

MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT,
DE LA LUTTE CONTRE
LES CHANGEMENTS CLIMATIQUES,
DE LA FAUNE ET DES PARCS

Méthode d'analyse

MA. 108 – P. Cal 1.1

2023-02-14 (révision 4)

Détermination du pouvoir calorifique : méthode de
combustion avec une bombe calorimétrique

Coordination et rédaction

Cette publication a été réalisée par la Direction générale de la coordination scientifique et du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (DGCSCEAEQ) du ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs (MELCCFP). Elle a été produite par la Direction des communications du MELCCFP.

Renseignements

Téléphone : 418 521-3830
1 800 561-1616 (sans frais)

Télécopieur : 418 646-5974
Formulaire : www.environnement.gouv.qc.ca/formulaires/renseignements.asp
Internet : www.environnement.gouv.qc.ca

Pour obtenir un exemplaire du document

Direction générale de la coordination scientifique et du Centre
d'expertise en analyse environnementale du Québec
Ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les
changements climatiques, de la Faune et des Parcs
675, boul. René-Lévesque Est, 4^e étage, boîte 23
Québec (Québec) G1R 5V7

Téléphone : 418 521-3848

Ou

Visitez notre site Web : www.environnement.gouv.qc.ca

Dépôt légal – 2023
Bibliothèque et Archives nationales du Québec
ISBN 978-2-550-93918-4 (PDF)

Tous droits réservés pour tous les pays.

© Gouvernement du Québec, 2023

TABLE DES MATIÈRES

Introduction1

1.	Domaine d'application _____	2
2.	Principe et théorie _____	2
3.	Interférence _____	2
4.	Prélèvement et conservation _____	2
5.	Matériel et appareillage _____	2
6.	Réactifs et étalons _____	3
7.	Protocole d'analyse _____	3
	7.1 Détermination de la capacité calorifique du calorimètre _____	3
	7.2 Détermination de la capacité calorifique de l'huile minérale _____	4
	7.3 Détermination de la capacité calorifique de l'échantillon _____	5
	7.4 Préparation spéciale de la verrerie _____	5
8.	Calcul et expression des résultats _____	5
9.	Critères d'acceptabilité _____	6
10.	Bibliographie _____	6

Introduction

Le pouvoir calorifique ou pouvoir calorifique supérieur est une mesure de la quantité d'énergie dégagée par la combustion d'un échantillon solide ou liquide. Cette valeur est essentielle lorsque l'efficacité thermique d'un échantillon est prise en considération.

La détermination du pouvoir calorifique est requise dans le Règlement sur les matières dangereuses.

Cette méthode est basée sur la méthode D 240 de l'American Society for Testing and Materials, intitulée *Heat of combustion of liquid hydrocarbon fuels by bomb calorimeter*.

1. Domaine d'application

La méthode d'analyse MA. 108 – P.Cal 1.1 sert à déterminer le pouvoir calorifique des huiles ou des matières dangereuses résiduelles.

La limite de détection rapportée est de 2 700 kJ/kg et le domaine d'application se situe entre 2 700 kJ/kg et 1 000 000 kJ/kg.

2. Principe et théorie

Le pouvoir calorifique est déterminé en brûlant une quantité d'échantillon connu dans une bombe calorimétrique contenant un excès d'oxygène sous pression et est calculé à partir de la variation de la température observée durant la combustion de l'échantillon.

3. Interférence

Aucune interférence connue.

4. Prélèvement et conservation

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de plastique ou de verre exempt de contaminants.

Pour la détermination du pouvoir calorifique, aucun agent de conservation n'est requis.

Conserver l'échantillon en réfrigérant entre 1 °C et 6 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder six mois.

5. Matériel et 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;
- Gaz : oxygène;
- Calorimètre avec sceau ovale d'une capacité de deux litres;
- Thermocouple ou thermomètre pouvant lire des variations de température de 0,02 °C.

5.2. Balance analytique avec une sensibilité de 0,1 mg.

6. Réactifs et étalons

Tous les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité ACS. L'eau utilisée pour la préparation des réactifs est de l'eau distillée ou déminéralisée.

À moins d'indications contraires, les solutions préparées peuvent se conserver indéfiniment à la température ambiante. Cependant, elles doivent être refaites si un changement de couleur est noté ou s'il y a formation d'un précipité.

6.1. Acide benzoïque, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (CAS no 65-85-0)

6.2. Huile minérale (CAS no 8042-47-5)

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

6.4. Solution d'hydroxyde de sodium 10 N

Peser précisément environ 400 g de NaOH (cf. 6.3) et dissoudre dans environ 600 ml d'eau. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.5. Solution d'hydroxyde de sodium 5,0 N

Transférer 50 ml de la solution de NaOH 10 N (cf. 6.4) dans un ballon de 100 ml et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution se conserve six mois à la température ambiante.

7. Protocole d'analyse

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie* (document DR-12-SCA-01) sont suivies pour s'assurer d'une fréquence d'insertion adéquate en ce qui concerne les éléments d'assurance et de contrôle 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 Détermination de la capacité calorifique du calorimètre

La capacité calorifique de la bombe et du calorimètre est calculée à partir d'un test fait avec de l'acide benzoïque.

- Installer la tête de la bombe comprenant l'électrode à anneau sur son support et placer un fil d'allumage d'environ 10 cm entre les deux électrodes de la bombe.
- Verser 1,0 ml de la solution de NaOH 5 N pour capter les vapeurs dans la base de la bombe.

NOTE : La solution de NaOH est utilisée uniquement pour capter les halogènes s'ils doivent être mesurés (voir la méthode MA. 400 – Hal. 1.1, *Détermination des halogènes organiques totaux*). Si aucune autre analyse que la valeur calorifique n'est demandée, 1 ml d'eau peut être utilisé.

