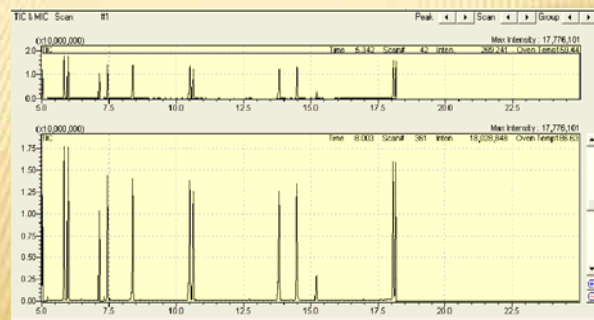
Analyser par GC/MS

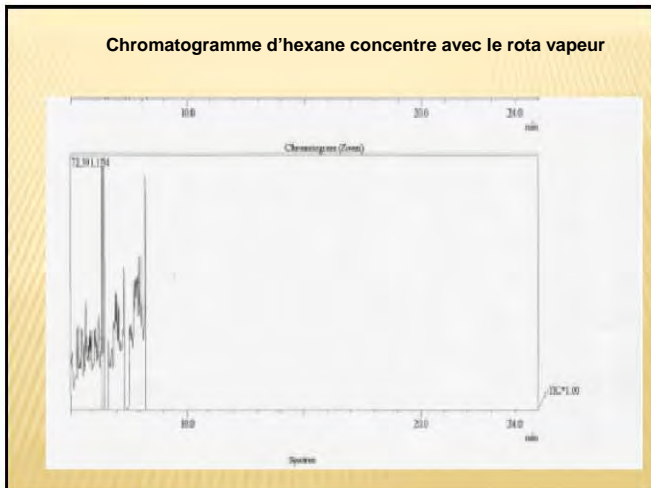


### Résultats

Nom	Target masse (m/z)	Temps de rétention (mn)
Naphtalène	128	5,0242
1-Methylnaphtalene	142	5,833
2-Methylnaphtalene	142	5,975
Acenaphthylene	152	7,142
Acenaphthene	154	7,442
Fluorene	166	8,333
Phénanthrène	178	10,508
Anthracène	178	10,617
Fluoranthene	202	13,817
Pyrène	202	14,483
Benzo[a]anthracène	228	18,050
Chrysène	228	18,150
Benzo[b]fluoranthene	252	20,583
Benzo[k]fluoranthene	252	20,633
Benzo[a]Pyrène	252	21,208
3-Methylcholanthrene	268	21,958
Indeno (1,2,3-cd) Pyrène	276	23,258
Dibenzo [a,h]anthracène	278	23,300
Benzo[ghi]perylene	276	23,717
Phenanthrene-D10	188	10,450
Fluoranthene-D10	212	13,767
Benzo(a) pyrene-D12	264	21,175
P-Terphenyl-D14	244	15,200

### Chromatogramme d'un standard





Ministère de l'Aménagement du Territoire, de l'Environnement (MATE)  
Observatoire National de l'Environnement et du Développement Durable (ONEDD)  
Agence Japonaise de Coopération internationale (JICA)

## Projet de Renforcement de la Capacité de Surveillance environnementale en Algérie (Phase 2)

### Séminaire sur le Transfert de Technologies

21 Février 2011, Laboratoire Régional Centre (Ben Aknoun, Alger)

#### Session d'Ouverture du Séminaire

- 9:00-9:10 Discours du Directeur Général de l'ONEDD (M. Tireche Tayeb)  
9:10-9:20 Discours du Chef de la JET (M. Kenji Fukushima)

#### Session Technique I : La technique analytique avancée pour les composants organiques volatiles en utilisant le GCMS (3<sup>eme</sup> Séminaire)

- 9:20-9:40 Application du GCMS pour surveillance environnemental en Algérie  
(Melle. Tomoko Fukaya, JET)
- 9:40-10:20 Analyse de composés organiques volatils par GCMS  
- Dosage des composés organiques volatils par "Purge and Trap"  
(Mme. Kimri Leila, LRC)  
- Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'eau  
(Mme. Nechaouni Leila, LRC)
- 10:20-10:40 Debats
- 10:40-11:10 Pause café

#### Session Technique II: La technique analytique avancée pour les composants organiques non-volatiles en utilisant le FTIR (4<sup>eme</sup> Séminaire)

- 11:10-11:30 Spectroscopie du FTIR dans la surveillance environnementale  
(Dr. Masamichi Tsuji, JET)
- 11:30-11:50 L'analyse et l'assignement du spectre du FTIR en utilisant la technique ATR  
(Mme. Anane Radhia, LRC)
- 11:50-12:10 L'analyse et l'assignement du spectre du FTIR en utilisant la technique des Palettes-KBr  
(Mme. Bensouilah Ouhahiba, LRC)
- 12:10-12:50 Debats
- 12:50-13:00 Cloture du séminaire (M. Tireche Tayeb)

#### Dejeuner

## Liste des Participants du Séminaire

Date : 21-02-2011

Lieu de réunion : Laboratoire Régional Centre (Ben Aknoun, Alger)

4<sup>ème</sup> Séminaire sur le Transfert de Technologies

Nr	Nom	Appartenance / Fonction
1	Kenji Fukushima	JET
2	Houari Mohamed	Interprète
3	Masanidi tsuji	JET
4	Bensalem islem	Interprète
5	Moali Mohamed	Directeur LRC
6	Tireche Tayeb	ONEDD/directeur général
7	Houas Omar	ONEDD-LRC/ Ingénieur
8	Daouadji nassima	ONEDD-LRC/ Ingénieur
9	Djoghlaif Hadda	ONEDD-LRC/ Ingénieur
10	Kamel nawel	ONEDD-LRC/ assistante principale
11	Omri Lynda	ONEDD-LRC/ Ingénieur
12	Bensouilah Ouahiba	ONEDD-LRC/ Ingénieur
13	Azouani Sophia	ONEDD-LRC/ Ingénieur
14	Guerfi Lynda	ONEDD-LRC/ Ingénieur
15	Saadia Sihem	ONEDD-LRC/ Ingénieur
16	Mebrek Hanifa	ONEDD-LRC/ Ingénieur
17	Nechaouni leila	ONEDD-LRC/ Ingénieur
18	Tomoko fukaya	JET
19	Anane Radhia	MATE-LRC/ Ingénieur
20	Lakhdari mohamed	MATE-LRC/ Ingénieur
21	Mahiout zakia	ONEDD-LRC/ Ingénieur
22	Kimeri leila	ONEDD-LRC/ Ingénieur
23	Shabu nagatani	Ambassade du Japon
24	Saradjia Naasse	ONEDD-LRC/ Ingénieur

S1

## FTIR Spectroscopy for Environmental Monitoring

Dr. Masamichi Tsuji, JICA FTIR Expert

Seminar material on February 21, 2011

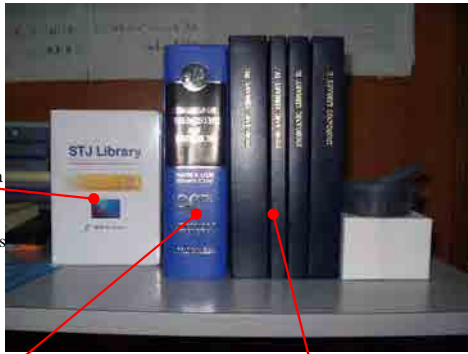
S2

## Contents

S3 Tools for FTIR Spectral Analysis	S3 Outils d'analyse du spectre FTIR
S4 Reference Libraries Installed	S4 Bibliothèque de référence installées
S5 Sources Recommended for Better Reporting	S5 Sources recommandées pour établir un bulletin meilleur
S6 FTIR Measurement System in Alger Central Regional Laboratory	S6 Système d'analyse du FTIR au laboratoire régional d'Alger Centre
S7 Types of Industrial Discharges	S7 Types de décharges industrielles
S8 Interpretation of Industrial Discharges by FTIR	S8 L'interprétation des déchets industriels par la spectrométrie du FTIR
S9 Two Techniques recording FTIR Spectra	S9 Deux techniques pour enregistrer le spectre du FTIR
S10 Pretreatment of Samples for KBr Pellet and ATR Technique	S10 Prétraitement des échantillons pour la technique des palettes KBR et la technique ATR
S11 Preservation of Samples after Measurement	S11 Préservation des échantillons après l'analyse
S12 Contents for FTIR Reporting	S12 Contenu du rapport du FTIR
S13 Flow Chart for Pretreatment by FTIR	S13 Diagramme de Fréquence de l'Analyse Composants Organiques Non-volatile par le FTIR
S14 Harmonized Protocol for Naming	S14 harmonisation du Protocole d'appellation
S15 Future Challenges: Analysis of Hydrocarbon	S15 Futurs défis : L'analyse des hydrocarbures
S16 Finally, be advised on leaving	S16 Derniers conseils

S3

## Tools for FTIR Spectral Analysis



March 2010  
irAnalyze/Panorama  
and Reference  
Library for Spectral  
Analysis of Organics

Handbook of Physics and Chemistry

Reference Book for Spectral Analysis of Inorganics

S4

## Reference Libraries Installed

Reference Library	Name of Electronic File installed (visible via irAnalyze)	pdf Files of Chemicals in Library installed (copied on desk top)
ATR standard library	atrai1c2 atrai2c2	C-30001_index_E.pdf
SDBS KBr pellet library	kbr1c2 kbr2c2	C-40001_SDBS_KBr_index.pdf
SDBS film method library	lfilmc2	C-40004_SDBS_lfilm_index.pdf
SDBS Nujol technique library	nujol1c2 nujol2c2	C-40005_SDBS_Nujol_index.pdf

These files are referenced for analysis of spectra.

S5

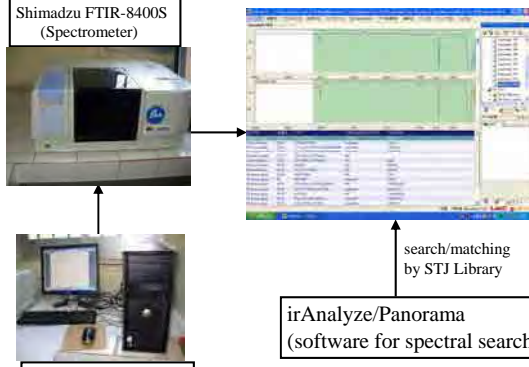
## Sources Recommended for Better Reporting

The following references at undergraduate level are available on Web site. C/Ps are recommended to thoroughly read these and understand. Typical standard spectra of organic compounds can be downloaded from Web site.

