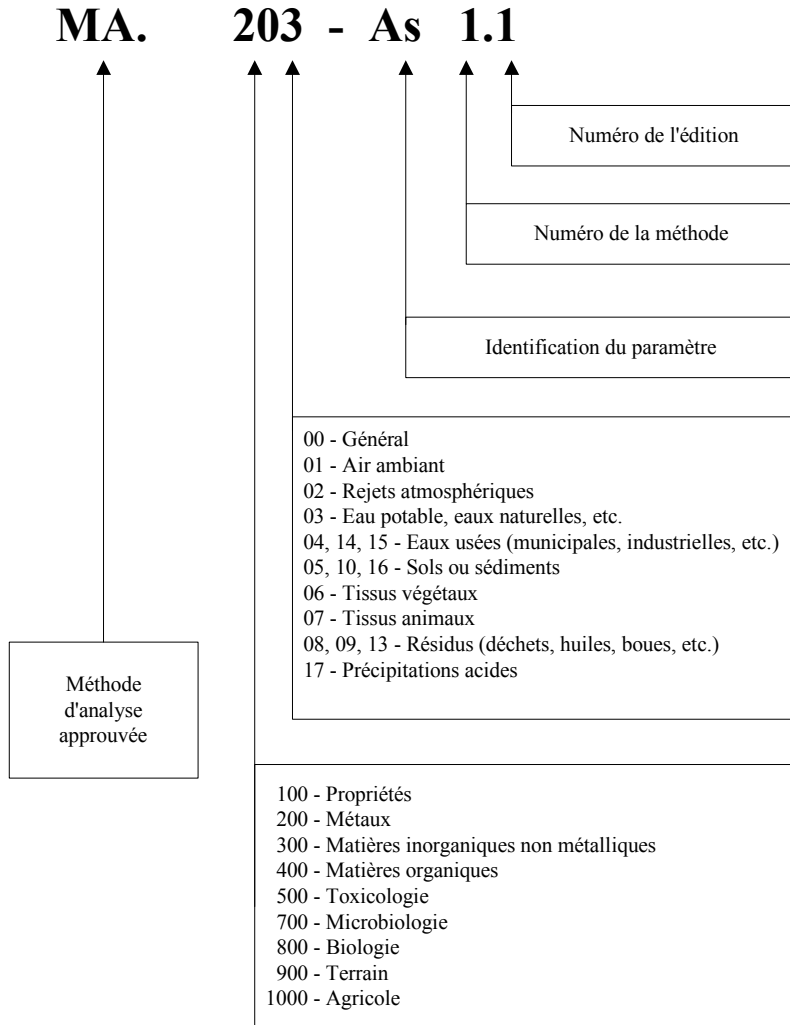


MA. 400 – HCHO 1.0
Édition : 1999-12-06
Révision : 2003-09-18 (2)

Méthode d'analyse
Détermination du formaldéhyde : méthode
colorimétrique avec l'acide chromotrope

Exemple de numérotation :



ÉDITION APPROUVÉE LE : 6 décembre 1999

Historique de la méthode

La première version de ce document a d'abord servi à remplacer la méthode MENVIQ. 89.10/404 - HCHO 1.1 initialement écrite pour les eaux. Depuis septembre 2003, la révision effectuée a spécialisé cette méthode pour les matières solides puisqu'une autre méthode, celle-ci par dérivation, est utilisée pour les matières liquides aqueuses.

