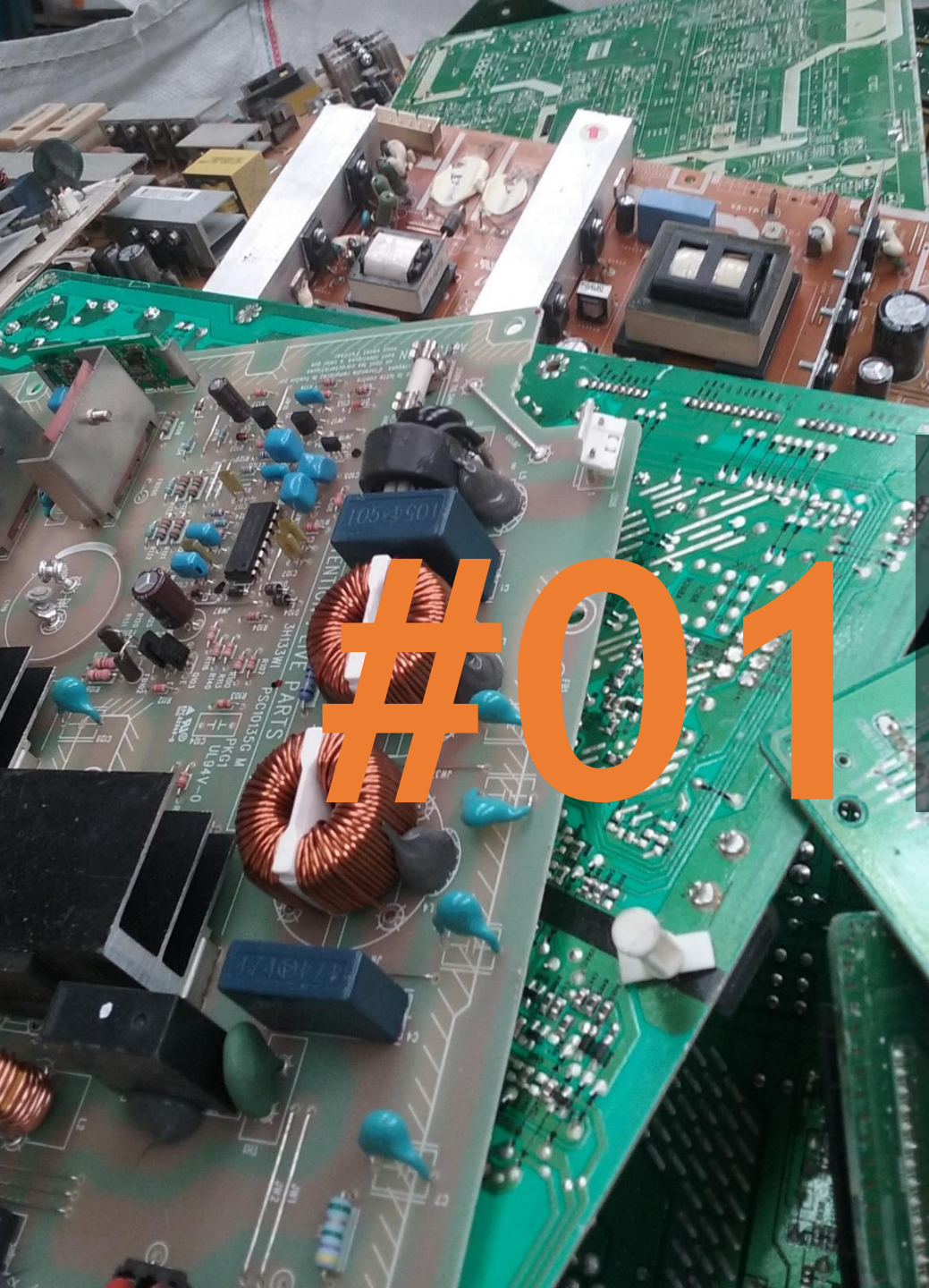


# INCERTITUDES DE MESURE PRODUITES PAR L'ÉCHANTILLONNAGE ETUDE DE CAS SUR DES DÉCHETS DE CARTES ÉLECTRONIQUES

Solène Touzé, Agathe Hubau et Jean Philippe Ghestem- BRGM  
2024





#01

# INCERTITUDES DE MESURE PRODUITES PAR L'ÉCHANTILLONNAGE

# Pourquoi, comment ?

*Solide divisé*

Un sous-échantillon  
n'est jamais  
totalement égale à  
son échantillon  
d'origine



Erreur  
d'échantillonnage



Incertitude sur la  
mesure

- **Objectif de l'opération d'échantillonnage**
  - Produire un échantillon représentatif d'un lot plus grand
- **Besoin**
  - Caractériser une grandeur du lot → caractérisation faite sur l'échantillon
    - Connaître la valeur marchande du lot
    - Pouvoir comparer des essais entre eux
    - Suivre son bilan matière le long d'un procédé
    - Evaluer des entrants et sortants
    - Etc.
- **Pourquoi un échantillonnage de qualité**
  - Pour produire des échantillons « représentatifs »
  - Pour minimiser les incertitudes
    - Reste alors l'erreur fondamentale intrinsèquement liée à la matière

# L' = *masse du prélèvement* échantillonnage, une histoire de nombre de particules

Combien de particules doit-on piocher pour être le plus proche de la représentativité?