- 1 "Infra-Red (IR) Spectroscopy"  
<http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/carey/student/ole/graphics/carey04oc/ref/ch13ir.html>
- 2 "FTIR spectral library"  
<http://www.infrared-spectra.com/>
- 3 "FTIR resources"  
[http://www.youtube.com/watch?v=FDYUJh86G&feature=channel\\_page](http://www.youtube.com/watch?v=FDYUJh86G&feature=channel_page)  
(provided by the Royal Society of Chemistry – UK)
- 4 "Organic Compound Identification using Infrared Spectroscopy"  
<http://www.800mainstreet.com/irsp/cir.html>
- 5 "Infrared Spectroscopy tutorial"  
<http://www.umsl.edu/~orglab/documents/IR/IR2.html>
- 6 "Chapter 15 Infrared Spectroscopy"  
<http://www.prenhall.com/settle/chapters/ch15>
- 7 "IRInstruction"  
The University of Michigan, Dept of Nat. Sci. Science Learning Center
- 8 "Organic Chemistry On Line - Introduction to Spectroscopy"  
<http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/Spectry/spectro.htm>
- 9 "Infrared Spectroscopy with Problem 1"  
<http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/Spectry/InfraRedInfrared.htm>

S6

## FTIR Measurement System in Alger Central Regional Laboratory



Shimadzu FTIR-8400S (Spectrometer)

IRolution ver.3.1

search/matching by STJ Library

irAnalyze/Panorama (software for spectral search)


S7

## Types of Industrial Discharges

The origin of samples or sampling point should be fully described for sharing among members in charge with monitoring. This is also critical for occupational safety.

The following samples have been recorded for FTIR in the present training.

1. Organic waste and oil, mostly hydrocarbon
2. Unknown wastes with organic and aqueous phases containing suspended solids
3. Solids, e.g., soils and sediments



S8

## Interpretation of Industrial Discharges by FTIR Spectrometry requires Basic Knowledge.

General Characteristics of industrial discharges

1. Complex mixture of organic and inorganic compounds.
2. These organic and inorganic compounds will show plural absorption bands on FTIR spectra.

Hence, assignment/interpretation of FTIR spectra requires

- a. skill to differentiate these for assignment of each absorption band
- b. knowledge of properties of organic and inorganic compounds
- c. knowledge of unpolluted soils relevant to sampling points
- d. info on activities of industrial units (potential pollution source)
- e. other information relevant to monitoring

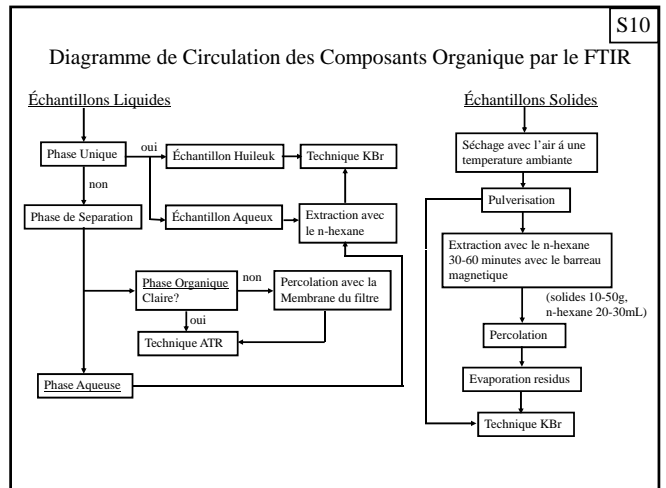
S9

## Two Techniques recording FTIR Spectra

These techniques will be presented along with typical examples.

Anane Radhia:  
Measurement and assignment of FTIR spectra by ATR technique

Bensouilah Quahiba:  
Measurement and assignment of FTIR spectra by KBr pellet technique



S11

## Preservation of Samples after Measurement

- All solid and liquid samples, and KBr pellet will be preserved for a period.
- KBr pellet will be preserved in desiccator with silica gel.
- Solid samples will be preserved in air.

S12

## Contents for FTIR Reporting

Reporting will be done in written basis including the following contents.

1. Cover page will include sampling information.
2. Then, pretreatment process of samples for spectra measurement will be described.
3. The next pages should include all FTIR spectra of samples taken at one sampling location described above along with XRF analysis information and others.
4. Finally interpretation/assignment of the spectra will follow.

Diagramme de Frequence de l'Analyse Composants Organiques Non-volatile par le FTIR						
Classe Fonctionnelle	Gamme (cm <sup>-1</sup> )	Intensité	Interpretation	Gamme (cm <sup>-1</sup> )	Intensité	Interpretation
Alcanes	3000-2850	str	CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> , CH 2 ou 3 bandes	1470-1350 1390-1370 725-720	med med wk	CH <sub>2</sub> &CH <sub>2</sub> déformation CH <sub>3</sub> déformation CH <sub>2</sub> bascule
Alcènes	3100-3020 2000-1900 1680-1630	med str	=C-H & =CH <sub>2</sub> C=C elongation asymetrique C=C symetrie reduite l'intensité	995-880 850-780 730-675	str med med	=C-H & =CH <sub>2</sub> cis-RCH-CHR
Alkynes	3300 2250-2100	str	C-H C≡C symetrie reduite l'intensité	700-600	str	C-H déformation
Arenes	3300 1600&1500	med-wk	C-H peut-être plusieurs bandes C=C dans l'anneau (2 bandes) (3 bandes si conjugué)	900-690	str-med	C-H flexion & l'anneau
Alcool & Phénols	3650-3580 3200-3550 1250-970	str str str	O-H (libre) O-H, H-collé, habituellement large C-O	1430-1330 770-650	med wk	O-H flexion (dans le plan) O-H flexion (hors plan)
Amines	3500-3300 1250-1000	wk med	N-H C-N	1650-1550 900-660	med-str	NH <sub>2</sub> ciseaux NH <sub>2</sub> &N-H
Aldehyde & Cétones	2840-2690 1740-1720 1720-1710	med str str	C-H (aldehyde C-H) C=O (aldehyde saturé) C=O (cétone saturé)	1360-1350	str	a-CH <sub>3</sub> flexion a-CH <sub>2</sub> flexion C-C-C flexion

str=forte, med=moyenne, wk=faible

S13

## Harmonized Protocol for Naming

S14

- Systematic naming protocol should be harmonized for samples and their spectra.
- In light of quality control and traceability of FTIR measurement, this is critically important.
- By keeping systematic naming protocol, this laboratory is expected to provide quality data, even though a person in charge would be different.

S15

## Future Challenges: Analysis of Hydrocarbon

Hydrocarbons are the name of organic compounds consisting of carbon and hydrogen. They will be grouped into volatile and non-volatile hydrocarbons.

Typical non-volatile hydrocarbons are exemplified as follows.

- Fuel oil for automobiles  
e.g. kerosene, heavy oil, diesel oil
- Cyclic hydrocarbons [CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub> & cyclo-olefins  
e.g. cyclohexane, *p*-menthane, limonene, cyclohexene, dipentene
- Aromatic hydrocarbons  
e.g. ethyl-benzene, toluene, benzene, biphenyl, diphenyl-methane
- Condensed-ring aromatic hydrocarbons  
e.g. naphthalene, tetralin,  $\alpha$ -methyl-naphthalene, phenanthrene, anthracene
- Long-chain hydrocarbons or *n*-paraffins and isoparaffins  
e.g. *n*-heptane, *n*-dodecane, liquid paraffin, vaselin, isohexane, isooctane, 5-methyl-hexene-1, butyl-acetylene

S16

## Finally, be advised on leaving

- Well - organized use of analytical instruments will improve quality and reliability of CRL analytical data.
- Thorough sharing of sample information is strongly recommended for better O/M.
- Mathematical formulation to evaluate uncertainty of environmental monitoring and laboratory analysis needs to be developed.

## Merci

Thank you so much for your cooperation

# Analyse et Identification des Spectres FTIR par la Technique ATR

R. Anane

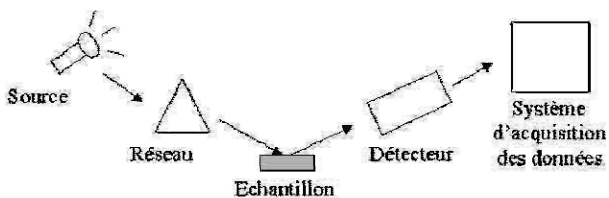
## 1. Introduction

- La spectroscopie infrarouge a transformée de fourrier FTIR est une méthode optique
- La gamme spectrale est de **4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$**
- L infrarouge étudie les vibrations fondamentales et structurales des groupes fonctionnels.



Système d'analyse de Spectres Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).

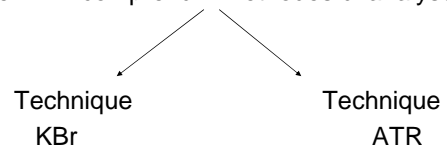
- Le spectre infrarouge (IR) d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau lumineux à travers ce dernier.
- La lumière transmise indique la quantité d'énergie absorbée à chaque longueur d'onde.



Principe de la spectroscopie à Réflexion.

## 2.Methode d'analyses .

- Le FTIR comprend 2 méthodes d'analyses



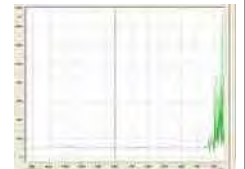
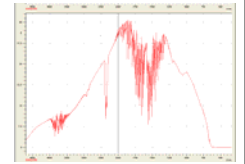


### 2.1. Technique ATR

- Méthode à Reflection Totale Atténuée.
- Utiliser pour l'analyse des matières organiques non volatiles et les échantillons ayant une forte absorbance.
- L'échantillon liquide ou solide utilisé ne nécessite aucun prétraitement.

