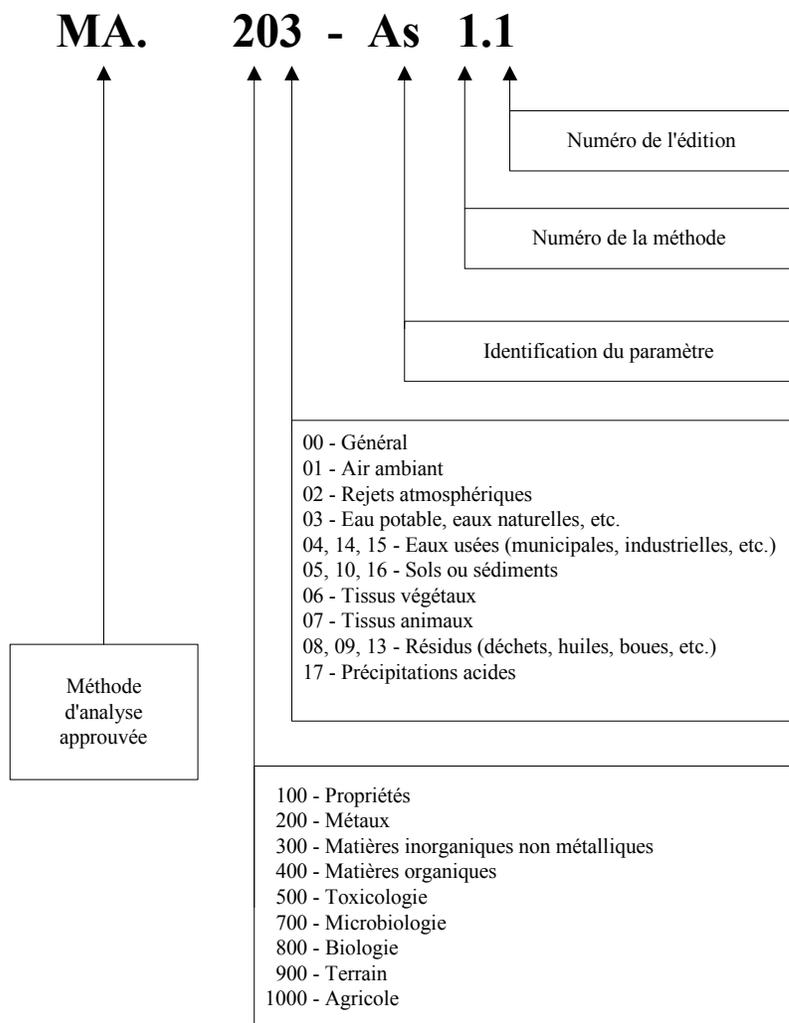


MA. 100 – pH 1.1
Édition : 2005-01-12

Méthode d'analyse
Détermination du pH : méthode électrométrique

Exemple de numérotation :



Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC,
Détermination du pH : méthode électrométrique. MA. 100 – pH 1.1, Ministère de
l'Environnement du Québec, 2005, 12 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	5
3. FIABILITÉ	5
3.1. Interférence	5
3.2. Limite de détection	6
3.3. Limite de quantification	6
3.4. Sensibilité	6
3.5. Fidélité	6
3.6. Justesse	6
3.7. Pourcentage de récupération	6
4. CONSERVATION	6
5. APPAREILLAGE	7
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	7
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	9
7.1. Étalonnage du pH-mètre	9
7.2. Préparation des échantillons	9
7.3. Préparation spéciale de la verrerie	11
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	11
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	11
10. BIBLIOGRAPHIE	11

INTRODUCTION

Le pH représente la concentration des ions hydrogènes dans une solution. Cette mesure est importante car le pH régit un grand nombre d'équilibres physico-chimiques. Le pH des eaux naturelles varie normalement en fonction du système bicarbonates-carbonates. Dans les eaux naturelles, peu soumises à l'activité humaine, le pH dépend de l'origine de ces eaux et de la nature géologique du milieu. Les eaux d'exhaures et les effluents industriels peuvent abaisser le pH de façon importante, ce qui accentue la corrosion de la canalisation des réseaux d'égout et d'aqueduc.

Selon le Règlement sur les carrières et les sablières et le Règlement sur les fabriques de pâtes et papiers, le pH des eaux rejetées dans l'environnement doit être compris entre 5,5 et 9,5. Selon le Règlement sur les matières dangereuses, une matière est considérée comme corrosive si elle possède un pH inférieur à 2 ou un pH supérieur à 12,5.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination du pH dans les échantillons aqueux. La détermination du pH dans les échantillons solides est également effectuée afin de vérifier la corrosivité d'une matière dangereuse ou de vérifier le pH d'un sol industriel, agricole ou d'une boue.

Le domaine d'application se situe entre 1,5 et 13 unités de pH.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Le pH se définit comme le logarithme négatif de l'activité de l'ion hydrogène.

$$pH = -\log_{10} a_{H^+}$$

Il est mesuré à l'aide d'une électrode de verre, dont le potentiel varie en fonction de la concentration des ions hydrogènes suivant l'équation de Nernst. Ce potentiel est mesuré par rapport à une électrode de référence à l'aide d'un potentiomètre à haute impédance communément appelé pH-mètre.

