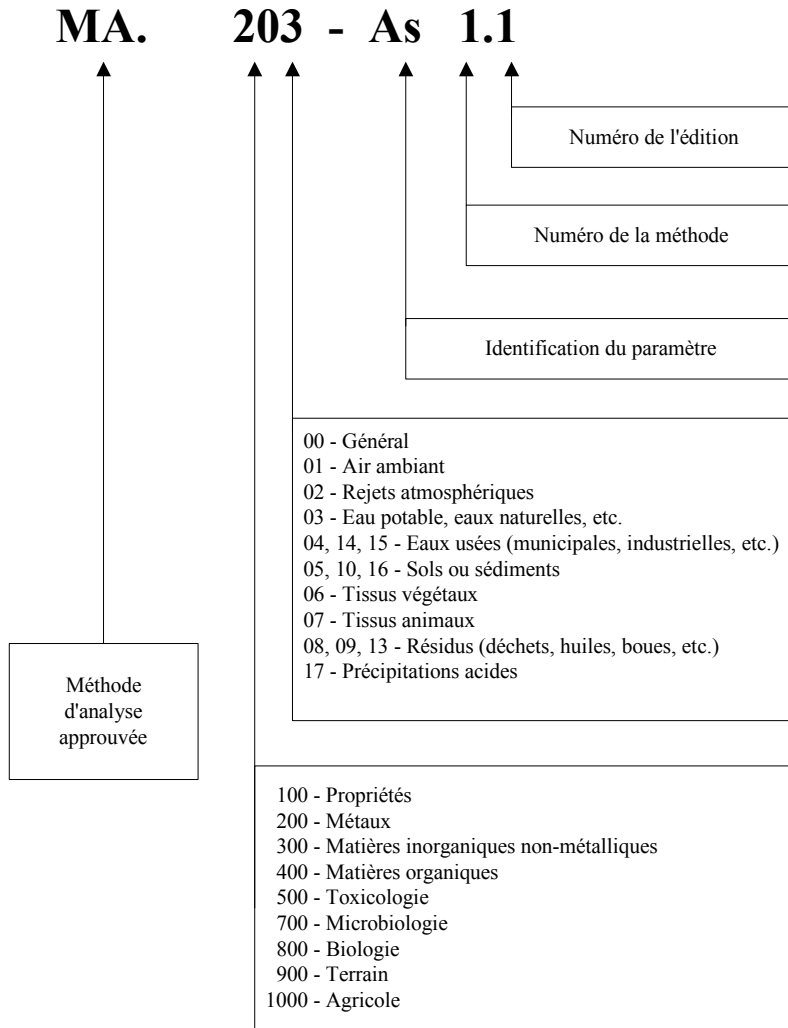


MA. 300 – Ions 1.2
Édition : 2003-05-15
Révision : 2004-12-22 (1)

Méthode d'analyse
Détermination des anions :
méthode par chromatographie ionique

Exemple de numérotation :



Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC,
Détermination des anions; méthode par chromatographie ionique. MA. 300 – Ions 1.2,
Ministère de l'Environnement du Québec, 2004, 20 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	5
3. FIABILITÉ	6
3.1. Interférence	6
3.2. Limite de détection	6
3.3. Limite de quantification	7
3.4. Sensibilité	7
3.5. Fidélité	8
3.6. Justesse	9
3.7. Pourcentage de récupération	9
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	10
5. APPAREILLAGE	10
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	10
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	15
7.1. Préparation de l'échantillon	15
7.2. Dosage	16
7.3. Préparation spéciale de la verrerie	17
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	17
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	19
10. BIBLIOGRAPHIE	20

INTRODUCTION

Les chlorures et les sulfates sont parmi les anions les plus communs. Les principales sources de chlorures sont les effluents d'usine qui utilisent des agents de blanchiment et les usines utilisatrices de produits chlorés. Les sulfates se trouvent dans les effluents industriels des tanneries, des usines de pâtes et papiers et des usines textiles et dans les effluents de certaines usines de traitement des métaux.

Il est difficile de déterminer quels sont les effets toxiques de l'ingestion de chlorures, puisque les effets observés sont le plus souvent produits par les cations qui leur sont associés. Les sulfates, quant à eux, sont parmi les anions les moins toxiques; toutefois, lorsqu'ils sont absorbés en grande quantité, ils provoquent une purgation et une irritation du tube digestif.

