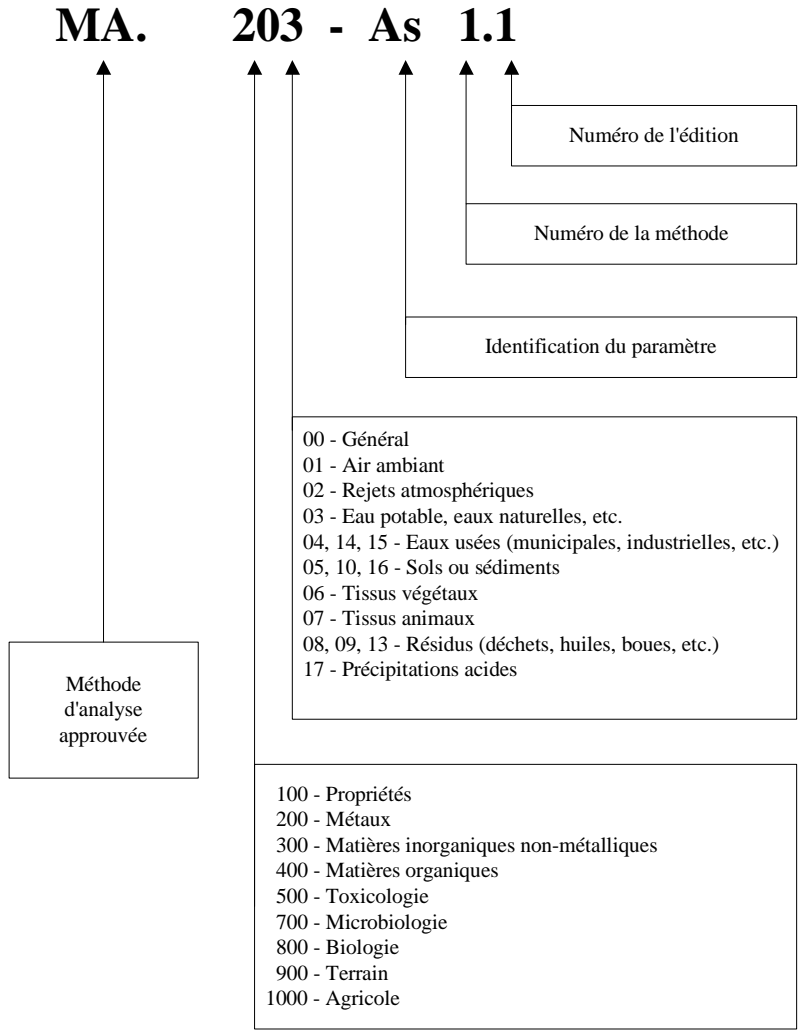


MA. 303 – SO₄ 1.0
Édition : 1999-02-10
Révision : 2003-09-19 (1)

Méthode d'analyse
Détermination des sulfates dans l'eau :
méthode colorimétrique automatisée à la calmagite

Exemple de numérotation :



ÉDITION APPROUVÉE LE : 10 février 1999

Historique de la méthode

Ce document remplace l'édition émise le 1^{er} novembre 1987.

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 des sulfates dans l'eau : méthode colorimétrique automatisée à la calmagite.
MA. 303 – SO₄ 1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, 2003, 16 p.

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	8
3.4. Sensibilité	8
3.5. Fidélité	8
3.6. Justesse	8
3.7. Pourcentage de récupération	9
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	9
5. APPAREILLAGE	9
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	9
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	12
7.1. Préparation du matériel	12
7.2. Traitement de l'échantillon	12
7.3. Dosage	12
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	13
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	13
10. BIBLIOGRAPHIE	14
Figure 1 - Schéma du système de dosage automatisé des sulfates, pour la plage comprise entre 1,0 et 50 mg/l SO ₄	15
Figure 2 - Schéma du système de dosage automatisé des sulfates, pour la plage comprise entre 0,5 et 20 mg/l SO ₄	16

INTRODUCTION

Dans les eaux naturelles, les sulfates proviennent principalement de la dissolution du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et de l'oxydation des sulfures en sulfates dans les déchets miniers. Les principales sources d'origine industrielle sont les effluents des tanneries, des ateliers de décapage métallique, des usines de textile et des fabriques de pâtes et papiers.

