

MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT
ET DE LA LUTTE CONTRE
LES CHANGEMENTS CLIMATIQUES

Méthode d'analyse

MA. 300 – Ions 1.3
2020-05-21 (révision 6)

Coordination et rédaction

Cette publication a été réalisée par le Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec du ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques (MELCC).

Renseignements

Pour tout renseignement complémentaire :

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec

Ministère de l'Environnement
et de la Lutte contre les changements climatiques
Complexe scientifique
2700, rue Einstein, bureau E-2-220
Québec (Québec) G1P 3W8

Téléphone : 418 643-1301

Télécopieur : 418 528-1091

Courriel : ceaeq@environnement.gouv.qc.ca

Pour obtenir un exemplaire du document

Veuillez consulter notre site Web au www.environnement.gouv.qc.ca,
section « CEAEQ », ou au www.ceaeq.gouv.qc.ca.

Référence à citer

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.

Détermination des anions : méthode par chromatographie ionique

MA. 300 – lons 1.3, révision 6, ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, 2020, 14 p. [En ligne].

<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA200Met12.pdf>

(page consultée le jour/mois/année).

Tous droits réservés pour tous les pays.

© Gouvernement du Québec – 2020

TABLE DES MATIÈRES

1. DOMAINE D'APPLICATION	4
2. PRINCIPE ET THÉORIE	5
3. INTERFÉRENCE	6
4. CONSERVATION	6
5. MATÉRIEL ET APPAREILLAGE	6
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	7
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	9
7.1 Préparation spéciale de la verrerie	9
7.2 Préparation de l'échantillon	10
7.3 Dosage	11
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	11
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	12
10. BIBLIOGRAPHIE	13

Détermination des anions : méthode par chromatographie ionique

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode sert à déterminer les bromures, les chlorures, les composés de soufre réduits, le dioxyde de soufre, les nitrates, les nitrites et les sulfates dans les échantillons aqueux, les bromures, les chlorures et les sulfates extractibles dans les échantillons solides et les nitrates et les nitrites lixiviés dans les résidus solides et liquides. De plus, elle permet de déterminer les composés organiques halogénés adsorbables dans les échantillons aqueux, ainsi que les halogènes totaux, les halogènes organiques et le soufre dans les échantillons d'huile.

Les principales sources de chlorures sont les effluents d'usine qui utilisent des agents de blanchiment et les usines utilisatrices de produits chlorés. Les bromures sont utilisés principalement dans l'industrie comme retardateurs de flammes qui sont ajoutés dans les isolants, les matières plastiques et les textiles. Les nitrates et nitrites se trouvent principalement dans les engrais. Les sulfates se trouvent dans les effluents industriels des tanneries, des usines de pâtes et papiers, des usines de textiles et dans les effluents de certaines usines de traitement des métaux.

Les sulfates se trouvent également dans le secteur du ciment et de la chaux. Pour la vérification de l'article 58 du *Règlement sur l'assainissement de l'atmosphère*, une méthodologie a été élaborée et une analyse des sulfates est exigée dans les attestations d'assainissement.

L'analyse des anions est exigée dans les règlements suivants : Règlement sur l'assainissement de l'atmosphère, Règlement sur les attestations d'assainissement en milieu industriel, Règlement sur le captage des eaux souterraines, Règlement sur les déchets solides, Règlement sur l'enfouissement des sols contaminés, Règlement sur les fabriques de pâtes et papiers, Règlement sur les matières dangereuses, Règlement sur la protection et la réhabilitation des terrains et Règlement sur la qualité de l'eau potable.

Cette méthode est tirée du document Standard Methods for the examination of Water and Wastewater.

Les limites de détection rapportées et le domaine d'application pour chacun des ions sont indiqués dans les tableaux suivants.

