



Décembre 2010

Préparation et analyse de l'échantillon

Élaboration de l'échantillon de laboratoire et préparation de l'échantillon

- (1) L'ensemble de l'échantillon doit être décheté dans le laboratoire au moyen d'un broyeur. Par la méthode des quarts alternés et/ou à l'aide du réducteur à riffles, l'échantillon est ramené à la quantité nécessaire pour son traitement dans le broyeur de laboratoire (env. 0,5-1 kg).
- (2) Le broyage fin de l'échantillon s'effectue avec un broyeur à lames (<1 mm) et un broyeur à billes (<0,1 mm). Les broyeurs cryogéniques ne conviennent pas à cause du risque de contamination (abrasion de plomb).
- (3) L'échantillon de laboratoire à préparer pour l'analyse doit être sec à l'air. Le matériel humide doit être séché dans un endroit bien ventilé ou dans un séchoir (température maximale de séchage: 40 °C).
- (4) L'échantillon de laboratoire doit être divisé après séchage. Une moitié de celui-ci fera office d'échantillon de réserve. Celui-ci sera étiqueté avec la date et le numéro de l'analyse, et conservé au moins six mois.

La teneur en HAP doit être dosée conformément à l'aide à l'exécution de l'OFEV « Méthodes d'analyse dans le domaine des déchets et des sites pollués »¹. La préparation et l'analyse des autres paramètres à mesurer (Annexe A) doivent être effectuées selon l'annexe IV de l'ordonnance allemande sur le bois usagé². Des extraits de l'aide à l'exécution « Méthodes d'analyse pour échantillons solides et aqueux provenant de sites pollués et de matériaux d'excavation » et de l'ordonnance allemande sur le bois usagé sont exposés ci-après.

Les méthodes décrites pour les analyses sont des propositions. D'autres méthodes sont admises si leur équivalence est démontrée. C'est uniquement pour la détermination des teneurs en métaux lourds (arsenic, plomb, cadmium, chrome, cuivre, zinc, mercure) que la préparation doit obligatoirement se faire avec de l'eau régale.

¹ Publication de l'OFEV « Méthodes d'analyse dans le domaine des déchets et des sites pollués », état 2010, télécharger : <http://www.bafu.admin.ch/uv-1027-f>

² Verordnung über Anforderungen an die Verwertung und Beseitigung von Altholz (Altholz-Verordnung), Bundesministerium für Umwelt, Berlin, 2002

1 Analyse de bois haché et de copeaux de bois

1.1 Détermination du taux d'humidité

La détermination du taux d'humidité se fait selon DIN 52183 (édition de novembre 1977). Les résultats seront indiqués en pour-cent en poids.

1.2 Détermination de la teneur en chlore et en fluor

Les échantillons de déchets de bois broyés et secs à l'air sont traités par voie oxydative selon DIN 51727 (édition juin 2001). Les teneurs en chlorures et fluorures de la solution traitée sont déterminées par chromatographie ionique selon DIN EN ISO 10304, partie 1 (édition avril 1995). Les résultats seront indiqués en milligrammes par kilogramme de masse sèche.

1.3 Détermination de l'arsenic, du plomb, du cadmium, du chrome, du cuivre, du zinc et du mercure

Les échantillons de bois usagé broyé et sec à l'air sont traités avec de l'eau régale selon DIN EN 13657 (projet d'octobre 1999). La mesure de la concentration des éléments de la solution s'effectue selon une des méthodes d'analyse suivantes:

Élément	Méthode(s) d'analyse
Arsenic	DIN EN ISO 11969 (édition novembre 1996)
Plomb	DIN 38406, partie 6 (édition juillet 1998) DIN EN ISO 11885 (édition avril 1998) DIN ISO 11047 (édition mai 1998)
Cadmium	DIN EN ISO 5961 (édition mai 1995) DIN EN ISO 11885 (édition avril 1998) DIN ISO 11047 (édition juin 1995)
Chrome	DIN EN 1233 (édition août 1996) DIN EN ISO 11885 (édition avril 1998) DIN ISO 11047 (édition juin 1995)
Cuivre, zinc	DIN 38406, partie 7 (édition septembre 1991) DIN EN ISO 11885 (édition avril 1998) DIN ISO 11047 (édition juin 1995)
Mercure	DIN EN 1483 (édition août 1997) DIN EN ISO 12338 (édition octobre 1998).

