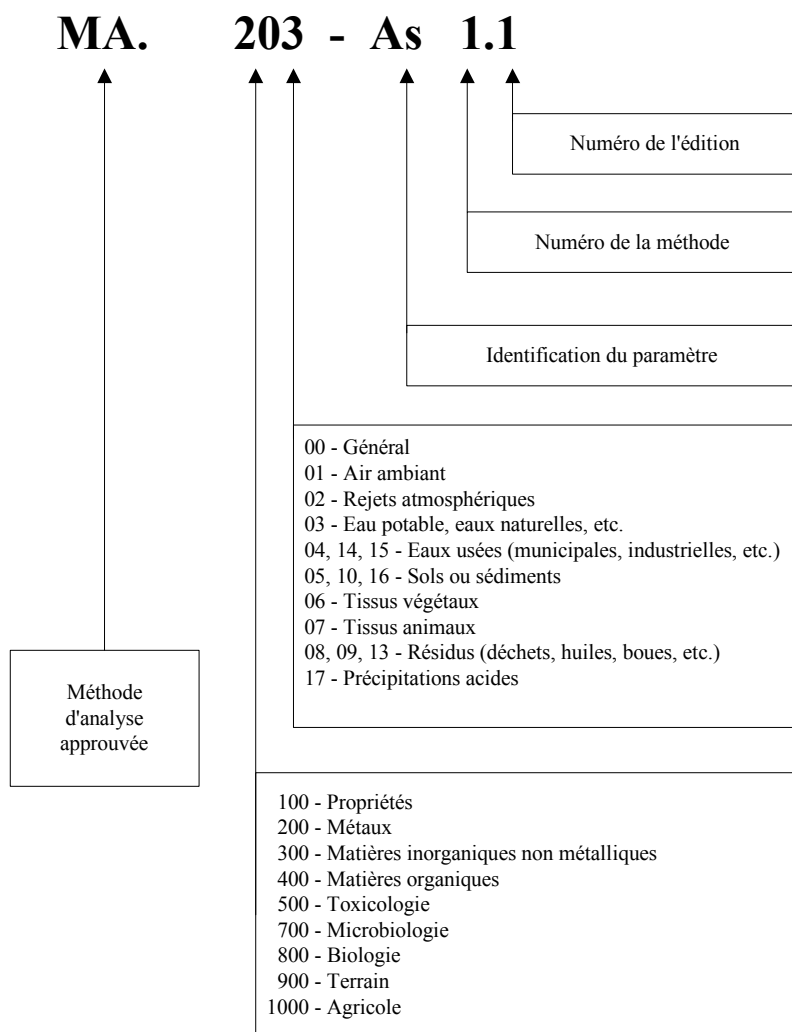


MA. 300 – Hal 2.1
Édition : 2005-01-13

Méthode d'analyse

Détermination des halogènes totaux : méthode de combustion avec une bombe calorimétrique, suivie d'un dosage par chromatographie ionique

Exemple de numérotation :



Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC,
Détermination des halogènes totaux : méthode de combustion avec une bombe calorimétrique, suivie d'un dosage par chromatographie ionique. MA. 300 – Hal. 2.1,
Ministère de l'Environnement du Québec, 2005, 10 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	5
3. FIABILITÉ	5
3.1 Interférence	5
3.2 Limites de détection	6
3.3 Limite de quantification	6
3.4 Sensibilité	6
3.5 Fidélité	6
3.6 Justesse	6
3.7 Pourcentage de récupération	6
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	6
5. APPAREILLAGE	6
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	7
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	7
7.1 Préparation de l'échantillon	7
7.2 Dosage	8
7.3 Préparation spéciale de la verrerie	9
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	9
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	9
10. BIBLIOGRAPHIE	9

INTRODUCTION

Les halogènes sont une famille d'éléments comprenant le fluor, le chlore, le brome, l'iode et l'astate. Le chlore et le fluor sont largement utilisés dans la synthèse de produits organiques. Ces composés organiques halogénés sont employés dans presque tous les secteurs de l'industrie.

Selon le Règlement sur les matières dangereuses, la concentration maximale en halogènes totaux dans une huile usée utilisée à des fins énergétiques dans les équipements de combustion dont la puissance est supérieure à 10 MW ne doit pas excéder 1 500 mg/kg. De plus, la concentration maximale en halogènes totaux dans une huile usée utilisée à des fins énergétiques pour les autres équipements de combustion ne doit pas excéder 1 000 mg/kg.

