



Application Note AN-CIC-035

Halogènes et soufre dans les échantillons solides selon EN 17813

Analyse rapide par chromatographie ionique de combustion (CIC)

Les halogénures organiques constituent l'un des plus grands groupes de polluants environnementaux [1] et doivent être surveillés, en particulier lors de l'élimination des déchets (par exemple, législation européenne 2000/76/CE et 99/31/CE). La préparation des échantillons est cruciale pour l'analyse ultérieure des halogènes. Cette étape est sujette à des erreurs systématiques, à la contamination et à la perte d'analyte par volatilisation ou adsorption [2]. La combustion pyrohydrolytique est une méthode appropriée pour décomposer les matières inorganiques et organiques [2,3]. Les halogènes sont efficacement séparés de la matrice, ce qui réduit les effets de matrice et les limites de détection [2,4,5]. La chromatographie ionique de

combustion (CIC) combine les étapes de la décomposition pyrohydrolytique, de l'adsorption des halogènes et du soufre en solution et de leur analyse ultérieure par chromatographie ionique [6,7]. Cette méthode est préférée et validée pour la détermination directe simultanée du fluor, du chlore, du brome et du soufre dans les solides conformément à la norme EN 17813:2023. Cette note d'application se concentre sur l'analyse des solides (par exemple, les boues, le sol, le bois) et des polymères par CIC à l'aide d'un tube en céramique robuste qui prolonge la durée de vie des consommables pour les échantillons contenant de grandes quantités de métaux alcalins et/ou de métaux alcalino-terreux.

EXPERIMENTAL

Cette note d'application décrit l'approche expérimentale pour la détermination des halogènes et du soufre par combustion pyrohydrolytique oxydante suivie d'une chromatographie ionique

conformément à la norme EN 17813:2023. L'ensemble des données de validation de la norme ISO est publié sur la page web de VITO NV, Belgique. [8].

ÉCHANTILLONS

Cinq types d'échantillons différents (combustibles solides de récupération (CSR), bois, boues, sol et polymère) ont été analysés avec le CIC pour

déterminer leur teneur en fluor, en chlore, en brome et en soufre. Quatre répétitions indépendantes ont été effectuées pour l'étude de validation.

PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Les solides ont été pré-séchés à 105 °C et broyés pour obtenir des particules d'une taille inférieure à 250 µm. Le matériau broyé a été séché une seconde fois à 105 °C pendant deux heures avant d'être pesé dans les récipients de combustion. Selon le type, entre 25 mg et 50 mg de chaque échantillon ont été pesés dans

des gobelets en céramique appropriés (SRF : 50 mg, bois : 50 mg, boue : 30 mg, sol : 30 mg et polymère : 25 mg). La procédure globale de préparation des échantillons ressemble à celle de la norme EN 17813:2023.

ANALYSE DU CIC

Le four TEI utilisé dans cette étude possède deux zones de température (T1, T2), ce qui offre une plus grande flexibilité quant au gradient de température auquel l'échantillon est exposé. Cela permet d'utiliser une seule méthode d'analyse pour différentes matrices telles que les polymères, les boues et le sol. La température finale à laquelle la combustion a eu lieu en présence d'argon et d'oxygène était de 1050 °C.

Pour la combustion pyrohydrolytique, un courant d'eau est essentiel car il convertit les halogènes en

leur forme hydrogénée (**Figure 1**). Les halogènes (fluor, chlore, brome) et le soufre sont volatilisés lors de l'étape de combustion, transportés dans la solution absorbante (peroxyde d'hydrogène) avec un flux de gaz argon/oxygène, et transférés dans la phase liquide (**Figure 1**). Les dosinos garantissent une manipulation automatisée précise des liquides, par exemple le transfert de l'échantillon aqueux dans l'IC pour l'analyse ou l'apport d'eau indispensable à la combustion pyrohydrolytique.

