



### Challenge

Existe-t-il une alternative rapide et précise à la minéralisation en bombe avec différentes techniques de détection pour la détermination des halogènes totaux dans les huiles usagées ?

### Solution

La combustion avec détection coulométrique intégrée dans un seul ensemble analytique représente une méthode fiable et automatisée pour la détermination de la teneur totale en halogènes dans l'huile usagée.

## Détermination des halogènes totaux dans les huiles usagées

### Introduction

Le terme "huile usagée" désigne essentiellement les huiles usées provenant d'applications du secteur technique. Ces huiles usagées sont de nature minérale, synthétique ou biologique qui, en raison des modifications de leurs propriétés au cours d'une utilisation régulière, ne remplissent plus leur fonction de lubrifiant ou de réfrigérant et s'accumulent donc en tant que déchets. Les huiles moteur, par exemple, doivent être renouvelées régulièrement, car les particules abrasives et d'autres polluants s'y accumulent et les additifs qu'elles contiennent sont dégradés. Les huiles usées ne doivent pas être rejetées dans l'environnement, car elles présentent un risque considérable pour l'eau. C'est pourquoi des systèmes de collecte des huiles usagées ont été mis en place dans de nombreux pays et qu'il est interdit de les éliminer de manière illégale. Les huiles végétales utilisées pour la cuisson et la friture font l'objet de réglementations différentes en matière d'élimination et ne sont pas incluses dans le terme "huile usagée". Qu'advient-il de l'huile usagée ? La priorité est donnée au recyclage des matériaux, c'est-à-dire que l'huile usée est de nouveau purifiée dans des processus de raffinage et on obtient ainsi des huiles de base qui servent de matières premières pour de nouveaux lubrifiants. Outre le recyclage, il est également possible de récupérer l'huile usée pour produire de l'énergie,

c'est ce que l'on appelle la valorisation énergétique. Le type de valorisation dépend également de la teneur en polluants des huiles usagées. Les teneurs en PCB (polychlorobiphényles) et en halogènes totaux (TX) jouent ici un rôle décisif. En Allemagne, par exemple, le règlement allemand sur les huiles usagées<sup>(1)</sup> nécessite que tous les recycleurs testent les huiles pour ces deux paramètres polluants avant de les recycler. Si les limites spécifiées (20 mg/kg de PCB ou 2 g/kg de TX) sont dépassées, le recyclage n'est pas possible (sauf si les limites sont respectées dans le produit après purification). La réglementation sur les huiles usagées régit également la manière dont les tests doivent être effectués. Il existe différentes méthodes pour déterminer la teneur totale en halogènes, qui représente les proportions massiques de chlore et de brome liés de manière inorganique et organique dans la phase anhydre de l'huile. Après un test préliminaire au moyen d'une analyse par fluorescence X dispersive en énergie, les méthodes de référence suivantes sont utilisables : XRF dispersive en longueur d'onde, combustion dans une bombe calorimétrique avec détermination ultérieure des halogénures (généralement au moyen d'une chromatographie ionique) ou une autre méthode jugée équivalente.

La combustion dans un four spécialement développé pour les échantillons organiques, suivie d'une détection coulométrique des halogénures, est idéalement adaptée à ce type d'application. Les analyseurs AOX/EOX ou les analyseurs élémentaires dits CNSX peuvent être utilisés

comme systèmes d'analyse combinant la combustion et la détection. Ces systèmes représentent une alternative rapide, économique et automatisée à la combustion en bombe très répandue, suivie d'une détection du chlore par diverses méthodes.

## Équipements et méthodes

### Réactifs

- Standards de contrôle qualité TX : 4-chlorophénol dans le n-hexane et 2,4,6-trichlorophénol dans l'isooctane
- Acide chlorhydrique, 0,01 mol/L pour tester la performance analytique de la cellule coulométrique
- Acide sulfurique, 98 %, pour le séchage après combustion
- Échantillons d'huile usagée, exempts d'eau

### Préparation des échantillons

Les échantillons d'huile usagée exempts d'eau sont directement analysés sans aucune préparation supplémentaire.

Les échantillons d'huile contenant de l'eau sont séparés avant analyse à l'aide d'une ampoule à décanter. Les échantillons sont ensuite homogénéisés et séchés en ajoutant du sulfate de sodium anhydre, qui est ensuite éliminé par centrifugation.

### Instrumentation

La teneur totale en halogènes des échantillons d'huile a été déterminée à l'aide d'un analyseur multi X 2500. L'analyseur a été configuré en mode de fonctionnement horizontal pour cette application. Ce mode a été choisi parce qu'il offre les conditions optimales pour la combustion quantitative d'échantillons de composition complexe et de viscosité élevée.

Dans ce mode, les échantillons sont introduits dans le four à l'aide d'un entraînement automatique des nacelles (ABD) sous le contrôle du capteur de flamme. Le passeur automatique utilisé est le modèle autoX 112. D'autres configurations peuvent également être utilisées pour déterminer la teneur totale en halogènes (TX) dans l'huile usagée, voir le tableau 1 pour plus de détails.