Cette méthode est adaptée de la méthode D 808 intitulée « Chlorine in new and used petroleum Products (Bomb method) » de l'American Society for Testing and Materials.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination des halogènes totaux dans les huiles. Les composés halogénés chlorés étant retrouvés presque exclusivement dans les huiles usées, cette méthode tient compte uniquement des chlorures.

Le domaine d'étalonnage par chromatographie ionique se situe entre 0,2 mg/l et 20 mg/l pour les chlorures.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Dans une première étape, l'échantillon est oxydé par une combustion dans une bombe calorimétrique contenant de l'oxygène sous pression. Les halogènes libérés sous forme d'halogénures par la combustion sont absorbés dans de l'eau.

Dans une seconde étape, les chlorures sont séparés dans une colonne de chromatographie ionique à l'aide d'un éluant approprié. Le temps de rétention diffère pour chacun des anions, ce qui permet de les identifier et de les doser. Ils sont dosés à l'aide d'un détecteur conductivimétrique et la conductivité mesurée est proportionnelle à la concentration de l'anion dans l'échantillon.

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 INTERFÉRENCE

La combustion peut être incomplète pour des échantillons contenant plus que 25 % d'eau. L'addition d'huile minérale à l'échantillon pour la combustion permet de contrer cette interférence.

3.2 LIMITES DE DÉTECTION

La limite de détection est de 42 mg/kg pour les chlorures.

3.3 LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification est de 142 mg/kg pour les chlorures.

3.4 SENSIBILITÉ

Cette section est sans objet, car le dosage est fait selon la méthode MA. 300 – Ions 1.2.

3.5 FIDÉLITÉ

3.5.1 Répliquabilité

La répliquabilité d'une série de mesure est de ± 7 mg/kg Cl à une concentration de 246 mg/kg Cl.

3.5.2 Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesures est de ± 140 mg/kg Cl à une concentration de 2 060 mg/kg Cl.

3.6 JUSTESSE

Lors d'essai, l'erreur relative a été de 4,4 % à une concentration de 2 060 mg/kg.

3.7 POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Lors d'essais, le pourcentage de récupération pour les halogènes totaux a été de 106 %.

4. **PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION**

Les renseignements sur les modes de prélèvement et de conservation des échantillons sont présentés dans le document DR-09-01, intitulé « Modes de prélèvement et de conservation des échantillons relatifs à l'application du Règlement sur les matières dangereuses ».

5. **APPAREILLAGE**

5.1 Système de combustion incluant :

- bombe calorimétrique à oxygène de 300 ml;
- manomètre et détendeur;
- support pour la bombe;

- boîte de mise à feu;
- bain d'eau;
- gaz : oxygène.

5.2 Balance analytique avec une sensibilité de 0,1 mg

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous 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 de l'eau distillée ou déminéralisée.

À moins d'indication contraire, les solutions préparées peuvent être conservées indéfiniment à la température ambiante. Elles doivent cependant être refaites si un changement de couleur est noté ou s'il y a formation de précipité.

6.1. Hydroxyde de sodium, NaOH (CAS n° 1310-73-2)

6.2. Huile minérale, (CAS n° 8042-47-5)

6.3. Phénol rouge, (CAS n° 143-74-8)

6.4. Solution d'hydroxyde de sodium 0,01 N

Dissoudre 0,4 g de NaOH (*cf.* 6.1) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1000 ml avec de l'eau.

6.5. Solution d'indicateur phénol rouge

Dissoudre 0,1 g de phénol rouge (*cf.* 6.3) dans 28 ml de NaOH 0,01 N (*cf.* 6.4) et compléter à 250 ml avec de l'eau.

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 PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

NOTE – Pour chaque série d'échantillons, utiliser la même procédure pour le dosage d'un témoin constitué d'huile minérale.

