

PLAN D'ACTION SAINT-LAURENT  
ST. LAWRENCE ACTION PLAN

239367

SC041601  
S87a

Canada 

Québec 

42 #229 367.

CSL-2077

SC041601 S87a

Sex.

**ANALYSE DE CARBONE ORGANIQUE DISSOUS**

Préparé pour Claire Lemieux et Bernadette Quémerais

14/7/97

Apports Toxiques  
Centre Saint-Laurent  
Environnement Canada

**CENTRE DE DOCUMENTATION CSL**  
105, MCGILL 2ième étage  
MONTREAL (Québec) H2Y 2E7  
Tél. (514) 283-2762  
Fax (514) 283-9451

par Charline Surette

MARS 1993

C.2

## ANALYSE DE CARBONE ORGANIQUE DISSOUS - COD

### PRINCIPE DE LA METHODE

Un **IONICS 555 TC-TOC ANALYSER** sert à l'analyse du carbone total (**CT**) et du carbone inorganique (**CI**) au moyen d'une méthode de combustion. La concentration en carbone organique total (**COT**) est obtenu comme suit :

$$\begin{aligned} \text{carbone total} &= \text{CT} \\ \text{carbone inorganique total} &= \text{CIT} \\ \text{carbone organique total} &= \text{COT} \\ \text{COT} &= \text{CT} - \text{CIT} \end{aligned}$$

L'Ionics 555 permet le dosage du carbone en milieu aqueux tels des échantillons d'eaux de surface, d'eaux souterraines ainsi que d'eaux usées.

Un volume déterminé d'échantillon (150 ul recommandé pour l'échelle de mesure de nos échantillons, voir guide de l'appareil<sup>(1)</sup> p. 12) est injecté à l'intérieur d'une chambre de réaction remplie d'un catalyseur ou d'un réactif et maintenue à une température définie. La chambre de réaction du carbone total (CT) maintenue à 850°C est remplie d'un catalyseur de platine. D'autre part, la chambre de réaction du carbone inorganique (CI) est remplie de billes de verre enduites d'acide phosphorique et maintenue à 150°C. Un interrupteur nous permet de choisir la chambre de réaction désirée.

En présence du catalyseur de platine (chambre de réaction CT) ou de billes de verre enduites d'acide (chambre de réaction CI) et d'une température élevée, le carbone organique ou inorganique est converti en **bioxyde de carbone**. Un gaz vecteur, l'oxygène ou l'azote, transporte le **CO<sub>2</sub>** de la chambre de réaction à un **détecteur infrarouge**. Une lecture de concentration est obtenue directement sur le cadran digital. La concentration de bioxyde de carbone mesurée est directement proportionnelle à la concentration de carbone dans l'échantillon.

Cette méthode d'analyse semble être préférée aux autres méthodes d'analyses de carbone telles l'oxydation par persulfate de potassium avec UV et l'oxydation par voie humide. La limite de détection obtenue avec l'analyseur de carbone Ionics est de 0.2 ppm pour la chambre de réaction du carbone total.

## **PREPARATION DES ECHANTILLONS**

Des échantillons d'eau de surface sont préparés pour l'analyse de carbone organique dissous - COD. La préservation de l'échantillon à l'aide d'acide est évitée car ce dernier peut causer la précipitation de certains composés organiques, en outre, l'acide humique et l'acide fulvique. Les échantillons sont maintenus à une température de 4°C puis analysés avec le moins de délai possible, de 24 à 48 heures.

L'échantillon est initialement filtré avec un filtre Whatman GF/C, 1.2 um ou Gelman A/E, 1um afin d'obtenir une phase particulaire et une phase dissoute. Le carbone organique particulaire est déterminé à l'aide d'un analyseur élémentaire C-H-N 2400 Perkin-Elmer, puisque la teneur en azote de l'échantillon doit aussi être quantifiée. L'analyseur de carbone, Ionics 555, sert à doser le carbone organique dissous (COD) des échantillons.

