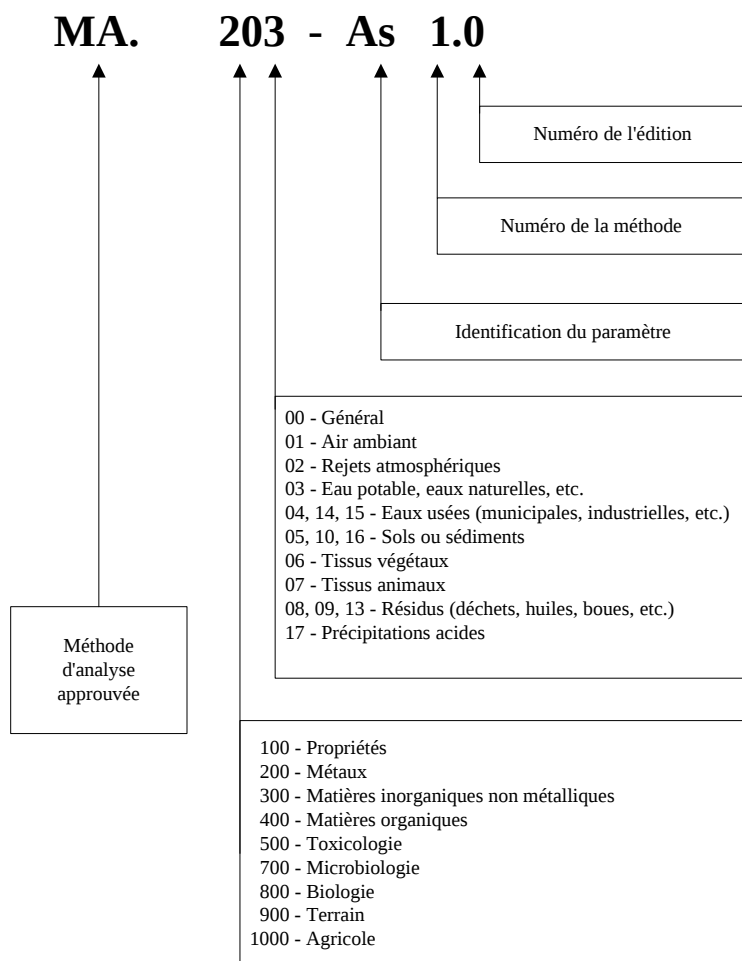


MA. 303 – Titr Auto 1.1
Édition : 2007-01-26
Révision : 2007-04-17 (1)

Méthode d'analyse

Détermination de l'alcalinité totale par titrage à l'acide
nitrique, du pH et de la conductivité dans l'eau :
méthode avec un titrateur automatique

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'alcalinité totale par titrage à l'acide nitrique, du pH et de la conductivité dans l'eau : méthode avec un titrateur automatique. MA. 303 – Titr Auto 1.1, Rév. 1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2007, 17 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	6
2. PRINCIPE ET THÉORIE	6
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	9
3.6. Justesse	10
3.7. Pourcentage de récupération	10
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	10
5. APPAREILLAGE	11
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	11
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	12
7.1. Préparation du matériel	12
7.2. Procédure d'analyse générale	12
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	15
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	16
10. BIBLIOGRAPHIE	17

INTRODUCTION

Cette méthode permet de mesurer le pH, la conductivité et l'alcalinité d'un échantillon à l'aide d'un titrateur automatique.

➤ pH

Le pH représente la concentration des ions hydrogènes dans une solution. Cette mesure est importante, car le pH régit un grand nombre d'équilibres physico-chimiques. Le pH des eaux naturelles varie normalement en fonction du système bicarbonates-carbonates. Dans les eaux naturelles, peu soumises à l'activité humaine, le pH dépend de leur origine et de la géologie du milieu.

De façon générale, le pH des eaux des rivières du Québec varie entre 6,7 et 8,1.

➤ Conductivité

La conductivité est la mesure de la capacité de l'eau à conduire un courant électrique. La conductivité varie en fonction de la présence d'ions, de leur concentration, de leur mobilité et de la température de l'échantillon. Elle est liée à la concentration et à la nature des substances dissoutes. En général, les sels minéraux sont de bons conducteurs par opposition à la matière organique et colloïdale, qui conduit peu.

