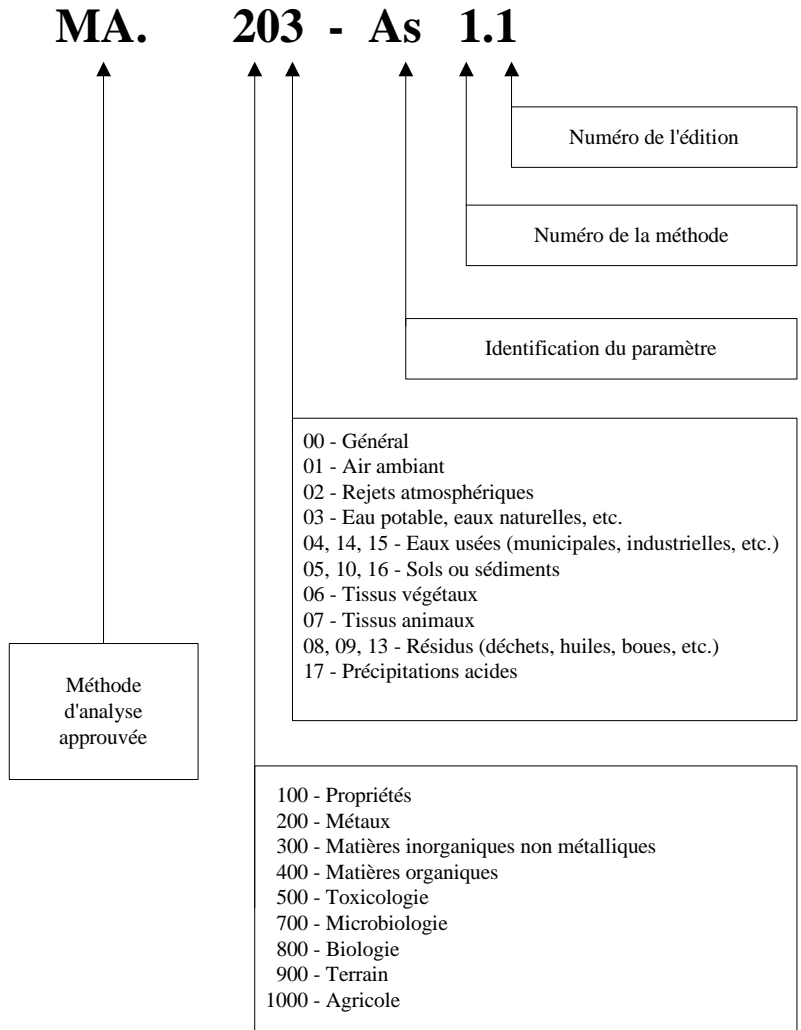


**Centre d'expertise
en analyse environnementale
du Québec**

MA. 200 – CrHex 2.0
Édition : 2003-06-09

Méthode d'analyse
Détermination du chrome hexavalent :
méthode par chromatographie ionique

Exemple de numérotation :



ÉDITION APPROUVÉE LE : 9 juin 2003

Historique de la méthode

Cette méthode a été écrite pour la détermination du chrome hexavalent par chromatographie ionique dans les échantillons liquides et solides de même que les filtres de l'air.

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 du chrome hexavalent; Méthode par chromatographie ionique. MA. 200 –
CrHex 2.0, Ministère de l'Environnement du Québec, 2003, 15 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	8
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. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	8
5. APPAREILLAGE	9
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	9
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	11
7.1. Préparation de l'échantillon	11
7.2. Dosage	12
7.3. Préparation spéciale de la verrerie	12
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	13
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	14
10. BIBLIOGRAPHIE	14

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, totalement solubles, sont utilisés dans le traitement des métaux (galvanoplastie et anodisation de l'aluminium), en tannerie, dans la peinture et la teinture, les explosifs, la céramique de même que par l'industrie papetière. 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.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode est utilisée pour la détermination du chrome hexavalent dans les échantillons aqueux et solides et dans les particules contenues dans l'air.

Le domaine d'étalonnage se situe entre 0,5 et 200 µg/l.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Les échantillons aqueux sont filtrés si nécessaire. Pour les échantillons solides et les particules contenues dans l'air, une extraction à l'eau est faite afin de dissoudre les anions extractibles.