*Erreur fondamentale*

## Un prélèvement

$$\frac{\text{Un nb de particules prélevé (une masse prélevée)}}{\text{nb de particules du lot (masse du lot d'origine)}}$$

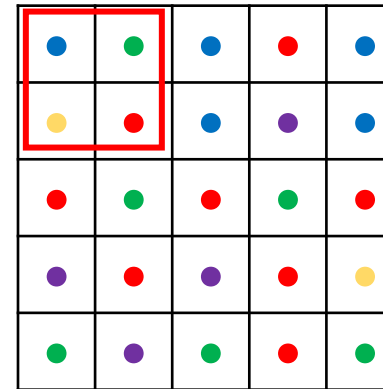
= Une erreur fondamentale d'échantillonnage associée

Deux paramètres clés pour augmenter le rapport et ainsi diminuer l'incertitudes de mesures

- Taille des particules
- Masse du sous-échantillon

4 particules

32% rouge  
24% vert  
20% bleu  
16% violet  
8% jaune

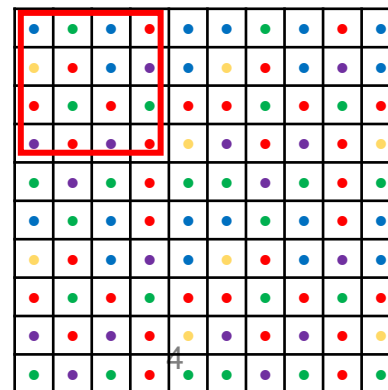


Réduction granulométrique

Augmentation de la masse de l'échantillon

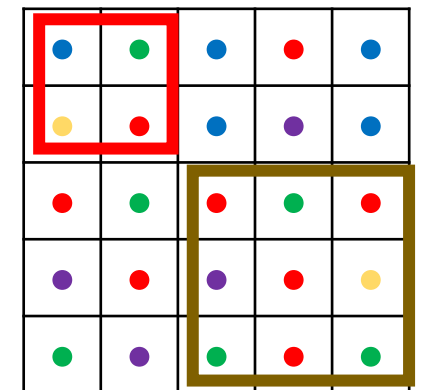
Augmentation du nombre de particules pour une même masse

Prélèvement rouge = 16 particules  
37% rouge  
19% vert  
19% bleu  
19% violet  
6% jaune



Augmentation du nombre de particules

Prélèvement marron = 9 particules  
45% rouge  
33% vert  
0% bleu  
11% violet  
11% jaune





## L'ÉCHANTILLONNAGE

# Paramètres jouant sur l'erreur d'échantillonnage

*Erreur humaine  
et  
méthodologique*

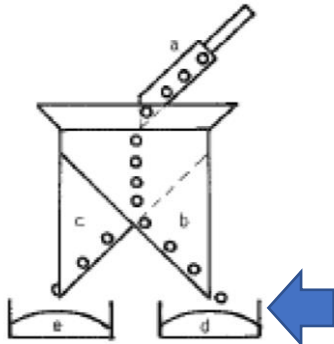
### Processus de préparation de la matière

- Mélange pour éviter la ségrégation
- Diminution de la taille des particules
- Prélèvements d'une masse donnée avec un protocole/outils adapté

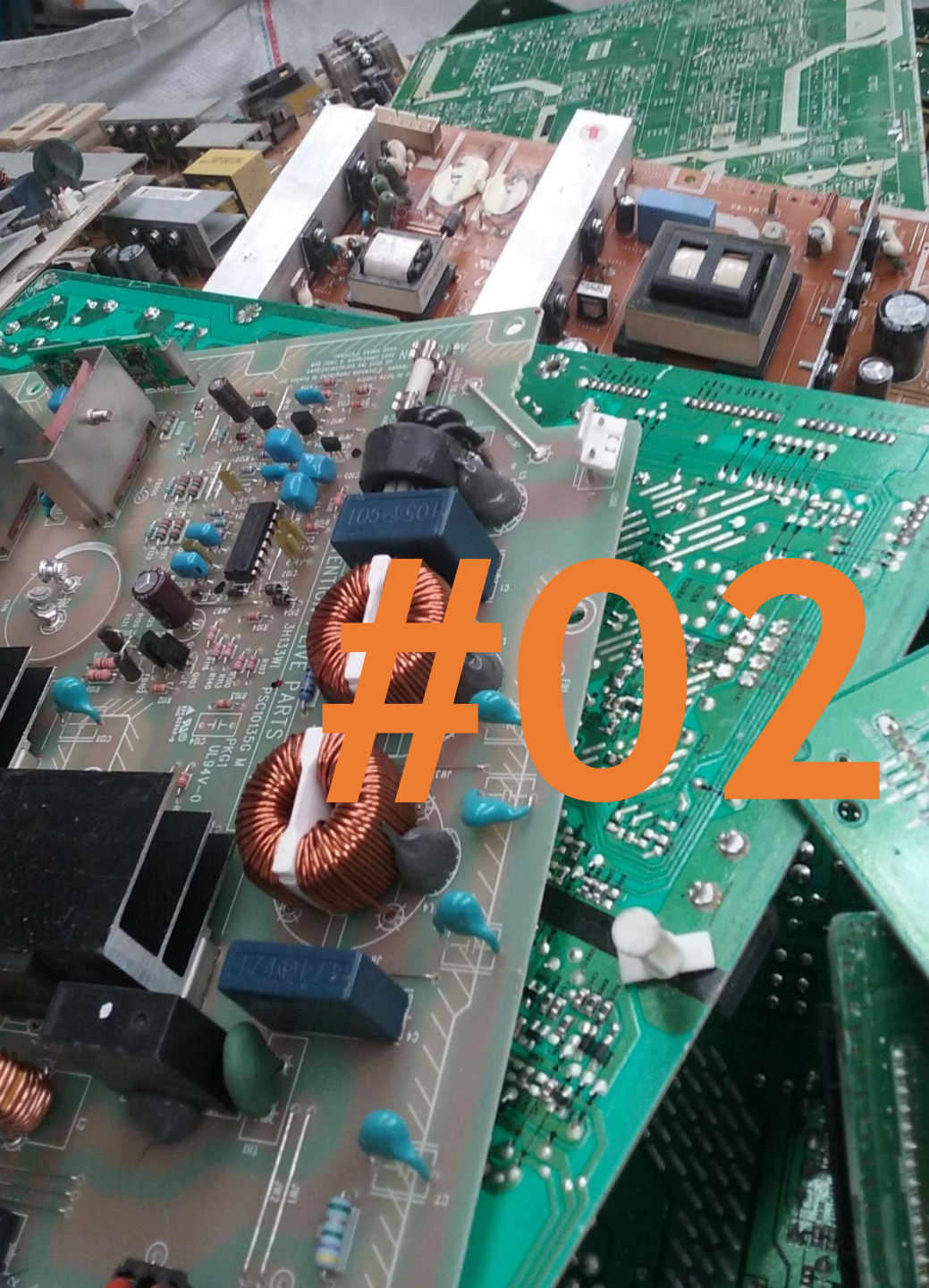
Peut-être  
maîtrisé et  
ainsi  
minimiser  
l'erreur

