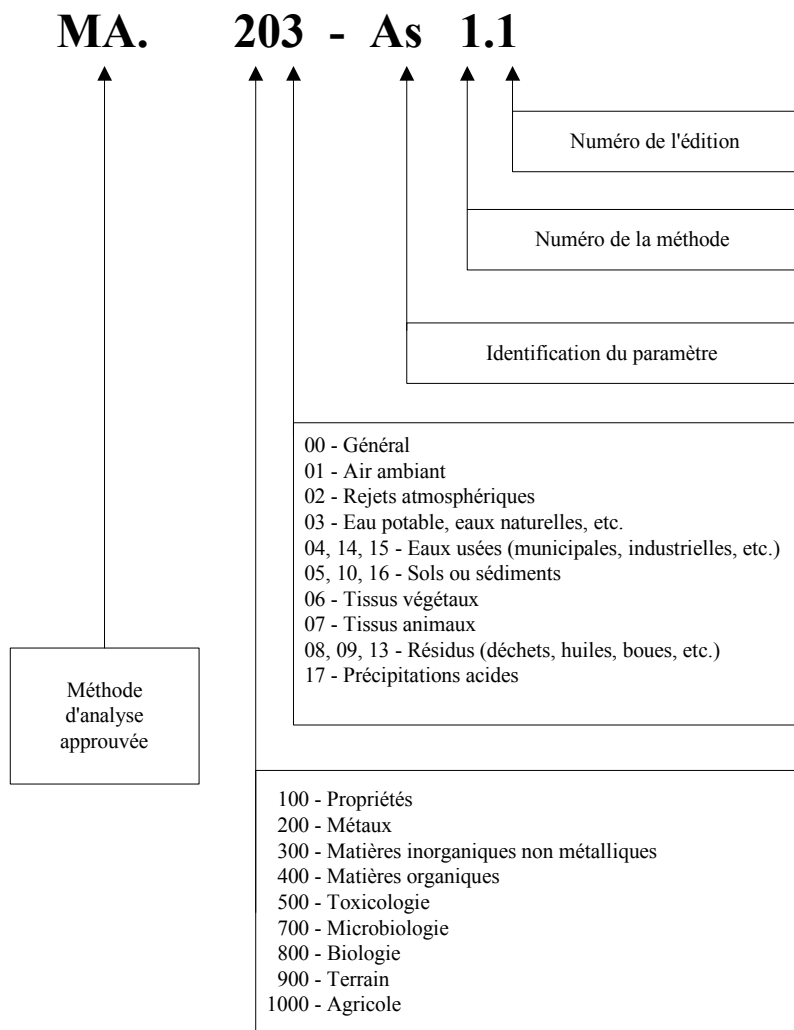


MA. 200 – CrHex 1.0
Édition : 2001-04-24
Révision : 2004-12-22 (3)

Méthode d'analyse
Détermination du chrome hexavalent :
méthode colorimétrique

Exemple de numérotation :



Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.
Détermination du chrome hexavalent : méthode colorimétrique. MA. 200 – CrHex 1.0,
Ministère de l'Environnement du Québec, 2004, 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. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	6
5. APPAREILLAGE	7
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	7
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	9
7.1. Préparation de l'échantillon	9
7.2. Dosage	10
7.3. Préparation spéciale de la verrerie	10
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	10
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	12
10. BIBLIOGRAPHIE	12

INTRODUCTION

Le chrome hexavalent se trouve en très petite quantité à l'état naturel. En général, les ions chromates et bichromates présents dans l'environnement proviennent d'émissions industrielles. Le chrome pur est assez peu employé dans l'industrie, mis à part dans la fabrication des aciers spéciaux; par contre, ses dérivés sont très utilisés. Dans les industries chimiques, ce sont surtout les bichromates qui sont les plus employés. Les sels hexavalents sont totalement solubles et sont utilisés dans le traitement des métaux (galvanoplastie et anodisation de l'aluminium), en tannerie, peinture, teinture, explosifs, céramique et papeterie. Les sels trivalents sont utilisés comme mordants en teinture, en céramique, en verrerie et en photographie.