Au moment de l'analyse des échantillons, l'appareil Ionics 555 ne possédait que la chambre de réaction pour le carbone total. Par conséquent, afin d'obtenir uniquement la teneur en carbone organique de l'échantillon, le carbone inorganique devait être éliminé. Dix millilitres de la phase dissoute de l'échantillon étaient transférés à une éprouvette et une goutte d'acide phosphorique y était ajoutée. Par la suite, l'échantillon barbotait avec de l'azote pendant 5 minutes. Le carbone inorganique oxydé était libéré sous forme de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère à l'aide du barbotage à l'azote.

## **APPAREILLAGE ET REACTIFS**

Ballons jaugés - 100 ml, 500 ml, 1000 ml pour la préparation des solutions étalons

Béchers - 10 ml, 100 ml pour diverses manipulations

Béchers en plastique - 2 L servant de bain de glace pour le tube en " U "

Eprouvettes de 30 ml et support à éprouvettes - pour la préparation de l'échantillon

Seringue microlitre Hamilton - 250 ul pour l'injection de l'échantillon à l'intérieur des chambres à réaction de l'analyseur Ionics

Pipettes Pasteur - pour acidifier les échantillons

Acide ortho-phosphorique - qualité réactif

Perchlorate de magnésium, anhydride - qualité réactif,  
adsorbe l'eau présente dans le système

Bonbonnes : Azote - ultra pur - barbotage de l'échantillon  
Oxygène - ultra pur - gaz vecteur

## MODE OPERATOIRE

Brancher l'instrument

L'instrument comprend deux sections. La section contenant les chambres de réaction sera nommée A et la section contenant le détecteur sera nommée B. (Voir Figure 1)

Le détecteur infrarouge nécessite une période de 24 heures afin de se stabiliser.

L'alimentation en oxygène de l'appareil est fixée à 30 psi à l'aide du détendeur sur la bonbonne. Le débit d'oxygène aux chambres de réaction est réglé à partir d'un deuxième détendeur ( $N_2$ ) et d'un débitmètre situé au devant de la section A de l'appareil. Le débit d'oxygène aux chambres de réaction est réglé à 60 ml/min quand l'appareil est en état d'attente et à 130 ml/min durant les analyses.

La température de la chambre de réaction du carbone total est fixée à 600°C pendant l'état d'attente de l'appareil et à 850°C durant les sessions d'analyse. Les commandes servant à l'ajustement de la température des chambres de réaction se situent à l'intérieur de la section B de l'appareil. Dans le cas où il y aurait une condensation ou une accumulation d'eau à la base de la chambre de réaction du carbone total, la température peut être augmentée à 900°C. La base de la chambre de réaction peut aussi être enveloppée avec du papier d'aluminium afin de maintenir une température plus élevée en cet endroit, ce qui minimisera la condensation.

Afin de préparer l'appareil aux analyses de carbones, des injections d'eau déionisée sont effectuées (5 à 10 injections de 150 ul). Ces injections sont complétées afin d'éliminer toute trace de contamination à l'intérieur de la chambre de réaction.

Pendant la combustion de l'échantillon, il y a formation de  $\text{CO}_2$  et d' $\text{H}_2\text{O}$ . Ces produits sont entraînés par le gaz vecteur  $\text{O}_2$ , jusqu'au séparateur liquide/gaz où l'eau est enlevée. Le réservoir du séparateur liquide/gaz situé derrière la section A de l'appareil doit être rempli d'eau déionisée.

Suite au séparateur liquide/gaz, le bioxyde de carbone ainsi que les autres gaz présents sont acheminés le long de filtres pour enfin arriver au détecteur (Voir figure 1):

Un **épurateur-d'étain** a pour but d'enlever les vapeurs d' $\text{HCl}$  et de  $\text{Cl}_2$  produites durant la combustion de l'échantillon.

Un **tube en "U"** immergé dans un bain de glace condense la vapeur d'eau présente dans le gaz et agit ainsi comme une trappe à eau.

Un **filtre de perchlorate de magnésium** est préparé et installé afin d'adsorber toute autre trace de vapeur d'eau. Après une session d'analyse, le filtre de  $\text{MgClO}_4$  est ouvert, le  $\text{MgClO}_4$  utilisé est placé dans un bécher et séché à l'étuve à 105°C afin de le régénérer. Un deuxième filtre de  $\text{MgClO}_4$  est préparé et posé sur le système pour la nuit.

