



(ID Modèle = 454913)

Ineris-20-200356-1477888-v2.0

18/11/2020

**Echantillonnage des déchets solides
Nombre de particules d'échantillons
représentatifs en l'absence d'hypothèses de
distribution**

PRÉAMBULE

Le présent document a été réalisé au titre de la mission d'appui aux pouvoirs publics confiée à l'Ineris, en vertu des dispositions de l'article R131-36 du Code de l'environnement.

La responsabilité de l'Ineris ne peut pas être engagée, directement ou indirectement, du fait d'inexactitudes, d'omissions ou d'erreurs ou tous faits équivalents relatifs aux informations utilisées.

L'exactitude de ce document doit être appréciée en fonction des connaissances disponibles et objectives et, le cas échéant, de la réglementation en vigueur à la date d'établissement du document. Par conséquent, l'Ineris ne peut pas être tenu responsable en raison de l'évolution de ces éléments postérieurement à cette date. La mission ne comporte aucune obligation pour l'Ineris d'actualiser ce document après cette date.

Au vu de ses missions qui lui incombent, l'Ineris, n'est pas décideur. Les avis, recommandations, préconisations ou équivalents qui seraient proposés par l'Ineris dans le cadre des missions qui lui sont confiées, ont uniquement pour objectif de conseiller le décideur dans sa prise de décision. Par conséquent, la responsabilité de l'Ineris ne peut pas se substituer à celle du décideur qui est donc notamment seul responsable des interprétations qu'il pourrait réaliser sur la base de ce document. Tout destinataire du document utilisera les résultats qui y sont inclus intégralement ou sinon de manière objective. L'utilisation du document sous forme d'extraits ou de notes de synthèse s'effectuera également sous la seule et entière responsabilité de ce destinataire. Il en est de même pour toute autre modification qui y serait apportée. L'Ineris dégage également toute responsabilité pour chaque utilisation du document en dehors de l'objet de la mission.

Nom de la Direction en charge du rapport : Direction des Risques Chroniques

Rédaction : HENNEBERT Pierre

Vérification : GAUCHER RODOLPHE; STRUB MARIE-PIERRE

Approbation : RAMEL MARTINE - le 18/11/2020

Table des matières

1	Introduction.....	9
2	Matériel et méthodes.....	10
2.1	Théorie de l'échantillonnage représentatif de particules (sans hypothèse ni information sur la relation entre taille et concentration).....	10
2.1.1	La distribution binomiale : le nombre de particules à avoir dans un échantillon représentatif (n).....	10
2.1.2	Du nombre de particules (n) à la masse de l'échantillon représentatif (M échantillon) .	12
2.2	Données.....	13
3	Résultats et discussion.....	13
3.1	Distribution observée de la concentration à l'échelle des particules.....	14
3.2	Variabilité observée à l'échelle analytique $CV_{analyse}$	16
3.3	Calcul du nombre de particules (n) à partir de p et de CV.....	19
3.4	Évaluation de « n » dans les échantillons de laboratoire des plans d'échantillonnage et dans les prises d'essai en fonction des méthodes d'analyse.....	20
3.4.1	Plans d'échantillonnage (de la population à l'échantillon pour laboratoire).....	20
3.4.2	Méthodes d'analyse (de l'échantillon de laboratoire à la prise d'essai).....	23
3.5	Importance de l'évaluation de la masse moyenne des particules ($M_{échantillon} = n \cdot M_{particule}$ moyenne).....	25
3.6	Estimation de p et de son CV à partir de mesures de particules individuelles.....	25
4	Conclusion.....	26
5	Remerciements.....	27
6	Références.....	28

Liste des Figures

Figure 1 : Concentration de brome dans des particules de déchets de plastique DEEE ((a), (c)), concentration moyenne de brome dans la fraction cumulée de particules ((b), (d)) avec concentrations moyennes cumulées des 50ème, 75ème, 90ème, 95ème, 97,5ème, 99ème et 100ème centiles des particules. Distribution normale avec la même moyenne et écart-type est indiquée (ligne rouge). (a), (b) : plastiques après déchiqueteur (n = 200 particules, médiane = 5 mg/kg, moyenne = 3 536 mg/kg, max = 139 300 mg/kg, s = 16 968 mg/kg, CVconcentration particulaire = 4,80). (c), (d) : plastique après tri par densité (n = 200 particules, médiane = 4 mg/kg, moyenne = 240 mg/kg, max = 21 000 mg/kg, s = 2 094 mg/kg, CVconcentration particulaire = 8,72).....	14
Figure 2 : Distribution tri-modale du brome total dans les déchets plastiques de tubes cathodiques (CRT) triés par densité (n = 350, médiane = 63 850 mg/kg, moyenne = 53 261 mg/kg, max = 137 kg, s = 39 577 mg/kg, CV _{concentration particule} = 0,78).....	15
Figure 3 : Variabilité analytique de l'essai de lixiviation (données de l'EN 12457-2).....	18

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Variabilité observée à l'échelle analytique (CV _{analyse}) (vert clair : CV ≤ 0,10, vert : CV ≤ 0,20, orange clair : CV ≤ 0,30, orange : CV > 0,30).....	17
Tableau 2 : CV analytiques caractéristiques et causes possibles de CV plus élevés lors de mesures intra-laboratoires et inter-laboratoires de différents échantillons, avec identification des cas dans lesquels l'analyse doit être améliorée et ceux dans lesquels l'échantillonnage doit être amélioré (l'échantillon ne contient pas suffisamment de particules - cellules de couleur orange).....	19
Tableau 3 : calcul de n en fonction de p et de CV _p (Equation 1) (couleur arbitraire pour les cellules)..	19
Tableau 4 : Évaluation des plans d'échantillonnage (de la population à l'échantillon pour laboratoire) par n et p calculés (couleur arbitraire des cellules : vert foncé p <0,001, vert clair p <0,01, jaune p <0,1, orange p ≥ 0,1).....	22
Tableau 5 : Estimation du nombre de particules des méthodes d'analyse (de l'échantillon pour laboratoire aux prises d'essai) (couleur des cellules - rose : 10 000 ≤ n <100 000 ; orange : 1000 ≤ n <10 000 ; rouge : n <1000) (couleur des cellules Cf. Tableau 4).....	24
Tableau 6 : Évaluation de p et CV à partir de n mesures de particules individuelles – exemples	26

Résumé

La caractérisation des déchets permet de prendre des décisions éclairées sur la manière appropriée de les traiter, de les récupérer ou de les éliminer. Les plans d'échantillonnage tiennent compte de l'hétérogénéité à l'échelle d'une population (par exemple production annuelle ou flux quotidien de déchets) avec une identification potentielle et une prise en compte des facteurs qui influencent (« stratifient ») les constituants de la population (EN 14899 : 2016). Les populations ou sous-populations « homogènes » sont ensuite échantillonnées.

Certains flux de déchets granulaires contiennent de nombreuses particules avec une faible concentration de contaminants et peu de particules avec une concentration de contaminants élevée à très élevée. Quelques exemples typiques sont les matériaux synthétiques contenant une ou plusieurs familles de substances dangereuses : plastiques de certaines catégories de déchets d'équipements électriques et électroniques ou de véhicules en fin de vie ou du bois déchiqueté provenant d'emballages contenant des morceaux de bois avec conservateur. Une conséquence de ces répartitions non homogènes est que la présence des derniers centiles de la répartition des concentrations de polluants dans l'échantillon de laboratoire influence énormément la concentration moyenne en substances de l'échantillon.

Le présent document traite de la détermination d'un échantillonnage représentatif d'une population ou d'une sous-population de déchets solides, ainsi que de la prise d'essai de laboratoire à des fins d'extraction et d'analyse, en fonction des propriétés de particules individuelles, dans le cas où aucune hypothèse ou supposition n'est faite ou qu'aucune information n'est disponible sur l'éventuel lien entre la concentration d'élément ou de substance et la taille des particules.

Le concept clé (d'après la loi binomiale) est le nombre de particules qui doivent être présentes dans une partie de la matière pour être représentative d'une plus grande partie de la matière. Ce nombre dépend de la fréquence « p » des particules ayant la propriété étudiée et de la variabilité souhaitée pour la mesure de cette propriété. Dans tous les cas, la variabilité la plus basse possible est la variabilité analytique avec la plus petite portion d'essai possible (les résultats ne peuvent pas être moins variables). La propriété étudiée peut être soit la présence d'un élément ou d'une substance, soit la présence d'un élément ou d'une substance à une concentration donnée. Ces concepts constituent la base des normes d'échantillonnage existantes mais ne sont pas présentés en tant que tels, mais seulement en équation finale appliquée à un cas. En conséquence, les équations de ces normes ne sont pas faciles à comprendre et, à notre connaissance, sont rarement utilisées pour calculer la masse d'un échantillon représentatif. Lorsque les distributions de concentrations sont multimodales avec de (très) grandes valeurs, les derniers centiles de concentration peuvent influencer fortement la concentration moyenne observée d'un tas ou d'un flux de déchets, et un échantillon représentatif doit inclure ces derniers centiles de particules pour une caractérisation adéquate des particules des déchets et matières premières secondaires en fonction de l'objectif recherché.

Des données des centiles de concentrations par particule et des données de variabilité analytique en laboratoire sont présentées. Le nombre recommandé de particules qui devraient être présentes dans un échantillon à n'importe quelle échelle, depuis le flux de déchets (en milliers de tonnes) jusqu'à la prise d'essai (souvent moins d'un gramme) est calculé comme étant 10 000 pour « capturer » les 99ème/100 de particules (classé par la concentration croissante, soit $p = 0,01$) et 100 000 pour la 999ème/1000 particule, soit $p = 0,001$ (avec une variabilité de 10%, correspondant à un intervalle de confiance de $\pm 20\%$ pour une probabilité de 95%). De manière équivalente, chaque (sous) échantillon doit contenir 100 particules d'intérêt (pour une variabilité de 10%). Un nombre inférieur de particules d'intérêt donnera une plus grande variabilité. De même, si le nombre total de particules dans un échantillon est inférieur, différents échantillons (répétés) donneront des valeurs différentes, les résultats étant souvent alors présentés comme des « valeurs aberrantes ». Les « aberrants » font en réalité partie de la population. Six plans d'échantillonnage publiés (du flux de déchets à l'échantillon de laboratoire) et sept normes d'analyse (de l'échantillon de laboratoire à la prise d'essai) sont ensuite passés en revue pour le nombre de particules et le centile de particules « rares » qu'ils peuvent mesurer avec variabilité contrôlée.

La mesure de la masse moyenne des particules à échantillonner, à partir de la distribution granulométrique des particules, et de la densité apparente, permet de déterminer le poids et le volume de 10 000 ou 100 000 particules. S'il existe une fraction fine ($<63 \mu\text{m}$ ou même $<1 \text{mm}$), la masse ou le volume recommandé dans les normes sont conformes à l'exigence de $n \geq 10\,000$ ou $100\,000$. D'autre part, en utilisant l'équation des normes d'échantillonnage, on surestime la masse moyenne de particules lorsque des particules fines sont présentes, et donc la masse d'un échantillon représentatif.

Lorsqu'il n'y a pas de fraction fine, comme pour certains déchets de plastique d'équipements électriques et électroniques DEEE, le volume recommandé dans les spécifications techniques dédiées contient suffisamment de particules lorsque la fraction des particules ayant la propriété étudiée $p \geq 0,1$ pour les plastiques de petits appareils ménagers et pour $p \geq 0,25$ pour les plastiques de lampes fluorescentes après déchetage. Ces valeurs de p ne sont probablement pas irréalistes pour la fraction non triée (après le déchetage et avant le tri). Par contre, pour les fractions triées pour le brome en vue du recyclage, p peut être estimé à partir de données expérimentales à 0,01 (1% des particules avec $[Br] > 2\ 000\ \text{mg/kg}$), et donc n doit être $\geq 10\ 000$. Les masses et volumes correspondants (en fonction de la masse moyenne et de la taille des particules) sont $\geq 20 - 80\ \text{kg}$ ou $60 - 240$ litres pour les plastiques de petits appareils ménagers, soit nettement supérieurs aux recommandations des normes DEEE. Les plans d'échantillonnages devraient comporter ces calculs.

L'éventuelle variation de la composition des particules en fonction de leur taille, et son influence sur l'échantillonnage, ne sont pas abordées dans ce rapport.

Une autre application est l'évaluation du nombre de particules à mesurer individuellement, afin de calculer la fraction de particules dépassant une concentration donnée d'un élément et l'intervalle de confiance de cette fraction. C'est utile par exemple pour le contrôle de la qualité des fractions triées en vue de leur recyclage.

