



COT et CIT dans les échantillons solides – système automatique

Auteur: Bernd Bletzing, Spécialiste des applications TOC/ TN, Analytik Jena AG, Konrad-Zuse-Str. 1, 07745 Jena, www.analytik-jena.com

Contact : SERLABO Technologies - **Tél.:** +334 9023 7720 - **E-mail :** info@serlabo.fr

Web : www.serlabo.eu - Analytik Jena AG - **Web :** www.analytik-jena.fr

Introduction

Après de nombreuses années de silence, on assiste à un renouveau du thème «COT dans les échantillons solides». La norme européenne EN 13137 correspondante, stipulant le dosage des déchets, des boues et des sédiments est en vigueur depuis 2001, la norme ISO 10694 sur la nature du sol existant depuis 1995.

L'année dernière, le comité de normalisation européen CEN a présenté le projet de loi prEN 15936 : 2009, une nouvelle norme COT qui remplacera la norme EN 13137.

S'agit-il vraiment d'une nouvelle norme - est-ce qu'il y aura vraiment des changements ?

Nous devons tout d'abord retenir le fait qu'au niveau de la méthode d'analyse, la norme ne stipule aucune modification technique par rapport à la version précédente EN 13137. Autrement dit, elle continue à prescrire la *combustion sèche* dans un courant d'oxygène, en utilisant l'appareil d'analyse COT pour échantillons solides conventionnel. Le domaine d'application a été complété par la matrice *Sol* en prenant ainsi en compte la norme ISO. Par ailleurs, le domaine des déchets a été complété par

le thème des *bio-déchets*, permettant ainsi l'analyse des traces de COT dans les échantillons provenant du compost. Les autres modifications ne sont que de nature rédactionnelle ou concernent la prise en compte des caractéristiques de la méthode utilisée pour d'autres matériaux dans la partie informative.

La partie informative de la norme contient une nouveauté, à savoir l'annexe C, prévoyant la description de la détermination du COT dans les échantillons solides, en appliquant la méthode d'analyse en suspension. Le but est de mettre l'échantillon solide en suspension dans de l'acide chlorhydrique dilué pour obtenir un échantillon liquide comparable aux «échantillons d'eau usagée avec particules en suspension» et pouvant être analysé selon la norme EN 1484 sur la combustion catalytique à haute température réalisée avec un appareil d'analyse de COT sur échantillons liquides conventionnel.

Quels sont les avantages de la «nouvelle» méthode d'analyse par suspension ?

Toute analyse débute par la préparation de l'échantillon ! Il faut commencer par réduire les échantillons solides par broyage à une grosseur de grain < 130 µm (dans la mesure du possible), ce



qui, dans le cas de nombreux déchets, et plus spécialement du compost, pose de grandes exigences à la technique utilisée. Il est nécessaire de broyer l'échantillon solide car le procédé employé dans la phase suivante ne prévoit la mise en suspension que d'env. 200 mg d'échantillon solide dans env. 200 ml d'acide chlorhydrique dilué.

Etant donné que le COT est déterminé sur la base d'un échantillon de 200 mg, l'homogénéité du matériau est une condition essentielle au caractère représentatif des résultats de l'analyse.

L'analyse du COT des échantillons solides, réalisée selon le principe de l'analyse élémentaire par combustion sèche, propose ici des avantages décisifs. Grâce aux appareils d'analyse d'échantillons définis pour les éléments solides, il est possible d'utiliser des échantillons de plusieurs grammes. Le degré d'homogénéité n'est donc plus le critère décisif, nécessaire à l'obtention de résultats représentatifs. Autrement dit, la grosseur de grain des échantillons peut être supérieure.