### 2.2. Conditions de mesure

- Placer le dispositif ATR dans l'appareil.
- Sélectionner spectre fond d'absorption (BKG) à vide
- Sélectionner spectre échantillon (la ligne de base) à vide

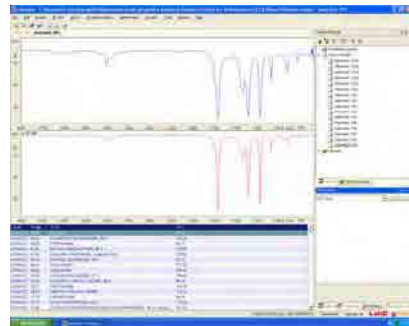


### 2.3. Méthode ATR


- Placer L'échantillon liquide directement dans l'ATR.
- Glisser le couvercle sur le dispositif ATR.
- Installer le dispositif ATR dans le compartiment de l'échantillon.
- Lancer l'analyse.



### Analyse du spectre de l'Acetone en utilisant les données de la bibliothèque



- L'ordinateur est directement intégré aux spectromètres permettant le stockage et la gestion des données
- Les informations obtenus pour chaque échantillon ainsi que les noms des spectres sont classés et listés comme suite :


**Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement**  
**Observatoire National de l'Environnement et du Développement Durable**  
**Laboratoire Régional du Centre**

Fiche Technique Pour FTIR

Code de l'Echantillon :   
Code Interne :

Date de prélèvement : 04/10/10  
 Heure du prélèvement : 10h : 00  
 Nom de l'échantillonneur : Lakhdari /Nassse  
 Wilaya : ELIDJA  
 Daira : BOUJNANE  
 Ligne : DHC (partie de la station d'opération)  
 Activité : Produits d'Hygiène et Détergents

Classification de l'échantillon : Eau  Huile  Boue  Sédiment   
 Temp : Emouillie  Nageux  Pluvieux   
 Couleur : .....  
 Température de l'air : ..... °C  
 Température de l'échantillon : 23.7 °C  
 Conductivité : Fluide  Visqueux  Solide   
 pH (Electrode) : 8,60  
 Conductivité spécifique : ..... µm/cm  
 Salinité : ..... ‰  
 Oxygène dissous : ..... mg/l  
 Saturation en Oxygène : ..... %

Prétraitement de l'Echantillon :  
 Date de prise d'essai : 05/10/10  
 Filtration  Séchage  Extraction .....

Autres informations sur l'Echantillon :  
 TOC : .....  
 XRF : .....  
 SAA ou Autre : .....

Méthode d'Analyse :  
 KBr  ATR

Date de préparation de la pastille : 07/10/10      Date d'Analyse : 07/10/10  
 Code du spectre : S258071010

LISTE DES ÉCHANTILLONS ATR TABLEAU 2010											
N°	Code	de prélèvement	méthode d'analyse	de la prise d'échantillon	de la préparation de l'échantillon	nature de l'échantillon		nature de la spectrométrie		de l'échantillon manipulé	de l'échantillon manipulé
						liquide	solide	combiné	séparé		
1	Benzène	ATR	10/10/2010	10/10/2010	x				s benzène 910	LRC	ANA-BENS-BOUA
2	Chloroforme	ATR	10/10/2010	10/10/2010	x				CHLOROFORME 0	LRC	ANA-BENS-BOUA
3	Toluène	ATR	10/10/2010	10/10/2010	x				STOLUENE 101	LRC	ANA-BENS-BOUA
4	Hexane Bafol	ATR	10/10/2010	10/10/2010	x				SNHEXANE BEFOR	LRC	ANA-BENS-BOUA
5	Hexane Altal	ATR	10/10/2010	10/10/2010	x				HEXANE AFTE	LRC	ANA-BENS-BOUA
6	Isocane	ATR	10/10/2010	10/10/2010	x				ISOCTANE 101	LRC	ANA-BENS-BOUA

# Analyse et Identification des Spectres FTIR par la Technique KBr

W. Bensouilah

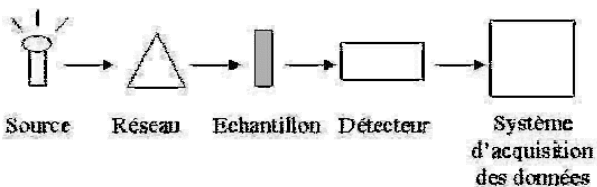
## 1. Introduction

- La spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier FTIR est une méthode optique .
- La gamme spectrale est de **4000 à 400 cm<sup>-1</sup>**.
- L'infrarouge étudie les vibrations fondamentales et structurales des groupes fonctionnels.



**Système d'analyse de Spectres Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)**

- Le spectre infrarouge (IR) d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau lumineux à travers ce dernier.
- A chaque liaison chimique correspond une énergie absorbée cette dernière se définit par l'apparition d'un pic .
- Ce mode de mesure nécessite l'utilisation de supports transparents tel que le bromure de potassium (KBr) .



**Principe de la Spectroscopie à Transmission.**

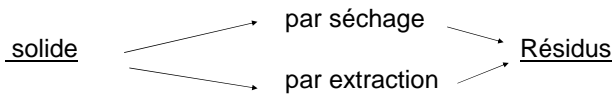
## 2. Technique KBr

### 2.1 Prétraitement des échantillons

- Chaque échantillon est traité différemment selon sa nature et son origine .

#### A. Échantillon liquide.

- Liquide
  - par séchage → Résidus
  - par extraction → Résidus

**B. Échantillon solide ..****3. Préparation des pastilles****Échantillon liquide ou solide.**

- Filtrer les extraits et les sécher à 50 C° .
- Sécher l'échantillon solide à l'air libre .
- Dans un mortier, broyer 0,200g de KBr avec 0,002 g ≈ 1% d'échantillon.



- Assembler la base et le cylindre du moule à pastille .



- Mettre l'un des disques dans le cylindre surface lisse vers le haut



- Mettre tout le mélange (KBr + Ech) dans le cylindre .



- Placer le 2ème disque dans le cylindre surface lisse vers le bas .



- Glisser le plongeur à l'intérieur du moule à pastille .



- Mettre l'ensemble du moule sous la presse à pastille, compressez jusqu'à 5 tonne décompressez après 5 mn de stabilisation .



- Démontez les pièces du moule. A l'aide d'une pince retirez lentement la pastille .

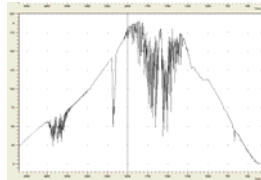


- La placer dans le support à pastille .

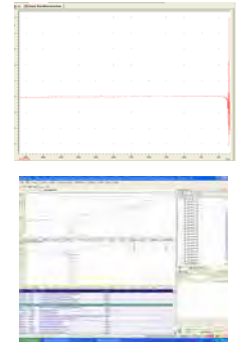


### 4. Conditions de mesure

- Sélectionner spectre fond d'absorption (BKG) à vide.
- Sélectionner spectre fond d'absorption (BKG) avec une pastille de KBr (Blanc).



- Sélectionner spectre échantillon avec la pastille KBr (la ligne de base).
- Sélectionner spectre échantillon après avoir placé une pastille de (KBr + Échantillon) puis analyser .
- Résultat : présence d'alcane.



SN4 HADJRET ELNOUSS  
Heptatriacontane



Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement  
Observatoire National de l'Environnement et du Développement Durable  
Laboratoire Régional du Centre

#### Fiche Technique Pour FTIR

Code de l'Echantillon : RI/09/DHC/10/10  
Code Interne : 88

Date de prélèvement : 04/10/10  
Heure de prélèvement : 10h:00  
Nom de l'échantillonneur : Lakhdari / Naasse  
Wilaya : BLIDA  
Daire : BOUINANNE  
Lieu : DHC (sortie de la station d'épuration)  
Activité : Produits d'Hygiène et Détergents

Classification de l'échantillon : Eau  Huile  Boue  Sédiment   
Tempo : Encaillé  Nageux  Fluviaux   
Odeur :  
Couleur :  
Température de l'air : °C  
Température de l'échantillon : 23,7 °C  
Consistance : Fluide  Viscieux  Solide   
pH (Electrode) : 8,60  
Conductivité spécifique : .....ms/cm  
Salinité : .....‰  
Oxygène dissous : .....mg/l  
Saturation en Oxygène : .....

#### Prétraitement de l'Echantillon :

Date de prise d'essai : 05/10/10

Filtration  Séchage  Extraction .....

#### Autres informations sur l'Echantillon :

TOC : .....  
NPK : .....  
SAA ou Autres : .....

#### Méthode d'Analyse :

KBr  ATR

Date de préparation de la pastille : 07/10/10

Date d'Analyse : 07/10/10

Code de spectre : SNS071010

### 4. Stockage

- Chaque pastille est stockée dans du papier parchemin. ( code , date , nom ).
- Les résidus ou solides sont stockés dans des flacons en verre qui porte le code de l'échantillon .



- Les pastilles sont stockées dans le dessiccateur pour éviter la détérioration de ces dernières .
- Toutes les informations et les données des échantillons et des spectres sont regroupées dans le tableau suivant :

LISTE DES ÉCHANTILLONS - TABLEAU 1

N° Code	Date de prélèvement	Méthode d'analyse	Date de la prise d'essai	Date de préparation de la pastille	Nature et quantité des résidus				Code de l'échantillon
					Residu	Matrice	Quantité	État	
1	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
2	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
3	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
4	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
5	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
6	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
7	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
8	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
9	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
10	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
11	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
12	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
13	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
14	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
15	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
16	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
17	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
18	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
19	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
20	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
21	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
22	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
23	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
24	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
25	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
26	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
27	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
28	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
29	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
30	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
31	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
32	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
33	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
34	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
35	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
36	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
37	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
38	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
39	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
40	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
41	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
42	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
43	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
44	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
45	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
46	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
47	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
48	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
49	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10
50	04/10/10	ATR	04/10/10	07/10/10	+	+	+	+	04/10/10

### **5.Maintenance**

- Vérifier la couleur du gel de silice qui se trouve dans le compartiment étanche et dans la chambre d'échantillon (Bleu).
- L'appareil FTIR doit rester allumé.
- Le spectre BKG de la première mesure doit être sauvegardé.

- Ne jamais lancer plusieurs opérations d'analyse à la fois .
- En cas de problème se référer au manuel d'utilisation guide du système.

