

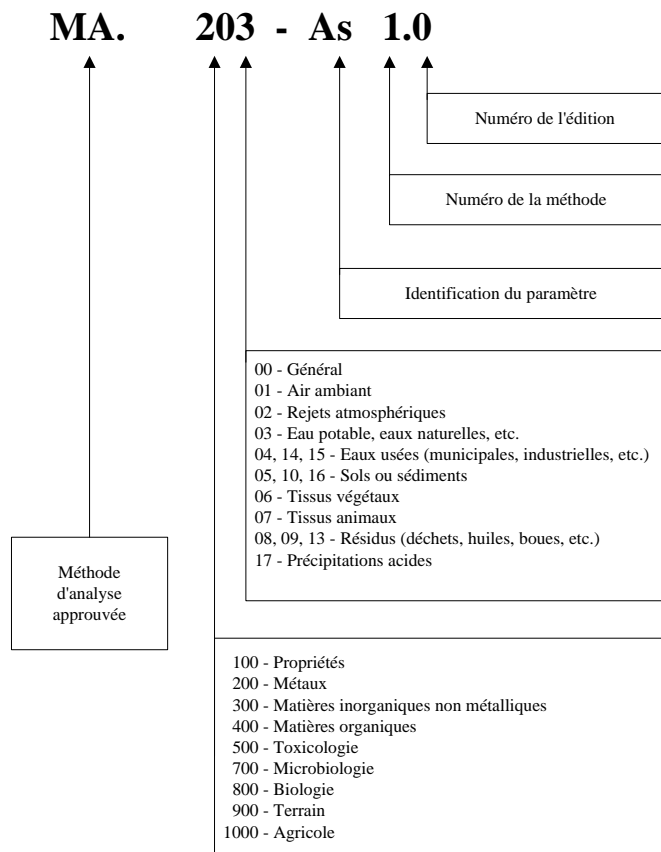
Méthode d'analyse



MA. 400 – Hal 1.1

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

Exemple de numérotation :



La première édition d'une méthode est marquée de l'indice « 0 ». De façon usuelle, après quatre révisions successives, l'indice est augmenté de 1. Il peut également être élevé si une révision entraîne des modifications en profondeur de la méthode. La date de révision est suivie d'un chiffre qui indique le numéro de la révision en cours.

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.
Détermination des halogènes organiques totaux : méthode de combustion avec une bombe calorimétrique, suivie d'un dosage par chromatographie ionique, MA. 400 – Hal. 1.1, Rév. 1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs, 2012, 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@mddefp.gouv.qc.ca

© Gouvernement du Québec, 2013

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	5
3. INTERFÉRENCE	5
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
7.1.1. Détermination des halogènes organiques totaux	7
7.1.2. Combustion de l'échantillon	7
7.2. Dosage	8
7.3. Préparation spéciale de la verrerie	8
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	8
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	10
10. BIBLIOGRAPHIE	10

INTRODUCTION

La concentration d'halogènes organiques totaux permet de déterminer si un échantillon est assimilé à une matière dangereuse. Selon le Règlement sur les matières dangereuses, une substance est assimilable à une matière dangereuse si la concentration d'halogènes organiques totaux excède 1 500 mg/kg. Pour uniformiser les résultats, la concentration d'halogènes organiques bromés est convertie en halogènes organiques chlorés et, par conséquent, la concentration d'halogènes organiques totaux est exprimée en chlorures.

Cette méthode est adaptée de la méthode D808 intitulée *Chlorine in New and Used Petroleum Products (Bomb Method)* de l'American Standard for Testing and Materials (ASTM).

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination des halogènes organiques totaux dans les échantillons liquides organiques **et les échantillons solides**. Les composés organiques halogénés **habituellement** mesurés par cette méthode sont les composés chlorés et les composés bromés. **Cependant, les composés fluorés peuvent également être dosés sur demande.**

Les résultats sont exprimés en mg/kg exprimés sous forme de chlorures. La limite de détection rapportée est de 110 mg/kg. Le domaine d'application de cette méthode se situe entre 110 mg/kg et 50 000 mg/kg pour les huiles. Des concentrations plus élevées peuvent être rapportées en appliquant des dilutions appropriées aux échantillons avant le dosage.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Pour déterminer les halogènes organiques totaux dans les échantillons, **l'échantillon est mis** en contact avec de l'hexane pour dissoudre les composés chlorés et les composés bromés. Ensuite, une portion de l'hexane est oxydée par une combustion dans une bombe calorimétrique contenant de l'oxygène sous pression. Les halogènes libérés sous forme d'halogénures par la combustion sont absorbés dans une solution d'hydroxyde de sodium.

Dans la seconde 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 de les identifier et les doser. Ils sont dosés à l'aide d'un détecteur conductivimétrique; la conductivité mesurée est proportionnelle à la concentration de l'anion dans l'échantillon.

3. INTERFÉRENCE

Puisque dans une première étape, lors de la détermination des halogènes organiques totaux dans les échantillons de nature organique, l'échantillon est mélangé avec de l'hexane, les composés halogénés organiques insolubles dans l'hexane ne sont pas déterminés par cette méthode.

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 dans un contenant de plastique ou de verre.

Aucun agent de conservation n'est ajouté à l'échantillon. Conserver à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'extraction par l'hexane ne doit pas excéder six mois.

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

5.2. Agitateur vortex

5.3. Centrifugeuse

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 étalons est de l'eau distillée ou déminéralisée.