Tableau 1: Configurations instrumentales possibles pour la détermination de la teneur en TX des huiles usagées

Configuration instrument - modules	Analyseur AOX/EOX	Analyseurs élémentaires CNSX
Module principal	multi X 2500 (450-126.430)	multi EA 5100 (450-300.011)
Decteur	"Cl-sensitive": déjà inclus dans l'appareil de base	CI Module 5100 (450-300.023) Extension kit "Cl-sensitive" (450-300.025)
Accessoires pour mode Horizontal	Automatic Boat Drive - ABD (450-126.416) Extension kit (450-889.610)	Automatic Boat Drive -ABD (450-300.013)
Passeur/Automatisation	Passeur universel - autoX 112 (450-126.690) EOX Rack (450-889.528)	Multi-Matrix-Sampler - MMS (450-300.030) Liquids Kit (450-300.033)
Avantages supplémentaires	Possibilité de déterminer les AOX et les EOX	Évolution possible vers la détermination d'autres éléments, tels que le soufre, l'azote et le carbone



Figure 1: multi X 2500 et multi EA 5100

Tous les échantillons d'huiles usagées ont été automatiquement injectés dans une nacelle en quartz à l'aide d'une microseringue (équipée d'une canule de grand diamètre intérieur). Le fond de la nacelle est recouvert d'un film de quartz afin d'améliorer la distribution et l'évaporation de l'échantillon. La nacelle est placée dans le port d'injection du module d'introduction automatique pour l'injection de l'échantillon. Après l'injection, l'échantillon est transporté automatiquement dans la zone chaude du four. Ce processus est contrôlé par un capteur de flamme, qui régule automatiquement la vitesse d'introduction en fonction de l'intensité de la combustion. Cela garantit une évaporation et une combustion fiables et contrôlées de l'échantillon et empêche la formation de suie ou autres produits de combustion incomplète.

### Paramètres de la méthode

Toutes les huiles usées ont été analysées selon une méthode d'analyse similaire aux échantillons liquides. Les paramètres du processus sont résumés dans les tableaux 2 et 3.

### Étalonnage

L'étalonnage du système d'analyse n'est pas nécessaire, puisque la détection coulométrique est une méthode de détection absolue.

Une solution de HCl 0,01 mol/L a été utilisée pour vérifier la performance analytique de la cellule de mesure du coulomètre. La méthode complète a été vérifiée à l'aide des étalons de contrôle 4-chlorophénol dans le n-hexane (étalon de contrôle 1) et 2,4,6-trichlorophénol dans l'isooctane (étalon de contrôle 2).

La combustion de l'échantillon se déroule en deux phases. Dans la première phase, l'échantillon est chauffé à 1 050 °C dans une atmosphère d'argon, ce qui entraîne la vaporisation des composés organiques volatils et la pyrolyse des composés organiques peu volatils. Les composés gazeux sont totalement transformés en halogénures d'hydrogène (HX) et en d'autres composés réagissant dans une atmosphère riche en oxygène. Dans la deuxième phase du processus, le tube de combustion est entièrement purgé avec de l'oxygène pour s'assurer que tous les produits de pyrolyse non volatils sont convertis en substances à doser. Les gaz de combustion sont ensuite séchés avec de l'acide sulfurique concentré avant d'être introduits dans une cellule de titrage microcoulométrique pour la détermination des halogénures.

Tableau 2: Paramètres de la méthode

Paramètres	Valeurs
<b>Température du four</b>	1,050 °C
2nd combustion	60 s
Débit Ar (1 ère étape)	100 mL/min
O <sub>2</sub> débit principal	200 mL/min
O <sub>2</sub> débit(2nde étape)	2 µL/s
Vitesse prélèvement	2 µL/s
Vitesse injection	3 µL/s
Volume injecté	40 µL

Tableau 3: Paramètres détection

Paramètres	Setting
Durée maximale d'intégration	1,200 s
Température de la cellule	23 °C
Délai avant titration	30s

## Résultats et discussions

Les mesures ont été effectuées en triplicate (avec élimination des valeurs aberrantes deux fois sur trois). Les résultats des mesures et les écarts types obtenus pour les échantillons et les étalons de contrôle sont présentés dans le tableau 4. Les courbes de mesure représentatives sont illustrées dans les figures suivantes.