Ministère de l'Aménagement du Territoire, de l'Environnement (MATE)  
Observatoire National de l'Environnement et du Développement Durable (ONEDD)  
Agence Japonaise de Coopération internationale (JICA)

Projet de Renforcement de la Capacité de Surveillance environnementale en Algérie (Phase 2)

### **Séminaire sur le Transfert de Technologies**

24 Octobre 2011, Laboratoire Régional Centre (Ben Aknoun, Alger)

#### **Session d'Ouverture du Séminaire**

9:00-9:10 Allocution du Chef du laboratoire au nom du Directeur Général de l'ONEDD  
(M. Moali Mohamed)

#### **Session Technique : La technique analytique avancée pour les métaux lourds en utilisant le XRF (5<sup>ème</sup> Séminaire)**

9:10-9:15 Brief aperçu de l'analyse par XRF (Dr. ISHIMOTO Ryo, JET)

9:15-9:30 Préparation d'échantillons pour XRF (Melle. MEBREK Hanifa, LRC)  
(Mme. DJOGHLAF Hada, LRC)

9:30-9:45 La fluorescence X pour l'analyse des sols contaminés par les métaux lourds  
(Application aux sédiments de oued El Harrach)  
(Melle. AZOUANI Sophia, LRC)  
(Melle. GUERFI Lynda, LRC)

9:45-10:00 Méthodologie d'Identification des Spectres d'Eléments par XRF  
(M. HOUAS Omar, LRC)

10:00-10:15 Introduction de l'analyse par XRF (le cas du japon) (Dr. ISHIMOTO Ryo, LRC)

10:15-10:45 Debats

10:45-10:50 Cloture du séminaire (M. Moali Mohamed)

## Liste des Participants du Séminaire

**Date : 24-10-2011****Lieu de réunion : Laboratoire Régional Centre (Ben Aknoun, Alger)****5<sup>ème</sup> Séminaire sur le Transfert de Technologies**

Nr	Nom	Appartenance / Fonction
1	Ryo Ishimoto	JET
2	Kenji Fukushima	JET
3	Houari Mohamed	Interprète
4	Moali Mohamed	Directeur LRC
5	Tireche Tayeb	ONEDD/directeur général
6	Houas Omar	ONEDD-LRC/ Ingénieur
7	Kamel nawel	ONEDD-LRC/ assistante principale
8	Omri Lynda	ONEDD-LRC/ Ingénieur
9	Bensouilah Ouahiba	ONEDD-LRC/ Ingénieur
10	Azouani Sophia	ONEDD-LRC/ Ingénieur
11	Guerfi Lynda	ONEDD-LRC/ Ingénieur
12	Nechaouni leila	MATE-LRC/ Ingénieur
13	Anane Radhia	MATE-LRC/ Ingénieur
14	Lakhera kenza	ONEDD-LRC/ agent administratif
15	Saoud hadda	MATE-LRC/ Ingénieur
16	Tilou Souleyman	MATE/ Ingénieur



Projet de Renforcement de la Capacité de Surveillance  
environnementale en Algérie (Phase 2)





## Analyse chimique par XRF

24 octobre 2014  
Equipe d'Etude de la JICA  
Dr. Ryo ISHIMOTO



## Analyse chimique par XRF



## Analyse chimique par XRF

- Généralement l'analyse chimique couvre deux domaines
- L'analyse qualitative et l'analyse quantitative



## Analyse chimique

- L'analyse chimique **qualitative** est l'identification de la matière trouvée dans un échantillon
- L'**analyse quantitative** a d'autre part pour rôle de déterminer le volume d'une matière dans une expérience  
(Les deux domaines utilisent la même méthode)



## Déterminer les techniques (1)

- Les scientifiques qui analysent des échantillons doivent répondre à des questions avant de décider du choix de la méthode d'analyse ces questions aident à déterminer la meilleure méthode à utiliser ces questions commencent par une simple interrogation : « Quel est l'objectifs » un objectif possible peut être une analyse complète, où les montants de chaque composant individuel dans un échantillon sont sous forme de diagrammes. Si le scientifique n'est pas intéressé par la un seul composant, l'objectif sera différent. Une fois que le scientifique a identifié l'objectif. Il peut déterminer la meilleure technique et l'appliquer.

## Déterminer les Techniques. (2)

- Parce que les composants chimiques ont tous une seule caractéristique, il y a plusieurs méthodes différentes disponibles pour identifier ces caractéristiques et analyser les composants. Les trois méthodes communes sont : la gravimétrie, la titrimétrie, et l'électrochimie
- Les méthode de gravimétrie sont basées sur la mesure du poids des composants chimiques.
- La méthode titrimétrie utilise la mesure du volume pour identification.
- La méthode Electrochimique analyse la resistance et la charge d'un composant.

### Déterminer Les Techniques. (3)

- Chacune de ces différentes méthodes implique plusieurs étapes et chacune a ses propres avantages et ses défis. Un Scientifique appliquera la méthode choisie prudemment et enregistrera chaque étape. Le écarts entre les résultats sont normalisés par la répétition de l'analyse jusqu'à ce qu'on réponde aux questions et que l'objectif analytique soit complet.

### Type d'échantillons

- ★ Liquide: Rivière, eaux usées, eaux marines
- Gazeux: atmosphère, fumée
- ★ Solide: sable, roche, sédiment
- Biologique: sang, urée, fissure
- Aliment / Médical: médicament, aliments additives
- Macro molécule: bio/polymères synthétiques
- ★ Matière inorganique: électronique, céramique, métaux

### Type d'échantillons

Liquide	Rivière, eaux usées, eaux marines	
( Objectif analyse)		instruments
Matériel a particules:		
Filtration, Extraction		XRD, SEM
Matériel inorganique		
Concentration avaporale, adsorption phase solid, co-precipitation		AAS, ICP, IC, ED, Fluore etc.
Matériel organique		
Concentration avaporale, distillation, extraction liquid-liquid		GC, LC, CE

### Type d'échantillons

- Liquide: Rivière, eaux usées, eaux marines
- Gazeux: atmosphère, fumée
- Solide: sable, roche, sédiment
- Biologique: sang, urée, fissure
- Aliment / Médical: médicament aliments additives
- Macro molécule: bio/polymères synthétiques
- Matière inorganique: électronique, céramique, métaux

### Type d'échantillons

Solide	sable, roche, sédiment	
( Objectif analyse)		instruments
Matière a particules:		
Crash, solid analysis		XRF, XRD, TEM, SEM, EPMA, SIM
Inorganic substance(total)		
Dried, Acid décomposition, HF elution		AAS, ICP, Pot, ED Spectro, Fluor.
Inorganic substance(soluble)		
Water, Acid elution, HF elution		AAS, ICP, Pot, ED Spectro, Fluor.
organic substance		
extraction by organic solvent, soxhlet extraction, distillation		GC, LC

### Type d'échantillons

- Liquide: Rivière, eaux usées, eaux marines
- Gazeux: atmosphère, fumée
- Solide: sable, roche, sédiment
- Biologique: sang, urée, fissure
- Aliment / Médical: médicament aliments additives
- Macro molécule: bio/polymères synthétiques
- Matière inorganique: électronique, céramique, métaux

### Type d'échantillons

Matériau inorganique:	électronique, céramique, métaux	
( Objectif analyse)		instruments
Solide analysis:		
Solide, reformation		XRF, SEM, TEM, EPMA, SIM
Inorganic element (électronique)	Acidification, élution HF, extraction	AAS, ICP, Pot, Spectro, Fluor.
Inorganic element (céramique, ciment)	Acidification, alcalization, élution HF	AAS, ICP, Pot, ED Spectro, Fluor.
Métaux	Acidification, élution	AAS, ICP, ED

Projet de Renforcement de la Capacité de Surveillance environnementale en Algérie (Phase 2)

## Comment l'XRF est utilisé

24 octobre 2011  
Equipe d'étude de la JICA  
Dr. Ryo ISHIMOTO

### XRF Avantages et Inconvénients

<ul style="list-style-type: none"> <li><b>Avantage</b></li> <li>• Non "wet" analyses</li> <li>• Non destructive</li> <li>• aucun prétraitement n'est requis (dialyse ou décomposition)</li> <li>• Bon pour Sasser</li> <li>• Rapide &amp;</li> <li>• Économique-Répétitif</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><b>Inconvénients</b></li> <li>• Chimie physique</li> <li>• Compréhension de chaque instruments.</li> <li>• Traitement de l'échantillon</li> <li>• CRM</li> <li>• Background</li> </ul>
--	---

### Comment l'XRF est utilisé

- Analyse d'éléments de trace de sédiment
- métaux lourds dans les Plastics, electron (WEEE)
- métaux lourds dans les aliments (Pb, Cd)
- Détermination des acquis culturels

### Analyse des sédiments

- Cible : Cd, Cr, Pb, Hg, Se
- Equipment: XRF (sur site)
- Precision : up to mg/kg order

### Sediment Pollutant limit value in Japan

Element	Sediment using liquid extraction method (liter)	Sediment (kg)
Cd	0.01 mg/l or less	150 mg/kg
Pb	0.01 mg/l or less	150 mg/kg
Cr	0.05 mg/l or less	250 mg/kg
As	0.01 mg/l or less	150 mg/kg
Hg	0.0005 mg/l or less	15 mg/kg
Se	0.01 mg/l or less	150 mg/kg

2003

## WEEE Directive(2003)

- **WEEE** (De equipemne (restriction certaines n
- Cible: Cd, Pb, Cr, Hg
- Equipment : AAS, ICP and XRF
- Order: ppm utilize XRF



## Cultural assets

- Valuable item which are non reproduct-able
- Cible: Fe, Cu, Pb, Au, Ag
- "Prussian blue"  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$   
1704 M. Diesbach invented



# MERCI !

*Projet de Renforcement de la Capacité de Surveillance environnementale en Algérie (Phase 2)*

22 octobre 2011  
Equipe d'étude de la JICA  
Dr. R. O. ISHIMOTO




*Ministère de l'Aménagement du Territoire, de l'Environnement  
Observatoire National de l'Environnement et du Développement Durable  
Laboratoire Régional Centre*



## Préparation d'échantillons pour XRF




Melle Mebrek Hanifa



*Le projet de la coopération technique entre ONEDD et JICA inscrit Dans le cadre de coopération Algero japonaise . Ce dernier a pour objectif de développer les capacités de surveillance des différents milieux .*

XRF/MH



**SOURCE DE POLLUTION :** Une installation ou une zone de sol, sous-sol ou de la nappe qui émet des substances dangereuses vers les milieux eau, air, sol ou les aliments et qui, de ce fait est susceptible de remettre en cause un ou des usages de ces milieux.