Par la suite, le chrome hexavalent contenu dans l'échantillon est séparé par une colonne échangeuse d'ions à l'aide d'un éluant approprié. Le temps de rétention diffère pour chacun des anions, ce qui permet de les identifier et de les doser. Ils sont dosés à l'aide d'un détecteur UV-visible et l'absorbance mesurée à 520 nm 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 n'importe quel ion provoque un étalement du pic au détriment du pic voisin. Tout anion qui a un temps de rétention voisin de l'anion déterminé provoque une interférence.

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

Avec l'utilisation d'une boucle d'injection de 500 µl, la limite de détection pour les liquides est de 0,09 µg/l. La limite de détection estimée est de 10 µg/kg pour les solides et de 0,001µg/m³ pour les particules contenues dans l'air.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

Avec l'utilisation d'une boucle d'injection de 500 µl, la limite de quantification pour les liquides est de 0,3 µg/l. La limite de quantification estimée est de 30 µg/kg pour les solides et de 0,003 µg/m³ pour les particules contenues dans l'air.

3.4. SENSIBILITÉ

Pour une solution étalon de 0,4 µg/l, le signal obtenu est d'environ 0,97 µS/min.

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Réplicabilité

La réplicabilité d'une série de mesures (n = 9) dans les échantillons liquides est de ± 0,03 µg/l à une concentration de 0,38 µg/l.

3.5.2. Répétabilité

Les données pour la réplicabilité sont incomplètes et ne peuvent être fournies dans cette édition.

3.6. JUSTESSE

Les données pour la réplicabilité sont incomplètes et ne peuvent être fournies dans cette édition.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Les données pour la réplicabilité sont incomplètes et ne peuvent être fournies dans cette édition.

4. **PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION**

Pour les échantillons aqueux, prélever un échantillon représentatif dans un contenant de plastique ou de verre. Aucun agent de préservation n'est ajouté. Conserver les échantillons à environ 4 °C.

Pour les échantillons solides, prélever un échantillon représentatif dans un contenant de plastique ou de verre. Aucun agent de préservation n'est ajouté. Conserver les échantillons à environ 4 °C.

Pour les échantillons de particules contenues dans l'air, prélever les particules avec un échantillonneur d'air à grand débit et un filtre. Conserver les échantillons 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 et les filtres de l'air, le délai de conservation est de 6 mois.

5. APPAREILLAGE

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

- 5.1. Chromatographe ionique incluant une boucle d'injection de 500 µl, une colonne de marque Dionex, modèle HPIC AS 7, une précolonne de marque Dionex, modèle HPIC NG 1, un distributeur de réactif postcolonne, modèle PC-10, une boucle de réaction de 375 µl, un échantillonneur et un détecteur UV-visible de marque Dionex, modèle AD25.
- 5.2. Filtre pour échantillonneur d'air à grand débit en fibre de verre recouvert de téflon (modèle Pallflex).
- 5.3. Plaque chauffante.

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.

- 6.1. Acide sulfurique, H_2SO_4 (CAS n° 7664-93-9)
- 6.2. Bicarbonate de sodium, $NaHCO_3$ (CAS n° 144-55-8)
- 6.3. Carbonate de sodium, Na_2CO_3 (CAS n° 497-19-8)
- 6.4. Dichromate de potassium, $K_2Cr_2O_7$ (CAS n° 7778-50-9)
- 6.5. Diphenylcarbazide, $C_6H_5NHNHCONHNHC_6H_5$ (CAS n° 140-22-7)
- 6.6. Hydroxyde d'ammonium, NH_4OH (CAS n° 1336-21-6)
- 6.7. Hydroxyde de sodium, $NaOH$ (CAS n° 1310-73-2)
- 6.8. Méthanol, CH_3OH (CAS n° 67-56-1)
- 6.9. Phosphate de potassium monobasique, KH_2PO_4 (CAS n° 7778-77-0)
- 6.10. Phosphate de potassium dibasique, K_2HPO_4 (CAS n° 7758-11-4)
- 6.11. Sulfate d'ammonium, $(NH_4)_2SO_4$ (CAS n° 7783-20-2)
- 6.12. Sulfate de magnésium anhydre, $MgSO_4$ (CAS n° 7487-88-9)