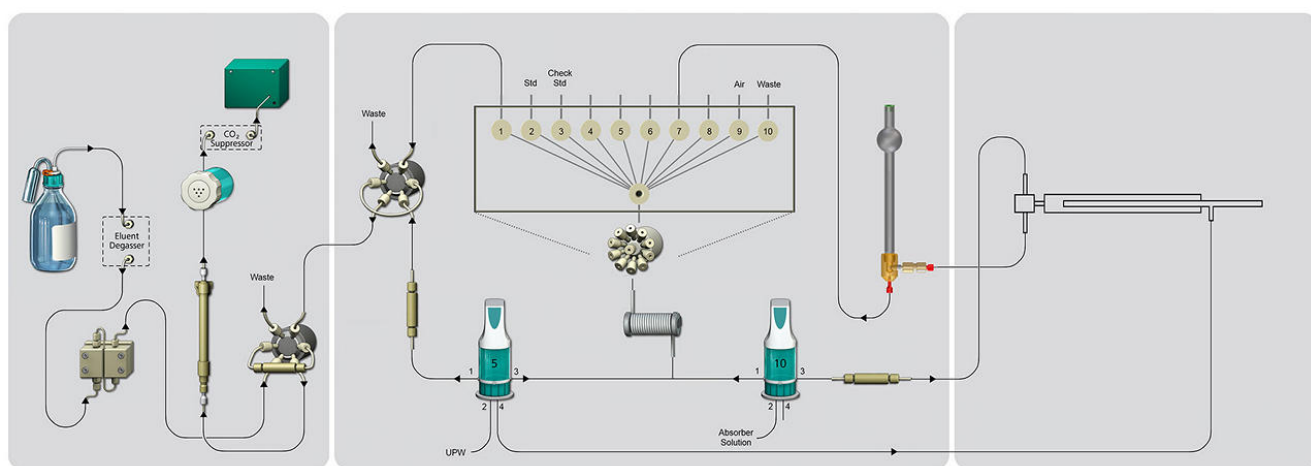


Figure 1. Schéma du système CIC. L'échantillon est introduit dans le four (à droite), où il est exposé à la chaleur, à l'eau, à l'argon et à l'oxygène pour la combustion pyrohydrolytique. La solution absorbante est ajoutée directement aux gaz de combustion à la sortie du four. Toutes les manipulations de l'échantillon, de l'eau ultrapure et de la solution absorbante sont effectuées à l'aide de Dosinos. Cela permet également un suivi très précis des volumes. Une aliquote de l'échantillon (5-200 µL) est transférée dans une colonne de préconcentration pour l'élimination de la matrice à l'aide d'eau ultrapure. Le flux d'éluant libère les ions analytes adsorbés pour la séparation sur la colonne de séparation A Supp 19 - 150/4,0, suivie d'une suppression séquentielle et d'une détection par conductivité. L'ensemble du processus CIC est entièrement automatisé et contrôlé par le logiciel chromatographique MagIC Net.

La configuration en céramique de l'instrument TEI CIC permet des conditions de combustion stables et prolonge la durée de vie des consommables qui sont plus résistants aux concentrations élevées de métaux alcalins et/ou de métaux alcalino-terreux (par rapport aux consommables en quartz, par exemple les tubes de combustion, les cuves et les coupes).

La séparation chromatographique des anions étudiés

a été réalisée sur la colonne Metrosep A Supp 19 - 150/4.0 de grande capacité en combinaison avec la colonne A Supp 19 Guard/4.0. Un éluant standard carbonate/bicarbonate a été utilisé, préparé automatiquement à partir d'un concentré fabriqué par l'utilisateur avec le module de production d'éluant 941.

Étalonnage automatique du système avec la

technique intelligente d'injection en boucle partielle Metrohm (MiPT) a été réalisée à l'aide d'étalons inorganiques pour le fluorure, le chlorure, le bromure et le sulfate. (Solutions étalons à 1 g/L, [TraceCert® from Sigma-Aldrich](#)). En fonction de la concentration de l'échantillon, un étalonnage haut-bas est recommandé. Deux gammes d'étalonnage (étalonnage bas 0,0125-0,500 mg/L, nécessaire pour quantifier le fluorure et le bromure dans l'échantillon de bois, et étalonnage haut 0,125-5,000 mg/L pour le reste des échantillons) ont été réalisées. MagIC Net attribue automatiquement la calibration correcte en fonction de la concentration de l'analyte et calcule la concentration en mg/L. Avec des résultats spéciaux définis par l'utilisateur, les concentrations finales dans les échantillons ont été automatiquement calculées

RÉSULTATS

Le fluorure, le chlorure, le bromure et le sulfate ont été déterminés en moins de 20 minutes (**figure 2**). Les concentrations des échantillons (**tableau 1**) ont été calculées selon l'**équation 1**. La formule a été prédéfinie dans le logiciel MagIC Net, ce qui permet de résumer les résultats finaux en mg/kg dans le rapport final.