Abstract

The characterization of waste enables informed decisions to be made about the appropriate way to treat, recover or dispose of it. Sampling plans take into account heterogeneity at the scale of a population (for example annual production or daily waste flow) with a potential identification and consideration of the factors that influence ("stratify") the constituents of the population (EN 14899: 2016). The "homogeneous" populations or sub-populations are then sampled. Some granular waste streams contain many particles with a low concentration of contaminants and few particles with a high to very high concentration of contaminants. Some typical examples are synthetic materials containing one or more families of hazardous substances: plastics from certain categories of waste electrical and electronic equipment or end-of-life vehicles or shredded wood from packaging containing pieces of wood with preservative. A consequence of these inhomogeneous distributions is that the presence of the last percentiles of the distribution of pollutant concentrations in the laboratory sample greatly influences the average concentration of substances in the sample. This document addresses the determination of a representative sample of a solid waste population or subpopulation, as well as the laboratory test portion for extraction and analysis, depending on properties of individual particles, in the event that no assumption or assumption is made or no information is available on the possible relationship between the concentration of element or substance and the size of the particles.

The key concept (according to the binomial law) is the number of particles that must be present in one part of matter to be representative of more of the matter. This number depends on the frequency "p" of the particles having the property studied and on the variability desired for the measurement of this property. In any case, the lowest possible variability is the analytical variability with the smallest possible test portion (the results cannot be less variable). The property studied can be either the presence of an element or a substance, or the presence of an element or a substance at a given concentration. These concepts form the basis of existing sampling standards but are not presented as such, but only as a final equation applied to a case. As a result, the equations for these standards are not easy to understand and, to our knowledge, are rarely used to calculate the mass of a representative sample. When the concentration distributions are multimodal with (very) large values, the last percentiles of concentration can strongly influence the observed average concentration of a waste heap or stream, and a representative sample should include these last percentiles of particles. for an adequate characterization of the particles of waste and secondary raw materials according to the desired objective.

Percentile concentration data per particle and laboratory analytical variability data are presented. The recommended number of particles that should be present in a sample at any scale from the waste stream (in thousands of tons) to the test portion (often less than one gram) is calculated as 10,000 to "capture" the 99th / 100 of particles (classified by increasing concentration, i.e. $p = 0.01$) and 100,000 for the 999th / 1000 particle, i.e. $p = 0.001$ (with a variability of 10%, corresponding to a confidence interval of $\pm 20\%$ for a probability of 95%). Equivalently, each (sub) sample must contain 100 particles of interest (for a variability of 10%). A lower number of particles of interest will give more variability. Likewise, if the total number of particles in a sample is less, different (replicate) samples will give different values, with the results often being presented as "outliers". The "outliers" are actually part of the population. Six published sampling plans (from waste stream to laboratory sample) and seven analytical standards (from laboratory sample to test portion) are then reviewed for the number of particles and the percentile of "rare" particles that they can measure with controlled variability.

The measurement of the average mass of the particles to be sampled, from the particle size distribution of the particles, and from the bulk density, makes it possible to determine the weight and volume of 10,000 or 100,000 particles. If there is a fine fraction ($<63 \mu\text{m}$ or even $<1 \text{mm}$), the mass or volume recommended in the standards meets the requirement of $n \geq 10,000$ or 100,000. On the other hand, using n in the sampling standards equation, the average mass of particles when fine particles are present is overestimated, and therefore the mass of a representative sample. When there is no fine fraction, as for certain plastic waste from WEEE electrical and electronic equipment, the volume recommended in the dedicated technical specifications contains sufficient particles when the fraction of particles with the studied property $p \geq 0, 1$ for small household appliance plastics and for $p \geq 0.25$ for fluorescent lamp plastics after shredding. These p-values are probably not unrealistic for the unsorted fraction (after shredding and before sorting). On the other hand, for the fractions sorted for bromine for recycling, p can be estimated from experimental data at 0.01 (1% of particles with $[\text{Br}] > 2000 \text{mg / kg}$), and therefore n must be $\geq 10,000$, The corresponding masses and volumes (depending on the average mass and the size of the particles) are $\geq 20 - 80 \text{kg}$ or $60 - 240 \text{liters}$ for plastics used

in small household appliances, i.e. significantly higher than the recommendations of the WEEE standards . Sampling plans should include these calculations.

The possible variation in the composition of particles depending on their size, and its influence on sampling, is not discussed in this report.

Another application is the evaluation of the number of particles to be measured individually, in order to calculate the fraction of particles exceeding a given concentration of an element and the confidence interval of that fraction. This is useful for example for the quality control of the fractions sorted for recycling.

Pour citer ce document, utilisez le lien ci-après :

Institut national de l'environnement industriel et des risques, Echantillonnage des déchets solides
Nombre de particules d'échantillons représentatifs en l'absence d'hypothèses de distribution, Verneuil-en-Halatte : Ineris-20-200356-1477888-v2.0, 18/11/2020.

Mots-clés :

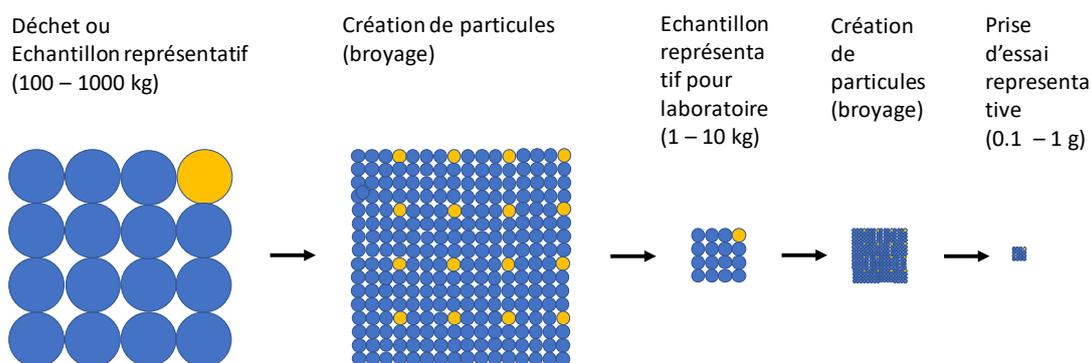
loi binomiale ; erreur fondamentale ; plan d'échantillonnage ; prise d'essai

1 Introduction

Certains flux de déchets granulaires contiennent de nombreuses particules avec une faible concentration de contaminants et peu de particules avec une concentration de contaminants élevée à très élevée. La même distribution peut être observée pour des éléments de valeur. Quelques exemples typiques sont les matériaux synthétiques contenant une ou plusieurs familles de substances dangereuses : plastiques de certaines catégories de déchets d'équipements électriques et électroniques ou de véhicules en fin de vie ($\pm 90\%$ des particules / déchets quittant la déchiqueteuse contiennent peu ou pas du tout de brome, indicateur des retardateurs de flamme bromés) ou du bois déchiqueté provenant d'emballages contenant des morceaux de bois avec conservateur. Une conséquence de ces répartitions non homogènes est que la présence des derniers centiles de la répartition des concentrations de polluants dans l'échantillon de laboratoire influence énormément dans ces cas observés la concentration moyenne en substances de l'échantillon.

La caractérisation des déchets permet de prendre des décisions éclairées sur la manière appropriée de les traiter, de les récupérer ou de les éliminer. Les plans d'échantillonnage tiennent compte de l'hétérogénéité à l'échelle d'une population (par exemple production annuelle ou flux quotidien de déchets) avec une identification potentielle et une prise en compte des facteurs qui influencent (« stratifient ») les constituants de la population (EN 14899 : 2016). Les populations ou sous-populations « homogènes » sont ensuite échantillonnées. Plusieurs échantillons représentatifs mono-incrément¹ ou multi-incréments (composites) sont prélevés et analysés.

Ce document traite du calcul d'un échantillonnage représentatif d'une population ou d'une sous-population de déchets solides, ainsi que de la prise d'essai de laboratoire à des fins d'extraction et d'analyse, en fonction des propriétés de particules individuelles, tel qu'illustré dans ce schéma :



Ce rapport traite de la variabilité en composition des particules ou de la plus petite variabilité de la partie de matière analysable. Particule désigne ici la partie physiquement distincte de la matière solide non liée aux autres parties au moment de l'échantillonnage. Cela équivaut à une pièce, une partie ou un broyat. L'échantillonnage est semblable aux tirages de boules blanches ou noires à partir d'un ensemble de boules de taille identique, décrit statistiquement par la loi binomiale. Les équations finales présentées dans les normes d'échantillonnage sont revues ici à partir de cette distribution (concentration). Le concept clé est le nombre de particules qui devraient faire partie d'un échantillon représentatif, pour une variabilité analytique donnée, et un centile donné de particules ayant une propriété binaire donnée (présence ou absence d'un élément ou d'une substance, ou présence supérieure ou inférieure à une valeur donnée de concentration). Ce nombre est compris entre 1 000 et 100 000. Avec les méthodes physiques non destructives de mesure (fluorescence X ou, dans certains cas, imagerie hyperspectrale proche infrarouge), certaines caractéristiques individuelles des particules sont disponibles. La mesure de la fraction de particules ayant, par exemple, une concentration supérieure à une limite de concentration, avec son incertitude, peut être effectuée.

¹ Un incrément correspond au volume de l'instrument d'échantillonnage. Un échantillon peut être composé de plusieurs incréments.

Ce document montre d'abord que des distributions asymétriques ou multimodales de concentrations d'une substance peuvent être rencontrées à l'échelle de particules (mono-disperses) dans les déchets. L'influence majeure des derniers quantiles sur la concentration moyenne de l'échantillon (la concentration de l'échantillon mesurée en laboratoire) est présentée. De telles distributions asymétriques se produisent également entre les échantillons à des échelles plus grandes (échelle nationale, échelle de campagne de caractérisation) et cette variabilité doit être gérée par des plans d'échantillonnage, ce qui n'est pas le sujet du présent document.

Des paramètres pour le calcul du nombre de particules sont suggérés à partir de données expérimentales : la variabilité analytique (intra et inter-laboratoires) estimée à partir de l'analyse de matériau homogène de référence, des échantillons de laboratoire et des essais de validation des étalons est présentée. Ces valeurs de pratiques analytiques peuvent être utilisées pour l'échantillonnage.

Les échantillons pour laboratoire d'un organisme à responsabilité élargie du producteur, d'un syndicat professionnel, ceux issus de l'application d'une norme de déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE), ainsi que de deux plans d'échantillonnage publiés, font ensuite l'objet d'une évaluation critique du nombre de particules et du centile de concentration qu'ils permettent de mesurer. À partir de l'échantillon de laboratoire², les prises d'essai³ pour analyse obtenues lors de la préparation d'échantillons (travail en laboratoire allant de l'échantillon de laboratoire à la prise d'essai pour extraction et mesure) sont également évaluées. Certains échantillons pour laboratoire pourraient ne pas contenir « assez » de particules. À l'inverse, si l'échantillon pour laboratoire est représentatif, la prise d'essai d'analyse le sera si les prétraitements permettent de garder le nombre nécessaire de particule dans chaque portion réduite de matière.

Enfin, lorsqu'une analyse particule par particule est disponible, une méthode d'évaluation de la fraction de particules conforme ou non à une concentration donnée et son intervalle de confiance est proposée. Les applications sont le contrôle de la conformité d'un matériau ou d'un déchet aux spécifications : la fraction de particules avec une concentration en constituants $\geq z$ mg/kg (exemple : pour les substances POP polybromodiphényléthers dans les plastiques DEEE, les pièces $> 1\ 000$ mg/kg doivent être séparées), ou le nombre d'« impuretés » pour le contrôle de la qualité du matériau secondaire (exemple : plastiques, verre, « inerte » des composts).

Ce rapport traite de la taille d'un échantillon représentatif par la prise en compte des particules rares en composition. La variation de la composition des particules en fonction de leur taille sera prise en compte dans un rapport complémentaire.

2 Matériel et méthodes

2.1 Théorie de l'échantillonnage représentatif de particules (sans hypothèse ni information sur la relation entre taille et concentration)

2.1.1 La distribution binomiale : le nombre de particules à avoir dans un échantillon représentatif (n)

S'il existe un lien entre la taille des particules et leur concentration en mesurande, il convient d'utiliser les équations de Pierre Gy (ISO 11648-2) : chaque classe de taille a sa propre fréquence de présence ou concentration en mesurande, ce qui doit être pris en compte pour l'échantillonnage. C'est le cas, par exemple, lorsqu'un minéral d'intérêt est présent en tant que phase minéralogique séparée d'une gamme de taille donnée (en particulier lorsque le minerai est broyé). Une présentation complète de la théorie de l'échantillonnage (Theory Of Sampling, TOS) est disponible (Gy 1982, Gy 2004a à d). L'application aux déchets est néanmoins peu satisfaisante (Maris et al. 2015, Khodier et al. 2019). La variation de la composition des particules en fonction de leur taille pour le calcul de la taille de l'échantillon représentatif n'est pas abordée dans ce rapport.