6.13. Solution de sulfate d'ammonium 0,25 M et d'hydroxyde d'ammonium 0,1 M

Dans une fiole jaugée de 2 000 ml, dissoudre 66,0 g de sulfate d'ammonium (*cf.* 6.11) dans environ 500 ml d'eau et ajouter 13 ml de d'hydroxyde d'ammonium (*cf.* 6.6). Compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.14. Réactif postcolonne

Dans un becher de 250 ml, dissoudre 0,5 g de diphénylcarbazine (*cf.* 6.5) dans 100 ml de méthanol (*cf.* 6.8). Dans une fiole jaugée de 1 000 ml, ajouter 25 ml d'acide sulfurique (*cf.* 6.1) dans environ 500 ml d'eau et ajouter la solution de diphénylcarbazine. Compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Note – Protéger la solution de la lumière. Elle peut se conserver 4 mois.

6.15. Solution extractive (solide)

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.* 6.7) et 30,0 g de carbonate de sodium (*cf.* 6.3) dans environ 800 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution se conserve 1 mois.

6.16. Solution extractive (filtre)

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml, dissoudre 100 g de carbonate de sodium (*cf.* 6.3) et 20 g de bicarbonate de sodium (*cf.* 6.2) dans environ 800 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution se conserve 1 mois.

6.17. Solution de sulfate de magnésium

Dans une fiole jaugée de 100 ml, dissoudre 9,90 g de sulfate de magnésium anhydre (*cf.* 6.12) dans environ 60 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.18. Solution tampon

Dans une fiole jaugée de 100 ml, dissoudre 6,80 g de phosphate de potassium dibasique (*cf.* 6.10) et 8,71 g de phosphate de potassium monobasique (*cf.* 6.9) dans environ 60 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.19. Solution tampon phosphate et Mg(II)

Dans un becher de 125 ml, ajouter 50 ml de la solution tampon (*cf.* 6.18) et 25 ml de la solution de sulfate de magnésium (*cf.* 6.17). Bien mélanger. Cette solution est préparée la journée de l'extraction.

6.20. Solution d'éluant de chrome hexavalent 1 000 mg/l

Dans une fiole jaugée de 100 ml, dissoudre 0,283 g de dichromate de potassium (cf. 6.4) dans environ 50 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.21. Solution d'éluant de chrome hexavalent 10 mg/l

Dans une fiole jaugée de 100 ml, diluer 1,0 ml de la solution d'éluant de chrome hexavalent 1 000 mg/l (cf. 6.20) dans environ 50 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.22. Solution étalon de chrome hexavalent 0,5, 1, 50, 100, 200 µg/l

Dans une série de fioles jaugées de 100 ml, introduire, à l'aide d'une pipette, 50 µl, 100 µl, 5 ml, 10 ml et 20 ml de la solution étalon de chrome hexavalent 10 mg/l (cf. 6.21) dans environ 50 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

7.1. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

7.1.1. Échantillon aqueux

- Si l'échantillon contient des particules en suspension, filtrer sur une membrane de 0,8 µm.

7.1.2. Échantillon solide

- Peser environ 1,00 g d'échantillon solide non séché dans un becher de 150 ml.
- Ajouter 40 ml de la solution extractive pour solide (cf. 6.15).
- 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!**
- Retirer le becher pour le refroidir et filtrer sur un filtre Whatman n° 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.
- Ajuster 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 y avoir une 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.
- Si nécessaire, filtrer une portion du contenu du ballon sur un filtre de 0,8 µm avant le dosage.

7.1.3. Échantillon de filtre de l'air

- Placer 2 rondelles de 37 mm du filtre dans un becher de 150 ml.
- Ajouter 1,5 ml de la solution tampon phosphate et Mg(II) (cf. 6.19) et bien mélanger. Ajouter 5 ml de la solution tampon (cf. 6.18).
- Faire tourner lentement le becher jusqu'à la formation d'un précipité blanc.
- Couvrir le becher d'un verre de montre et chauffer la solution très lentement sur une plaque chauffante pendant 60 minutes. **Ne pas mettre à sec!**
- Retirer le becher pour le refroidir et transférer dans une fiole jaugée de 10 ml. Compléter au trait de jauge avec de l'eau.
- Si nécessaire, filtrer une portion du contenu du ballon sur un filtre de 0,8 µm avant le dosage.