Échantillons aqueux :

Anion	Limite de détection rapportée (mg/l)	Domaine d'application (mg/l)
Bromures	0,10	0,10 à 20
Chlorures	0,05	0,05 à 20
Composés de soufre réduits (SO ₄)	0,05	0,05 à 40
Dioxyde de soufre (SO ₂)	0,03	0,03 à 27

Anion	Limite de détection rapportée (mg/l)	Domaine d'application (mg/l)
Nitrates (N)	0,05	0,05 à 10
Nitrites (N)	0,05	0,05 à 20
Sulfates	0,15	0,15 à 40

Échantillons solides :

Anion	Limite de détection rapportée (mg/kg)	Domaine d'application (mg/kg)
Bromures disponibles	1,0	1,0 à 200
Chlorures disponibles	2,0	2,0 à 200
Sulfates disponibles	2,0	2,0 à 400

Échantillons solides lixiviés :

Anion	Limite de détection rapportée (mg/l)	Domaine d'application (mg/l)
Nitrates lixiviés (N)	10	10 à 1000
Nitrites lixiviés (N)	10	10 à 2000
Sulfates lixiviés	15	15 à 4000

Des concentrations plus élevées peuvent être rapportées en appliquant des dilutions appropriées aux échantillons avant le dosage.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Les échantillons aqueux sont filtrés, si nécessaire. Pour la détermination des sulfates dans les échantillons solides provenant de l'industrie du ciment et de la chaux, une extraction à l'acide chlorhydrique est faite pour dissoudre les sulfates. Pour les autres échantillons solides, une extraction à l'eau est faite afin de dissoudre les anions extractibles. Pour les nitrates et nitrites

lixiviés, l'extraction est faite avec le tampon de lixiviation, tel qu'il est indiqué dans le *Règlement sur les matières dangereuses*.

Dans le cas des rejets à l'atmosphère, le dioxyde de soufre et les composés de soufre réduits sont échantillonnés séparément et l'espèce trouvée dans le barboteur est le sulfate. Les chlorures sont captés dans un barboteur contenant de l'eau.

Par la suite, les anions contenus dans l'échantillon sont séparés 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 conductivimétrique et la conductivité mesurée est proportionnelle à la concentration de l'anion dans l'échantillon.

3. 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 celui de l'anion déterminé provoque une interférence. Les acides organiques de faible poids moléculaire interfèrent lors de la détermination des chlorures. Les bisulfates et les oxalates interfèrent avec les sulfates.

4. CONSERVATION

Les échantillons sont prélevés dans un contenant de plastique ou de verre exempt de contaminants. Un volume de 125 ml d'échantillon est requis pour réaliser l'analyse. Les échantillons sont conservés selon les modalités suivantes :

Nature de l'échantillon	Conditions de conservation	Délai de conservation
Eaux	- Aucun agent - 1 °C à 6 °C	48 heures (nitrites et nitrates) 28 jours (autres anions)
Rejets à l'atmosphère (dioxyde de soufre)	- Iso-propanol / H ₂ O ₂ - 1 °C à 6 °C	28 jours
Rejets à l'atmosphère (composés de soufre réduits)	- H ₂ O ₂ - 1 °C à 6 °C	28 jours
Solides	- Aucun agent - 1 °C à 6 °C	- 6 mois entre le prélèvement et l'extraction - 48 heures (nitrites et nitrates) ou 28 jours (autres anions) entre l'extraction et le dosage

5. MATÉRIEL ET APPAREILLAGE

Les marques de commerce qui figurent ci-dessous ne sont mentionnées qu'à titre de renseignement. Un modèle équivalent d'un autre fabricant peut également être utilisé.

- 5.1. Chromatographe ionique incluant une boucle d'injection, une colonne, une précolonne, un suppresseur, un échantillonneur et un détecteur conductivimétrique.
- 5.2. Agitateur mécanique (environ 200 oscillations par minute).
- 5.3. Étuve à $104\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité ACS, 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'indication contraire, les solutions sont conservées indéfiniment à la température ambiante. Cependant, elles doivent être refaites s'il y a un changement de couleur de la solution ou s'il y a formation d'un précipité.