Les résultats seront indiqués en milligrammes par kilogramme de masse sèche.

1.4 Détermination du pentachlorophénol (PCP)

1.4.1 Méthode

Le pentachlorophénol et ses sels sont extraits à l'aide de méthanol dans un bain à ultrason, puis, après acétylisation, dosés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons (GC-ECD). Cette méthode est applicable au dosage du PCP dans du bois broyé pour des concentrations comprises entre 0,1 et 100 mg/kg.

1.4.2 Appareillage

- Bain à ultrason avec thermostat
- Chromatographie en phase gazeuse avec détecteur à capture d'électrons et autosampler

³ Verordnung über Anforderungen an die Verwertung und Beseitigung von Altholz (Altholz-Verordnung), Bundesministerium für Umwelt, Berlin, 2002

1.4.3 Produits chimiques et standards

- Méthanol pour l'analyse des résidus
- Cyclohexane et n-hexane pour l'analyse des résidus
- Na₂SO₄, déshydraté, granulé
- PCP en guise de standard en solution méthanolique
- 2,4,6-tribromophénol (TBP) en solution méthanolique en guise de standard interne 1 (ISTD 1)
- PCB 52 comme standard dans le cyclohexane en guise de standard interne 2 (ISTD 2)
- Anhydride acétique pour l'analyse
- Solution K₂CO₃ (0,1 mol/l)
- Sable de mer purifié

1.4.4 Précautions et mesures à prendre pour préparer l'échantillon

1.4.4.1 Nettoyage des instruments

Le nettoyage des instruments en verre se fait par lavage à l'eau additionnée de produit de nettoyage et d'eau distillée, suivi d'un rinçage à l'acétone et au n-hexane.

1.4.4.2 Solutions d'étalonnage

Les solutions concentrées sont élaborées par pesée de substances solides du plus haut degré de pureté et conservées dans l'obscurité à une température de -20 °C.

Concentrations des solutions concentrées:

PCP dans le méthanol	0,5 mg/ml
TBP dans le méthanol	0,5 mg/ml
PCB 52 dans le cyclohexane	0,5 mg/ml.

À partir des solutions concentrées, on élabore par dilution (1:10) des solutions standards à la concentration de 0,05 mg/ml.

1.4.4.3 Étalonnage

L'étalonnage s'effectue sur l'ensemble du processus. À cet effet, on mélange 20 µl, 50 µl, 100 µl, 200 µl et 500 µl de la solution standard de PCP avec 250 µl de la solution standard de TBP sur 5 g de sable de mer, que l'on traite comme décrit plus bas pour l'exécution de l'analyse (cela signifie qu'on emploie du sable de mer au lieu du bois).

Exemple d'étalonnage:

Solution d'étalonnage	PCP (ng/ml)	TBP (ng/ml) ISTD 1	PCB 52 (ng/ml) ISTD 2
1	1,0	10,0	20,0
2	2,0	10,0	20,0
3	5,0	10,0	20,0
4	10,0	10,0	20,0
5	20,0	10,0	20,0

1.4.5 Préparation des échantillons

1.4.5.1 Extraction

Suivant la concentration escomptée, on pèse 1 g, 3 g ou 4 g de bois dans une fiole Erlenmeyer. Sur le bois, on verse 250 µl de solution de TBP (ISTD 1), qu'on laisse agir pendant 30 minutes. Puis on mélange le bois à 50 ml de méthanol et soumet la solution à un traitement aux ultrasons pendant deux heures à 40 °C. Une fois que les matières solides se sont déposées, on aspire l'extrait (environ 25 ml) avec précaution à l'aide d'une pipette Pasteur, on le transvase dans un récipient en verre doté d'une fermeture et on le conserve pour la suite.