7.2. DOSAGE

Les anions sont dosés par chromatographie ionique selon les conditions suivantes :

Conditions chromatographiques :

Boucle d'injection :	500 µl
Précolonne :	HPIC NG 1
Colonne :	HPIC AS7
Éluant :	Solution de sulfate d'ammonium 0,25 M et d'hydroxyde d'ammonium 0,1 M (cf. 6.13)
Réactif postcolonne :	Solution de diphénylcarbazide 0,002 M, de méthanol 10 % et d'acide sulfurique 0,5 M (cf. 6.14)
Débit de l'éluant :	1,5 ml/minute
Débit total :	2,0 ml/minute
Pression du réactif :	~ 30 lb/po ²
Détecteur :	UV-visible à 520 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 des anions.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats en mg/l sont obtenus directement du microordinateur. Les résultats sont exprimés en mg/l pour les liquides, en mg/kg pour les solides et en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les filtres de l'air.

La concentration de chrome hexavalent dans un échantillon aqueux exprimé en mg/l est déterminée comme suit :

$$C = A \times F$$

où

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

La concentration de chrome hexavalent dans un échantillon solide exprimé en mg/kg est déterminée comme suit :

$$C = \frac{A \times B \times F}{D}$$

où

- C : concentration de chrome hexavalent dans l'échantillon (mg/kg);
- A : concentration de chrome hexavalent dans la solution dosée (mg/l);
- B : volume final (ml);
- D : poids d'échantillon (g);
- F : facteur de dilution, si nécessaire.

Les résultats sont exprimés en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de chrome hexavalent dans les particules contenues sur le filtre selon l'équation suivante :

$$C = \frac{A \times 100 \times 1000 \times 20 \times F}{1000 \times V}$$

où

- C : concentration de chrome hexavalent dans l'échantillon ($\mu\text{g}/\text{m}^3$);
- A : concentration de chrome hexavalent dans la solution dosée (mg/l);
- V : volume d'air échantillonné (m^3);
- 100/1 000 : facteur pour le volume;
- 20 : facteur représentant la portion du filtre qui a été extraite (surface exposée/surface prélevée);
- 1 000 : facteur de conversion entre mg et μg ;
- F : facteur de dilution, si nécessaire.

Le volume d'air échantillonné en m³ est obtenu selon l'équation suivante :

$$V = [(D \times P) + I] \times T \times 60 \times 0,028317$$

où

- V : Volume échantillonné (m³);
- D : débit d'air lors de l'échantillonnage (pi³/min);
- P : pente obtenue lors de la calibration de l'échantillonneur;
- I : ordonnée obtenue lors de la calibration de l'échantillonneur;
- T : durée d'échantillonnage (heures);
- 60 : facteur de conversion entre minute et heure;
- 0,028317 : facteur de conversion entre pi³ et m³.

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.

Les résultats en mg/l des duplicata et des replica dans les solutions dosées ne doivent pas varier de plus 0,003 mg/l si la concentration des anions est inférieure à 10 fois la limite de quantification de la méthode. Les résultats en mg/l des duplicata et des replica ne doivent pas varier de plus que 10 % si la concentration de chrome hexavalent est supérieure à 10 fois la limite de quantification de la méthode.

Les ajouts dosés doivent permettre un recouvrement des composés d'intérêt dans la même plage de recouvrement acceptée pour une matrice donnée en fonction de l'historique des résultats obtenus pour l'analyse de cette matrice.

Les résultats des étalons de vérification ne doivent pas varier de plus de 15 %.

Le blanc de méthode analytique ne doit pas avoir une concentration supérieure à la solution étalon ayant la concentration la plus faible.

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 physico-chimie, DR-12-SCA-01, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Modes de prélèvement et de conservation des échantillons relatifs à l'application du Règlement sur les matières dangereuses, DR-09-01, 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, Determination of Cr (VI) in water, waste water, and solid waste extracts, Technical note 26, 1996.

OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH ADMINISTRATION (OSHA), Hexavalent chromium in workplace atmospheres, OSHA method number ID-215, June 1998.