Lors de la dilution de l'échantillon réalisée avec de l'acide chlorhydrique, il faut prévoir une phase d'homogénéisation supplémentaire, réalisée à l'aide d'un homogénéisateur pour réduire encore la dimension des particules. Pour empêcher la sédimentation des particules de l'échantillon, la solution est alors versée dans les tubes de réaction plus petits de l'analyseur de COT, sans cesser de l'agiter, avant de pouvoir déterminer la teneur en COT selon le procédé NPOC (non purgeable organic carbon). La phase de transvasement est considérée comme étant «critique». Les échantillons qui ont tendance à sédimenter rapidement ou qui contiennent des particules en suspension, peuvent être versés dans plusieurs petits tubes de réaction afin d'éviter les écarts importants au niveau des teneurs à définir. Par ailleurs, la géométrie du tube et la fonction d'agitation du passeur d'échantillons jouent un rôle important dans le transfert d'une aliquote représentative dans le compartiment à combustion de l'appareil d'analyse du COT. Sans oublier la qualité de distribution des particules dans l'appareil d'analyse à proprement parler, ce qui n'est généralement possible qu'avec des sections transversales suffisamment élevées et un minimum

d'obstacles (tuyaux, injections, valves etc.). L'alimentation d'une quantité représentative d'échantillons dans le four à combustion du système d'analyse suppose par ailleurs qu'aucun composant distributeur de l'appareil ne «bloque» l'échantillon pendant une durée prolongée, ce qui augmenterait le risque de sédimentation des particules et de transfert incomplet de l'échantillon dans la chambre de combustion.

Avant de déterminer le COT de l'échantillon solide en suspension, l'appareil d'analyse du COT doit être calibré avec des étalons liquides. Il faut noter ici la série de dilutions classique basée sur du phthalate d'hydrogène de potassium et d'eau ainsi que l'étalonnage à proprement parler, une phase de travail longue et complexe. Lors de la combustion directe des éléments solides dans un appareil d'analyse défini pour matériaux solides, l'étalonnage est réalisé directement avec plusieurs pesées d'une substance solide - un travail rapide et simple.

La préparation de l'échantillon nécessaire au mode d'analyse par éléments en suspension est relativement longue - et le résultat est souvent critique. Les injections multiples réalisées à partir d'un tube de réaction - certainement bien reproductibles si l'on utilise un appareil de haute qualité, avec une bonne distribution des particules - ne garantissent pas la «justesse» de la teneur en COT obtenue.

La méthode d'analyse sur échantillons en suspension ne constitue une alternative à la combustion sèche directe que s'il n'y a pas d'appareil d'analyse sur échantillons solides de disponible et si la quantité d'échantillons à analyser est relativement peu élevée. Tout appareil d'analyse du COT défini pour échantillons liquides, conforme aux prescriptions de la norme DIN EN 1484, peut être utilisé pour ce procédé. La méthode d'analyse sur éléments en suspension ne constitue un avantage significatif que si les échantillons contiennent une teneur très élevée en carbone inorganique, par opposition à la teneur en carbone organique - comme par exemple les échantillons de calcaire. La méthode d'analyse sur échantillons en suspension devrait être considérée avec un certain recul pour les déchets composés d'échantillons hétérogènes. Il faut également noter le fait que cette



Sécurité par le confinement



Une symbiose réussie

Hotte de sécurité Skanair® HFC-SH MT:
pesée de haute précision et protection des
opérateurs au contact de substances actives
et toxiques



Skan AG
Boîte postale
4009 Bâle, Suisse
Tél. 061 485 44 44
Fax 061 485 44 45
info@skan.ch
www.skan.ch



méthode ne permet pas de définir la teneur en CIT d'un échantillon donné.

Atteindre l'objectif défini avec une préparation minimum des échantillons

La détermination du carbone organique total réalisée avec une combustion sèche, est réalisée de préférence avec des appareils qui ont été spécialement mis au point pour l'analyse d'éléments solides. Ces appareils particulièrement robustes sont prévus pour de plus grandes quantités d'échantillons (parfois jusqu'à 3g). Une quantité représentative de l'échantillon est pesée dans une plate-forme en céramique - c'est tout ! La quantité peut varier facilement, en fonction de la nature du matériau et des teneurs en CIT et COT prévues - les pesées habituelles varient entre 500 mg et 2000 mg. La combustion des échantillons est réalisée sans catalyseur dans un four à combustion en céramique anticorrosif, à une température supérieure à 1000°C (maximum 1500°C). Ceci permet d'assurer la décomposition ou l'oxydation de tous les dérivés du carbone dans un courant d'oxygène, pour obtenir du dioxyde de carbone. La détection sélective du CO₂ a lieu après l'épuration la mesure, en appliquant le procédé de spectrométrie par détecteur infrarouge non dispersif (NDIR).

