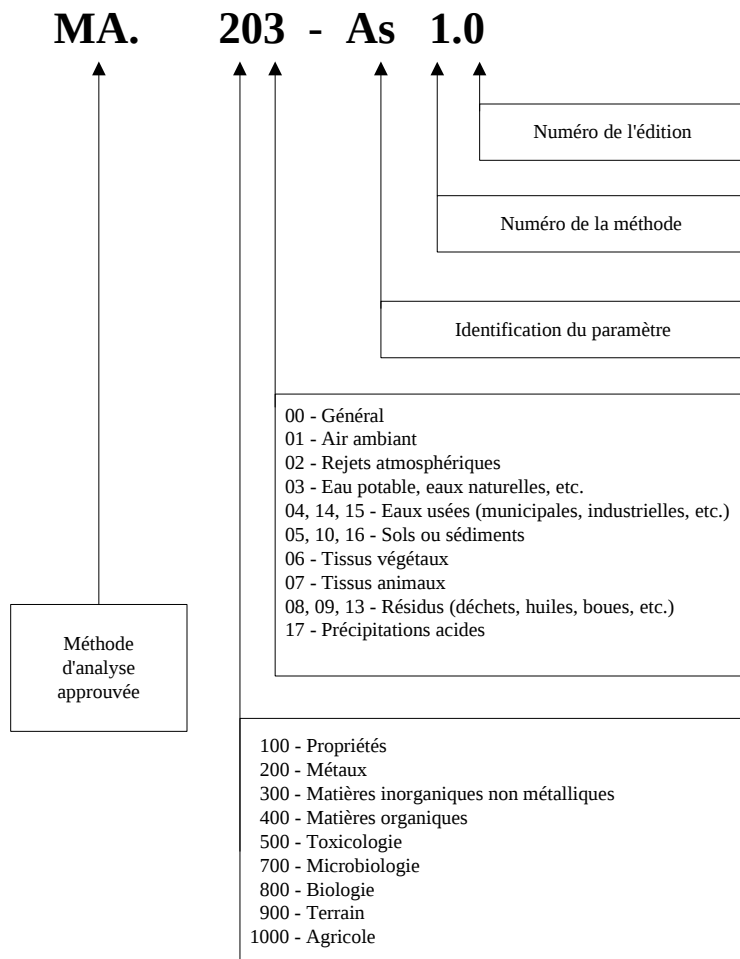


MA. 304 – Aci. 1.0
Édition : 2003-06-06
Révision : 2006-09-28 (2)

Méthode d'analyse
Détermination de l'acidité dans les effluents :
méthode titrimétrique

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 de l'acidité dans les effluents : méthode titrimétrique, MA. 304 – Aci. 1.0,
Rév.2, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du
Québec, 2006, 10 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	5
3.3. Limite de quantification	5
3.4. Sensibilité	5
3.5. Fidélité	6
3.6. Justesse	6
3.7. Pourcentage de récupération	6
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	6
5. APPAREILLAGE	6
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	7
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	8
7.1. Étalonnage du pH-mètre	8
7.2. Étalonnage de la solution d'hydroxyde de sodium	8
7.3. Dosage	8
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	9
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	9
10. BIBLIOGRAPHIE	9

INTRODUCTION

L'acidité de l'eau est sa capacité quantitative à neutraliser l'ion hydroxyle; elle s'exprime en milligrammes de carbonate de calcium. L'acidité est généralement causée par la présence d'acides minéraux (sulfuriques), d'acides faiblement dissociés (phosphoriques, carboniques, acétiques) ainsi que par des sels d'acides forts et de bases faibles.

La présence d'acide humique extrait de zones marécageuses ou de tourbières contribue à l'acidité de l'eau. Les effluents des mines et des usines productrices d'explosifs de même que les liqueurs de sulfites provenant des usines de pâtes et papiers sont d'autres sources contribuant à l'acidité de l'eau.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode sert à déterminer l'acidité dans les effluents industriels.

En utilisant un volume d'échantillon de 25 ml et une solution d'hydroxyde de sodium 0,02 N, le domaine d'application se situe entre 4 mg/l et 1000 mg/l CaCO_3 . Des concentrations plus élevées peuvent être rapportées en utilisant un volume d'échantillon plus petit ou en utilisant une solution d'hydroxyde de sodium de concentration plus élevée.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Une portion d'échantillon est titrée avec une solution d'hydroxyde de sodium jusqu'à un pH de 8,3. L'acidité est exprimée en mg/l CaCO_3 .

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

Toute substance formant une pellicule adhérent aux parois des électrodes peut influencer le temps de réponse.

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

La limite de détection est de 4 mg/l CaCO_3 . D'une façon pratique et afin de tenir compte du blanc, une limite de détection de 6 mg/l CaCO_3 est indiquée sur les certificats.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification est de 14 mg/l CaCO_3 .

3.4. SENSIBILITÉ

Pour un volume de 25 ml d'échantillon, 1 ml de NaOH 0,02 N neutralise 40 mg/l d'acidité, exprimée en CaCO_3 .

