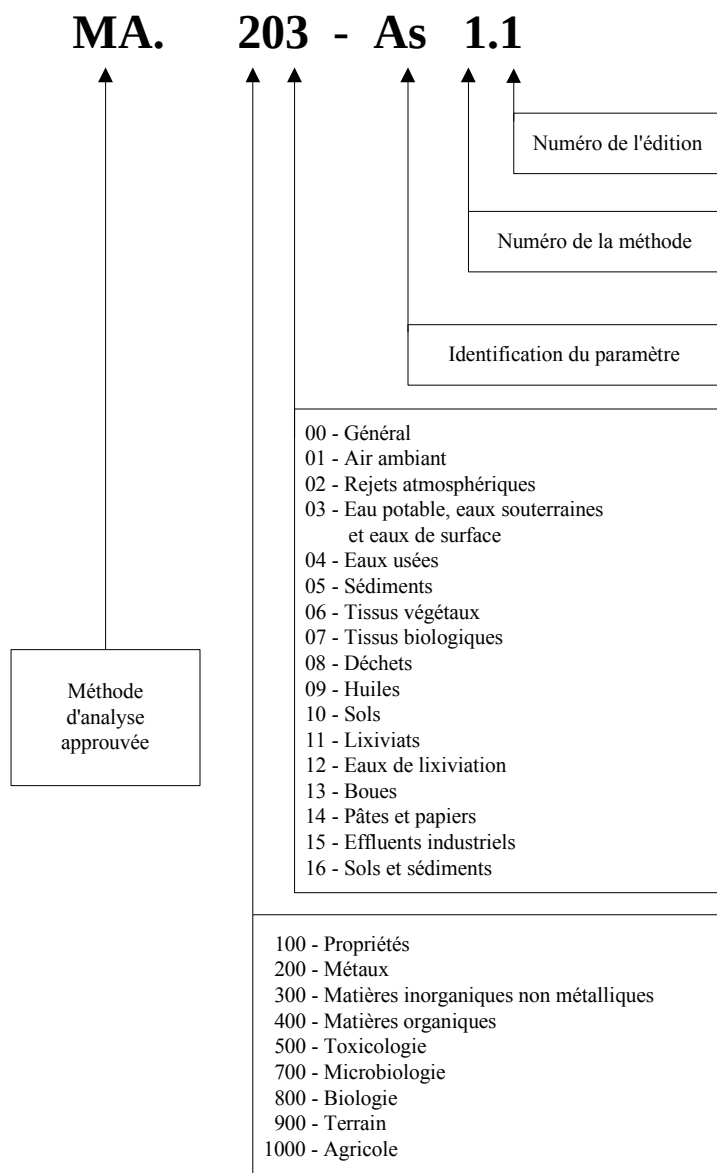


MA. 303 – CLO4 1.0
Édition : 2005-04-06

Méthode d'analyse

Détermination du perchlorate dans l'eau :
dosage par chromatographie ionique avec
détecteur conductivimétrique

Exemple de numérotation :



Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC,
Détermination du perchlorate dans l'eau : dosage par chromatographie ionique avec
détecteur conductivimétrique. MA. 303 – CLO4 1.0, Ministère de l'Environnement du
Québec, 2005, 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	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	6
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	7
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	8
7.1. Préparation du matériel	8
7.2. Préparation de l'échantillon	8
7.3. Dosage	8
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	9
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	9
10. BIBLIOGRAPHIE	10

INTRODUCTION

Le perchlorate (ClO_4^-) est un anion qui peut se trouver dans l'environnement et dont la provenance est soit humaine soit naturelle. Il est habituellement sous forme de sel très soluble, associé avec l'ammonium (NH_4^+), le potassium (K^+) ou le sodium (Na^+), le perchlorate d'ammonium étant la forme la plus fréquemment trouvée. Le perchlorate est très stable dans l'eau et peut donc persister pour une grande période de temps.

Les sels de perchlorate sont principalement utilisés dans l'industrie militaire et aéronautique comme carburant à fusée ou à missile. Ils peuvent aussi être utilisés dans le domaine pyrotechnique, les explosifs, les huiles ou les fertilisants.

En 2005, il n'existe aucune réglementation concernant les concentrations de perchlorate dans l'eau. Cependant, en 1999, l'Environmental Protection Agency des États-unis (USEPA) a proposé une dose de référence de 4 à 18 $\mu\text{g/l}$. Une dose de référence est une dose à laquelle une population exposée tous les jours n'a que peu de chances de développer des effets à long terme.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination du perchlorate dans l'eau potable, les eaux de surface et les eaux souterraines. La plage d'étalonnage est de 0 à 100 $\mu\text{g/l}$ et la limite de détection est de 0,6 $\mu\text{g/l}$. 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 d'hydroxyde de sodium (50 mM) dans une colonne chromatographique (échange d'anions). Les anions présents dans l'échantillon sont séparés en fonction de leur affinité relative pour le matériel de la colonne. Ils sont identifiés à partir de leur temps de rétention 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

Des interférences peuvent être causées par des contaminants contenus dans les solvants, les réactifs et la verrerie. Tous les solvants, les réactifs et les appareils utilisés sont vérifiés par l'analyse d'un blanc de méthode qui subit les mêmes étapes qu'un échantillon réel.