² L'échantillon pour laboratoire est l'échantillon représentatif final obtenu sur le terrain (après éventuel broyage, mélange et ré-échantillonnage sur le terrain) et est l'échantillon de départ au laboratoire.

³ La prise d'essai pour analyse est la portion de matière extraite et analysée en une fois. L'échantillon de laboratoire sera le plus souvent broyé, mélangé et re-échantillonné, parfois en plusieurs étapes successives, jusqu'à l'obtention de prises d'essai représentatives.

Dans tous les autres cas, et sans aucune hypothèse ni supposition, la distribution binomiale décrit la probabilité, pour n tirages individuels d'un lot ou d'un écoulement ayant une caractéristique binaire (boules blanches ou noires) avec une fréquence p connue, d'avoir x tirages « positifs » (tirage des boules rares – ici le paramètre est la concentration d'un élément). Cela correspond à des essais répétés de Bernoulli. On suppose que les tirages ne sont ni préférentiels ni sélectifs (par la masse, le volume, la densité, la conductivité électrique, la charge électrostatique... des particules). La fonction binomiale $B(n, p)$ est décrite mathématiquement dans des manuels de statistiques ou dans des didacticiels de statistiques. La répétition des tirages de lot permet de démontrer que l'estimateur de la fraction de particules ayant une caractéristique donnée suit une distribution normale (gaussienne) et que :

- l'estimateur du nombre de tirages positifs est $\hat{x} = n.p$;
- l'estimateur de la variance de la distribution binomiale est $s_p^2 = n.p.(1-p)$;
- le carré du coefficient de variation de \hat{x} ou p est $CV_p^2 = s_p^2 / \hat{x}^2 = n.p.(1-p) / n^2.p^2 = (1-p) / n.p.$

À partir de cette dernière équation, n , le nombre de boules à tirer pour évaluer p avec un CV donné peut être calculé comme suit :

$$n = (1-p) / (CV_p^2 \cdot p) \text{ (Equation 1)}$$

Où

n = nombre de tirages

p = probabilité de succès

CV_p = coefficient de variation de n ou p (= écart type du nombre de positifs dans les tirages répétés divisé par le nombre moyen de tirages positifs).

Pour l'échantillonnage, « n » est le nombre de particules (tirages) prises. Dans les normes (historiquement NVN 7302 : 1997, puis CEN / TR 15310-1 : 2001 et EN 15002 : première version 2006, dernière version 2015), le nombre de particules n'est pas présenté en tant que tel mais intégré à l'équation donnant la masse de l'échantillon de laboratoire ou de la prise d'essai. Pour ce qui suit, seul le CEN / TR 15310 : 2001 sera principalement cité, mais la théorie se réfère aux trois normes mentionnées.

L'importance de « p » est documentée dans les normes en tant que « fraction de particules ayant une caractéristique donnée ». En pratique, il n'est connu que par son estimateur noté ici « \hat{p} ». Généralement, dans les déchets, la concentration d'un constituant dans une particule est rarement de 100%. Cependant, cela peut se produire, par exemple, dans des gouttelettes de métal fondu presque pures dans les cendres résiduelles des incinérateurs de déchets solides municipaux. La concentration des constituants dans une particule est plutôt une fonction continue depuis la limite de quantification jusqu'au maximum, en fonction de la genèse de la particule (fractionnement solide, fraction solide multi-minérale, précipitation massive, précipitation de surface, complexation de surface, agrégation de particules ...). L'objectif ici est d'inclure dans l'échantillon les particules qui couvrent toute la gamme de la concentration d'un constituant dans la population. Si toutes ces particules contiennent la même concentration individuelle de mesurande ($p = 1$), l'échantillonnage et l'analyse d'une seule particule suffiront, comme c'est le cas pour les produits industriels homogènes. La signification de p pour l'échantillonnage de déchets est la fraction (inconnue) de particules de la population ayant une caractéristique que l'on veut présenter dans les n tirages de cette population avec la même fréquence (compte tenu de la variabilité minimale de la mesure de cette caractéristique). Deux définitions (opérationnelles) identiques de « p » sont les suivantes :

- pour obtenir un échantillon représentatif : p = le quantile (percentile) des particules rares qu'il est nécessaire d'avoir dans l'échantillon pour obtenir une concentration moyenne proche de la concentration moyenne de la population (généralement à déterminer par une analyse en laboratoire). Dans ce cas, typiquement p et CV sont fixés et n est calculé ;
- pour contrôler la conformité de particules individuelles d'une population à une limite de concentration donnée : p = le quantile (centile) des particules ayant une concentration supérieure à une concentration donnée (*a priori* ou *a posteriori*) (à déterminer par mesure de n particules individuelles). Dans ce cas, p et son CV sont calculés à partir des n mesures individuelles.

Le centile de particules ayant la propriété d'intérêt, classée par rang croissant, est le complément de p et est égal à $(1-p)/100$.

« CV_p » est le coefficient de variation de p lorsque n tirages de particules sont réalisés. Si davantage de tirages sont effectués (n augmente), CV_p diminuera. Néanmoins, dans la pratique, la variabilité la plus faible qui soit observable est la variabilité analytique obtenue avec la plus petite fraction d'essai représentative possible. Un CV_p inférieur ne peut tout simplement pas être obtenu par la méthode analytique. Nous introduisons pour CV_p observable :

$$\min (CV_{p \text{ observable}}) = CV_{\text{analyse}} \text{ (Equation 2)}$$

Pour calculer n , CV_p peut être fixé à CV_{analyse} , car si un n plus grand est utilisé et que, par conséquent, un CV_p plus faible est obtenu, la technique analytique ne pourra pas montrer cette variabilité réduite, comme expliqué ci-dessus. La différence entre CV_p et CV_{analyse} n'est pas clairement indiquée dans les normes. Ceci est formulé dans la norme EN 15002 comme suit : « Le CV est fixé à « l'erreur fondamentale », à la variabilité inhérente représentée par un matériau et à son analyse à la plus petite échelle de mesure ». En d'autres termes, c'est la variabilité la plus faible qui puisse être atteinte, uniquement en raison de l'hétérogénéité des matériaux et de la variabilité de l'analyse à l'échelle de mesure la plus basse. Le CV_{analyse} est également appelé écart-type relatif (relative standard deviation – RSD en anglais) de la méthode analytique. Dans l'EN 15002 : 2015, il est suggéré implicitement d'utiliser $CV_{\text{analyse}} = CV_p = 0,1$. Il y est proposé $p = 0,1$ pour les éléments majeurs de la matrice, tandis que $p = 0,001$ pour les constituants mineurs. Les valeurs de n correspondantes sont respectivement (Equation 1) 900 et 99 900 particules (arrondies dans ce rapport à 1 000 et 100 000, respectivement).

Comme on l'a vu, les tirages répétés (estimations répétées de p) conduisent à une distribution normale du mesurande⁴. L'intervalle de confiance à 95 % de la moyenne m d'un mesurande répondant à une distribution normale (couvrant 95% de l'ensemble de données) est l'intervalle [$m - 1,96 s$; $m + 1,96 s$]. Prendre $CV_p = 0,10$ signifie que l'intervalle de confiance de l'estimateur de p (exprimé en fraction de p) sera $\hat{p} \pm 1,96 s / x$, soit (en arrondissant 1.96 par 2) $\approx \hat{p} \pm 2 CV_p \approx \hat{p} \pm (0,2 \hat{p})$ (ou $\pm 20\%$).

En conclusion, selon CEN TR 15310-1 et EN 15002, le nombre de particules doit être au minimum de 1 000 pour les substances majeures ubiquistes et 100 000 pour les substances rares.

2.1.2 Du nombre de particules (n) à la masse de l'échantillon représentatif ($M_{\text{échantillon}}$)

La masse d'un échantillon représentatif est n (le nombre de particules) fois la masse moyenne des particules. Il vient, par assimilation des particules à des sphères, que :

$$\begin{aligned} M_{\text{échantillon}} &= \frac{n}{(1-p)} \cdot \text{moyenne } M_{\text{particule}} && \text{(Equation 3)} \\ &= \frac{(1-p)}{(CV^2 \cdot p)} \cdot \text{moyenne } V_{\text{particule}} \cdot \rho_{\text{solide}} \\ &= \frac{(1-p)}{(CV^2 \cdot p)} \cdot \frac{\pi}{6} \cdot D_{95}^3 \cdot g \cdot \rho_{\text{solide}} && \text{Particule sphérique (Equation 4)} \end{aligned}$$

$$V_{\text{échantillon}} = M_{\text{échantillon}} \cdot \rho_{\text{apparente}}$$

Avec

ρ_{solide} , $\rho_{\text{apparente}}$ = densité du solide, densité apparente

D_{95} = 95^{ème} percentile de diamètre de particules sphériques

D_{05} = 5^{ème} percentile du diamètre de particules sphériques

g = facteur de correction pour la distribution granulométrique (CEN / TR 15310-1) :

⁴ Mesurande : grandeur que l'on veut mesurer

Distribution de taille de particule	D_{95}/D_{05}	g
Uniforme	$D_{95}/D_{05} \leq 1$	1
Etroite	$1 < D_{95}/D_{05} \leq 2$	0,75
Moyenne	$2 < D_{95}/D_{05} \leq 4$	0,5
Large	$4 < D_{95}/D_{05}$	0,25

L'équation 4 provient des normes en vigueur : annexe C de NVN 7302, équation D1 de CEN / TR 15310-1, équation B1 de EN 15002. Lorsqu'il y a des particules « fines » dans l'échantillon (population non mono-disperse), l'approximation du volume moyen de la particule en tant que volume du diamètre du 95^{ème} centile multiplié par la densité apparente et par g surestime la masse moyenne des particules (g devrait prendre une valeur inférieure pour des dispersions granulométriques plus importantes - voir la section Résultats). Il ne faut pas oublier que les formules ci-dessus ne sont que des approximations.

Les opérations de réduction de la taille des particules (création de particules par déchetage, broyage, découpe... de l'échantillon) permettent d'obtenir des sous-échantillons caractérisés par les mêmes p et CV que l'échantillon initial. Dans le cas de sphères ou de cubes, le rapport de réduction de taille de particule est la racine cubique du rapport de réduction de masse (par exemple, 2,2 fois plus petit pour une réduction par 10 de la masse de chaque particule, 4,6 fois plus petit pour une réduction de masse par 100, et 10 fois plus petit pour une réduction de masse par 1 000). Pour les particules en forme de plaque, de feuilles ou de déchets plats, le calcul doit être effectué au cas par cas. L'échantillon complet (de laboratoire) doit être décheté, broyé ou moulu avant d'être mélangé et d'en réduire la masse.

2.2 Données

Différents ensembles de données ont été utilisés. Pour les distributions de concentration à l'échelle des particules, les données originales d'analyse de particules dans différentes particules de plastique de déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) ont été mesurées à l'aide d'un fluorimètre à rayons X portable étalonné avec un matériau de référence pour Br et Sb. Les résultats de trois échantillons sont présentés ici : un après déchetage, le même après tri pour la densité (pour séparer les parties denses bromées) et une fraction bromée de plastiques pour tubes cathodiques, destinée à l'incinération.

Pour la variabilité observée à l'échelle analytique, l'analyse XRF répétée de matériau plastique de référence certifiée, les données d'une campagne de caractérisation (communication personnelle) et un groupe d'analyse en triple exemplaire d'un échantillon de laboratoire de petits appareils ménagers des retardateurs de flamme bromés (Hennebert et Filella 2018) ont été utilisés. Les données de validation issues des tests de lixiviation et des normes de biotests (références dans le Tableau 2) ont également été utilisées. Pour l'évaluation du nombre de particules dans les échantillons de laboratoire issus des plans d'échantillonnage publiés, un document d'échantillonnage des cendres résiduelles des incinérateurs de déchets solides municipaux en France (SVDU 1995) ont été exploités. Pour l'échantillonnage des plastiques de petits appareils ménagers, écrans et lampes, les plans d'échantillonnage recommandés dans les spécifications techniques et les normes (CENELEC TS 50625-3-1 et EN 50625-3-2, respectivement) ont été utilisés.

3 Résultats et discussion

D'une part, **l'estimation de n** capturant le (1-p)^{ème} centile de la distribution de constituants, avec un coefficient de variation donné CV_p, est présentée. Le nombre de particules et la valeur correspondante de p dans les échantillons de laboratoire du plan d'échantillonnage publié (du flux de déchets à l'échantillon de laboratoire) et dans les prises d'essai d'étalons d'analyse (de l'échantillon de laboratoire à la prise d'essai analysée) sera ensuite comparé au n et p recommandables.

D'autre part, lorsque le mesurande peut être mesuré dans chaque particule (généralement avec des méthodes physiques non destructives), **l'estimation de p** (la fraction de particules ayant une concentration supérieure à une limite de concentration donnée) et son coefficient de variation CV_p de n mesures individuelles sont présentés (avec moins de détails). Cette approche est nécessaire pour évaluer, par exemple, la fraction de déchets qui doit être triée après un déchetage, ou la qualité

des fractions triées (objectif de séparation des particules chargées en brome des particules exemptes ou faiblement chargées).