Selon le Règlement sur les déchets solides, la concentration maximale en chlorures et en sulfates dans les eaux de lixiviation ne doit pas dépasser 1 500 mg/l en chlorures et sulfates.

Selon le Règlement sur les fabriques de pâtes et papiers, la concentration maximale de composés de soufre réduits émis dans l'atmosphère ne doit pas excéder 5, 10 ou 20 ppm selon le type de procédé utilisé.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode est utilisée pour la détermination des bromures, des chlorures, des nitrates, des nitrites et des sulfates dans les échantillons aqueux, des bromures, des chlorures et des sulfates extractibles dans les échantillons solides, des nitrates et des nitrites lixiviés tels que définis dans le Règlement sur les matières dangereuses, des chlorures, du dioxyde de soufre et des composés de soufre réduits dans les rejets de cheminées et des nitrates et des sulfates dans les particules contenues sur les filtres provenant d'échantillonneur d'air à grand débit.

Le domaine d'étalonnage pour chacun des ions est indiqué dans le tableau suivant.

Anion	Concentration
Bromures	0,2 à 20 mg/l
Chlorures	0,2 à 20 mg/l
Fluorures	0,1 à 10 mg/l
Nitrates	0,1 à 10 mg/l N
Nitrites	0,2 à 20 mg/l N
Orthophosphates	0,4 à 40 mg/l P
Sulfates	0,4 à 40 mg/l

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Les échantillons aqueux sont filtrés si nécessaire. Pour les échantillons solides, une extraction à l'eau est faite afin de dissoudre les anions extractibles. Pour les nitrates et nitrites lixiviés, l'extraction est faite avec le tampon de lixiviation tel qu'indiqué dans le Règlement sur les matières dangereuses.

Dans le cas des rejets à l'atmosphère, le dioxyde de soufre et les composés de soufre réduits sont captés dans une solution de peroxyde d'hydrogène. Les deux paramètres sont échantillonnés séparément et l'espèce trouvée dans le barboteur est le sulfate. Les chlorures sont captés dans un barboteur contenant de l'eau.

Pour les filtres provenant d'échantillonneur d'air à grand débit, les nitrates et les sulfates dans les particules retenues sur le filtre sont extraits à l'eau.

Par la suite, les anions contenus dans l'échantillon sont séparés par une colonne échangeuse d'ions à l'aide d'un éluant approprié. Le temps de rétention diffère pour chacun des anions, ce qui permet de les identifier et de les doser. Ils sont dosés à l'aide d'un détecteur conductivimétrique et la conductivité mesurée est proportionnelle à la concentration de l'anion dans l'échantillon.

3. FIABILITÉ

Les termes suivants sont définis dans le document DR-12-VMC, intitulé « Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie ».

3.1. INTERFÉRENCE

Une concentration élevée de n'importe quel ion provoque un étalement du pic au détriment du pic voisin. Tout anion qui a un temps de rétention voisin de l'anion déterminé provoque une interférence. Les acides organiques de faible poids moléculaire interfèrent lors de la détermination des chlorures. Les bisulfates et les oxalates interfèrent avec les sulfates.

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

Avec l'utilisation d'une boucle d'injection de 50 µl, les limites de détection pour les différents anions dans les échantillons sont les suivantes.

Anion	Liquides (mg/l)	Solides (mg/kg)	TCLP* (mg/l)	TCLP modifié* (mg/l)
Bromures	0,07	0,6	-	-
Chlorures	0,02	0,4	-	-
Fluorures	0,01	0,11	-	-
Nitrates (N)	0,01	0,2	0,08	0,7
Nitrites (N)	0,01	0,1	0,07	0,11
Orthophosphates (P)	0,04	-	-	-
Sulfates	0,05	1,4	-	-

* TCLP est l'abréviation de la lixiviation pour l'évaluation de la mobilité des espèces inorganiques et TCLP modifié est l'abréviation de la lixiviation pour la valorisation de résidus inorganiques non dangereux et l'évaluation des résidus stabilisés et solidifiés.

Sur les certificats d'analyse, les limites de détections utilisées sont les suivantes.

Anion	Liquides (mg/l)	Solides (mg/kg)	TCLP* (mg/l)	TCLP modifié* (mg/l)
Bromures	0,1	1,0	-	-
Chlorures	0,05	1,0	-	-
Fluorures	0,01	0,1	-	-
Nitrates (N)	0,05	0,2	10	10
Nitrites (N)	0,05	0,1	10	10
Orthophosphates (P)	0,05	-	-	-
Sulfates	0,05	2,0	-	-

Pour les filtres provenant d'un échantillonneur d'air à grand débit et avec une boucle d'injection de 250 µl, la limite de détection pour les nitrates et les sulfates est de 0,07 µg/m³ NO₃ et 0,06 µg/m³ SO₄.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

Avec l'utilisation d'une boucle d'injection de 50 µl, les limites de quantification pour les différents anions sont les suivantes.