XRF/MH

### Métaux lourds

Les métaux lourds sont des polluants engendrés par l'activité humaine qui ont un fort impact toxicologique. Les métaux toxiques sont nombreux, mais on peut citer surtout l'arsenic, le cadmium, le plomb et le mercure. Ils ont des impacts sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme.

Le tableau suivant donne quelques impacts des métaux lourds sur la santé humaine :

Particule	Toxicité
Cadmium	Troubles du système nerveux, affection du foie et des reins
Mercure	Troubles du système nerveux (mémoire, fonctions sensorielles de coordination)
Nickel	Maladies respiratoires, asthme, malformations congénitales
plomb	Affections respiratoires, troubles rénaux



XRF/MH

### XRF Analyser de métaux

L'analyse par fluorescence X est utilisée pour doser les métaux lourds dans les sols, les fumées (après leur récupération sur des filtres), et, beaucoup plus rarement, dans les liquides.




XRF/MH

### Echantillonnage

Le prélèvement d'un échantillon pour XRF qu'il soit liquide ou solide est une opération délicate à laquelle le plus grand soin doit être apporté ; il conditionne les résultats analytiques et l'interprétation qui en sera donnée. D'où la nécessité de bien remplir la fiche pour traçabilité.



XRF/MH

### Traçabilité

Site pollué



Échantillon



Préparation



Analyse



**1) Fiche échantillon :**

- Où, lieu
- À quelle profondeur
- Avec quelle technique
- En quelle quantité
- Le choix du blanc

**2) Conditionnement :**

- Stockage
- Délai
- Risques liés à la manipulation d'échantillons toxiques

**3) Préparation / analyse de l'échantillon :**

- Contamination
- Effets de matrice
- Durée de la mesure
- Risques liés à la manipulation d'échantillons toxiques

XRF/MH

### Echantillon solide, sédiment

Préparation des échantillons : une étape nécessaire, elle se fait sur 2 parties

- 1- préparation de la poudre
- 2- préparation de la pastille.

Poudre : Peu coûteuse et plus rapide

Des pastilles, stables, de haute qualité sont une condition importante pour une analyse fiable par XRF

XRF/MH

### Préparation de la poudre

séchage



broyage



Automatique

Manuel



Tamisage





Poudre





XRF/MH

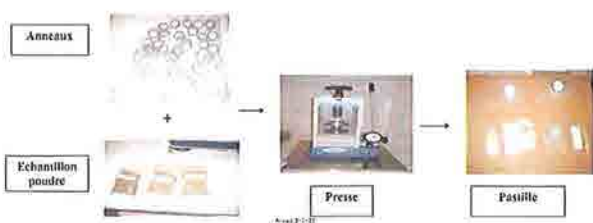
A 2-5-1

66

### Préparation de pastille


1. préparation de la poudre (voir A)


2. pressé l'échantillon À l'aide d'une presse manuelle hydraulique et des anneaux pvc (dans le diamètre entre 32-25 et 22-16mm)




XRF/MH

### Manuels

Manuel de maintenance → 

Manuel de préparation D'échantillons → 

Un guide de manipulation software → 

XRF/MH

### Conclusion

L'analyse par xrf est une technique dont l'objectif principale est une détermination quantitative des éléments, ce qui exige un haut degré d'exactitude et une bonne reproductibilité. Ces deux paramètres sont le reflet immédiat de la qualité de la préparation d'échantillon.

XRF/MH

*« C'est une triste chose de songer que la nature parle et que le genre humain n'écoute pas »*  
Victor Hugo

Merci pour votre attention  
ご清聴ありがとうございました



XRF/MH



Japan International Cooperation Agency



## La fluorescence X pour l'analyse des sols contaminés par les métaux lourds;

### Application aux sédiments de l'oued El Harrach

Azzouani Sophia, Ingénieure en énergétique  
Guerfi Lynda, Ingénieure en énergétique

XRF/MH

## Pollution des sols

Un sol est dit pollué lorsqu' il contient un ou plusieurs polluant (s) ou contaminants (s) susceptibles de causer des altérations biologiques, physiques et chimiques de l'écosystème constitué par le sol

⇒

### A partir de quel seuil peut-on affirmer qu'un sol est pollué ?

## Valeurs limites

	Directive 86/278/ECC	Futur		
As	50	-	Cd	150
Cr	-	30-100	Cr	250
Cu	50-140	20-100	Hg	15
Mo	4	-	Pb	150
Pb	50-300	15-70	B	4000
Ni	30-75	15-70	Valeurs limites dans les sols au Japon	
Zn	150-300	60-200	?	
Cd	1-3	0,5-1,5	?	

Valeurs limites dans les sols selon la directive de l'UE 86/278/EEC

→ Algérie

## Pourquoi la XRF au LRC ?

2005

Analyse par SAA :

- Mise en solution de l'échantillon ( solvant, acide... )
- bonne extraction des entités à doser ( structures cristallines fonctionnent comme piège )
- Procédure assez longue

2011

Elaboration d'une procédure d'analyse normalisée pour un résultat qualitatif et quantitatif des métaux lourds dans les sédiments de l'Oued El Harrach

## Qu'est ce que la fluorescence X ?

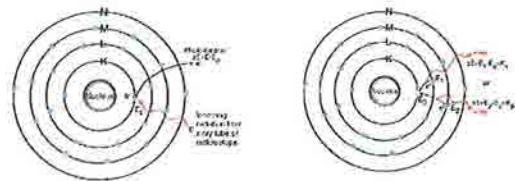
Détermination → Composition minérale d'un échantillon

Matrices → Solide, liquide, poudre, filtre ...etc.

Avantage → Rapide, précise, non destructive, un minimum de traitement pour l'échantillon

Application → Ciments, huiles, polymères, industries alimentaires, les eaux et les déchets solides

## Base de la xrf



Propriété spectrale Exploité → qualitatifs ou quantitatifs

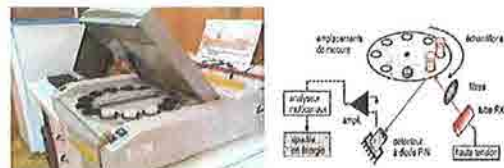
## Base de la xrf

2 groupes → ED-XRF et WD-XRF ; ≠ détecteur

Cibles → ED-XRF : du Na -U  
WD-XRF : du Be -U

En général → Z élevé sont les mieux détectés

## La XRF au LRC



Minipale 4 : ED-XRF  
Source : Rh  
Energie 30-keV

## Instrument communément utilisé pour l'analyse des sols

Car il a pour

Avantage d'être un procédé rapide, non destructif, avec une étape de prétraitement de l'échantillon simple et de bon résultats : CEPENDANT pour parfaire le résultat final il reste à maîtriser un certain nombre de paramètres fondamentaux !!

## Optimisation des conditions d'analyse

- Procédure d'échantillonnage : nature, temps, profondeur ...etc.
- Background : référence locale (blanc), constituant un état standard "zéro de contamination (Hamam Melouan)
- Standards : large gamme de standards certifiés ( différentes natures: riz, boues biotes, pvc ....).
- Condition de mesure : L'intensité et le voltage du courant, le temps de mesure et le filtre utilisé sont autant d'éléments à optimiser pour parfaire une analyse. Chaque paramètre dépend de l'élément ciblé

## Résultat de l'analyse

Mesure de l'intensité de plusieurs standards certifiés (dilution) cette intensité est alors convertie en concentration ( en ED-XRF c'est l'aire sous la courbe qui est prise en considération )



## Echantillons

Echantillon

Sédiment de l'Oued El Harrach :  
Séché puis broyé 200 µm  
Sous deux formes :  
poudre libre

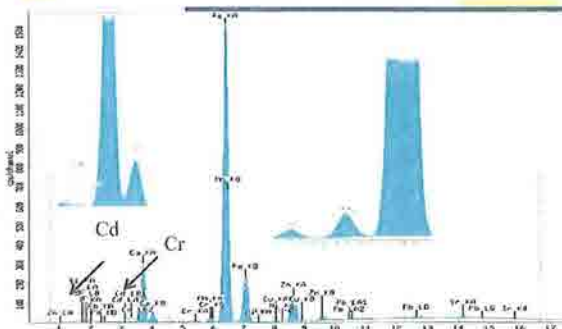
pastille



Eléments

Pb, Cr, Cd, Hg, ...etc

## Spectre d'analyse

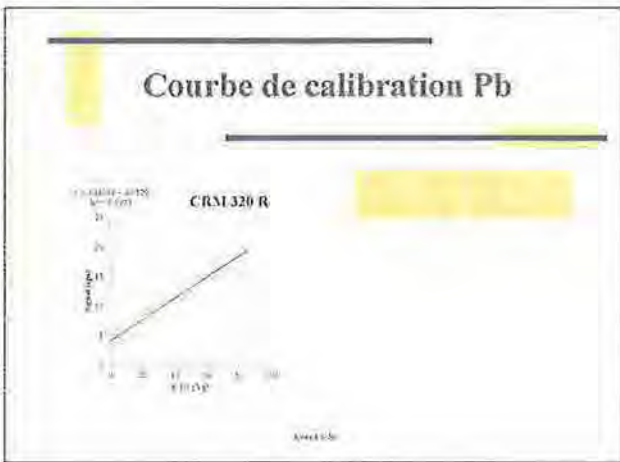
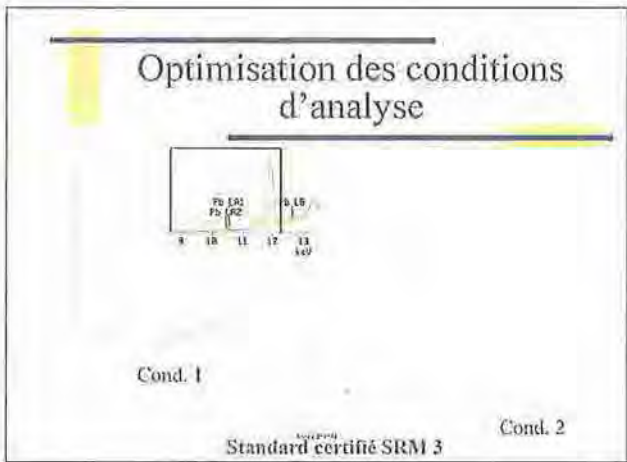


## Optimisation des conditions d'analyse

Exemple d'application pour le Pb

Condition	Voltage (keV)	Intensité (µA)	Filtre	Temps de mesure (secondes)
Cond. 1	30	300	Ag	60
Cond. 2	12	760	Al thin	60





### Physical Review & Research International, 1(2): 29-44, 2011

Echantillon	ICP (mg/kg)	XRF (mg/kg)
1	73,74	171,09
2	58,45	257,38
3	185,31	302,73

Echantillon	ICP (mg/kg)	XRF (mg/kg)
1	14,95	12,16
2	2,41	8,27
3	9,92	12,14

### Conclusion

- A un niveau de maîtrise remarquable de l'analyse des métaux lourds dans les sols de l'Oued el Harrach, puis élargir cette procédure à d'autres matrices
- Excellent outil de travail qui permettra des gains de temps appréciables.
- Etablir une procédure interne au laboratoire pour le « contrôle qualité » ( XRF - SAA ).

