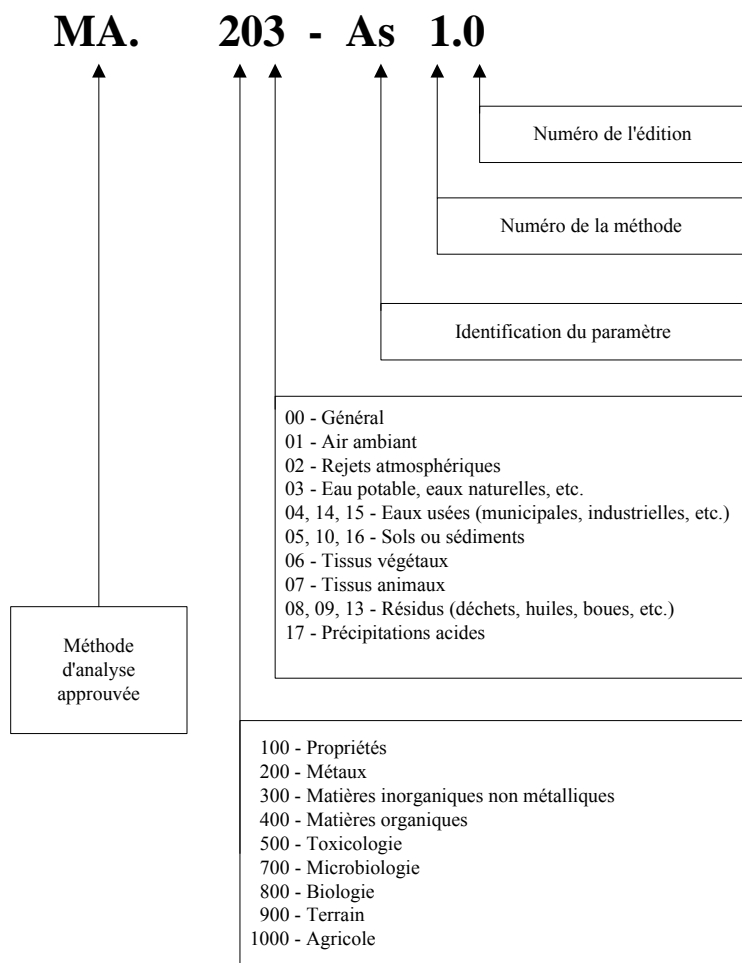


MA. 303 – Ions 3.1
Édition : 2005-04-29
Révision : 2007-04-17 (1)

Méthode d'analyse

Détermination des anions en faible concentration dans l'eau de consommation : méthode par chromatographie ionique

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 en faible concentration dans l'eau de consommation : méthode par chromatographie ionique. MA. 303 – Ions 3.1, Rév. 1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2007, 21 p.

Historique de la méthode

La chromatographie ionique est utilisée au Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec depuis quelques décennies afin de mesurer les anions à de faibles concentrations dans l'eau de consommation (eau potable et eau embouteillée). Par la suite de nouveaux anions comme les chlorites, chlorates, bromures et bromates se sont ajoutés aux anions couramment analysés dans ces milieux. La méthode originale a donc subi des modifications pour incorporer de nouveaux paramètres. La dernière version, la méthode MA. 303 - Ions 3.0, permettait l'analyse de ces anions.

Avec une norme de 10 µg/l dans l'eau potable, le bromate est un paramètre qui requiert une limite de détection relativement basse. La limite usuelle des appareils disponibles est de l'ordre de 5 µg/l pour le bromate mais il est possible d'atteindre 2 µg/l en modifiant certains paramètres comme le volume de la boucle d'injection (méthode MA. 303 - Ions 3.0). Depuis quelques années, de nouvelles méthodes ont été développées pour améliorer la limite de détection pour ce paramètre. Ces méthodes font appel à un détecteur UV Visible et à l'utilisation d'une réaction chimique à la sortie de la colonne.