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Répliquabilité

La répliquabilité d'une série de mesures ($n = 10$) à été de ± 1 mg/l CaCO_3 à une concentration de 13 mg/l CaCO_3 .

3.5.2. Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesures ($n = 10$) à été de ± 4 mg/l CaCO_3 pour une concentration de 209 mg/l CaCO_3 .

3.6. JUSTESSE

Lors d'essais ($n = 10$) à une concentration de 210 mg/l CaCO_3 , l'erreur relative a été de 0,7 % (justesse de 99,3 %) pour l'acidité.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Lors d'essais, le taux de récupération a été de 97,6 % pour l'acidité.

4. **PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION**

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

Aucun agent de conservation n'est requis. Conserver à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 14 jours.

5. **APPAREILLAGE**

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

5.1. Titrateur automatique

5.2. Une électrode combinée

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. Hydroxyde de sodium, NaOH (CAS n° 1310-73-2)

6.2. Biphthalate de potassium, $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (CAS n° 877-24-7)

6.3. Solutions tampons pour étalonner le pH-mètre

6.4. Solution d'hydroxyde de sodium 1,0 N

Dissoudre 40 g de NaOH (cf. 6.1) dans environ 800 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 1000 ml avec de l'eau.

6.5. Solution d'hydroxyde de sodium, 0,02 N

Utiliser une solution commerciale ou la préparer comme suit : diluer 20 ml de la solution de NaOH 1,0 N (cf. 6.4) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1000 ml avec de l'eau.

Lorsque cette solution est étalonnée, elle se conserve 48 heures.

6.6. Solution d'hydroxyde de sodium, 0,20 N

Utiliser une solution commerciale ou la préparer comme suit : diluer 200 ml de la solution de NaOH 1,0 N (cf. 6.4) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1000 ml avec de l'eau.

Lorsque cette solution est étalonnée, elle se conserve 48 heures.

6.7. Solution de biphthalate de potassium 0,05 N

Sécher le biphthalate de potassium pendant 2 heures à 120 °C. Laisser refroidir dans un dessiccateur, peser 2,55 g de $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (cf. 6.2) et le dissoudre dans environ 200 ml d'eau. Compléter à 250 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve 6 mois 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. ÉTALONNAGE DU PH-MÈTRE

- Vérifier l'état de l'électrode et dégager l'orifice.
- L'étalonnage du pH-mètre s'effectue avec les solutions tampons (*cf.* 6.3).

7.2. ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION D'HYDROXYDE DE SODIUM

Pour étalonner la solution d'hydroxyde de sodium 0,02 N, introduire à l'aide d'une pipette 5 ml de la solution de $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ d'environ 0,05 N (*cf.* 6.7) et environ 20 ml d'eau dans un contenant. Pour étalonner la solution de NaOH 0,2 N, utiliser 25 ml de la solution de $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (*cf.* 6.7).

- Titrer jusqu'à pH 8,7. Noter le volume ajouté (Volume = V).

La concentration de la solution de NaOH exprimée en normalité est calculée de la façon suivante :

$$N = \frac{A \times B}{204,2 \times C \times V}$$

où

- N : normalité de la solution de NaOH (N);
- A : poids de $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ utilisé pour la préparation de la solution de $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (g);
- B : volume de la solution de $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ utilisé (ml);
- C : volume de la solution de NaOH utilisé (ml);
- V : Volume préparé de la solution de biphthalate (litre)
- 204,2 : poids d'un équivalent-gramme de $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (g).

7.3. DOSAGE

- Selon l'acidité attendue, utiliser la solution d'hydroxyde de sodium 0,02 N (*cf.* 6.5) ou 0,20 N (*cf.* 6.6) comme titrant.
- À l'aide d'un cylindre gradué, verser 25 ml d'échantillon dans les bechers de plastique appropriés et les disposer sur l'échantillonneur.

- Titrer l'échantillon jusqu'à un pH de 8,3.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

L'acidité exprimée en mg/l CaCO₃ est déterminée comme suit :

$$C = \frac{A \times N \times 50\,000}{B}$$

où

C: acidité totale (mg/l CaCO₃);

A: volume de la solution de NaOH utilisée (ml);

N: normalité de la solution de NaOH utilisée (N);

B: volume d'échantillon utilisé (ml);

50 000 : poids d'un équivalent de CaCO₃ exprimé en mg.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

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

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

Les résultats des duplicata et replica ne doivent pas varier de plus de 18 mg/l CaCO₃ si la concentration est inférieure à 10 fois la limite de quantification de la méthode et de 10 % si la concentration est supérieure à 10 fois la limite de quantification.

Pour le blanc de méthode, le volume de titrant (NaOH) ne doit pas être supérieur à 0,20 ml.

10. BIBLIOGRAPHIE

American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, Standard Methods for the Examination of Water Wastewater, 21th 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 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.

Radiometer Copenhagen, Titralab, Operator's Handbook, 1987.

Radiometer Copenhagen, Titralab, Introductory and Maintenance Guide, 1987.

Radiometer Copenhagen, Titralab, Reference Manual, 1987.

Hewlett-Packard, Personal Printer Think Jet, Owner's Manual, 1987.