- But → garder l'équiprobabilité – même chance pour chaque particules d'être piochées
- Si équiprobabilité non respecté on ajoute des erreurs

Opérations répétées plusieurs fois



Au laboratoire



#02

# CAS DES DÉCHETS ÉLECTRONIQUES

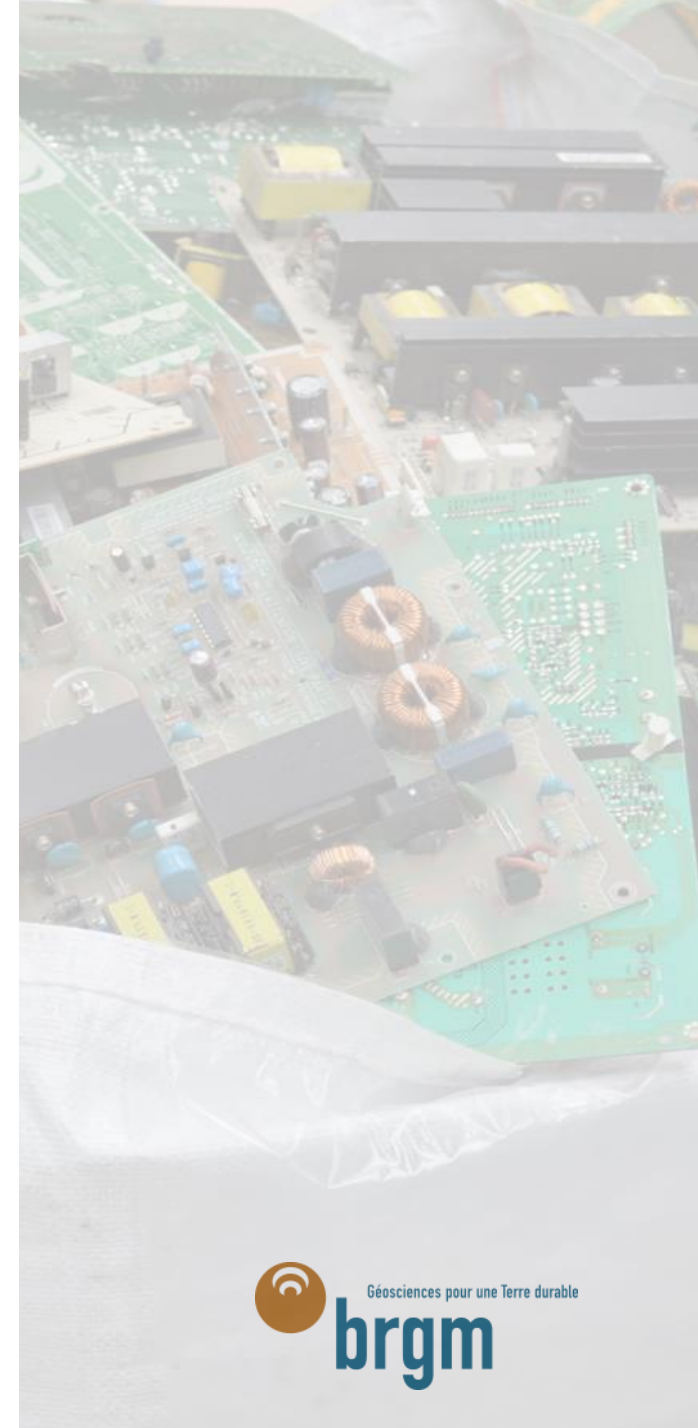
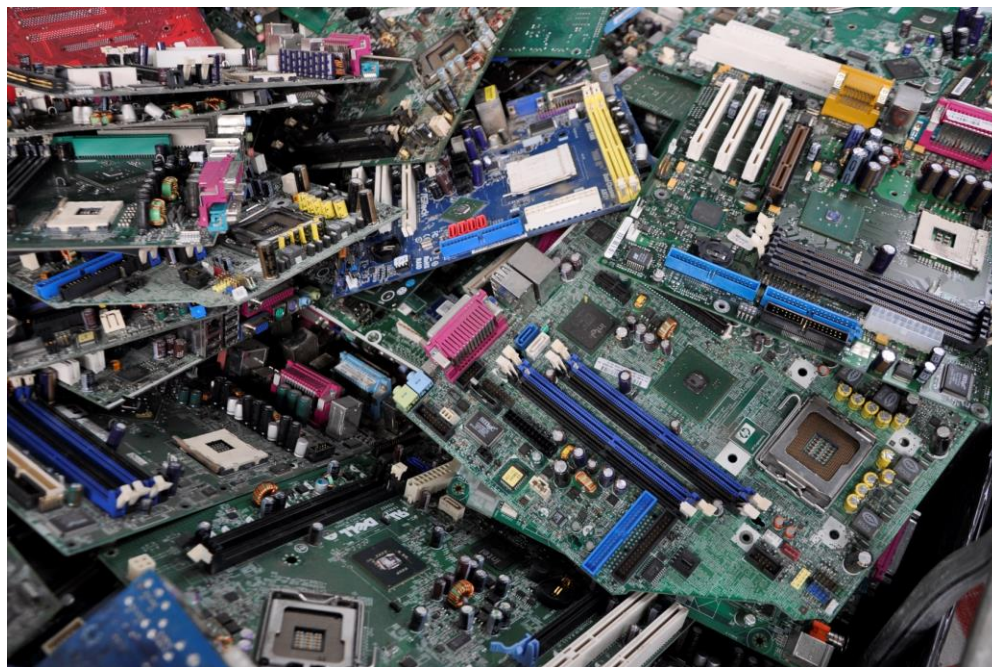


