

MÉTHODE DE RÉFÉRENCE NORMALISÉE POUR LE DOSAGE
DU PLOMB DANS LES CARBURANTS
(ABSORPTION ATOMIQUE)

Direction générale de la lutte contre la pollution atmosphérique
Service de la protection de l'environnement

Rapport EPS 1-AP-73-3
Mars 1973

153 930
- fr
- eng
X

TABLE DES MATIÈRES

		PAGE
1	PORTÉE ET DOMAINE D'APPLICATION	1
2	PRINCIPE	1
3	RÉACTIFS	1
4	APPAREILLAGE	2
5	ÉCHANTILLONNAGE ET ÉCHANTILLONS	3
6	FAÇON DE PROCÉDER	3
7	EXPRESSION DES RÉSULTATS	4
8	NOTES SUR LA FAÇON DE PROCÉDER	4
	RÉFÉRENCES	7

1 PORTÉE ET DOMAINE D'APPLICATION

1.1 Applicabilité

La méthode peut servir à déterminer la teneur en plomb de l'essence et des autres carburants. Elle tient compte des variations dans la composition des essences et est indépendante du type d'alkyle de plomb.

1.2 Sensibilité

Il est possible de mesurer des concentrations de 0.010 à 0.10 g de plomb par gallon impérial. Pour les essences ayant une teneur en plomb supérieure, il faut diluer à l'isooctane avant le dosage.

2 PRINCIPE

2.1 On dilue l'échantillon d'essence au méthylisobutylcétone et l'on stabilise les alkyles de plomb par réaction avec de l'iode et un sel quaternaire d'ammonium. On détermine la teneur en plomb par spectrométrie d'absorption atomique à flamme à 283 nm. On se sert de chlorure de plomb de qualité réactif pour la préparation des étalons.

3 RÉACTIFS

3.1 Méthylisobutylcétone (MIBC)

Certifié, sans plomb.

3.2 Solution d'iode

Dissoudre 3.0 g de cristaux d'iode, de qualité réactif, dans du toluène, et diluer jusqu'à 100 ml avec le même solvant.

3.3 Aliquat 336 (chlorure de tricaprylméthylammonium)

General Mills Corp. Minneapolis, Minnesota, É.-U.

3.4 Solution (10% v/v) Aliquat 336/MIBC

Diluer 100 ml de l'Aliquat 336 à un litre avec MIBC.

3.5 Solution (1% v/v) Aliquat 336/MIBC

Diluer 10 ml de l'Aliquat 336 à un litre avec MIBC.

3.6 Chlorure de plomb (PbCl₂)

Qualité réactif.

3.7 Solution-étalon de plomb (5.0 g de plomb/gal imp.)

Dissoudre, dans une fiole jaugée de 250 ml, 0.3694 g de chlorure de plomb (3.6),

préalablement séché pendant 3 h à 105 °C, dans environ 200 ml de la solution Aliquat/MIBC à 10% (3.4). Diluer au trait de jauge avec la solution à 10%, mélanger et remiser dans un flacon brun à bouchon doublé de polyéthylène ou de Teflon.

3.8 Solution-étalon de plomb (1.0 g de plomb/gal imp.)

À l'aide d'une pipette, transvaser avec précision 50 ml de la solution de plomb (5.0 g/gal, 3.7) dans une fiole jaugée de 250 ml, et amener au trait de jauge avec la solution Aliquat/MIBC à 1% (3.5). Remiser dans un flacon brun, comme ci-dessus.

3.9 Solutions-étalons de plomb (0.02, 0.05 et 0.10 g/gal imp.)

À l'aide de pipettes, transvaser 2, 5 et 10 ml de la solution 3.8 (1.0 g/gal) dans des fioles jaugées de 100 ml; ajouter 5.0 ml de la solution Aliquat 336 à 1% (3.5) à chaque fiole et diluer jusqu'au trait de jauge avec du MIBC (3.1). Bien mélanger et mettre dans des bouteilles à bouchon doublé de Teflon ou polyéthylène.

3.10 Isooctane (2,2,4-triméthylpentane)

Certifié, sans plomb.

3.11 Air comprimé

En bonbonne ou provenant d'une canalisation.

3.12 Acétylène comprimé

En bonbonne.

4 APPAREILLAGE

4.1 Spectrophotomètre d'absorption atomique

À lecture par cadran, enregistreur ou affichage numérique, monochromateur à lecture à 0.1 nm près.

4.2 Pipettes de verre

Graduées au millilitre, de type "éjectrice".

4.3 Fioles jaugées

En borosilicate, à bouchon de verre rodé, 50, 100 et 250 ml.