- 6.1. Acide chlorhydrique, HCl (CAS n° 7647-01-0).
- 6.2. Bicarbonate de sodium, NaHCO_3 (CAS n° 144-55-8).
- 6.3. Bromure de potassium, KBr (CAS n° 7758-02-3).
- 6.4. Carbonate de sodium anhydre, Na_2CO_3 (CAS n° 497-19-8).
- 6.5. Chlorure de sodium, NaCl (CAS n° 7647-14-5).
- 6.6. Fluorure de sodium, NaF (CAS n° 7681-49-4).

NOTE – Ce réactif n'est pas essentiel pour la préparation des solutions étalons. Le fluorure est analysé à l'occasion par chromatographie ionique uniquement pour évaluer la concentration de fluorure. Les détails concernant le dosage des fluorures sont donnés dans le document MA. 300 – F 1.2, intitulé *Détermination des fluorures : méthode colorimétrique après distillation*.

- 6.7. Nitrate de potassium, KNO_3 (CAS n° 7757-79-1).
- 6.8. Nitrite de sodium, NaNO_2 (CAS n° 7632-00-0).
- 6.9. Sulfate de sodium, Na_2SO_4 (CAS n° 7757-82-6).
- 6.10. Chloroforme (CAS n° 67-66-3).
- 6.11. Solution d'acide chlorhydrique 1 N.

Verser 83 ml d'acide chlorhydrique concentré dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve 1 mois.

- 6.12. Solution mère d'éluant de carbonate de sodium 0,5 M et de bicarbonate de sodium 0,0556 M.

Peser précisément environ 52,98 g de Na_2CO_3 et 4,667 g de NaHCO_3 et dissoudre dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

- 6.13. Solution d'éluant de carbonate de sodium 0,0027 M et de bicarbonate de sodium 0,0003 M.

Verser 10,8 ml de la solution mère d'éluant de carbonate de sodium 0,5 M et de bicarbonate de sodium 0,0556 M dans un ballon de 2 000 ml et compléter avec de l'eau.

- 6.14. Solution mère de bromures de 10 000 mg/l Br.

Utiliser une solution commerciale ou peser précisément environ 2,979 g de KBr préalablement séché à 104 °C pendant une heure et dissoudre dans environ 150 ml d'eau et compléter à 200 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve trois ans.

- 6.15. Solution mère de chlorures de 10 000 mg/l Cl.

Utiliser une solution commerciale ou peser précisément environ 3,298 g de NaCl préalablement séché à 104 °C pendant une heure et dissoudre dans environ 150 ml d'eau et compléter à 200 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve trois ans.

- 6.16. Solution mère de fluorures de 1 000 mg/l F.

Utiliser une solution commerciale ou peser précisément environ 0,553 g de NaF préalablement placé dans le dessiccateur pendant une nuit et dissoudre dans environ 200 ml d'eau et compléter à 250 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve trois ans.

- 6.17. Solution mère de nitrates de 1000 mg/l N.

Utiliser une solution commerciale ou peser précisément environ 1,44 g de KNO_3 préalablement séché à 104 °C pendant une heure et dissoudre dans environ 150 ml d'eau et compléter à 200 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve trois ans.

- 6.18. Solution mère de nitrites de 10 000 mg/l N.

Utiliser une solution commerciale et ajouter 1 ml de chloroforme par 500 ml ou peser précisément environ 9,840 g de NaNO_2 préalablement placé dans le dessiccateur pendant une nuit et dissoudre dans environ 150 ml d'eau. Ajouter 0,4 ml de chloroforme pour préserver et compléter à 200 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve un an.

6.19. Solution mère de sulfates de 10 000 mg/l SO_4 .

Utiliser une solution commerciale ou peser précisément environ 2,960 g de Na_2SO_4 préalablement séché à 104 °C pendant une heure et dissoudre dans environ 150 ml d'eau et compléter à 200 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve trois ans.