# Pourquoi, comment ?

- Objectif de l'échantillonnage

- Déterminer les teneurs en métaux de base, critiques, précieux, terre rares dans un lot de 300 kg (1 big-bag) avec les incertitudes associées
  - 1<sup>er</sup> étape : pas de seuil d'incertitude à atteindre → constat
  - 2<sup>ème</sup> étape : préconisation de modification du plan pour atteindre des « seuils acceptables »

Cartes mères  
d'ordinateurs fixes  
< 1992



# Comment élaborer une stratégie et calculer ses incertitudes

- La modélisation à partir de la théorie (Gy)

- Difficile tant qu'un modèle de matière n'a pas été développé
- Large variété de particules
- Pas de donnée concrète sur les paramètres de libération de forme et de constitution
- *Travaux en cours aux Mines Paris – présenté par Alexis Barthet au GDR 2023*

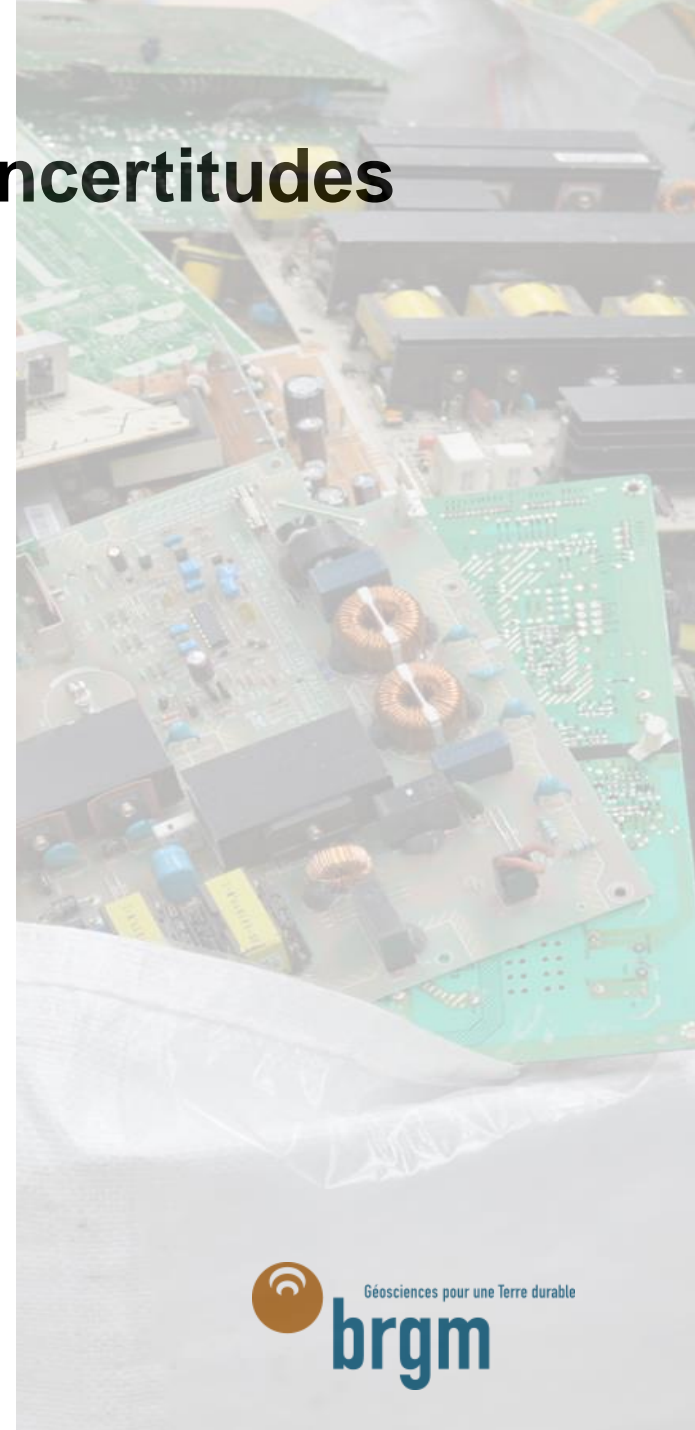


- Approche empirique – guide Eurachem

- Applicable dès lors qu'on opère un certain nombre de répliques de l'intégralité de la procédure
- Permet de calculer une incertitude associée à la mesure
- Permet de comparer les différentes étapes de préparation de la matière



