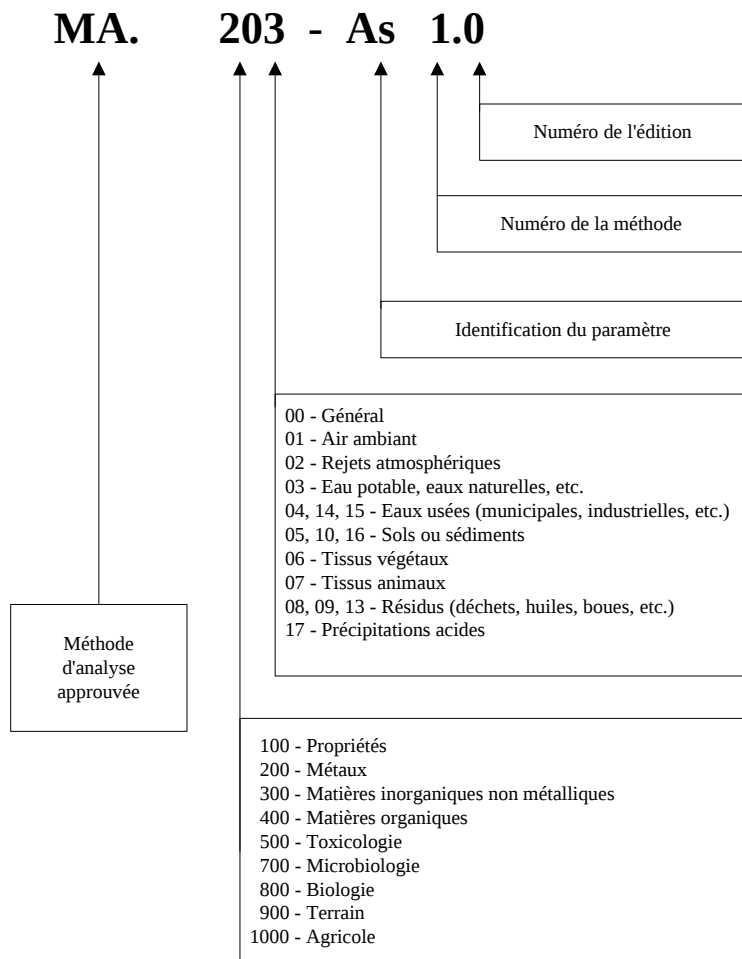


MA. 400 – Hal. 2.0
Édition : 2003-04-01
Révision : 2006-10-31 (2)

Méthode d'analyse

Détermination des composés organiques halogénés adsorbables :
méthode de combustion avec bombe calorimétrique, suivie d'un
dosage par chromatographie ionique

Exemple de numérotation :



La première édition d'une méthode est marquée de l'indice « 0 ». De façon usuelle, après quatre révisions successives, l'indice est augmenté de 1. Il peut également être élevé si une révision entraîne des modifications en profondeur de la méthode. La date de révision est suivie d'un chiffre qui indique le numéro de la révision en cours.

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC,
Détermination des composés organiques halogénés adsorbables : méthode de combustion avec bombe calorimétrique, suivie d'un dosage par chromatographie ionique, MA. 400 – Hal. 2.0, Rév. 2, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2006, 13 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	5
3. FIABILITÉ	6
3.1. Interférence	6
3.2. LimiteS de détection	6
3.3. Limite de quantification	6
3.4. Sensibilité	6
3.5. Fidélité	6
3.6. Justesse	7
3.7. Pourcentage de récupération	7
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	7
5. APPAREILLAGE	7
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	8
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	8
7.1. Préparation des échantillons solides de pâtes	9
7.2. Préparation des échantillons aqueux	10
7.3. Préparation de la bombe	11
7.4. Dosage	11
7.5. Préparation spéciale de la verrerie	12
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	12
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	12
10. BIBLIOGRAPHIE	13

INTRODUCTION

La concentration des composés organiques halogénés adsorbables (COHA) dans les eaux usées ou les solides varie selon le type d'industries ainsi que le procédé utilisé. Leurs diverses sources peuvent contribuer à la contamination locale des eaux de surface et des eaux souterraines.

La concentration des composés organiques halogénés adsorbables dans les effluents provenant des usines de pâtes et papiers varie selon le type de traitement utilisé pour le blanchiment des pâtes. Les usines utilisant le chlore produisent davantage de composés organiques chlorés que celles utilisant un autre procédé.

Selon le Règlement sur les fabriques de pâtes et papiers, la concentration maximale de COHA dans un effluent ne doit pas excéder 0,8 à 2 kg par tonne de pâte blanchie selon le type de procédé.

