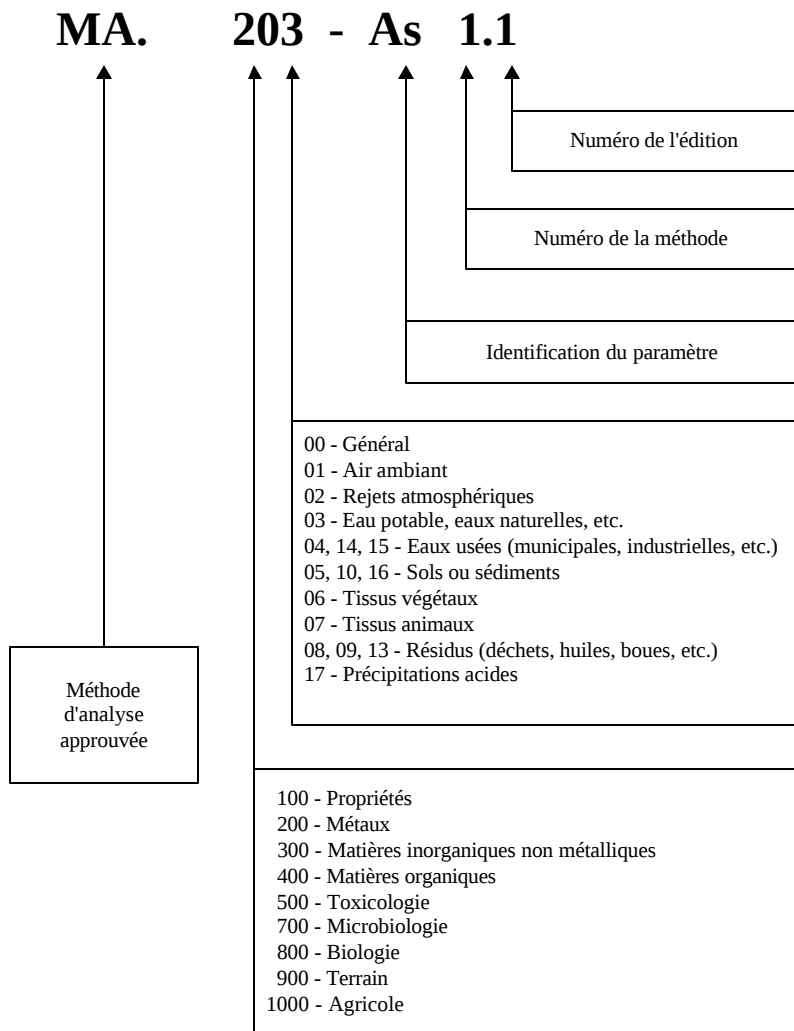


MA. 308 – Sou. 1.0
Édition : 1997-11-21
Révision : 2004-12-08 (4)

Méthode d'analyse

Matières dangereuses - Détermination du soufre :
méthode de combustion avec une bombe calorimétrique,
suivie d'un dosage par chromatographie ionique

Exemple de numérotation :



Historique de la méthode

Cette méthode a été écrite pour la détermination du soufre dans les échantillons d'huiles usées comme il est indiqué dans le Règlement sur les matières dangereuses. Cette méthode est adaptée de la méthode D129 intitulée «Sulfur in petroleum Products (General Bomb method method) » de « ASTM »,

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC,
Matières dangereuses - Détermination du soufre : méthode de combustion avec une
bombe calorimétrique, suivie d'un dosage par chromatographie ionique. MA. 308 – Sou.
1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, 2004, 12 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
1. DOMAINE D'APPLICATION	7
2. PRINCIPE ET THÉORIE	7
3. FIABILITÉ	7
3.1. Interférence	7
3.2. Limite de détection	7
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	8
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	9
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	9
7.1. Préparation de l'échantillon	9
7.2. Dosage	10
7.3. Préparation spéciale de la verrerie	11
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	11
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	11
10. BIBLIOGRAPHIE	12

INTRODUCTION

Le soufre contenu dans les produits dérivés du pétrole est parmi les contaminants visés par le Règlement sur les matières dangereuses car lors du brûlage de ces produits pétroliers, il y a dégagement d'oxydes de soufre. Ceux-ci, s'ils sont oxydés, peuvent former de l'acide sulfurique.