L'ion sulfate est très soluble et sa concentration est très variable dans les eaux naturelles. Dans les eaux des rivières du Québec, les concentrations mesurées varient généralement entre 2,5 et 22,0 mg/l.

La concentration des sulfates dans l'eau est mesurée pour différentes activités et applications réglementaires du ministère de l'Environnement du Québec dont le Règlement sur la qualité de l'eau potable (Q-2, r. 18.1.1) et le contrôle des rejets industriels.

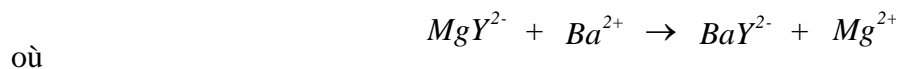
1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination des sulfates dans les eaux souterraines, les eaux de surface, les eaux usées et l'eau potable.

La plage d'étalonnage se situe entre 0,5 et 50 mg/l SO_4 . Le domaine d'application peut être étendu en effectuant les dilutions appropriées. Toutefois, lorsqu'on est en présence d'échantillons à faible teneur en sulfates, une configuration alternative de l'instrumentation permet d'analyser les sulfates sur une étendue comprise entre 0,5 et 20 mg/l SO_4 .

2. PRINCIPE ET THÉORIE

L'échantillon et une solution de sulfate de sodium (2 mg/l) sont pompés simultanément à travers une résine cationique (Na^+). L'utilisation de la résine a pour but d'enlever le magnésium contenu initialement dans l'échantillon ainsi que les autres cations bivalents et trivalents susceptibles de réagir avec la calmagite. Par la suite, les sulfates présents dans l'échantillon réagissent avec les ions baryum pour précipiter sous la forme de sulfate de baryum. L'ajout initial de sulfate de sodium permet d'établir la ligne de base en créant une légère absorbance. Les ions baryum en excès déplaceront l'équilibre du complexe magnésium-EDTA, pour permettre la formation d'un complexe plus stable, baryum-EDTA, selon l'équation suivante :



MgY^{2-} représente le complexe magnésium - E.D.T.A.

BaY^{2-} représente le complexe baryum - E.D.T.A.

Le magnésium ainsi libéré réagit avec la calmagite pour former un complexe dont l'absorbance à 612 nm est inversement proportionnelle à la concentration des sulfates.

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 traitement sur la résine élimine l'interférences des cations bivalents et trivalents.

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

La limite de détection pour la plage d'étalonnage comprise entre 0,5 et 50 mg/l SO₄ est de 0,45 mg/l SO₄. Quant à l'étendue comprise entre 0,5 et 20 mg/l, la limite de détection est de 0,38 mg/l. Ces valeurs ont été arrondies à 0,5 mg/l SO₄ et 0,4 mg/l SO₄ pour les applications courantes.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

Les limites de quantification pour la plage comprise entre 0,5 et 50 mg/l de SO₄ et celle comprise entre 0,5 et 20 mg/l sont respectivement de 1,5 mg/l SO₄ et 1,2 mg/l SO₄. Ces valeurs ont été arrondies à 1,5 mg/l SO₄ pour les applications courantes.

3.4. SENSIBILITÉ

La sensibilité moyenne a été calculée à 2,5 unités d'absorbance/mg.l⁻¹ SO₄.

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Répliquabilité

Pour l'étendue comprise entre 0,5 et 50 mg/l SO₄, la répliquabilité d'une série de mesures (n = 10) a été de ± 0,19 mg/l SO₄ à une concentration de 10,5 mg/l SO₄. Quant à l'étendue 0,4 à 20 mg/l SO₄, la répliquabilité a été calculée à ± 0,10 mg/l SO₄ pour une concentration de 5,7 mg/l SO₄.

