

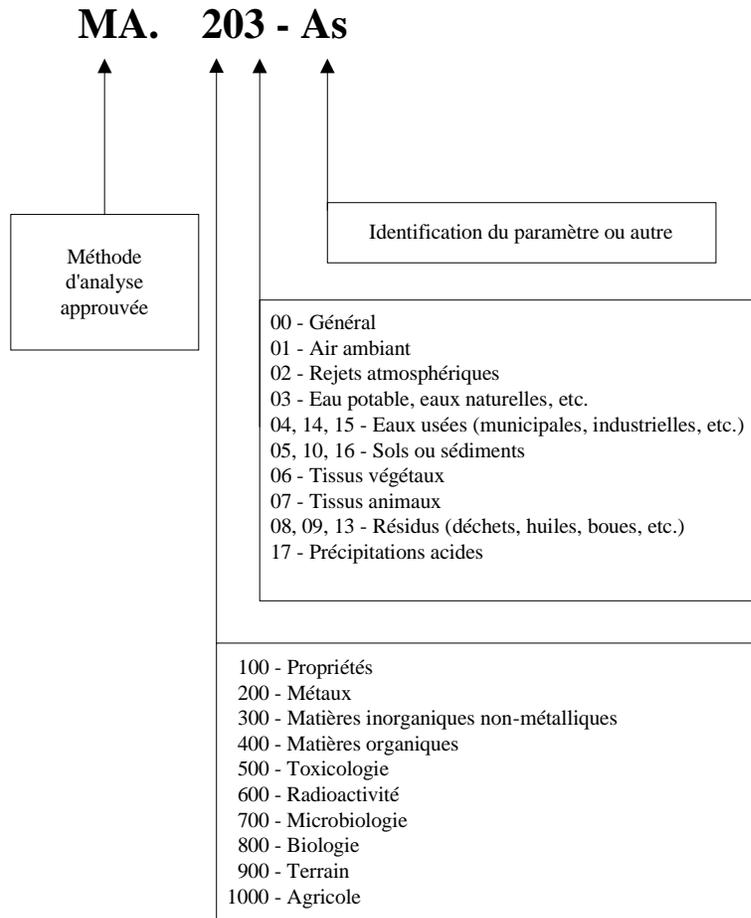
Méthode d'analyse



MA. 300 – C 1.0

Détermination du carbone inorganique dissous, du carbone organique dissous et du carbone organique total : méthode par détection infrarouge

Comment fonctionne la codification?



Note – Les méthodes publiées avant le 14 janvier 2014 ont deux chiffres à la fin de la codification de la méthode (ex. : MA. 203 – As 3.4). Le premier chiffre désigne le numéro de la méthode (3) et le deuxième chiffre désigne le numéro de l'édition (4).

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.
Détermination du carbone inorganique dissous, du carbone organique dissous et du carbone organique total : méthode par détection infrarouge, MA. 300 – C 1.0, rév. 6,
Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec, 2016, 10 p.

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec
2700, rue Einstein, bureau E.2.220
Québec (Québec) G1P 3W8

Téléphone : 418 643-1301
Télécopieur : 418 528-1091
Courriel : ceaeq@mddelcc.gouv.qc.ca

© Gouvernement du Québec, 2016

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	5
3. INTERFÉRENCE	6
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	6
5. APPAREILLAGE	6
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	6
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	8
7.1. Préparation du matériel	8
7.2. Préparation des échantillons	8
7.3. Dosage	8
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	9
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	9
10. BIBLIOGRAPHIE	10

INTRODUCTION

Le carbone organique trouvé dans les eaux naturelles est composé en majeure partie de substances humiques, de matériaux végétaux et animaux partiellement dégradés ainsi que de substances organiques provenant de divers effluents municipaux et industriels, en particulier les usines de pâtes et papiers. Pour un effluent donné, une corrélation peut être établie entre le carbone organique dissous et la demande chimique ou biochimique en oxygène. Cette mesure permet donc de suivre l'évolution de la pollution organique dans les milieux aquatiques et de faciliter la surveillance d'un procédé de traitement des eaux usées.

Quant au carbone inorganique dissous, il représente l'acide carbonique, les carbonates et les bicarbonates présents dans l'eau. L'acide carbonique provient du bioxyde de carbone de l'atmosphère combiné avec de l'eau, tandis que les carbonates et les bicarbonates proviennent des roches carbonatées en contact avec les nappes d'eau. Les principales sources d'émission de bicarbonates dans l'environnement sont les effluents d'industries qui utilisent les sels de bicarbonates, reconnus pour leur grande solubilité dans l'eau. Ces effluents industriels peuvent en contenir d'importantes quantités.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination du carbone organique dissous et du carbone inorganique dissous dans les eaux souterraines, les eaux de surface et les eaux usées de même qu'à la détermination du carbone organique total dans l'eau potable.