- Dans une capsule, peser précisément une pastille d'acide benzoïque (environ 1 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 touche à 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 l'étau et admettre 30 atm d'oxygène.
- Verser 1,8 litre d'eau dans le sceau du calorimètre en utilisant un cylindre gradué.
- À l'aide des pinces, introduire la bombe dans le réservoir 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 10 secondes, vérifier l'étanchéité de la bombe en s'assurant qu'aucune bulle d'air ne s'échappe de la bombe.
- Installer le couvercle du calorimètre, le thermocouple et la courroie d'entraînement de l'agitateur.
- Attendre que la température de l'eau soit stable.
- Noter la température initiale (T°_i) à $\pm 0,02$ °C.
- Appuyer sur le bouton de mise à feu. **Ne pas placer la tête ou les bras au-dessus de la bombe; c'est le moment où une bombe affaiblie pourrait céder.**
- Après la mise à feu, la température augmente et atteint un maximum après environ 10 minutes.
- Noter la température finale (T°_f) à $\pm 0,02$ °C.
- Retirer la courroie et le couvercle du calorimètre.
- Détacher les fils de la boîte de mise à feu. Retirer la bombe du réservoir 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. Si d'autres analyses sont requises, dévisser le couvercle de la bombe, puis rincer la capsule, les électrodes et l'intérieur de la bombe avec de l'eau. Transférer l'eau de rinçage dans un ballon de 100 ml et compléter au trait de jauge avec de l'eau.
- Nettoyer la bombe avec du savon et rincer avec de l'eau entre deux échantillons.
- Changer l'eau du réservoir du calorimètre entre chaque échantillon.
- 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 de réutiliser la bombe.

7.2 Détermination de la capacité calorifique de l'huile minérale

La chaleur de combustion de l'huile minérale est mesurée afin de déterminer la chaleur de combustion des échantillons.

- Peser précisément environ 0,5 g d'huile minérale (cf. 6.2) pour déterminer le pouvoir calorifique de l'huile minérale.
- Procéder comme à la section 7.1 pour la combustion en omettant l'ajout de l'acide benzoïque.

7.3 Détermination de la capacité calorifique de l'échantillon

La chaleur de combustion de l'échantillon est mesurée en faisant la combustion de 0,5 g d'échantillon préalablement homogénéisé, mélangé avec 0,5 g d'huile minérale (cf. 6.2) et en procédant comme à la section 7.1 en omettant l'ajout de l'acide benzoïque.

7.4 Préparation spéciale de la verrerie

Aucun soin autre que le lavage et le séchage de la verrerie n'est nécessaire pour déterminer le pouvoir calorifique.

8. Calcul et expression des résultats

8.1 Calcul de la capacité calorifique du calorimètre (constante de l'appareil)

La constante de l'appareil est mesurée avec l'acide benzoïque par l'équation suivante :

$$W = \frac{H_B \times g}{(T^{\circ}_f - T^{\circ}_i) \times 1000}$$

où

- W : constante de l'appareil (kJ/°C);
- H_B : chaleur de combustion de l'acide benzoïque (26 453 kJ/kg);
- G : poids de la pastille d'acide benzoïque (g);
- T_f[°] : température finale maximum de l'eau dans le réservoir après la mise à feu (°C);
- T_i[°] : température initiale de l'eau dans le réservoir avant la mise à feu (°C).

8.2 Pouvoir calorifique de l'huile minérale

Le pouvoir calorifique de l'huile minérale est mesuré par l'équation suivante :

$$H_H = \frac{(T^{\circ}_f - T^{\circ}_i) \times W \times 1000}{g}$$

où

- H_H : pouvoir calorifique de l'huile minérale (kJ/kg);
- T_f[°] : température finale maximum de l'eau dans le réservoir après la mise à feu (°C);
- T_i[°] : température initiale de l'eau dans le réservoir avant la mise à feu (°C);
- W : capacité calorifique du calorimètre [constante de l'appareil déterminée avec l'acide benzoïque (kJ/°C)];
- g : poids de l'huile (g).

8.3 Pouvoir calorifique de l'échantillon

Le pouvoir calorifique de l'échantillon est mesuré par l'équation suivante :

$$P.C. = \frac{[1000 \times (T^{\circ}_f - T^{\circ}_i) \times W] - [H_H \times a]}{b}$$

où

- P.C. : pouvoir calorifique de l'échantillon (kJ/kg);
T[°]_f : température finale maximum de l'eau dans le réservoir après la mise à feu (°C);
T[°]_i : température initiale de l'eau dans le réservoir avant la mise à feu (°C);
W : capacité calorifique du calorimètre [constante de l'appareil déterminée avec l'acide benzoïque (kJ/°C)];
H_H : pouvoir calorifique de l'huile minérale (kJ/kg);
b : poids de l'échantillon (g);
a : poids de l'huile (g).

9. Critères d'acceptabilité

Les critères d'acceptabilité sont définis dans le document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit :

- En ce qui concerne les matériaux de référence et les matériaux de référence certifiés, les critères sont définis par la personne responsable désignée.
- Les résultats obtenus pour l'analyse de duplicatas ou de répliqués ne doivent pas différer de plus de 25 % entre eux lorsqu'ils sont supérieurs à au moins dix fois la limite de quantification.
- Les ajouts dosés doivent permettre un recouvrement entre 50 % et 150 %.

10. Bibliographie

NOTE : Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter*, Method D 240.

PARR. *Instructions for the Parr 1901 and 1911 Oxygen Bomb Apparatus*, Operating instructions, Manual 187M.

*Environnement,
Lutte contre
les changements
climatiques,
Faune et Parcs*

Québec 