Les effets néfastes connus du chrome hexavalent sur la santé sont la nécrose du foie, la néphrite et la mort. Elles peuvent résulter de l'ingestion, par voie orale, d'une simple dose de chrome hexavalent à 10 mg/kg de poids corporel.

Le poisson supporte généralement assez bien les sels de chrome alors que les formes inférieures de vie aquatique y sont extrêmement sensibles.

Cette méthode est tirée de la méthode « Colorimetric method » de « Standard Method for the examination of water and wastewater » pour les liquides et de la méthode « Alkaline digestion for hexavalent chromium » de « Environmental protection Agency » pour les solides.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination du chrome hexavalent dans les effluents aqueux et les solides.

Le domaine d'étalonnage se situe entre 0,2 mg/l et 1,0 mg/l Cr (VI).

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Le chrome hexavalent réagit avec le diphényl-carbazide pour former en milieu acide un complexe rose à violet dont l'absorbance à 540 nm est proportionnelle à la concentration du chrome hexavalent.

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

Le molybdène hexavalent et des sels de mercure causent des interférences lorsque leurs concentrations sont supérieures à 200 mg/l.

Le vanadium interfère lorsque sa concentration est supérieure à dix fois celle du chrome. La présence des permanganates cause également une interférence; elle peut être éliminée par un traitement avec l'azoture de sodium.

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

Pour les échantillons liquides, la limite de détection est de 0,005 mg/l Cr (VI). Sur les certificats d'analyse, la limite de détection rapportée est de 0,2 mg/l. Pour les échantillons solides, la limite de détection est de 3 mg/kg Cr (VI).

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

Pour les échantillons liquides, la limite de quantification est de 0,018 mg/l Cr (VI). Pour les échantillons solides, la limite de détection est de 11 mg/kg Cr (VI).

3.4. SENSIBILITÉ

La transmittance obtenue pour une solution étalon de 0,50 mg/l est d'environ 54 %.

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Réplicabilité

La réplicabilité d'une série de mesures est de $\pm 0,002$ mg/l à une concentration de 0,037 mg/l Cr⁺⁶ pour les liquides et de ± 1 mg/kg à une concentration de 19 mg/kg Cr⁺⁶ pour les solides.

3.5.2. Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesures est de $\pm 0,1$ mg/l à une concentration de 3,2 mg/l Cr⁺⁶ pour les liquides et de ± 2 mg/kg à une concentration de 68 mg/kg pour les solides.

3.6. JUSTESSE

Lors d'essais, l'erreur relative a été de 1,7 % pour les liquides et de 9,1 % pour les solides.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Le pourcentage de récupération mesuré pour les liquides a été de 93 % et pour les solides de 84 %.

4. **PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION**

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de plastique ou de verre.

Aucun agent de préservation n'est requis. Conserver à environ 4 °C. Pour les liquides, le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 24 heures. Pour les solides, le délai de conservation est de 30 jours.

5. APPAREILLAGE

- 5.1. Spectrophotomètre pouvant fonctionner à 540 nm
- 5.2. Tubes de verre de 16 × 125 mm vissables

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. Acétone (CAS n° 67-64-1)
- 6.2. Acide nitrique, HNO₃ (CAS n° 7697-37-2)
- 6.3. Acide sulfurique, H₂SO₄ (CAS n° 7664-93-9)
- 6.4. Carbonate de sodium, Na₂CO₃ (CAS n° 497-19-8)
- 6.5. Bichromate de potassium, K₂Cr₂O₇ (CAS n° 7778-50-9)
- 6.6. Hydroxyde de sodium, NaOH (CAS n° 1310-73-2)
- 6.7. 1,5 - Diphényl-carbazide (CAS n° 140-22-7)
- 6.8. Solution extractive pour solides

Préparer une solution de NaOH 0,5 M et de Na₂CO₃ 0,28 M. Voici un exemple de préparation :

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml, dissoudre 20,0 g d'hydroxyde de sodium (*cf.* 6.5) et 30,0 g de carbonate de sodium (*cf.* 6.4) dans environ 800 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution se conserve 1 mois.