1.4.5.2 Acétylisation

Dans un entonnoir à agitation de 150 ml, on dispose 30 ml d'une solution 0,1 molaire de K_2CO_3 , on mélange avec un aliquot de l'extrait (par exemple 1 ml) et on agite le mélange pendant cinq minutes. On ajoute ensuite 2 ml d'anhydride acétique, puis on agite pendant deux minutes. Puis on ajoute 20 ml de cyclohexane, et on agite pendant dix minutes. On jette la phase aqueuse; et on filtre la phase organique dans un ballon gradué de 25 ml à l'aide d'une colonne en verre remplie de Na_2SO_4 . Après addition de 10 μ l de la solution de l'ISTD 2, on complète à exactement 25 ml. Cette solution est utilisée pour l'analyse par chromatographie en phase gazeuse avec détecteur de capture d'électrons (GC-ECD). La concentration de PCP dans l'extrait doit se situer dans la plage couverte par les solutions d'étalonnage.

1.4.6 Analyse par GC-ECD

Conditions liées à la chromatographie en phase gazeuse (GC) (exemple):

Colonne: HP-5 30 m; 0,25 μ m; 0,32 mm ID

Température du four: 50 °C (1 min) 20 °C/min 160 °C (0 min) 8 °C/min 310 °C (5 min)

Température du détecteur: 350 °C
Température de l'injecteur: 250 °C
Mode d'injection: split/splitless
Gaz vecteur: pression initiale H_2 (35 kPa)
Gaz make-up: N_2 (60 ml/min)

Les mesures suivantes doivent être effectuées:

- Valeurs à blanc: appareils (cyclohexane pur)
substances chimiques (exécution de tout le processus sans échantillon de bois)
analyse d'un bois non contaminé
- Solutions d'étalonnage
- Extraits d'échantillons selon méthode de préparation décrite.

Pour garantir la qualité des résultats des analyses, il est nécessaire de vérifier constamment les taux de redondance du standard interne 1 acétylé (tribromophénol) par comparaison avec ceux du standard interne 2 (PCB 52).

1.4.7 Évaluation

1.4.7.1 Principe

Tout d'abord, il s'agit d'établir une droite d'étalonnage avec les solutions standards (voir chapitre 1.4.7.2); puis, on détermine la teneur en PCP dans un extrait d'échantillon au moyen de ces droites d'étalonnage (voir chapitre 1.4.7.3).

1.4.7.2 Calibrage sur l'ensemble du processus

Pour établir les droites d'étalonnage, on reporte le quotient de la surface du pic du standard de PCP acétylé à celle du TBP acétylé par rapport au quotient des concentrations correspondantes d'après l'équation suivante:

$$\frac{a_{PCP}}{a_{TBP}} = S \times \frac{C_{PCP}}{C_{TBP}} + b$$

où:

a_{PCP}	indicateur de la mesure du standard PCP acétylé (par exemple surface du pic)
a_{TBP}	indicateur de la mesure du standard TBP acétylé (par exemple surface du pic)
s	pente des droites d'étalonnage
C_{PCP}	concentration massique du PCP acétylé dans les solutions d'étalonnage en ng/ml
C_{TBP}	concentration massique du TBP acétylé dans les solutions d'étalonnage en ng/ml
b	ordonnée des droites d'étalonnage à l'origine

Calcul de la teneur en PCP:

La teneur en PCP dans l'échantillon de bois peut être déterminée d'après l'équation suivante tirée des droites d'étalonnage multipoints:

$$\text{teneur}_{PCP} = \frac{a_{PCP}/a_{TBP} - b}{s \times m} \times C_{TBP} \times f \times v : 1000$$

où:

teneur_{PCP}	teneur en PCP dans l'échantillon en mg/kg
C_{TBP}	concentration massique du TBP dans l'extrait de l'échantillon en ng/ml
m	masse du bois utilisée pour l'extraction en g
a_{TBP}	indicateur de la mesure du standard TBP dans l'extrait de l'échantillon (par exemple surface du pic)
a_{PCP}	indicateur de la mesure du PCP analysé dans l'extrait de l'échantillon (par exemple surface du pic)
f	rapport du volume total de l'extrait au volume de l'aliquot utilisé pour la dérivation (par exemple 50 ml/2 ml = 25)
v	volume de la solution finale utilisée pour l'analyse en ml (par exemple 25 ml)
s	pente des droites d'étalonnage
b	ordonnée des droites d'étalonnage à l'origine

1.4.7.3 Présentation des résultats

Les résultats seront exprimés en milligrammes par kilogramme de masse sèche.

1.5 Dosage des polychlorobiphényles (PCB)

L'échantillon de déchet de bois broyé, sec à l'air, est extrait, après adjonction d'un standard interne, avec du n-hexane dans l'appareil de Soxhlet ou par un procédé d'extraction comparable. Les congénères de PCB contenus dans l'extrait sont libérés dans une large mesure des impuretés indésirables par des procédés de lavage appropriés, en particulier une combinaison d'une colonne de séparation d'acide benzènesulfonique avec une colonne de silicagel. La détermination des congénères du PCB (Ballschmiter n° 28, 52, 101, 138, 153, 180) s'effectue par chromatographie capillaire en phase gazeuse avec détecteur à capture d'électrons (ECD) en application de la norme DIN 38414, partie 20 (édition janvier 1996). La teneur totale en PCB est la somme des fractions massiques déterminées pour chacun des congénères du PCB, rapportée à la masse sèche de l'échantillon de bois usagé, multipliée par le facteur cinq et arrondie à 0,1 mg/kg.

Extrait de la publication de l'OFEV « Méthodes d'analyse pour échantillons solides et aqueux provenant de sites pollués et de matériaux d'excavation »

Remarque:

Les indications sous « Conservation et entreposage » et « Préparation des échantillons » ont été adaptées aux échantillons de bois.

S-13 Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) des échantillons solides

Paramètres	Hydrocarbures aromatiques polycycliques: Acénaphène, acénaphylène, anthracène, benz(a)anthracène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(g,h,i)perylène, benzo(a)pyrène, chrysène, dibenz(a,h)anthracène, fluoranthène, fluorène, indéno(1,2,3-c,d)pyrène, naphthalène, phénanthrène, pyrène (16 HAP selon EPA)
Conservation et entreposage	Pas de mesures particulières; transporter les échantillons dans des récipients étanches (baloxe recouvert d'une feuille plastique afin d'éviter la perte des fractions fines, ou dans un big bag)
Préparation des échantillons	Voir pages précédentes Annexe C: Préparation et analyse des échantillons
Traitement des échantillons	Extraction complète ASE, Soxhlet, Soxterm, liquide-liquide des échantillons humides ou séchés à l'air (le cas échéant, avec addition de sulfate de sodium) à l'aide d'un solvant approprié.
Méthode de mesure	GC-MS ou HPLC
Expression de la teneur	en mg/kg d'échantillon sec (105°C) Teneur de chaque substance et teneur totale HAP = teneur totale des 16 HAP selon EPA 610
Limite de quantification	0,01 - 0,02 mg/kg Ms (pour chaque substance) 0,2 mg/kg (somme des 16 HAP)
Bibliographie	EPA 3541, 3545, 8270 ⁴
Autres méthodes	Les méthodes d'extraction avec un rendement égal à celui obtenu au Soxhlet peuvent également être utilisées (p. ex. extraction à froid ou extraction par agitation).

⁴ Environmental Protection Agency (EPA): SW-846 Series, Test methods for evaluating solid waste Physical/Chemical Methods; 1989