Par conséquent, dans le cas des eaux usées fortement chargées en matière organique, la conductivité ne donnera pas forcément une idée immédiate de la charge du milieu. Dans les autres cas, elle permet d'évaluer rapidement le degré de minéralisation de l'eau et d'estimer le volume d'échantillon nécessaire pour certaines déterminations chimiques.

➤ Alcalinité

L'alcalinité de l'eau se définit comme étant sa capacité à neutraliser un acide. L'alcalinité de l'eau naturelle est liée principalement aux carbonates, aux bicarbonates et aux hydroxydes. Les borates, les silicates, les phosphates et certaines formes de matière organique contribuent légèrement à son alcalinité.

Dans les eaux des rivières du Québec, l'alcalinité totale varie généralement de 5,8 à 76,0 mg/l de CaCO_3 .

1. DOMAINE D'APPLICATION

➤ pH

Cette méthode s'applique à la mesure du pH dans les eaux souterraines, les eaux de surface et l'eau potable.

Le domaine d'application se situe entre 2 et 12 unités de pH.

➤ Conductivité

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

Le domaine d'application varie de 0,3 à 1 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. La plage d'analyse peut être étendue en effectuant un étalonnage adéquat.

➤ Alcalinité

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

La configuration de l'appareil permet le titrage d'échantillons jusqu'à une alcalinité d'environ 370 mg/l CaCO_3 . La plage de titrage peut être étendue en effectuant les dilutions appropriées. La limite inférieure est de 0,2 mg/l CaCO_3 pour l'alcalinité.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Le titrateur analyse de façon séquentielle la conductivité, le pH et l'alcalinité. L'échantillon est d'abord transféré dans une cellule intermédiaire où la conductivité est mesurée. Par la suite, l'échantillon est transféré dans le vase d'analyse pour la mesure du pH. Une fois le pH mesuré, le titrage pour l'alcalinité est effectué.

Deux combinaisons d'analyses sont possibles :

1. mesure de la conductivité et du pH;
2. mesure de la conductivité, du pH et de l'alcalinité.

➤ pH

Le pH est l'inverse du logarithme de l'activité de l'ion hydrogène :

$$\text{pH} = -\log_{10} a_{\text{H}^+}$$

Il est mesuré à l'aide d'une électrode de verre dont le potentiel varie en fonction de la concentration des ions hydrogènes, selon l'équation de Nernst.

➤ Conductivité

La conductivité d'une solution est la mesure de la capacité des ions à transporter le courant électrique. Ce passage du courant électrique s'effectue par la migration des ions dans un champ électrique produit par un courant alternatif.

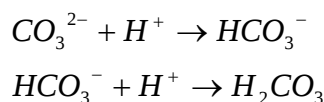
Un courant alternatif est utilisé afin d'atténuer la perturbation causée par la polarisation des électrodes résultant du passage d'un courant électrique. Les électrolytes peuvent être considérés comme des conducteurs métalliques, et ils obéissent à la Loi d'Ohm. En appliquant une force électromotrice constante entre les électrodes, la variation de l'intensité de courant est inversement proportionnelle à la résistance de la solution. La conductivité d'une solution dépend de la concentration des ions présents et de leur vitesse de migration sous l'influence de la force électromotrice appliquée. Plus l'électrolyte est dilué, plus la conductivité diminue, car il y a moins d'ions par volume de solution pour assurer le transport du courant.

La conductivité d'une solution est définie comme l'inverse de la résistance d'un volume de $1,0 \text{ cm}^3$ de solution. Sa mesure s'effectue par l'utilisation d'une cellule de conductivité couplée à un conductivimètre et elle s'exprime en $\mu\text{S/cm}$.

➤ Alcalinité

Cette méthode de titrage est basée sur la diminution du pH qui existe entre les réactifs et les produits de réaction lors de la détermination de l'alcalinité.

L'alcalinité d'un échantillon est déterminée par un titrage avec une solution d'acide nitrique.



Au fur et à mesure du titrage, le pH diminue légèrement. Lorsque l'échantillon contient des carbonates, un premier point d'équivalence peut être observé aux environ de pH 8,3. Ce point correspond à la transformation des ions carbonates et bicarbonates. Cependant, l'alcalinité est mesurée au deuxième point d'équivalence, celui correspondant à la transformation du bicarbonate en acide carbonique. Ce point d'équivalence se trouve aux environ de pH 4,3.

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

➤ pH

Les fortes concentrations de sodium interfèrent à un pH supérieur à 10. En pratique, cette situation n'est jamais rencontrée dans l'eau potable et les eaux de surface.