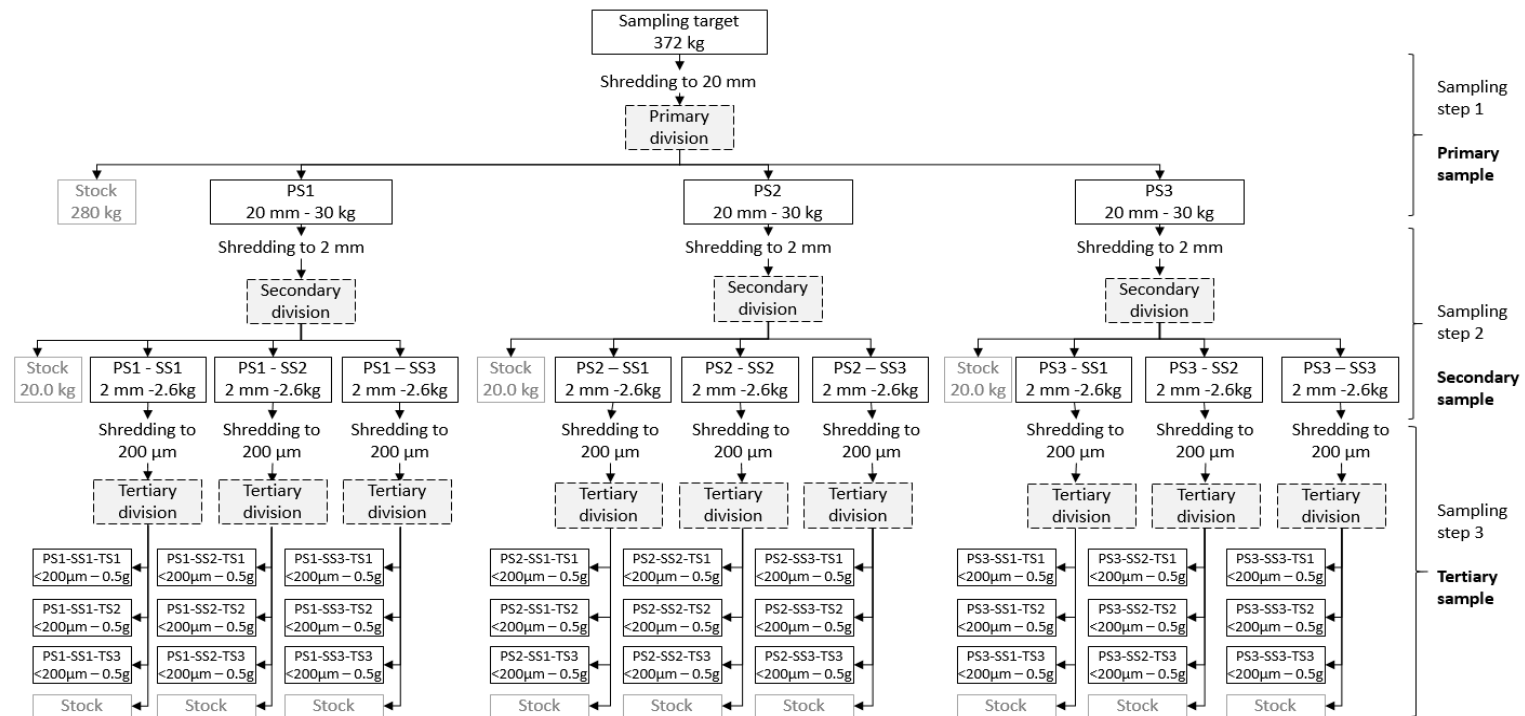
Construction d'un plan d'échantillonnage





# Evaluation de la méthode d'échantillonnage

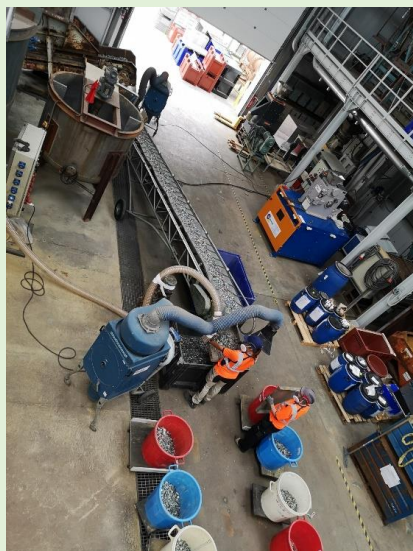
Plan d'échantillonnage – nombreux triplicatas pour avoir assez de données pour les calculs statistiques