Le domaine d'application se situe entre 0,20 et 20 mg/l C pour le carbone organique dissous et le carbone organique total. Pour le carbone inorganique dissous, le domaine d'application se situe entre 0,20 et 100 mg/l C.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Pour l'analyse du carbone organique total (COT), tout comme le carbone organique dissous (COD), l'échantillon contenant des composés carbonylés est introduit dans un tube chauffé à 680 °C qui contient un catalyseur agissant comme oxydant. Les composés de combustion et de dégradation sont sous forme de CO₂, qui est analysé par détection infrarouge et quantifié par comparaison à une courbe d'étalonnage. Le carbone organique dissous (COD) et le carbone organique total (COT) réfèrent au carbone organique non volatile, qui est mesuré en acidifiant l'échantillon au préalable à l'aide de l'acide chlorhydrique 1 N et en y faisant barboter de l'air de qualité ultrapure.

Pour la détermination du carbone inorganique dissous (CID), l'échantillon et une solution acide (H₃PO₄) sont mis en contact dans un tube réacteur à l'intérieur duquel barbote un gaz vecteur. Seuls les composés inorganiques sont décomposés en CO₂, qui est détecté par l'analyseur infrarouge. Le carbone qui est sous forme de carbonate et bicarbonate est mesuré par cette méthode (CID).

3. INTERFÉRENCE

Tout produit de décomposition ou de combustion, autre que le CO₂, susceptible d'interférer à l'infrarouge.

Le CO₂ contenu dans l'air ambiant peut être une source de contamination ; c'est pourquoi il est préférable de sceller les tubes lorsqu'ils sont placés sur l'échantillonneur.

4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

Prélever un échantillon représentatif d'eau dans un contenant de plastique ou de verre. Un volume minimal de 100 ml est requis.

Conserver à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 48 heures. Pour le COD et le COT, lorsque des délais supérieurs à 48 heures sont prévus, l'échantillon doit être acidifié avec 100 µl d'acide chlorhydrique concentré (*cf.* 6.1) par 100 ml d'échantillon. Il est à noter que lorsqu'un échantillon est acidifié, le laboratoire ne peut analyser le CID.

5. APPAREILLAGE

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

- 5.1. Analyseur de marque Shimadzu, Total Organic Carbon, modèle TOC-Vcph ou modèle TOC-L
- 5.2. Échantillonneur de marque Shimadzu, modèle ASI-V ou modèle ASI-L
- 5.3. Générateur d'air, de marque Parker Balston, modèle TOC-1250
- 5.4. Système informatique
- 5.5. Vials pour échantillons et étalons
- 5.6. Papier paraffiné

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Lorsque l'utilisation de réactifs commerciaux de qualité particulière est nécessaire, une mention à cet effet est ajoutée après le nom du produit.

L'eau utilisée pour la préparation des réactifs et des solutions étalons est de l'eau déminéralisée ultrapure.

- 6.1. Acide chlorhydrique (CAS n° 7647-01-0)

- 6.2. Acide phosphorique, H_3PO_4 (CAS n° 7664-38-2)
- 6.3. Hydroxyde de sodium, NaOH (CAS n° 1310-21-1)
- 6.4. Biphtalate de potassium, $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ (CAS n° 877-24-7)
- 6.5. Bicarbonate de sodium, NaHCO_3 (CAS n° 144-55-8)
- 6.6. Air comprimé, qualité ultrapure
- 6.7. Acide chlorhydrique, 2 N

Dans une fiole volumétrique de 1 000 ml, diluer 167 ml d'acide chlorhydrique concentré (cf. 6.1) dans environ 800 ml d'eau. Laisser refroidir et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution peut être conservée jusqu'à **épuisement à la température ambiante**.

- 6.8. Solution étalon mère de carbone organique, 100 mg/l C

Dans une fiole volumétrique de 1 000 ml, dissoudre 0,213 g de biphtalate de potassium (cf. 6.4) dans environ 800 ml d'eau. Ajouter 1 ml d'acide chlorhydrique concentré (cf. 6.1). Laisser refroidir et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution peut être conservée jusqu'à **épuisement à la température ambiante**.

- 6.9. Solutions étalons de travail de carbone organique (5, 10, 15 et 20 mg/l C)

Dans une série de fioles volumétriques de 100 ml, introduire à l'aide de pipettes volumétriques 5, 10, 15 et 20 ml de la solution étalon mère de carbone organique, 100 mg/l C (cf. 6.8). Compléter au trait de jauge avec de l'eau. Ces solutions sont refaites à chaque jour d'utilisation.

- 6.10. Acide phosphorique, 20 % (V/V)

Dans une fiole volumétrique de 250 ml, diluer 50 ml d'acide phosphorique concentré (cf. 6.2) dans environ 100 ml d'eau. Laisser refroidir et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution **peut être** conservée jusqu'à **épuisement à la température ambiante**.