6.20. Solution intermédiaire F et NO_3 de 100 mg/l, Cl, NO_2 et Br de 200 mg/l et SO_4 de 400 mg/l.

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire, à l'aide de pipettes, 2,0 ml des solutions étalons de chlorures de 10 000 mg/l, de nitrites de 10 000 mg/l N et de bromures de 10 000 mg/l, 10,0 ml des solutions étalons de fluorures de 1 000 mg/l et de nitrates de 1000 mg/l N, et 4,0 ml de la solution étalon de sulfates de 10 000 mg/l dans environ 60 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution se conserve un an à environ 4 °C.

6.21. Solutions étalons combinées.

Le tableau suivant donne les concentrations à obtenir pour chaque anion ainsi qu'un exemple des volumes de la solution intermédiaire à utiliser.

Solution étalon	F (mg/l)	Cl (mg/l)	NO_2 (mg/l N)	Br (mg/l)	NO_3 (mg/l N)	SO_4 (mg/l)	Volume solution intermédiaire (ml)	Volume STD-5 (ml)	Volume final (ml)
STD-5	10	20	20	20	10	40	50	---	500
STD-4	5	10	10	10	5	20	25	---	500
STD-3	2	4	4	4	2	8	10	---	500
STD-2	1	2	2	2	1	4	---	50	500
STD-1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,4	---	5	500

Ces solutions se conservent un an à environ 4 °C.

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, [DR-12-SCA-01](#), sont suivies pour 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 spéciale de la verrerie

Aucun soin, autre que le lavage et le séchage de la verrerie, n'est nécessaire pour la détermination des anions.

7.2 Préparation de l'échantillon

7.2.1 Échantillon aqueux

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

7.2.2 Échantillon solide

7.2.2.1. Sulfates extractibles dans les matières premières provenant des industries du ciment et de la chaux

- Placer 5,0 g d'échantillon préalablement séché à 104 °C dans une bouteille de polyéthylène. Utiliser une portion du solide ayant une granulométrie inférieure à 2 mm.
- Ajouter 50 ml de la solution de HCl 1N de façon à obtenir un rapport solide : liquide de 1 : 10.
- Agiter lentement le contenu de la bouteille, car il est possible qu'il y ait dégagement de gaz.
- Boucher la bouteille et agiter avec l'agitateur mécanique pendant 30 minutes à une vitesse d'environ 200 agitations par minute.

NOTE – Si la quantité de l'échantillon n'est pas suffisante, un poids plus petit peut être utilisé. Le volume de la solution de HCl 1N ajouté est alors ajusté en tenant compte du rapport solide/liquide de 1:10.

- Laisser décanter ou filtrer l'échantillon sur une membrane de 0,8 µm dans un délai maximal de 24 heures après l'extraction.
- Diluer l'échantillon par un facteur de 20 avant d'injecter dans le chromatographe.

7.2.2.2. Anions extractibles pour les échantillons autres que ceux qui sont cités en 7.2

- Placer 10,0 g d'échantillon préalablement séché à 104 °C dans une bouteille de polyéthylène. Utiliser une portion du solide ayant une granulométrie inférieure à 2 mm.
- Ajouter 100 ml d'eau de façon à obtenir un rapport solide/liquide de 1:10.
- Boucher la bouteille et agiter avec l'agitateur mécanique pendant 30 minutes à une vitesse d'environ 200 agitations par minute.

NOTE – Si la quantité de l'échantillon n'est pas suffisante, un poids plus petit peut être utilisé. Le volume d'eau ajouté est alors ajusté en tenant compte du rapport solide/liquide de 1:10.

- Laisser décanter ou filtrer l'échantillon sur une membrane de 0,8 µm dans un délai maximal de 24 heures après l'extraction.