La présente édition inclut donc l'utilisation en tandem de deux détecteurs pour réaliser l'analyse des anions dans l'eau potable qui permet d'atteindre de basses limites de détection notamment pour les bromates et les chlorites.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
1. DOMAINE D'APPLICATION	7
2. PRINCIPE ET THÉORIE	7
3. FIABILITÉ	8
3.1. Interférence	8
3.2. Limite de détection	8
3.3. Limite de quantification	9
3.4. Sensibilité	9
3.5. Fidélité	9
3.6. Justesse	10
3.7. Pourcentage de récupération	10
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	10
5. APPAREILLAGE	11
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	12
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	17
7.1. Préparation du matériel	17
7.2. Préparation de l'échantillon	17
7.3. Dosage	17
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	18
8.1. Critères d'acceptabilité	19
9. BIBLIOGRAPHIE	19
 Annexe 1 – Procédure pour éliminer l'interférence des chlorites pour le dosage des bromates	 21

INTRODUCTION

De nombreux anions, naturellement présents dans l'eau, peuvent être oxydés lors de la désinfection de l'eau brute car les techniques de purification font appel à de puissants oxydants. C'est le cas de l'ion ammonium (NH_4^+) qui peut être transformé en nitrite (NO_2^-) et nitrate (NO_3^-) et du bromure (Br^-) qui s'oxyde en bromate (BrO_3^-), lors du procédé de désinfection de l'eau brute par l'ozone. D'autres ions doivent leur présence à l'agent de désinfection utilisé, comme les ions chlorites (ClO_2^-) et les chlorates (ClO_3^-), qui sont des sous-produits du traitement de l'eau au moyen du bioxyde de chlore.

Les organismes de protection de santé publique s'intéressent à la présence de sous-produits de la désinfection puisque certains sont considérés comme potentiellement cancérigènes chez l'humain. L'Agence de protection de l'environnement américaine (USEPA) (1998) recommande que la concentration des chlorites dans l'eau de consommation ne dépasse pas 1,0 mg/l (« *maximum contaminant level goal* », MCLG). Elle vise à éliminer complètement le bromate (MCLG = 0), mais propose temporairement une concentration limite (« *maximum contaminant level* », MCL) de 0,010 mg/l. Au Québec et au Canada, des cibles semblables à celles du USEPA sont présentement adoptées. Le Règlement sur la qualité de l'eau potable du ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec stipule que les concentrations de bromates doivent être inférieures à 0,010 mg/l et à 1 mg/l pour les nitrites. De plus, la somme des nitrites et des nitrates ne peut dépasser 10 mg/l.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination des anions bromate, bromure, chlorate, chlorite, nitrate et nitrite dans les eaux de consommation. Le domaine d'application peut être étendu en effectuant les dilutions appropriées.

Anions	Formule	Limite inférieure (µg/l)	Limite supérieure (µg/l)	Mode de détection
Bromate	BrO_3^-	0,5	250	UV Visible
Bromure	Br^-	4	1250	Conductivité
Chlorate	ClO_3^-	2	500	Conductivité
Chlorite	ClO_2^-	0,2	500	UV Visible
Nitrate	NO_3^-	5	500	Conductivité
Nitrite	NO_2^-	2	500	UV Visible

2. PRINCIPE ET THÉORIE

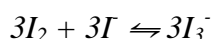
La chromatographie ionique est utilisée pour doser les différents ions dans l'eau. En bref, un échantillon d'eau est injecté et entraîné par une solution de carbonate de sodium dans une colonne chromatographique. Les anions sont séparés en fonction de leur affinité relative pour le matériel de la colonne 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

rétenion. Les bromure, chlorate, et nitrate sont dosés à l'aide d'un détecteur conductivimétrique. La conductivité mesurée est proportionnelle à la concentration de l'anion dans l'échantillon.

Les bromate, chlorite et nitrite sont dosés avec le détecteur UV Visible. Après le passage au détecteur de conductivité, l'échantillon est dirigé vers une cellule de réaction dans laquelle l'anion triodure est formé. L'absorbance de cet anion est mesurée à 352 nm ce qui permet le dosage de ces trois anions.