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC,
Détermination du formaldéhyde; Méthode colorimétrique avec l'acide chromotrope.
MA. 400 – HCHO 1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, 2003, 13 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
1. DOMAINE D'APPLICATION	7
2. PRINCIPE ET THÉORIE	7
3. FIABILITÉ	7
3.1. Interférences	7
3.2. Limite de détection	8
3.3. Limite de quantification	8
3.4. Sensibilité	8
3.5. Fidélité	8
3.6. Justesse	8
3.7. Pourcentage de récupération	8
4. CONSERVATION	8
5. APPAREILLAGE	9
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	9
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	10
7.1. Analyse du formaldéhyde	10
7.2. Distillation	10
7.3. Dosage	10
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	11
8.1. Calcul de la concentration du formaldéhyde contenu dans l'échantillon	11
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	12
10. BIBLIOGRAPHIE	13

INTRODUCTION

Les aldéhydes sont connus pour leur goût fort, leur odeur, leur corrosivité et les problèmes de santé causés par certains d'entre eux. Le terme aldéhyde est utilisé pour regrouper les composés carbonylés de type CHO qui peuvent être dosés sous certaines conditions. Le choix du formaldéhyde comme composé de référence est en raison du fait qu'il est le composé carbonylé le plus simple.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode permet la détermination du formaldéhyde dans les matières solides. Elle peut aussi servir à la détermination du formaldéhyde dans les matières liquides aqueuses mais n'est pas validée statistiquement. Une autre méthode est disponible au Centre d'expertise et permet une détermination du formaldéhyde dans les matières liquides aqueuses. Malgré cela, le protocole traitant des matières liquides aqueuses est disponible à l'intérieur de cette méthode.

Le domaine de linéarité lors du dosage par réaction colorimétrique se situe entre 0,1 et 5,0 mg/l de formaldéhyde.

Le domaine d'application, exprimé en mg/kg pour les matières solides varie en fonction des quantités extraites et des dilutions effectuées sur les échantillons analysés.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Le formaldéhyde réagit avec l'acide chromotrope en milieu acide sulfurique pour former un complexe de couleur pourpre dont l'absorbance à 580 nm est proportionnelle à la concentration du formaldéhyde.

3. FIABILITÉ

Les termes suivants sont définis dans le document DR-12-VMC, intitulé « Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie ».

3.1. INTERFÉRENCES

Les aldéhydes insaturés, l'éthanol et les alcools à poids moléculaire élevé, les oléfines, les phénols, certains alcènes (éthylène, propylène et le 2-méthyl-1,3-butadiène) et les hydrocarbures aromatiques sont les principales interférences négatives connues.

Les phénols amènent une interférence négative de l'ordre de 10 à 20 % lorsqu'ils sont présents dans un rapport 8 : 1 avec le formaldéhyde. Par contre, les aldéhydes saturés donnent moins de 0,01 % d'interférence positive.

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

La limite de détection est de 0,36 mg/kg pour des matières solides.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification est de 1,21 mg/kg pour des matières solides.

3.4. SENSIBILITÉ

Dans les conditions utilisées au laboratoire, la pente de la courbe d'étalonnage se situe aux environs de 0,15 mg/l.

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Réplicabilité

La réplicabilité d'une série de mesures (n = 10) est de 0,09 mg/kg pour des matières solides à une concentration de 1,6 mg/kg.

3.5.2. Répétabilité

Pour les matières solides, la répétabilité d'une série de mesures (n = 9) obtenue avec des échantillons de contrôle de la qualité est de 3,9 % à une concentration de 5 mg/kg.

3.6. JUSTESSE

La justesse d'une série de mesures (n = 10) est de 109 % à une concentration de 1,6 mg/kg pour des matières solides.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Pour des matières solides, le pourcentage de récupération basé sur une série de mesures (n = 10) à une concentration de 1,6 mg/kg est de 109 %.

4. **CONSERVATION**

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de verre jetable et, de façon générale, le conserver à 4 °C. Lorsqu'il s'agit spécifiquement de sols, l'échantillon est congelé (se référer au Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales, cahier 5).

Le délai de conservation est de 28 jours pour les matières solides et est indéfini si l'échantillon est congelé dans le cas des sols spécifiquement.

5. APPAREILLAGE

- 5.1. Spectrophotomètre visible
- 5.2. Étuve
- 5.3. Agitateur Vortex
- 5.4. Balance dont la sensibilité est de 0,01 g

NOTE – Toute la verrerie est lavée selon le document de référence interne DR-09-04-COL-01, intitulé : « Instructions de lavage ».