### Merci pour votre attention

### Méthodologie d'Identification des Spectres d'Eléments par XRF

05/01/2012

ONEDD\_LRC-XRF

## Plan de la présentation

- INTRODUCTION
- Préparation des échantillons
- Appareillage
- Elaboration de la recette d'analyse
  - Choix des raies mesurées
  - Choix des conditions de mesure
- Exemple d'application
  - Spectres de certains éléments dans des standards certifiés
  - Composition chimique de quelques pièces de monnaie Algériennes

### Conclusions

05/01/2012

ONEDD,LRQ-XRF

2

## Introduction

- La spectrométrie de fluorescence atomique, appelée encore spectrométrie de fluorescence X, est une technique d'analyse qualitative et quantitative très répandue. Elle permet
- D'identifier et de doser presque tous les éléments du Tableau périodique, parfois à l'état de trace, dans des échantillons très divers : liquides, alliages, poudres, céramiques.
- Elle repose sur l'émission d'un rayonnement caractéristique par les atomes après ionisation.
- La méthode est rapide, précise et non destructive, et nécessite habituellement un minimum de préparation des échantillons .

05/01/2012

ONEDD,LRQ-XRF

3

## Préparation des échantillons

- Selon la nature du matériau, l'échantillon mesuré peut être le matériau brut, sans préparation. C'est le cas d'un échantillon solide ayant une tenue mécanique suffisante et les bonnes dimensions, par exemple métal, verre ou polymère découpé aux bonnes dimensions.
- Dans d'autres cas, l'échantillon doit faire l'objet d'une préparation :
  - Poudre obtenue par broyage
  - Verre obtenu par dissolution du matériau
  - Liquide mis dans une coupe.

05/01/2012

ONEDD,LRQ-XRF

4

## Matériels de préparation des échantillons pour l'analyse par XRF



05/01/2012

ONEDD,LRQ-XRF

5

## Appareillage



05/01/2012

ONEDD,LRQ-XRF

6

## Appareillage

- Le Spectromètre à fluorescence X à dispersion d'énergie (EDXRF) est conçu pour l'analyse élémentaire d'une large gamme d'échantillons, le système est contrôlé par un PC équipé d'un logiciel MiniPal analytical
- Le spectromètre est équipé d'une source de tube à rayons X. en rhodium Rh, le tube est refroidi par l'air. Les spécifications du tube sont les suivantes:
  - Tension : min. 4kV max. 30kV
  - Courant : min. 1µA max. 1 mA
  - Puissance : max 9 W
- En plus, l'appareil est doté d'un passeur d'échantillons automatique programmable.

05/01/2012

ONEDD,LRQ-XRF

7

## Élaboration de la recette d'analyse

- Un opérateur qui veut analyser un échantillon par XRF doit tout d'abord
- 1- exprimer son problème, par exemple, mesurer la concentration du chrome dans son échantillon,
- 2-et ensuite déterminer quelles sont les raies qu'il peut mesurer pour résoudre son problème,
- 3-et enfin quels sont les paramètres instrumentaux qui donneront les meilleurs résultats

05/01/2012

ONEQD\_LRQ-XRF

8

## Choix des raies mesurées /Choix des conditions de mesure

Éléments	Z	Kα	Kβ	Lα	Lβ	Éléments mesurés	Rendement
Al	13	1486	1370			Al	92
Si	14	1713	1585			Si	92
S	16	2307	2139			S	92
Ca	20	2989	2794			Ca	92
Sc	21	4368	4147			Sc	92
Ti	22	4922	4685			Ti	92
V	23	4944	4685			V	92
Cr	24	5007	4751			Cr	92
Mn	25	5898	5590			Mn	92
Fe	26	6404	6097			Fe	92
Ni	27	8333	7958			Ni	92
Cu	29	8980	8537			Cu	92
Zn	30	9563	9107			Zn	92
As	33	10512	10127			As	92
Se	34	11273	10867			Se	92
Mo	42	17541	16786			Mo	92
Rb	37	13725	13125			Rb	92
Sr	38	14538	13948			Sr	92
Y	39	14702	14102			Y	92
Zr	40	15848	15248			Zr	92
Nb	41	16207	15607			Nb	92
Sn	50	23154	22244			Sn	92
Sb	51	23647	22737			Sb	92
Te	52	24201	23301			Te	92
Bi	83	30774	29374			Bi	92
Pb	82	30702	29302			Pb	92

05/01/2012

ONEQD\_LRQ-XRF

9

Ce Tableau nous donne des indications sur la mise en place des conditions (paramètres de mesure: tension, courant, filtre)

- Une raie est mesurable si l'énergie des rayons X du tube est suffisante pour provoquer une ionisation dont la désexcitation provoque l'émission voulue.
- D'autres phénomènes, qui dépendent de la composition de l'échantillon, entrent en ligne de compte dans le choix de la raie :
- la proximité de raies voisines (superposition de raies, interférences), on peut ainsi préférer, pour un élément, une raie ayant un rendement moins bon mais qui n'est pas perturbée ;
- Une raie très énergétique nécessite une tension d'accélération forte pour exciter l'élément
- une raie peu énergétique a un mauvais rendement, il faut donc favoriser l'intensité du courant d'excitation aux dépens de la tension (de fait, la tension peut être faible puisque l'énergie d'excitation l'est aussi).
- Il faut considérer présence éventuelle d'un filtre pour couper les raies caractéristiques du tube, et donc réduire l'effet Rayleigh et Compton qui peuvent perturber la raie mesurée (augmentation du bruit de fond) ;

05/01/2012

ONEQD\_LRQ-XRF

10

## Exemple d'application

Identification des Spectres de certains éléments dans des standards

### certifier

Catégorie	Niveau de référence	Éléments	Énergie (keV)	Kα	Kβ	Lα	Lβ	Filtre
100R-100R	Caractéristique	Al	1486	0,90	1,00			Mo
		Si	1713	0,80	0,90			Mo
		S	2307	0,80	0,90			Mo
		Ca	2989	0,80	1,00			Mo
		Sc	4368	0,80	1,00			Mo
		Ti	4922	0,80	1,00			Mo
		V	4944	0,80	1,00			Mo
100R-100R	Standard	Cr	5007	0,80	0,90			Mo
100R-100R	Standard	Mn	5898	0,80	1,00			Mo
100R-100R	Standard	Fe	6404	0,80	1,00			Mo
100R-100R	Standard	Ni	8333	0,80	1,00			Mo
100R-100R	Standard	Cu	8980	0,80	1,00			Mo
100R-100R	Standard	Zn	9563	0,80	1,00			Mo
100R-100R	Standard	As	10512	0,80	1,00			Mo
100R-100R	Standard	Se	11273	0,80	1,00			Mo
100R-100R	Standard	Mo	17541	0,80	1,00			Mo
100R-100R	Standard	Rb	13725	0,80	1,00			Mo
100R-100R	Standard	Sr	14538	0,80	1,00			Mo
100R-100R	Standard	Y	14702	0,80	1,00			Mo
100R-100R	Standard	Zr	15848	0,80	1,00			Mo
100R-100R	Standard	Nb	16207	0,80	1,00			Mo

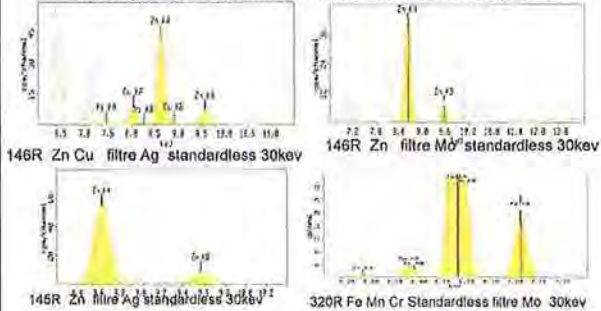
05/01/2012

ONEQD\_LRQ-XRF

11

## Exemple d'application

### 1- Les Spectres de certains éléments dans des standards certifier

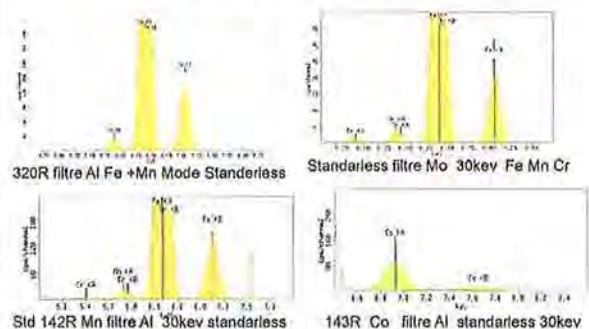


05/01/2012

ONEQD\_LRQ-XRF

12

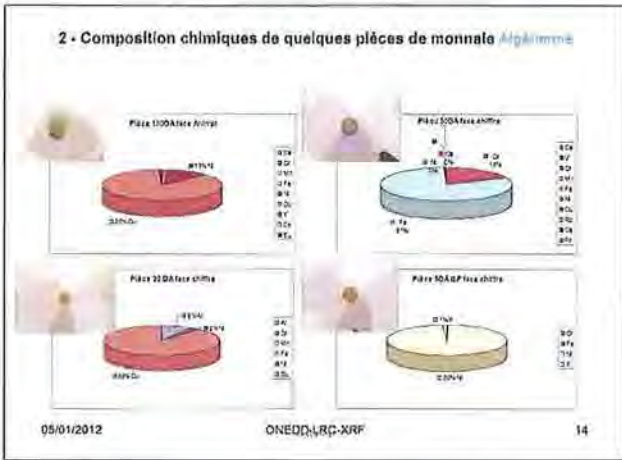
### Suite des spectres des standards certifier



05/01/2012

ONEQD\_LRQ-XRF

13



## Conclusion

- XRF Technique d'analyse passionnante
- Mais les moyens de confirmation reste a prouvé
- La XRF est une méthode non destructive, précise, rapide et sans impact négatif pour l'environnement.
- Les éléments du tableau périodique du Béryllium à l'Uranium peuvent être mesurés simultanément sur le même échantillon qualitativement et quantitativement .