Anion	Liquides (mg/l)	Solides (mg/kg)	TCLP* (mg/l)	TCLP modifié* (mg/l)
Bromures	0,23	2,0	-	-
Chlorures	0,08	1,2	-	-
Fluorures	0,05	0,36	-	-
Nitrates (N)	0,03	0,6	0,27	2,4
Nitrites (P)	0,04	0,4	0,25	0,37
Orthophosphates (P)	0,15	-	-	-
Sulfates	0,16	4,5	-	-

Pour les filtres provenant d'un échantillonneur d'air à grand débit et avec une boucle d'injection de 250 µl, la limite de quantification pour les nitrates et les sulfates est de 0,20 µg/m³ NO₃ et 0,20 µg/m³ SO₄.

3.4. SENSIBILITÉ

Avec l'utilisation d'une boucle d'injection de 50 µl, la sensibilité pour une solution étalon est comme indiquée dans le tableau suivant.

* TCLP est l'abréviation de la lixiviation pour l'évaluation de la mobilité des espèces inorganiques et TCLP modifié est l'abréviation de la lixiviation pour la valorisation de résidus inorganiques non dangereux et l'évaluation des résidus stabilisés et solidifiés.

Anion	Concentration (mg/l)	Signal approximatif ($\mu\text{S}/\text{min}$)**
Bromures	10	0,8
Chlorures	10	2,1
Fluorures	5	1,5
Nitrates (N)	5	2,4
Nitrites (N)	10	4,9
Orthophosphates (P)	20	3,8
Sulfates	20	2,9

** Note interne : Les unités sont exprimées en « $\mu\text{S} * \text{min}$ » dans le logiciel de l'instrument.

Avec l'utilisation d'une boucle de 250 μl (extraction des filtres provenant d'un échantillonneur d'air à grand débit), une solution étalon de nitrate de 1 mg/l N donne un signal approximatif de $1,3 \times 10^8$ comptes et une solution étalon de sulfate de 4 mg/l donne un signal approximatif de $1,7 \times 10^8$ comptes.

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Réplicabilité

Anion	Liquides (mg/l)	Solides (mg/kg)	TCLP* (mg/l)	TCLP modifié* (mg/l)
Bromures	$0,48 \pm 0,02$ (n = 10)	$5,0 \pm 0,2$ (n = 10)	-	-
Chlorures	$0,15 \pm 0,01$ (n = 10)	$3,4 \pm 0,1$ (n = 10)	-	-
Fluorures	$0,103 \pm 0,005$ (n = 10)	$1,25 \pm 0,04$ (n = 10)	-	-
Nitrates (N)	$0,091 \pm 0,003$ (n = 10)	$0,71 \pm 0,06$ (n = 10)	$0,43 \pm 0,03$ (n = 10)	$2,4 \pm 0,2$ (n = 10)
Nitrites (N)	$0,085 \pm 0,004$ (n = 10)	$0,84 \pm 0,04$ (n = 10)	$0,38 \pm 0,02$ (n = 10)	$1,80 \pm 0,04$ (n = 10)
Orthophosphates (P)	$0,50 \pm 0,03$ (n = 10)	-	-	-
Sulfates	$0,48 \pm 0,02$ (n = 10)	$-6,2 \pm 0,5$ (n = 10)	-	-

* TCLP est l'abréviation de la lixiviation pour l'évaluation de la mobilité des espèces inorganiques et TCLP modifié est l'abréviation de la lixiviation pour la valorisation de résidus inorganiques non dangereux et l'évaluation des résidus stabilisés et solidifiés.