3.5.2. Répétabilité

Pour l'étendue comprise entre 0,5 et 50 mg/l SO₄, la répétabilité d'une série de mesures (n = 10) a été de ± 0,45 mg/l SO₄ à une concentration de ± 38,8 mg/l SO₄. Quant à l'étendue 0,4 à 20 mg/l SO₄, la répétabilité a été calculée à ± 0,22 mg/l SO₄ pour une concentration de 15,0 mg/l SO₄.

3.6. JUSTESSE

La justesse a été établie à 99,0 % pour la plage comprise entre 0,5 et 50 mg/l et celle comprise entre 0,4 et 20 mg/l SO₄. Les essais ont été effectués sur une concentration moyenne de 3,1 mg/l SO₄.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Pour la plage comprise entre 0,5 et 50 mg/l SO₄, le pourcentage de récupération a été établi à 108 % sur un ajout de 10,0 mg/l SO₄ et, pour la plage 0,4 à 20 mg/l SO₄, le taux a été de 99,0 % et effectué sur un ajout correspondant à 3,0 mg/l SO₄.

4. **PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION**

Prélever un échantillon représentatif (environ 125 ml) dans un contenant de plastique ou de verre et le conserver à environ 4 °C.

Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours.

5. **APPAREILLAGE**

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

- 5.2. Échantillonneur de marque Technicon, modèle II
- 5.3. Pompe péristaltique de marque Technicon, modèle II
- 5.4. Système pour la réaction (figure 1 ou 2)
- 5.5. Colorimètre de marque Technicon, modèle I muni de filtres de longueur d'onde de 612 nm et d'une cellule de 15 mm de longueur
- 5.6. Enregistreur de marque Technicon
- 5.7. Erlenmeyer à vide et entonnoir à filtration de type Büchner
- 5.8. Filtre « Whatman » de type GF/C dont la porosité est de 1,2 mm avec un diamètre de 4,7 cm ou l'équivalent.

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.

- 6.1. Acide chlorhydrique, HCl (CAS n° 7647-01-0)
- 6.2. Hydroxyde d'ammonium, NH₄OH (CAS n° 1336-21-6)
- 6.3. Chlorure d'ammonium, NH₄Cl (CAS n° 12125-02-9)

6.4. Chlorure de baryum, $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (CAS n° 10326-27-9)

6.5. Sulfate de sodium anhydre, Na_2SO_4 (CAS n° 7757-82-6)

Avant son utilisation, le sulfate de sodium doit être séché à 105°C pendant 24 heures.

6.6. Éthylène diamine tétraacétate de bisodium et magnésium (CAS n° 14402-88-1)

6.7. Éthanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (CAS n° 64-17-5)

6.8. Brij-35® (Marque déposée par Atlas Chemical Industries, Inc.) (CAS n° 9002-92-0)

6.9. Calmagite (CAS n° 3147-14-6)

6.10. Résine cationique (Na^+), 20-50 mailles Dowex (50 W - X8) J.T. Baker 1-1958 ou l'équivalent

6.11. Solution d'acide chlorhydrique 1,0 N

Utiliser une solution commerciale ou diluer 83,0 ml de HCl (*cf.* 6.1) dans environ 800 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.12. Solution mère de chlorure de baryum 0,01 M

Dissoudre 1,831 g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (*cf.* 6.4) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Cette solution peut être conservée durant 1 an dans une bouteille ambrée à la température ambiante.

6.13. Solution de travail de chlorure de baryum 0,0005 M

Ajouter 26 ml de HCl 1,0 N (*cf.* 6.11) et 50 ml de la solution de BaCl_2 0,01 M (*cf.* 6.12) dans environ 800 ml d'éthanol et compléter à 1 000 ml avec de l'éthanol. Ajouter 1,0 ml de Brij-35® (*cf.* 6.8) et dégazer sous vide pendant environ 15 minutes.

Conserver dans une bouteille de verre teinté pour un maximum d'une semaine.