NOTE – Les chlorite, nitrite et bromate sont aussi mesurés par le détecteur à conductivité. Cependant, c'est le signal du détecteur UV Visibles qui est utilisé pour quantifier ces trois anions.

À titre d'exemple, la réaction des bromates dans la cellule de réaction est la suivante :



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 d'un des anions provoque un étalement du pic correspondant au détriment du pic voisin. De plus, tout anion qui a un temps de rétention proche de celui d'un composé d'intérêt peut provoquer une interférence. La présence d'une quantité appréciable de chlorite peut interférer avec l'analyse de faibles concentrations de bromate dans le réacteur postcolonne. Une procédure pour éliminer cette interférence est présentée à l'annexe 1.

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

Les limites de détection pour les anions sont présentées dans le tableau qui suit.

Anions	Limite de détection (LDM) (µg/l)
Bromate	0,5
Bromure	4
Chlorate	2
Chlorite	0,2
Nitrate	5
Nitrite	2

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

Les limites de quantification pour les anions sont présentées dans le tableau qui suit.

Anions	Limite de quantification (LQM) ($\mu\text{g/l}$)
Bromate	1,5
Bromure	13
Chlorate	7
Chlorite	0,7
Nitrate	17
Nitrite	4

3.4. SENSIBILITÉ

Les sensibilités pour les anions sont présentées dans le tableau qui suit.

Anions	Sensibilité
Bromate	0,0002 A min/ $\mu\text{g/l}$
Bromure	0,0031 $\mu\text{S}/\mu\text{g/l}$
Chlorate	0,0028 $\mu\text{S}/\mu\text{g/l}$
Chlorite	0,00023 A min/ $\mu\text{g/l}$
Nitrate	0,0035 $\mu\text{S}/\mu\text{g/l}$
Nitrite	0,00017 A min/ $\mu\text{g/l}$

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Répliquabilité

La répliquabilité d'une série de mesures ($n = 10$) apparaît dans le tableau qui suit pour chacun des anions.

Anions	Concentration moyenne ($\mu\text{g/l}$)	Répliquabilité ($\mu\text{g/l}$)
Bromate	2,5	$\pm 0,10$
Bromure	16,8	$\pm 0,88$
Chlorate	19,0	$\pm 0,45$
Chlorite	1,2	$\pm 0,04$
Nitrate	44,8	$\pm 1,21$
Nitrite	8,5	$\pm 0,29$

3.5.2 Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesures (n = 10) apparaît dans le tableau qui suit pour chacun des anions.

Anions	Concentration moyenne (µg/l)	Répétabilité (µg/l)
Bromate	43,1	± 1,69
Bromure	32,8	± 2,52
Chlorate	46,8	± 4,22
Chlorite	22,7	± 0,67
Nitrate	67,1	±5,27
Nitrite	50,9	±1,30

3.6. JUSTESSE

La justesse obtenue est présentée dans le tableau qui suit.

Anions	Concentration attendue (µg/l)	Justesse (%)
Bromate	43	97
Bromure	31	98
Chlorate	23	99
Chlorite	40	95
Nitrate	69	95
Nitrite	32	100

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Le taux de récupération obtenu par cette procédure de dosage est présenté dans le tableau qui suit.

Anions	Concentration ajoutée (µg/l)	Pourcentage de récupération (%)
Bromate	50	93
Bromure	50	103
Chlorate	20	100
Chlorite	50	101
Nitrate	200	102
Nitrite	60	91

4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

Pour l'analyse des bromate, bromure, chlorate et chlorite, prélever un échantillon représentatif dans un contenant de plastique opaque (polyéthylène haute densité) ou de verre ambrée, ajouter 1,0 ml de l'agent de conservation (cf. 6.20) par litre d'échantillon. Conserver l'échantillon à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne devrait pas excéder 28 jours, sauf pour le chlorite dont le délai est de 14 jours.