Finalement, un **filtre Balston** est placé à l'entrée du détecteur afin d'enlever tout aérosol pouvant disperser la lumière à l'intérieur du détecteur.

Après une session d'analyse, il peut y avoir une condensation d'eau à la base de la chambre de réaction. Il est bon de maintenir le débit du gaz vecteur à 130 ml/min et la température de la colonne à 850°C pour une période de 24 heures suivant les analyses afin de permettre l'évaporation et l'élimination de cette eau. L'instrument ne peut être mis en période d'attente que 24 heures après les analyses.

## OPTIMISATION DE L'APPAREIL

Commandes de la section B de l'instrument (Voir figure 2):

**TC Display Adjust** : sert à l'étalonnage du signal provenant de l'analyse du CT ou CI. Prenons pour exemple, l'étalonnage du signal résultant de l'analyse du carbone total. Une solution de KHP de concentration connue est utilisée. Lorsque l'instrument est stabilisé, un volume déterminé du standard est injecté dans la chambre de réaction du carbone total. Une à deux minutes sont nécessaires pour que la valeur de concentration en ppm indiquée au cadran se stabilise. En se servant de la commande **display adjust** pour la chambre de réaction **TC**, ajuster la valeur qui apparaît au cadran digital à celle correspondant à la concentration en ppm du standard injecté. (Voir guide de l'appareil<sup>(1)</sup> p.9, CALIBRATION PROCEDURE). Pour une échelle de mesure de 0 à 200 ppm, 100 µl d'une solution étalon de 180 ppm sont injectés. À l'aide du **display adjust**, le cadran est ajusté à 1800 afin d'obtenir une lecture ayant 4 chiffres significatifs. Répéter 5 fois en n'ajustant pas pour les deux premières lectures. La même procédure est suivie pour la chambre de réaction du carbone inorganique en se servant de solutions étalons de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Une fois le signal de l'appareil calibré, la limite de détection doit être déterminée pour chaque échelle de mesure.

**Display Reset** : Une remise à zéro du signal doit être complétée avant l'injection d'un échantillon ou d'un standard à l'intérieur de la chambre de réaction. Le cadran digital doit indiquer 000 ou 001.

**Range** : Plage fixée à 1 pour des concentrations de 0 à 60 ppm.

**Span** : Fixé à une valeur de 4.9. Cette valeur est prédéterminée par le fabricant. Elle sert à régler les obturateurs du détecteur.

## PREPARATION DES SOLUTIONS ETALONS

En attendant que l'instrument se stabilise, les solutions étalons nécessaires pour la courbe d'étalonnage sont préparées.

### a) Solution étalon - 2000 ppm

Dissoudre 4.25g KHP, préalablement séché à l'étuve à 105° C pendant 2 heures puis refroidi à température ambiante du dessiccateur, dans 800 ml d'eau déionisée puis compléter à un litre. Garder à une température de 4°C.

### b) Solution étalon - 200 ppm

Pipetter 50 ml de la solution étalon de 2000 ppm et diluer à 500 ml avec de l'eau déionisée. Préparer tous les jours.

### c) Solution étalon de travail

<u>Concentration - ppm</u>	<u>Etalon 200 ppm</u>	<u>Jauger à 100 ml</u>
0	0 ml	100 ml
1	0.5 ml	100 ml
2.5	12.5 ml de 20 ppm	100 ml
5	2.5 ml	100 ml
10	5 ml	100 ml
15	7.5 ml	100 ml
20	10 ml	100 ml
25	12.5 ml	100 ml
30	15 ml	100 ml
40	20 ml	100 ml

Une courbe d'étalonnage est complétée en début et en fin de journée d'analyse. Afin d'évaluer l'exactitude et la précision des données analytiques obtenues, les échantillons sont encadrés par une série d'échantillons de contrôle de qualité: matériel de référence certifié (MRC) et contrôle interne, réplica, duplicata et une solution de bas niveau afin de vérifier la limite de détection méthodologique (LDM).