La teneur de la solution de BaCl_2 0,01 M à ajouter peut varier dépendamment de la solution mère de calmagite (*cf.* 6.17).

6.14. Solution mère de magnésium E.D.T.A. 0,02 M

Dissoudre 6,3 g d'éthylène diamine tétraacétate de bisodium et magnésium (*cf.* 6.6) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Cette solution peut être conservée durant 1 an à la température ambiante.

6.15. Solution de travail de magnésium E.D.T.A. 0,0015 M.

Diluer 75 ml de la solution de magnésium E.D.T.A. 0,02 M (*cf.* 6.14) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Dégazer sous vide pendant environ

15 minutes. Cette solution peut être conservée durant 2 semaines à la température ambiante.

6.16. Solution tampon à pH 10,1

Dissoudre 6,75 g de NH_4Cl (cf. 6.3) dans environ 500 ml d'eau, ajouter 57 ml de NH_4OH (cf. 6.2) et compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Ajuster le pH à 10,1 avec NH_4OH ou HCl (cf. 6.1). Conserver 1 semaine à la température ambiante.

6.17. Solution mère de calmagite 0,05 % (P/V)

Dissoudre 0,5 g de calmagite (cf. 6.9) dans environ 800 ml d'eau, compléter à 1 000 ml avec de l'eau et agiter pendant 1 heure. Filtrer la solution sur une membrane Whatman GF/C ou une membrane équivalente. La solution de calmagite doit être filtrée à nouveau avant chaque utilisation. Conserver pour un maximum d'un an dans une bouteille de verre ambré à la température ambiante.

6.18. Solution de travail de calmagite 0,0135 % (P/V)

Introduire 135 ml de la solution de calmagite 0,05 % (P/V) (cf. 6.17) dans une fiole jaugée de 500 ml et compléter au trait de jauge avec la solution tampon à pH 10,1 (cf. 6.16). Ajouter une goutte de Brij-35[®] (cf. 6.8) et dégazer sous vide pendant environ 15 minutes. Refaire cette solution à chaque jour.

6.19. Solution étalon mère de sulfates de 1 000 mg/l SO_4

Dissoudre 1,479 g de Na_2SO_4 (cf. 6.5) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Peut être conservée 1 an à la température ambiante.

6.20. Solution étalon intermédiaire de sulfates de 100 mg/l SO_4

Introduire 25,0 ml de la solution étalon mère de 1 000 mg/l SO_4 (cf. 6.19) dans une fiole jaugée de 250 ml et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Peut être conservée durant 1 semaine à la température ambiante.

6.21. Solutions étalons de travail de sulfates de 50, 40, 30, 20, 15, 10, 5, 2 et 1 mg/l SO_4

Dans une série de fioles jaugées de 100 ml, introduire à l'aide de pipettes 50, 40, 30, 20, 15, 10, 5, 2 et 1 ml de la solution étalon intermédiaire de sulfates de 100 mg/l SO_4 (cf. 6.20) et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Peut être conservée durant 1 semaine à la température ambiante.

6.22. Solution de sulfates de 2,0 mg/l SO_4 (ligne de base - plage 0,5 à 50 mg/l SO_4)

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml, introduire à l'aide d'une pipette 2,00 ml de la solution étalon de sulfates de 1 000 mg/l SO_4 (cf. 6.19) dans environ 800 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Dégazer sous vide pendant environ 15 minutes. Conserver à la température ambiante jusqu'à épuisement.

6.23. Solution de sulfates de 5,0 mg/l SO₄ (ligne de base - plage 0,4 à 20 mg/l SO₄)

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml, introduire à l'aide d'une pipette 5,00 ml de la solution étalon de sulfates de 1 000 mg/l SO₄ (cf. 6.19) dans environ 800 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Dégazer sous vide pendant environ 15 minutes. Conserver à la température ambiante jusqu'à épuisement.

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 nettoyé selon la procédure interne de lavage « DR-09-01-SCS-03 » et le matériel utilisé pour le dosage des échantillons est jeté après chaque usage.