NOTE – Si l'échantillonnage a pour objectif de mesurer les anions à l'usine même après un traitement au bioxyde de chlore, il est préférable d'éliminer l'oxydant résiduel en faisant barboter de l'hélium ou de l'azote durant une quinzaine de minutes avant d'ajouter l'agent de conservation.

Pour l'analyse des nitrates et nitrites, conserver l'échantillon à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse des nitrites et nitrates ne devrait pas excéder 48 heures.

Paramètre	Agent de conservation	Délai d'analyse
Bromate, bromure chlorate	Solution d'éthylène diamine	28 jours
Chlorite	Solution d'éthylène diamine	14 jours
Nitrate et nitrite	Aucun	48 heures

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 GP50 et enceinte d'injection LC20 avec boucle d'injection de 500 µl
 - 5.1.1. Détecteur de conductivité CD 25
 - 5.1.2. Détecteur UV Visible AD 25
 - 5.1.3. Colonne de marque Dionex, (IonPac AS9-HC, 4 × 250 mm)
 - 5.1.4. Précolonne de marque Dionex, (IonPac AG9-HC, 4 × 50 mm)
 - 5.1.5. Suppresseur autorégénérant de marque Dionex (ASRS Ultra 4mm)
 - 5.1.6. Échantillonneur de marque Dionex, AS40
 - 5.1.7. Logiciel Chromeleon de Dionex
 - 5.1.8. Cylindre d'hélium comprimé
 - 5.1.9. Bouteilles de plastique pour la solution d'élution et la solution régénératrice
- 5.2. Contrôleur pneumatique postcolonne PC 10, suppresseur AMMS, chambre de mélange et serpentín chauffant pour la réaction postcolonne
- 5.3. Filtre de 0,45 µm adaptable à une seringue pour effectuer la filtration (Fisher Cat. n° 09-719B ou l'équivalent)

- 5.4. Cartouche d'échange (Dionex ONGuard-H, P/N 039596)
- 5.5. Contenants pour échantillonneur avec capsule sans filtre (capacité de 5,0 ml)
- 5.6. 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 ultrapure.

- 6.1. Acide sulfurique, H_2SO_4 (CAS n° 7664-93-9)
- 6.2. Acide nitrique HNO_3 (CAS n° 7697-37-2)
- 6.3. Carbonate de sodium, Na_2CO_3 (CAS n° 497-19-8)
- 6.4. Bromate de potassium, $KBrO_3$ (CAS n° 7758-01-2)
- 6.5. Bromure de potassium, KBr (CAS n° 7758-02-3)
- 6.6. Chlorate de potassium, $KClO_3$ (CAS n° 3811-04-9)
- 6.7. Chlorite de sodium, $NaClO_2$ pureté $\approx 80\%$ (CAS n° 7758-19-2) ou solution étalon commerciale
- 6.8. Nitrate de sodium, $NaNO_3$ (CAS n° 7631-99-4)
- 6.9. Nitrite de sodium, $NaNO_2$ (CAS n° 7632-00-0)
- 6.10. Éthylène diamine, EDA (CAS n° 107-15-3)
- 6.11. Iodure de potassium KI (CAS n° 7681-11-0)
- 6.12. Ammonium molybdate tétrahydrate $[(NH_4)_6 Mo_7 O_{24} \cdot 4H_2O]$ (CAS n° 12054-85-2)
- 6.13. Sulfate ferreux heptahydrate $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (CAS n° 7782-63-0)
- 6.14. Solution mère de carbonate de sodium, (Na_2CO_3 0,50 M)

Dissoudre 52,995 g de Na_2CO_3 (cf. 6.3) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml.

- 6.15. Solution d'éluion de travail (Na_2CO_3 9,0 mM ou 0,009 M)

Diluer 18,0 ml de la solution mère de Na_2CO_3 à 0,50 M (cf. 6.14) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml.

- 6.16. Solution régénératrice pour le suppresseur du détecteur à conductivité

Eau ultrapure avec l'utilisation d'un suppresseur électrique.