Les concentrations de fluor allaient de 14 mg/kg (bois) à 559 mg/kg (sol), les concentrations de chlore allaient de 351 mg/kg (polymère) à 7676 mg/kg (SRF), les concentrations de brome allaient de 9 mg/kg (bois) à 1304 mg/kg (polymère), et les concentrations de soufre allaient de 189 mg/kg (sol) à 8672 mg/kg (boue). Des écarts types relatifs (RSD) inférieurs à 11 % révèlent une bonne reproductibilité des matériaux solides.

(en mg/kg, **équation 1**) et résumées dans un rapport. Les contrôles de performance ont été effectués avec des normes de contrôle de la qualité inorganique du côté IC (injection directe) ainsi qu'avec un matériau CRM solide (ERM-EC681m, polyéthylène (éléments, niveau élevé)) qui est, entre autres éléments, certifié pour le chlore, le brome et la teneur en soufre. En outre, des blancs ont été réalisés pour qualifier le système et pour vérifier l'influence, même minime, de la rémanence et des valeurs de fond élevées. En raison de la large gamme de concentrations des échantillons, des analyses avec différents volumes d'injection ont été effectuées à l'aide de MiPT pour s'assurer que toutes les concentrations d'analytes mesurées se situaient dans la plage d'étalonnage.

$$c_{sample} = \frac{c_{Abs} * V_{total}}{m_{sample} * \rho_{sample}} * 1000$$

Equation 1.

C _{sample}	analyte concentration in the sample, mg/L
C _{Abs}	analyte concentration in the absorber solution, mg/L
V _{total}	Total end volume in the absorber tube, mL
m _{sample}	sample amount that was weighed in (solids), mg
1000	factor for a result, mg/kg

Tableau 1. Résultats de la détermination de la teneur en fluor, en chlore, en brome et en soufre des combustibles solides de récupération (CSR), du bois, des boues, du sol et d'un polymère par combustion pyrohydrolytique à l'aide du CIC.

Échantillon	Fluor		Chlore		Brome		Soufre	
	avg. conc. [mg/kg]	RSD [%]	avg. conc. [mg/kg]	RSD [%]	avg. conc. [mg/kg]	RSD [%]	avg. conc. [mg/kg]	RSD [%]
SRF	79.3	5.7	7676	11.0	455	26	714	3.0
Bois	13.5	8.5	522	9.2	8.60	10	406	5.4
Polymère	Not detected	—	351	2.6	1304	2.4	616	2.2
Sol	559	2.4	772	2.9	340	4.3	189	3.1
Boues	256	4.9	3213	3.3	40.4	2.4	8672	2.2

