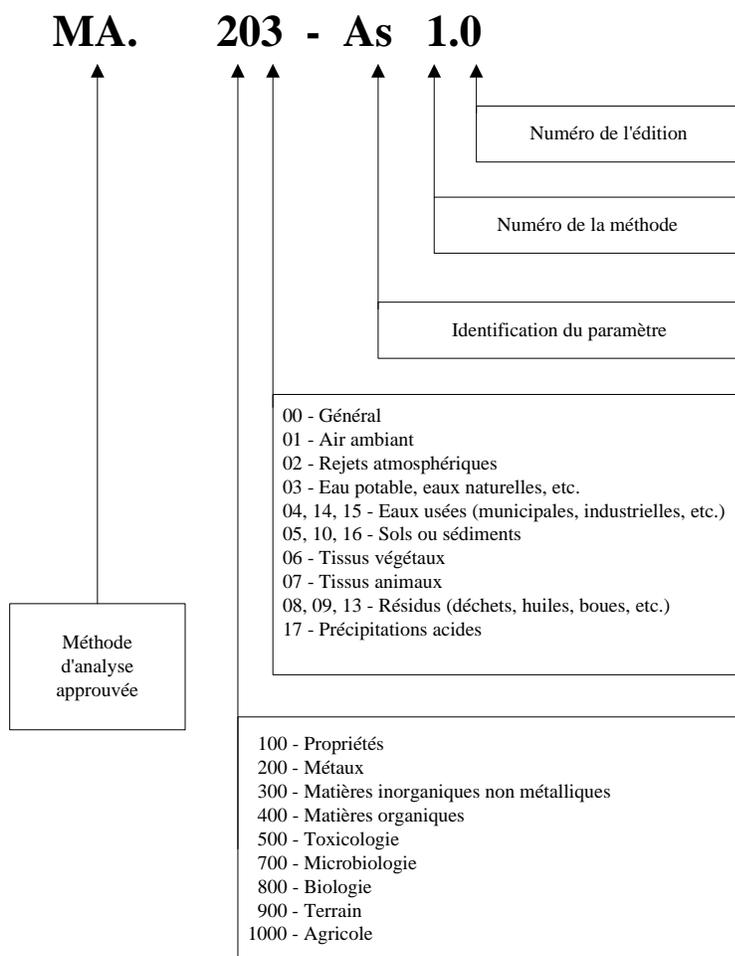


MA. 303 – Anions 1.0
Édition : 2006-08-28
Révision : 2007-04-17 (1)

Méthode d'analyse

Détermination des anions fluorure, chlorure et sulfate dans l'eau : dosage par chromatographie ionique avec détecteur conductivimétrique

Exemple de numérotation :



La première édition d'une méthode est marquée de l'indice « 0 ». De façon usuelle, après quatre révisions successives, l'indice est augmenté de 1. Il peut également être élevé si une révision entraîne des modifications en profondeur de la méthode. La date de révision est suivie d'un chiffre qui indique le numéro de la révision en cours.

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC,
Détermination des anions fluorure, chlorure et sulfate dans l'eau : dosage par chromatographie ionique avec détecteur conductivimétrique, MA. 303 – Anions 1.0,
Rév. 1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2007, 11 p.

TABLE DES MATIÈRES

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

INTRODUCTION

La concentration des anions dans les eaux naturelles est très variable. Pour les fluorures, elle dépend du type de formation géologique et de l'importance des précipitations. Les principales sources de rejet des fluorures sont les alumineries ainsi que les industries chimiques qui produisent de l'acide phosphorique et des engrais phosphatés. Dans les eaux des rivières du Québec, la plage des concentrations mesurées varie généralement entre $< 0,04$ et $0,13$ mg/l.

La présence des ions chlorure dans les eaux naturelles est due au lessivage des roches et des sols sédimentaires, de la désinfection des eaux domestiques, des procédés industriels qui emploient le chlore comme agent de blanchiment, des agents de nettoyage domestique et du sel épandu sur les routes en hiver. Dans les eaux des rivières du Québec, les concentrations des chlorures varie généralement de $0,9$ à 33 mg/l.

Pour ce qui est des anions sulfate, leur provenance est généralement entraînée par la dissolution du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et par l'oxydation des sulfures en sulfates dans les déchets miniers. Les principales sources industrielles sont les effluents des tanneries, des ateliers de décapage métallique, des usines de textile et des fabriques de pâtes et papiers. L'ion sulfate est très soluble et sa concentration est très variable dans les eaux naturelles. Dans les eaux des rivières du Québec, les concentrations mesurées varient généralement entre $2,5$ et $22,0$ mg/l.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode est utilisée pour déterminer les fluorures, les chlorures et les sulfates dans les eaux souterraines, les eaux de surface et l'eau potable.