3.1 Distribution observée de la concentration à l'échelle des particules

La Figure 1 présente deux exemples d'analyses du brome dans des particules de matière plastiques de DEEE (à noter que dans ce cas d'étude, la masse des particules varie peu). Dans ce type de composition, les derniers centiles ont une influence considérable sur la concentration moyenne. La médiane et la moyenne sont très différentes. Les données ne peuvent donc pas être décrites par la loi normale (Figure 1).

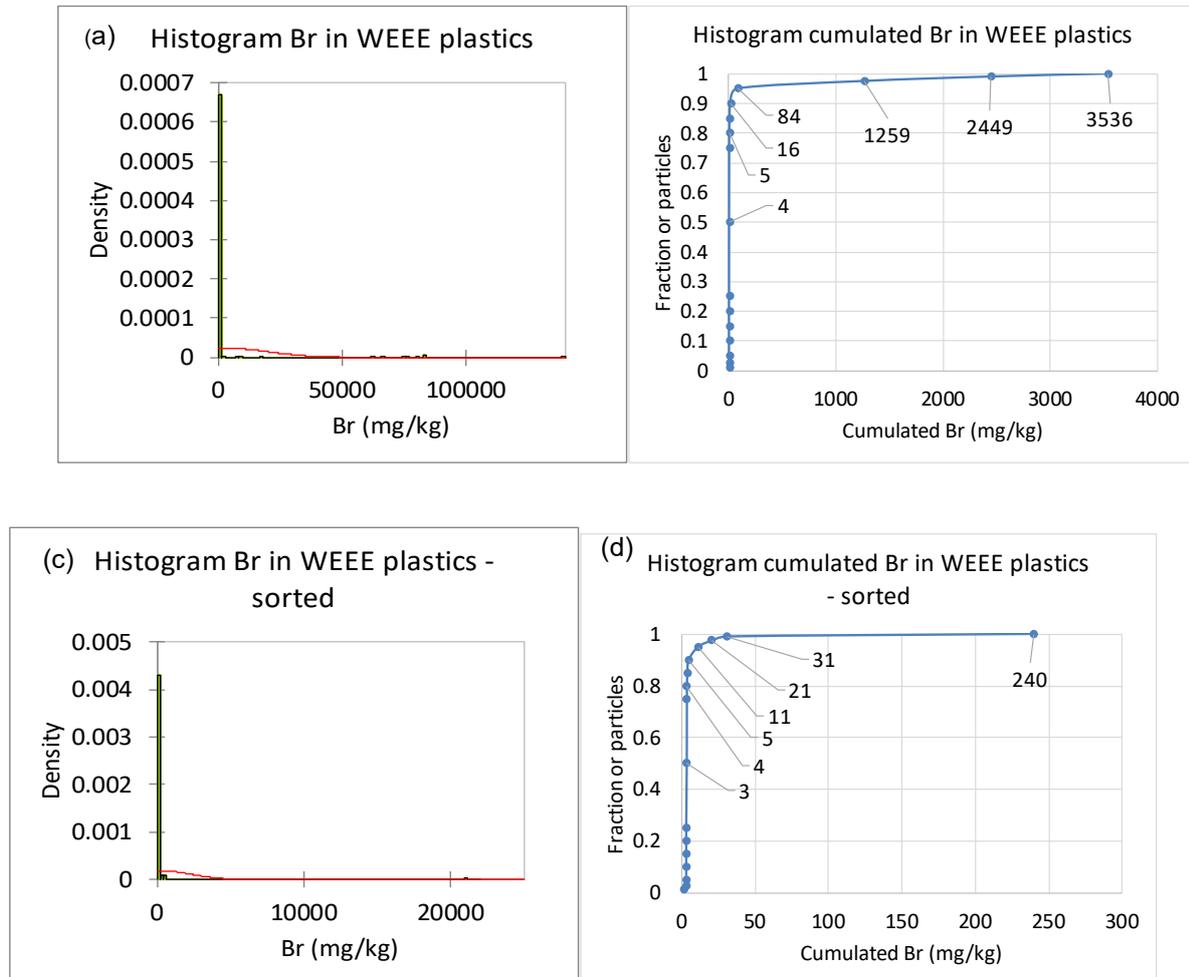


Figure 1 : Concentration de brome dans des particules de déchets de plastique DEEE ((a), (c)), concentration moyenne de brome dans la fraction cumulée de particules ((b), (d)) avec concentrations moyennes cumulées des 50ème, 75ème, 90ème, 95ème, 97,5ème, 99ème et 100ème centiles des particules.

Distribution normale avec la même moyenne et écart-type est indiquée (ligne rouge).
 (a), (b) : plastiques après déchiqueteur ($n = 200$ particules, médiane = 5 mg/kg, moyenne = $3\,536$ mg/kg, max = $139\,300$ mg/kg, $s = 16\,968$ mg/kg, CVconcentration particulaire = $4,80$).
 (c), (d) : plastique après tri par densité ($n = 200$ particules, médiane = 4 mg/kg, moyenne = 240 mg/kg, max = $21\,000$ mg/kg, $s = 2\,094$ mg/kg, CVconcentration particulaire = $8,72$).

La distribution normale, dans laquelle la moyenne est identique à la médiane, sous-estime la contribution des derniers centiles à la moyenne. Par exemple, les deux particules les plus concentrées parmi 200 (rangs 199 et 200) augmentent la concentration moyenne de $1\,000$ mg/kg et représentent environ $\frac{1}{4}$ du brome total présent dans le lot de particules. Un cas hypothétique trivial (999 particules avec 0 mg/kg et 1 particule avec $100\,000$ mg/kg, concentration moyenne par particule de 100 mg/kg) et les données mesurées indiquent que ces quelques particules doivent absolument être présentes pour obtenir un échantillon pour laboratoire représentatif. Si elles ne le sont pas (la mesure au

laboratoire de différents échantillons pour laboratoire produira une concentration moyenne très variable par échantillon. La concentration dans les particules individuelles ne peut pas être prédite avec la moyenne et l'écart-type, comme c'est l'habitude avec une distribution normale. Ces distributions doivent être décrites par des fréquences (centiles).

Parfois, la distribution est tri-modale, comme le montre la concentration en brome de déchets triés de plastique dense de tubes à rayons cathodiques (Figure 2). Il existe trois groupes de concentration : <1 000 mg Br/kg (pas de brome, mais probablement d'autres additifs qui densifient le plastique), 15 000 - 45 000 mg Br/kg (concentration insuffisante pour la protection contre le feu, teneur probablement due à un recyclage inapproprié) et 50 000 - 150 000 mg Br/kg (plastiques protégés contre le feu).

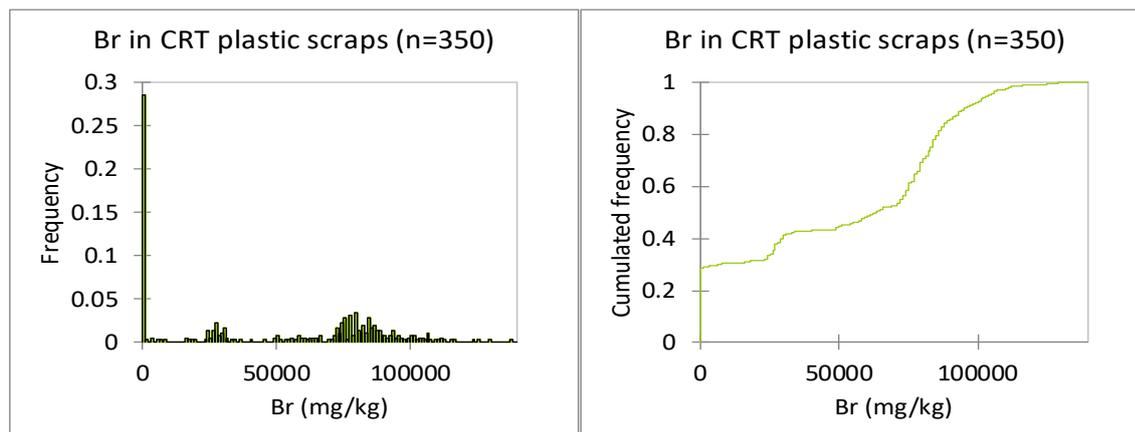


Figure 2 : Distribution tri-modale du brome total dans les déchets plastiques de tubes cathodiques (CRT) triés par densité (n = 350, médiane = 63 850 mg/kg, moyenne = 53 261 mg/kg, max = 137 kg, s = 39 577 mg/kg, $CV_{concentration\ particule} = 0,78$).

Il convient de noter que de telles distributions asymétriques sont fréquemment observées à l'échelle des populations. Dans les campagnes nationales pluriannuelles d'échantillonnage des sédiments par les agences de l'eau en France (Padox et Hennebert 2010a, b), les $CV_{population}$ des métaux lourds, HAP, PCB et les paramètres majeurs constitutifs de la matrice sont tous supérieurs à 0,5 et aucune distribution n'est normale ou log-normale (n = 551 à 11 966). Les distributions du mercure total dans les composts, les sédiments fluviaux et marins et les sols agricoles en France ne sont pas non plus normales (n = 379 à 8 798) (Hennebert 2019). Dans les composts de la fraction organique des déchets urbains (collectés séparément ou triés mécaniquement) de 30 sites en France (n = 390), la plupart des paramètres n'étaient pas distribués normalement (Zdanevitch, 2012). Beggio et al. (2019) ont étudié les données disponibles sur les digestats provenant de résidus agricoles et de la fraction organique des déchets solides urbains en Italie. Les digestats sont des matériaux ressemblant à des boues, dans lesquels une fraction solide minoritaire coexiste avec une fraction liquide plus importante (à la fois en masse et en volume). La moitié des paramètres ont un $CV_{population} > 0,50$ et les seuls paramètres distribués normalement sont : les acides gras volatils, le potentiel de biogaz (n = 39 à 133) et Cu, le Cr total, le Zn (n = 256 à 465). Dans une synthèse de 38 études de données de composition d'éléments de circuits imprimés, 42 éléments (sur 50) ont 5 concentrations individuelles ou plus disponibles (jusqu'à 92), et parmi eux 40 ont un $CV > 0,50$ (jusqu'à 3,68) (Korf et al. 2019). On peut en conclure que la distribution de nombreux constituants dans les particules de différents échantillons de déchets - ou plus généralement dans des matières mélangées manipulées par des hommes - est souvent marquée par quelques valeurs importantes. Une conséquence peut être une variabilité élevée et inexpliquée des résultats de laboratoire de différents échantillons (typiquement $CV > 0,50$). Les échantillons présentant des concentrations élevées ne doivent pas être éliminés en tant que « valeurs aberrantes », mais doivent être considérés comme la signature de l'utilisation industrielle qui est faite de ces éléments et des substances, observée à l'étape déchet du cycle de vie de l'objet, souvent dans l'environnement.

3.2 Variabilité observée à l'échelle analytique CV_{analyse}

CV_{analyse} est utilisé pour évaluer CV_p (Equation 2), la variabilité de la mesure à la plus petite échelle d'analyse (sur la plus petite prise d'essai pouvant être analysée). Ce paragraphe rassemble les résultats expérimentaux de CV_{analyse} avec des déchets solides granulaires.

Deux cas sont distingués :

1. l'analyse sans extraction (analyse directe telle que la fluorescence X - FX ou l'analyse de produits de transformation liquides), et
2. l'extraction suivie de l'analyse (analyse typique des solides).

La variabilité analytique sur des échantillons liquides homogènes ou des extraits liquides de déchets solides est connue comme « faible » (généralement $CV_{\text{analyse}} \leq 0,03$). La variabilité de l'analyse des solides est plus grande. De nombreuses analyses de solides consistent en deux étapes : une extraction solide / liquide et l'analyse de l'extrait liquide. Pour la mesure en teneur totale (en élément ou en substance), l'extraction est effectuée dans des conditions énergiques (poudre fine, attaque acide ou basique, solvant, température élevée, etc...), potentiellement jusqu'à la dissolution totale de la matrice solide, ce qui peut être facilement vérifié par l'analyste. Ces fortes conditions garantissent une extraction totale.

En ce qui concerne la mesure de la teneur partielle en élément ou en substance (tests de lixiviation, tests de percolation, concentrations (bio)disponibles...), l'extraction est effectuée dans des conditions moins exhaustives (particules ou agrégats plus grossiers, pas de stratégie de dissolution totale, eau déminéralisée ou extractant doux comme l'EDTA ou le dithionite de sodium, température ambiante, séparation douce solide / liquide à la fin de l'extraction, etc.). L'extraction doit alors suivre exactement le protocole, et le protocole lui-même ne devrait pas avoir de variantes pour assurer un taux d'extraction reproductible. En raison de cette procédure en deux étapes et d'une extraction partielle plus variable, la variabilité analytique sur des échantillons solides est généralement supérieure à celle observée sur des liquides.