3.5.2. Répétabilité

Anion	Liquides (mg/l)	Solides (mg/kg)	TCLP (mg/l)	TCLP modifié (mg/l)
Bromures	10,2 ± 0,2 (n = 9)	100 ± 1 (n = 10)	-	-
Chlorures	2,06 ± 0,03 (n = 10)	105,8 ± 0,6 (n = 10)	-	-
Fluorures	5,25 ± 0,08 mg/l	35 ± 3 (n = 10)	-	-
Nitrates (N)	5,31 ± 0,08 (n = 10)	53 ± 1 (n = 10)	-	-
Nitrites (N)	10,2 ± 0,1 (n = 10)	99 ± 3 (n = 9)	-	-
Orthophosphates (P)	20,3 ± 0,3 (n = 9)	-	-	-
Sulfates	23,4 ± 0,4 (n = 10)	234 ± 4 (n = 10)	-	-

3.6. JUSTESSE

Lors d'essais, l'erreur relative d'une série de mesures est donnée dans le tableau suivant.

Anion	Liquides	Solides
Bromures		0,5 % à une concentration de 100 mg/kg (n = 10)
Chlorures	2,8 % à une concentration de 15 mg/l (n = 6)	0,5 % à une concentration de 105 mg/kg (n = 10)
Fluorures	-	33 % à une concentration de 52 mg/kg (n = 10)
Nitrates		2,6 % à une concentration de 51 mg/kg N (n = 10)
Nitrites		2,0 % à une concentration de 100 mg/kg N (n = 10)
Orthophosphates	-	-
Sulfates	1,6 % à une concentration de 30 mg/l (n = 6)	2,8 % à une concentration de 220 mg/kg (n = 10)

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Anion	Liquides (%)	Solides (%)
Bromures	104 % (n = 10)	99% (n = 10)
Chlorures	106 % (n = 5)	100 % (n = 10)
Fluorures	106 % (n = 10)	67% (n = 10)
Nitrates	107 % (n = 10)	103 % (n = 10)
Nitrites	105 % (n = 10)	102% (n = 10)
Orthophosphates	104 % (n = 10)	-
Sulfates	102% (n = 10)	103 % (n = 10)

4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

Pour l'application du Règlement sur les matières dangereuses, les renseignements sur les modes de prélèvement et de conservation des échantillons sont présentés dans le document DR-09-01, intitulé « Modes de prélèvement et de conservation des échantillons relatifs à l'application du Règlement sur les matières dangereuses ».

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de plastique ou de verre. Aucun agent de préservation n'est ajouté. Conserver les échantillons à environ 4 °C.

Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse des échantillons aqueux ne doit pas excéder 48 heures pour les nitrites et les nitrates et 28 jours pour les autres paramètres.

Pour le dioxyde de soufre et les composés de soufre réduits, ajouter du peroxyde d'hydrogène de façon à avoir une concentration finale de peroxyde de 3 % dans l'échantillon. Conserver à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours.

Pour les échantillons solides, le délai de conservation entre le prélèvement et l'extraction des anions extractibles ne doit pas excéder 6 mois. Le délai de conservation entre l'extraction et le dosage ne doit pas excéder 48 heures pour les nitrites et les nitrates et 28 jours pour les autres paramètres.

Pour les filtres utilisés pour l'échantillonnage des particules dans l'air, le délai de conservation entre le prélèvement et l'extraction ne doit pas excéder 1 an. Le délai de conservation entre l'extraction et le dosage ne doit pas excéder 48 heures pour les nitrites et les nitrates et 28 jours pour les autres paramètres.

5. APPAREILLAGE

5.1. Chromatographe ionique incluant une boucle d'injection, une colonne, une précolonne, un supprimeur, un échantillonneur et un détecteur conductivimétrique.

5.2. Bain à ultrasons.

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité A.C.S., à moins d'indication contraire.

L'eau utilisée pour la préparation des réactifs et des solutions étalons est de l'eau distillée ou déminéralisée.

À moins d'indications contraires, les solutions préparées peuvent se conserver indéfiniment à la température ambiante. Cependant, elles doivent être refaites si un changement de couleur est noté ou s'il y a formation de précipité.

6.1. Bicarbonate de sodium, NaHCO_3 (CAS n° 144-55-8)

- 6.2. Bromure de potassium, KBr (CAS n° 7758-02-3)
- 6.3. Carbonate de sodium, Na₂CO₃ (CAS n° 497-19-8)
- 6.4. Chlorure de sodium, NaCl (CAS n° 7647-14-5)
- 6.5. Fluorure de sodium, NaF (CAS n° 7681-49-4)

NOTE – Cette solution n’est pas essentielle pour la préparation des solutions étalons. Le fluorure est analysé à l’occasion par chromatographie ionique uniquement pour évaluer la concentration de fluorure. Le dosage des fluorures se fait par colorimétrie.