Pour les liquides, cette méthode est basée sur la méthode 5320B « Dissolved organic halogen adsorption-pyrolysis titrimetric method » de « Standard Method for the Evaluation of water and wastewater ». Pour les solides, elle est basée sur la méthode PTS-RH 011/91 provenant de « The paper technology specialists ».

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode sert à déterminer de la concentration des composés organiques halogénés adsorbables dans les échantillons aqueux et les échantillons solides de pâtes. Seuls les composés organiques chlorés sont mesurés par cette méthode.

Le domaine d'application se situe entre 0,15 mg/l Cl et 20 mg/l Cl pour les échantillons liquides et de 6 mg/kg Cl et 800 mg/kg Cl pour les échantillons solides. Des concentrations plus élevées peuvent être rapportées en appliquant des dilutions appropriées aux échantillons avant le dosage.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Pour les échantillons solides, dans une première étape, la pâte est mise en contact avec de l'eau afin de dissoudre les composés organiques halogénés.

Les composés organiques halogénés adsorbables contenus dans l'échantillon (lixiviats de la pâte ou un liquide) sont adsorbés par du charbon activé. Par la suite, l'échantillon contenant le charbon est décanté et celui-ci est lavé avec une solution de KNO_3 afin d'enlever les halogénures inorganiques.

Dans la seconde étape, le charbon est brûlé par une combustion dans une bombe calorimétrique contenant de l'oxygène sous pression. Les composés organiques halogénés libérés sous forme d'halogénures sont adsorbés dans de l'eau distillée.

Dans la troisième étape, les halogénures 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 leur identification et leur dosage. 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

Les chlorures inorganiques en grande concentration peuvent interférer si le charbon n'est pas suffisamment lavé.

3.2. LIMITES DE DÉTECTION

Pour les échantillons liquides, la limite de détection est de 0,13 mg/l Cl. La limite de détection rapportée est de 0,15 mg/l Cl.

Pour les échantillons solides, la limite de détection évaluée est de 6 mg/kg Cl.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

Pour les échantillons liquides, la limite de quantification est de 0,45 mg/l Cl pour les échantillons aqueux.

Pour les échantillons solides, la limite de quantification évaluée est de 18 mg/kg.

3.4. SENSIBILITÉ

Cette section ne s'applique pas dans cette méthode car le dosage est fait selon la méthode [MA. 300 - Ions 1,2](#).

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Répliquabilité

Pour les échantillons aqueux, la répliquabilité d'une série de mesures ($n = 10$) a été de $\pm 0,04$ mg/l Cl à une concentration de 0,65 mg/l Cl.

3.5.2. Répétabilité

Pour les échantillons aqueux, la répétabilité d'une série de mesures ($n = 10$) a été de $\pm 0,11$ mg/l Cl à une concentration de 2,07 mg/l Cl.

3.6. JUSTESSE

Lors d'essais (n = 10) à une concentration de 2,11 mg/l Cl, l'erreur relative pour les échantillons aqueux a été de 1,8 % (justesse de 98,2 %).

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Lors d'essais, le taux de récupération des chlorures dans les échantillons aqueux par cette procédure de dosage a été de 89 %.

4. **PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION**

Pour les échantillons aqueux, prélever un échantillon représentatif d'un volume minimum de 500 ml dans un contenant de verre ambré. Pour les échantillons solides, prélever un échantillon représentatif d'un poids minimum de 100 g.

Acidifier les échantillons aqueux avec de l'acide nitrique jusqu'à pH inférieur à 2. Conserver à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'adsorption sur le charbon activé ne doit pas excéder 14 jours. Pour les échantillons solides, aucun agent de préservation n'est ajouté. Conserver à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'adsorption sur le charbon activé ne doit pas excéder 6 mois.

5. **APPAREILLAGE**

Les marques de commerce apparaissant ci-dessous ne sont mentionnées qu'à titre de renseignement.