Les CV_{analyse} de différents cas sont présentés dans le Tableau 1, avec l'analyse d'éléments minéraux et de substances organiques, issus de matrices environnementales classiques (boues, compost, sol) et de plastiques déchiquetés (plus difficiles à préparer et à extraire), nécessitant une extraction totale ou non (lixiviation). Des bioessais aquatiques et terrestres (bactéries aquatiques *Vibrio*, algues *Pseudokirchneriella*, bactéries du sol *Arthrobacter* et le ver de compost *Eisenia*, proposés pour l'évaluation de la propriété de danger HP 14 par Pandard et Roembke (2013) et Hennebert (2018), sont également présentés.

La variabilité intra-laboratoire (répétabilité) de l'analyse chimique totale est faible : la moyenne de $CV_{\text{répétabilité}} (CV_r)$ est de 0,04 pour l'analyse sans extraction et 0,10 avec extraction (cellules vert clair). La variabilité inter-laboratoires (reproductibilité) de l'analyse chimique du matériau de référence ou d'échantillons « homogènes » préparés est, sans surprise, plus élevée : la moyenne de $CV_{\text{reproductibilité}} (CV_R)$ est de 0,21 pour l'analyse hors extraction et 0,24 avec extraction (cellules orange pâle).

Tableau 1 : Variabilité observée à l'échelle analytique ($CV_{analyse}$) (vert clair : $CV \leq 0,10$, vert : $CV \leq 0,20$, orange clair : $CV \leq 0,30$, orange : $CV > 0,30$)

Echantillon	Paramètres	Méthodes	Intra-laboratoire						Inter-laboratoire					
			Analyse ou analyse d'un extrait fourni			Extraction et analyse			Analyse ou analyse d'un extrait fourni			Extraction et analyse		
			Données	CV _f moyen	CV _f max	Données	CV _f moyen	CV _f max	Données	CV _R moyen	CV _R max	Données	CV _R moyen	CV _R max
Matériau de référence (plastique) (données originales)	Br	XRF	25	0,01										
	Sb	XRF	25	0,03										
Matériau de référence (plastique) (com. pers.)	Eléments	Combustion, IC										nc*	0,06*	0,13*
	Retardateur de flame bromé	EN 62321-6										12	0,20	0,36
Echantillons de plastiques de DEEE pour laboratoire, analyse de routine (Hennebert and Filella 2018)	Br	Combustion, IC				33 t	0,10	0,27						
	Sb	Combustion, ICP				33 t	0,10	0,25						
	BFR	EN 62321-6				178 t	0,16	0,64						
	All					244 t	0,14	0,64						
Echantillons pour laboratoire de boues, compost et sols, essai inter-laboratoire (Kalbe et al. 2019)	HAP (2 methods)	EN 16181	31	0,04	0,08	75	0,10	0,17	31	0,15	0,34	75	0,39	1,23
	PCBs (2 methods)	EN 16167	77	0,07	0,09	76	0,06	0,09	77	0,32	0,38	76	0,27	0,39
	PCDD/PCDF/dl-PCD	EN 16190	27	0,07	0,20	31	0,09	0,66	27	0,25	0,40	31	0,25	1,38
	∑ HAP	EN 16181	26	0,03	0,04	82	0,06	0,07	26	0,12	0,20	82	0,30	0,35
	∑ PCB	EN 16167	77	0,06	0,06	78	0,05	0,06	77	0,23	0,23	78	0,21	0,23
	∑ PCDD/PCDF	EN 16190				33	0,06	0,08				33	0,13	0,17
Tests de lixiviation : solutions préparées et échantillons solides, données de validation	Eléments, anions	EN 12457-2, ICP, IC	38	0,04	0,24	38	0,17	0,77				38	0,37	1,1
Bioessais : solution de référence (liquides) ou milieu dopé (solides), données des normes	EC ₅₀	EN ISO 11348-3, EN ISO 8692, ISO 18187, ISO 17512-1				8 (1 test)	0,20	0,38	17 (3 tests)	0,25	0,39			
Moyenne CVs (sans les biotests)				0,04			0,10			0,21			0,24	

* nc = non connu, données du certificat de matériau de référence ; t = triple

Les tests de lixiviation et les bioessais présentent une plus grande variabilité. Il convient de noter qu'il s'agit d'extractions partielles (fraction lixiviable, fraction biodisponible), plus sensibles aux variations de résultats lorsque les méthodes ne sont pas suivies à la lettre. Pour les tests de lixiviation (EN 12457-2), la variabilité des tests inter-laboratoires sur des échantillons solides préparés est nettement plus élevée ($CV_{reproductibilité} = 0,37$) (cellule orange). Les données pour les différents tests sont présentées à la Figure 3. Selon certains experts en normalisation, la variabilité inter-laboratoires provient, à granulométrie équivalente, des différentes options disponibles dans la norme pour le contact liquide-solide (roulement, va-et-vient) et la séparation liquide-solide (décantation, filtration, centrifugation), qui devraient être fixées dans la norme pour réduire la variabilité inter-laboratoire. L'influence de tous ces paramètres a été discutée dans un test inter-laboratoire (Van der Sloot et al. 2000).

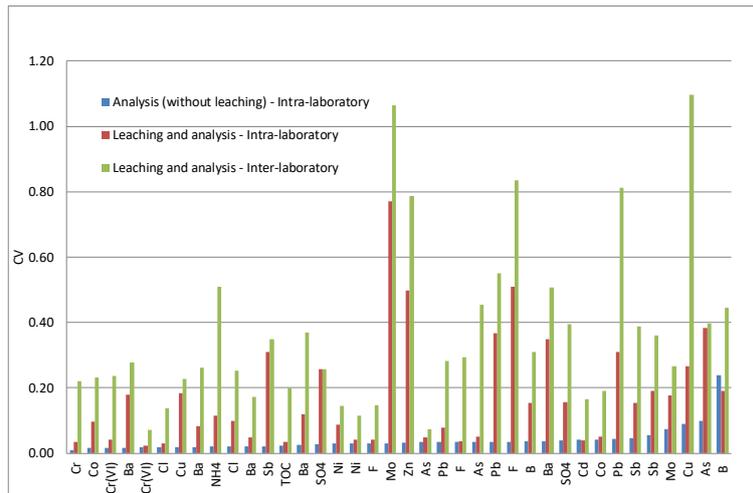


Figure 3 : Variabilité analytique de l'essai de lixiviation (données de l'EN 12457-2)

La variabilité des bioessais est spécialement élevée pour les répétitions intra-laboratoires ($CV_r = 0,20$). Les bioessais examinés sont ceux pour lesquels les données sont disponibles dans les normes. Les CV sont calculés à partir de la variabilité intra-laboratoire sur une substance de référence (1 milieu solide enrichi) et de la variabilité inter-laboratoire sur des matrices préparées (2 solutions liquides et 1 milieu solide enrichi). Il n'y a pas assez de données d'essais inter-laboratoires sur de vrais échantillons de déchets dans les normes, y compris la préparation et la lixiviation des échantillons en vue d'essais aquatiques sur lixiviats solides, pour permettre de calculer un CV_R représentatif de la variabilité inter-laboratoire (extraction + analyse).

À partir de ces observations, un tableau peut être suggéré, avec comme entrée une analyse de CV observée dans différents cas et comme sortie les cause(s) possible(s) si des valeurs élevées de $CV_{analyse}$ sont observées (Tableau 3) :

Tableau 2 : CV analytiques caractéristiques et causes possibles de CV plus élevés lors de mesures intra-laboratoires et inter-laboratoires de différents échantillons, avec identification des cas dans lesquels l'analyse doit être améliorée et ceux dans lesquels l'échantillonnage doit être amélioré (l'échantillon ne contient pas suffisamment de particules - cellules de couleur orange)

Echelle	Intra-laboratoire (CV _i)			Inter-laboratoire (CV _R)	
Echantillon →	Échantillon solide ou extrait liquide « homogène »	Prise d'essai prétraitée (n ≥ 100 000) provenant du même échantillon pour laboratoire	Différents échantillons pour laboratoire provenant de la même population	Prise d'essai prétraitée (n ≥ 100 000) provenant du même échantillon pour laboratoire	Différents échantillons pour laboratoire provenant de la même population
Analyse ↓					
CV d'analyses répétées (hors extraction)	> 0,10 (Elevé)	< 0,10	< 0,10	-	-
CV d'extraction et d'analyse répétées	-	> 0,20 (Elevé)	> 0,20 (Elevé)	> 0,25 (Elevé)	> 0,25 (Elevé)
	↓	↓	↓	↓	↓
Cause possible et action	Améliorer les méthodes d'analyse en laboratoire	Améliorer les méthodes d'extraction en laboratoire	Vérifier le nombre de particules dans l'échantillon de laboratoire	Vérifier si la norme autorise plusieurs variantes	Vérifier le nombre de particules dans l'échantillon de laboratoire

3.3 Calcul du nombre de particules (n) à partir de p et de CV

De nos jours, dans la plupart des cas, les informations sur la composition des particules et leur nombre dans la prise d'essai ne sont pas disponibles. Lorsque la distribution du mesurande dans les différentes particules n'est pas gaussienne (ou « normale », par exemple CV_r de différents « petits » échantillons >0,50), ou lorsqu'une distribution hétérogène en concentration est prévue, il est recommandé de calculer la taille de l'échantillon de laboratoire avec p = 0,001, comme indiqué au paragraphe 3.1. Les paramètres majeurs ou matriciels sont généralement moins variables, et un p supérieur peut être utilisé. Néanmoins, la plupart du temps, il n'y aura qu'un seul échantillonnage pour tous les paramètres, et les conditions les plus strictes s'appliqueront. Comme mentionné plus haut, la norme EN 15002 recommande p = 0,001 pour les paramètres de contaminants mineurs et p = 0,1 pour les paramètres majeurs ou matriciels.

Le CV_p qui peut être utilisé pour déterminer « n » est le CV_{r analyse intra-laboratoire} = 0,10, comme indiqué au paragraphe 3.2. Cette valeur permet de mettre en évidence une variabilité analytique supérieure. Des CV plus élevés peuvent également être utilisés.

Différents « n » peuvent être calculés avec l'Equation 1 (Tableau 4). Pour CV_p = 0,10, n = 99 900 pour p = 0,001 et n = 900 pour p = 0,1. Pour CV_p = 0,15, « n » est réduit d'un facteur 2,25 et pour CV_p = 0,20 d'un facteur 4.

Tableau 3 : calcul de n en fonction de p et de CV_p (Equation 1) (couleur arbitraire pour les cellules)

n = (1-p) / (CV _p ² · p) (Eq. 1)	Constituants mineurs - suggérés dans l'EN 15002 p = 0,001				Constituants majeurs - suggérés dans l'EN 15002 p = 0,1			
	p = 0,005	p = 0,01	p = 0,025	p = 0,05	p = 0,2	p = 0,5		
CV _p = CV _{r analyse} = 0,10 (intra-laboratoire – suggéré dans EN 15002)	99 900	19 900	9 900	3 900	1 900	900	400	100
CV _p = CV _{r analyse} = 0,15 (intra-laboratoire)	44 400	8 844	4 400	1 733	844	400	178	44
CV _p = CV _{r analyse} = 0,20 (intra-laboratoire)	24 975	4 975	2 475	975	475	225	100	25
CV _p = CV _{r analyse} = 0,25 (intra-laboratoire)	15 984	3 184	1 584	624	304	144	64	16

La même exigence peut être exprimée en **nombre de particules avec la propriété d'intérêt qu'un échantillon représentatif doit contenir**, à savoir « n_{intérêt} ». Dans un échantillon de n particules ayant la propriété d'intérêt p, n_{intérêt} est égal à (n · p). Appliquant l'Equation 1, on obtient :

$$n_{\text{intérêt}} = (1-p) / CV^2 \quad (\text{Equation 5})$$

Si on considère CV = 0,1, et, comme p est « petit », nous pouvons approximer (1-p) par 1, et nous avons

$$n_{\text{intérêt}} (CV = 0,1, p \text{ "petit"}) = (1-p) / (0,1^2) \approx 1 / 0,01 \approx 100 \quad (\text{Equation 6})$$

$$n \approx 100/p \text{ (p exprimé en fraction de particules rares)} \quad (\text{Equation 7})$$

Le résultat est très simple : **chaque échantillon et sous-échantillon doit contenir 100 particules rares**. Ce résultat, appelé « nombre de particules cibles » par Bunge (2019), était une conclusion du même auteur (partant d'une autre approche) (Bunge et Bunge, 1999) et confirmée empiriquement depuis (Bunge, com. pers.). Le **nombre total de particules** dans l'échantillon est tout simplement $= 100 / p$ (Equation 7). Nous arrivons donc au résultat qu'un échantillon représentatif destiné à l'analyse au moyen d'une méthode de CV_r de l'ordre de 10 % est un échantillon qui contient au moins 100 particules d'intérêt, et que le nombre total de particule d'un échantillon représentatif est d'au moins $100/p$ (p exprimé en fraction) ou $100 \times 100/p$ (p exprimé en pourcentage). Si $p = 0,05$ (5%), $n = 2\ 000$, ce qui correspond bien aux résultats précédents (Tableau 3).