05/01/2012 ONEDD,LRÇ-XRF 15

• MERCI  
• DE  
• VOTRE  
• ATTENTION

05/01/2012 ONEDD,LRÇ-XRF 16

Présentation : Dr. Ryo ISHIMOTO

Alger le 24 Octobre 2011

**Brief aperçu de l'analyse (par XRF)**

Analyse chimique:

Généralement l'analyse chimique couvre deux domaines,

L'analyse **qualitative** et l'analyse **quantitative**

- L'analyse chimique qualitative est l'identification de la matière trouvée dans un échantillon

- L'analyse quantitative a d'autre part pour rôle de déterminer le volume d'une matière dans une expérience

(Les deux domaines utilisent la même méthode)

Parce que les composants chimiques ont tous une seule caractéristique, il y a plusieurs méthodes différentes disponibles pour identifier ces caractéristiques et analyser les composants. Les trois méthodes commune sont : la gravimétries, la titrimétrie, et l'électrochimie

Chacune de ces différentes méthodes implique plusieurs étapes et chacune a ses propres avantages et ses défis. Un Scientifique appliquera la méthode choisie prudemment et enregistrera chaque étape. Le écarts entre les résultats sont normalisés par la répétition de l'analyse jusque a ce qu'on réponde aux questions et que l'objectif analytique soit complet.

<i>Type d'échantillons</i>		<b>Equipment</b>
<b>Liquide*</b>	rivière, eaux usées, eaux marines	XRD,SEM,AAS,ICP,IC,Pot,ED FIA, Spectro, Fluor,GC,LC,CE
Gazeux	atmosphère, fumée	XRD, SEM,AAS,ICP,Pot, ED Spectro, Fluor,IC, Pot, FIA,GC,LC, CE
<b>Solide*</b>	sable, roche, sédiment	XRF, XRD, SEM, TEM, EPMA,SIM, AAS, ICP, Pot, ED, Spect, Fluor, GC, LC
Biologique	médicament aliments additives	AAS, ICP, IC, Pot, FIA, Spec, Fluor, GC,LC, IC
Aliment/ Médical	médicament aliments additives	GC, LC, GPC, Spectro, Fluor, 2D-chromatography
Macro molécule	bio/polymères synthétiques	GC, LC, CE, GPC, MS, IR, NMR
<b>Matière inorganique*</b>	électronique, céramique, métaux	XRF, SEM, TEM, EPMA, SIMS, AAS, ICP, ED

Abréviations,

XRF: Xray Fluorescence analysis  
 XRD: X - ray diffraction  
 SEM: Scanning electron microscope  
 TEM: Transmission Electron Microscope  
 EPMA : Electron Probe Microanalysis  
 GPC: Gel permeation chromatography  
 NMR : nuclear magnetic resonance  
 IR : infrared spectroscopy  
 AAS: Atomic absorption spectrometry  
 ICP: Inductively coupled plasma

IC: Ion chromatography  
 ED: Electrolysis  
 Fluore: Fluorometry  
 GC: Gas chromatography  
 LC: liquid chromatography  
 CE: Capillary Electrophoresis  
 Pot: Potentiometric Titrator  
 Spect : Spectrophotometer(UV,Vis)  
 FIA: Flow Injection Analysis


Ministère de l'Aménagement du Territoire, de l'Environnement  
 Observatoire National de l'Environnement et du Développement Durable  
 Laboratoire Régional Centre



### Préparation d'échantillons pour XRF




Melle Mebrek Hanifa



**SOURCE DE POLLUTION :** Une installation ou une zone du sol, sous-sol ou de la nappe qui émet des substances dangereuses vers les milieux eau, air, sol ou les aliments et qui, de ce fait est susceptible de remettre en cause un ou des usages de ces milieux.

XRF/MH



Le projet de la coopération technique entre ONEDD et JICA inscrit Dans le cadre de coopération Algero japonaise .  
 Ce dernier a pour objectif de développer les capacités de surveillance des différentes milieux .

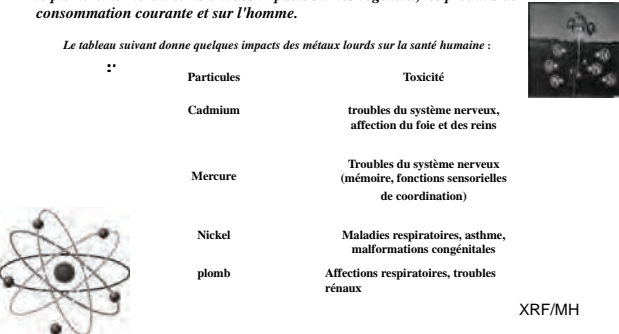
XRF/MH

### Métaux lourds


Les métaux lourds sont des polluants engendrés par l'activité humaine qui ont un fort impact toxicologique.  
 Les métaux toxiques sont nombreux, mais on peut citer surtout l'arsenic, le cadmium, le plomb et le mercure. Ils ont des impacts sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme.

Le tableau suivant donne quelques impacts des métaux lourds sur la santé humaine :

Particules	Toxicité
Cadmium	troubles du système nerveux, affection du foie et des reins
Mercur	Troubles du système nerveux (mémoire, fonctions sensorielles de coordination)
Nickel	Maladies respiratoires, asthme, malformations congénitales
plomb	Affections respiratoires, troubles rénaux




XRF/MH



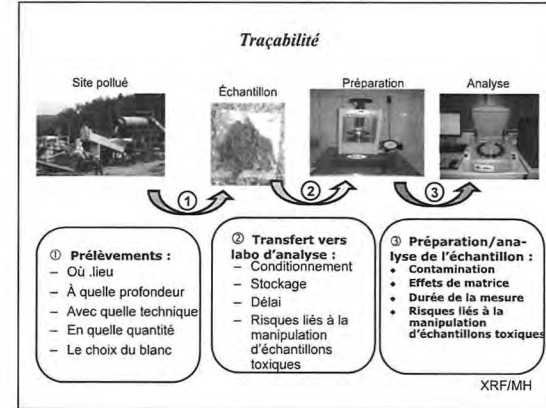
### XRF Analyser de métaux



L'analyse par fluorescence X est utilisée pour doser les métaux lourds dans les sols, les fumées (après leur récupération sur des filtres), et, beaucoup plus rarement, dans les liquides .




XRF/MH



### Echantillonnage

Le prélèvement d'un échantillon pour XRF qu'il soit liquide ou solide est une opération délicate à laquelle le plus grand soin doit être apporté ; il conditionne les résultats analytiques et l'interprétation qui en sera donnée. D'où la nécessité de bien remplir la fiche pour traçabilité.



XRF/MH

### Echantillon solide ,sédiment

Préparation des échantillons :une étape nécessaire , elle se fait sur 2 partie

- 1- préparation de la poudre
- 2- préparation de la pastille

Poudre ;Peu couteuse et plus rapide

Des pastilles; stables, de haute qualité sont une condition importante pour une analyse fiable par X.RF

**Préparation de la poudre \*A\***

**séchage**

**broyage**

**Tamisage**

**Poudre**

XRF/MH

**Manuels**

Manuel de maintenance

Manuel de préparation D'échantillons

Un guide de manipulation software

XRF/MH

**Préparation de pastille**

1. préparation de la poudre (voir A)

2. pressé l'échantillon À l'aide d'une presse manuelle hydraulique et des anneaux pvc (dans le diamètre entre 32-25 et 22-16mm)

Anneaux

Echantillon poudre

Presse

Pastille

XRF/MH

**Conclusion**

L'analyse par xrf est une technique dont l'objectif principale est une détermination quantitative des éléments , ce qui exige un haut degré d'exactitude et une bonne reproductivité. Ces deux paramètres sont Le reflet immédiat de la qualité de la préparation d'échantillon.

XRF/MH



## **Application de la spectrométrie de fluorescence X pour l'analyse des métaux lourds dans les sédiments**

Melle GUERFI Lynda et Melle AZOUANI Sophia

Ingenieur en chimie inorganique, Laboratoire Régional du Centre ONEDD, Ben Aknoun, Alger

### **Introduction**

Rare sont les données définissant la répartition en éléments chimiques, essentiellement les métaux lourds, dans les sols de l'Oued El Harrach.

Au niveau de notre laboratoire, nous disposons de données plus ou moins complètes caractérisant ces sols. En effet, depuis 2005 nous avons pu réaliser l'analyse chimique élémentaire d'échantillons représentatifs issus de la zone d'Oued El Harrach.

La méthode d'analyse pour le dosage de ces métaux dans les divers échantillons était la spectrométrie d'absorption atomique SAA. Cependant, avant de réaliser l'analyse une mise en solution des échantillons s'imposait à nous. Pour ce faire, nous procédions à une minéralisation, en présence de divers acides, à de hautes températures et pressions (digesteur à micro onde).