- 5.1. Agitateur mécanique
- 5.2. Bombe calorimétrique à oxygène de 300 ml de marque Parr incluant un manomètre et détendeur avec un adaptateur pour la bombe, un support pour la bombe, un bain d'eau et de l'oxygène
- 5.3. Chromatographe ionique (voir méthode MA. 300 - Ions 1.2)
- 5.4. Étuve à une température de $105\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$
- 5.5. Balance analytique
- 5.6. Dessiccateur
- 5.7. Broyeur
- 5.8. Mélangeur à main
- 5.9. Agitateur mécanique ou roue de lixiviation

5.10. Filtre Whatman 934 AH 12,5 cm ou l'équivalent

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité ACS, 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. Acide nitrique, HNO_3 (CAS n° 7697-37-2)

6.2. Nitrate de potassium, KNO_3 (CAS n° 7757-79-1)

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

6.4. Phénol rouge (CAS n° 143-74-8)

6.5. Charbon activé (20 - 40 Mesh) NORIT NC 94136 C Gran

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

Dissoudre 0,4 g de NaOH (cf. 6.3) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.7. Solution mère de nitrate de potassium

Dissoudre 82 g de KNO_3 (cf. 6.2) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.8. Solution de travail de nitrate de potassium

Verser 200 ml de la solution mère de nitrate de potassium (cf. 6.7) dans une fiole jaugée de 2 000 ml et compléter avec de l'eau.

6.9. Solution d'indicateur phénol rouge

Dissoudre 0,1 g de phénol rouge (cf. 6.4) dans 28 ml de NaOH 0,01 N (cf. 6.6) 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 physico-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 DES ÉCHANTILLONS SOLIDES DE PÂTES

7.1.1. Préparation de l'échantillon

- Couper en fines languettes les échantillons de pâtes et placer dans un plat pouvant aller dans une étuve.

NOTE – Il est important de porter des gants afin d'éviter toute contamination.

- Faire sécher à environ 105 °C pendant environ une heure et placer au dessiccateur afin de laisser refroidir.
- Dans une bouteille en plastique de 2 litres, peser environ 4,8 g d'échantillon.
- Ajouter 200 ml d'eau et agiter avec l'agitateur mécanique pendant environ 2 heures à haute vitesse.
- Broyer le mélange à l'aide d'un mélangeur à main pendant environ 2 minutes.
- Ajouter 1 600 ml d'eau au mélange.
- Agiter pendant 30 minutes à basse vitesse.

7.1.2. Conditionnement des filtres

- Numéroter le filtre sur le côté lisse.
- Placer le filtre en prenant le soin de déposer le côté rugueux du filtre sur le dessus dans l'entonnoir de type Büchner.
- Laver le filtre avec 3 portions successives de 20 ml d'eau.
- Déposer le filtre dans un vase à pétri en plaçant le côté rugueux du filtre sur le dessus.
- Conditionner les filtres en les chauffant à 105 °C pendant un minimum d'une heure.
- Laisser refroidir le filtre dans un dessiccateur (un minimum de 4 heures).

7.1.3. Filtration

- Peser le filtre à l'aide d'une balance analytique (immédiatement avant de l'utiliser).

- Placer le filtre en prenant soin de déposer le côté rugueux du filtre sur le dessus. Préparer un système de filtration pour chacun des échantillons car le filtrat est récupéré.
- Agiter le mélange obtenu en 7.1.1, prélever 500 ml et filtrer immédiatement. **Ne pas rincer le filtre avec de l'eau.**
- Retirer le filtre avec précaution et le mettre dans un verre de montre et le faire sécher une nuit à 105 °C.
- Laisser refroidir le filtre au dessiccateur (un minimum de 4 heures). Peser le filtre.
- Procéder à l'extraction des composés organiques halogénés sur le filtrat de 500 ml comme indiqué en 7.2.

7.2. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS AQUEUX

- Dans une bouteille à centrifuger de 200 ml, peser 1,0 g de charbon activé (cf. 6.5).

NOTE – Pour les filtrats provenant des pâtes (voir 7.1.3), utiliser une bouteille de verre de 1 litre.

- Ajouter 100 ml d'échantillon pour les effluents et 500 ml d'échantillon pour le filtrat provenant des pâtes (voir section 7.1.3) et acidifier avec 1 ml d'acide nitrique (cf. 6.1) par 100 ml d'échantillon.

NOTE – Une solution témoin préparée avec 100 ml d'eau doit suivre toutes les étapes de préparation.

- Boucher la bouteille et agiter durant une nuit avec l'agitateur mécanique en position lente.

NOTE – À cette étape, l'échantillon peut être conservé pendant 28 jours avant de poursuivre la procédure.

- Laisser reposer afin que le solide se dépose.
- Décanter le surnageant jusqu'au charbon activé. Ajouter 100 ml de la solution de nitrate de potassium (cf. 6.8). Laisser agiter pendant un minimum de 4 heures sur l'agitateur mécanique en position lente.
- Laisser reposer afin que le solide se dépose.
- Décanter le surnageant jusqu'au charbon activé (cf. 6.5).
- Laisser sécher le charbon dans la bouteille à centrifuger en position couchée dans une étuve à 35 °C pendant une nuit.