3.4 Évaluation de « n » dans les échantillons de laboratoire des plans d'échantillonnage et dans les prises d'essai en fonction des méthodes d'analyse

3.4.1 Plans d'échantillonnage (de la population à l'échantillon pour laboratoire)

Cinq cas de plan d'échantillonnage à partir de rapports techniques ou de normes sont comparés par le nombre de particules et le percentile de particules fortement concentrées qu'ils permettent de mesurer (Tableau 5) :

1. L'échantillonnage des mâchefers d'incinérateurs d'ordures ménagères est effectué principalement en France, conformément au protocole de SVDU (1995). Six à cent incréments de 10 litres sont prélevés, mélangés et quartés jusqu'à l'obtention d'un échantillon de laboratoire de 2 à 8 kg ;
2. Un échantillonnage de plastiques déchiquetés issus de déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) est décrit pour les plastiques de petits appareils ménagers (PAM) et les écrans est proposé par Wäger et al. (2011) ;
3. La même approche est proposée dans CENELEC TS 50625-3-1. La production représentative d'un jour est échantillonnée toute la journée pour se terminer avec des échantillons de laboratoire de 7,5 à 25 litres pour les petits appareils ménagers PAM ;
4. La même méthode s'applique aux plastiques pour lampes dans la norme EN 50625-3-2, se terminant par un échantillon de laboratoire de 1 litre pour les lampes ;
5. La composition des polymères dans les déchets plastiques DEEE (Maris et al. 2015).

Pour le premier cas, la **masse moyenne des particules** est estimée (à partir des données du SVDU, en utilisant les prescriptions de granulométrie des mélanges non liés des plates-formes de travaux routiers), et calculée avec l'équation 2. Du 2^{ème} au 4^{ème} cas, il est estimé à partir des données originales de laboratoire. Le nombre de particules dans l'échantillon est donné par les auteurs pour le 5^{ème} cas. La capacité à mesurer des particules d'une fréquence donnée (p) avec un coefficient de variation de 0,1 (un intervalle de confiance de 2.s, environ 20%) est donnée par $p = 1 / (n \cdot CV_p^2 + 1)$, qui est une autre forme de l'Equation 1.

Pour les cendres résiduelles des incinérateurs de déchets urbains, en utilisant une distribution granulométrique avec présence de fines, le nombre calculé de particules dans l'échantillon de laboratoire est également important ($n > 100$ millions), correspondant à $p = 10^{-6}$. Cependant, en utilisant l'équation 4, ce nombre est calculé comme étant insuffisant ($n = 165$), correspondant à $p = 0,38$. Il est à noter que certains métaux (non ferreux) sont plus concentrés dans des fractions de 1 à quelques millimètres, selon la littérature (Chimenos et al 1999, Holm et Simon 2017) et selon des pratiques de récupération qui se généralisent.

Pour les déchets de plastiques d'équipements électriques et électroniques (DEEE) déchiquetés, une enquête sur les substances réglementées RoHS dans les plastiques DEEE en Europe (Wäger et al. 2011) a recommandé une méthode d'échantillonnage, issue de LAGA (2001). Le volume minimal et la quantité d'échantillon unique, mélangé et de laboratoire pour un volume total de plastiques mélangés maximal de 30 m³ (environ 20 tonnes - production journalière) est compris entre 2 et 5 kg, en fonction de la taille des particules (Tableau 5). Les «n» correspondants sont probablement trop bas et les «p» sont trop élevés (entre 0,09 et 0,20). Cet échantillonnage produira un résultat avec une variabilité de 10% si entre 9 et 20 particules sur 100 ont la propriété d'intérêt, comme par exemple une teneur en brome total supérieure à 2 000 mg/kg. Selon le chapitre 3.1, il est important d'inclure dans l'échantillon pour laboratoire au moins le dernier centile, voire le dernier millile. Avec un échantillonnage permettant de prélever avec une précision acceptable le 80^{ème} ou le 91^{ème} centile, les particules « concentrées en POP » peuvent être prélevées ou non, de manière aléatoire. Des échantillons

répétés donneront (parfois ou non, de manière aléatoire ...) des résultats différents, tels qu'observés par les auteurs (différence près de 1 ordre de grandeur pour les retardateurs de flamme bromés comme le tetrabromobisphénol A, l'octabromodiphényléther et le decabromodiphényléther).

En outre, pour les déchets de plastique DEEE, conformément aux spécifications techniques ou aux normes CEN, la taille de l'échantillon de laboratoire est de 7,5 à 25 litres pour les petits appareils ménagers et de 1 litre pour les lampes fluorescentes. Notre laboratoire a mesuré le poids des particules individuelles et la densité apparente sur d'autres échantillons. Le Tableau 5 indique des valeurs arrondies réalistes. Pour les petits appareils ménagers, le nombre de particules présentes dans les échantillons de laboratoire varie de 7,5 à 25 litres (en fonction de la taille des déchets de plastique) est calculée entre 800 et 1 000, avec un p correspondant entre 0,09 et 0,10 : les particules dont la fréquence est inférieure à ces valeurs seront présentes de manière aléatoire dans différents échantillons. Le nombre de particules devrait être augmenté pour qu'un centile plus élevé des particules soit prélevé.

Les hypothèses du tableau 5 pour la masse moyenne de particule sont les suivantes :

- # 1 : particule = $\pi / 6 \cdot D_{95}^3 \cdot g \cdot \rho_{solide}$ ($g = 0,25$) (Equation 4) ;
- # 2 : calcul à partir de la distribution granulométrique estimée avec une large plage granulométrique selon les auteurs contactés ou les associations professionnelles ;
- # 3 : estimation à partir de mesures en laboratoire d'ensembles de déchets pour PAM et écrans (pas de fraction fine, distribution étroite), estimée pour des déchets de lampes ;
- # 4 : estimé par les auteurs après contact pour cette étude.

Tableau 4 : Évaluation des plans d'échantillonnage (de la population à l'échantillon pour laboratoire) par n et p calculés (couleur arbitraire des cellules : vert foncé p <0,001, vert clair p <0,01, jaune p <0,1, orange p ≥ 0,1)

Déchets, Source	Etapas, Remarques	Dimension du 95 ^{ème} percentile = D ₉₅	M	n _{inc}	V _{inc} (M _{inc})	V _{sam}	Densité apparente	Densité du solide	M _{échantillon}	Masse moyenne des particules (estimée)	n particules - calculé	P correspondant (CV _p = 0,1)	Hypothèse pour le calcul de n
		m		-	L (kg)	l	kg/l	kg/l	kg	kg	-		
Mâchefer d'incinérateur d'ordure ménagères - MIOM (SVDU 1995)	frais	0,050, 1%<63 µm		6	10 l (or 10 kg)				2	2.00E-08	1,00E+08	0,0000010	2
		0,050, 1%<63 µm		30	10 l (or 10 kg)				8	2.00E-08	400E+08	0,0000002	2
	maturé	0,050, 1%<63 µm	2000 à 20 000 tonnes	10 to 100	10 kg (< 0,1m)				6.75	2.00E-08	3,38E+08	0,0000003	2
		0,050 hypothèse : pas de fines	2000 à 20 000 tonnes	10 to 100	10 kg (< 0,1m)			2.5	6.75	4.1E-02	165	0,377	1
Plastiques de DEEE (Wäger et al 2011)		0,002 << 0,020	30 m3		0,5 kg				2	0,002	1000	0,091	3
		0,020 << 0,050	30 m3		1 kg				2	0,005	400	0,200	3
		0,050 << 0,120	30 m3		2,5 kg				5	0,010	500	0,167	3
Plastiques de DEEE broyés – Petits Appareils Ménagers (CENELEC TS 50625-3-1)	pas de particules fines (< 1 mm)	<0,020	1 j production	10	3	7.5	0,288		2.2	0,002	1080	0,085	3
		0,020<<0,050	1 j production	10	5	12	0,288		3.5	0,004	864	0,104	3
		0,050<<0,100	1 j production	10	10	25	0,288		7.2	0,008	900	0,100	3
Plastiques de DEEE broyés – Lampes fluorescentes (EN 50625-3-2)	Pas de fines (< 1 mm)	<0,005	1 j production	10		1	0,300		0,3	0,001	300	0,250	3
		0,005<<0,020	1 j production	10		1	0,300		0,3	0,002	150	0,400	3
		0,020<<0,050	1 j production	10		1	0,300		0,3	0,004	75	0,571	3
		0,050<<0,100	1 j production	10		1	0,300		0,3	0,008	38	0,727	3
Maris et al. 2015, polymères		> 0,020	10 tonnes					5.5		1500	0,063	Pas d'hypothèse	

Notations pour le tableau 5 :

M = masse ou fraction de la production échantillonnée

N_{inc} = nombre d'incrément (prélèvements individuels) constituant l'échantillon de laboratoire

V_{inc}, M_{inc} = volume ou masse d'un incrément

V_{échantillon}, M_{échantillon} = volume ou masse de l'échantillon de laboratoire

Pour les plastiques des lampes fluorescentes déchetées, les valeurs de p sont calculées entre 0,25 et 0,73. Ces valeurs devraient être vérifiées pour ces plastiques mais ne sont probablement pas irréalistes pour la fraction non triée. Les plastiques issus du petit électroménager sont en grande partie bromés (Hennebert et Filella 2018) et les déchets plastiques des lampes fluorescentes sont le plus souvent bromés (communication de Recylum, l'organisation de responsabilité élargie du producteur des lampes de l'époque), indiquant que la plupart ou la totalité de ces déchets sont bromés ($p = 1$).

Au contraire, pour les fractions triées en vue du recyclage sur la base de leur teneur potentielle en brome (avec une fraction de particules $< 2\ 000$ mg Br/kg aussi faible que possible), que l'on peut estimer à 0,01 (voir le tableau 7, avec 2 particules avec Br $> 2\ 000$ mg/kg dans 200 particules), n calculé est de 9 900. Les masses et les volumes correspondants (en fonction de la masse moyenne et de la taille des particules) sont de 20 à 80 kg et de 60 à 240 litres, soit des valeurs nettement supérieures à celles recommandées dans la norme.

Dans une étude d'identification de polymères de plastiques (Maris et al. 2015), par lot de 10 tonnes, un échantillon composite de 9,3 kg de déchets (par 10 incréments) est prélevé, tamisé > 20 mm pour la caractérisation, et la fraction résultante de 5,5 kg est jugée « acceptable par tous les partenaires du projet » et est donc utilisée comme échantillon représentatif. Il est constitué d'environ 1500 particules comme mentionné par les auteurs. Avec des échantillons de 1 500 particules, seules les particules de fréquence $\geq 0,06$ seront détectées avec une faible variabilité. En répétant l'échantillonnage et l'identification plastique, à partir d'un autre lot de 10 tonnes, la répétabilité était effectivement bonne pour l'acrylonitrile-butadiène-styrène (fraction massique à 29%, c-à-d $p = 0,29$), le polystyrène choc (26%) et le polypropylène (22%). Cependant, la répétabilité n'était pas bonne pour les plastiques moins représentés ($CV > 0,5$ pour la fraction massique de polycarbonate – acrylonitrile-butadiène-styrène 5% ($p = 0,05$), le polyméthylmétacrylate 3%, le polycarbonate 3%, le polyamide 1% et 14 autres polymères $< 1\%$, 21 polymères au total). En effet, pour $p = 0,05$, il faut $n = 2\ 000$ pour avoir $CV = 0,1$.

3.4.2 Méthodes d'analyse (de l'échantillon de laboratoire à la prise d'essai)

Différents cas sont présentés, de la plus grande à la plus petite portion d'essai : tests de percolation de laboratoire et de lixiviation, aliquotes pour la digestion de minéraux de laboratoire ou l'extraction organique (Tableau 6). La taille maximale des particules et la masse des prises d'essai sont données dans les normes.

Pour les prises d'essai provenant d'un échantillon de laboratoire, la masse moyenne de la particule est calculée en utilisant l'équation 4 comme le volume d'une sphère ayant un diamètre de la taille maximale multiplié par g (choisi à 0,25) et une densité hypothétique de solide de 2 kg/l correspondant à une valeur de matrice minérale moyennement dense non poreuse. Pour les tests de percolation et de lixiviation, des cas avec la présence d'une fraction fine ($10\% < 1$ mm) ont également été utilisés.

