

Méthode d'analyse

MA. 300 – Hal-Sou 1.0

2024-12-23 (révision 6)

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

Coordination et rédaction

Cette publication a été réalisée par le Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec 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)

Formulaire : www.environnement.gouv.qc.ca/formulaires/renseignements.asp
Internet : www.environnement.gouv.qc.ca

Dépôt légal – 2025
Bibliothèque et Archives nationales du Québec
ISBN 978-2-555-00198-5 (PDF)

Tous droits réservés pour tous les pays.
© Gouvernement du Québec – 2025

Table des matières

1. Domaine d'application	1
2. Principe et théorie	1
3. Interférence	1
4. Conservation	2
5. Matériel et appareillage	2
6. Réactifs et étalons	2
7. Protocole d'analyse	3
7.1 Préparation spéciale de la verrerie	3
7.2 Préparation des échantillons	3
7.3 Dosage	4
8. Calcul et expression des résultats	4
9. Critères d'acceptabilité	5
10. Bibliographie	6

1. Domaine d'application

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

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 808-81 de l'American Society for Testing and Materials, intitulée *Chlorine in New and Used Petroleum Products (Bomb METHOD)*.

La limite de détection rapportée et le domaine d'application sont indiqués, pour chacun des paramètres, au tableau suivant :

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

Des concentrations plus grandes peuvent être rapportées en appliquant des dilutions appropriées aux échantillons avant le dosage.

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 et le soufre libérés par la combustion, respectivement sous forme d'halogénures et de sulfates, 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'alizarine et de lanthane pour former un complexe bleu dont l'absorbance à 620 nm est proportionnelle à la concentration de fluorures.

3. Interférence

Les interférences provoquées par la présence de plus de 25 % d'eau dans les échantillons pendant la combustion sont compensées par l'addition d'huile minérale à l'échantillon.

Pendant le dosage, une concentration élevée de n'importe quel ion provoque un étalement du pic au détriment du pic voisin. Tout anion qui a un temps de rétention voisin de celui de l'anion déterminé provoque

une interférence. Les acides organiques de faible poids moléculaire interfèrent lors de la détermination des chlorures. Les bisulfates et les oxalates interfèrent avec les sulfates.

4. Conservation

Les échantillons sont prélevés dans un contenant de plastique ou de verre exempt de contaminants. Un poids de 100 g d'échantillon est requis pour réaliser l'analyse. Les échantillons sont conservés selon les modalités suivantes :

Nature de l'échantillon	Conditions de conservation	Délai de conservation
Huile et résidu liquide organique	<ul style="list-style-type: none">• Aucun agent• 1 °C à 6 °C	<ul style="list-style-type: none">• 6 mois entre le prélèvement et l'extraction• 28 jours entre l'extraction et le dosage
Résidu solide	<ul style="list-style-type: none">• Aucun agent• 1 °C à 6 °C	<ul style="list-style-type: none">• 6 mois entre le prélèvement et l'extraction• 28 jours entre l'extraction et le dosage

5. Matériel et appareillage

Les marques de commerce ci-dessous ne sont mentionnées qu'à titre de renseignement. Un modèle équivalent d'un autre fabricant peut également être utilisé.

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 d'une sensibilité de 0,1 mg.

6. Réactifs et étalons

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 sont conservées indéfiniment à la température ambiante. Cependant, elles doivent être refaites s'il y a un changement de couleur de la solution ou s'il y a formation d'un 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 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 dans un ballon de 100 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

ou bien

Peser précisément environ 20 g de NaOH et dissoudre dans environ 80 ml d'eau. Compléter à 100 ml 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, duplicita, 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 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.

7.2 Préparation des échantillons

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 dans la base de la bombe.
- Dans une capsule, peser précisément environ 0,50 g d'huile minérale et 0,50 g d'échantillon homogène. 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 s'échappe de la capsule.
- Installer la bombe dans l'eau 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 sceau du calorimètre et la porter sous la hotte. Dévisser la valve de sortie d'air afin que les gaz s'évacuent pendant plus d'une minute. Dévisser le couvercle de la bombe et 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 la 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.

7.3 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, bromures et sulfates sont fournis 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*.

8. Calcul et expression des résultats

Les résultats sont exprimés en mg/kg de chlorures et de bromures d'après 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);
- V : Volume final de la solution dosée (ml).
- F : Facteur de dilution, si nécessaire.

Les résultats sont exprimés en mg/kg de chlorures d'halogènes totaux d'après 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.

Les résultats sont exprimés en pourcentage de soufre d'après l'équation suivante :

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

où

A : Concentration de soufre (%);
 B : Concentration de sulfates dans la solution dosée (mg/l);
 b : Concentration de sulfates dans le témoin (mg/l);
 V : Volume final de la solution dosée (ml);
 F : Facteur de dilution de la solution dosée;
 E : Poids de l'échantillon (g);
 0,333 : Facteur de conversion entre S et SO₄.

9. Critères d'acceptabilité

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

Éléments de contrôle	Critères d'acceptabilité
Matériaux de référence	Définis par le responsable désigné.
Duplicatas et réplicats	≤10 % lorsque les résultats sont supérieurs à au moins dix fois la limite de quantification.
Blanc	Le blanc de la 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 du facteur de dilution de 5).
Ajouts dosés	Recouvrement entre 70 % et 130 %

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 datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, se référer à la dernière édition du document.

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 808-81.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Détermination des anions : méthode par chromatographie ionique, MA. 300 – Ions 1.3*.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Détermination des fluorures : méthode colorimétrique après distillation, MA. 300 – F 1.2.*

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.*



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

Québec 