➤ Conductivité

L'érosion de la surface platinée de l'électrode occasionne des résultats erronés. Une autre interférence est celle causée par le recouvrement de la cellule de conductivité par de l'huile ou toute autre substance analogue.

➤ Alcalinité

Il n'y a pas d'interférence connue pour l'alcalinité. Cependant, la présence de savon, de matières huileuses, de matières en suspension ou d'un précipité peuvent diminuer la réponse de l'électrode.

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

➤ pH

Sans objet.

➤ Conductivité

La limite de détection est de 0,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

➤ Alcalinité

La limite de détection est de 0,2 mg/l CaCO_3 .

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

➤ pH

Sans objet.

➤ Conductivité

La limite de quantification de 0,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

➤ Alcalinité

La limite de quantification est de 0,8 mg/l CaCO_3 .

3.4. SENSIBILITÉ

➤ pH

La sensibilité est de -58,1 mV/unité de pH.

➤ Conductivité

La sensibilité est de 0,0032 /mV.

➤ Alcalinité

Sans objet.

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Répliquabilité

➤ pH

La répliquabilité d'une série de mesures (n = 10) a été de $\pm 0,02$ à un pH de 4,6.

➤ Conductivité

La répliquabilité d'une série de mesures (n = 10) a été de $\pm 0,06 \mu\text{S/cm}$ pour une conductivité moyenne de $8,1 \mu\text{S/cm}$.

➤ Alcalinité

La répliquabilité d'une série de mesures (n = 10) a été de $\pm 0,06 \text{ mg/l CaCO}_3$ à une concentration moyenne de $1,8 \text{ mg/l CaCO}_3$.

3.5.2. Répétabilité

➤ pH

La répétabilité d'une série de mesures (n = 10) a été de $\pm 0,04$ à un pH de 5,3.

➤ Conductivité

La répétabilité d'une série de mesures (n = 10) a été de $\pm 1,17 \mu\text{S/cm}$ pour une conductivité moyenne de $112 \mu\text{S/cm}$.

➤ Alcalinité

La répétabilité d'une série de mesures (n = 10) a été de $\pm 0,94 \text{ mg/l CaCO}_3$ à une concentration moyenne de 27 mg/l CaCO_3 .

3.6. JUSTESSE

- pH

Lors d'essais (n = 10), la justesse a été de 98 % à un pH attendu de 5,3.

- Conductivité

Lors d'essais (n = 10), la justesse a été de 97 % pour une conductivité attendue de 112 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

- Alcalinité

Lors d'essais (n = 10), la justesse a été de 95 % pour une concentration attendue de 27 mg/l CaCO_3 .

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

- pH

Sans objet.

- Conductivité

Sans objet.

- Alcalinité

Lors d'essais (n = 3), le pourcentage de récupération a été de 103 %.

4. **PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION**

Prélever 250 ml d'un échantillon homogène dans une bouteille de plastique ou de verre. Conserver les échantillons à environ 4 °C. Aucun agent de conservation n'est requis.

- pH

Il est recommandé d'effectuer l'analyse dans les 2 heures qui suivent le prélèvement. Un écart de 48 heures est toléré lorsque le pH est utilisé pour l'interprétation d'une série de données physico-chimiques.

- Conductivité

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

➤ Alcalinité

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 de marque Mettler-Toledo, modèle DL-70ES
- 5.2. Échantillonneur de marque Mettler-Toledo, modèle Quanto
- 5.3. Conductivimètre de marque Mettler-Toledo, modèle MPC227
- 5.4. Cellule de conductivité Mettler-Toledo, modèle inLab 730
- 5.5. Électrode de marque Mettler-Toledo, modèle DG111-SC
- 5.6. Sonde pour la compensation de la température de marque Mettler-Toledo, modèle DT 120
- 5.7. Tube de verre

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 étalons est de l'eau déminéralisée.

- 6.1. Acide nitrique, HNO_3 (CAS n° 7697-37-2)
- 6.2. Tris(hydroxyméthyl)aminométhane (THAM), $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3$ (CAS n° 77-86-1)
- 6.3. Carbonate de sodium, Na_2CO_3 (CAS n° 497-19-8)
- 6.4. Solution tampon à pH : 4,00
- 6.5. Solution tampon à pH : 7,00
- 6.6. Solution tampon à pH : 10,0
- 6.7. Solution étalon certifiée pour la conductivité de 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$
- 6.8. Solution étalon certifiée pour la conductivité de 1 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$

6.9. Solution de titrage d'acide nitrique 0,01 N

Dans une fiole volumétrique de 2 litres, diluer 1,28 ml de HNO_3 (cf. 6.1) dans environ 1 600 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 2 000 ml avec de l'eau.