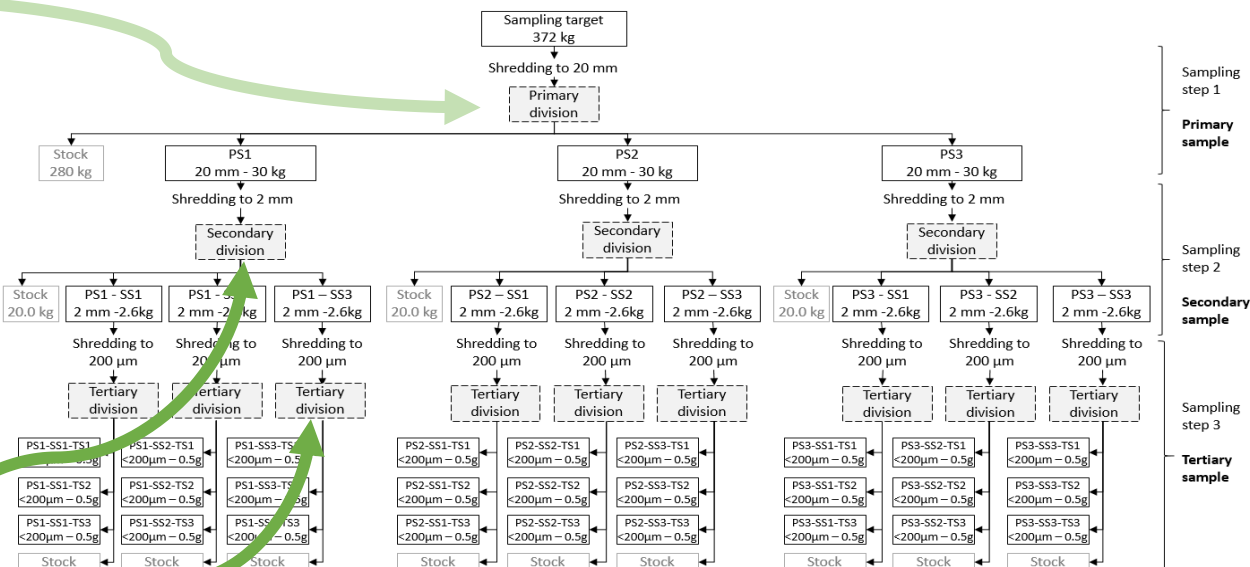
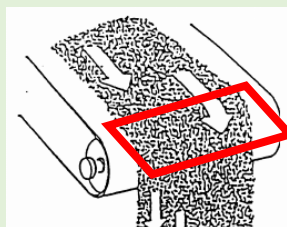
- Utilisation d'outils de division pour assurer l'équiprobabilité de chance d'être piochées
- 27 échantillons analysés
- Analyse par ICP après digestion à l'eau régale (m= 0,5g)

# Evaluation de la méthode d'échantillonnage

## Outils d'échantillonnage



**Division 1 :**  
Division incrémentale  
Echantillonnage sur Bande  
transporteuse  
Flux en mouvement



Division 2 : Diviseur à rifflés  
(60 mm and 30 mm)



Division 3 : Diviseur à rifflés  
(30 mm and 5 mm)



**Division 2 and division 3 :**  
Flux statique  
Division en deux probabiliste



# Evaluation de la méthode d'échantillonnage

## Calcul d'erreurs « a posteriori »

### Traitement statistique

- Normalité de la distribution (Shapiro Wilk) → Non
- Transformation des données en log-normal → Normalité → oui
- Calcul de la variance et de la déviation standard via méthode Eurachem

Formula	“Between tertiary samples” sampling	“Between secondary samples” sampling	“Between primary samples” sampling
Mean value	$\bar{x}_{ij} = \frac{1}{N_{TS}} \sum_{k=1}^{N_{TS}} x_{ijk}$	$\bar{x}_i = \frac{1}{N_{SS}} \sum_{j=1}^{N_{SS}} \bar{x}_{ij}$	$\bar{x} = \frac{1}{N_{PS}} \sum_{i=1}^{N_{PS}} \bar{x}_i$
Sum of squares SS	$SS_{TS} = \sum_{i=1}^{N_{PS}} \sum_{j=1}^{N_{SS}} \sum_{k=1}^{N_{TS}} (x_{ijk} - \bar{x}_{ij})^2$	$SS_{SS} = \sum_{i=1}^{N_{PS}} \sum_{j=1}^{N_{SS}} \sum_{k=1}^{N_{TS}} (\bar{x}_{ij} - \bar{x}_i)^2$	$SS_{PS} = \sum_{i=1}^{N_{PS}} \sum_{j=1}^{N_{SS}} \sum_{k=1}^{N_{TS}} (\bar{x}_i - \bar{x})^2$
Degree of freedom df	$df_{TS} = N_{PS} N_{SS} (N_{TS} - 1)$	$df_{SS} = N_{PS} (N_{SS} - 1)$	$df_{PS} = N_{PS} - 1$
Variance Var	$Var_{TS} = \frac{SS_{TS}}{df_{TS}}$	$Var_{SS} = \frac{1}{N_{TS}} \left( \frac{SS_{SS}}{df_{SS}} - \frac{SS_{TS}}{df_{TS}} \right)$	$Var_{PS} = \frac{1}{N_{TS} N_{SS}} \left( \frac{SS_{PS}}{df_{PS}} - \frac{SS_{SS}}{df_{SS}} \right)$

# Evaluation de la méthode d'échantillonnage

## Calcul d'erreurs « a posteriori »

### Traitement statistique

- Calcul du facteur d'incertitude → « intervalle de confiance » pour des données log-transformées

$$FU = e^{2SD}$$

### Intervalle asymétrique

$$\text{Intervalle de confiance min} = \frac{\bar{x}}{FU}$$

$$\text{Intervalle de confiance max} = FU \cdot \bar{x}$$



# Evaluation de la méthode d'échantillonnage

Résultats sur les valeurs moyennes

*Résultats  
pour 27  
replicatas*

	Métaux de base				Précieux		Terres-rares	
	Cu	Al	Co	Ni	Au	Pd	Pr	Dy
<b>Unité</b>	%	%	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
<b>Valeur moyenne</b>	23	5.3	55	5190	65	3.6	2.1	9.2
<b>Intervalle de confiance inf</b>	19	4.7	29	3270	54	2.7	1.6	7.6
<b>Intervalle de confiance sup.</b>	26	6.1	102	8250	77	4.7	2.8	11.2
<b>Sans unité</b>								
<b>Facteur d'incertitude (FU)</b>	1.16	1.14	1.87	1.59	1.19	1.33	1.31	1.21

L'incertitude est elle acceptable ?