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

Les fortes concentrations de sodium interfèrent à un pH supérieur à 10.

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

Sans objet.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

Sans objet.

3.4. SENSIBILITÉ

Sans objet.

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Réplicabilité

Pour les échantillons aqueux, la réplicabilité d'une série de mesures (n = 10) a été de $\pm 0,01$ unité de pH à une concentration de 8,12 unités de pH. Pour un échantillon solide, la réplicabilité d'une série de mesures a été de $\pm 0,01$ unité de pH à une concentration de 6,34 unités de pH.

3.5.2. Répétabilité

Pour les échantillons aqueux, la répétabilité d'une série de mesures (n = 10) a été de $\pm 0,02$ unité de pH à une concentration de 6,45 unités de pH. Pour un échantillon solide, la répétabilité d'une série de mesures (n = 10) a été de $\pm 0,04$ unité de pH à une concentration de 6,51 unités de pH.

3.6. JUSTESSE

Lors d'essais, l'erreur relative a été 0,08 % pour les liquides et les solides.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Sans objet.

4. **CONSERVATION**

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de plastique ou de verre. Aucun agent de conservation n'est requis. Conserver l'échantillon à 4 °C.

Pour les échantillons liquides, il est recommandé d'effectuer l'analyse immédiatement après la prise d'échantillon. Si l'analyse ne peut être faite sur le terrain, l'échantillon devrait être analysé dans les 24 heures suivant le prélèvement.

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 pour les échantillons relatifs à l'application du Règlement sur les matières dangereuses ».

Pour les échantillons de sols agricoles, le délai de conservation entre l'échantillonnage et l'analyse ne doit pas dépasser 6 mois. Pour les autres types d'échantillons solides, le délai de conservation entre l'échantillonnage et l'analyse ne doit pas dépasser 1 mois.

5. APPAREILLAGE

- 5.1. pH-mètre avec une électrode pour mesurer le pH
- 5.2. Agitateur mécanique et plaque magnétique
- 5.3. Cuillère calibrée de 10 cm³ (pour les sols agricoles)

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 s'il y a un changement de couleur à la solution ou s'il y a formation d'un précipité.

- 6.1. Solutions tampons pour étalonner le pH-mètre

NOTE – Les solutions 6.3 à 6.15 sont utilisées uniquement pour les sols agricoles.

- 6.2. Paranitrophénol NO₂C₆H₄OH (CAS n° 100-02-7)
- 6.3. Chromate de potassium K₂CrO₄ (CAS n° 7789-00-6)
- 6.4. Chlorure de calcium dihydraté CaCl₂•2H₂O (CAS n° 10035-04-8)
- 6.5. Acétate de calcium (CH₃COO)₂Ca (CAS n° 62-54-4)
- 6.6. Triéthanolamine N(CH₂CH₂OH)₃ (CAS n° 100-71-6)
- 6.7. Hydroxyde de sodium NaOH (CAS n° 1310-73-2)
- 6.8. Acide chlorydrique de qualité A.C.S., HCl
- 6.9. Solution de HCl 10 % (V/V)

Dans une fiole volumétrique de 100 ml contenant 60 ml d'eau, introduire, à l'aide d'une pipette, 10 ml de HCl concentré (*cf.* 6.8) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.10. Solution de NaOH 10 % (P/V)

Dans une fiole volumétrique de 100 ml contenant environ 60 ml d'eau, dissoudre 10 g de pastilles de NaOH (*cf.* 6.7), bien agiter et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution se conserve jusqu'à épuisement.

6.11. Solution de HCl 1,0 N

Cette solution peut être achetée commercialement.

6.12. Solution de HCl 0,1 N

Dans une fiole volumétrique de 100 ml contenant 60 ml d'eau, diluer 10 ml d'une solution commerciale de HCl 1,0 N (*cf.* 6.11) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution se conserve jusqu'à épuisement.

6.13. Solution tampon SMP – Partie 1

Dans un contenant de 2,0 litres contenant 0,5 litres d'eau, dissoudre 1,8 g de paranitro-phénol (*cf.* 6.2), 3,0 g de chromate de potassium (*cf.* 6.3) et 53,1 g de chlorure de calcium dihydraté (*cf.* 6.4).

Cette solution se conserve 1 semaine.

6.14. Solution tampon SMP – Partie 2

Dissoudre 2,0 g d'acétate de calcium (*cf.* 6.5) dans un volume d'eau de 0,27 litres.

Cette solution se conserve 1 semaine.

6.15. Solution tampon SMP de travail

Mélanger la solution tampon SMP – Partie 1 (*cf.* 6.13) et la solution tampon SMP – Partie 2 (*cf.* 6.14). Ajouter 2,5 ml de triéthanolamine (*cf.* 6.6), agiter et laisser reposer pendant 8 heures. Compléter le volume à 1,0 litre avec de l'eau. Ajuster le pH à 7,5 avec du NaOH 10 % (*cf.* 6.10) ou du HCl 10 % (*cf.* 6.9), puis filtrer si nécessaire. Vérifier le pouvoir tampon SMP en titrant 20 ml du tampon avec du HCl 0,1 N (*cf.* 6.12). Le pouvoir devrait être $0,280 + 0,005$ meq pour baisser le pH d'une unité de pH (de 7,5 à 6,5).

