RAPPORT TECHNIQUE

TECHNISCHER BERICHT

TECHNICAL REPORT

CEN/TR 17345

Février 2019

ICS 13.030.40

Version Française

Caractérisation des déchets - État de l'art - Halogènes et soufre par combustion pyrohydrolytique oxydative suivie d'une détection par chromatographie ionique

Abfall - Dokument zum Stand der Technik - Bestimmung von Halogenen und Schwefel mittels oxidativer pyro-hydrolytischer Verbrennung mit Ionenchromatographie Detektion

Waste - State-of-the-art document - Halogens and sulfur by oxidative pyrohydrolytic combustion followed by ion chromatography detection

Le présent Rapport Technique (TR) a été adopté par le CEN le 4 février 2019. Il a été établi par le Comité Technique CEN/TC 444.

Les membres du CEN sont les organismes nationaux de normalisation des pays suivants: Allemagne, Ancienne République yougoslave de Macédoine, Autriche, Belgique, Bulgarie, Chypre, Croatie, Danemark, Espagne, Estonie, Finlande, France, Grèce, Hongrie, Irlande, Islande, Italie, Lettonie, Lituanie, Luxembourg, Malte, Norvège, Pays-Bas, Pologne, Portugal, République de Serbie, République Tchèque, Roumanie, Royaume-Uni, Slovaquie, Slovénie, Suède, Suisse et Turquie.

CEN/TR 17345:2019 - Preview only Copy via ILNAS e-Shop

COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION
EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION

CEN-CENELEC Management Centre: Rue de la Science 23, B-1040 Bruxelles

© 2019 CEN Tous droits d'exploitation sous quelque forme et de quelque manière que ce soit réservés dans le monde entier aux membres nationaux du CEN.

Réf. n° CEN/TR 17345:2019 F

Sommaire

Page

Introduction 3

1 Domaine d'application 5

2 Références normatives 5

3 Termes et définitions 5

4 Description de la technique associant combustion et chromatographie ionique (IC) 5
4.1 Principe 5
4.2 Configuration du système 6
4.2.1 Introduction de l'échantillon 6
4.2.2 Système de combustion 6
4.2.3 Unité d'absorption de gaz 6
4.2.4 Système de chromatographie ionique 7

5 Méthodes normalisées disponibles 7

6 Étude d'évaluation de la technique C-IC 8
6.1 Généralités 8
6.2 Description des échantillons 9
6.3 Description des systèmes C-IC appliqués 10
6.4 Résultats pour les matériaux de référence certifiés (MRC) 10
6.5 Résultats pour les échantillons de déchets 15

7 Conclusions 22

Bibliographie 24

CEN/TR 17345:2019 - Preview only Copy via ILNAS e-Shop

Avant-propos européen

Le présent document (CEN/TR 17345:2019) a été élaboré par le Comité Technique CEN/TC 444 « Méthodes d'essai pour la caractérisation environnementale des matrices solides », dont le secrétariat est tenu par NEN.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. Le CEN ne saurait être tenu pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence.

CEN/TR 17345:2019 - Preview only Copy via ILNAS e-Shop

Introduction

La teneur en soufre, chlore, fluor et/ou brome doit être déterminée dans divers flux de déchets tels que le combustible dérivé de déchets, les granulats de caoutchouc, les résidus de broyage et les plastiques issus de déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE).

À l'heure actuelle, le dosage de ces éléments est réalisé conformément à l'EN 14582. Cette Norme européenne spécifie une méthode par combustion permettant de déterminer la teneur en halogènes et en soufre des matériaux par combustion dans un système fermé contenant de l'oxygène (bombe calorimétrique). Elle spécifie également l'analyse ultérieure des produits de combustion à l'aide de différentes techniques analytiques. Étant donné que la combustion doit être réalisée séparément pour chaque échantillon et qu'aucune automatisation n'est possible, cette méthode est plus longue et nécessite davantage de main-d'œuvre que le couplage combustion-chromatographie ionique (C-IC).

L'utilisation d'un instrument associant combustion et chromatographie ionique (C-IC) permet de réaliser en un seul cycle la combustion du matériau et le dosage simultané du fluor, du chlore, du brome et du soufre par chromatographie ionique. De plus, le module de combustion permet la digestion de différents types d'échantillons dans des conditions de pyrolyse et d'oxydation. L'instrument peut également être équipé de modules d'introduction automatique d'échantillon pour les solides et les liquides, qui permettront de tirer profit de l'automatisation et de réduire de manière significative les besoins de main-d'œuvre. Le système est déjà proposé dans le commerce par différents fabricants.

De nombreux laboratoires utilisent des systèmes d'hydropyrolyse personnalisés non couplés pour différents types d'applications. Des systèmes hors ligne peuvent également être utilisés pour la préparation des échantillons en vue de la mesure par chromatographie ionique. Le couplage n'est pas une exigence pour utiliser la technique C-IC.

Le présent document fournit une description technique de la méthode C-IC, un aperçu des instruments disponibles dans le commerce, les points forts et les limites de cette technique ainsi que les résultats d'analyse relatifs aux halogènes et au soufre obtenus sur des échantillons de déchets.

CEN/TR 17345:2019 - Preview only Copy via ILNAS e-Shop

CEN/TR 17345:2019 - Preview only Copy via ILNAS e-Shop

1 Domaine d'application

Dans le cadre de la Directive UE 99/31/CE [1] et de la Directive UE 2000/76/CE [2], les halogènes et le soufre doivent être dosés dans des échantillons de déchets. La mise en œuvre de la technique associant combustion et chromatographie ionique (IC) permet de réaliser en un seul cycle la combustion de l'échantillon puis le dosage des halogènes et du soufre par chromatographie ionique. De plus, cet instrument peut être équipé d'un carrousel pour échantillons solides et liquides permettant d'automatiser ce type d'analyses.