7.2. TRAITEMENT DE L'ÉCHANTILLON

Filtrer les échantillons turbides ou contenant des solides en suivant la procédure suivante.

- Homogénéiser l'échantillon.
- Filtrer environ 125 ml d'échantillon homogène à travers un filtre « Whatman » de type GF/C dont la porosité est de 1,2 µm. Par la suite, effectuer le dosage tel que décrit à la section 7.2.

7.3. DOSAGE

- Assembler le système à réaction (figure 1 ou 2).
- Allumer le colorimètre.
- Démarrer la pompe et faire aspirer l'eau déminéralisée pendant quelques minutes. Par la suite, faire aspirer les réactifs pendant environ 15 minutes afin d'équilibrer le système.
- Laisser stabiliser pendant environ 10 minutes.
- Démarrer l'enregistreur et ajuster la ligne de base.

- Déposer les solutions étalons par ordre croissant de concentration (l'étalonnage devrait être réalisé avec au moins 5 étalons différents), les échantillons de contrôle et les échantillons sur le plateau de l'échantillonneur (cf. 7), puis débiter les analyses.
- Au besoin, ajouter les échantillons qui nécessitent une dilution dans le plateau en s'assurant de respecter les conditions prescrites (cf. 7).
- Lorsque les analyses sont terminées, fermer l'enregistreur et le colorimètre et faire aspirer de l'eau déminéralisée dans tous les tubes pendant plusieurs minutes.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats sont exprimés en mg/l d'après l'équation suivante :

$$C = A \times F$$

où

- C : concentration des sulfates dans l'échantillon (mg/l SO₄);
- A : concentration des sulfates dans la solution dosée (mg/l SO₄);
- F : facteur de dilution, si nécessaire.

La lecture des résultats est effectuée directement à partir du graphique obtenu de l'enregistreur. Si nécessaire, multiplier le résultat par le facteur de dilution.

Toutefois, il est nécessaire de vérifier la linéarité de la courbe d'étalonnage. La validité et la linéarité de la courbe d'étalonnage sont démontrées en la traçant avec le logiciel de calcul Microsoft Excel®. Pour accepter la linéarité, le coefficient de corrélation doit être supérieur à 0,995, tel que mentionné dans le document « Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie » (DR-12-VMC) du ministère de l'Environnement du Québec. Si le coefficient de corrélation est égal ou inférieur à 0,995, se référer au document de référence interne « Critères de validation de la linéarité des courbes d'étalonnage » (DR-07-CIS-12).

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les critères d'acceptabilité sont définis au document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit :

En ce qui concerne les matériaux de référence et matériaux de référence certifiés, les critères d'acceptabilité sont définis par le responsable désigné.

La valeur du blanc de méthode ne doit pas dépasser la limite de détection.

L'étalonnage est accepté si les concentrations des échantillons de contrôle de l'étalonnage se situent entre des valeurs de référence définies par le responsable désigné et inscrites sur les feuilles de travail ou tout autre document de référence pertinent.

Les résultats des duplicata et des replica ne doivent pas différer de plus de 10 % de la valeur moyenne ou de plus de deux fois la limite de détection, selon la concentration analysée.

Les ajouts dosés doivent permettre un recouvrement des composés d'intérêt dans la même plage de recouvrement acceptée pour une matrice donnée, selon les critères d'acceptabilité définis par le responsable désigné.

Les résultats des échantillons de contrôle insérés dans les routines d'analyse sont acceptés par le système de gestion des analyses lorsqu'ils sont compris à l'intérieur de l'écart attendu.

Les chimistes peuvent 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

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 4500-SO₄²⁻ Sulfate, 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.

McNeeley, R.N., Neimanis, V.P., et L. Dwyer, Références sur la qualité des eaux : Guide des paramètres de la qualité des eaux, Direction générale des eaux intérieures, Direction de la qualité des eaux, Ottawa, 1980, 100 p.

