

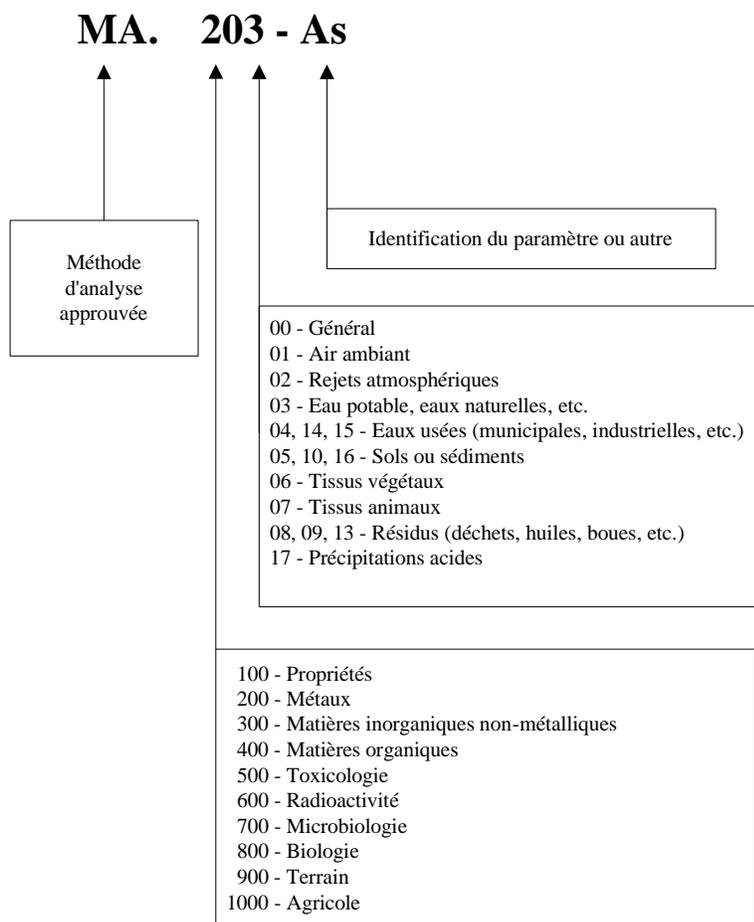
Méthode d'analyse



MA. 400 – COHA

Détermination des composés organiques halogénés adsorbables : méthode de combustion avec 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 composés organiques halogénés adsorbables : méthode de combustion avec bombe calorimétrique, suivie d'un dosage par chromatographie ionique*, MA. 400 – COHA, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec, 2015, 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, 2015

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	7
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	8
7.1. Préparation des échantillons	8
7.2. Préparation de la bombe	8
7.3. Dosage	9
7.4. Préparation spéciale de la verrerie	10
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	10
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	10
10. BIBLIOGRAPHIE	11

INTRODUCTION

La concentration des composés organiques halogénés adsorbables (COHA) dans les eaux usées 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 qui utilisent 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 0,2 à 0,7 kg par tonne de pâte blanchie selon le type de procédé.

Cette méthode est basée sur la méthode 5320 B « Dissolved Organic Halogen: Adsorption-Pyrolysis Titrimetric Method » des *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode sert à déterminer la concentration des composés organiques halogénés adsorbables dans les échantillons aqueux. Seuls les composés organiques bromés et chlorés sont mesurés par cette méthode. Les résultats sont exprimés en mg/l Cl et tiennent compte du facteur de conversion entre le poids moléculaire des ions bromures et des ions chlorures.

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

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Les composés organiques halogénés adsorbables contenus dans l'échantillon 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 pour 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. INTERFÉRENCE

Les bromures et les chlorures inorganiques en grande concentration peuvent interférer si le charbon n'est pas suffisamment lavé. Lors du dosage de l'échantillon par chromatographie ionique, la présence d'une grande quantité de nitrates dans la solution peut interférer sur le pic des bromures. L'échantillon doit donc être dilué pour que les deux pics soient séparés correctement.

4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

Les échantillons doivent être conservés (en fonction de la matrice et du Règlement) selon les recommandations décrites à la section *Guide d'échantillonnage à des fins d'analyse environnementale* du site Web du CEAEQ.

Prélever un échantillon représentatif d'un volume minimum de 250 ml dans un contenant de verre ambré.

Acidifier les échantillons avec de l'acide nitrique jusqu'à un 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.

5. APPAREILLAGE

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

5.1. Agitateur mécanique (environ 180 oscillations/minute)

5.2. 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 pouvant contenir 1,8 litre;
- gaz : oxygène.