Les échantillons qui contiennent une forte concentration d'anions tels que des chlorures, des sulfates ou des carbonates peuvent rendre l'analyse problématique en déstabilisant la ligne de base ou en changeant le temps de rétention du perchlorate.

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

La limite de détection pour le perchlorate est de 0,6 µg/l.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification pour le perchlorate est de 2,0 µg/l.

3.4. SENSIBILITÉ

La sensibilité, exprimée en unités de surface du pic par µg, est de 849 pour le perchlorate.

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Répliquabilité

La répliquabilité d'une série de mesures ($n = 10$) est de $\pm 0,1$ µg/l pour une valeur mesurée de 2,4 µg/l.

3.5.2. Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesures ($n = 4$) est de $\pm 1,4$ µg/l pour une valeur mesurée de 73,0 µg/l.

3.6. JUSTESSE

Aucune donnée statistique n'est disponible.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Le taux de récupération obtenu par cette procédure de dosage est de 103 %.

4. **PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION**

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de plastique. Aucun agent de préservation n'est nécessaire. 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 1 000 µl contrôlé par ordinateur
- 5.2. Colonne de marque Dionex, (IonPac AS16-HC, 4 × 250 mm)
- 5.3. Précolonne de marque Dionex, (IonPac AG16-HC, 4 × 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. Logiciel Chromeleon de Dionex
- 5.7. Filtre de 0,45 µm de marque Millipore

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

L'eau utilisée pour la préparation des réactifs et des solutions étalons est de l'eau déionisée ultra-pure.

- 6.1. Hydroxide de sodium 50 %, NaOH (CAS n° 1310-73-2)
- 6.2. Perchlorate de potassium, KClO₄ (CAS n° 7778-74-7), solution de 1 000 mg/l
- 6.3. Solution d'élution (éluant), (NaOH 50 mM)

Dissoudre 8,0 g de NaOH 50 % (cf. 6.1) dans 1 litre d'eau. Compléter le volume à 2 litres. Transférer cette solution dans la bouteille d'éluant. Placer sous vide et agiter durant au moins 15 minutes.

Cette solution se conserve durant 5 jours à la température ambiante.

- 6.4. Solution régénératrice

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

- 6.5. Solution étalon mère de perchlorate de 10 mg/l ClO₄⁻

Dans une fiole volumétrique, diluer 1,0 ml de perchlorate 1 000 mg/l (cf. 6.2) dans environ 80 ml d'eau. Compléter le volume à 100 ml.

Cette solution se conserve durant 1 semaine à la température ambiante.

6.6. Solutions étalons filles de perchlorate de 2, 10, 20, 50 et 100 µg/l

Dans des fioles volumétriques de 100 ml, préparer les solutions étalons filles de perchlorate suivantes dans environ 80 ml d'eau déionisée et compléter au volume final selon le tableau qui suit.

Solution étalon fille	Volume de solution étalon mère de 10 mg/l (cf. 6.5)	Volume final
2 µg/l	20 µl	100 ml
10 µg/l	100 µl	100 ml
20 µg/l	200 µl	100 ml
50 µg/l	500 µl	100 ml
100 µg/l	1 000 µl	100 ml

Ces solutions se conservent durant 1 semaine à la température ambiante.

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 ultra-pure 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 et le blanc sur un filtre de 0,45 µm afin d'empêcher tout risque d'obstruction par des particules dans les tubulures et les colonnes.

7.3. DOSAGE

- Transvider les échantillons dans les vials d'analyse.
- Effectuer les ajustements selon les caractéristiques suivantes :
 - Boucle d'échantillonnage : 1 000 µl
 - Débit de l'éluant (cf. 6.3) : 1,5 ml/min

- Courant du détecteur conductivimétrique : 300 mA
- Temps d'analyse : 15 minutes
- Temps de rétention approximatif du perchlorate : 10,1 minutes
- Injecter les standards et les échantillons. Les standards sont injectés au début et à la fin de la séquence d'analyse pour permettre de vérifier la linéarité de la courbe d'étalonnage et la stabilité du système.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats sont obtenus directement du micro-ordinateur à l'aide du logiciel Chromeleon et sont exprimés en $\mu\text{g/l}$ par une régression linéaire. L'aire obtenue des standards est directement comparée à celle des échantillons pour calculer la concentration de ces derniers. Au besoin, réintégrer les données en suivant le programme du logiciel. Le cas échéant, multiplier par le facteur de dilution.

9. 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 valeur définie par le fournisseur.
Duplicata et replica	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	Le pourcentage de récupération, lorsque des ajouts dosés sont faits pour l'alcalinité ou les chlorures, doit être 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 à 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.

10. BIBLIOGRAPHIE

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 134 Determination of low concentration of perchlorate in drinking and ground water using ion chromatography.

DIONEX CORPORATION, APPLICATION NOTE 146 Determination of perchlorate in drinking water by ion chromatography.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA), 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.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA), Method 314 Determination of perchlorate in drinking water using ion chromatography. U.S., 1999.