

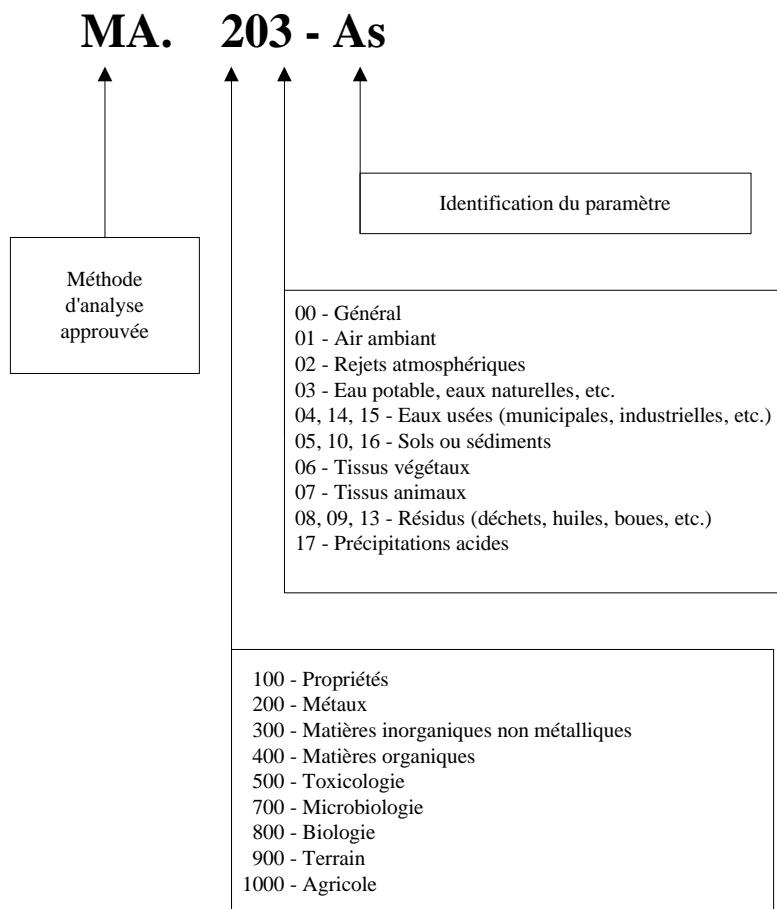
Méthode d'analyse



MA. 300 – Hal-Sou 1.0

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

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).

Référence à citer :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.
Détermination des halogènes totaux et du soufre : méthode de combustion avec une bombe calorimétrique, suivie d'un dosage par chromatographie ionique, MA. 300 – Hal-Sou 1.0, Rév. 3, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec, 2014, 11 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, 2014

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	7
7.1. Préparation de l'échantillon	7
7.2. Dosage	8
7.3. Préparation spéciale de la verrerie	8
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	9
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	10
10. BIBLIOGRAPHIE	10

INTRODUCTION

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

Le soufre est un élément que l'on trouve principalement sous forme de cristaux jaunes dans les minéraux. On le trouve également dans les produits dérivés du pétrole.

Les halogènes totaux et le soufre sont mentionnés dans le Règlement sur les matières dangereuses car en brûlant les produits pétroliers, il y a dégagement d'acides (HCl ou HBr) et d'oxydes de soufre qui, lorsqu'ils sont oxydés, risquent de former de l'acide sulfurique.

Cette méthode est adaptée de la méthode D 808 de l'American Society for Testing and Materials, intitulée *Chlorine in New and Used Petroleum Products (Bomb METHOD)*.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode sert à déterminer la présence des halogènes totaux et du soufre dans les huiles, les résidus liquides organiques et les résidus solides organiques. Les composés halogénés habituellement mesurés dans cette méthode sont les composés chlorés et les composés bromés. Cependant, les composés fluorés peuvent également être dosés sur demande.

Les résultats des halogènes totaux sont exprimés en mg/kg exprimés sous forme de chlorures. Pour le soufre, les résultats sont généralement rapportés en pourcentage de soufre. Les limites de détection rapportées et les domaines d'application de cette méthode sont indiqués dans le tableau suivant. Des concentrations plus élevées peuvent être rapportées en appliquant des dilutions appropriées aux échantillons avant le dosage.

Paramètre	Limite de détection rapportée	Domaine d'application
Halogènes totaux	100 mg/kg	100 à 16 000 mg/kg
Soufre	0,07 %	0,07 à 1,00 %

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 et le soufre sous forme de sulfates par la combustion sont absorbés dans une solution d'hydroxyde de sodium.

Dans une seconde étape, les chlorures, les bromures et les sulfates 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.

Les fluorures contenus dans l'échantillon sont séparés des autres constituants par distillation en milieu acide. Le distillat est mélangé avec une solution d'alizarin et de lanthane pour former un complexe bleu dont l'absorbance à 620 nm est proportionnelle à la concentration des fluorures.