7.2.2.3. Anions lixiviés

- Préparer l'échantillon et effectuer la lixiviation selon la procédure appropriée (voir la méthode MA. 100 – lix.com. 1.1 intitulée *Protocole de lixiviation pour les espèces inorganiques*).
- Avant d'injecter dans le chromatographe, diluer le lixiviat provenant de la lixiviation TCLP et CTEU-10 par un facteur de 100 et sans dilution pour les autres types de lixiviations.

7.3 Dosage

L'étalonnage de l'instrument est réalisé en insérant les solutions étalons à chaque séquence d'analyse créée avec le logiciel Chromeleon.

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

Volume d'injection :	50 µl
Précolonne :	HPIC AG12A
Colonne :	HPIC AS12A
Suppresseur :	Dionex ASRS
Éluant :	Solution de carbonate de sodium 0,0027 M et de bicarbonate de sodium 0,0003 M
Débit de l'éluant :	1,2 ml/minute
Détecteur :	Conductivité

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les courbes d'étalonnage (courbes quadratiques) sont tracées à partir des surfaces des pics et des concentrations des solutions étalons.

Les résultats sont exprimés en mg/l N de nitrites ou de nitrates et en mg/l SO₄ de sulfates. Les résultats sont exprimés en mg/l pour les autres anions.

La concentration des anions dans un échantillon aqueux exprimée en mg/l est déterminée d'après l'équation suivante.

$$C = A \times F$$

où

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

Les résultats sont exprimés en mg/l SO₂ de dioxyde de soufre d'après l'équation suivante.

$$C = \frac{A \times 64 \times F}{96}$$

où

- C : concentration de dioxyde de soufre dans l'échantillon (mg/l SO₂);
- A : concentration de sulfate dans la solution dosée (mg/l SO₄);
- F : facteur de dilution, si nécessaire;
- 64/96 : rapport stœchiométrique entre le SO₂ et le SO₄.

Les résultats sont exprimés en mg/l SO₄ de composés de soufre réduits d'après l'équation suivante :

$$C = A \times F$$

où

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

Les résultats sont exprimés en mg/kg sur base sèche d'anion dans un échantillon solide d'après l'équation suivante :

$$C = A \times 10 \times F$$

où

- C : concentration de l'anion dans l'échantillon (mg/kg);
- A : concentration de l'anion dans la solution dosée (mg/l);
- 10 : facteur entre le poids d'échantillon et le volume d'eau;
- F : facteur de dilution, si nécessaire.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les critères d'acceptabilité sont définis dans le document [DR-12-SCA-01](#) et sont appliqués comme suit :

Éléments de contrôle	Critères d'acceptabilité					
Matériaux de référence	Défini par le responsable désigné.					
Duplicatas et réplcats	Liquides : $\leq 10\%$ lorsque les résultats sont supérieurs à au moins dix fois la limite de quantification. Solides : $\leq 20\%$ lorsque les résultats sont supérieurs à au moins dix fois la limite de quantification.					
Étalons de contrôle	$\leq 15\%$					
Blanc		Cl (mg/l)	NO ₂ (mg/l)	Br (mg/l)	NO ₃ (mg/l)	SO ₄ (mg/l)
	Échantillons aqueux	$\leq 0,05$	$\leq 0,05$	$\leq 0,1$	$\leq 0,05$	$\leq 0,15$
	Échantillons solides (cimenterie)	-	-	-	-	$\leq 8,0$
	Échantillons solides (autres)	$\leq 0,2$	-	$\leq 0,2$	-	$\leq 0,4$
	Échantillons lixiviés (TCLP et CTEU-10)	-	≤ 10	-	≤ 10	-
Ajouts dosés	Liquides : recouvrement entre 80 % et 120 % Solides : recouvrement entre 70 % et 130 %					
Courbe d'étalonnage	Facteur de corrélation $> 0,995$					

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

NOTE – Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.



**Environnement
et Lutte contre
les changements
climatiques**

Québec 