La plage d'étalonnage se situe entre $0,1$ et $5,0$ mg/l pour les fluorures et entre 5 et 100 mg/l pour les chlorures et les sulfates.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Un échantillon d'eau est injecté et entraîné par une solution de carbonates et de bicarbonates dans une colonne chromatographique (échange d'anions). Les anions présents dans l'échantillon sont séparés en fonction de leur affinité relative pour le matériel de la colonne. Ils sont identifiés à partir de leur temps de rétention et dosés à l'aide d'un détecteur conductivimétrique. La conductivité mesurée est proportionnelle à la concentration de chaque 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

Des interférences peuvent être causées par des contaminants dans les solvants, les réactifs et la verrerie. Tous les solvants, les réactifs et les appareils utilisés sont vérifiés par l'analyse d'un blanc de méthode qui subit les mêmes étapes qu'un échantillon réel.

Une variation du temps de rétention des analytes peut être observée lorsqu'un échantillon possède un fort potentiel ionique (forte concentration de minéraux ou dureté élevée). Cette variation est causée par une surcharge des sites échangeurs d'ions de la colonne de séparation.

Des coélutions peuvent également se produire lorsqu'un anion élue en même temps qu'un analyte recherché ou lorsqu'un analyte est présent en très forte concentration et que son pic d'élution en chevauche un autre.

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

La limite de détection est de 0,03 mg/l pour les fluorures, de 0,06 mg/l pour les chlorures et de 0,3 mg/l pour les sulfates.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification est de 0,09 mg/l pour les fluorures, de 0,2 mg/l pour les chlorures et de 0,9 mg/l pour les sulfates.

3.4. SENSIBILITÉ

La sensibilité, calculée en $\mu\text{S}\cdot\text{min}/(\text{mg}/\text{l})$, est de 0,170 pour les fluorures, de 0,212 pour les chlorures et de 0,134 pour les sulfates.

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Répliquabilité

La répliquabilité d'une série de mesures ($n = 10$) est de $\pm 0,004$ mg/l de fluorures pour une concentration de 0,323 mg/l, de $\pm 0,06$ mg/l de chlorures pour une concentration de 36,85 mg/l et de $\pm 0,03$ mg/l de sulfates pour une concentration de 10,43 mg/l.

3.5.2. Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesures ($n = 10$) est de $\pm 0,03$ mg/l de fluorures pour une concentration de 0,64 mg/l, de ± 2 mg/l de chlorures pour une concentration de 30 mg/l et de $\pm 0,6$ mg/l de sulfates pour une concentration de 18,9 mg/l.

3.6. JUSTESSE

La justesse sur une série de mesures ($n = 10$) a été de 97 % pour les fluorures, de 98 % pour les chlorures et de 98 % pour les sulfates.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Le taux de récupération par cette procédure de dosage a été de 94 % pour un ajout de 0,5 mg/l F, de 102 % pour un ajout de 30 mg/l Cl et de 93 % pour un ajout de 18 mg/l SO₄.

4. **PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION**

Prélever un échantillon représentatif (environ 125 ml) dans un contenant de plastique ou de verre. Aucun agent de conservation n'est requis. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours.

5. **APPAREILLAGE**

Les marques de commerce apparaissant ci-dessous ne sont mentionnées qu'à titre de renseignement.

- 5.1. Chromatographe ionique de marque Dionex, DX500 (échantillonneur AS40, pompe à gradient GP40, détecteur CD20, enceinte d'injection LC20 avec boucle d'injection de 25 µl), interface DX-LAN, logiciel Chromeleon et suppresseur autoregénérateur ASRS Ultra 4 mm
- 5.2. Précolonne de marque Dionex (IonPac AG14A, 4 × 50 mm)
- 5.3. Colonne de marque Dionex (IonPac AS14A, 4 × 250 mm)
- 5.4. Vials d'échantillons de 5,0 ml pour l'échantillonneur
- 5.5. Bouchons pour vials de 5,0 ml avec filtres (polyvial filtering cap, n° 038009)

6. **RÉACTIFS ET ÉTALONS**

Lorsque l'utilisation de réactifs commerciaux de qualité particulière est nécessaire, une mention à cet effet est ajoutée après le nom du produit.

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

- 6.1. Solution étalon commerciale de fluorure de 1 000 mg/l
- 6.2. Solution étalon commerciale de chlorure de 1 000 mg/l

6.3. Solution étalon commerciale de sulfate de 1 000 mg/l

6.4. Bicarbonate de sodium, NaHCO₃ (CAS n° 144-55-8)

6.5. Carbonate de sodium, Na₂CO₃ (CAS n° 497-19-8)

6.6. Solution mère de phase mobile, 0,8 M Na₂CO₃ et 0,1 M NaHCO₃

Dissoudre 84,792 g de carbonate de sodium (cf. 6.5) et 8,401 g de bicarbonate de sodium (cf. 6.4) dans une fiole jaugée de 1000 ml contenant environ 800 ml d'eau. Mélanger jusqu'à dissolution complète. Compléter à 1000 ml avec de l'eau. Cette solution se conserve durant 6 mois à la température ambiante.

