

D-II-4V2 - : DÉTERMINATION DE LA CONCENTRATION EN MÉTAUX DANS LES ECHANTILLONS DE BOIS

1. Objet

La présente méthode de référence spécifie une procédure de détermination de la concentration en métaux (As, Cr, Cu et Pb) dans les échantillons de « déchets de bois ». Le but étant de classer ces déchets de bois en 2 catégories. Cette classification est nécessaire dans le cadre de l'application l'Arrêté du Gouvernement wallon du 21 février 2013 déterminant les conditions sectorielles relatives aux installations d'incinération et de coïncinération de déchets.

2. Domaine d'application

La présente méthode de référence est applicable à tout type d'échantillon de déchets de bois entrant comme combustible dans une installation de cogénération.

3. Définitions

- Déchets de bois de type A : biomasse naturelle ou bois non traité provenant des chutes de scieries, écorces d'arbres, palettes usagées, caissettes de fruits et légumes
Les installations utilisant ce type de déchets ne sont pas visées par les normes sectorielles relatives aux installations d'incinération et de coïncinération de déchets selon l'AGW du 21 février 2013.
- Déchets de bois de type B : bois traité provenant essentiellement de la démolition des bâtiments et de la récolte d'encombrants (meubles, ...), notamment dans les parcs à conteneurs. Ces déchets de bois sont susceptibles de contenir des composés organiques halogénés ou des métaux lourds à la suite d'un traitement avec des conservateurs du bois ou suite à un revêtement; dès lors, les installations d'incinération et de coïncinération utilisant ce type de déchets de bois sont soumises à l'AGW du 21 février 2013.

4. Principe

L'échantillon est soumis à une division, puis un séchage et ensuite à un broyage selon la NBN EN 14780. Enfin, l'échantillon broyé est minéralisé **au moyen d'acide nitrique, de peroxyde d'hydrogène et d'acide fluorhydrique**.

Les concentrations de traces de métaux dans les extraits obtenus sont alors déterminées à l'aide d'une méthode spectrométrique d'émission atomique (ICP OES) ou **d'une méthode de spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP MS)**.

5. Préparation de l'échantillon selon la NBN EN 14780

L'échantillon est soumis dans un premier temps à une division, le sous échantillon sera représentatif de l'échantillon d'origine. Si l'échantillon est trop humide pour être manipulé, il convient d'effectuer un pré-séchage avant d'envisager le broyage. S'il est nécessaire de sécher un échantillon par la chaleur, il doit être séché dans un four à une température n'excédant pas 40 °C.



L'échantillon est ensuite introduit dans le broyeur à couteaux par l'intermédiaire de la trémie. Un tamis de fond de mailles de 1 mm est utilisé. Effectuer le processus en plusieurs étapes en utilisant si nécessaire un tamis plus fin dans le broyeur à chaque étape, pour finir par le tamis approprié (1mm).

Après l'opération de broyage, le sous-échantillon est étalé sur un plateau pour former une couche d'une profondeur maximale de quelques millimètres et laissé 4 h dans le laboratoire jusqu'à ce qu'il atteigne l'équilibre avec la température et le taux d'humidité du laboratoire. Il est ensuite à nouveau homogénéisé.

Les échantillons doivent être stockés dans des récipients étanches à température ambiante et dans des récipients en plastique.

Le taux d'humidité est déterminé par titrage direct selon la méthode Karl Fisher (NBN EN 15934)

6. Appareillages et matériels utilisés

- Broyeur à couteaux.
- **Micro-ondes**
- Spectromètre d'émission par plasma à couplage inductif HF (ICP OES).
- **Spectromètre de masse avec plasma à couplage inductif (ICP MS)**
- Papiers filtres de porosité 17 à 30 µm.

Selon le matériau, d'autres broyeurs que le broyeur à couteaux peuvent être utilisés.

7. Réactifs utilisés

- Eau de conductivité < 0.1mS/m
- **Acide fluorhydrique de qualité pour analyse (impuretés < 1ppb), 40%**
- **Acide nitrique de qualité pour analyse (impuretés < 1ppb), 65%**
- **Peroxyde d'hydrogène, 30%**
- **Acide borique, 4%**
- Solutions étalons
- Solutions de contrôle

8. Mode opératoire

Minéralisation des échantillons de bois en vue de l'analyse des éléments métalliques en traces

Dans un flacon de minéralisation, peser entre 400 mg et 500 mg d'échantillon homogénéisé, à 1 mg près ;

- **Ajouter 2.5 ml de peroxyde d'hydrogène (à 30%) et attendre 5 minutes ;**
- **Ajouter 5 ml d'acide nitrique (à 65%) ;**
- **Ajouter 0.4 ml d'acide fluorhydrique (à 40%) et fermer le récipient de minéralisation.**

- Chauffer l'échantillon selon le programme de chauffage en rapport avec matériel

Chauffage par résistance

- Pendant une heure, chauffer jusqu'à atteindre une température de 220°C
- Maintenir durant 1h à 220°C.