- 6.6. Nitrate de potassium, KNO₃ (CAS n° 7757-79-1)
- 6.7. Nitrite de sodium, NaNO₂ (CAS n° 7632-00-0)
- 6.8. Phosphate de potassium monobasique, KH₂PO₄ (CAS n° 7778-77-0)

NOTE – Cette solution n’est pas essentielle pour la préparation des solutions étalons. L’orthophosphate est analysé à l’occasion par chromatographie ionique uniquement pour évaluer la concentration de l’orthophosphate. Le dosage des orthophosphates se fait généralement par colorimétrie.

- 6.9. Sulfate de sodium, Na₂SO₄ (CAS n° 7757-82-6)
- 6.10. Chloroforme (CAS n° 67-66-3)
- 6.11. Hydroxyde de sodium, NaOH (CAS n° 1310-73-2)
- 6.12. Solution mère d’éluant de carbonate de sodium 0,5 M et de bicarbonate de sodium 0,05 M

Dissoudre 26,49 g de Na₂CO₃ (cf. 6.3) et 2,33 g de NaHCO₃ (cf. 6.1) dans environ 400 ml d’eau et compléter à 500 ml avec de l’eau.

- 6.13. Solution d’éluant de carbonate de sodium 0,0027 M et de bicarbonate de sodium 0,0003 M

Diluer 10,8 ml de la solution mère d’éluant de carbonate de sodium 0,5 M et de bicarbonate de sodium 0,05 M (cf. 6.12)

- 6.15. Solution mère d’éluant pour l’analyse des anions dans l’air ambiant

Dissoudre 23,325 g de Na₂CO₃ (cf. 6.3) et 23,525 g de NaHCO₃ (cf. 6.1) dans environ 800 ml d’eau et compléter à 1 000 ml avec de l’eau.

- 6.16. Solution de carbonate de sodium 0,0025 M et de bicarbonate de sodium 0,0028 M

Diluer 20,0 ml de la solution mère d’éluant (cf. 6.15) dans environ 1 600 ml d’eau et compléter à 2 000 ml avec de l’eau.

6.17. Solution d'hydroxyde de sodium 0,1 N

Dissoudre 4,0 g de NaOH (cf. 6.11) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.18. Solution étalon de bromures de 1 000 mg/l Br ou 10 000 mg/l Br

Dissoudre 1,4893 g (pour 1 000 mg/l) ou 14,893 g (pour 10 000 mg/l) de KBr (cf. 6.2) préalablement séché à 105 °C dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.19. Solution étalon de chlorures de 1 000 mg/l Cl ou 10 000 mg/l Cl

Dissoudre 1,649 g (pour 1 000 mg/l) ou 16,49 g (pour 10 000 mg/l) de NaCl (cf. 6.4) préalablement séché à 105 °C dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.20. Solution étalon de fluorures de 1 000 mg/l F ou 10 000 mg/l F

Dissoudre 2,21 g (pour 1 000 mg/l) ou 22,1 g (pour 10 000 mg/l) de NaF (cf. 6.5) préalablement placé au dessiccateur pendant une nuit dans environ 800 ml de la solution de NaOH 0,1 N (cf. 6.17) et compléter à 1 000 ml avec la solution de NaOH 0,1 N.

NOTE – La solution étalon peut également être préparée avec de l'eau si la solution est utilisée uniquement pour la chromatographie ionique.

6.21. Solution étalon de nitrates de 1 000 mg/l NO₃-N ou 10 000 mg/l NO₃-N

Dissoudre 7,218 g (solution 1 000 mg/l NO₃-N) ou 72,18 g (solution 10 000 mg/l NO₃-N) de KNO₃ (cf. 6.6) préalablement séché à 105 °C dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.22. Solution étalon de nitrites de 1 000 mg/l NO₂-N ou 10 000 mg/l NO₂-N

Dissoudre 4,92 g (solution 1 000 mg/l NO₂-N) ou 49,2 g (solution 10 000 mg/l NO₂-N) de NaNO₂ (cf. 6.7) préalablement placé au dessiccateur pendant une nuit dans environ 800 ml d'eau. Ajouter 2 ml de chloroforme (cf. 6.10) pour préserver et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.23. Solution étalon de phosphates de 1 000 mg/l PO₄-P ou 10 000 mg/l PO₄-P

Dissoudre 2,197 g (solution 1 000 mg/l PO₄-P) ou 14,796 g (solution 10 000 mg/l PO₄-P) de KH₂PO₄ (cf. 6.8) préalablement séché à 105 °C pendant une nuit dans environ 800 ml d'eau.