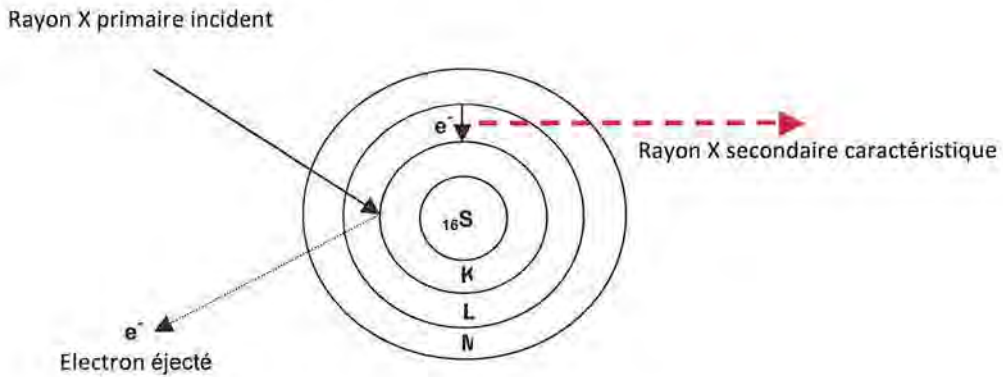
Pour obtenir une analyse correcte de ces sédiments par spectrométrie d'absorption atomique, il est donc nécessaire d'effectuer un traitement très spécifique imposant l'utilisation de solvant polluant, d'une énergie plus ou moins importante (digesteur micro onde) et la destruction intégrale de l'échantillon. Ce processus de mise en solution doit être capable d'extraire toutes les formes d'éléments chimiques que l'on veut doser, ce qui n'est pas particulièrement simple pour les éléments susceptibles d'être piégés dans les structures cristallines.

Comme alternative à cette méthode et dans le cadre de la coopération algéro-japonaise, un programme de formation technique sur l'analyse des sédiments par fluorescence x (XRF) est établi au niveau de notre laboratoire. Jugé comme étant une excellente alternative à la SAA pour le dosage des métaux dans les sédiments, ce procédé présente l'avantage d'être rapide, non destructif, avec une étape de prétraitement de l'échantillon simple et des résultats d'une grande précision.

### **Principe de la spectrométrie de fluorescence X (XRF)**

La XRF est une technique d'analyse globale élémentaire utilisée pour identifier et quantifier des éléments chimiques dans un échantillon. Les échantillons sont irradiés par des rayons X

Ces rayons, lorsqu'ils possèdent une énergie suffisante, excitent les électrons des orbitales les plus proches du noyau de l'atome qui passe à un niveau d'énergie supérieure. Lors du retour à l'équilibre, l'atome se "désexcite" par transition d'un électron de niveau inférieur, ce qui confère à cet atome une énergie potentielle plus basse. Le surplus d'énergie est libéré sous forme d'un rayonnement X (dit secondaire) d'énergie précise, caractéristique de chaque élément chimique. Ce phénomène est appelé fluorescence X.



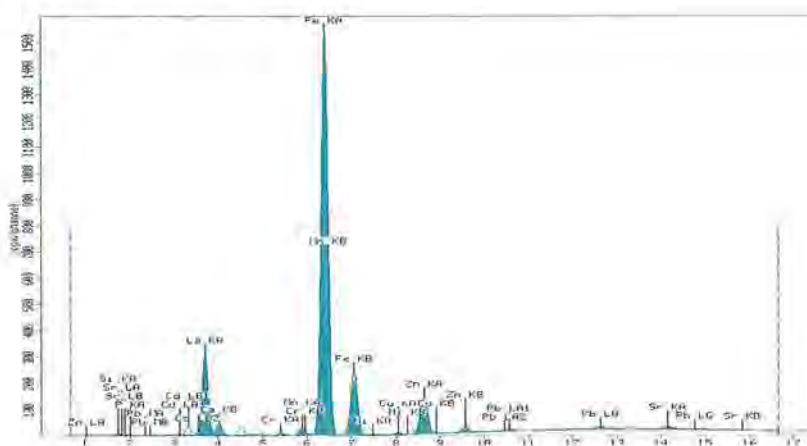
**Figure 1:** Production des rayons X caractéristiques

L'intensité des rayons de fluorescence X, émis par l'échantillon à un niveau d'énergie spécifique, est proportionnelle à la concentration de cet élément dans l'échantillon. Par conséquent, en recueillant les rayons de fluorescence X émis sur un détecteur et par la mesure de leurs énergies et de leurs intensités, il est possible d'identifier et de quantifier les éléments de l'échantillon.

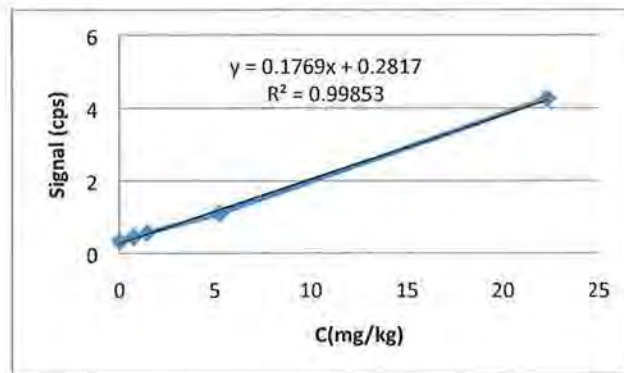
#### Application de la XRF pour l'analyse des métaux lourds dans les sédiments

Comme il a été déjà mentionné en introduction, l'intérêt de cette formation est exclusivement orienté vers l'analyse des métaux lourds dans les sols. Les effets de matrices jouent un rôle primordial dans l'analyse par XRF, ils sont pour la plupart corrigés par le « Minipal software ». Le choix du standard pour la préparation de la courbe d'étalonnage, le choix du blanc (référence) et les conditions d'excitation sont autant d'éléments clés à maîtriser pour optimiser le résultat final et accroître la sensibilité et la précision de notre analyse (standard, Choix du blanc, Conditions d'analyse).

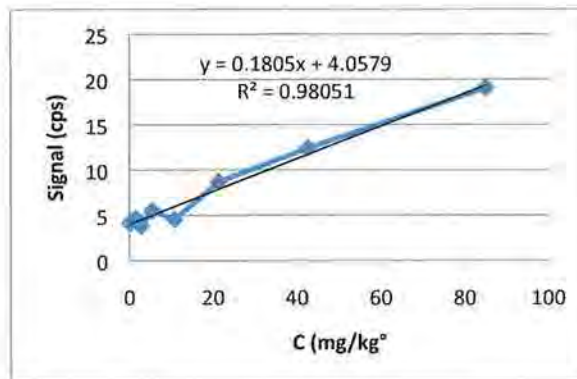
Exemple de quelques Applications:



Spectre1: Echantillon de l'Oued El Harrach



**Grphe 1:** Courbe de calibration obtenue pour le plomb avec les standards Toxel



**Grphe 2:** Courbe de calibration obtenue pour le plomb avec le 320 R

Toxel		
Gamme (mg/kg)	Coefficient de corrélation	LLD (mg/kg)
0 – 22.3	0.9985	0.07
320 R		
Gamme (mg/kg)	Coefficient de corrélation	LLD (mg/kg)
0- 85	0.9805	

## **Conclusion**

La XRF est une méthode non destructive, précise, rapide et sans impact négatif pour l'environnement. Nombreux sont les éléments du tableau périodique qui peuvent être analysés simultanément par ce procédé sur un même échantillon.

Pour tous ces avantages, et grâce à la formation technique dispensée par Mr. Ishimoto, nous aspirons à un niveau de maîtrise remarquable de l'analyse des métaux lourds dans les sols de l'Oued el Harrach, dans un premier temps et élargir cette procédure aux échantillons liquides, dans un second temps.

Cela sera, sans aucun doute, un excellent outil de travail qui permettra des gains de temps appréciables, un simple balayage de l'échantillon par XRF donne une vision claire quant à la composition chimique de l'échantillon, toute nature confondue.

Présentation : HOUAS Omar

Alger Le 23 Octobre 2011

### Méthodologie d'Identification des Spectres d'Eléments par XRF

La spectrométrie de fluorescence atomique, appelée encore spectrométrie de fluorescence X, est une technique d'analyse qualitative et quantitative très répandue. Elle permet d'identifier et de doser presque tous les éléments du Tableau périodique, parfois à l'état de trace, dans des échantillons très divers : liquides, alliages, poudres, céramiques.

Elle repose sur l'émission d'un rayonnement caractéristique par les atomes après ionisation.

Plan de la présentation

- INTRODUCTION
- Préparation des échantillons
- Appareillage
- Elaboration de la recette d'analyse
  - **Choix des raies mesurées**
  - **Choix des conditions de mesure**
- Exemple d'application
  - **Spectres de certains éléments dans des standards certifiés**
  - **Composition chimiques de quelques pièces de monnaie Algérienne**
- Conclusions

Eléments	Z	K $\alpha$	K $\beta$	L $\alpha$	L $\beta$	Filtre recommandé	Raie mesurée
Al	13	1.486	1.557			Kapton	K $\alpha$
Si	14	1.739	1.836			Kapton	K $\alpha$
P	15	2.013	2.139			Kapton	K $\alpha$
K	19	3.312	3.599			Al	K $\alpha$
Ca	20	3.69	3.913			Al	K $\alpha$
Sc	21	4.088	4.46			Al	K $\alpha$
Ti	22	4.508	4.91			Al	K $\alpha$
V	23	4.949	5.426			Al	K $\alpha$
Cr	24	5.411	5.946			Al	K $\alpha$
Mn	25	5.894	6.488			Mo	K $\alpha$
Fe	26	6.398	7.057			Mo	K $\alpha$
Co	27	6.924	7.646			Mo	K $\alpha$
Ni	28	7.471	8.263			Ag	K $\alpha$
Cu	29	8.04	8.904			Ag	K $\alpha$
Zn	30	8.63	9.57			Ag	K $\alpha$
As	33	10.53	11.414			Ag	K $\alpha$
Se	34	11.207	12.134			Ag	K $\alpha$
Mo	42	17.441	19.805			Ag	K $\alpha$
Ag	47	22.101	24.938			Kapton	L $\alpha$
Cd	48	23.106	25.091			Kapton	L $\alpha$
Sn	50	25.191	28.481			Al	L $\alpha$
Sb	51	26.271	29.721			Al	L $\alpha$
Hg	80	70.154	80.24			Ag	L $\alpha$
Tl	81	72.167	82.562			Ag	L $\alpha$
Pb	82	74.221	84.922			Ag	L $\alpha$
Th	90	92.174	105.59			Ag	L $\alpha$
U	92	97.131	111.28			Ag	L $\alpha$

Ce Tableau nous donne des indications sur la mise en place des conditions (paramètres de mesure: tension, courant, filtre)