- Si oui, plan ok.
- Si non, que doit-on modifier ? Masse ou granulométrie?

Intervalle non symétrique car les données ont été log-transformées car sur certains métaux elles étaient non normales

Pr, Au : bien réparti dans les sous-échantillons → FU est faible

Co : mal réparti dans les sous-échantillons → FU est élevé

# Evaluation de la méthode d'échantillonnage

## Résultats sur les valeurs moyennes

### Au versus Co

	Métaux de base				Précieux		Terres-rares	
	Cu	Al	Co	Ni	Au	Pd	Pr	Dy
Unit	%	%	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Mean Value	23	5.3	55	5190	65	3.6	2.1	9.2
Value in < 250 µm (82%)	14	6,0	43	3470	68	4,5	2,8	11
Value in 250-500 µm (4%)	38	3,0	70	7190	37	0,9	1,4	5
Value in > 500 µm (14%)	49	0,3	207	14800	17	0,3	0,1	0,1

- Même ordre de grandeur de concentration MAIS différence de  $F_U$ 
  - Pourquoi : différence sur l'hétérogénéité de distribution de ces 2 métaux dans la matrice
  - Pourquoi : comportement différent de ces deux métaux pendant le broyage
  - Concrètement pour une valeur moyenne proche et une même masse d'échantillon (m)

### Cobalt

- Le cobalt se broie difficilement et il reste dans l'échantillon analysé de grosses particules de cobalt
- Peu de particules de Co dans « m »
- Forte variation du nombre de particules de Co piochées entre les 27 échantillons « m »
- Forte incertitude

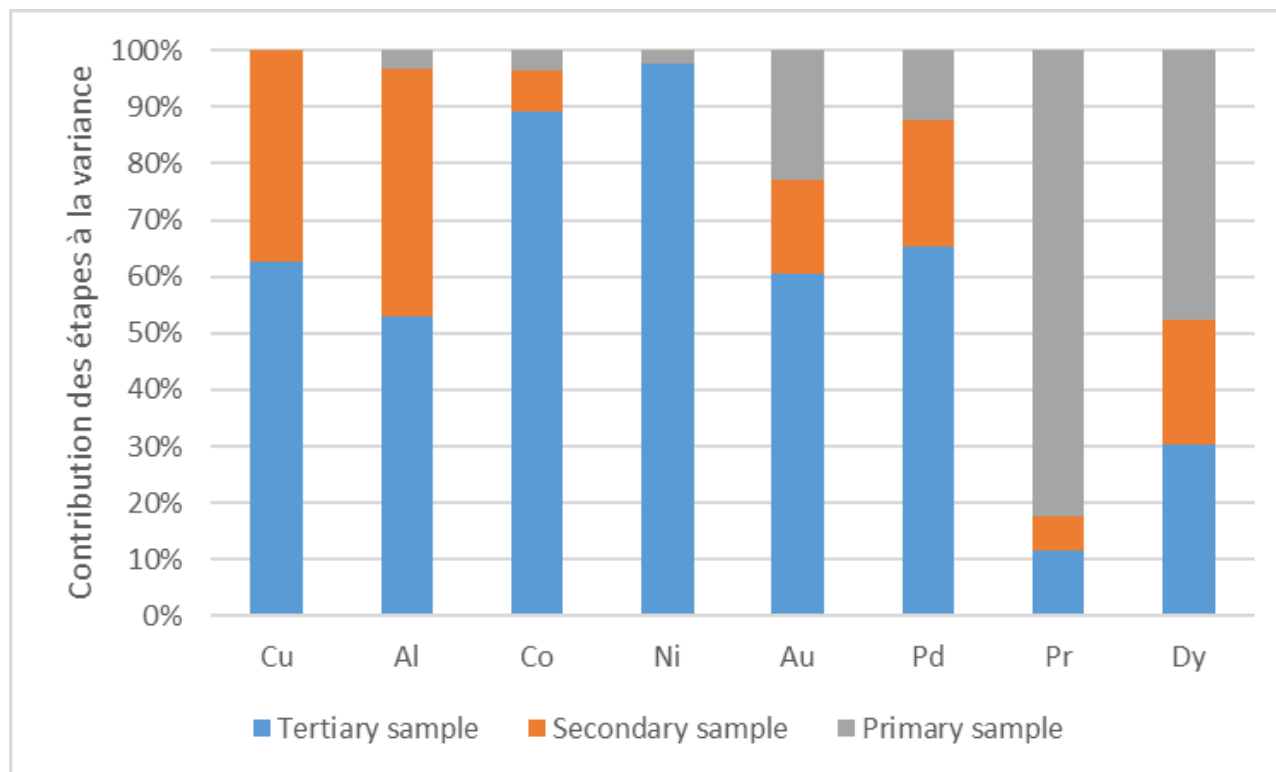
### Or

- L'or se broie facilement, il est finement disséminé en particules très fines
- Beaucoup de particules présente dans « m »
- Faible variation du nombre de particules de « m » piochées entre les 27 échantillons
- Faible incertitude