6.24. Solution étalon de sulfates de 1 000 mg/l SO₄ ou 10 000 mg/l SO₄

Dissoudre 1,4796 g (solution de 1 000 mg/l) ou 14,796 g (solution de 10 000 mg/l) de Na₂SO₄ (cf. 6.9) préalablement séché à 105 °C dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.25. Solutions étalons

Préparer les solutions étalons STD-1, STD-2, STD-3, STD-4 et STD-5 à partir des solutions de 1 000 mg/l ou 10 000 mg/l précédentes, de façon que les concentrations finales soient celles indiquées dans le tableau suivant.

Solution étalon	F (mg/l)	Cl (mg/l)	NO ₂ (mg/l N)	Br (mg/l)	NO ₃ (mg/l N)	O-PO ₄ (mg/l P)	SO ₄ (mg/l)
STD-5	10	20	20	20	10	40	40
STD-4	5	10	10	10	5	20	20
STD-3	2	4	4	4	2	8	8
STD-2	1	2	2	2	1	4	4
STD-1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,4	0,4

Voici un exemple pour la préparation des solutions étalons.

6.26. Solution étalon combinée intermédiaire

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire, à l'aide de pipettes, 2,0 ml des solutions étalons de chlorures de 10 000 mg/l (*cf.* 6.19), de nitrites de 10 000 mg/l N (*cf.* 6.22) et de bromures de 10 000 mg/l (*cf.* 6.18), 1,0 ml de la solution étalon de nitrates de 10 000 mg/l NO₃-N (*cf.* 6.21) et de fluorures de 10 000 mg/l (*cf.* 6.20) et 4,0 ml de la solution étalon de sulfates de 10 000 mg/l (*cf.* 6.24) et d'orthophosphates 10 000 mg/l PO₄-P (*cf.* 6.23) dans environ 100 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.27. Solution étalon combinée STD-5

Dans une fiole jaugée de 200 ml, introduire, à l'aide d'une pipette, 20 ml de la solution étalon combinée intermédiaire (*cf.* 6.26) dans environ 50 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.28. Solution étalon combinée STD-4

Dans une fiole jaugée de 200 ml, introduire, à l'aide d'une pipette, 10 ml de la solution étalon combinée intermédiaire (*cf.* 6.26) dans environ 50 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.29. Solution étalon combinée STD-3

Dans une fiole jaugée de 200 ml, introduire, à l'aide d'une pipette, 4 ml de la solution étalon combinée intermédiaire (*cf.* 6.26) dans environ 50 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.30. Solution étalon combinée STD-2

Dans une fiole jaugée de 200 ml, introduire, à l'aide d'une pipette, 20 ml de la solution étalon STD-5 (*cf.* 6.27) dans environ 50 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.31. Solution étalon combinée STD-1

Dans une fiole jaugée de 200 ml, introduire, à l'aide d'une pipette, 2 ml de la solution étalon STD-5 (cf. 6.27) dans environ 50 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.32. Solutions étalons pour l'analyse des anions dans l'air ambiant

Préparer les solutions étalons STD-1, STD-2, STD-3, STD-4 et STD-5 à partir des solutions de 1 000 mg/l ou 10 000 mg/l précédentes, de façon que les concentrations finales soient celles indiquées dans le tableau suivant.

Solution étalon	NO ₃ (mg/l N)	SO ₄ (mg/l)
STD-5	5	20
STD-4	2,5	10
STD-3	1	4
STD-2	0,2	0,8
STD-1	0,05	0,2

Voici un exemple pour la préparation des solutions étalons.

6.33. Solution étalon combinée intermédiaire

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire, à l'aide de pipettes, 5,0 ml de la solution étalon de nitrates de 1 000 mg/l NO₃-N (cf. 6.21) et 20 ml de la solution étalon de sulfates de 1 000 mg/l (cf. 6.24) dans environ 50 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.34. Solution étalon combinée STD-5

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire, à l'aide d'une pipette, 10 ml de la solution étalon combinée intermédiaire (cf. 6.33) dans environ 50 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.35. Solution étalon combinée STD-4

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire, à l'aide d'une pipette, 5 ml de la solution étalon combinée intermédiaire (cf. 6.33) dans environ 50 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.36. Solution étalon combinée STD-3