- 6.11. Solution étalon mère de carbone inorganique, 1000 mg/l C

Dans une fiole volumétrique de 1 00 ml, dissoudre 0,699 g de bicarbonate de sodium (cf. 6.5) dans environ 80 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution peut être conservée jusqu'à **épuisement à la température ambiante**.

- 6.12. Solutions étalons de travail de carbone inorganique (10, 20, 40, 60, 80, 100 mg/l C)

Dans une série de fioles volumétriques de 100 ml, introduire à l'aide de pipettes volumétriques 1, 2, 4, 6, 8 et 10 ml de la solution étalon mère de carbone inorganique, 1000 mg/l C (cf. 6.11). Compléter au trait de jauge avec de l'eau. Ces solutions sont refaites à chaque utilisation.

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, sont suivies pour 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 DU MATÉRIEL

- Toute la verrerie utilisée pour les étalons et les échantillons doit être rincée cinq fois avec de l'eau ultrapure avant utilisation. Après utilisation, les tubes pour les échantillons sont rincés pour une réutilisation.

7.2. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

- Remplir le tube d'échantillonnage avec l'échantillon en laissant un espace d'air d'environ 1 cm afin d'éviter toute éclaboussure acide lors du barbotage. Dans le cas du COD et du CID, l'échantillon transféré dans le tube d'échantillonnage est le surnageant sans agitation de la bouteille d'échantillon. Par contre, pour le COT, l'échantillon est homogénéisé avant d'être transféré.
- Mettre un papier paraffiné sur les tubes et déposer sur l'échantillonneur.

7.3. DOSAGE

- Mettre en marche l'appareil d'analyse.
- Ouvrir le logiciel. Cliquer sur le bouton « Connect ». La fournaise commence à réchauffer automatiquement la colonne catalytique jusqu'à 680 °C. Attendre environ 45 minutes pour obtenir une bonne stabilisation de la ligne de base.
- Mettre de l'eau ultrapure fraîche dans les contenants de rinçage et de dilution. Ajuster le niveau des trappes d'eau à l'intérieur de l'appareil au niveau approprié.
- Faire le zéro point détection pour vérifier l'absence de bulle d'air à l'intérieur de la seringue.
- Régénérer la colonne avec HCl 2 N lorsque nécessaire.
- Cliquer sur l'icône de la courbe de calibration. Créer le fichier calibration avec les solutions étalons d'intérêt en suivant les indications du logiciel. Pour le COD et le COT, mettre le temps de barbotage à 8 minutes.
- Cliquer ensuite sur l'icône « séquence ». Débuter la séquence par la courbe de calibration créée et continuer avec les échantillons inconnus. Sur l'échantillonneur, placer les vials à leurs positions respectives.

- Placer les échantillons, les blancs, les échantillons de contrôle de la qualité et les duplicata selon les indications du document DR-12-SCA-01.
- Ajuster le débit du « *sparge gas* » à environ 100 ml/min.
- S’assurer que le témoin lumineux « Ready » est en vert.
- Débuter l’analyse en appuyant sur « Start ».

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

La concentration en carbone d’un échantillon est calculée en utilisant l’équation de la droite d’étalonnage. Les résultats sont obtenus directement à partir du logiciel d’analyse. Ils sont exprimés en mg/l C d’après l’équation suivante :

$$C = A \times F$$

où

- C : concentration du carbone dans l’échantillon (mg/l C);
- A : concentration du carbone dans la solution dosée (mg/l C);
- F : facteur de dilution, si nécessaire.

9. CRITÈRES D’ACCEPTABILITÉ

Les critères d’acceptabilité sont appliqués comme suit :

Élément de contrôle	Critère d’acceptabilité
Matériaux de référence	La valeur obtenue doit être à l’intérieur de la moyenne ± 2 écarts type. Une vérification du processus est amorcée lorsque le résultat est compris entre ± 2 et ± 3 écarts type.
Duplicata et répliqués	Le pourcentage de la différence entre le résultat parent et le duplicata (ou répliqués) divisé par le résultat moyen doit être inférieur à 10 %.
Blanc	La valeur du blanc ne doit pas dépasser deux fois la limite de détection.
Ajouts dosés	Le pourcentage de récupération doit être entre 80 % et 120 %.
Courbe d’étalonnage	La courbe d’étalonnage est considérée comme étant linéaire et est acceptée si son coefficient de corrélation (r) est supérieur à 0,995.

Les chimistes peuvent valider les résultats des analyses à partir de l’ensemble des données du contrôle de la qualité, même s’il y a dépassement des critères.

10. BIBLIOGRAPHIE

NOTE - Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01_lignes_dir_chimie.pdf]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie*, DR-12-VMC. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf]