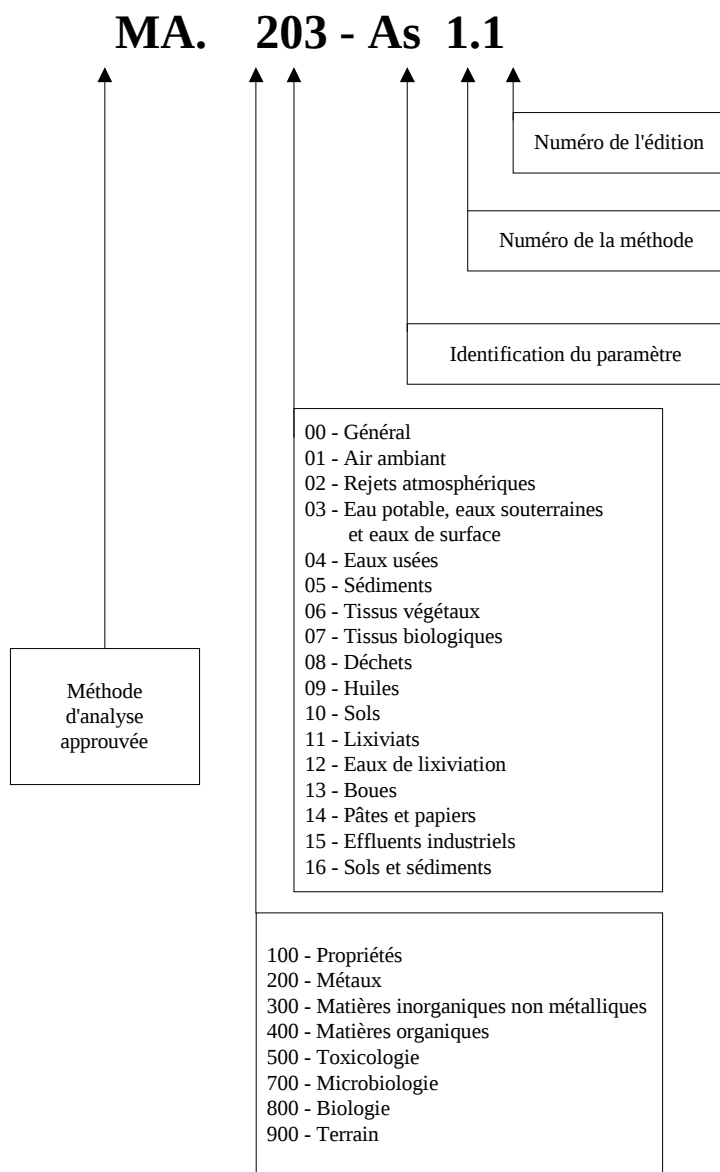


MA. 303 – Ions 1.0
Édition : 1999-02-10
Révision : 2001-11-20 (1)

Méthode d'analyse
Détermination des bromures dans l'eau;
Méthode par chromatographie ionique

Comment fonctionne la codification?



ÉDITION APPROUVÉE LE : 10 février 1999

Historique de la méthode

Ce document remplace la version préliminaire du 1^{er} août 1994.

Reproduction et traduction, même partielles, interdites sans l'autorisation du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, ministère de l'Environnement du Québec.

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC,
Détermination des bromures dans l'eau; méthode par chromatographie ionique, MA. 303 –
Ions 1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, 2001, 16 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
1. DOMAINE D'APPLICATION	7
2. PRINCIPE ET THÉORIE	7
3. FIABILITÉ	7
3.1. Interférence	7
3.2. Limite de détection	7
3.3. Limite de quantification	8
3.4. Sensibilité	8
3.5. Fidélité	8
3.6. Justesse	8
3.7. Pourcentage de récupération	8
4. CONSERVATION	8
5. APPAREILLAGE	8
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	9
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	11
7.1. Préparation de l'échantillon	11
7.2. Dosage	11
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	12
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	12
10. BIBLIOGRAPHIE	13
ANNEXE - Opération du chromatographe ionique dionex, DX500	14

INTRODUCTION

Les bromures sont surtout présents dans l'eau salée. L'eau de mer et les vapeurs d'eau salée mélangées aux précipitations peuvent augmenter la concentration des bromures dans le sol, les eaux de surface et les eaux souterraines des zones côtières. Les décharges de saumures industrielles et pétrolifères peuvent contaminer les sources d'eau en bromures.

Normalement, les eaux potables contiennent rarement plus de 1 mg/l de bromures. Il est difficile d'isoler l'effet de cet ion sur la santé humaine puisqu'il est généralement associé avec d'autres ions pour lesquels des effets toxiques ont été observés. Cependant, il a été démontré que la présence de bromures peut conduire à la formation de bromates lors de l'ozonation de l'eau.

La concentration des bromures dans l'eau est mesurée pour différentes activités ministère de l'Environnement du Québec dont la surveillance de l'eau souterraine et de l'eau potable ozonée.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination des bromures dans les eaux souterraines, les eaux de surface et l'eau potable.

La plage d'étalonnage se situe entre 0 et 0,5 mg/l Br ou entre 0 et 2 mg/l Br, si nécessaire. Le domaine d'application peut être étendu en effectuant les dilutions appropriées.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Un échantillon d'eau est injecté et entraîné par une solution de carbonates et de bicarbonates dans une colonne échangeuse d'ions. Les anions sont séparés en fonction de leur affinité relative pour le matériel de la colonne et sont ensuite dirigés dans une solution régénératrice. Ils sont alors convertis dans une forme fortement conductrice. Ils sont identifiés à partir de leur temps de rétention dans la colonne et dosés à l'aide d'un détecteur conductivimétrique. 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 bromures provoque un étalement du pic au détriment du pic voisin. Tout anion qui a un temps de rétention voisin du bromure peut provoquer une interférence.

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

La limite de détection est de 0,01 mg/l Br.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification est de 0,04 mg/l Br.

3.4. SENSIBILITÉ

La sensibilité moyenne a été calculée à $3,8 \times 10^4$ unités de surface/mg·l⁻¹ Br.

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Réplicabilité

La réplicabilité d'une série de mesures (n = 10) a été de $\pm 0,002$ mg/l Br à une concentration de 0,10 mg/l Br.

3.5.2. Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesures (n = 10) a été de $\pm 0,0028$ mg/l Br à une concentration de 0,047 mg/l Br.

3.6. JUSTESSE

Lors d'essais (n = 2), la justesse a été de 95 % à une concentration de 0,30 mg/l Br.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Le taux de récupération par cette procédure de dosage a été de 100 % pour un ajout de 0,10 mg/l Br.

4. CONSERVATION

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de plastique. Aucun agent de préservation n'est requis. Conserver l'échantillon à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne devrait 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 (pompe à gradient GP40, détecteur CD20 et enceinte d'injection LC20) avec boucle d'injection de 50 µl

5.2. Colonne de marque Dionex, (IonPac AS4A-SC, 4 x 250 mm)

- 5.3. Pré-colonne de marque Dionex, (IonPac AG4A-SC, 2 x 50 mm)
- 5.4. Échantillonneur de marque Dionex, AS40
- 5.5. Interface de marque Dionex pour la pompe et le détecteur, DX-LAN
- 5.6. Micro-ordinateur Digital Venturis^{FP} 4100
- 5.7. Logiciel, PeakNet Control, de marque Dionex
- 5.8. Imprimante, Lexmark Winwriter 200
- 5.9. Bonbonne d'hélium
- 5.10. Bouteilles de plastique pour les solutions d'élution et régénératrice et support de bouteilles
- 5.11. Seringue
- 5.12. Contenants pour échantillons avec capsule sans filtre
- 5.13. Verrerie (fioles jaugées, bechers, pipettes, etc.)

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 ultra-pure.

- 6.1. Bicarbonate de sodium, NaHCO_3 (CAS n° 144-55-8)
- 6.2. Carbonate de sodium, Na_2CO_3 (CAS n° 497-19-8)
- 6.3. Bromure de potassium, KBr (CAS n° 7758-02-3)

NOTE – Lorsqu'ils sont dissous dans de l'eau, les produits énumérés à 6.4, 6.5 et 6.6 contiennent des ions qui sont généralement présents lors du dosage des bromures. Les solutions étalons qui sont préparées à partir de ces produits (cf. 6.12 à 6.17) ne sont pas essentielles pour quantifier les bromures. Elles permettent de bien situer les temps de rétention et d'identifier, au besoin, certaines interférences. Elles sont souvent préparées pour d'autres méthodes en usage dans le laboratoire.

- 6.4. Chlorure de sodium, NaCl (CAS n° 7647-14-5)
- 6.5. Nitrate de potassium, KNO_3 (CAS n° 7757-79-1)
- 6.6. Sulfate de sodium, Na_2SO_4 (CAS n° 7757-82-6)

6.7. Solution mère de carbonate de sodium (Na_2CO_3) 0,32 M

Dissoudre 33,92 g de Na_2CO_3 (cf. 6.2) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.8. Solution mère de bicarbonate de sodium (NaHCO_3) 0,12 M

Dissoudre 10,08 g de NaHCO_3 (cf. 6.1) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.9. Solution d'élution de travail (1,28 mM NaHCO_3 et 0,48 mM Na_2CO_3 .)

Diluer 8 ml* de la solution de carbonate de sodium 0,32 M (cf. 6.7) et 8 ml de solution de bicarbonate de sodium 0,12 M (cf. 6.8) dans environ 1 600 ml d'eau et compléter à 2 000 ml avec de l'eau.

*** NOTE – Il est possible d'améliorer la résolution des pics sur le chromatogramme ou les temps de rétention en faisant varier la concentration des carbonates et des bicarbonates dans la solution d'élution de travail. Si les pics sont trop près l'un de l'autre, le volume des solutions d'élution mères (cf. 6.7 et 6.8) peut être diminué. Dans le cas contraire, le volume peut être augmenté afin de diminuer les temps de rétention.**

6.10. Solution régénératrice

Eau ultra-pure avec l'utilisation d'un suppresseur électrique.

6.11. Solution étalon de bromures de 1 000 mg/l Br

Dissoudre 1,4891 g de KBr (cf. 6.3) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

NOTE – Cette solution peut être conservée 12 mois.

6.12. Solution étalon de chlorures de 1 000 mg/l Cl

Dissoudre 1,6482 g de NaCl (cf. 6.4) séché à 105 °C pendant une nuit dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.13. Solution étalon de nitrates de 1 000 mg/l N- NO_3

Dissoudre 7,218 g de KNO_3 (cf. 6.5) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.14. Solution étalon de sulfates de 1 000 mg/l SO_4

Dissoudre 1,479 g de Na_2SO_4 (cf. 6.6) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.15. Solution étalon mixte de 10 mg/l Br, Cl, N-NO₃ et SO₄

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml, introduire à l'aide de pipettes 10 ml de la solution étalon de bromures de 1 000 mg/l Br (cf. 6.11), 10 ml de la solution étalon de chlorures de 1 000 mg/l Cl (cf. 6.12), 10 ml de la solution étalon de nitrates de 1 000 mg/l N-NO₃ (cf. 6.13) et 10 ml de la solution étalon de sulfates de 1 000 mg/l SO₄ (cf. 6.14) dans environ 800 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.16. Solutions étalons mixtes de 0,10, 0,20, 0,30, 0,50 mg/l Br, Cl, N-NO₃ et SO₄

Dans des fioles jaugées de 100 ml, introduire à l'aide de pipettes 1,0, 2,0, 3,0, et 5,0 ml de la solution étalon mixte de 10 mg/l (cf. 6.15) dans environ 80 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

NOTE – Si une plage d'étalonnage plus grande est désirée, préparer des solutions de 1,0 et 2,0 mg/l Br, Cl, N-NO₃ et SO₄, en effectuant les dilutions appropriées.

6.17. Solution étalon mixte de 0,05 mg/l Br, Cl, N-NO₃ et SO₄

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire à l'aide d'une pipette 10 ml de la solution étalon de 0,50 mg/l Br, Cl, N-NO₃ et SO₄ (cf. 6.16), dans environ 80 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

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.

7.1. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

- Si l'échantillon contient des particules en suspension, filtrer sur une membrane « Nucleopore » de 0,45 mm.

7.2. DOSAGE

- Effectuer la mise sous tension de l'échantillonneur, du détecteur, de la pompe, de l'ordinateur, de l'écran et de l'imprimante.
- Mettre de l'eau ultra-pure dans la bouteille de régénérant.
- Ajouter la solution d'élution dans la bouteille correspondante.
- Ouvrir la bonbonne d'hélium.

- Ouvrir les valves des bouteilles des solutions d'élution et régénératrice situées au-dessus de l'appareil.
- Ouvrir le débitmètre situé sur le côté de l'appareil à environ 8 lb/po². (S'il est plus haut, tout en ne dépassant pas 10 lb/po², la ligne de base est améliorée.)
- Ajuster les conditions d'opération en suivant les instructions de l'annexe 1.
- Démarrer la séquence d'analyse en suivant les instructions de l'annexe 1 (cf. 7.).
- Lorsque les analyses sont terminées, refermer la valve d'arrêt, les valves des bouteilles des solutions d'élution et régénératrice ainsi que la bonbonne d'hélium.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats sont obtenus directement du micro-ordinateur et sont exprimés en mg/l. Au besoin, réintégrer les données en suivant le programme du logiciel. Si nécessaire, multiplier par le facteur de dilution.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les critères d'acceptabilité sont définis au document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit :

En ce qui concerne les matériaux de référence et matériaux de référence certifiés, les critères d'acceptabilité sont définis par le responsable désigné.

La valeur du blanc de méthode ne doit pas dépasser 0,01 mg/l Br.

L'étalonnage est accepté si les concentrations des échantillons de contrôle de l'étalonnage se situent entre des valeurs de références définies par le responsable désigné.

Les résultats des duplicata et des replica ne doivent pas différer de plus de 0,03 mg/l Br ou 10 % de la valeur moyenne, selon la concentration analysée.

Les ajouts dosés doivent permettre un recouvrement des composés d'intérêt dans la même plage de recouvrement acceptée pour une matrice donnée, selon les critères d'acceptabilité définis par le responsable désigné.

Les résultats des échantillons de contrôle insérés dans les routines d'analyse sont acceptés par le système de gestion des analyses lorsqu'ils sont compris à l'intérieur de l'écart attendu.

Les chimistes peuvent 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, 16th Edition, 1985.

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, Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie, DR-12-VMC, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

ENVIRONNEMENT CANADA, DIRECTION GÉNÉRALE DES EAUX INTÉRIEURES, DIRECTION DE LA QUALITÉ DES EAUX, Références sur la qualité des eaux, Guide des paramètres de la qualité des eaux, 1980.

ANNEXE

Opération du chromatographe ionique Dionex, DX500

Module CD20 :

Activer la fonction *main menu*.
Sélectionner 2 - *detail screen* + *enter*.

NOTE – Sur le menu *detail screen*, toujours utiliser les flèches pour se déplacer.

Activer la fonction *direct control* : choisir l'option *select* + *enter*.
Activer la fonction *local control* : choisir l'option *select* + *enter*.
Se déplacer vers SRS - utiliser l'option *select*, choisir 50 mA + *enter*.
Se déplacer vers TTL1 - utiliser l'option *select*, choisir 1 + *enter* pour ouvrir la valve.