Dans une fiole jaugée de 200 ml, introduire, à l'aide d'une pipette, 20 ml de la solution étalon STD-5 (cf. 6.34) dans environ 50 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.37. Solution étalon combinée STD-2

Dans une fiole jaugée de 200 ml, introduire, à l'aide d'une pipette, 20 ml de la solution étalon STD-3 (cf. 6.36) dans environ 50 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.38. Solution étalon combinée STD-1

Dans une fiole jaugée de 200 ml, introduire, à l'aide d'une pipette, 25 ml de la solution étalon STD-2 (cf. 6.37) dans environ 50 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

7.1. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

7.1.1. Échantillon aqueux

- Si l'échantillon contient des particules en suspension, filtrer sur une membrane de 0,8 μm .
- Si l'échantillon provient d'une lixiviation de déchet, diluer l'échantillon par un facteur de 100 avant de faire l'analyse.

7.1.2. Échantillon solide

7.1.2.1 Anions extractibles

- Placer 10 g de d'échantillon préalablement séché à 105 °C dans une bouteille de polyéthylène. Utiliser une portion du solide ayant une granulométrie inférieure à 2 mm.
- Ajouter 100 ml d'eau de façon à obtenir un rapport solide : liquide de 1 : 10. Agiter avec l'agitateur mécanique pendant 30 minutes à la vitesse « High ».
- Filtrer l'échantillon sur une membrane de 0,8 μm si nécessaire.

7.1.2.2 Anions lixiviés

- Préparer l'échantillon et effectuer la lixiviation selon la procédure appropriée (voir méthode MA. 100 – lix.com. 1.0 intitulée « Protocole de lixiviation pour les espèces inorganiques »).
- Diluer l'échantillon par un facteur de 100 avant d'injecter dans le chromatographe.

7.1.3. Échantillon de filtre pour l'air ambiant

- À l'aide d'un poinçon, découper 4 rondelles de 37 mm de diamètre dans la partie exposée du filtre.
- Déposer ces rondelles dans un contenant de polyéthylène de 100 ml. Ajouter 50 ml d'eau et placer le couvercle de façon à ce que le contenant soit fermé hermétiquement.
- Placer le contenant dans un bain à ultrasons pendant 40 minutes sans chauffer tout en s'assurant que le niveau d'eau dans le bain soit supérieur à celui dans les contenants de polyéthylène.
- Retirer les contenants du bain, les agiter et les laisser reposer à la température ambiante.
- Filtrer et doser les nitrates et les sulfates dans le filtrat.

7.2. DOSAGE

Les anions sont dosés par chromatographie ionique selon les conditions suivantes :

Conditions chromatographiques pour l'air ambiant :

Boucle d'injection :	250 µl
Précolonne :	HPIC AG4A
Colonne :	HPIC AS4A
Suppresseur :	Dionex ASRS-ULTRA
Éluant :	Solution de carbonate de sodium 0,0025 M et de bicarbonate de sodium 0,0028 M (cf. 6.16)
Débit de l'éluant :	1,5 ml/minute
Détecteur :	Conductivité

Conditions chromatographiques pour les autres analyses :

Boucle d'injection :	50 µl
Précolonne :	HPIC AG12A
Colonne :	HPIC AS12A
Suppresseur :	Dionex ASRS-ULTRA, 50 mA
Éluant :	Solution de carbonate de sodium 0,0027 M et de bicarbonate de sodium 0,0003 M (cf. 6.13)

Débit de l'éluant : 1,5 ml/minute
DéTECTEUR : Conductivité

7.3. PRÉPARATION SPÉCIALE DE LA VERRERIE

Aucun soin autre que le lavage et le séchage de la verrerie n'est nécessaire pour la détermination des anions.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats en mg/l sont obtenus directement du microordinateur. Les résultats sont exprimés en mg/l pour les liquides, en mg/kg pour les solides et en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour l'air pour chacun des anions dosés.

La concentration des anions dans un échantillon aqueux exprimée en mg/l est déterminée comme suit :

$$C = A \times F$$

où

C : concentration de l'anion dans l'échantillon (mg/l);
A : concentration de l'anion dans la solution dosée (mg/l);
F : facteur de dilution, si nécessaire.

La concentration en dioxyde de soufre dans l'échantillon exprimée en mg/l SO_2 est déterminée comme suit :

$$C = \frac{A \times 64 \times F}{96}$$

où

C : concentration de dioxyde de soufre dans l'échantillon (mg/l SO_2);
A : concentration de sulfate dans la solution dosée (mg/l);
F : facteur de dilution, si nécessaire;
64/96 : rapport stoechiométrique entre le SO_2 et le SO_4 .