Tableau 4 : Résumé des résultats obtenus pour les échantillons et les étalons de contrôle

Sample ID	Concentration (TX) $\pm$ SD [mg/L]	RSD [%]
Used Oil 1	705 $\pm$ 3.8	0.5
Used Oil 2	2,011 $\pm$ 15	0.7
Used Oil 3	157 $\pm$ 1.5	1.0
Used Oil 4	269 $\pm$ 5.0	1.9
Used Oil 5	35.8 $\pm$ 0.86	2.4
Control standard 1, 1,000 mg/L Cl	998 $\pm$ 4.1	0.4
Control standard 2, 100 mg/L Cl	101 $\pm$ 1.5	1.5

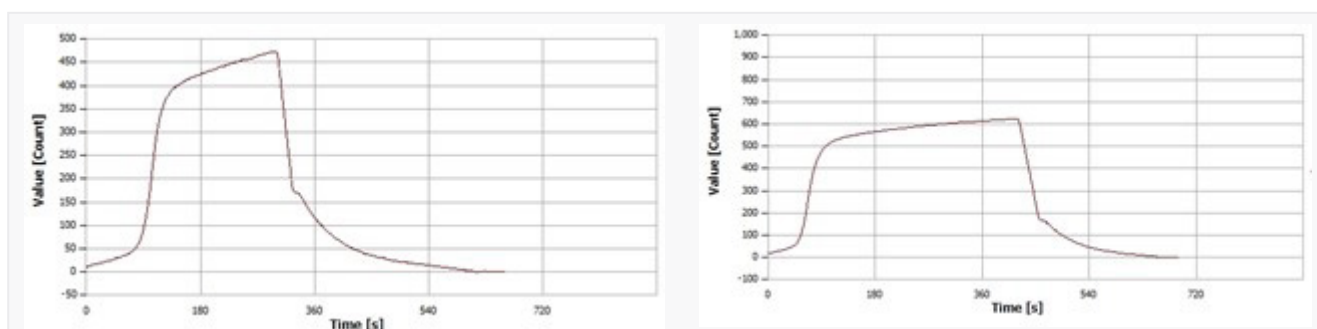


Figure 1: Courbes de mesure TX des échantillons d'huile usagée 1 (à gauche) et d'huile usagée 2 (à droite)

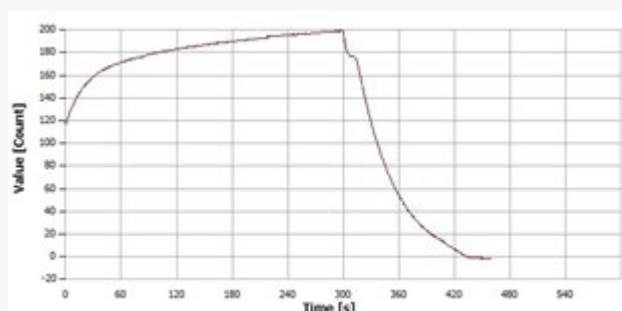


Figure 2: Courbe de mesure TX de l'étalon de contrôle 2

Les résultats obtenus montrent que la teneur totale en halogènes des huiles usagées peut être déterminée de manière fiable en utilisant la méthode de combustion suivie d'une détection coulométrique. La reproductibilité est inférieure La dilution des échantillons n'est pas nécessaire, même pour des teneurs plus élevées, car la plage de mesure du coulomètre va jusqu'à 100  $\mu$ g TX absolu. La durée moyenne de la mesure est d'environ 10 minutes.

## Conclusion

Alors que deux méthodes et dispositifs d'analyse sont nécessaires pour la digestion dans une bombe calorimétrique et la détection ultérieure des halogènes (par exemple au moyen de l'IC), la méthode présentée dans ce document présente l'avantage de combiner la combustion et la détection en une seule étape d'analyse dans un unique système. La combustion, qui est contrôlée par le capteur de flamme, est toujours quantitative, et une digestion incomplète, due par exemple à des éclaboussures de l'échantillon dans la bombe, est exclue de manière fiable. La combustion suivie d'une détection coulométrique offre également l'avantage d'un haut degré d'automatisation, ce qui permet de réduire les coûts et permet ainsi

d'augmenter considérablement le débit d'échantillons dans les laboratoires de routine. La grande plage de mesure dynamique du coulomètre permet de déterminer les concentrations faibles et élevées d'halogènes totaux dans les huiles usagées sans dilution préalable de l'échantillon. D'autres composants du système, tels que le système d'autoprotection et la ligne de transfert chauffée pour les analytes, garantissent un niveau élevé de sécurité du travail et des résultats fiables. Les deux instruments, l'analyseur AOX/EOX multi X 2500 et l'analyseur CNSX multi EA 5100, sont parfaitement adaptés à la détermination automatisée de la teneur en TX des huiles usagées.

## References

[1] Altölverordnung (AltöIV), BGBl. I 2002, 1375

Ce document est exact et valide au moment de sa publication ; les informations qu'il contient sont susceptibles d'être modifiées. D'autres documents peuvent remplacer le présent document, y compris pour des modifications et corrections techniques.

### Headquarters

Analytik Jena GmbH+Co. KG  
Konrad-Zuse-Strasse 1  
07745 Jena · Germany

Phone +49 3641 77 70  
Fax +49 3641 77 9279

info@analytik-jena.com  
www.analytik-jena.com

Version 1.0 · Author: BW  
fr · 03/2023

© Analytik Jena | Pictures ©: iStock/deepblue4you