- 6.17. Solution régénératrice pour le suppresseur du réacteur postcolonne (solution d'acide sulfurique 0,15 N)

Diluer 4,2 ml d'acide sulfurique concentré (cf. 6.1) dans environ 500 ml d'eau et compléter à 1 000 ml.

- 6.18. Solution de molybdate d'ammonium 2,0 mM

Dissoudre 0,247 g de molybdate d'ammonium tétrahydrate $[(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (cf. 6.12) dans environ 50 ml d'eau et compléter à 100 ml avec un flacon volumétrique. Entreposer dans une bouteille opaque. Refaire cette solution mensuellement.

- 6.19. Réactif postcolonne

Dissoudre 43,1 g d'iodure de potassium (KI) (cf. 6.11) dans environ 500 ml d'eau. Ajouter 215 μl de la solution de molybdate d'ammonium (2,0 mM) (cf. 6.18). Compléter à 1 000 ml dans un flacon volumétrique. Enlever les gaz dissous en faisant barboter de l'hélium durant 20 minutes. Placer immédiatement la solution dans le contenant de réactif du module PC-10 en le recouvrant d'une feuille d'aluminium pour le protéger de la lumière. Dans ces conditions, le réactif est stable pour une période de 24 heures.

- 6.20. Solution de préservation d'éthylène diamine à 45 mg/l

Diluer 10 ml d'éthylène diamine pur (cf. 6.10) dans 150 ml d'eau et compléter à 200 ml avec de l'eau.

NOTE – Cette solution peut être conservée 1 mois à 4 °C.

- 6.21. Solution étalon de bromate de 1 000 mg/l BrO_3^-

Dissoudre 1,3083 g de KBrO_3 (cf. 6.4) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml.

NOTE – Cette solution peut être conservée 6 mois à 4 °C.

- 6.22. Solution étalon de bromure de 1 000 mg/l Br^-

Dissoudre 1,4893 g de KBr (cf. 6.5) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml.

NOTE – Cette solution peut être conservée 6 mois à 4 °C.

6.23. Solution étalon de chlorate de 1 000 mg/l ClO_3^-

Dissoudre 1,4685 g de KClO_3 (cf. 6.6) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml.

NOTE – Cette solution peut être conservée 6 mois à 4 °C.

6.24. Solution étalon de chlorite de 1 000 mg/l ClO_2^-

Utiliser une solution commerciale ou préparer la solution étalon à partir d'un sel dont la pureté est de l'ordre de 80 %. Si la pureté est de 80 %, le poids à peser est de 1,6760 g de NaClO_2 (cf. 6.7) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml. Conserver dans un contenant opaque pour protéger de la lumière.

NOTE 1 – La concentration exacte de NaClO_2 dans un sel peut être mesurée par étalonnage iodométrique en utilisant un titrage ampérométrique. Cette méthode est citée dans la bibliographie. On peut aussi établir la concentration NaClO_2 avec un chromatographe ionique en utilisant une solution étalon commerciale de ClO_2^- . La moyenne d'une dizaine de déterminations permettra d'atteindre un coefficient de variation de l'ordre de 1 %.

NOTE 2 – Cette solution peut être conservée 2 semaines à 4 °C.

6.25. Solution étalon de nitrate de 1 000 mg/l NO_3^-

Dissoudre 1,3708 g de NaNO_3 (cf. 6.8) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml.

NOTE – Cette solution peut être conservée 6 mois à 4 °C.

6.26. Solution étalon de nitrite de 1 000 mg/l NO_2^-

Dissoudre 1,5226 g de NaNO_2 (cf. 6.9) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml.

NOTE – Cette solution peut être conservée 1 mois à 4 °C.