7.3. PRÉPARATION DE LA BOMBE

- Installer la tête de la bombe sur son support et placer un fil d'allumage d'environ 10 cm entre les deux électrodes de la bombe.
- Verser 40 ml d'eau dans la base de la bombe. Pour les filtrats provenant des pâtes (voir section 7.1.3), verser 20 ml.
- Transvider tout le charbon dans la capsule déjà en place et répartir environ 5 gouttes d'eau sur celui-ci.
- Placer la capsule sur l'anneau et placer le fil d'allumage de façon à ce qu'une longueur d'au moins 2 mm soit dans le charbon. Le fil 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, fermer la valve de sortie d'air et admettre très lentement l'oxygène de façon à obtenir une pression de 30 atm.
- Verser de l'eau dans le calorimètre jusqu'à la marque (1,8 litre).
- 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. Après 30 secondes vérifier l'étanchéité de la bombe en s'assurant qu'aucune bulle d'air ne s'échappe de la bombe.
- Fixer les fils de la boîte de mise à feu sur la tête 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 un minimum de 5 minutes.
- 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 en plus d'une minute. Refermer la valve et agiter 30 secondes et récupérer le liquide pour l'analyse.
- 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. Si une pièce est usée, elle doit être remplacée avant d'utiliser la bombe.

7.4. DOSAGE

L'échantillon est dilué avec de l'eau par un facteur de 2,5. Une goutte d'indicateur phénol rouge (cf. 6.9) est ajoutée et le pH est ajusté au moyen d'une solution de NaOH de concentration appropriée (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 ».

7.5. PRÉPARATION SPÉCIALE DE LA VERRERIE

Aucun soin autre que le lavage et le séchage de la verrerie n'est nécessaire pour la détermination des composés organiques halogénés adsorbables.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

La concentration des composés organiques halogénés adsorbables dans les échantillons aqueux est exprimée en mg/l selon la relation:

$$A = \frac{(B - D) \times V_f \times 2,5}{V_i}$$

où

- A : concentration de composés organiques halogénés adsorbables (mg/l) Cl;
- B : concentration de chlorures dans la solution dosée (mg/l) Cl;
- D : concentration en chlorures de la solution témoin (mg/l) Cl;
- V_f : volume final après combustion du charbon (ml);
- V_i : volume initial d'échantillon utilisé (ml);
- 2,5 : facteur de dilution.

Pour les échantillons solides de pâtes, la concentration des composés organiques halogénés adsorbables est exprimée en mg/kg selon la relation:

$$C = \frac{A \times V}{(P_f - P_i)}$$

où

- C : concentration de composés organiques halogénés adsorbables (mg/kg) Cl;
- A : concentration de COHA (mg/l) Cl donnée par la formule précédente;
- V : volume d'échantillon filtré (ml);
- P_f : poids du filtre avec le solide (g);
- P_i : poids du filtre sans le solide (g).

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.

Pour les échantillons aqueux, les résultats des duplicata et des répliqués ne doivent pas varier de plus de 0,5 mg/l si la concentration des composés organiques halogénés adsorbables 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. Pour les effluents solides, les résultats des duplicata et des répliqués ne doivent pas varier de plus de 18 mg/kg si la concentration des composés organiques halogénés adsorbables 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.

Les ajouts dosés doivent permettre un recouvrement des composés organiques halogénés adsorbables entre 70 % et 130 % dans les échantillons liquides et entre 50 % et 150 % pour les échantillons solides.

Le blanc de méthode analytique ne doit pas avoir une concentration supérieure à 2,5 mg/l en chlorure (en tenant compte de la dilution de 2,5 avant l'injection) pour les échantillons aqueux. Pour les échantillons de pâtes, la valeur du témoin ne doit pas excéder 4,0 mg/l de chlorure (en tenant compte de la dilution de 2,5 avant l'injection).

10. BIBLIOGRAPHIE

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION, Standard Method for the Examination of Water and Wastewater, 21st Edition, 2005.

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.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en physico-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.

PARR INSTRUMENTATION, Instructions for the Parr 1901 and 1911 Oxygen Bomb Apparatus, Operating Instructions, Manual No. 187M.

THE PAPER TECHNOLOGY SPECIALISTS, Determination of halogenated organic (AOX) emissions into the water during production of pulp suspensions, PTS-RH 011/91, February 1991.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, Test Methods for Evaluating Solid Waste, SW-846 Second Edition, 1984.