Conserver à température ambiante jusqu'à épuisement.

6.10. Solution de THAM 0,0075 N

Dans une fiole volumétrique, dissoudre 0,9085 g de THAM (cf. 6.2) dans environ 800 ml d'eau. Compléter à 1 l avec de l'eau. Cette solution est utilisée afin de déterminer le titre exact de la solution titrante de HNO_3 0,01 N (cf. 6.9).

Cette solution se conserve à la température ambiante pendant six mois.

6.11. Solution d'ajout d'alcalinité de 1 000 mg/l CaCO_3

Sécher environ 2 g de Na_2CO_3 (cf. 6.3) à 105 °C pendant une nuit. Laisser refroidir au dessiccateur. Peser 1,059 g de Na_2CO_3 et le dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve à la température ambiante pendant un an.

6.12. Solution commerciale d'électrolyte de chlorure de potassium (KCl) 3 M saturée en chlorure d'argent (AgCl)

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 et les échantillons est nettoyé selon la procédure interne de lavage « DR-09-01-SCS-03 ».

7.2. PROCÉDURE D'ANALYSE GÉNÉRALE

- Utiliser la méthode nécessaire à l'analyse des paramètres demandés pour l'échantillon.
- Remplir les tubes d'analyse avec un aliquote représentatif de l'échantillon.

- Avant d'effectuer le titrage pour l'alcalinité s'assurer d'avoir la normalité exacte des titrants. La normalité exacte devrait être calculée chaque fois que les solutions titrantes sont refaites. Le calcul est effectué par le logiciel en se basant sur l'équation suivante :

- Détermination de la normalité de l'acide nitrique 0,01 N (cf. 6.9)
 - Titrer à trois reprises exactement 40 ml de la solution de THAM 0,0075 N (cf. 6.10) avec la solution titrante de HNO_3 (cf. 6.9).
 - La normalité est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$N_{\text{HNO}_3} = \frac{U \times N_{\text{THAM}}}{\text{VEQ}}$$

où N_{HNO_3} : normalité du HNO_3 ;
 U : volume de THAM 0,0075 (cf. 6.10) utilisé, ici 40 ml;
 N_{THAM} : normalité du THAM 0,0075 (cf. 6.10) calculé en éq/l;
 VEQ : volume de solution titrante au point d'équivalence (ml).

- Utiliser la moyenne des trois reprises comme résultat de normalité.
- Détermination du volume du vase du titramètre
 - Avant de débiter l'analyse, s'assurer de connaître le volume exact d'échantillon qui sera titré. Cette détermination doit être faite seulement lorsqu'une opération affectant le vase d'analyse est faite, par exemple son démontage pour le nettoyer. Pour calculer le volume transféré dans le vase d'analyse, effectuer une séquence d'analyse de trois échantillons en utilisant comme échantillon le THAM 0,0075 N (cf. 6.10). Le calcul est effectué par le logiciel en se basant sur l'équation suivante :

$$U = \frac{\text{VEQ} \times t}{N_{\text{THAM}}}$$

où U : volume d'échantillon titré (ml);
 VEQ : volume de solution titrante au point d'équivalence (ml);
 t : titre de la solution titrante (HNO_3 (cf. 6.9));
 N_{THAM} : normalité du THAM 0,0075 (cf. 6.10) calculé en éq/l.

- Utiliser la moyenne des trois reprises comme résultat.

7.2.1. Mesure du pH

- Vérifier le niveau d'électrolyte de l'électrode. Si un dépôt de sel est présent à l'intérieur de l'électrode ou si le niveau est bas, rincer abondamment et remplir.
- L'électrode utilisée est en verre et elle est munie d'un disque de céramique. (cf. 5.6). Remplir la partie externe avec la solution commerciale d'électrolyte 3 M KCl saturée en AgCl (cf. 6.12)
- Calibrer l'électrode de pH chaque journée d'utilisation. Effectuer la calibration avec des solutions tampons de pH 4,00 (cf. 6.4), pH 7,00 (cf. 6.5) et pH 10,0 (cf. 6.6).
- La pente de calibration est linéaire et calculée directement par le logiciel.