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité A.C.S., à moins d'indication contraire.

L'eau utilisée pour la préparation des réactifs et des solutions étalons est filtrée sur une membrane de 5 µm, traitée sur charbon activé, déminéralisée puis distillée.

- 6.1. Acide sulfurique, H₂SO₄ (CAS n° 7664-93-9)
- 6.2. Sel de sodium de l'acide chromotrope, (OH)₂-C₁₀H₄-(SO₃Na)₂•2H₂O (CAS n° 5808-22-0) 1 % P/V

Dissoudre, par exemple, 0,5 g du sel de sodium de l'acide chromotrope dans environ 30 ml et compléter à 50 ml avec de l'eau.

NOTE – Cette solution doit être préparée à chaque jour et conservée à l'abri de la lumière.

- 6.3. Solution aqueuse de formaldéhyde (CAS n° 50-0-0) à 37 % (P/V).
- 6.4. Solutions pour l'étalonnage du spectrophotomètre

Préparer des solutions aqueuses à 1000, 100 et 10 mg/l de formaldéhyde à partir de la solution à 37 % (P/V) (cf. 6.3) et effectuer des dilutions dans l'eau pour obtenir les concentrations ci-dessous.

Étalon de dosage	Concentration utilisée (mg/l)				
Formaldéhyde	0,1	0,5	2,0	3,0	5,0

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des « Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en chimie », DR-12-SCA-01, sont suivies afin de s'assurer d'une fréquence d'insertion adéquate en ce qui concerne les éléments de contrôle et d'assurance de la qualité (blanc, matériaux de référence, duplicata, etc.). Tous ces éléments d'assurance et de contrôle de la qualité suivent les mêmes étapes du protocole analytique que les échantillons.

7.1. ANALYSE DU FORMALDÉHYDE

7.1.1. Échantillons solides

- Faire une lixiviation dans l'eau et ce, dans des proportions 10 :100 P/V pendant au moins 16 heures. Si possible, utiliser un poids minimum de 50 g d'échantillon. Peser ce poids avec précision. Donc, un échantillon de 50g, par exemple, serait lixivié dans un volume de 500 ml.
- Filtrer l'échantillon sur 0,45 µm en utilisant un système à filtration par pression positive.

7.1.2. Échantillons aqueux

- Si l'échantillon contient des matières en suspension, filtrer environ 500 ml d'échantillon en utilisant un filtre, rincé à l'eau distillée, Whatman n° 41 ou n° 40 selon la grosseur des particules.

7.2. DISTILLATION

- Afin d'éliminer les interférences et éviter l'hydrolyse de certains composés en milieu acide sulfurique, tous les échantillons doivent être distillés en milieu neutre.
- Verser dans le ballon à distillation environ 300 ml d'échantillon. Ajouter quelques pierres à ébullition et procéder à la distillation jusqu'à sec.

7.3. DOSAGE

- Environ 30 minutes avant de prendre les lectures, effectuer la mise sous tension du spectrophotomètre.
- Ajuster les conditions d'opération selon les spécifications du fabricant et doser à la longueur d'onde de 580 nm.
- Dans une série d'éprouvettes de 18 x 150 mm étalonnées à 25 ml, introduire 5 ml d'H₂O (témoin) ou 5 ml d'échantillon ou 5 ml des solutions étalons du formaldéhyde à 0,1, 0,5, 2,0, 3,0 et 5,0 mg/l.

- Ajouter 0,5 ml de la solution d'acide chromotrope 1 % P/V et mélanger à l'aide d'un agitateur Vortex.
- Ajouter lentement 10 ml d'H₂SO₄ concentré.

NOTE – Attention au dégagement de chaleur.