6.27. Solutions étalons intermédiaires de dosage

6.27.1. Solution étalon intermédiaire de dosage (bromate bromure chlorate et chlorite) – Partie A

Dans une fiole jaugée de 1 litre, ajouter le volume de solution étalon de 1 000 mg/l (cf. 6.21, 6.22, 6.23, 6.24) comme indiqué dans le tableau suivant. Compléter le volume avec de l'eau et conserver dans un contenant opaque pour protéger de la lumière

Anions ajoutés Partie A	Concentration finale ($\mu\text{g/l}$)	Volume de solution étalon 1 000 mg/l ajouté (ml)
Bromate	1 000	1,0
Bromure	5 000	5,0
Chlorate	2 000	2,0
Chlorite	2 000	2,0

6.27.2. Solution étalon intermédiaire de dosage (nitrate et nitrite) – Partie B

Dans une fiole jaugée de 1 litre, ajouter le volume de solution étalon de 1 000 mg/l (cf. 6.25, 6.26) comme indiqué dans le tableau suivant. Compléter le volume avec de l'eau.

Anions ajoutés Partie B	Concentration finale ($\mu\text{g/l}$)	Volume de solution étalon 1 000 mg/l ajouté (ml)
Nitrate	2 000	2,0
Nitrite	2 000	2,0

6.28. Solutions étalons de dosage - Partie A

6.28.1. Solution étalon de dosage n° 1 (blanc)

Dans une fiole jaugée de 100 ml, ajouter 0,1 ml de EDA à 45 mg/l (cf. 6.20) et compléter le volume avec de l'eau.

6.28.2. Solution étalon de dosage n° 2

Dans une fiole jaugée de 100 ml, ajouter 0,5 ml de la solution étalon intermédiaire (cf. 6.27.1) et 0,1 ml de EDA à 45 mg/l (cf. 6.20) et compléter le volume avec de l'eau. La concentration finale des bromates sera de 5 $\mu\text{g/l}$, celle des bromures de 25 $\mu\text{g/l}$ et celle des chlorates et des chlorites de 10 $\mu\text{g/l}$.

6.28.3. Solution étalon de dosage n° 3

Dans une fiole jaugée de 100 ml, ajouter 1,0 ml de la solution étalon intermédiaire (cf. 6.27.1) et 0,1 ml de EDA à 45 mg/l (cf. 6.20) et compléter le volume avec de l'eau. La concentration finale des bromates sera de 10 $\mu\text{g/l}$, celle des bromures de 50 $\mu\text{g/l}$ et celle des chlorates et des chlorites de 20 $\mu\text{g/l}$.

6.28.4. Solution étalon de dosage n° 4

Dans une fiole jaugée de 100 ml, ajouter 3,0 ml de la solution étalon intermédiaire (cf. 6.27.1) et 0,1 ml de EDA à 45 mg/l (cf. 6.20) et compléter le volume avec de l'eau. La concentration finale des bromates sera de 30 $\mu\text{g/l}$, celle des bromures de 150 $\mu\text{g/l}$ et celle des chlorates et des chlorites de 60 $\mu\text{g/l}$.

6.28.5. Solution étalon de dosage n° 5

Dans une fiole jaugée de 100 ml, ajouter 5,0 ml de la solution étalon intermédiaire (cf. 6.27.1) et 0,1 ml de EDA à 45 mg/l (cf. 6.20) et compléter le volume avec de l'eau. La concentration finale des bromates sera de 50 $\mu\text{g/l}$, celle des bromures de 250 $\mu\text{g/l}$ et celle des chlorates et des chlorites de 100 $\mu\text{g/l}$.

NOTE – Les solutions étalons de dosage sont préparés à chaque utilisation.

6.29. Solutions étalons de dosage – Partie B

6.29.1. Solution étalon de dosage n° 1 (blanc)

Utiliser de l'eau ultrapure du même type que celle employée pour les dilutions des étalons.

6.29.2. Solution étalon de dosage n° 2

Dans une fiole jaugée de 100 ml, ajouter 0,5 ml de la solution étalon intermédiaire (cf. 6.27.2) et compléter le volume avec de l'eau. La concentration finale des nitrates et des nitrites sera de 10 µg/l.