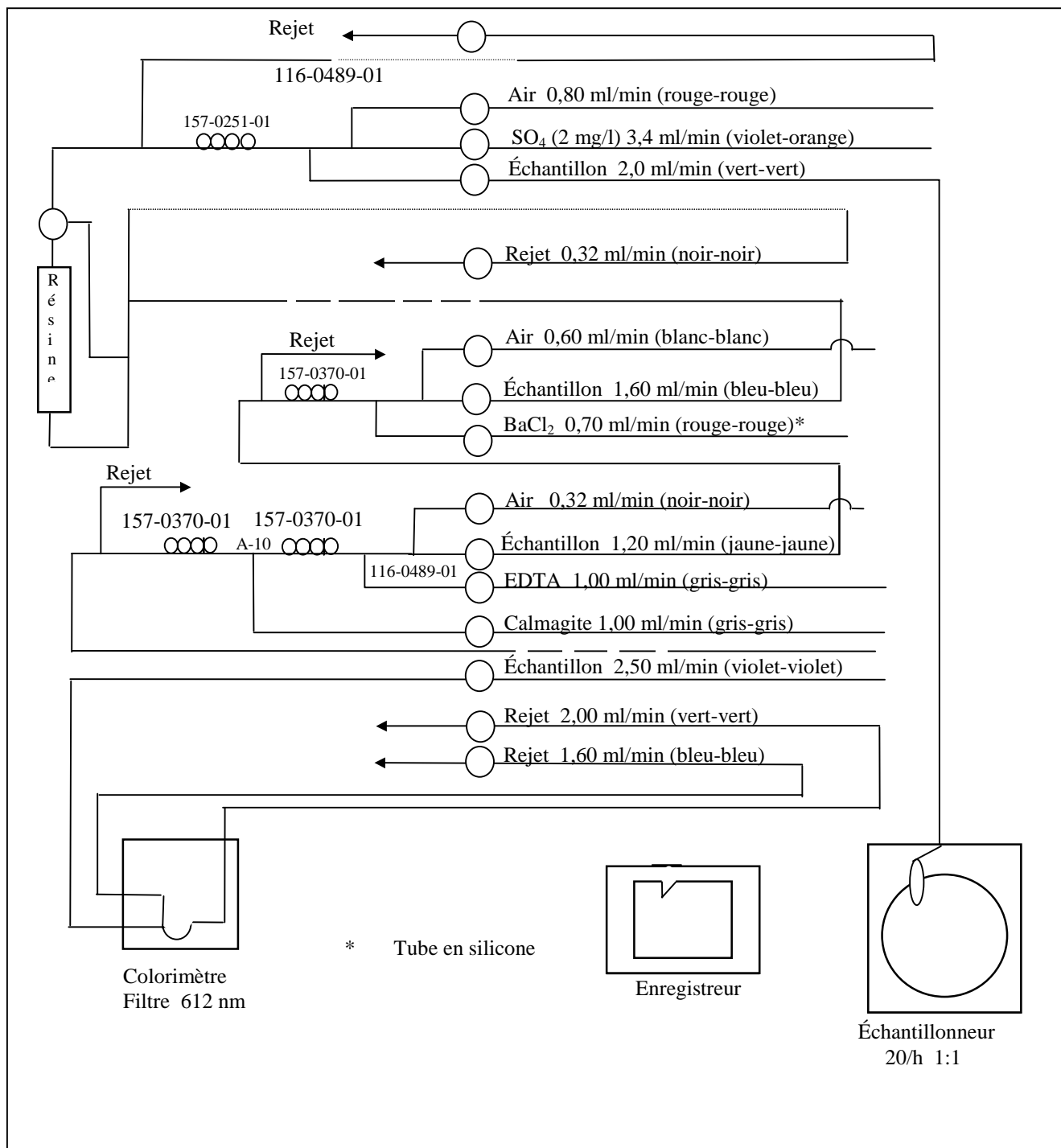


Figure 1 - Schéma du système de dosage automatisé des sulfates, pour la plage comprise entre 1,0 et 50 mg/l SO₄