Le matériel de référence certifié et le contrôle interne sont analysés lors de sessions d'analyses de carbone et les données obtenues sont accumulées. Des calculs statistiques sont effectués et une charte de contrôle de qualité pour le MRC et le contrôle interne sont produites. La charte de contrôle de qualité est consultée afin de vérifier la fiabilité des données obtenues lors de sessions d'analyses subséquentes. Les résultats de MRC analysés durant ces analyses doivent se situer à l'intérieur de 2 écart-type de variation.

## **ENTRETIEN DU MATERIEL**

Suite à quelques sessions d'analyse de carbone, il est parfois nécessaire de nettoyer la Microseringue Hamilton servant à l'injection de l'échantillon à l'intérieur de la chambre de réaction.

- Rincer la seringue plusieurs fois avec du chlorure de méthylène ou un autre solvant
- Rincer la seringue plusieurs fois avec de l'éthanol
- Rincer avec de l'eau déionisée

Effectuer ces rinçages à l'aide d'un système de filtration afin d'accélérer cette manipulation.

Les bouteilles d'échantillonnage et les éprouvettes utilisées lors du barbotage des échantillons sont lavées avec de l'eau savonneuse et rincées avec de l'eau déionisée. Avant de transférer l'échantillon dans la bouteille d'échantillonnage ou dans l'éprouvette, ces dernières sont rincées deux fois avec l'échantillon.

## REGENERATION DU CATALYSEUR

- Régénérer le catalyseur suite à 400 ou 600 analyses de carbone. Le catalyseur de la chambre de réaction du carbone total (la platine) perd de son efficacité après un nombre déterminé d'analyses.
- Fermer premièrement la bonbonne d'oxygène qui alimente l'appareil en gaz porteur.
- Débrancher l'appareil, et laisser refroidir la fournaise enveloppant les chambres de réaction.
- Enlever le panneau supérieur et latéral gauche de la section A de l'instrument.
- Dévisser le port d'injection de la chambre de réaction du carbone total.
- Séparer la colonne de quartz du bouchon de silicone situé à la base de la chambre de réaction. Soulever la colonne de quartz de la fournaise.
- Inverser la colonne de quartz et taper légèrement jusqu'à ce que le "fiberfrax" ainsi que la platine se libèrent. Mettre la platine dans un bécher de 250 ml et rincer à l'eau déionisée. A la platine, ajouter 50 ml d'HCl puis poser un verre de montre par-dessus le bécher.
- Un bain ultrason est rempli d'eau déionisée et installé à l'intérieur d'une hotte chimique. Le bécher est placé dans le panier reposant à l'intérieur du bain ultrason. La commande du bain ultrason est réglée à 7. De quatre à cinq heures sont recommandées pour le nettoyage à l'ultrason. L'acide peut être changé à des intervalles d'une heure si nécessaire. Vider l'acide utilisé dans un bac à récupération pour les acides.
- Inspecter la colonne de quartz de la chambre de réaction. S'il y a la présence de fissures sur la colonne, il faut la remplacer. Si la colonne de quartz est en bonne condition, laver à l'eau chaude. Il peut y avoir un dépôt cristallin à l'intérieur de la colonne. Dans ce cas, le tube de quartz peut tremper dans une solution de 3% d'HF (30 ml d'HF dans un cylindre gradué de 1 litre) pendant 1 ou 2 heures.

\*\*\* La manipulation de l'acide fluorhydrique doit se faire avec **précaution**. Veuillez consulter le cartable des fiches signalétiques. Une double épaisseur de gants en polypropylène ou en polyéthylène doit être portée. Une crème antidote HF est nécessaire en cas de brûlures.\*\*\*