6.29.3. Solution étalon de dosage n° 3

Dans une fiole jaugée de 100 ml, ajouter 1,0 ml de la solution étalon intermédiaire (cf. 6.27.2) et compléter le volume avec de l'eau. La concentration finale des nitrates et des nitrites sera de 20 µg/l.

6.29.4. Solution étalon de dosage n° 4

Dans une fiole jaugée de 100 ml, ajouter 3,0 ml de la solution étalon intermédiaire (cf. 6.27.2) et compléter le volume avec de l'eau. La concentration finale des nitrates et des nitrites sera de 60 µg/l.

6.29.5. Solution étalon de dosage n° 5

Dans une fiole jaugée de 100 ml, ajouter 5,0 ml de la solution étalon intermédiaire (cf. 6.27.2) et compléter le volume avec de l'eau. La concentration finale des nitrates et des nitrites sera de 100 µg/l.

NOTE – Les solutions étalons de dosage sont préparés à chaque utilisation.

6.30. Solutions pour éliminer l'interférence des chlorites

6.30.1. Solution d'acide sulfurique 0,15 N

Diluer 1,4 ml d'acide sulfurique concentré (cf. 6.1) dans environ 50 ml d'eau et compléter à 100 ml.

6.30.2. Solution de sulfate ferreux

Dissoudre 0,124 g de sulfate ferreux heptahydrate (cf. 6.13) dans approximativement 15 ml d'eau contenant 6 µl d'acide nitrique concentré (cf. 6.2) et diluer à 25 ml avec de l'eau dans un flacon volumétrique.

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 rincé à l'eau ultrapure et réutilisé pour une nouvelle solution de même concentration. Le matériel utilisé pour le dosage des échantillons est jeté après chaque usage.

7.2. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Filtrer tous les échantillons de même que les solutions étalons et autres avec des filtres de 0,45 µm adaptables à une seringue afin d'empêcher tout risque d'obstruction par des particules dans les tubulures et les colonnes. Vérifier la qualité des filtres en analysant le filtrat d'un échantillon blanc.

7.3. DOSAGE

- Procéder aux divers branchements requis pour le fonctionnement du système sur le canal n° 1 en suivant les instructions du fabricant.
- Remplir le contenant de l'éluant avec la solution de carbonate de sodium (*cf.* 6.15). Remplir les contenants du suppresseur autorégénérant (*cf.* 6.16), du suppresseur AMMS (*cf.* 6.17) et du réacteur postcolonne (*cf.* 6.19).
- Ouvrir le cylindre d'hélium et ajuster la pression du manomètre de sortie à environ 100 lb/po² afin de pressuriser la bouteille d'éluant, les bouteilles des régénérants et la valve d'injection.
- Ajuster les conditions d'opération en suivant les instructions du fabricant. La pression cible de la pompe de la colonne de chromatographie est de 2 360 lb/po² et le débit est d'environ 1,3 ml/min. Le débit à la sortie du détecteur UV Visible doit être ajusté à 1,7 ml/min ± 0,1. Par conséquent, le débit du réactif postcolonne doit être de 0,4 ml/min.
- Actionner l'interrupteur pour chauffer le serpentin du réacteur postcolonne. Le pH du rejet après le détecteur UV Visible doit être inférieur à 2 et la pression d'hélium du contrôleur pneumatique postcolonne PC 10 est d'environ 50 lb/po². La pression sur le régénérant de cette unité est d'environ 4 lb/po².
- La pression du suppresseur du détecteur de conductivité est d'environ 10 lb/po².

- Placer les échantillons dans l'échantillonneur automatique et entrer la séquence sur une feuille de travail à l'aide du logiciel Chromeleon. Choisir la séquence de l'analyse de bromates. Démarrer l'échantillonneur en appuyant sur « Run » puis sur « Start » à l'ordinateur.
- Une durée de 25 minutes est recommandée pour chaque analyse. Dans le cas d'eau ozonée ou traitée par le dioxyde de chlore, une légère réponse peut être observée après le pic des sulfates.