Selon le Règlement sur les matières dangereuses, il est interdit d'utiliser à des fins énergétiques une huile usée dont la teneur en soufre excède 1,5 % en poids ou une matière dangereuse résiduelle autre que des huiles usées dont la teneur en soufre excède 2,0 % en poids.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination du soufre dans les huiles et dans les matières dangereuses résiduelles.

Le domaine d'étalonnage par chromatographie ionique se situe entre 0,4 mg/l et 40 mg/l pour les sulfates.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Dans une première étape, l'échantillon est oxydé par une combustion dans une bombe calorimétrique contenant un excès d'oxygène. Le soufre libéré par la combustion est absorbé dans de l'eau sous forme de sulfate.

Dans la seconde étape, les produits de combustion sont séparés dans une colonne chromatographique à l'aide d'un éluant approprié. Le temps de rétention diffère pour chacun des anions, ce qui permet leur identification et leur dosage. Les sulfates sont dosés à l'aide d'un détecteur conductivimétrique dans lequel la conductivité mesurée est proportionnelle à la concentration de l'anion.

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

L'oxydation peut être incomplète pour des échantillons dont la chaleur de combustion n'est pas assez élevée. Une addition d'huile minérale à l'échantillon pour la combustion permet de contrer cette interférence.

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

La limite de détection est de 0,07 % S.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification est de 0,23 % S.

3.4. SENSIBILITÉ

Cette section ne s'applique pas dans cette méthode car le dosage est fait avec la méthode MA. 300 - Ions 1.2.

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Réplicabilité

La réplicabilité d'une série de mesures a été de $\pm 0,01$ % S pour une concentration de 0,27 % S.

3.5.2. Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesures a été de $\pm 0,03$ % S pour une concentration de 0,67 % S.

3.6. JUSTESSE

Lors d'essais, l'erreur relative a été de 8,3 % à une concentration de 0,73 % S.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Lors d'essais, le pourcentage de récupération du soufre a été de 102 %.

4. CONSERVATION

Pour l'application du Règlement sur les matières dangereuses, 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 d'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 avec un adaptateur pour la bombe;
- support pour la bombe;
- boîte de mise à feu;
- bain d'eau;
- gaz : oxygène.

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 uniquement.

- 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 pour capter les vapeurs 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 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 l).
- 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 s, 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 min.
- 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 en plus d'une minute. Refermer la valve de sortie d'air et agiter la bombe pendant environ 30 s. 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 ajoutée 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 sulfates 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 sulfates 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 du soufre.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats sont obtenus directement du micro-ordinateur.

La concentration de soufre dans l'échantillon, exprimé en %, est déterminée comme suit :

$$A = \frac{(B - b) \times V \times 0,333 \times F}{E \times 10000}$$

où

- A : concentration du soufre (%);
- B : concentration des sulfates dans la solution dosée (mg/l);
- b : concentration des sulfates dans le témoin (mg/l);
- V : volume final de la solution dosée (ml);
- F : facteur de dilution de la solution dosée;
- E : poids d'échantillon (g);
- 0,333 : facteur de conversion entre S et SO₄.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les critères d'acceptabilité sont définis au document DR-12-VMC 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 les replica ne doivent pas varier de plus de 0,20 % si la concentration du soufre est inférieure à 10 fois la limite de quantification de la méthode et de 10 % si elle est supérieure à 10 fois la limite de quantification.

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

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

10. BIBLIOGRAPHIE

AMERICAN STANDARD FOR TESTING AND MATERIALS, Sulfur in petroleum Products (General Bomb method method), Annual Book of ASTM Standard, Method D 129-64.

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 en cours.

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, Modes de prélèvement et de conservation des d'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.

PARR, OPERATING INSTRUCTIONS, MANUAL NO. 187M, Instructions for the Parr 1901 and 1911 Oxygen Bomb Apparatus, Moline, Illinois 61265, U.S.A.