Les récents développements de la technique C-IC l'ont rendue intéressante pour le dosage des halogènes et du soufre dans des échantillons de déchets. Un document sur les progrès actuels de la technique C-IC a donc été élaboré ; il contient l'évaluation des performances de différents systèmes disponibles dans le commerce et la présentation des résultats d'analyse obtenus sur des matériaux de référence certifiés et des échantillons de déchets.

2 Références normatives

Le présent document ne contient aucune référence normative.

3 Termes et définitions

Aucun terme n'est défini dans le présent document.

L'ISO et l'IEC tiennent à jour des bases de données terminologiques destinées à être utilisées en normalisation, consultables aux adresses suivantes :

— IEC Electropedia : disponible à l'adresse http://www.electropedia.org/ ;

— ISO Online browsing platform : disponible à l'adresse http://www.iso.org/obp.

4 Description de la technique associant combustion et chromatographie ionique (IC)

4.1 Principe

Les échantillons sont introduits dans le tube de combustion à l'aide d'un dispositif de commande automatique de nacelle. Les échantillons subissent tout d'abord une combustion thermique sous atmosphère d'argon, puis une combustion à une température comprise entre 800 °C et 1 100 °C en présence d'oxygène dans des conditions pyrohydrolytiques. Le soufre contenu dans les échantillons se transforme en SO_x et les halogènes en halogénures d'hydrogène. Ces composés volatils sont piégés dans une solution aqueuse absorbante, puis injectés en vue de l'analyse par chromatographie ionique. La configuration de base de l'équipement est illustrée à la Figure 1.

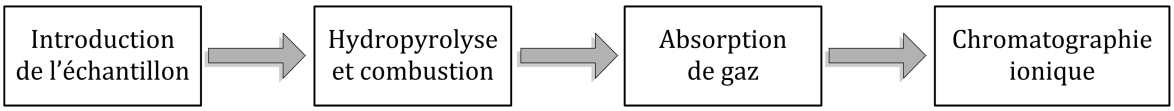

Figure 1 — Configuration de base d'un système C-IC

4.2 Configuration du système

4.2.1 Introduction de l'échantillon

Tous les systèmes permettent de mesurer à la fois des solides et des liquides. Une automatisation est disponible pour les plateaux de nacelles ainsi que pour les flacons de liquides. L'analyse des solides est réalisée en pesant l'échantillon dans une nacelle. En alternative à l'échantillonnage des liquides dans des flacons, ceux-ci peuvent également être injectés dans des nacelles placées sur le plateau. Dans ce cas, il convient qu'aucun composé volatil ne soit présent en raison des pertes possibles par évaporation.

La quantité introduite dépendra du type, de la masse volumique et de la concentration de l'échantillon. Les limites supérieures sont d'environ 100 mg pour les solides et 100 µl pour les liquides. L'échantillon doit être homogène par rapport à la quantité d'échantillon.

4.2.2 Système de combustion

Le four est équipé d'un tube de pyrolyse en quartz ou en céramique. Les métaux alcalins tels que le sodium, le calcium et le magnésium ont tendance à réagir avec SiO_2. Le même effet peut être observé lors de la mesure d'échantillons contenant du silicium. Les réactions provoquent une dévitrification du tube de pyrolyse en quartz et sa fissuration. Cela peut être évité en utilisant un tube en céramique. L'utilisation d'un catalyseur de combustion (par exemple WO_4, Fe_3O_4), qui se lie au calcium et au magnésium [4], augmentera la durée de vie des éléments en verre. De même, la nacelle est constituée de quartz ou de céramique.

Pour obtenir une combustion complète de l'échantillon et une récupération totale des analytes, il est nécessaire de choisir de façon appropriée les températures de combustion, la synchronisation du mouvement de la nacelle, l'ajout d'eau aux gaz de combustion (hydropyrolyse) et éventuellement l'ajout d'un catalyseur de combustion. L'analyse de matrices organiques nécessite une attention particulière afin d'éviter la formation de suie.

Processus de combustion

La nacelle est introduite sous atmosphère de gaz inerte. Les échantillons sont pyrolysés suivant le gradient de température à l'entrée du four. Pour éviter la formation de suie, cette pyrolyse doit être contrôlée par des moyens appropriés afin d'assurer une transformation complète de la matière organique en CO_2. Une fois la pyrolyse achevée, le tube interne est purgé à l'oxygène pour mobiliser les analytes résiduels.

Hydropyrolyse

Pour assurer une mobilisation complète du fluor pendant la pyrolyse, il est nécessaire d'ajouter de l'eau au gaz inerte. La quantité ajoutée dépend du type d'échantillon et des concentrations en analytes.

4.2.3 Unité d'absorption de gaz

Les gaz de combustion sont introduits dans un récipient d'absorption et traversent une solution aqueuse d'absorption. Les halogénures d'hydrogène absorbés sous forme d'anions halogénures, SO_x, sont transformés en sulfite et en sulfate. Pour unifier les analytes en vue de leur quantification, H_2O_2 (ou un oxydant approprié) est ajouté à la solution d'absorption pour oxyder toutes les espèces en SO_4. H_2O_2 agit également comme un agent réducteur si des halogènes, notamment le brome, sont transformés par combustion en gaz halogène (Br_2).

CEN/TR 17345:2019 - Preview only Copy via ILNAS e-Shop