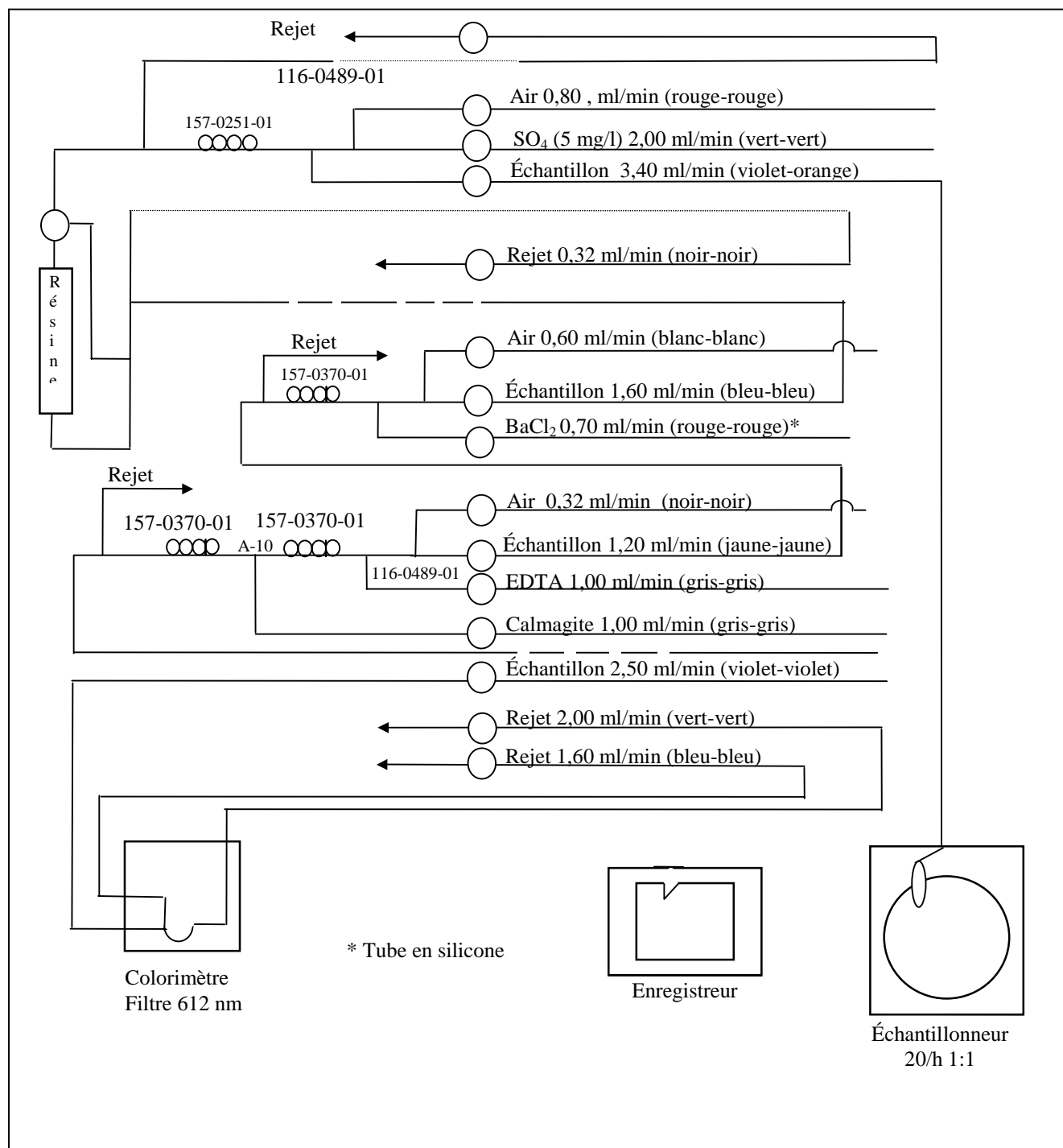


Figure 2 - Schéma du système de dosage automatisé des sulfates, pour la plage comprise entre 0,5 et 20 mg/l SO₄