5.3. Étuve à une température de 35 °C ± 5 °C

5.4. Balance analytique dont la sensibilité est 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. 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. Rouge de phénol (sel de sodium), $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{NaO}_5\text{S}$ (CAS n° 34487-61-1)

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

6.6. Solution d'hydroxyde de sodium 1N

Peser précisément environ 40 g de NaOH (cf. 6.3) et dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

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

Diluer une solution de NaOH 1,0 N (cf. 6.6) 100 fois ou la préparer comme suit.

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

6.8. Solution mère de nitrate de potassium

Peser précisément environ 82 g de KNO_3 (cf. 6.2) et dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.9. Solution de travail de nitrate de potassium

Verser 200 ml de la solution mère de nitrate de potassium (cf. 6.8) dans une fiole jaugée de 2 000 ml et compléter avec de l'eau.

6.10. Solution d'indicateur de rouge de phénol

Peser précisément environ 0,1 g de rouge de phénol (sel de sodium) (cf. 6.4) et dissoudre dans 28 ml de NaOH 0,01 N (cf. 6.7). Compléter à 250 ml avec de l'eau.

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 DES ÉCHANTILLONS

- Dans une bouteille à centrifuger de 200 ml, peser précisément environ 1,0 g de charbon activé (*cf.* 6.5).
- Ajouter 100 ml d'échantillon et acidifier avec 1,0 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 pour que le solide se dépose.
- Décanter le surnageant jusqu'au charbon activé. Ajouter 100 ml de la solution de nitrate de potassium (*cf.* 6.9). Laisser agiter pendant un minimum de 4 heures sur l'agitateur mécanique en position lente.
- Laisser reposer pour que le solide se dépose.
- Décanter le surnageant jusqu'au charbon activé.
- Laisser sécher le charbon dans la bouteille à centrifuger en position couchée dans une étuve à 35 °C pendant une nuit.

7.2. 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.
- Pipetter 40 ml d'eau dans la base de la bombe.
- Transvider tout le charbon dans la capsule déjà en place et répartir environ 5 gouttes d'eau sur le charbon.

- Placer la capsule sur l’anneau et placer le fil d’allumage de telle façon 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, 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 pour vérifier l’usure des pièces. Si une pièce est usée, elle doit être remplacée avant d’utiliser la bombe.

7.3. DOSAGE

Pour avoir une bonne séparation des pics, l’échantillon est dilué avec de l’eau par un facteur minimal de 2,5 pour les chlorures et de 5 pour les bromures. Une goutte d’indicateur de rouge de phénol (*cf.* 6.10) est ajoutée et le pH est ajusté au moyen d’une solution de NaOH 1 N ou de concentration appropriée (changement de coloration jaune au rouge-rose).

Les chlorures et les bromures 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 et des bromures sont donnés dans le document MA. 300 – Ions 1.3, intitulé *Détermination des anions; méthode par chromatographie ionique.*

7.4. 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 est exprimée en mg/l de chlorures selon la relation :

$$A = \frac{[(B - D) \times F] + [(G - H) \times 0,444 \times J] \times V_f}{V_i}$$

où

- A : concentration de composés organiques halogénés adsorbables (mg/l) Cl;
- B : concentration en chlorures dans la solution dosée (mg/l) Cl;
- D : concentration en chlorures de la solution témoin (mg/l) Cl;
- F : facteur de dilution de la solution lors du dosage des chlorures;
- G : concentration en bromures dans la solution dosée (mg/l) Cl;
- H : concentration en bromures de la solution témoin (mg/l) Cl;
- 0,444 : facteur de conversion entre le poids moléculaire des ions chlorures et des ions bromures;
- J : facteur de dilution de la solution lors du dosage des bromures;
- V_f : volume final après combustion du charbon (ml);
- V_i : volume initial d'échantillon utilisé (ml).

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 2,0 mg/l en chlorure (en tenant compte de la dilution de 2,5 avant l'injection) et de 0,5 mg/l en bromure (en tenant compte de la dilution de 5 avant l'injection).
- 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.
- 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 ajouts dosés doivent permettre un recouvrement des composés organiques halogénés adsorbables entre 70 % et 130 %.

10. BIBLIOGRAPHIE

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22nd Edition, 2012.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Détermination des anions : méthode par chromatographie ionique*, MA. 300 – Ions 1.3, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante. [<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA300Ions13.pdf>]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Guide d'échantillonnage à des fins d'analyse environnementale*, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec. [<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/documents/publications/echantillonnage.htm>]

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