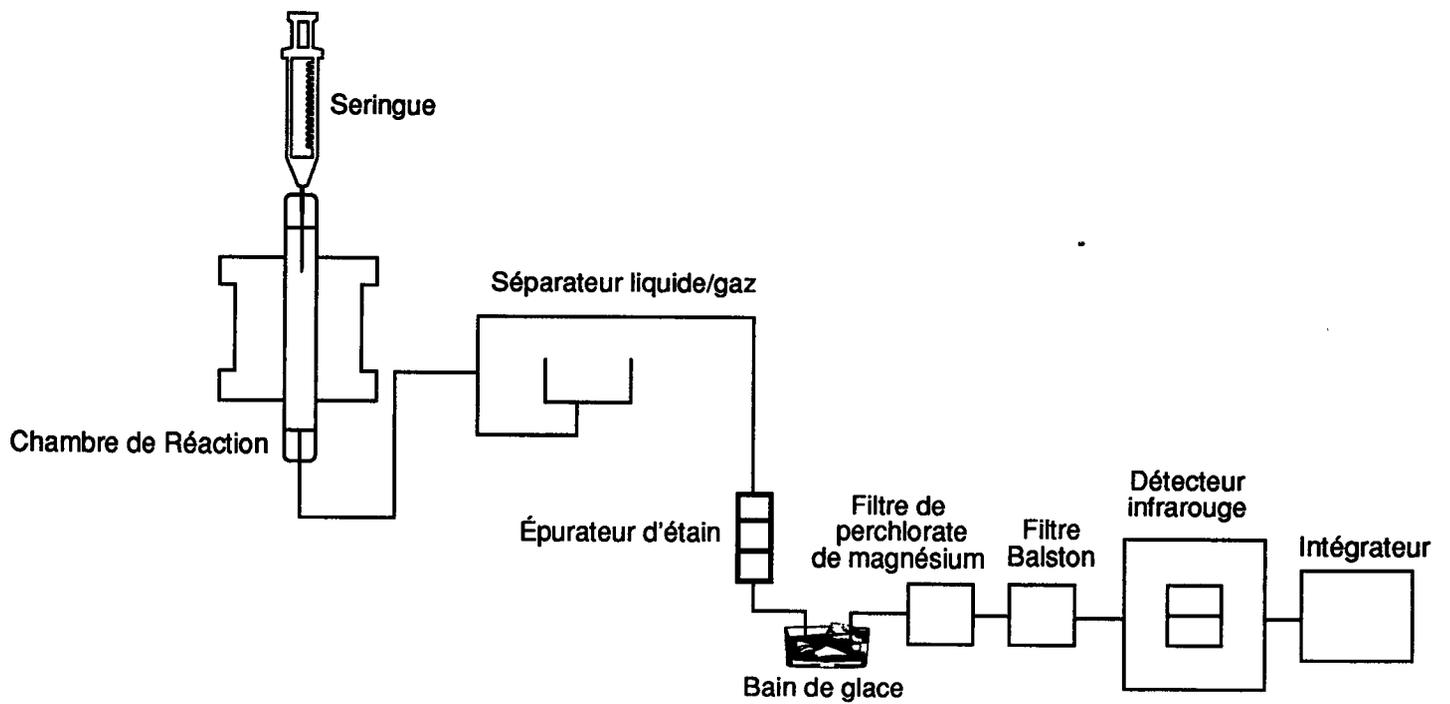
- Suivant le nettoyage à l'ultrason de la platine, mettre le bécher avec la platine et l'HCl sur une plaque chauffante, toujours à l'intérieur d'une hotte chimique et bouillir doucement pendant 2 à 6 heures.
- Enlever l'acide du bécher contenant la platine, récupérer l'acide.
- Rincer la platine à l'intérieur du bécher avec de l'eau déionisée et laisser sécher à l'air.
- A l'intérieur de la colonne de quartz, replacer le cône de quartz et la platine. Taper la colonne légèrement afin de rendre la platine plus compacte. Insérer 1/2 cm de "fiberfrax". Taper légèrement le fiberfrax.(Voir figure 3)
- Replacer la chambre de réaction avec la platine régénérée à l'intérieur de la fournaise. Les joints toriques du port d'injection ainsi que le bouchon de silicone recevant la base de la colonne peuvent être recouverts d'une mince couche lubrifiante de silicone. Ceci facilite l'installation de la colonne et aide à minimiser les fuites.

## **NETTOYAGE ET INSTALLATION DE LA CHAMBRE DE REACTION DU CARBONE INORGANIQUE**

Tout récemment, une chambre de réaction pour l'analyse du carbone inorganique fut installée dans l'appareil Ionics 555. Suivant l'analyse d'un nombre déterminé d'échantillons, la colonne de quartz ainsi que les billes de verres devront être nettoyées. La fréquence de ce nettoyage sera déterminée avec l'usage de la colonne.