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

6.2. Hexane (CAS n° 110-54-3)

6.3. Solution d'hydroxyde de sodium 0,075 N

Peser précisément environ 3,00 g d'hydroxyde de sodium (*cf.* 6.1), dissoudre dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve deux 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*, 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

7.1.1. Détermination des halogènes organiques totaux

NOTE – Pour chaque série d'échantillons, utiliser la même procédure pour le dosage d'un témoin constitué d'hexane uniquement.

- Peser précisément environ 1,00 g d'échantillon dans un tube jetable de 20 × 125 mm préalablement gravé à 10 ml.
- Jauger à 10 ml avec de l'hexane (*cf.* 6.2) dans le tube contenant l'échantillon. Fermer le bouchon.
- Mélanger avec un agitateur vortex. Ouvrir le bouchon de façon à enlever la pression du tube. Refaire cette opération à quelques reprises.
- Centrifuger les tubes pendant 30 minutes à une vitesse d'environ 1 800 tr/min.

7.1.2. Combustion de l'échantillon

- 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.
- Pipetter 40 ml de la solution de NaOH 0,075 N (*cf.* 6.3) dans la base de la bombe.
- Dans une capsule, ajouter à la pipette rapidement 1,50 ml d'hexane provenant du tube (prendre le surnageant seulement) mentionné à la section 7.1.1.
- Déposer la capsule sur l'électrode à anneau et placer le fil d'allumage de sorte 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'étau 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 sa tête ou ses bras au-dessus de la bombe; c'est le moment où 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 en plus d'une minute. Refermer la valve de sortie d'air et agiter la bombe pendant environ 30 secondes. Dévisser le couvercle de la bombe, enlever la tête de la bombe et transférer le liquide dans une bouteille de plastique.

- Nettoyer la bombe avec du savon et de l'eau distillée entre deux échantillons.
- La bombe doit être inspectée visuellement à chaque utilisation pour vérifier l'usure des pièces.

7.2. DOSAGE

L'échantillon est dilué avec de l'eau par un facteur de 10 avant le dosage. 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 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 organiques totaux.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

La concentration d'halogènes organiques chlorés dans l'échantillon exprimée en mg/kg est déterminée comme suit :

$$C_{Cl} = \frac{(A - B) \times F \times V \times H}{P \times D}$$

où

C_{Cl} : concentration d'halogènes organiques chlorés dans l'échantillon (mg/kg);

- A : concentration de chlorures dans la solution dosée (mg/l);
- B : concentration de chlorures dans la solution témoin (mg/l);
- V : volume d'eau ajouté dans la bombe (ml);
- H : volume d'hexane utilisé lors de l'extraction (ml);
- D : volume d'hexane brûlé dans la bombe (ml);
- P : poids d'échantillon utilisé (g);
- F : facteur de dilution de la solution dosée, si nécessaire.

La concentration d'halogènes organiques bromés dans l'échantillon exprimée en mg/kg est déterminée comme suit :

$$C_{Br} = \frac{(A - B) \times F \times V \times H}{P \times D}$$

où

- C_{Br} : concentration d'halogènes organiques bromés dans l'échantillon (mg/kg);
- A : concentration de bromures dans la solution dosée (mg/l);
- B : concentration de bromures dans la solution témoin (mg/l);
- V : volume d'eau ajouté dans la bombe (ml);
- H : volume d'hexane utilisé lors de l'extraction (ml);
- D : volume d'hexane brûlé dans la bombe (ml);
- P : poids d'échantillon utilisé (g);
- F : facteur de dilution de la solution dosée, si nécessaire.

La concentration d'halogènes organiques totaux dans l'échantillon, exprimée en mg/kg de chlorures est déterminée comme suit :

$$C = C_{Cl} + (0,444 \times C_{Br})$$

où

- C : concentration d'halogènes organiques totaux dans l'échantillon (mg/kg);
- C_{Cl} : concentration d'halogènes organiques chlorés dans l'échantillon (mg/kg);
- 0,444 : facteur de conversion entre la masse molaire des bromures et des chlorures;
- C_{Br} : concentration d'halogènes organiques bromés dans l'échantillon (mg/kg).

NOTE – Si la concentration d'halogènes organiques 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.

La concentration d'halogènes organiques totaux dans l'échantillon, exprimée en pourcentage, est déterminée comme suit :

$$C_{\%} = \frac{C}{10\ 000}$$

où

- C_% : concentration d'halogènes organiques totaux dans l'échantillon (%);
- C : concentration d'halogènes organiques totaux dans l'échantillon (mg/kg).

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 mg/l en chlorure, 2 mg/l en bromure et de 1 mg/l en fluorure (en tenant compte de la dilution de 10).
- 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 halogènes organiques totaux dans les échantillons entre 70 % et 130 %.

10. BIBLIOGRAPHIE

AMERICAN STANDARD 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. *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. *Détermination des anions : méthode par chromatographie ionique*, MA. 300 – Ions 1.3, Ministère du Développement durable, de l'Environnement 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. [<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. *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]

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]

GOUVERNEMENT DU QUÉBEC. *Règlement sur les matières dangereuses*, Gazette officielle du Québec, Lois et règlements, Q-2, r. 15.2, 27 mai 2009. [http://www2.publicationsduquebec.gouv.qc.ca/dynamicSearch/telecharge.php?type=3&file=/Q_2/Q2R32.HTM]

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