Élimination des bulles d'air dans le système

Mettre le module GP40 en mode local en appuyant sur *select* + *enter*.
Activer la pompe (ON).
Placer la seringue à la sortie de la valve de la pompe.
Ajuster le débit à zéro en utilisant les flèches + *enter*.
Ouvrir la valve.
Ouvrir la vis (knob *valve sensor tracer ducer*).
Vérifier qu'il n'y ait pas de pression.
Appuyer sur *prime* jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de bulles d'air.
Appuyer de nouveau sur *prime* pour arrêter.
Fermer la vis et la valve.
Mettre le débit à 1,7 ml/min en utilisant les flèches + *enter*.

Préparation d'une séquence de travail à l'ordinateur

Atteindre la page *main menu*.
Faire un click sur l'icône *schedule*.
Faire un *click* sur *file*.
Faire un *click* sur *open*.
Choisir le nom de fichier « test1.sch ».
Entrer les données dans chacune des cases + *enter*.

EXEMPLE

NO LAB	METHOD	DATE FILE
STD 1	bromure 2	date du jour
STD 1		
STD 1		
AUTOCAL 1		
AUTOCAL 2		
AUTOCAL 3		
AUTOCAL 4		
AUTOCAL 5		
CONTR A		
CONTR B		
N° échantillon		
N° échantillon		

Mettre 3 godets d'eau ultra-pure à la fin de la séquence pour nettoyer la colonne.

Faire un *click* sur *edit*.

Faire un *click* sur *copy*.

Copier la première case jusqu'à la dernière case utilisée. Enlever le x dans la case *sample* sur la page *copy* plus O.K., ceci pour garder les numéros de laboratoire.

Sur la dernière case de la colonne *METHOD* faire un double *click*.

Faire un *click* sur *method* : arrêt pour que la méthode arrêt soit dans Peaknet afin de fermer la valve à la fin de la séquence.

Faire un *click* sur *file*.

Faire un *click* sur *save*.

Faire un *click* sur *print*.

Utiliser cette feuille pour emplir les godets de l'échantillonneur dans l'ordre indiqué.

Important

Au début : utiliser les 3 godets de standards pour permettre de corriger les temps de rétention dans la méthode, si nécessaire.

Pour les conditions d'opération, consulter le manuel et le cartable du laboratoire.

Ouverture de la méthode

À *main menu*, faire un double *click* sur l'icône *method*.

Faire un *click* sur *file*.

Faire un *click* sur *open*.

Faire un *click* sur bromure2.met + OK.

Démarrage de l'analyse des échantillons

Sur *main menu*, faire un *click* sur l'icône *run*.

Faire un *click* sur *load*.

Faire un *click* sur *method*.

Faire un *click* sur *bromure2.met* + OK.

Faire un *click* sur OK dans la page *method loading options* et la méthode sera activée.

Faire un *click* sur *load*.

Faire un *click* sur *schedule*.

Faire un *click* sur *test1.sch* + OK.

Faire un *click* sur OK dans la page *schedule loading* et la séquence sera activée.

Réglage de l'échantillonneur

Les conditions sont :

<i>INJ TYPE</i>	:	<i>LOOP</i>
<i>BLEED</i>	:	<i>OFF</i>
<i>INJ MODE</i>	:	<i>PROP</i>
<i>INJ/VIAL</i>	:	<i>1</i>
<i>OPERATION</i>	:	<i>LCP</i>
		<i>HOLD</i>

La méthode et la séquence seront activées et en attente. Appuyer sur la fonction *HOLD/RUN* de l'échantillonneur et l'appareil va démarrer l'analyse.

N.B. Après utilisation, faire circuler dans la colonne et la précolonne du NaOH 0,1 N en utilisant une pompe modèle Rabbit, Gilson pendant 10 à 15 minutes avec un tube de pompe 2,00 cc/min vert-vert. Boucher les extrémités et remiser.

NOTE – Une seconde méthode d'analyse sur une échelle 0-2,0 mg/l est disponible sous le nom de br.met.