NOTE – Il est important d'utiliser une durée suffisante pour s'assurer que des pics ayant des temps d'élution élevés n'interfèrent pas avec une analyse subséquente.

- À la fin de la séquence appuyer sur « Stop ».
- Couper l'alimentation du bloc chauffant de l'unité PC 10 et fermer la valve de pressurisation.
- Fermer les régulateurs de la pression des supprimeurs du détecteur à conductivité et du réacteur postcolonne. Ouvrir les bouteilles des régénérants pour évacuer la pression. Nettoyer le tube de la solution de KI en faisant circuler de l'eau sous une pression de 30 lb/po² pendant 15 minutes en le connectant sur la bouteille du régénérant contenant de l'eau.
- Fermer la bonbonne d'hélium.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats sont obtenus directement du micro-ordinateur à l'aide du logiciel Chromeleon et sont exprimés en µg/l. Il est fortement recommandé d'utiliser la surface sous les pics comme unité de mesure. Cette surface est directement proportionnelle à la concentration des anions d'intérêt. Au besoin, réintégrer les données après avoir ajusté le début et la fin de la période d'intégration à l'aide du logiciel. Le cas échéant, multiplier par le facteur de dilution. La courbe d'étalonnage est linéaire pour les concentrations prévues dans la méthode.

8.1. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les critères d'acceptabilité sont appliqués comme suit :

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 répliqués	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.
Ajouts dosés	Lorsque des ajouts dosés sont faits, le pourcentage de récupération doit être compris 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.

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.

9. BIBLIOGRAPHIE

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Method 4500-CIO₂, C. Amperometric Method I (for the determination of Chlorine Dioxide), 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.

DIONEX CORPORATION, APPLICATION NOTE 149 Determination of Chlorite, Bromate Bromide and Chlorate in Drinking Water by Ion Chromatography with an On-Line-Generated Postcolumn Reagent for Sub- $\mu\text{g/l}$ Bromate Analysis

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, Ottawa, 1980.

GOUVERNEMENT DU QUÉBEC, Règlement sur la qualité de l'eau potable, Gazette officielle du Québec. Partie 2, Lois et règlements, 133^e année, n^o 24, 13 juin 2001, p. 3561-3573.

- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA), National primary drinking water regulations: Disinfectants and disinfection byproducts notice of data availability. Environmental Protection Agency, 40CFR Parts 141-142, Federal Register, 63 (61): 15673-15692, 1998.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA), U.S. EPA Method 300.1 – The determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography. U.S., 1997.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA), U.S. EPA Method 326.0 – Determination of inorganic oxyhalide disinfection by-products in drinking water using ion chromatography incorporating the addition of a suppressor acidified postcolumn reagent for trace bromate analysis.

ANNEXE 1 – Procédure pour éliminer l'interférence des chlorites pour le dosage des bromates

Dans le cas d'eaux traitées au bioxyde de chlore, la concentration des chlorites peut être suffisante pour causer une interférence sur le dosage de faibles concentrations de bromates. La procédure suivante permet d'éliminer les chlorites, sans affecter les bromates, au moyen d'une réaction d'oxydo-réduction en utilisant des ions ferreux.

- Mesurer 10 ml d'échantillon et verser dans un becher de 20 ml.
- Préparer un deuxième échantillon de 10 ml et le fortifier avec une concentration de bromate comparable avec celle présente dans l'échantillon.
- Ajouter 35 µl de la solution d'acide sulfurique 0,5 N aux deux aliquots.
- Vérifier le pH avec un papier indicateur. Il devrait être compris entre 5 et 6.
- Ajouter 40 µl de la solution de sulfate ferreux et laisser réagir durant 10 minutes.
- Filtrer en utilisant un filtre de 0,45 micron et une seringue de 10 ml. Le filtrat est recueilli dans une deuxième seringue et le liquide est passé sur une cartouche d'échange cationique (Dionex ONGuard H, P/N 39596) pour enlever l'excès de fer soluble.
- Les échantillons doivent être analysés dans un délai maximal de 30 heures.