# Evaluation de la méthode d'échantillonnage

Résultats – étapes du plan les plus impactantes



Si l'incertitude n'est pas acceptable

## Pour Co et Au

- Jouer sur la dernière étape du plan  
→ Augmenter la masse de prise d'essai (> 0,5g) ou réduire la taille (< 200 µm)

## Pour Pr

- Jouer sur la première étape du plan  
→ Augmenter la masse de prise d'essai (> 30 kg) ou réduire la taille (< 20 mm)

# Conclusions

- Exemple des cartes

- Très forte incertitudes sur certains métaux (alors que la moyenne a été faite sur 27 répliqués)
- Forte disparité entre les métaux
  - Forte influence du comportement au broyage des métaux → préparation échantillon impactante → créer une hétérogénéité sélective

- L'élaboration d'un plan d'échantillonnage suit un processus itératif

- Plan à revoir si l'incertitude n'est pas acceptable

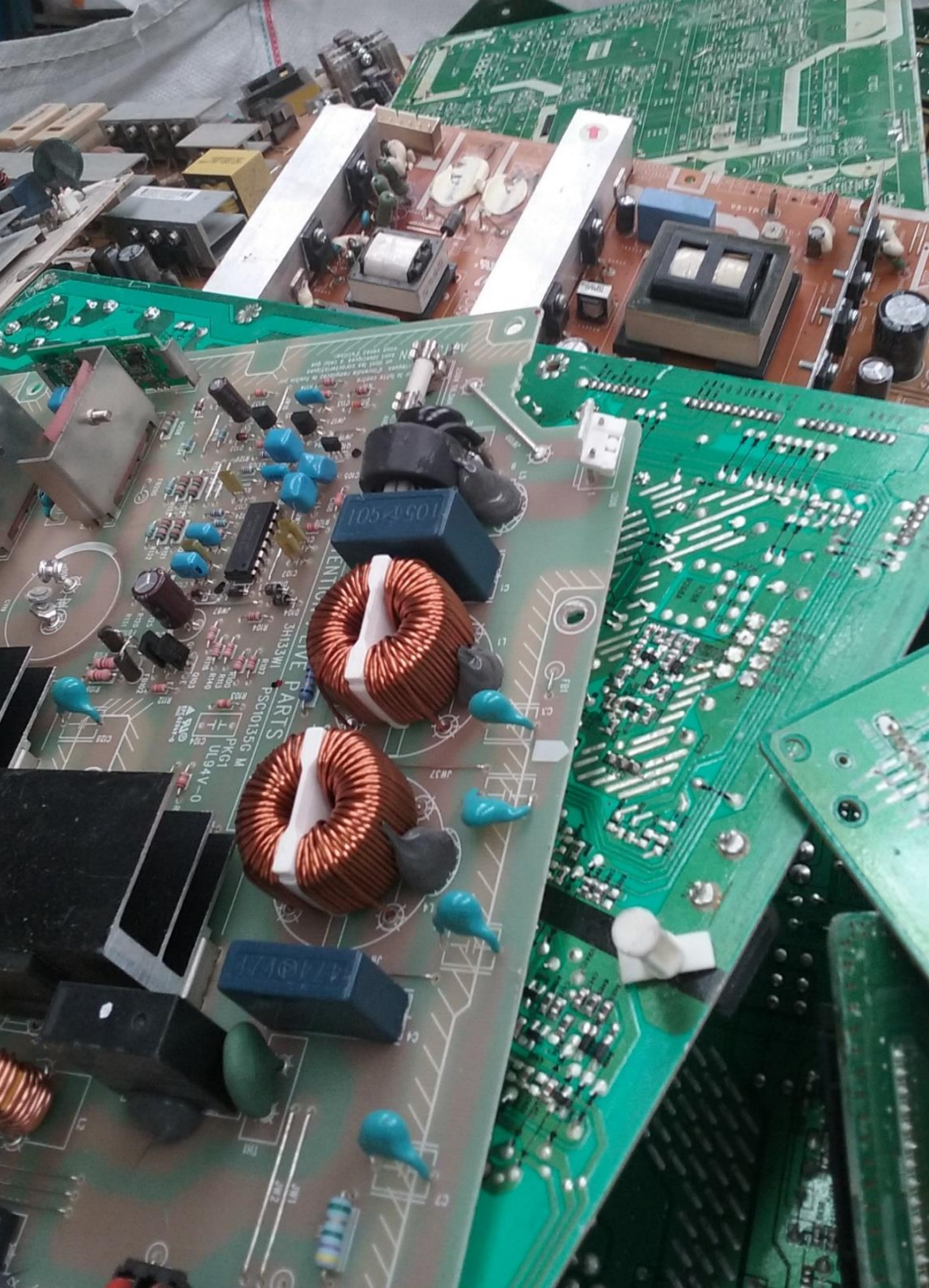
- Essentiel de le maîtriser pour minimiser les incertitudes

- À minima, utilisation des outils de division pour ne pas « encore » plus augmenter « sans le savoir » l'incertitude

- Pas de méthode « toute faite » pour définir le plan d'échantillonnage mais combinaison de nombreux facteurs

- Contrainte de broyage / de temps / d'analyses / ...





**MERCI DE VOTRE ATTENTION**