Tableau 5 : Estimation du nombre de particules des méthodes d'analyse (de l'échantillon pour laboratoire aux prises d'essai) (couleur des cellules - rose : $10\ 000 \leq n < 100\ 000$; orange : $1000 \leq n < 10\ 000$; rouge : $n < 1000$) (couleur des cellules Cf. Tableau 4)

Source	Taille 95 ^{ème} percentile m	V _{échantillon} n l	Densité apparente e kg/l	Densité du solide kg/l	M _{échantillon} n kg	Masse moyenne mass des particules kg	n – calculé particules	P correspondant t (CV _p = 0,1)	Hypothèse
Test de percolation EN 14405	0,010 Colonne 0,1 m diamètre intérieur	2,36	1,6	2	3,8	3,0 E-04	14 400	0,007	1
	Idem avec 10%<1 mm						730 769	0,0001	2
	0,004 Colonne 0,05 m d.i.	0,59	1,6	2	0,9	1,7 E-05	56 250	0,002	1
	idem avec 10%<1 mm						195 652	0,001	2
Test de lixiviation EN 12457-4	0,010			2	0,090	3,0 E-04	344	0,225	1
	idem avec 10%<1 mm			2	0,090	5,2 E-06	17 308	0,006	2
Test de lixiviation EN 12457-1, -2	0,004			2	0,090	2,0 E-05	5 371	0,018	1
	idem avec 10%<1 mm			2	0,090	4,6 E-06	19 565	0,005	2
Test de lixiviation EN 12457-3	0,004			2	0,175	2,0 E-05	10 445	0,009	1
Eléments Analyse XRF EN 15309	0,000150			2	0,010	8,8 E-10	11 317 685	0,000009	1
	0,000080			2	0,005	1,3 E-10	33 571 746	0,000003	1
Elements : Digestion EN 13656	0,000250			2	0,0002	4,1 E-09	48 892	0,002	1
	0,000250			2	0,0004	4,1 E-09	97 785	0,001	1
PCB analyse EN 15308	0,000500			2	0,010	3,3 E-08	305 577	0,0003	1
	0,000500			2	0,025	3,3 E-08	763 944	0,0001	1
PBDE dans les produits électrotechniques EN 62321-6	0,000500			1,1	0,0001	1,8 E-08	5 556	0,018	1
	0,002000			1,1	0,0030	1,2 E-06	2 604	0,037	1

Notations pour le Tableau 6 :

PCB = polychlorobiphényles, PBDE = polybromodiphényléthers

Les hypothèses pour la masse moyenne de particules sont les suivantes :

- # 1 : particule = $\pi / 6 \cdot D_{95}^3 \cdot \rho_{solide}$ (g = 0,25) (équation 4 - d'après les normes CEN TR 15310-1 et EN 15002) ;
- # 2 : calcul à partir de la distribution granulométrique estimée, grande distribution granulométrique selon certains auteurs ou associations professionnelles.

Aucune conclusion définitive ne peut être tirée du tableau car les résultats obtenus avec la méthode de calcul par sphère selon la norme EN 15002 (voir hypothèse 1 du tableau) ne correspondent pas aux résultats de la distribution granulométrique. Ce point est traité plus en détail dans la section 3.5 ci-dessous.

Pour les essais de percolation et de lixiviation, le nombre de particules calculé par la formule de la laquelle (équation 4) n'atteint jamais 100 000 et se situe même autour de 300 dans l'essai de lixiviation avec une taille de particule de 10 mm EN 12457-4 ($p = 0,23$). Ce nombre de particules est également toujours inférieur au nombre calculé avec une hypothèse de 10% de particules <1 mm, ce qui est une hypothèse réaliste après la réduction de la taille.

Pour les mesures analytiques (directes telles que la fluorescence X) ou après digestion / extraction, le nombre de particules dans la prise d'essai calculée avec l'équation 4 est supérieur ou égal à 100 000, à l'exception de l'analyse des PBDE dans les produits électrotechniques. Au fur et à mesure que la taille diminue, il est probable que le nombre réel de particules dans les prises d'essai sera plus élevé.

3.5 Importance de l'évaluation de la masse moyenne des particules ($M_{\text{échantillon}} = n \cdot M_{\text{particule}} \text{ moyenne}$)

La meilleure approche pour estimer la masse ou le volume de l'échantillon de laboratoire consiste à mesurer la masse moyenne des particules et à la multiplier par n (de préférence 100 000). Le volume est obtenu par conversion de cette masse avec la densité apparente. Dans le fascicule documentaire FD CEN/TR 15310-1, si $D_{95} / D_{05} > 4$, la masse moyenne de la particule est réduite d'un facteur $g_s = 0,25$ (réduction de 4 fois). Dans les déchets, si des « fines » sont présentes, le rapport D_{95} / D_{05} sera beaucoup plus grand (un à plusieurs ordres de grandeur) et l'équation 4 (d'après les normes) surestimera très largement la masse moyenne des particules. Il est donc très important de connaître la distribution granulométrique des matériaux de granulométrie hétérogène afin de pouvoir estimer la masse moyenne d'une particule. La distribution granulométrique doit être établie (spécialement la présence de fines, au moins la fraction < 1 mm et, mieux, les fractions classiques en géotechnique $< 63 \mu\text{m}$ ou $< 50 \mu\text{m}$) sans dissociation des agrégats. Dans les sols, les fractions agronomiques sable / limon / argile après la destruction des agrégats ne correspondent pas à ce qui est échantillonné... et ne doivent pas être utilisées telles quelles. La densité du solide, utilisée pour convertir la taille des particules en leur masse, et la densité apparente, utilisée pour convertir le volume échantillonné en masse échantillonnée, doivent également être mesurées.

Si ces données ne sont pas disponibles, l'équation 4 peut être utilisée en première approximation, lorsqu'il y a peu ou n'y a pas de fines, comme par exemple dans la fraction tamisée des déchets de construction et de démolition ou des mâchefers, ou dans certains déchetats (matériaux qui n'éclatent pas sous compression : gouttelettes métalliques, pièces métalliques, broyats de plastique). Il est facile de calculer qu'il existe au moins 100 000 particules sphériques dans 0,01 g de particules avec $D_{95} = 0,063$ mm, ou dans 0,03 g de particules avec $D_{95} = 0,1$ mm, ou dans 0,4 g de particules avec $D_{95} = 0,25$ mm, ou dans 3 g de particules avec $D_{95} = 0,5$ mm ou dans 26 g de particules avec $D_{95} = 1$ mm (équation 4, hypothèse de masse volumique du solide de $2 \text{ kg} / \text{l}$, $g_s = 0,25$). Toutes les prises d'essai de moins d'un gramme devraient donc être prélevées dans un échantillon broyé à $250 \mu\text{m}$. En général, il est recommandé dans ce cas une taille maximale de $200 \mu\text{m}$.

3.6 Estimation de p et de son CV à partir de mesures de particules individuelles

Il peut être nécessaire d'estimer p , la fraction de particules ayant une caractéristique donnée (par exemple, avec une concentration en constituants $> z$ mg/kg), pour préparer l'échantillonnage, ou pour le contrôle de la qualité de matériau secondaire, par exemple.

Les mesures de particules individuelles doivent être disponibles. Pour estimer le nombre de particules à mesurer pour estimer p avec un intervalle de confiance donné, on peut procéder comme suit :

- Mesurer la concentration en constituants dans n particules (par exemple 100 particules) ;
- Calculer x (nombre de particules \geq une valeur donnée), l'estimateur de p ($\hat{p} = x / n$), l'écart type de x ($s = \sqrt{n \cdot \hat{p} \cdot (1 - \hat{p})}$) (voir 2.1 .1), le CV de x ($= s / x$) et le CV de \hat{p} ($CV_{\hat{p}} = s / x$) ;
- Si $CV_{\hat{p}}$ est jugé trop élevé, continuer les mesures (augmenter n) et recalculer et $CV_{\hat{p}}$ jusqu'à obtenir le $CV_{\hat{p}}$ souhaité.

Un exemple de plastiques contenant des DEEE est donné dans le Tableau 6. Le brome total a été mesuré sur chacune des particules appartenant à trois lots de particules. Les estimations de $p \geq 2 000$ mg Br/kg (en fractions) et leur intervalle de confiance de 2 écarts-types (voir tableau) sont $\hat{p} = 0,72$ ($\pm 0,048$), $0,06$ ($\pm 0,034$) et $0,01$ ($\pm 0,014$), respectivement. Pour ce dernier cas, l'intervalle de confiance inclut 0 et des valeurs négatives, ce qui indique qu'un nombre insuffisant de particules a été mesuré. Le nombre de particules à mesurer pour obtenir un $CV_{\hat{p}}$ de 0,10 est de 39 particules pour le lot le plus bromé (350 ont été mesurées) et 9 900 particules pour le lot le moins bromé (200 ont été mesurées). Cette méthode est donc utile pour produire un résultat (ici la fraction de particules ayant une concentration $< 2 000$ mg Br/kg) avec une confiance donnée.

Tableau 6 : Évaluation de p et CV à partir de n mesures de particules individuelles – exemples

Évaluation de p (nombre de particules > 2 000 mg/kg) et de CV de p	Déchets de plastique CRT > 2 000 mg Br/kg	Déchets de plastique mélangés - après broyage	Déchets de plastique mélangés - triés, de faible densité
Nombre de particules mesurées	350	200	200
x = nombre de particules ≥ 2 000 mg Br/kg	252	12	2
Estimateur de $p = \hat{p} = x/\text{nombre de particules mesurées}$	0,72	0,06	0,01
Ecart-type de x	8.4	3.4	1.4
CV de \hat{p} (CVp)	0,03	0,28	0,70
Ecart-type de \hat{p} CVp	0,024	0,017	0,007
\hat{p} et son intervalle de confiance 0,95 (± 2 CVp)	0,72 \pm 0,048	0,06 \pm 0,034	0,01 \pm 0,014
Ex-post calcul de n pour CVp = 0,10			
Nombre de particules à mesurer $n = (1 - \hat{p}) / (CV\hat{p}^2 \cdot \hat{p})$	39	1 567	9 900
INFO			
Concentration moyenne en Br des particules mg/kg	53 261	3 536	240
Médiane mg/kg	63 850	5	4
Ecart-type mg/kg	39 577	16 968	2 094
CV (concentration particule)	0,78	4.80	8.72

4 Conclusion

Un déchet granulaire est modélisé conceptuellement comme une population de particules ayant ou non une propriété binaire d'intérêt donnée. Cette propriété d'intérêt peut être définie par l'échantillonneur comme ayant ou non une concentration en analyte supérieure à une valeur arbitraire. La fréquence des particules ayant au moins cette concentration, ou tout simplement le **percentile de particules rares** présent dans la population et devant être présent dans l'échantillon de la population, doit alors être mesuré ou estimé. L'échantillonnage est modélisé conceptuellement comme la somme de n tirages totaux de particules individuelles. Le nombre de particules avec une propriété donnée obtenu par des tirages cumulés indépendants répétés d'un nombre donné de particules du lot est décrit par la distribution binomiale.

Cette approche est pertinente car il est démontré dans ce rapport que, dans certains flux de déchets, les distributions de concentration par particules et très fréquemment par population ne sont pas normales (gaussiennes). Avec la fluorescence X portable, la concentration élémentaire de chaque particule est accessible. Les données sur la distribution de l'élément dans les particules individuelles dans certains déchets démontrent l'influence des particules de concentration les plus éloignées de la médiane, susceptibles d'influencer fortement la concentration moyenne et donc l'importance de les prélever en fonction de l'objectif recherché. Ces particules sont appelées ici particules « rares ».

Si la concentration dans une particule ne dépend pas de la taille de la particule, le concept clé pour la représentativité (un ensemble de particules plus petit a la même composition qu'un ensemble de particules plus grand) est le nombre de particules "n" qui doivent être dans la partie plus petite, étant donné la fraction de particules avec la propriété d'intérêt (nommé "p", fréquemment inconnu), et la variabilité acceptée dans l'estimation de cette fraction. La meilleure répétabilité possible dans l'analyse (les résultats mesurés ne peuvent pas être moins variables) peut être utilisée pour une valeur de la variabilité de p.