4.4 Micropipette

Eppendorf ou l'équivalent, 100 µl.

4.5 Bouteilles

En verre, transparent et brun, 250 ml; à bouchon vissant doublé de polyéthylène ou Teflon.

5 ÉCHANTILLONNAGE ET ÉCHANTILLONS

Les échantillons d'essence doivent généralement être dilués avant le dosage. Diluer à l'isooctane pour obtenir une concentration inférieure à 0.1 g de plomb par gal imp. La plupart des essences commerciales doivent être diluées par un facteur de 50. Doser promptement les solutions pour éviter les erreurs que peut causer l'évaporation. Si l'on garde les échantillons d'essence longtemps, il faut les mettre dans des bouteilles étanches (4.5), et de préférence dans un réfrigérateur.

6 FAÇON DE PROCÉDER

6.1 Mesures de sécurité.

Appliquer toutes les précautions à prendre lors de la manutention de gaz comprimés. *VÉRIFIER S'IL Y A DES FUITES DANS LE SYSTÈME D'ALIMENTATION AVANT DE L'EMPLOYER OU APRÈS L'INSTALLATION D'UNE NOUVELLE BONBONNE.* Suivre les recommandations du fournisseur quant à l'allumage et l'extinction de la flamme. L'essence et les autres solvants sont très inflammables et il faut agir en conséquence.

6.2 Préparation des prises d'essai

6.2.1 Ajouter, à l'aide d'une pipette, 5 ml d'un échantillon d'essence à une fiole jaugée de 50 ml contenant 30 ml de MIBC; mélanger.

6.2.2 Ajouter 0.1 ml (100 μ l) de la solution iode/toluène (3.2); laisser réagir 1 min environ.

6.2.3 Pipetter 5 ml de la solution à 1% (3.5) et mélanger.

6.2.4 Diluer au volume avec MIBC et mélanger.

6.2.5 Pour l'essai à blanc, suivre les étapes 6.2.1 à 6.2.4, mais substituer de l'isooctane (3.10) à l'essence dans l'étape 6.2.1.

6.3 Traitement des prises d'essai

6.3.1 Préparer le spectrophotomètre selon les directives de la section 8, notes sur la façon de procéder.

6.3.2 Aspirer la solution témoin (6.2.5) pour régler l'instrument à zéro.

6.3.3 Introduire la quantité d'essence à tester dans la flamme par aspiration *CONTINUE*, à l'aide d'un tube de polyéthylène, d'une quantité *NON-MESURÉE* de l'échantillon. Noter l'absorbance une fois que la lecture est constante. Aspirer du MIBC entre chaque prise d'essai pour empêcher la contamination d'un échantillon par l'autre.

6.4 Étalonnage

Préparer trois solutions étalons à l'aide des trois solutions de plomb à 0.02, 0.05 et 0.10 g/gal (3.9).

6.4.1 Dans trois fioles de 50 ml contenant 30 ml de MIBC, pipetter 5 ml des solutions étalons de plomb (3.9) par fiole.

6.4.2 À la pipette, ajouter 5 ml d'isooctane (3.10) et ajouter 0.1 ml de la solution d'iode (3.2) à la micropipette (4.4). Bien mélanger.

6.4.3 À la pipette, ajouter 5 ml de la solution à 1% (3.5), mélanger.

6.4.4 Diluer jusqu'au trait de jauge au MIBC et mélanger.

6.4.5 Mesurer l'absorbance de chaque dilution, noter. Remettre l'instrument à zéro à l'aide de la solution témoin (6.2.5). La courbe absorbance-concentration doit être une droite.

7 EXPRESSION DES RÉSULTATS

7.1 Précision de l'instrument

Vérifier la précision de l'instrument en répétant plusieurs dosages sur plusieurs échantillons. Les résultats préliminaires d'une étude interlaboratoire à laquelle ont participé huit laboratoires montrent que les résultats peuvent être reproduit avec une fidélité de 0.002 g/gal.

7.2 Facteurs de conversion

$$\begin{aligned} 1 \text{ g de plomb/gal imp.} &= 0.8333 \text{ g/gal É.U.} \\ &= 0.2201 \text{ g/l} \\ &= 220.1 \text{ } \mu\text{g/ml} \end{aligned}$$

NOTES SUR LA FAÇON DE PROCÉDER

Conditions, spectrophotomètre

Les conditions idéales sont les suivantes:

longueur d'onde:	283.3 nm
ouverture de fente:	1 mm
largeur de bande:	0.7 nm
source:	cathode creuse
courant:	selon la recommandation
oxydant:	air

carburant: acétylène
flamme: oxydante, pauvre, bleue

8.1.1 La flamme doit être aussi pauvre que possible. Comparativement à une solution aqueuse, la solution de MIBC doit être aspirée au tiers de la vitesse, de sorte que la flamme reste bleue lorsque la matière organique y passe.