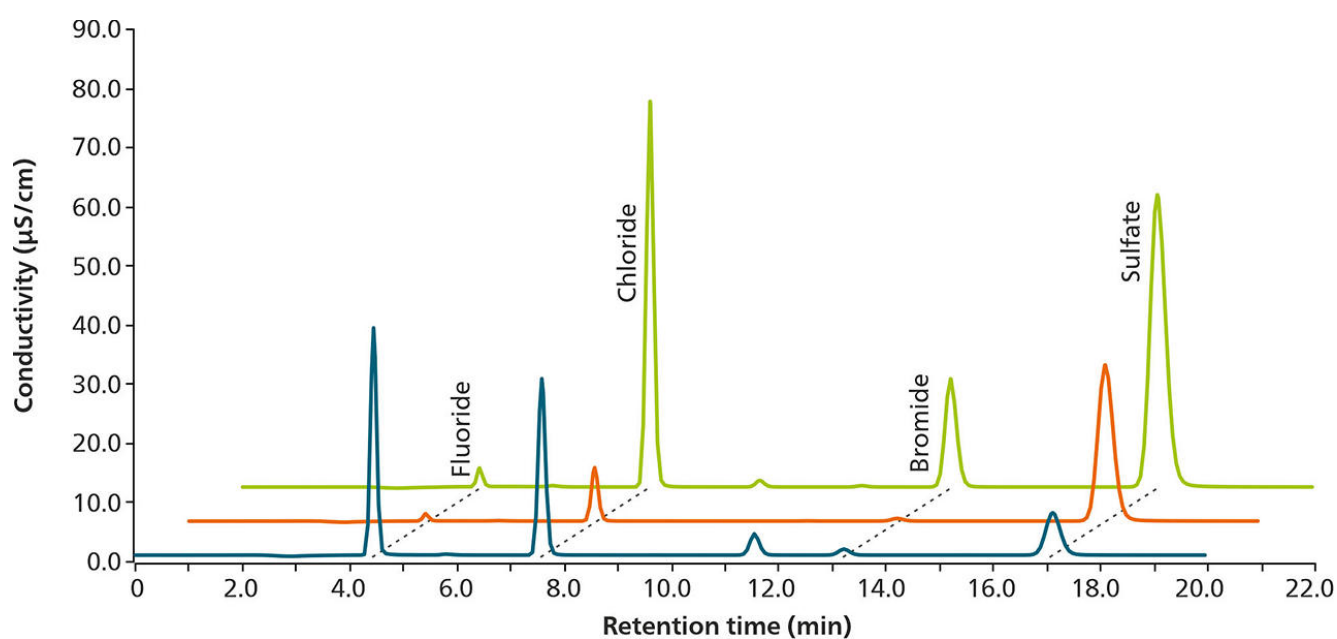


Figure 2. Superposition de chromatogrammes d'un échantillon de sol (bleu), d'un échantillon de boue (orange) et d'un échantillon de bois (vert). La séparation du fluorure, du chlorure, du bromure et du sulfate a été réalisée sur une colonne Metrosep A Supp 19 - 150/4.0 en utilisant l'éluant standard carbonate/bicarbonate. En utilisant un débit de 0,7 ml/min, tous les pics d'analyte ont été élués en 20 minutes et détectés à l'aide d'une conductivité séquentielle supprimée.

CONCLUSION

La chromatographie ionique de combustion est une technique analytique simple pour déterminer les halogènes et le soufre dans l'environnement et les matrices solides. Le montage en céramique est particulièrement adapté à l'analyse CIC des matrices d'échantillons contenant de grandes quantités de métaux alcalins et/ou de métaux alcalino-terreux. Le montage en céramique permet d'améliorer considérablement la robustesse de l'analyse et la durée de vie des consommables. La facilité d'utilisation est encore améliorée par la possibilité

d'injecter différents volumes d'échantillons - en fonction de la concentration de l'analyte dans les échantillons - pour garantir que ceux-ci s'inscrivent dans la gamme d'étalonnage.

Dans l'ensemble, les utilisateurs de cette procédure validée bénéficient d'une manipulation facile et standardisée, d'une détermination précise des analytes, d'une production automatique d'éluant, d'un étalonnage et d'un calcul des résultats, d'une maintenance réduite et d'une installation réalisée par un seul fabricant.

RÉFÉRENCES

1. Häggblom, M. M.; Bossert, I. D. Halogenated Organic Compounds - A Global Perspective. In *Dehalogenation: Microbial Processes and Environmental Applications*; Häggblom, M. M., Bossert, I. D., Eds.; Springer US: Boston, MA, 2003; pp 3–29. https://doi.org/10.1007/0-306-48011-5_1.
2. Oliveira, D. K.; Cauduro, V. H.; Flores, E. L. M.; et al. Pyrohydrolysis as a Sample Preparation Method for the Subsequent Halogen Determination: A Review. *Analytica Chimica Acta* **2024**, 1288, 342054. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2023.342054>.
3. Picoloto, R. S.; Cruz, S. M.; Mello, P. A.; et al. Combining Pyrohydrolysis and ICP-MS for Bromine and Iodine Determination in Airborne Particulate Matter. *Microchemical Journal* **2014**, 116, 225–229. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2014.05.002>.
4. Pereira, L. S. F.; Pedrotti, M. F.; Vecchia, P. D.; et al. A Simple and Automated Sample Preparation System for Subsequent Halogens Determination: Combustion Followed by Pyrohydrolysis. *Analytica Chimica Acta* **2018**, 1010, 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.01.034>.
5. *The F, Cl, Br and I Contents of Reference Glasses BHVO-2G, BIR-1G, BCR-2G, GSD-1G, GSE-1G, NIST SRM 610 and NIST SRM 612 - Marks - 2017 - Geostandards and Geoanalytical Research - Wiley Online Library*. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/gr.12128> (accessed 2024-03-19).
6. Reber, I. *History of Metrohm IC – Part 6*. <https://www.metrohm.com/en/discover/blog/20-21/history-of-metrohm-ic---part-6.html> (accessed 2024-03-19).
7. Frenzel, W. Sample Preparation Techniques for Ion Chromatography - an Overview. In *Sample Preparation Techniques for Ion Chromatography*; Monograph **8.108.5070**; Metrohm AG: Herisau, CH.
8. Vanhoof, C. *Validation of PrEN 17813 Environmental Solid Matrices – Determination of Halogens and Sulfur by Oxidative Pyrohydrolytic Combustion Followed by Ion Chromatography*; Validation report 2023/SCT/2936; VITO: Mol, Belgium, 2023; p 32.