- Fermer la bonbonne d'oxygène qui alimente l'appareil en gaz porteur afin d'effectuer ce nettoyage.
- Débrancher l'appareil et laisser refroidir la fournaise enveloppant les chambres de réaction.

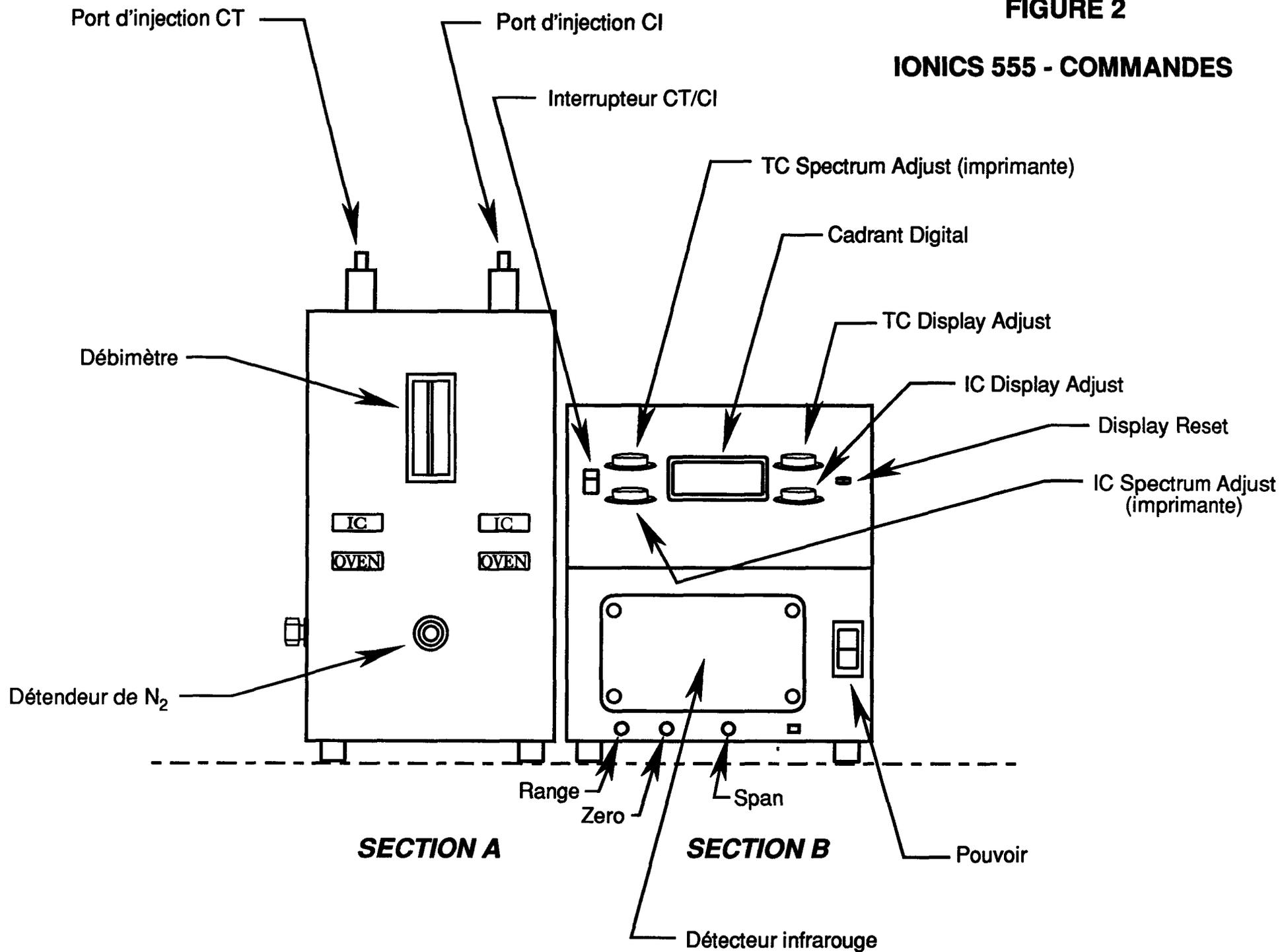
- Enlever le panneau supérieur et latéral gauche de la section A de l'instrument.
- Dévisser le port d'injection de la chambre de réaction du carbone inorganique.
- Séparer la colonne de quartz du bouchon de silicone situé à la base de la chambre de réaction. Soulever la colonne de quartz de la fournaise.
- Inverser la colonne de quartz afin de verser les billes de verres dans un bécher. Inspecter la colonne de quartz de la chambre de réaction. Si la colonne possède des fissures, il faut la remplacer. Si la colonne de quartz est en bonne condition, laver celle-ci ainsi que les billes de verres à l'eau chaude. Lors de la présence d'un dépôt cristallin à l'intérieur de la colonne, elle peut être trempée dans une solution de 3% d'HF (30 ml d'HF dans un cylindre gradué de 1 litre). Les billes de verre peuvent tremper dans un bécher avec une solution de 10% d'acide sulfurique. Rincer les billes de verre à l'eau déionisée. Une fois nettoyées, la colonne de réaction ainsi que les billes de verre sont séchées à l'air.
- Les billes de verre lavées et séchées sont placées dans un petit bécher contenant 2 ou 3 ml d'acide phosphorique concentré. Avec une tige de verre brasser les billes afin d'assurer un revêtement complet des billes avec l'acide. A l'intérieur de la colonne de quartz, replacer le disque Hastalloy afin qu'il soit en position horizontale. (Voir figure 3) Afin de récupérer l'acide en excès, placer la chambre de réaction par-dessus un deuxième bécher et verser les billes de verre enduites d'acide, à l'intérieur de la colonne. Taper légèrement la colonne afin que les billes de verre se rangent correctement à l'intérieur de la colonne. Laisser reposer afin d'éliminer l'excès d'acide.
- Replacer la chambre de réaction à l'intérieur de la fournaise de l'appareil. Les joints toriques du port d'injection, ainsi que le bouchon de silicone recevant la base de la colonne peuvent être recouverts d'une mince couche de lubrifiant en silicone. Ceci facilite l'installation de la colonne et aide à minimiser les fuites.