8.1.2 La position du brûleur doit permettre d'obtenir une réponse maximum; on peut s'attendre à une absorbance de 0.12 à 0.14 pour la solution à 0.1 g/gal (étalon). Pour obtenir ces lectures, il est nécessaire, avec certains appareils, d'amplifier le signal.

8.2 Entreposage

Il faut absolument réfrigérer les échantillons dans des bouteilles étanches (4.5) car les fractions légères de l'essence s'évaporent facilement. Chamber les échantillons avant le dosage et ne pas les laisser à l'air libre, sauf lorsqu'il faut en prélever les quantités à analyser.

8.3 Solutions étalons

Il est préférable que les solutions de 0.02, 0.05 et 0.10 g/gal soient préparées chaque jour et que la linéarité de la courbe étalon soit vérifiée.

8.4 Comparaisons avec d'autres méthodes

On trouve dans la littérature un certain nombre de méthodes, toutes basées sur l'absorption atomique, que l'on peut employer pour doser le plomb des essences. Elles peuvent se diviser en trois catégories:

- a) L'essence (ou une dilution) est aspirée directement dans la flamme. Les étalons sont préparés à l'aide d'alkyles de plomb dilués dans de l'isooctane (1, 2).
- b) L'essence est diluée dans un solvant polaire et l'on ajoute un halogène libre pour produire un composé inorganique de plomb. On utilise des étalons à partir de composés organique ou inorganique de plomb. La présente méthode est de cette catégorie (3).
- c) Le plomb de l'essence est converti en un composé inorganique et extrait en milieu aqueux. Les mesures sont faites en phase aqueuse et l'on peut utiliser des étalons aqueux inorganiques (4, 5, 6).

Les méthodes de la première catégorie sont peut-être les plus simples et les plus rapides. On a prétendu (3, 4) qu'elles donnaient des réactions différentes pour les différentes alkyles. Un bon choix des conditions expérimentales permet d'éviter cette difficulté (1, 2) (voir aussi le tableau 1) et de faire les analyses sans crainte d'erreur. Malheureusement, il faut utiliser, pour l'étalonnage, des alkyles de plomb qui sont dangereux.

TABLEAU 1 COMPARAISON DES MÉTHODES

Méthode		Échantillon ($\mu\text{g/ml}$)		Rapport PTE/APM
Groupe	Référence	PTE	APM	
<i>a</i>	2	624*	806	1.29
<i>b</i>	3	624*	808	1.29
<i>c</i>	4, 5	628	818	1.30

* Étalon dans *a* et *b*.

Les méthodes du deuxième groupe sont quand même rapides et sont moins dangereuses, étant fondées sur l'emploi d'étalons inorganiques.

Celles du groupe *c* sont longues et exigent des produits corrodants comme le brome (4, 5) et les acides forts (5, 6). Il se peut aussi que l'extraction soit incomplète, surtout lorsqu'on se sert d'acides forts seulement. Nous avons trouvé que l'extraction à froid à l'aide de l'acide nitrique à 40% (6) était incomplète, surtout en présence d'un mélange d'alkyles de plomb.

Le tableau 1 montre que l'on peut arriver aux mêmes résultats par diverses méthodes. Il y a une méthode par groupe. Les échantillons ont été préparés par dilution de plomb tétraéthylique (PTE) et d'un mélange d'alkyles de plomb (APM) (MLA 500 chez Ethyl Corp.) avec l'issoctane. Les concentrations correspondaient à celles des essences commerciales.

RÉFÉRENCES

1. Trent, D.J., Perkin-Elmer At. Absorp. Newsl, 4, 348 (1965).
2. Quickert, N., Zdrojewski, A., et Dubois, L., Sci. Total Environ., 1, 309 (1972).
3. Kashiki, M., Yamazoe, S., et Oshima, S., Anal. Chim. Acta, 53, 95 (1971).
4. Atomic Absorption Analytical Methods, Vol. 1, Evans Electroelenium Ltd., Essex, England.
5. 1970 Annual Book of ASTM Standards, Part 17, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pa. (1970).
6. Bratzel, M.P., Jr., et Chakrabarti, C.L., Anal. Chim. Acta, 61, 25 (1972).

MÉTHODE DE RÉFÉRENCE NORMALISÉE POUR LE DOSAGE DU PLOMB DANS LES CARBURANTS
(ABSORPTION ATOMIQUE)

Les présentes modifications augmentent l'étendue du domaine d'application de la méthode à l'analyse des essences au plomb ordinaire.