CONTACT

Metrohm Suisse SA
Industriestrasse 13
4800 Zofingen

info@metrohm.ch

CONFIGURATION



Metrosep A Supp 19 - 150/4.0

Propriétés de séparation exceptionnelles et capacité élevée : voici ce qui distingue clairement la famille de produits Metrosep A Supp 19 de la gamme de colonnes. Elle se caractérise par les meilleures symétries de pic et sélectivités ainsi que par une stabilité thermique, mécanique et chimique élevée, ce qui la rend extrêmement robuste et stable à des débits et des pressions plus élevés.

Le modèle 150 mm est considéré comme la colonne standard pour la chromatographie anionique, car il résout de manière fiable la majorité des applications et est très polyvalent. Grâce à sa capacité élevée, la colonne de séparation Metrosep A Supp 19 - 150/4.0 convient particulièrement aux applications complexes avec des matrices exigeantes. Le domaine d'application de Metrosep A Supp 19 - 150/4.0 est très diversifié grâce aux excellentes propriétés de séparation et comprend par exemple les applications suivantes :

- Détermination des anions standard (fluorure, chlorure, nitrite, bromure, nitrate, phosphate et sulfate) dans divers échantillons d'eau
- Détermination des anions standard et des acides organiques dans des matrices d'échantillons complexes tels que échantillons environnementaux et alimentaires
- Détermination des anions standard et des acides organiques dans l'eau d'alimentation de chaudières pour garantir le fonctionnement en toute sécurité des centrales électriques
- Détermination des anions standard dans les échantillons pharmaceutiques.



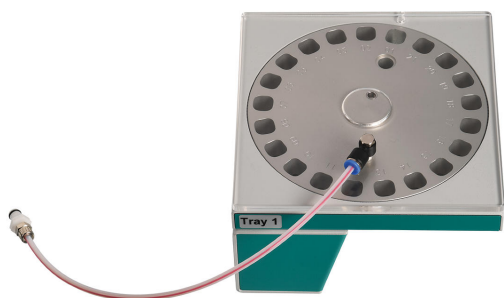
Metrosep A PCC 2 HC/4.0

Pour la préconcentration des anions et l'élimination de la matrice. L'agrandissement du lit de matériau permet d'augmenter la capacité des deux colonnes de préconcentration totalement fabriquées en PEEK. Cette haute capacité est surtout requise lorsque les effets de matrice pourraient provoquer une surcharge de la colonne de préconcentration ou que des échantillons de force ionique élevée doivent être analysés.



Metrohm Combustion IC manuel céramique

Le kit Metrohm Combustion IC manuel céramique permet l'analyse d'halogènes et du soufre dans des échantillons combustibles de tout type à l'aide de la désagrégation par combustion inline (pyrohydrolyse) avec détermination par chromatographie ionique consécutive (Combustion IC). Il comprend tous les composants nécessaires, tels que le Combustion Oven (TEI) de Trace Elemental Instruments (2.0136.0600), le tube d'incinération en céramique (6.07311.110), le 920 Absorber Module, le 930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg et le logiciel MagIC Net. Au besoin, le kit Metrohm Combustion IC peut être complété par l'un des passeurs d'échantillons suivants : Solid Autosampler CIC (TEI), Liquid Autosampler CIC (TEI) ou GLS Sampler CIC (TEI).



Solid Autosampler CIC (TEI)

Le Solid Autosampler CIC (TEI) est utilisé pour analyser de manière automatisée des échantillons solides par Combustion IC. Il peut être utilisé en combinaison avec les Boat Introduction Module (6.07311.010 ou 6.07311.020). Le rack d'échantillons pour matières solides n° 1 (6.07312.010) et un couvercle destiné au rack sont déjà inclus.



941 Eluent Production Module

Le 941 Eluent Production Module fabrique automatiquement un éluant. Il permet de travailler en continu sans aucune intervention manuelle et garantit des temps de rétention stables. Il se combine avec tous les appareils CI de Metrohm et est contrôlé par MagIC Net.