- Installer la tête de la bombe sur son support.
- Verser 40 ml d'eau dans la base de la bombe.
- Dans la capsule de la bombe, peser précisément environ 0,5 g d'échantillon homogène et 0,5 g d'huile minérale (cf. 6.2). Agiter légèrement la capsule. Le poids total d'échantillon et d'huile dans la bombe ne doit pas excéder 1,0 g.
- Déposer la capsule sur l'électrode à anneau et placer le fil d'allumage de façon à ce qu'une longueur d'au moins 2 mm trempe dans l'échantillon. Le fil d'allumage ne doit pas toucher à la capsule. Insérer immédiatement la tête de la bombe sur la base et fermer à l'aide de l'anneau en vissant à la main fermement mais sans forcer. Manipuler la bombe avec soin pour éviter que l'échantillon ne s'échappe de la capsule.
- Installer la bombe dans son étau et admettre 30 atm d'oxygène.
- Verser de l'eau dans le seau du calorimètre jusqu'à la marque (1,8 litres).
- À l'aide des pinces spéciales, introduire la bombe dans le seau du calorimètre. L'eau doit couvrir le dessus de la bombe en excès d'au moins 1 cm.
- Fixer les fils de la boîte de mise à feu sur la tête de la bombe. Après 30 secondes, vérifier l'étanchéité de la bombe en s'assurant qu'aucune bulle d'air ne s'échappe de la bombe.
- Appuyer sur le bouton de mise à feu. Ne pas placer sa tête ou ses bras au-dessus de la bombe, c'est le moment où une bombe affaiblie pourrait céder.
- Attendre environ 5 minutes.
- Détacher les fils de la boîte de mise à feu. Retirer la bombe du seau du calorimètre et la porter sous la hotte. Dévisser la valve de sortie d'air de façon que les gaz s'évacuent pendant plus d'une minute. Refermer la valve de sortie d'air et agiter la bombe pendant environ 30 secondes. Dévisser le couvercle de la bombe et transférer le liquide dans une bouteille de plastique.
- Nettoyer la bombe avec du savon et rincer avec de l'eau entre deux échantillons.
- La bombe doit être inspectée visuellement à chaque utilisation afin de vérifier l'usure des pièces. Une fois par année, elle doit être démontée et les pièces usées remplacées.

7.2 DOSAGE

L'échantillon est dilué avec de l'eau par un facteur de 10. Une goutte d'indicateur phénol rouge (cf. 6.5) est ajouté et le pH est ajusté au moyen d'une solution de NaOH de concentration appropriée jusqu'au changement de coloration jaune au rouge-rose.

Les chlorures sont dosés par chromatographie ionique avec un détecteur conductivimétrique en utilisant comme éluant une solution de carbonate de sodium et de bicarbonate de sodium.

Les détails concernant le dosage des chlorures sont donnés dans le document MA. 300 - Ions 1.2, intitulé « Détermination des anions : méthode par chromatographie ionique ».

7.3 PRÉPARATION SPÉCIALE DE LA VERRERIE

Aucun soin autre que le lavage et le séchage de la verrerie n'est nécessaire pour la détermination des halogènes totaux.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

$$A = \left(\frac{B - C}{E} \right) \times V \times F$$

où

- A : concentration des chlorures (mg/kg);
- B : concentration des chlorures dans la solution dosée (mg/l);
- C : concentration des chlorures dans le témoin (mg/l);
- E : poids d'échantillon (g);
- F : facteur de dilution de la solution dosée;
- V : volume final de la solution dosée (ml).

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

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

Pour les matériaux de référence et les matériaux de référence certifiés, les critères sont définis par le responsable désigné.

Les résultats des duplicata et des replica ne doivent pas varier de plus de 130 mg/kg si la concentration d'halogènes totaux est inférieure à 10 fois la limite de quantification de la méthode et de 10 % si la concentration est supérieure à 10 fois la limite de quantification.

Le blanc de méthode analytique ne doit pas avoir une concentration supérieure à 1,5 mg/l en chlorure (en tenant compte de la dilution de 10 avant l'injection).

Les ajouts dosés doivent permettre un recouvrement entre 70 % et 130 %.

10. BIBLIOGRAPHIE

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Standard Test Method for Chlorine in New and Used Petroleum Products (Bomb Method). Annual Book of ASTM Standard, Method D 808-91.

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, Modes de prélèvement et de conservation des échantillons relatifs à l'application du Règlement sur les matières dangereuses, DR-09-01, 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.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Détermination des anions : méthode par chromatographie ionique, MA. 300 - Ions 1.2, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

PARR, OPERATING INSTRUCTIONS, MANUAL No. 187M, Instructions for the Parr 1901 and 1911 Oxygen Bomb Apparatus, U.S.A.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, Test Methods for Evaluating Solid Waste - Physical/Chemical Methods - Method 5050, SW-846, 1992.