- Refermer le bouchon et agiter par inversion afin de bien mélanger l'eau et l'acide.
- Mettre les éprouvettes dans une étuve à 105 °C pendant 30 minutes afin de compléter le développement de la couleur.
- Retirer de l'étuve et laisser refroidir. Compléter à 25 ml avec de l'H₂O, agiter par inversion et laisser refroidir à la température de la pièce.
- Procéder aux lectures de l'absorbance.
- Ajuster le zéro d'absorbance avec la solution témoin dans la cellule d'échantillon.

NOTE – Si une lecture d'échantillon est hors courbe, il est possible de diluer l'échantillon développé directement dans le témoin développé (jusqu'à un maximum de 5X) et de prendre de nouveau la lecture d'absorbance. Si la dilution de 5X est encore hors courbe, il faudra recommencer le dosage en diluant l'échantillon au départ.

- Doser les étalons, échantillons et éléments de contrôle de la qualité selon la séquence décrite ci-dessous. Cette séquence est élaborée à titre indicatif.
 - 1- témoin
 - 2- étalon de 0,1 mg/l
 - 3- étalon de 0,5 mg/l
 - 4- étalon de 2,0 mg/l
 - 5- étalon de 3,0 mg/l
 - 6- étalon de 5,0 mg/l
 - 7- éléments de contrôle de la qualité
 - 8- série d'échantillons

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

8.1. CALCUL DE LA CONCENTRATION DU FORMALDÉHYDE CONTENU DANS L'ÉCHANTILLON

Tracer la courbe d'étalonnage à partir des mesures d'absorbance et de la concentration des solutions étalons. La courbe d'étalonnage est considérée comme acceptable si le facteur de corrélation est supérieur à 0,995.

Déterminer la concentration du formaldéhyde contenue dans les échantillons à l'aide de cette courbe.

Pour les échantillons solides, les résultats sont exprimés en mg/kg du formaldéhyde d'après l'équation suivante :

$$C = \frac{A \times V_1 \times F}{P_1}$$

où :

- C : concentration du formaldéhyde contenue dans l'échantillon (mg/kg);
- A : concentration du formaldéhyde contenue dans la solution dosée (mg/l);
- V₁ : volume d'extrait aqueux (ml);
- P₁ : poids d'échantillon extrait (g);
- F : facteur de dilution si nécessaire.

NOTE – Le pourcentage d'humidité est déterminé sur un sous-échantillon si le résultat sur base sèche doit être exprimé.

Pour les échantillons aqueux, les résultats sont exprimés directement en mg/l du formaldéhyde d'après l'équation suivante :

$$C = A \times F$$

où :

- C : concentration du formaldéhyde contenue dans l'échantillon (mg/l);
- A : concentration du formaldéhyde contenue dans la solution dosée (mg/l);
- F : facteur de dilution.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les termes utilisés dans cette section sont définis au document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit :

Le blanc de la méthode doit être inférieur à la limite de quantification.

Les résultats obtenus pour l'analyse de duplicata ou replica ne doivent pas différer de plus de 30 % entre eux lorsqu'ils sont supérieurs à au moins dix fois la limite de détection.

En ce qui concerne les matériaux de référence et les matériaux de référence certifiés, les résultats doivent se situer dans l'intervalle défini par le délégué qualité.

10. BIBLIOGRAPHIE

AFGHAN, BADAR K., ACHUT V. KULKARNI, RICKY LEUNG et JAMES F. RYAN, The Determination of Formaldehyde and Related Compounds in Water and Industrial Effluents, Environmental Letters, 7 (1), 1974, pp. 53-65.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en chimie, DR-12-SCA-01, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie, DR-12-VMC, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

INTERSOCIETY COMMITTEE, Methods of Air Sampling and Analysis, American Public Health Association, Washington DC, 1972, pp. 110-198.

MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT DU QUÉBEC - Centre d'expertise en analyse environnementale. Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales, cahier 5 - Échantillonnage des sols, 2^e éd., Sainte-Foy, Les éditions Le Griffon d'argile, 2001, 74 p.