7.2.2. Mesure de la conductivité

- La cellule utilisée (cf. 5.4) pour la mesure de la conductivité ne nécessite pas d'électrolyte.
- Refaire l'étalonnage de la cellule de conductivité chaque semaine ou lorsque la justesse des échantillons de contrôle de qualité est inférieure à 80 %.
- Étalonner la cellule à l'aide des solutions étalons certifiées de conductivité 100 µS/cm (cf. 6.7) et 1 000 µS/cm (cf. 6.8).
- Pour étalonner, lire le potentiel, en mV, des deux étalons utilisés.
- Le calcul est effectué par le logiciel en se basant sur l'équation suivante afin de calculer la pente de la calibration.

$$m = \frac{\log\left(\frac{C2}{C1}\right)}{p2 - p1}$$

où

- m : pente de la courbe
- C1 : valeur de l'étalon le moins élevé (µS/cm);
- C2 : valeur de l'étalon le plus élevé (µS/cm);
- p1 : potentiel obtenu par l'appareil pour l'étalon le moins élevé, en mV;
- p2 : potentiel obtenu par l'appareil pour l'étalon le plus élevé, en mV.

- Le calcul est effectué par le logiciel en se basant sur l'équation suivante afin de calculer l'ordonnée à l'origine.

$$b = (\log(C2)) - (m \times p2)$$

où

- b : ordonnée à l'origine;
- C2 : valeur de l'étalon le plus élevé (μS/cm);
- m : pente;
- p2 : potentiel obtenu par l'appareil pour l'étalon le plus élevé, en mV.

7.2.3. Dosage de l'alcalinité

- S'assurer que la normalité de la solution titrante d'alcalinité (acide nitrique (cf. 6.9)) a été calculée.
- L'ajout de la solution titrante (cf. 6.9) à l'échantillon se fait de façon automatique selon les paramètres décrits dans la méthode utilisée par l'appareil.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

➤ pH

La courbe est linéaire pour des pH variant entre 1 et 14 unités de pH. Les résultats sont calculés par le logiciel à la suite de la calibration de l'électrode.

➤ Conductivité

La courbe de calibration de la conductivité est de type quadratique. Les résultats sont calculés à l'aide de l'équation suivante par le logiciel :

$$R_2 = 10^{(((\frac{1}{H}) \times R_1) + b)}$$

où

- R₂ : conductivité de l'échantillon (μS/cm);
- H : inverse de la pente calculée lors de la calibration;
- R₁ : potentiel de l'échantillon, en mV;
- b : ordonnée à l'origine de la pente.

➤ Alcalinité

Les résultats d'alcalinité sont calculés directement à partir du logiciel. Le cas échéant, multiplier par le facteur de dilution. L'équation utilisée est la suivante :

$$R = \frac{VEQ \times t \times C}{U}$$

où

R : alcalinité en mg/l CaCO₃;
VEQ : volume de titrant en ml (HNO₃ (cf. 6.9));
t : normalité réelle du titrant (éq/l) (HNO₃ (cf. 6.9));
C : 50045 (constante de transformation en mg/l CaCO₃);
U : volume d'échantillon titré (ml).

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Élément de contrôle	Critère d'acceptabilité
Calibration de l'électrode de pH (cf. 5.6)	La pente de calibration doit être entre -55 et -60 mV/unité de pH.
Détermination de la normalité des titrants	Les résultats des trois répliquats ne doivent pas différer de plus de 5 % et la valeur de la normalité obtenue ne doit pas être au-delà de 5 % de la valeur attendue.
Volume d'échantillon transféré dans le vase d'analyse	Les résultats des trois répliquats ne doivent pas différer de plus de 5 %.
Matériaux de référence	La valeur obtenue doit être à l'intérieur de la moyenne ± 2 écarts type. Une vérification du processus est amorcée lorsque le résultat est compris entre ± 2 et ± 3 écarts type.
Duplicata et répliquats	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 être supérieure à 3,0 mg/l en alcalinité.
Ajouts dosés	Le pourcentage de récupération pour l'alcalinité doit être entre 80 % et 120 %.

Les chimistes peuvent valider les résultats des analyses à partir de l'étude 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, 2320 Alkalinity, 2320 B. Titration method, 21st Edition, 2005.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 2510 Conductivity, 21st 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.