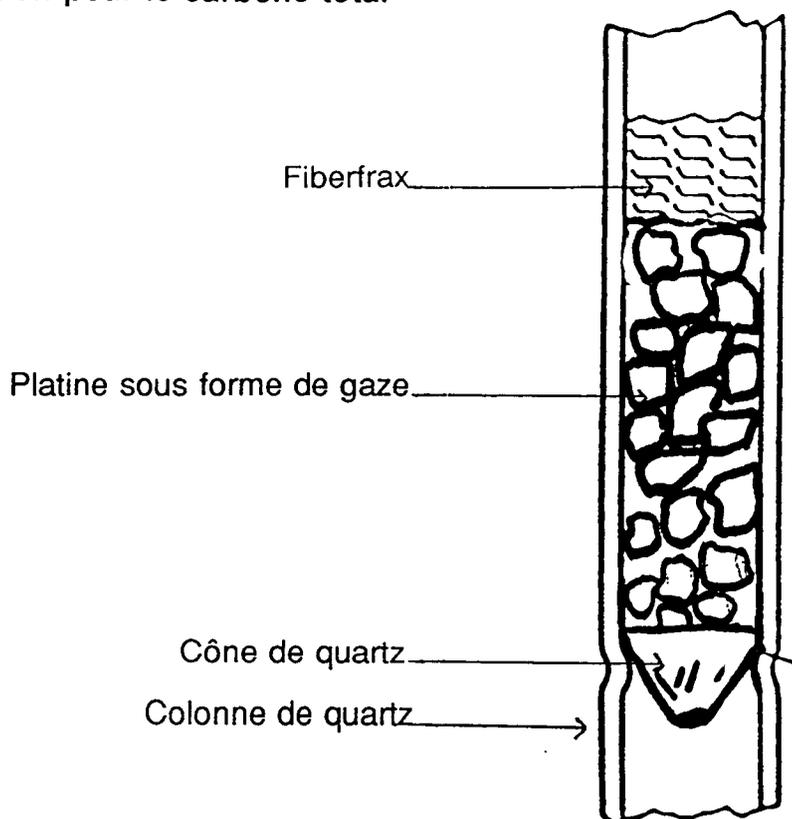
**FIGURE 1 - DIAGRAMME DES DISPOSITIFS DU SYSTEME IONICS 555**

**FIGURE 2**

**IONICS 555 - COMMANDES**



### Chambre de réaction pour le carbone total



### Chambre de réaction pour le carbone inorganique

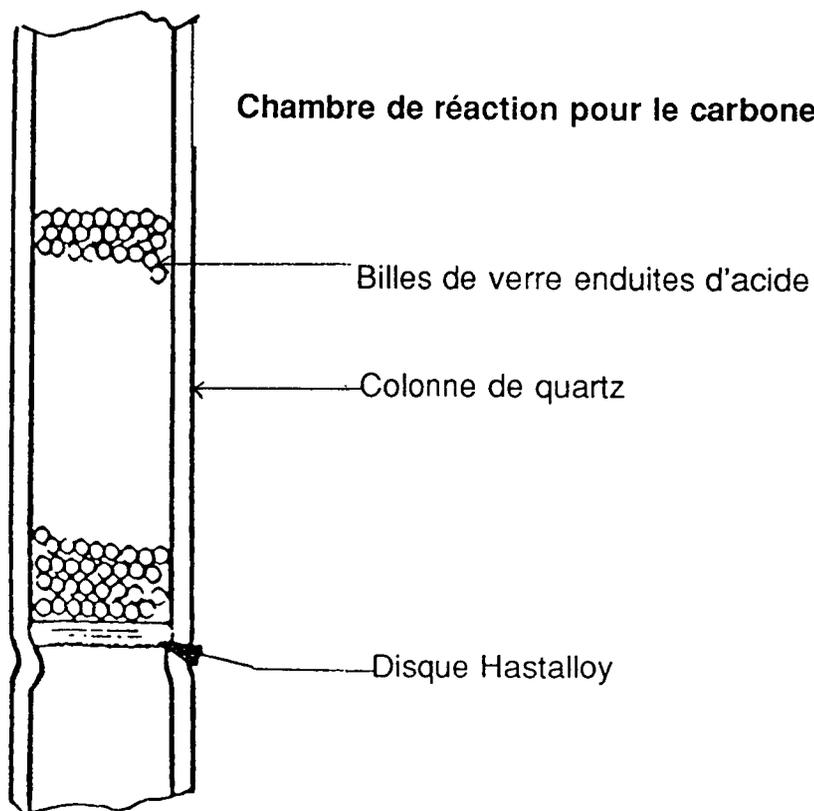


FIGURE 3

**REFERENCES**

1. "Model 555 Total Organic Carbon Analyzer", Instruction Manual, Ionics Incorporated, Instrument Division, 65 Grove Street, Waterdown, MA 02172, September 14, 1989

**SERVICE A LA CLIENTELE**

**M Alfred Fussa, M Joe Ferrelli**  
**Ionics Incorporated**  
**Instrument Division**  
**65 Grove Street**  
**Watertown, MA 02172**  
**(617) 926-2500**  
**FAX (617) 926-8254**

**M Joe Elfassy**  
**Veronics Incorporated**  
**7575 route Trans-Canadienne**  
**Suite 500**  
**Ville Saint-Laurent**  
**H4T 1V6**  
**(514) 335-9482**  
**FAX (514) 337-3989**

**Ionics Incorporated**  
**Ontario**  
**Tim Verrier**  
**(416) 842-5664**

**PIECES DE RECHANGE POUR IONICS 555**

Balston inlet filter - 3842250 - \$47.50

Bouchon en Silicone - 0510351 - \$36.00

Gaz - Accessoire de Soudure Rive-Sud, 677-5274

Joints Toriques - silicone 112 - 378-0295 - \$6.00  
- silicone 113 - 378-0309 - \$6.00

Tin Scrubber - 0420654 - \$110.00

Tube Fitting Bulkhead - DPC 3620123 - \$22.50  
- DPC 3620131 - \$25.00

"U" Tube - 5000810 - \$154.00