6.7. Phase mobile, 8 mM Na₂CO₃ et 1 mM NaHCO₃

Diluer 10 ml de la solution mère de phase mobile (cf. 6.6) dans une fiole jaugée de 1000 ml contenant 800 ml. Compléter à 1000 ml avec de l'eau. Purger avec de l'hélium au moins 10 minutes avant de débiter l'analyse. Cette solution se conserve durant 5 jours à la température ambiante.

6.8. Solutions étalons de travail 1 à 5

Dans des fioles jaugées de 100 ml contenant environ 40 ml d'eau, ajouter les volumes des solutions indiquées au tableau suivant. Compléter au trait de jauge avec de l'eau. Préparer une solution témoin (blanc) avec uniquement de l'eau. Ces solutions peuvent être conservées environ une semaine à la température ambiante.

	Étalon 1	Étalon 2	Étalon 3	Étalon 4	Étalon 5
Solutions	Volume à ajouter (ml)				
Étalon mère de F (cf. 6.1)	0,01	0,05	0,10	0,30	0,50
Étalon mère de Cl (cf. 6.2)	0,5	1,0	2,5	5,0	10,0
Étalon mère de SO ₄ (cf. 6.3)	0,5	1,0	2,5	5,0	10,0
Concentration finale des anions (mg/l)					
F	0,1	0,5	1,0	3,0	5,0
Cl	5	10	25	50	100
SO ₄	5	10	25	50	100

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des « Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en 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.

7.1. PRÉPARATION DU MATÉRIEL

Aucune préparation spéciale n'est requise pour cette analyse. Le matériel utilisé pour les solutions étalons est nettoyé selon la procédure interne de lavage « DR-09-01-SCS-03 » et le matériel utilisé pour le dosage des échantillons est jeté après chaque usage.

7.2. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Aucune filtration systématique n'est nécessaire, car les bouchons utilisés sur les vials d'analyse contiennent un filtre de 0,2 µm. Cependant, si l'échantillon contient beaucoup de matières en suspension, il est préférable de préfiltrer l'échantillon sur un filtre de 0,45 µm afin d'éviter que les bouchons d'analyse ne deviennent obstrués par des particules dans les tubulures et les colonnes.

7.3. DOSAGE

- Avant de procéder à l'analyse d'échantillon, laisser fonctionner le système afin de permettre à la ligne de base de se stabiliser.
- Transvider les échantillons dans les vials d'analyse.
- Régler l'appareil selon les caractéristiques suivantes :
 - Boucle d'échantillonnage : 25 µl
 - Débit de l'éluant (cf. 6.7) : 1,0 ml/min
 - Courant du détecteur conductivimétrique : 50 mA
 - Temps d'analyse : 15 min
 - Temps de rétention approximatif :

Anions	Temps de rétention (min)
F	3,4
Cl	5,0
SO ₄	12,8

- Injecter les étalons de travail et les échantillons. Les étalons sont aussi injectés à la fin de la séquence d'analyse pour permettre de vérifier la linéarité de la courbe d'étalonnage et la stabilité du système.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats sont obtenus du micro-ordinateur à l'aide du logiciel Chromeleon et sont exprimés en mg/l. L'aire obtenue des étalons est comparée à celle des échantillons pour en calculer la concentration à l'aide d'une courbe quadratique. Au besoin, réintégrer les données en suivant le programme du logiciel et multiplier par le facteur de dilution.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Élément de contrôle	Critère d'acceptabilité
Matériaux de référence	La valeur obtenue doit être à l'intérieur de la moyenne ± 2 écarts type. Une vérification du processus est amorcée lorsque le résultat est compris entre ± 2 et ± 3 écarts type.
Duplicata et réplicats	Les valeurs obtenues ne doivent pas différer de plus de 10 % de la valeur moyenne de la concentration analysée.
Blanc	La valeur du blanc ne doit pas dépasser la limite de détection pour les fluorures et les sulfates et ne pas dépasser 3,0 mg/l pour les chlorures. La valeur du blanc est soustraite du résultat des échantillons seulement lorsqu'il y a dilution de l'échantillon avec de l'eau.
Ajouts dosés	Le pourcentage de récupération doit être entre 80 et 120 %.
Courbe d'étalonnage	La courbe d'étalonnage est considérée comme étant linéaire et est acceptée si son coefficient de corrélation (r) est supérieur 0,995.
Vérification des nouvelles courbes d'étalonnage	L'écart entre les concentrations des nouveaux étalons mesurés à partir de l'ancienne courbe ne doit pas excéder 10 %.

Le chimiste peut valider les résultats des analyses à partir de l'ensemble des données du contrôle de la qualité, même s'il y a dépassement des critères.

10. BIBLIOGRAPHIE

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 4110-B. Ion chromatography with chemical suppression of eluent conductivity, 21st Edition, 2005.

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

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA), U.S. EPA Method 300.1, Determination of inorganic anions in drinking water using ion chromatography. U.S., 1997, 40 p.