Chauffage par micro-ondes

- Pendant 15 minutes, chauffer jusqu'à atteindre une température de 190°C
- Maintenir durant 20 minutes à 190°C.

- Après refroidissement, transvaser le minéralisé, ajouter 4 ml d'acide borique saturé (4%), rincer le récipient de minéralisation et ajuster au volume avec de l'eau déminéralisée.

Essais à blanc

Pour détecter des contaminations possibles par les récipients et/ou les réactifs, des essais à blanc doivent être menés régulièrement en parallèle suivant la méthode d'extraction à l'aide d'un bois non traité en utilisant les mêmes quantités de réactifs.

Analyse des éléments métalliques en traces dans les échantillons de bois minéralisés

Les concentrations des éléments en trace sont déterminées à l'aide de la méthode spectrométrie d'émission par plasma inductif haute fréquence (ICP OES) conformément aux principes décrits dans l'ISO 11885 ou à l'aide de la méthode spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP MS) conformément aux principes décrits dans l'ISO 17294-2.

9. Calcul

Par référence à la courbe d'étalonnage (utilisation d'un algorithme), l'appareil détermine la concentration des différents éléments présents dans l'échantillon.

Les valeurs sont exprimées en mg/kgMS en tenant compte du taux d'humidité de l'échantillon pour analyse.

$$X_a = ((X_e * D - X_b) * V) / m$$

$$X_s = (X_a * 100) / (100 - H_e)$$

m : masse de l'échantillon préparé et prélevé pour l'extraction exprimée en g

H_e : humidité de l'échantillon déterminée par la méthode exprimée en %

V : volume dans lequel l'échantillon a été dilué après extraction, exprimé en ml

D : dilution éventuelle de la solution d'extraction avant passage dans l'appareil d'analyse

X_e : est la concentration de l'élément dans la solution diluée de minéralisation de l'échantillon (lecture de l'appareil), exprimée en mg/l

X_b : est la concentration de l'élément dans la solution de l'essai à blanc, exprimée en mg/l

X_a : est la concentration de l'élément dans l'échantillon de bois, exprimée en mg/kg de matière préparée



Xs : est la concentration de l'élément contenu dans l'échantillon de bois, exprimés en mg/kg de matière sèche

10. Sécurité

- Port obligatoire de gants, lunettes de sécurité et tablier de laboratoire lors de la manipulation d'acides et ce sous hotte.
- Chaque composé chimique utilisé doit être traité comme présentant un danger potentiel pour la santé, il est donc recommandé de réduire au minimum les temps d'exposition à ces composés.

11. Rapport d'essai

Le rapport doit contenir au minimum :

- Une référence à la présente méthode de la Région wallonne ;
- L'identification complète de l'échantillon ;
- Les précisions relatives au traitement préalable auquel l'échantillon a éventuellement été soumis ;
- Les résultats du dosage ;
- Les détails opératoires non prévus dans la présente méthode, ainsi que tout facteur ayant pu affecter les résultats.

12. Référence

NBN EN 14780 : Biocombustibles solides – préparation des échantillons.

NBN EN ISO 16968 : Biocombustibles solides – Détermination des éléments mineurs.

NBN EN 15934 : Boues, bio-déchets traités, sols et déchets – Calcul de la teneur en matière sèche par la détermination du résidu sec ou de la teneur en eau.

ISO 11885 : Qualité de l'eau - Dosage d'éléments choisis par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES).

ISO 17294-2 : Qualité de l'eau – Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP MS) – Partie2 : Dosage de 62 éléments.

AGW du 21 février 2013 - Arrêté du Gouvernement wallon déterminant les conditions sectorielles relatives aux installations d'incinération et de coïncinération de déchets (M.B.11.03.2013.).

ISSeP, rapport final (2008-2012) – Valorisation de biomasse issue du bois et des déchets de bois dans les installations d'incinération et de coïncinération. Etude des paramètres et des limites correspondantes permettant de différencier les bois traités des bois non traités.

Résumé du rapport final - Valorisation de biomasse issue du bois et des déchets de bois dans les installations d'incinération et de coïncinération. Etude des paramètres et des limites correspondantes permettant de différencier les bois traités des bois non traités.

