MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT,
DE LA LUTTE CONTRE
LES CHANGEMENTS CLIMATIQUES,
DE LA FAUNE ET DES PARCS

Méthode d'analyse

MA. 400 – Hal. 1.1

2023-03-10 (révision 3)

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

Votre gouvernement

Québec

Coordination et rédaction
Cette publication a été réalisée par la Direction générale de la coordination scientifique et du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (DGCSCEAEQ) 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)

Télécopieur : 418 646-5974
Formulaire : www.environnement.gouv.qc.ca/formulaires/renseignements.asp
Internet : www.environnement.gouv.qc.ca

Pour obtenir un exemplaire du document :
Direction générale de la coordination scientifique et du 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

675, boul. René-Lévesque Est, 4e étage, boîte 23
Québec (Québec) G1R 5V7
Téléphone : 418 521-3848

Ou

Visitez notre site Web : www.environnement.gouv.qc.ca

Dépôt légal – 2023
Bibliothèque et Archives nationales du Québec
ISBN 978-2-550-94214-6 (PDF)

Tous droits réservés pour tous les pays.

© Gouvernement du Québec – 2023

TABLE DES MATIÈRES

Introduction ____ **1**

1. Domaine d'application ____ **2**

2. Principe et théorie ____ **2**

3. Interférence ____ **2**

4. Prélèvement et conservation ____ **2**

5. Matériel et appareillage ____ **3**

6. Réactifs et étalons ____ **3**

7. Protocole d'analyse ____ **3**

7.1 Préparation de l'échantillon ____ 4

7.1.1 Détermination des halogènes organiques totaux ____ 4

7.1.2 Combustion de l'échantillon ____ 4

7.2 Dosage ____ 5

7.3 Préparation spéciale de la verrerie ____ 5

8. Calcul et expression des résultats ____ **5**

9. Critères d'acceptabilité ____ **6**

10. Bibliographie ____ **6**

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 et fluorés 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 D 808, 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 sous forme de chlorures. La limite de détection rapportée est de 200 mg/kg. Le domaine d'application de cette méthode se situe entre 200 mg/kg et 50 000 mg/kg pour les huiles. Des concentrations plus élevées peuvent être rapportées par l'application de dilutions appropriées aux échantillons avant le dosage.

2. Principe et théorie

Pour déterminer les halogènes organiques totaux dans un échantillon, celui-ci 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 de les doser. Ces derniers 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

Un échantillon représentatif est prélevé dans un contenant de plastique ou de verre.
Aucun agent de conservation n'est ajouté à l'échantillon. Celui-ci doit être conservé à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'extraction par l'hexane ne doit pas excéder 6 mois. Il faut conserver l'échantillon en le réfrigérant à une température entre 1 °C et 6 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 6 mois.

5. Matériel et 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;
- gaz : oxygène;
- calorimètre avec seau ovale d'une capacité de 2 litres;

5.2. Agitateur vortex

5.3. Centrifugeuse

5.4. 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 étalons est de l'eau distillée ou déminéralisée.

6.1. Hydroxyde de sodium, NaOH (CAS nº 1310-73-2)

6.2. Hexane (CAS nº 110-54-3)

6.3. Solution d'hydroxyde de sodium 5 N

Peser précisément environ 20 g d'hydroxyde de sodium, dissoudre dans environ 80 ml d'eau et compléter à 100 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve 6 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*, document DR-12-SCA-01, sont suivies pour assurer 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 conique gradué de 15 ml.
- Jauger à 10 ml avec de l'hexane 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 1 ml de la solution de NaOH 5 N dans la base de la bombe.
- Dans une capsule, ajouter rapidement à la pipette 1,50 ml d'hexane provenant du tube (prendre le surnageant seulement) mentionné à la section 0.
- 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 à ce que les gaz s'évacuent en plus d'une minute. Dévisser le couvercle de la bombe, enlever la tête 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 à 100 ml avec de l'eau.
- Nettoyer la bombe avec du savon et de l'eau distillée entre deux échantillons.
- Inspecter la bombe visuellement à chaque utilisation pour vérifier l'usure des pièces.

Commenté [JQ1]: ?

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*. La chaleur de combustion de l'huile minérale est mesurée afin de déterminer la chaleur de combustion des échantillons.

7.3 Préparation spéciale de la verrerie

Aucune préparation autre que le lavage et le séchage de la verrerie n'est nécessaire pour déterminer le pouvoir calorifique.

8. Calcul et expression des résultats

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

$$C = \frac{[(C_{Cl} - B_{Cl}) + (C_{Br} - B_{Br}) \times 0{,}444 + (C_F - B_F) \times 1{,}866] \times F \times V \times H}{P \times D}$$

où

C : concentration d'halogènes organiques totaux dans l'échantillon (mg/kg);
C_{Cl} : concentration de chlorures dans la solution dosée (mg/l);
B_{Cl} : concentration de chlorures dans la solution témoin (mg/l);
C_{Br} : concentration de bromures dans la solution dosée (mg/l);
B_{Br} : concentration de bromures dans la solution témoin (mg/l);
C_F : concentration de fluorures dans la solution dosée (mg/l);
B_F : concentration de fluorures dans la solution témoin (mg/l);
V : volume final (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.

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 critères d'acceptabilité 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, à 1 mg/l en bromure et à 1 mg/l en fluorure (en tenant compte de la dilution de 5).
- Les résultats obtenus pour l'analyse de duplicata ou de réplicats ne doivent pas différer de plus de 10 % entre eux lorsqu'ils sont supérieurs à au moins 10 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

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

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter*, Method D 240.

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

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. *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]

MINISTÈRE DU DÉVELOPPEMENT DURABLE, DE L'ENVIRONNEMENT ET DE LA LUTTE CONTRE LES CHANGEMENTS CLIMATIQUE DU QUÉBEC. *Détermination des fluorures : méthode colorimétrique après distillation*, MA. 300 – F 1.2, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec.
[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.
[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. [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. [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. 32.2, 27 mai 2009. [http://www2.publicationsduquebec.gouv.qc.ca/dynamicSearch/telecharge.php?type=3&file=/Q_2/Q2R32.HTM]

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