Le coefficient de variation analytique (CV) obtenu à partir des données de validation des normes homologuées ou des campagnes de caractérisation a montré qu'une répétabilité intra-laboratoire, assimilée à **CV_{analyse} de 0,10** peut être obtenue pour les matrices solides. Il en découle que **chaque échantillon et sous-échantillon doit contenir 100 particules rares en composition**. Pour être sûr de d'échantillonner les particules rares, p peut être réglé à la 999^{ème} particule de 1000 classées par ordre croissant (à savoir **p = 0,001**). Avec ces hypothèses, CV (0,10) et p (0,001), "n", le nombre de particules dans un échantillon représentatif avec une distribution asymétrique d'éléments ou de substances par particule peut être calculé comme étant **n = 100 000 particules**. Ce résultat est conforme à la recommandation générale de la norme NF EN 15002 pour les constituants mineurs. Le nombre sera plus faible pour les constituants majeurs, ayant une distribution moins asymétrique. Les caractéristiques physiques descriptives des particules (distribution granulométrique, masse moyenne ou volume moyen, densité apparente - souvent non mesurées) seront ensuite utilisées pour calculer la masse et le volume des « n » particules constituant un échantillon pour laboratoire ou une prise

d'essai représentatifs. Avec ces résultats, il est possible de revoir la masse recommandée des échantillons pour laboratoire (issus des plans d'échantillonnage ou des normes) et des prises d'essai pour analyses de laboratoire (issues des normes en vigueur), et de calculer la taille d'un échantillon représentatif.

S'il existe une fraction fine ($<63 \mu\text{m}$ ou même $<1 \text{ mm}$), la masse ou le volume recommandé est conforme à l'exigence de $n \geq 100\,000$. De plus, l'utilisation de l'équation des normes de prélèvement surestime la masse moyenne des particules **quand une fraction fine est présente**. Le nombre de particule est donc toujours suffisant dans ce cas. Dans le cas contraire, certaines prises d'essai sont à vérifier (par exemple lixiviation avec matériau $< 10 \text{ mm}$, ou polybromodiphényléthers dans les produits et dans les déchets).

Lorsqu'il n'y a pas de fraction fine, comme pour certains déchets de plastique DEEE, le volume recommandé dans les spécifications techniques pour les échantillons pour laboratoire contiendra suffisamment de particules pour $p \geq 0,1$, par exemple pour les plastiques de petits appareils ménagers, ou p supérieur pour les lampes fluorescentes. Ces valeurs p doivent être vérifiées pour ces plastiques, mais elles ne sont probablement pas irréalistes pour la fraction non triée. Au contraire, pour les fractions triées sur sa teneur en brome en vue du recyclage (avec une fréquence de particules aussi faibles que possible telles que $\text{Br} > 2\,000 \text{ mg/kg}$), p peut être estimé à partir de données expérimentales à 0,01 (1% des particules avec $\text{Br} > 2\,000 \text{ mg/kg}$), n doit être $\geq 10\,000$, et la masse et les volumes correspondants (en fonction de la masse et de la taille moyennes des particules) sont ≥ 20 à 80 kg ou 60 à 240 litres , soit une valeur nettement supérieure à celle recommandée par les spécifications techniques des DEEE.

Il est nécessaire que les échantillons des campagnes de caractérisation des déchets comportent 100 particules rares afin d'être représentatifs et peu variables. Les plans d'échantillonnages devraient être détaillés et comporter le nombre de particules présents dans les échantillons, la densité des matériaux des particules, leurs formes géométriques, et la densité apparente du déchet.

La variation de la composition des particules en fonction de leur taille n'est pas abordée ici et fait actuellement l'objet de travaux.

Une méthode pour évaluer p et son coefficient de variation à partir de mesures de particules individuelles est proposée.

5 Remerciements

Cette étude a été réalisée dans le cadre de la mission de l'Ineris en appui au ministère chargé de l'Environnement. Philippe Wavrer (CASPEO) et Frank Lamé (Deltares) sont chaleureusement remerciés pour le partage de leur expérience dans le domaine de l'échantillonnage des déchets.

6 Références

- Baize D, Saby N, Deslais W. 2007. Teneurs en huit éléments en traces (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Zn) dans les sols agricoles en France. Résultats d'une collecte de données à l'échelon national. In French. INRA - Orléans Unités Science du sol et InfoSol. 26 janvier 2007. http://www.gissol.fr/programme/bdetm/_rapport_anademe/rapport/03.php#3-2-2
- Beggio G, Schievano A, Bonato T, Hennebert P, Pivato A. 2019. Statistical analyse for quality assessment of digestates derived from separately collected organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) and agro-industrial feedstocks. Should the input feedstock to anaerobic Digestion determine the legal status of digestate? *Waste Management*, 87 (2019) 546-558.
- Bunge R, Bunge K. 1999. Probenahme auf Altlasten : Minimal notwendige Probenmasse. *Altlasten Spektrum* 3/99 : 174-179. (Sampling on contaminated sites : Minimal necessary sample mass).
- Bunge R. 2019. Recovery of metals from waste incinerator bottom ash. 85 p. *Metals_from_MWIBA.pdf* from www.umtec.ch or www.igenass.ch
- CEN TS 50625-3-2 : 2016. Collection, logistics & Treatment requirements for WEEE – Part 3-2 : Technical specification for de-pollution – Lamps. CEN, Brussels, Belgium.
- CEN/TR 15310-1 : 2007. Characterization of waste - Sampling of waste materials Part 1 : Guidance on selection and application of criteria for sampling under various conditions. CEN, Brussels, Belgium.
- CENELEC CLC/TS 50625-3-1 :2015 Requirements for the collection, logistics and treatment of WEEE - Part 3-1 : Specification relating to depollution - General. CENELEC, Brussels, Belgium.
- Chimenos J M, Segarra M, Fernandez M A, Espiell F. 1999. Characterization of the bottom ash in municipal solid waste incinerator. *Journal of Hazardous Materials A* :64 (1999) 211–222.
- EN 12457-1 : 2002. Characterization of waste — Leaching — Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges — Part 1 : One stage batch test at a liquid to solid ratio of 2 l/kg for materials with high solid content and with particle size below 4 mm (without or with size reduction). CEN, Brussels, Belgium.
- EN 12457-2 : 2002. Characterization of waste — Leaching — Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges — Part 2 : One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction). CEN, Brussels, Belgium.
- EN 12457-3 : 2002. Characterization of waste — Leaching — Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges — Part 3 : Two stage batch test at a liquid to solid ratio of 2 l/kg and 8 l/kg for materials with high solid content and with particle size below 4 mm (without or with size reduction). CEN, Brussels, Belgium.
- EN 12457-4 : 2002. Characterization of waste - Leaching — Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges - Part 4 : One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 10 mm (without or with size reduction). CEN, Brussels, Belgium.
- EN 14405 : 2017. Characterization of waste — Leaching behaviour test — Up-flow percolation test (under specified conditions). CEN, Brussels, Belgium.
- EN 14899 : 2006. Characterization of waste - Sampling of waste materials - Framework for the preparation and application of a Sampling Plan. CEN, Brussels, Belgium.
- EN 15002 : 2015. Characterization of waste — Preparation of test portions from the laboratory sample. CEN, Brussels, Belgium.
- EN 15308 : 2017. Characterization of waste — Determination of selected polychlorinated biphenyls (PCB) in solid waste by using capillary gas chromatography with electron capture or mass spectrometric detection
- EN 15309 : 2007. Characterization of waste and soil — Determination of elemental composition by X-ray fluorescence. CEN, Brussels, Belgium.
- Gissol 2018. http://www.gissol.fr/programme/bdetm/_rapport_anademe/rapport/03.php#3-2-2 (consulted Dec. 2018).
- Gy P. 1982. Sampling of particulate materials, theory and practice ; developments in Geomathematics 4. Elsevier.
- Gy P. 2004a. Sampling of discrete materials—a new introduction to the theory of sampling : I. Qualitative approach. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, Volume 74, Issue 1, 28 November 2004, 7-24.
- Gy P. 2004b. Sampling of discrete materials : II. Quantitative approach—sampling of zero-dimensional objects. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, Volume 74, Issue 1, 28 November 2004, 25-38

- Gy P. 2004c. Sampling of discrete materials : III. Quantitative approach—sampling of one-dimensional objects. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, Volume 74, Issue 1, 28 November 2004, 39-47.
- Gy P. 2004d. Part IV : 50 years of sampling theory—a personal history. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, Volume 74, Issue 1, 28 November 2004, 49-60,
- Hennebert P, Filella M. 2018. WEEE plastic sorting for bromine essential to enforce EU regulation. *Waste Management*, 71, January 2018, 390-399.
- Hennebert P. 2018. Proposal of concentration limits for determining the hazard property HP 14 for waste using ecotoxicological tests. *Waste Management* 74, April 2018, 74-85. Available online 6 December 2017
- Hennebert P. 2019. Proposition of a threshold for waste contaminated with mercury (compounds) in application of the Minamata Convention on Mercury and impact assessment. *Detritus*, Volume 06 – 2019, pages 25-31. <https://doi.org/10.31025/2611-4135/2019.13822>
- Holm O, Simon F-G. 2017. Innovative treatment trains of bottom ash (BA) from municipal solid waste incineration (MSWI) in Germany. *Waste Management*, Volume 59, January 2017, Pages 229-236
- ISO 11648-2 :2001. Statistical aspects of sampling from bulk materials. Part 2 : Sampling of particulate materials. AFNOR, St Denis, France.
- Khodier K, Viczek S. A, Curtis A, Aldrian A, O'Leary P, Lehner M, Sarc R. 2019. Sampling and analysis of coarsely shredded mixed commercial waste. Part I: procedure, particle size and sorting analysis. *International Journal of Environmental Science and Technology* (2020) 17:959–972 <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02526-w>
- Korf N, Løvik A N, Figi R, Schreiner C, Kuntz C, Mährlitz P M, Rösslein M, Wäger P, Rotter V S. 2019. Multi-element chemical analyse of printed circuit boards – challenges and pitfalls. *Waste Management* 92, 124–136.
- LAGA PN 98 : Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen, chemischen und biologischen Untersuchungen im Zusammenhang mit der Verwertung/Beseitigung von Abfällen ; Länderarbeitsgemeinschaft Abfall. Kiel, 2001. (LAGA PN 98 : Guideline for the handling of physical, chemical and biological investigations in connection with the recovery / disposal of waste ; Country Working Group on Waste. Kiel, 2001.)
- Lamé F P J, Defize P R. 1993. Sampling of contaminated soil : sampling error in relation to sample size and segregation. *Environmental Science and Technology*, Vol 27, 1993, 2035-2044.
- Maris E, Botané P, Wavrer P, Froelich D. 2015. Characterizing plastics originating from WEEE : A case study in France. *Minerals Engineering* 76 (2015) 28–37.
- NVN 7302 : 1997. Leaching characteristics of solid earthy and stony building and waste materials - Sampling - Sampling of granular materials from static heaps. 30 p. NEN, Delft, The Netherlands.
- Padox J-M, Hennebert P. 2010a. Qualité chimique des sédiments fluviaux en France : Synthèse des bases de données disponibles. In French. Rapport d'étude INERIS-DRC-10-105335-04971A. 03/06/2010, 101 p. <https://www.ineris.fr/sites/ineris.fr/files/contribution/Documents/r-10-04971a-action22.pdf>
- Padox J-M, Hennebert P. 2010b. Qualité chimique des sédiments marins en France : Synthèse des bases de données disponibles. In French. Rapport d'étude INERIS-DRC-10-105335-11618A. 12/08/2010, 103 p. <https://www.ineris.fr/fr/qualite-chimique-des-sediments-marins-en-france-synthese-des-bases-de-donnees-disponibles>
- Pandard, P., Römbke, J., 2013. Proposal for a “Harmonized” Strategy for the Assessment of the HP 14 Property. *Integr. Environ. Assess. Manage.* 9 (4), 665–672.
- SVDU 1995. Syndicat national du traitement et de la valorisation des déchets urbains et assimilés. Guide méthodologique pour l'échantillonnage des mâchefers d'usine d'incinération d'ordures ménagères. 42 p. https://www.fedene.fr/wp-content/uploads/sites/2/2017/09/FG3E-FR_MIOM_Echantillonnage_0.pdf
- van der Sloot, H.A., O. Hjelm, J. Bjerre Hansen, P. Woitke, P. Lepom, R. Leschber, B. Bartet, N. Debrucker. 2001. Validation of CEN/TC 292 Leaching Tests and Eluate analysis Methods PrEN 12457 part 1- 4, ENV 13370 and ENV 12506 in Co-operation with CEN/TC 308. 2001. Report ECN-C-01-117.
- Wäger P, Schlupe M, Müller E, Gloor R. 2011. RoHS regulated substances in mixed plastics from Waste Electrical and Electronic Equipment. *Environ. Sci. Technol.* 2012, 46, 628–635
- Zdanevitch I. 2012. Etude comparative de la qualité de composts et de digestats issus de la fraction fermentescible d'ordures ménagères collectée séparément ou en mélange. In French. Report 24/02/2012 N° INERIS DRC-12-125976-02525A. 92 pp. <https://www.ineris.fr/sites/ineris.fr/files/contribution/Documents/r-12-125976-02525A.pdf>

[://www.ineris.fr/sites/ineris.fr/files/contribution/Documents/ineris-drc-12-125976-02525-b-red-1337010661.pdf](http://www.ineris.fr/sites/ineris.fr/files/contribution/Documents/ineris-drc-12-125976-02525-b-red-1337010661.pdf)