- 6.9. Solution d'acide sulfurique 2,0 N

Préparer une solution d'acide sulfurique 2,0 N. Voici un exemple de préparation :

Dans une fiole jaugée de 500 ml, verser lentement 28 ml de H₂SO₄ (cf. 6.3) dans environ 450 ml d'eau, laisser refroidir et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.10. Solution de diphényl-carbazide

Préparer une solution de 1,5-diphényl-carbazide 0,5 % (P/V). Voici un exemple de préparation :

Dans une fiole jaugée de 50 ml, dissoudre 250 mg de 1,5-diphényl-carbazide (cf. 6.6) dans environ 45 ml d'acétone et compléter au trait de jauge avec de l'acétone (cf. 6.1).

Cette solution se conserve une semaine dans une bouteille brune.

6.11. Solution étalon de chrome (VI) de 1 000 mg/l

Préparer une solution de chrome (VI) de 1000 mg/l. Voici un exemple de préparation :

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml, dissoudre 2,828 g de K₂Cr₂O₇ (cf. 6.5) (séché au préalable à 105 °C pendant 2 heures) dans environ 800 ml d'eau et compléter avec de l'eau.

Cette solution se conserve 1 an.

6.12. Solution étalon de chrome (VI) de 100 mg/l

Préparer une solution de chrome (VI) de 100 mg/l. Voici un exemple de préparation :

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire à l'aide d'une pipette 10 ml de la solution étalon de chrome (VI) de 1 000 mg/l (cf. 6.11) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution se conserve une semaine.

6.13. Solutions étalons de chrome (VI) de 0,20, 0,50, 0,80 et 1,00 mg/l

Préparer une série de solutions étalons de 0,20, 0,50, 0,80 et 1,00 mg/l de chrome (VI) à partir de la solution étalon de chrome (VI) de 100 mg/l (cf. 6.12). Voici un exemple de préparation :

Concentration solution étalon (mg/l)	Volume de la solution de 100 mg/l (ml)	Volume final (ml)
0,20	0,2	100
0,50	0,5	100
0,80	0,8	100
1,00	1,0	100

Ces solutions se conservent 24 heures à 4 °C.

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 DE L'ÉCHANTILLON

7.1.1. Liquides aqueux

- S'il y a présence de solides en suspension, filtrer l'échantillon non acidifié sur un filtre Whatman #41 ou l'équivalent.

7.1.2. Solides et filtres

- Pour les échantillons solides, homogénéiser l'échantillon non séché avec une spatule afin d'avoir un échantillon représentatif.

Note : Déterminer le pourcentage d'humidité sur une autre portion de l'échantillon.

- Peser environ 1,00 g d'échantillon solide dans un becher de 150 ml. Pour les filtres, découper 2 rondelles à l'aide d'un poinçon et les placer dans un becher de 150 ml.
- Ajouter 40 ml de la solution extractive (cf. 6.8).
- Placer un barreau magnétique dans le becher et couvrir d'un verre de montre. Chauffer presque à ébullition sur une plaque chauffante pendant 60 minutes, tout en agitant. Ne pas mettre à sec!
- Refroidir le becher et filtrer sur un filtre Whatman #41 ou l'équivalent dans un becher de 150 ml. Rincer le becher et le filtre plusieurs fois (3) avec de l'eau distillée et recueillir dans le becher.
- Amener le pH du filtrat entre 7 et 8 en ajoutant lentement de l'acide nitrique tout en agitant avec un barreau magnétique.

Note : Il peut avoir évolution rapide de dioxyde de carbone.

- Transférer le filtrat dans un ballon de 100 ml et rincer le becher et le barreau avec de l'eau.
- Compléter au trait de jauge avec de l'eau.
- Filtrer une portion du contenu du ballon sur 0,8 µm, si nécessaire, avant le dosage.

7.2. DOSAGE

- Effectuer la mise sous tension du spectrophotomètre.
- Ajuster la longueur d'onde à 540 nm.
- Dans un tube de verre de 16 × 125 mm, ajouter 5,00 ml d'échantillon, 4,00 ml d'acide sulfurique 2,0 N, 0,20 ml de la solution de diphényl-carbazyde et 0,80 ml d'eau.

Note : Si l'échantillon est coloré, préparer un témoin d'échantillon en ajoutant, dans un tube de verre de 16 × 125 mm, 5,00 ml d'échantillon, 4,00 ml d'acide sulfurique 2,0 N et 1,00 ml d'eau.

- Visser les bouchons sur les tubes et inverser quelques fois.
- Nettoyer et bien essuyer l'extérieur des tubes.
- Attendre entre 5 et 10 minutes pour le développement de la couleur.
- Ajuster le 100 % de transmittance avec un blanc de réactif. Mesurer la transmittance à 540 nm.

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 chrome hexavalent.

8. **CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS**

Tracer une courbe d'étalonnage à partir des mesures de transmittance et de la concentration des solutions étalons. Déterminer la concentration de chrome hexavalent dans l'échantillon à l'aide de cette courbe.

La concentration de chrome hexavalent dans les liquides, exprimée en mg/l, est déterminée comme suit :

$$C = (A - B) \times F$$

où

- C : concentration de chrome (VI) dans l'échantillon (mg/l);
- A : concentration de chrome (VI) dans la solution dosée (mg/l);
- B : concentration lue de l'échantillon témoin, si nécessaire (mg/l);
- F : facteur de dilution, si nécessaire.

La concentration de chrome hexavalent dans les solides, exprimée en mg/kg, est déterminée comme suit :

$$C = \frac{(A - B) \times V \times F}{P_s}$$

où

- C : concentration de chrome (VI) dans l'échantillon exprimée sur base sèche (mg/kg);
- A : concentration de chrome (VI) dans la solution dosée (mg/l);
- B : concentration lue de l'échantillon témoin, si nécessaire (mg/l);
- F : facteur de dilution, si nécessaire;
- P_s : poids d'échantillon exprimé sur base sèche (g);
- V : volume final (ml).

Le poids d'échantillon exprimé sur base sèche, exprimé en g, est déterminé comme suit :

$$P_s = \frac{P_h \times (100 - H)}{100}$$

- P_s : poids d'échantillon exprimé sur base sèche (g);
- P_h : poids d'échantillon exprimé sur base humide (g);
- H : pourcentage d'humidité de l'échantillon (%).

La concentration de chrome hexavalent dans les particules contenues sur les filtres, exprimée en µg, est déterminée comme suit :

$$C = (A - B) \times V \times F \times 20$$

où

- C : concentration de chrome (VI) dans l'échantillon (µg);
- A : concentration de chrome (VI) dans la solution dosée (mg/l);
- B : concentration lue de l'échantillon témoin, si nécessaire (mg/l);
- F : facteur de dilution, si nécessaire;
- 20 : facteur représentant la portion du filtre extrait;
- V : volume final (ml).

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.

Pour les échantillons liquides, le blanc est utilisé pour ajuster le 100 % de transmittance. Pour les autres matrices, le blanc ne doit pas avoir une concentration supérieure à la solution étalon ayant la concentration la plus faible.

Les résultats des duplicata et des replica des échantillons aqueux ne doivent pas varier de plus de 0,04 mg/l si la concentration est inférieure à 10 fois la limite de quantification et 20 % si la concentration est supérieure à 10 fois la limite de quantification. Pour les autres matrices, les duplicata et les replica ne doivent pas différer de plus de 30 mg/kg si la concentration est inférieure à 10 fois la limite de quantification et 30 % si la concentration est supérieure à 10 fois la limite de quantification.

Les ajouts dosés doivent permettre un recouvrement entre 70 % et 130 % pour les liquides et entre 50 % et 150 % pour les solides.

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 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, Références sur la qualité des eaux, Guide des paramètres de la qualité des eaux, Ottawa, 1980.

EPA Method 3060A, Alkaline digestion for hexavalent chromium, SW-846: Test Methods for Evaluating Solid Wastes – Physical/Chemical Methods, Washington, D.C., 1996.