3. INTERFÉRENCE

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

4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

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

Aucun agent de conservation n'est ajouté à l'échantillon. Conserver l'échantillon en réfrigérant entre 0 °C et 6 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder six mois.

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

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

6.3. Solution d'hydroxyde de sodium 10 N

Peser précisément environ 400 g de NaOH (cf. 6.1) et dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.4. Solution d'hydroxyde de sodium 5 N

Transférer 50 ml de la solution de NaOH 10 N (cf. 6.3) dans un ballon de 100 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution se conserve 6 mois.

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 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 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 (cf. 6.4) dans la base de la bombe.
- Dans une capsule, peser précisément environ 0,50 g d'échantillon homogène et 0,50 g d'huile minérale (cf. 6.2). Agiter légèrement la capsule. Le poids total de l'échantillon et de l'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 l'étai et admettre 30 atm d'oxygène.
- Verser de l'eau dans le seau du 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.
- 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.
- Appuyer sur le bouton de mise à feu. Ne pas placer la tête ou les bras au-dessus de la bombe, car c'est à ce moment qu'une bombe affaiblie pourrait céder.
- Attendre environ 10 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. Dévisser le couvercle de la bombe, **rincer la capsule, les électrodes et l'intérieur de la bombe avec de l'eau. Transférer les eaux 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.
- La bombe doit être inspectée visuellement chaque fois qu'elle est utilisée pour vérifier l'usure des pièces. Si une pièce est usée, elle doit être remplacée avant d'utiliser la bombe.

7.2. DOSAGE

L'échantillon est dilué avec de l'eau par un facteur de 5. Les chlorures, les bromures et 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 chlorures sont donnés dans le document MA. 300 – Ions 1.3, intitulé *Détermination des anions : méthode par chromatographie ionique*. Si les composés fluorés doivent être inclus dans les composés halogénés, ils sont dosés par colorimétrie. Les détails concernant le dosage des fluorures sont donnés dans le document MA. 300 – F 1.2, intitulé *Détermination des fluorures: méthode colorimétrique après distillation*.

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

Le résultat des chlorures et des bromures dans l'échantillon exprimé en mg/kg est calculé à l'aide de l'équation suivante :

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

où

- A : concentration des chlorures ou des bromures (mg/kg);
- B : concentration des chlorures ou des bromures dans la solution dosée (mg/l);
- C : concentration des chlorures ou des bromures 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).

Le résultat en halogènes totaux dans l'échantillon en mg/kg est calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$H = (Cl + 0,444 \times Br)$$

où

- H : concentration des halogènes totaux exprimée en chlorures (mg/kg);
- Cl : concentration des chlorures dans l'équation précédente (mg/kg);
- 0,444 : facteur de conversion entre la masse molaire des bromures et des chlorures;
- Br : concentration des bromures dans l'équation précédente (mg/kg).

NOTE – Si la concentration d'halogènes fluorés est demandée, le dosage des fluorures est réalisé en utilisant la méthode MA. 300 – F 1.2 et le facteur de conversion entre la masse molaire des fluorures et des chlorures est de 1,866.

Le résultat en soufre dans l'échantillon, exprimé en %, est calculé à l'aide de l'équation suivante :

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

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

- Le blanc de méthode analytique ne doit pas avoir une concentration supérieure à 1 mg/l en chlorure, 1 mg/l en bromure, 1 mg/l en sulfate et de 0,5 mg/l en fluorure (en tenant compte de la dilution de 10).
- En ce qui concerne les matériaux de référence et les matériaux de référence certifiés, les résultats doivent se situer dans l'intervalle défini par le responsable désigné.
- Les résultats obtenus pour l'analyse de duplicatas ou de répliqués ne doivent pas différer de plus de 10 % entre eux lorsqu'ils sont supérieurs à au moins dix fois la limite de quantification.
- Les ajouts dosés doivent permettre un recouvrement des halogènes totaux et du soufre dans les échantillons 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. *Détermination des anions : méthode par chromatographie ionique*, MA. 300 – Ions 1.3, Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs du Québec, Édition courante. [<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA300Ions13.pdf>]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Détermination des fluorures : méthode colorimétrique après distillation*, MA. 300 – F 1.2, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante, Édition courante. [<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA300F12.pdf>]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01_lignes_dir_chimie.pdf]

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 du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/documents/publications/echantillonnage/dr09_01.pdf]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie*, DR-12-VMC, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf]

PARR INSTRUMENT COMPANY. *Instructions for the Parr 1901 and 1911 Oxygen Bomb Apparatus*, Operating instructions, Manual No. 187M, U.S.A.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Test Methods for Evaluating Solid Waste - Physical/Chemical Methods - Method 5050*, SW-846, 1994.