1. Supprimer la section 1.2 et remplacer par ce qui suit:

1.2 Sensibilité

Il est possible de mesurer des concentrations de 0.003 g à 5.0 g de plomb par gallon impérial.

2. Supprimer la section 3.8.

3. Supprimer la section 3.9 et remplacer par ce qui suit:

3.9 Solutions étalons de plomb (0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25 g de plomb/
gal imp.)

À l'aide de pipettes, transvaser 1, 2, 3, 4 et 5 ml de la solution de 5.0 g de Pb/gal imp. (3.7) dans des fioles jaugées de 100 ml et diluer jusqu'au trait de jauge avec du MIBC (3.1). Bien mélanger et mettre dans des bouteilles brunes à bouchon doublé de Téflon ou de polyéthylène.

4. Supprimer la section 5

5. Supprimer les sections 6.2, 6.3 et 6.4 et remplacer par ce qui suit:

6.2 Étalonnage - préparation des solutions étalons filles

Il est nécessaire de préparer cinq de ces solutions et un témoin afin de couvrir l'ensemble de l'intervalle de mesure permis par la méthode. Pour les essences dites sans plomb ayant une teneur en plomb inférieure à 0.15 g par gallon impérial, il suffit de préparer seulement trois solutions étalons filles. Les solutions étalons d'une teneur en plomb de 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 et 0.25 g par gallon impérial (3.9), servent de solutions mères.

6.2.1 Dans cinq fioles jaugées de 50 ml contenant environ 30 ml de MIBC (3.1), ajouter à la pipette 5 ml des solutions étalons de plomb (3.9) par fiole.

6.2.2 À la pipette, ajouter 5 ml d'isooctane et mélanger.

6.2.3 À la micropipette, ajouter 0.1 ml de la solution d'iode (3.2) et mélanger.

6.2.4 À la pipette, ajouter 5 ml de la solution d'Aliquat à 1 % (3.5) et mélanger.

6.2.5 Ajouter du MIBC jusqu'au trait de jauge et mélanger.

6.2.6 Pour préparer le témoin, répéter les étapes 6.2.1 à 6.2.5, sans ajouter la solution étalon de plomb de l'étape 6.2.1.

6.2.7 Introduire le témoin par aspiration (6.2.6) afin de déterminer le zéro de l'appareil. (L'absorption diffère alors de celle de la solution pure de MIBC.) Prendre les mesures d'absorption correspondant aux solutions étalons filles et tracer une courbe de l'absorption en fonction de la concentration. Cette courbe devrait être rectiligne.

6.3 Préparation des prises d'essai

6.3.1 Les échantillons dont la concentration en plomb dépasse 0.25 g par gallon impérial seront dilués dans l'isooctane. Le tableau 1 indique les dilutions à effectuer pour des concentrations pouvant atteindre 5 g par gallon impérial. Les facteurs de dilution sont choisis de façon que la concentration finale se situe dans le demie supérieure de l'intervalle d'étalonnage.

TABLEAU 1 DILUTIONS

Concentration (g par Pb/gallon impérial)	Volume de l'échantillon (ml)	Volume après dilution (ml)	Facteur de dilution
0 - 0.25	-	-	-
0.25 - 0.60	10	25	2.50
0.60 - 1.5	4	25	6.25
1.5 - 5.0	5	100	20.00

6.3.2 Si nécessaire, diluer selon le tableau 1. N'utiliser que des pipettes graduées et des fioles jaugées.

6.3.2 Ajouter, à l'aide d'une pipette, 5 ml d'un échantillon d'essence à une fiole jaugée de 50 ml contenant environ 30 ml de MIBC et mélanger.

6.3.4 À l'aide d'une micropipette, ajouter 0.1 ml de la solution d'iode (3.2). Bien agiter et laisser réagir le mélange pendant environ 1 minute.

6.3.5 Ajouter à la pipette 5 ml de la solution Aliquat à 1 % (3.5) et mélanger.

6.3.6 Ajuster au trait de jauge avec MIBC et mélanger.

6.4 Analyse

6.4.1 Préparer l'appareil tel qu'indiqué à la section 8.

6.4.2 Aspirer les prises d'essai et les solutions étalons filles et noter les valeurs de l'absorption en vérifiant souvent le zéro de l'appareil.

6.4.3 Déterminer les concentrations des prises d'essai à partir de la courbe d'étalonnage. S'il y a eu dilution préalable (6.3.1), calculer la concentration en plomb en utilisant le facteur de dilution approprié inscrit au tableau 1.