Deux résultats en une étape d'analyse (CIT et COT)

Les appareils d'analyse modernes sur échantillons solides (comme par exemple le multi EA 4000 d'Analytik Jena AG) sont maintenant capables de déterminer directement la teneur en carbone inorganique totale (CIT) par acidification automatique, pour ensuite déterminer le COT de la même plate-forme dans la chambre de combustion. On a ainsi deux résultats en un temps record ! Qui préfère la méthode différentielle pour déterminer le COT peut également le faire automatiquement, en une seule étape. Il suffit de peser deux parts du même échantillon dans deux plate-formes et de les analyser successivement. La première plate-forme est automatiquement acidifiée et le CO₂ obtenu est reconnu directement par le détecteur NDIR sous forme de signal CIT. Ensuite, la 2ème plate-forme est transférée directement dans la partie chaude du four pour déterminer la teneur en carbone total (CT). Le résultat est alors déterminé automatiquement par le logiciel d'exploitation, CT - CIT = COT. La capacité du passeur d'échantillons solides FPG 48, prévu pour recevoir jusqu'à 48 plate-formes, constitue alors un net avantage.

Rapide, simple, précis et exact

Pour les échantillons non homogènes, une détermination multiple exacte réalisée avec différentes pesées, peut contribuer à consolider les critères statistiques du résultat. Simplement et rapidement. La précision de la mesure réalisée ne dépend pas avant tout des performances de l'analyseur mais de l'homogénéité de l'échantillon. L'exactitude de reproduction type a un ETR généralement inférieur à 3% pour les matériaux relativement homogènes (sols, sédiments, boues, poussières, cendres). Pour les échantillons non homogènes de type déchets, on peut obtenir des écarts type relatifs inférieurs à 5% - c'est l'avantage des quantités supérieures d'échantillons. A l'aide de matériaux de référence, l'exactitude est contrôlée facilement. Le tableau 1 présente les résultats de l'analyse du COT obtenus pour différentes matrices, réalisée avec le module de détermination automatique du CIT en liaison avec le système d'analyse élémentaire multi EA 4000, selon la méthode différentielle. La méthode différentielle est applicable lorsque la teneur en carbone inorganique n'est pas nettement

supérieure à la teneur en carbone organique de l'échantillon. Néanmoins, si le rapport CIT:COT est supérieur à 10:1, la soustraction de deux grandes valeurs (CT et CIT) peut donner un résultat de COT davantage sujet à l'erreur.

Résumé

Lors de la détermination du COT dans diverses matrices de type sol, boue et déchets, le système d'analyse doit répondre à de grandes exigences en matière de robustesse, de flexibilité et d'automatisation. Un équipement de mesure robuste, facile à manier et bien automatisé devient de plus important, surtout si l'on considère l'augmentation du volume d'échantillons à analyser au cours des dernières années, et plus spécialement dans les laboratoires privés. Ces éléments sont regroupés avant tout dans les appareils d'analyse modernes spécialement mis au point pour l'analyse du COT des éléments solides, comme le multi EA 4000 d'Analytik Jena AG, qui, grâce à la leur conception modulaire, s'adaptent parfaitement bien aux exigences du laboratoire du client. D'autres paramètres particulièrement intéressants pour l'analyse des déchets, comme par ex. la détermination du carbone élémentaire (CE), du chlore total (TCI) et du soufre total (TS) peuvent compléter le poste de mesure.