La concentration en composés de soufre réduits dans l'échantillon exprimée en mg/l SO_4^{-2} est déterminée comme suit :

$$C = A \times F$$

où

C : concentration de composés de soufre réduits dans l'échantillon (mg/l SO_4^{-2});
A : concentration de sulfate dans la solution dosée (mg/l);
F : facteur de dilution, si nécessaire.

La concentration des anions dans un échantillon solide exprimée en mg/kg est déterminée comme suit :

$$C = A \times 10 \times F$$

où

- C : concentration de l'anion dans l'échantillon (mg/kg);
- A : concentration de l'anion dans la solution dosée (mg/l);
- 10 : facteur entre le poids d'échantillon et le volume d'eau;
- F : facteur de dilution, si nécessaire.

La concentration des nitrates dans l'air ambiant exprimée en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ NO_3 est déterminée comme suit :

$$C = \frac{A \times 50 \times 1000 \times 10 \times 4,43 \times F}{1000 \times V}$$

où

- C : concentration des nitrates dans l'échantillon ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ NO_3);
- A : concentration des nitrates dans la solution dosée (mg/l);
- V : volume d'air échantillonné (m^3);
- 50/1 000 : facteur pour le volume;
- 10 : facteur représentant la portion du filtre qui a été extraite (surface exposée/surface prélevée);
- 1 000 : facteur de conversion entre mg et μg ;
- 4,43 : facteur de conversion entre N et NO_3 ;
- F : facteur de dilution, si nécessaire.

La concentration des sulfates dans l'air ambiant exprimée en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ SO_4 est déterminée comme suit :

$$C = \frac{A \times 50 \times 1000 \times 10 \times F}{1000 \times V}$$

où

- C : concentration des sulfates dans l'échantillon ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ SO_4);
- A : concentration des sulfates dans la solution dosée (mg/l);
- V : volume d'air échantillonné (m^3);
- 50/1 000 : facteur pour le volume;
- 10 : facteur représentant la portion du filtre qui a été extraite (surface exposée/surface prélevée);
- 1 000 : facteur de conversion entre mg et μg ;
- F : facteur de dilution, si nécessaire.

Le volume d'air échantillonné en m³ est obtenu selon l'équation suivante :

$$V = [(D \times P) + I] \times T \times 60 \times 0,028317$$

où

- V : Volume échantillonné (m³);
- D : débit d'air lors de l'échantillonnage (pi³/min);
- P : pente obtenue lors de la calibration de l'échantillonneur;
- I : ordonnée obtenue lors de la calibration de l'échantillonneur;
- T : durée d'échantillonnage (heures);
- 60 : facteur de conversion entre minute et heure;
- 0,028317 : facteur de conversion entre pi³ et m³.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les termes utilisés dans cette section sont définis au document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit :

Pour les matériaux de référence et les matériaux de référence certifiés, les critères sont définis par le responsable désigné.

Les résultats en mg/l des duplicata et des replica ne doivent pas varier de plus que la valeur indiquée dans le tableau suivant si la concentration des anions est inférieure à 10 fois la limite de quantification de la méthode.

Anion	Variation de la concentration (mg/l)
Bromures	0,2
Chlorures	0,1
Nitrates (N)	0,1
Nitrites (N)	0,1
Sulfates	0,2

Les résultats en mg/l des duplicata et des replica ne doivent pas varier de plus que 10 % si la concentration des anions est supérieure à 10 fois la limite de quantification de la méthode.

Les ajouts dosés doivent permettre un recouvrement des composés d'intérêt dans la même plage de recouvrement acceptée pour une matrice donnée en fonction de l'historique des résultats obtenus pour l'analyse de cette matrice.

Les résultats des étalons de vérification ne doivent pas varier de plus de 15 %.

Le blanc de méthode analytique ne doit pas avoir une concentration supérieure à la solution étalon ayant la concentration la plus faible.

10. BIBLIOGRAPHIE

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, 1998.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en physico-chimie, DR-12-SCA-01, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Modes de prélèvement et de conservation des échantillons relatifs à l'application du Règlement sur les matières dangereuses, DR-09-01, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie, DR-12-VMC, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

DIONEX CORPORATION, Ion Chromatography, Training Course Manual, 1978.

DIONEX CORPORATION, Basic Ion Chromatography, Training Course Manual, 1983.