Le délai de conservation est de 4 mois. Conserver dans un contenant de plastique à l'abri de la lumière.

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des « Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en physico-chimie », DR-12-SCA-01, sont suivies afin de s'assurer d'une fréquence d'insertion adéquate en ce qui concerne les éléments de contrôle et d'assurance de la qualité (blanc, matériaux de référence, duplicata, etc.). Tous ces éléments d'assurance et de contrôle de la qualité suivent les mêmes étapes du protocole analytique que les échantillons.

Note – La mesure du pH étant fonction de la température de l'échantillon, l'utilisation d'une sonde intégrée permettant de corriger la température des échantillons à 25 °C est nécessaire. Si cette sonde n'est pas disponible, ajuster la température des solutions étalons et des échantillons à 25 °C avant de mesurer le pH.

7.1. ÉTALONNAGE DU PH-MÈTRE

- Vérifier la condition de l'électrode et dégager l'orifice de l'électrode.
- L'étalonnage du pH-mètre s'effectue avec les solutions tampons (cf. 6.1).

7.2. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

Les échantillons doivent être à la même température que les tampons qui servent à l'étalonnage.

7.2.1. Échantillons liquides

- Verser de 25 à 50 ml d'échantillon dans un contenant.
- Mesurer le pH des échantillons en agitant.
- Rincer abondamment l'électrode entre chaque échantillon.

7.2.2. Échantillons solides autres que les sols agricoles

- Un poids d'échantillon non séché est mis en contact avec un poids identique d'eau (rapport 1/1).
- Agiter pendant 5 minutes à la température de la pièce.
- Si le volume de surnageant n'est pas suffisant pour mesurer le pH, répéter l'extraction sur une nouvelle portion d'échantillon en utilisant un rapport solide : eau de 1 : 2 et en poursuivant si nécessaire avec 1 : 3, 1 : 4, etc.
- Laisser décanter le solide et mesurer le pH sur la portion liquide uniquement.
- Rincer abondamment l'électrode entre chaque échantillon.

7.2.3. Échantillons de sols agricoles

- Sécher les échantillons dans une étuve à environ 37 °C jusqu'à ce qu'ils soient secs (2 à 5 jours). Tamiser les échantillons à 2 mm.

7.2.3.1 Mesure du pH à l'eau

- Mesurer, à l'aide d'une cuillère calibrée, 10 cm³ de sol tamisé à 2 mm.

Note – Les sols organiques doivent être à l'humidité du champ.

- Ajouter 10 ml d'eau.
- Laisser reposer 30 minutes en prenant soin d'agiter 5 à 6 fois au cours de cette période.
- Agiter et plonger l'électrode dans le mélange sol : eau et prendre la lecture après stabilisation du pH.
- Rincer abondamment l'électrode entre chaque échantillon.
- Conserver, s'il y a lieu, pour l'analyse du pH tampon.

7.2.3.2 Mesure du pH tampon

- Pour les mélanges sol : eau dont le pH à l'eau est inférieur à 6,3 (sols minéraux), ou inférieur à 5,2 (sols organiques), ajouter 20 ml de solution tampon SMP de travail (cf. 6.15) et bien mélanger avec une tige de verre.
- Agiter et laisser reposer 15 minutes.
- Mesurer le pH du mélange sol : eau.
- Rincer abondamment l'électrode entre chaque échantillon.

7.2.4. Échantillons de boues

- Un poids d'échantillon (environ 10 g) est mis en contact avec 100 g d'eau.
- Agiter pendant 5 minutes.
- Laisser décanter le solide et mesurer le pH sur la portion liquide uniquement.
- Rincer abondamment l'électrode entre chaque échantillon.

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 du pH.

8. **CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS**

Les résultats sont exprimés en unités de pH et sont lus directement sur le cadran du pH-mètre ou sur l'imprimante à 0,01 unité. Pour les échantillons solides, mentionner avec le résultat le rapport solide/eau utilisé.

Le besoin en chaux d'un sol peut être déterminé à partir des résultats du pH-tampon et en se référant au tableau de la méthode pH-2 (AGDEX 533) du recueil du Conseil des productions végétales du Québec.

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

Les échantillons faits en duplicata ne doivent pas varier de plus de 0,3 unité de pH si celui-ci est supérieur à 12 ou inférieur à 2, et de 0,2 unité de pH dans les autres cas.

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 pour les échantillons relatifs à l'application du Règlement sur les matières dangereuses, Ministère de l'Environnement du Québec, DR-09-01, 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.

CONSEIL DES PRODUCTIONS VÉGÉTALES DU QUÉBEC, Détermination des minéraux et oligo-éléments par la méthode Mehlich, Agdex 533, juin 1999.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, Test Method for Evaluating Solid Waste, Physical-Chemical (SW-846), Method 9045C, 1995.