

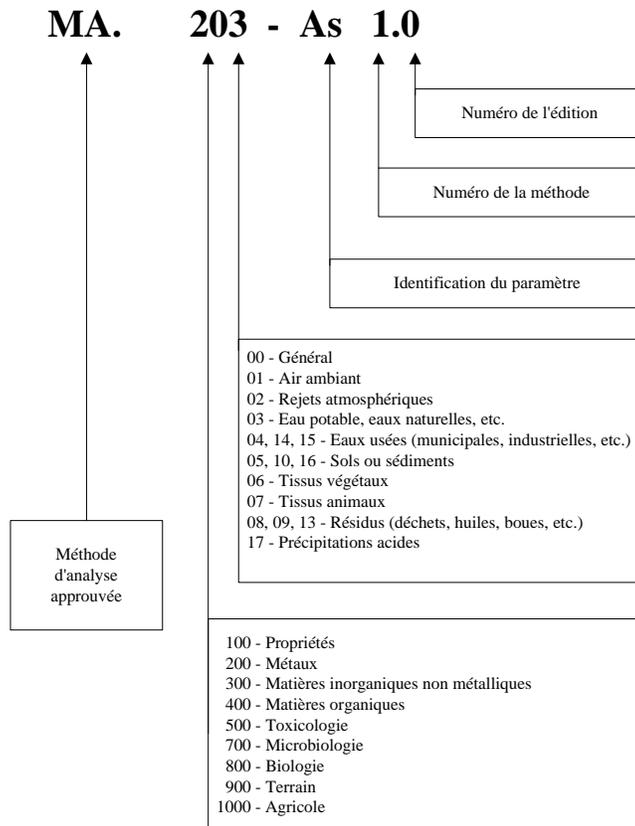
# Méthode d'analyse



## MA. 400 – Eth-Gly 1.0

Détermination de l'éthylène glycol :  
méthode colorimétrique à l'aide du MBH

## 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 de l'éthylène glycol : méthode colorimétrique à l'aide du MBH.*  
MA. 400 – Eth-Gly 1.0, Rév. 4, Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs du Québec, 2013, 13 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, 2012

## TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	5
3. INTERFÉRENCE	7
4. CONSERVATION	7
5. APPAREILLAGE	7
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	8
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	10
7.1. Préparation du matériel	10
7.2. Préparation de l'échantillon	10
7.3. Étalonnage et dosage	10
8. CALCUL DES RÉSULTATS	11
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	12
10. BIBLIOGRAPHIE	13



## INTRODUCTION

L'éthylène glycol est un composé organique qui possède deux groupements alcools sur deux atomes de carbone voisins. Il est principalement utilisé dans l'industrie automobile pour son pouvoir calorifique dans les systèmes d'échange de chaleur et pour son pouvoir réfrigérant dans les systèmes de refroidissement. Les industries de l'électronique, des peintures, des plastiques, des encres, des explosifs et des fibres synthétiques l'utilisent également.

Son ingestion peut causer des problèmes respiratoires et rénaux, de l'urémie et même la mort.

### 1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode sert à déterminer la concentration d'éthylène glycol dans les matières liquides aqueuses et dans les matières solides.

La plage d'étalonnage utilisée pour le dosage par colorimétrie se situe entre 0,7 et 7,0 mg/l d'éthylène glycol.

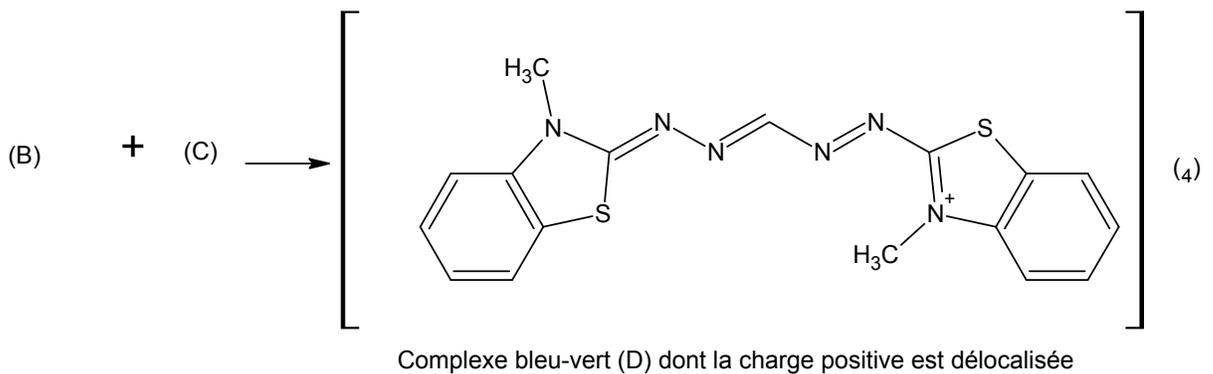
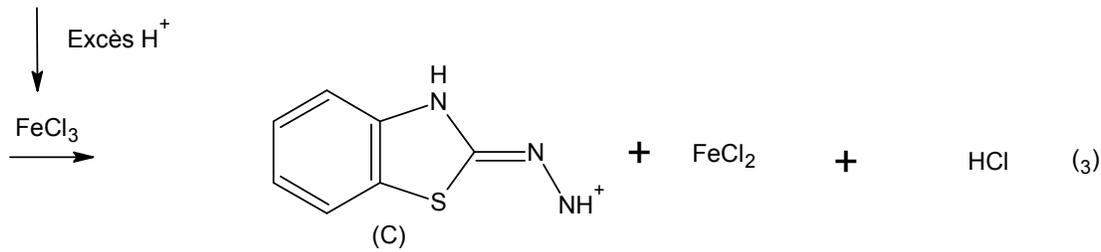
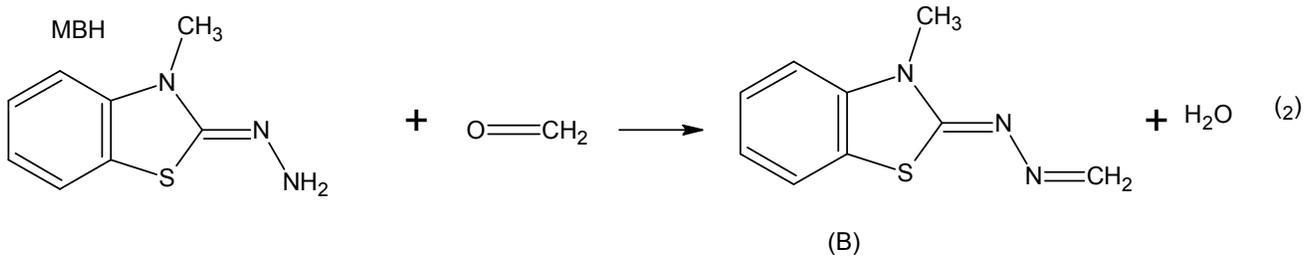
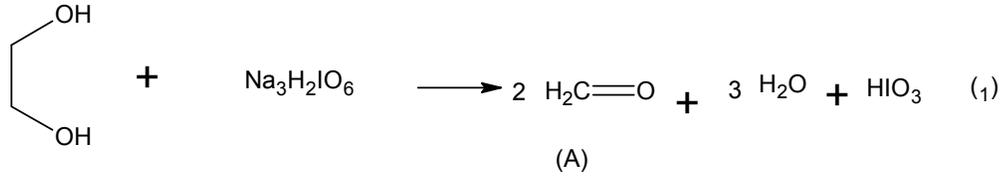
Le domaine d'application, exprimé en mg/l pour les matières liquides aqueuses et en mg/kg pour les matières solides, varie en fonction des quantités extraites et des dilutions effectuées sur les extraits analysés.

### 2. PRINCIPE ET THÉORIE

Le lecteur est prié de se référer à la figure 1 à la page 6 pour les différentes étapes de la réaction.

L'éthylène glycol contenu dans l'échantillon (aqueux) est oxydé en formaldéhyde (A) par l'ajout de paraperiodate de sodium selon la réaction 1. Par la suite, le formaldéhyde réagit avec le chlorure du 3-méthyl-2-benzothiazolinone hydrazone (MBH) pour former un produit de condensation (B) selon la réaction 2. L'excès du chlorure de MBH est rapidement oxydé par le chlorure ferrique pour former un composé intermédiaire (C) selon la réaction 3. Le produit de condensation formaldéhyde-MBH (B) et le produit intermédiaire C réagissent ensemble selon la réaction 4 pour former un complexe de couleur bleu-vert dont l'absorbance à 630 nm est proportionnelle à la concentration d'éthylène glycol (D).

Figure 1 - Réaction du formaldéhyde provenant de l'éthylène glycol avec le MBH pour former un complexe dosé par colorimétrie



### 3. INTERFÉRENCE

Les interférences peuvent être causées par toute substance qui empêche la formation de formaldéhyde et qui nuit à la réaction de condensation.

Certains composés contenant deux groupements alcools voisins pourraient réagir avec le parapériodate de sodium. La présence de formaldéhyde dans l'échantillon pourrait induire une surestimation de la concentration d'éthylène glycol.

De plus, les substances autres que l'éthylène glycol ayant une absorbance à 630 nm peuvent produire une interférence positive.

### 4. CONSERVATION

Les échantillons doivent être conservés selon les recommandations décrites (en fonction de la matrice et du règlement) dans la section *Guide d'échantillonnage à des fins d'analyse environnementale* du site Internet du CEAEQ. Lorsqu'une matrice n'est couverte par aucun de ces cahiers, le CEAEQ peut donner l'information aux clients qui en font la demande.

À titre indicatif, les échantillons de sol peuvent être conservés à 4 °C pour une période de 14 jours et indéfiniment à -20 °C. Pour la décongélation, placer l'échantillon à 4 °C pendant environ 24 heures. Les matières liquides aqueuses sont conservées à 4 °C pour une période de 28 jours.

### 5. APPAREILLAGE

- 5.1. Ballons volumétriques de 25, 50, 100 et 250 ml
- 5.2. Pipettes volumétriques de 3, 5, 7 et 10 ml
- 5.3. Pipettes automatiques
- 5.4. Cylindres gradués de 25 et 100 ml
- 5.5. Bêchers
- 5.6. Entonnoirs
- 5.7. Pots en verre de 240 ml avec bouchon de téflon
- 5.8. Tubes d'essais de 16 mm x 125 mm (hauteur minimum)
- 5.9. Filtre à seringue de 0,8 µm
- 5.10. Seringue de 60 ml
- 5.11. Papier pH précis à l'unité

- 5.12. Chronomètre
- 5.13. Balance précise à 0,01 g et balance analytique précise à 0,0001 g
- 5.14. Spectrophotomètre (domaine UV/Visible) avec paroi optique de 1 cm
- 5.15. Bain à ultrasons

## 6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité ACS, à moins d'indication contraire.

L'eau utilisée est déminéralisée.

Il est possible de faire environ 24 échantillons, incluant les étalons, les blancs, les contrôles et les dilutions avec les quantités de réactifs préparées dans cette section.

6.1. Acide acétique glacial,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (CAS n° 64-19-7) 99 % V/V

6.2. Acide acétique,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (10 % V/V)

Diluer 10 ml d'acide acétique glacial (*cf.* 6.1) dans 100 ml d'eau.

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

6.4. Hydroxyde de sodium (NaOH) (1 N)

Dissoudre 40 g de NaOH (*cf.* 6.3) dans 1 litre d'eau.

6.5. Parapériodate de sodium,  $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$  (CAS n° 13940-38-0)

6.6. Solution de  $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$  0,003 M

Dans un ballon volumétrique de 50 ml, dissoudre environ 45 mg de  $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$  (*cf.* 6.5) dans environ 30 ml d'eau. Ajouter 1 à 3 gouttes d'acide acétique glacial (*cf.* 6.1) et agiter jusqu'à dissolution. À l'aide de papier pH (*cf.* 5.11), ajuster la solution à pH 5 en utilisant au besoin la solution d'acide acétique 10 % V/V (*cf.* 6.2) ou la solution de NaOH 1 N (*cf.* 6.4). Compléter au trait de jauge avec de l'eau. La concentration de cette solution est en excès.

6.7. Chlorure de 3-méthyl-2-benzothiazolinone hydrazone anhydre (MBH) (CAS n° 38894-11-0)

6.8. Solution de MBH 0,033 M

Dans un ballon volumétrique de 25 ml, dissoudre environ 175 mg de MBH (*cf.* 6.7) dans environ 15 ml d'eau. Si nécessaire, mettre le ballon quelques minutes au bain à ultrasons

pour aider la dissolution. Compléter au trait de jauge avec de l'eau. La concentration du MBH est en excès.

**Note – Un changement de couleur est observé lorsque cette solution n'est pas fraîchement préparée, mais elle demeure utilisable pendant au moins une semaine.**

6.9. Chlorure ferrique,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (CAS n° 10025-77-1)

6.10. Solution de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,0075 M

Dans un ballon volumétrique de 250 ml, dissoudre environ 500 mg de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (cf. 6.9) dans environ 150 ml d'eau. Compléter au trait de jauge avec de l'eau. La concentration de ce composé est en excès.

**Note – Utiliser cette solution la journée même, car l'oxydation de la solution entraîne un changement de couleur et d'efficacité lorsque celle-ci n'est pas fraîchement préparée.**

6.11. Acétone,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (CAS n° 67-64-1)

6.12. Éthylène glycol,  $\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$  (CAS n° 107-21-1)

6.13. Solution mère d'éthylène glycol de 100 mg/l

Dans un ballon de 250 ml, peser précisément environ 25 mg d'éthylène glycol (cf. 6.12) et le solubiliser dans l'eau. Compléter au trait de jauge avec de l'eau.

**Note – Peser rapidement l'éthylène glycol car celui-ci est très hygroscopique.**

**Note – Cet étalon se conserve au moins 3 mois.**

6.14. Solutions d'étalonnage d'éthylène glycol de 3,0, 5,0 et 7,0 mg/l

Dans une série de ballons volumétriques de 100 ml, introduire à l'aide de pipettes volumétriques, 3,0, 5,0 et 7,0 ml de la solution d'éthylène glycol de 100 mg/l (cf. 6.13) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

**Note – Ces étalons se conservent au moins 3 mois.**

6.15. Solution fille d'éthylène glycol de 10 mg/l

Dans un ballon volumétrique de 100 ml, introduire à l'aide d'une pipette volumétrique, 10,0 ml de la solution d'éthylène glycol de 100 mg/l (cf. 6.13) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

**Note – Cet étalon se conserve au moins 3 mois.**

6.16. Solutions d'étalonnage d'éthylène glycol de 0,7 et 1,0 mg/l

Dans une série de ballons volumétriques de 100 ml, introduire à l'aide de pipettes volumétrique, 7,0 et 10,0 ml de la solution d'éthylène glycol de 10 mg/l (cf. 6.15) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

**Note – Ces étalons se conservent au moins 3 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 DU MATÉRIEL

La verrerie doit être lavée, séchée et décontaminée selon le document de référence interne DR-09-04-COL-01, intitulé « Instructions de lavage ». S'assurer qu'il ne reste aucune trace d'acétone, puisque ce solvant réagit avec les hydrazones.

### 7.2. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

#### 7.2.1. Échantillons liquides aqueux (eaux)

- Filtrer une portion d'au moins 15 ml d'échantillon à l'aide d'une seringue et d'un filtre de 0,8 µm (cf. 5.9).

#### 7.2.2. Échantillons solides

Pour les solides, faire une extraction à l'eau avec 10 g d'échantillon dans 100 ml d'eau, à l'aide d'un bain à ultrasons pendant 15 minutes à 50 °C ± 5 °C. Laisser tempérer et procéder à la filtration à l'aide d'une seringue et d'un filtre de 0,8 µm et effectuer le dosage (cf. 7.3). La portion aqueuse recueillie devrait, dans la mesure du possible, être d'au moins 50 ml pour assurer la représentabilité de l'échantillon.

**NOTE – Le pourcentage d'humidité est déterminé sur un sous-échantillon si le résultat sur base sèche doit être exprimé.**

### 7.3. ÉTALONNAGE ET DOSAGE

Pour ne pas excéder les temps de réaction et de stabilité propre à chacune des étapes du développement de couleur, il est préférable de faire un maximum d'environ 6 réactions colorimétriques à la fois.

Pour chaque série de développement, une solution témoin doit être refaite afin d'ajuster le zéro d'absorbance du spectrophotomètre.

- Dans un ballon volumétrique de 50 ml, introduire à l'aide d'une pipette volumétrique précisément 5,00 ml d'échantillon ou d'eau (solution témoin) ou de solution étalon d'éthylène glycol (cf. 6.14 et 6.16).

**Note – Cet ajout doit être fait le plus précisément possible.**

- Ajouter 2 ml de la solution de  $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$  0,003 M (cf. 6.6) à l'aide d'une pipette. La précision n'est pas aussi importante que la rapidité et la constance de l'ajout puisque ce réactif est en excès. Agiter et laisser réagir pendant 40 minutes. (Cette solution est normalement incolore.)

- Ajouter à l'aide d'une pipette 1 ml de la solution MBH 0,033 M (cf. 6.8). Agiter et laisser réagir pendant 25 minutes. (Cette solution devient rose, violet, puis passe à jaune brun.)

**Note – Une solution qui ne passe pas au rose indique une réaction incomplète et donc, un échantillon trop concentré. Il faut alors reprendre le développement de couleur en effectuant au préalable une dilution.**

- Ajouter 15 ml de la solution de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,0075 M (cf. 6.10). Agiter et laisser réagir pendant 10 minutes. (La solution témoin devient jaune et les solutions étalons deviennent vertes (0,0 mg/l) à bleu-vert (7,0 mg/l).).

**Note – La couleur après développement final peut varier en fonction de la couleur d'origine de l'échantillon.**

- Compléter au trait de jauge avec de l'acétone et agiter par inversion. Répéter cette étape 2 fois. Laisser reposer les solutions environ 5 minutes. Jauger et agiter une dernière fois si nécessaire. L'inversion répétée permet à l'eau et l'acétone de se solubiliser jusqu'à saturation. Les solutions sont stables environ 40 minutes après l'ajout du  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

- Transférer les solutions dans des tubes d'essai (cf. 5.8) et procéder aux lectures d'absorbance à l'aide du spectrophotomètre à une longueur d'onde de 630 nm. Compte tenu du temps passé à l'étape précédente, il reste environ 20 minutes pour faire la lecture des solutions.

- Le zéro d'absorbance est ajusté avec la solution témoin.

- Si une dilution est nécessaire, effectuer celle-ci avant le développement de couleur.

## 8. CALCUL DES RÉSULTATS

- Tracer la courbe d'étalonnage à partir des mesures d'absorbance et de la concentration des solutions étalons.

- Déterminer la concentration d'éthylène glycol contenue dans les échantillons à l'aide de cette courbe.
- Pour les échantillons solides, les résultats sont exprimés en mg/kg d'éthylène glycol d'après l'équation suivante :

$$C = \frac{A \times V_1 \times F}{P_1}$$

où

- C : concentration d'éthylène glycol contenue dans l'échantillon (mg/kg);
- A : concentration d'éthylène glycol contenue dans la solution dosée (mg/l);
- V<sub>1</sub> : volume d'extrait aqueux (ml);
- P<sub>1</sub> : poids d'échantillon extrait (g);
- F : facteur de dilution si nécessaire.

- Pour les échantillons liquides aqueux, les résultats sont exprimés directement en mg/l de l'éthylène glycol d'après l'équation suivante :

$$C = A \times F$$

où

- C : concentration d'éthylène glycol contenue dans l'échantillon (mg/l);
- A : concentration d'éthylène glycol contenue dans la solution dosée (mg/l);
- F : facteur de dilution.

## 9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

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

Éléments de contrôle	Critères d'acceptabilité
Courbe d'étalonnage	Facteur de corrélation $\geq 0,995$ .
Blanc	$< \text{LQM}$ , sinon il est soustrait des résultats.
Duplicata	Écart maximum de 30 % entre les résultats lorsqu'ils $> 10 \times \text{LQM}$ .
Matériaux de référence	Intervalle défini selon les chartes de contrôle.

## 10. BIBLIOGRAPHIE

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, Édition courante. [<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](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](http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf)]

M.W. SCOGGINS. *Spectrometric determination of ethylene glycol in motor oil*, Analytical chemistry, vol. 49, no. 4, April 1977.

SAWICKI, E. AND ALL. *The 3-methyl-2-benzothiazolone Hydrazone Test*, Analytical Chemistry, vol. 33, no. 1, January 1961.