Depuis l'application croissante de la directive UE sur la simplification du droit de mise en décharge des déchets, transposée en Allemagne par un règlement correspondant en Juillet 2009, la détermination du carbone élémentaire dans les déchets joue un rôle de plus en plus important. Selon cette directive, les décharges sont autorisées par l'administration locale à dépasser le COT stipulé dès qu'elles peuvent démontrer que les valeurs excessives sont causées par du carbone élémentaire (provenant par ex. du charbon, charbon à bois ou suie). La teneur en CE peut être déterminée par pyrolyse, une méthode intégrable sur certains analyseurs de COT sur éléments solides (comme par ex. le multi EA 4000). La pyrolyse est automatisée facilement et peut être combinée avec la méthode d'analyse directe du COT, ce qui n'affecte aucunement la préparation des échantillons.

Par comparaison, les possibilités de la méthode d'analyse par suspension maintenant prise en compte dans la norme, sont relativement limitées, étant donné que même pour la détermination du COT, la quantité de matrices d'échantillons utilisables est limitée, tout en excluant la prise en compte de paramètres supplémentaires. Ainsi, il n'existe actuellement des données d'analyse définies que pour les matrices d'échantillons suivantes : sols, sédiments, particules en suspension dans l'air et matières premières pour l'industrie du ciment.

A l'heure actuelle, il est difficile d'imaginer des échantillons qui sont mis en suspension comme les déchets ménagers ou les bio-déchets de type compost. Autrement dit, la méthode d'analyse par suspension est plus difficilement applicable que la méthode de combustion sèche bien connue. Par ailleurs, les appareils d'analyse moderne du COT sur éléments solides présentent des avantages significatifs au niveau de l'élargissement du domaine d'application pour analyser d'autres paramètres intéressants, de la robustesse et de la simplicité des mesures quotidiennes.

Grâce à son module d'analyse automatique du CIT, le multi EA 4000 d'Analytik Jena AG est un partenaire performant pour déterminer la teneur en COT (CIT) des échantillons solides et d'autres applications du laboratoire, facilement et en toute sécurité.

Echantillon	Valeur CIT [%]	ETR CIT [%]	Valeur CT [%]	ETR CT [%]	Valeur COT [%] (calculée)
Sédiment	6,3	4,9%	7,5	2,3	1,3
Sol	4,6	0,9	11,6	2,6	7,0
Etalon A (EN 13137)	5,1	1,7	10,0	1,3	4,9
Etalon B (EN 13137)	3,27	0,3	10,17	1,2	6,9

Tableau 1 : Détermination du COT de différentes matrices, application de la méthode différentielle

Des outils utiles !



Préparation d'échantillons liquides et solides :

Prélèvements - distributions, pesées, et mises en solution des poudres, ou manipulation de liquides de viscosités élevées font partie des tâches réalisées.



Pipeteur Multicanal compact :

Des systèmes rapides, en aiguilles lavables ou cônes jetables, avec stackers bi-directionnels, parfaits pour le reformatage des plaques, leurs répliques ou les dilutions séries.



Une large gamme de distributeurs de solides :

Distribution de poudres, grains, billes, cristaux ou extrudés de propriétés diverses (collantes, hygroscopiques, floconneuses ou de tailles de particules variées) gammes de quelques µg à quelques grammes en toute précision.



Evaporations rapides et efficaces :

Adaptées à une large gamme de solvants, des plus volatiles (ex : DMSO) aux plus bas points d'ébullition (ex : DMF), mais aussi aux mélanges de solvants, même contenant de l'eau, en toute efficacité et reproductibilité.



Des consommables de haute qualité :

En verre ou en plastique, pour le stockage, le transport ou le conditionnement, pour tout produit ou réactif. Bouteilles goutte à goutte pour volumes unitaire reproductibles et constants.

ZINSSER ANALYTIC

D - 60489 Frankfurt, Eschborner Landstrasse 135,
Tél : +49 69 789 106 0, Fax : +49 69 789 106 80
GB - Maidenhead, Berks., SL6 1AP, Howarth Road,
Tél : +44 1628 773202, Fax : +44 1628 672199
USA - Northridge, CA 91324, 19145 Parthenia Street,
Tél : +1 818 341 2906, Fax : +1 818 341 2927

Hotline en France

Michel Serralunga, Tél : +33 670 8583 30

Email : france@zinsser-analytic.com

Internet : www.zinsser-analytic.com, Email : info@zinsser-analytic.com