

MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT,
DE LA LUTTE CONTRE
LES CHANGEMENTS CLIMATIQUES,
DE LA FAUNE ET DES PARCS

Méthode d'analyse

MA.303 – Anions 1.1

2023-05-17 (Révision 4)

Détermination des anions fluorure, chlorure,
nitrate et sulfate dans l'eau : dosage par
chromatographie ionique avec détecteur
conductivimétrique

Coordination et rédaction

Cette publication a été réalisée par la Direction générale de la coordination scientifique et du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (DGCSCEAEQ) du ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs (MELCCFP). Elle a été produite par la Direction des communications du MELCCFP.

Renseignements

Téléphone : 418 521-3830
1 800 561-1616 (sans frais)

Télécopieur : 418 646-5974

Formulaire : www.environnement.gouv.qc.ca/formulaires/reenseignements.asp

Internet : www.environnement.gouv.qc.ca

Pour obtenir un exemplaire du document :

Direction générale de la coordination scientifique et du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec du ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs

675, boul. René-Lévesque Est, 4^e étage, boîte 23
Québec (Québec) G1R 5V7
Téléphone : 418 521-3848

Ou

Visitez notre site Web : www.environnement.gouv.qc.ca

Dépôt légal – 2023
Bibliothèque et Archives nationales du Québec
ISBN 978-2-550-94600-7 (PDF)

Tous droits réservés pour tous les pays.

© Gouvernement du Québec – 2023

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	1
1. Domaine d'application	2
2. Principe et théorie	2
3. Interférence	2
4. Prélèvement et conservation	2
5. Matériel et appareillage	2
6. Réactifs et étalons	3
7. Protocole d'analyse	4
7.1 Préparation du matériel	4
7.2 Préparation de l'échantillon	4
7.3 Dosage	5
8. Calcul et expression des résultats	5
9. Critères d'acceptabilité	6
10. Bibliographie	6

Introduction

La concentration des anions dans les eaux naturelles est très variable. Pour les fluorures, elle dépend du type de formation géologique et de l'importance des précipitations. Les principales sources de rejet des fluorures sont les alumineries ainsi que les industries chimiques qui produisent de l'acide phosphorique et des engrais phosphatés.

La présence des chlorures dans les eaux naturelles est due au lessivage des roches et des sols sédimentaires, à la désinfection des eaux domestiques, aux procédés industriels qui emploient le chlore comme agent de blanchiment, aux agents de nettoyage domestique et au sel épandu sur les routes en hiver.

La présence de nitrates dans les eaux naturelles est souvent liée à l'activité agricole. Les eaux de ruissellement transportent les engrais des champs dans le bassin versant, augmentant la charge en nutriments dans les cours d'eau. Les précipitations abondantes et une surutilisation des engrais peuvent accroître fortement la quantité de nitrates dans les eaux naturelles.

Pour ce qui est des anions sulfates, leur provenance origine généralement de la dissolution du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et par l'oxydation des sulfures en sulfates dans les déchets miniers. Les principales sources industrielles 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.

1. Domaine d'application

La méthode d'analyse MA. 303 – Anions 1.1 sert à déterminer les fluorures, les chlorures, les nitrates et les sulfates dans les eaux souterraines, les eaux de surface et l'eau potable.

Le domaine d'application se situe entre 0,03 et 5 mg/l pour les fluorures, entre 0,02 et 1,13 mg /l N pour les nitrates, entre 0,06 et 100 mg/l pour les chlorures et entre 0,3 et 100 mg/l pour les sulfates.

2. Principe et théorie

Un échantillon d'eau est injecté et entraîné par une solution de carbonates et de bicarbonates dans une colonne chromatographique. Les anions présents dans l'échantillon sont séparés en fonction de leur affinité relative avec le matériel de la colonne. Ils sont mesurés par conductivité et identifiés à partir de leur temps de rétention. La conductivité mesurée est proportionnelle à la concentration de chaque anion dans l'échantillon.

3. Interférence

Une variation du temps de rétention des analytes peut être observée lorsqu'un échantillon présente un fort potentiel ionique (forte concentration de minéraux ou dureté élevée). Cette variation est causée par une surcharge des sites échangeurs d'ions de la colonne de séparation.

Des coélutions peuvent également se produire lorsqu'un anion élue en même temps qu'un analyte recherché ou lorsqu'un analyte est présent en très forte concentration et que son pic d'élution en chevauche un autre.

4. Prélèvement et conservation

Prélever un échantillon représentatif (environ 125 ml) dans un contenant de plastique. Aucun agent de conservation n'est requis. Conserver l'échantillon à 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 48 heures pour les nitrates et 28 jours pour les fluorures, les chlorures et les sulfates.

5. Matériel et appareillage

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

- 5.1. Chromatographe ionique de marque Metrohm, modèle 881 Compact IC Pro
- 5.2. Détecteur de conductivité de marque Metrohm
- 5.3. Passeur d'échantillon de marque Metrohm, modèle 858 Professionnal Sample Processor
- 5.4. Colonne de marque Metrohm (ASupp 5, 50/4)
- 5.5. Précolonne de marque Metrohm (RP2)

5.6. Logiciel MagICnet de Metrohm

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 ultrapure.

À moins d'indication contraire, les solutions peuvent être conservées à la température de la pièce.

- 6.1. Solution étalon commerciale de fluorure de 1 000 mg/l
- 6.2. Solution étalon commerciale de chlorure de 1 000 mg/l
- 6.3. Solution étalon commerciale de sulfate de 1 000 mg/l
- 6.4. Solution étalon commerciale de nitrate de 1 000 mg/l NO_3
- 6.5. Bicarbonate de sodium, NaHCO_3 (CAS n° 144-55-8)
- 6.6. Carbonate de sodium, Na_2CO_3 (CAS n° 497-19-8)
- 6.7. Acide sulfurique concentré, H_2SO_4 (CAS n° 7664-93-9)
- 6.8. Solution régénératrice H_2SO_4 , 100 mmole/l

Dans une fiole jaugée de 2 000 ml contenant environ 1 000 ml d'eau, ajouter 11,2 ml d'acide sulfurique concentré. Compléter à 2 000 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve jusqu'à épuisement.

- 6.9. Solution mère de phase mobile, 0,32 M Na_2CO_3 et 0,1 M NaHCO_3

Dans une fiole jaugée de 500 ml contenant environ 300 ml d'eau, dissoudre 16,95 g de carbonate de sodium et 4,2 g de bicarbonate de sodium. Agiter jusqu'à dissolution complète. Compléter à 500 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve durant 6 mois.

- 6.10. Phase mobile, 3,2 mM Na_2CO_3 et 1,0 mM NaHCO_3

Dans une fiole jaugée de 2 000 ml, ajouter 20 ml de la solution mère de phase mobile et compléter à 2 000 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve jusqu'à épuisement.

- 6.11 Solution intermédiaire de nitrate de 100 mg/l NO_3

Dans une fiole jaugée de 100 ml contenant environ 50 ml d'eau, ajouter 10 ml du standard commercial de nitrate 1 000 mg/l NO_3 et compléter à 100 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve 3 mois.

6.12. Solutions étalons de travail

Dans des fioles jaugées de 100 ml contenant environ 40 ml d'eau, ajouter les volumes des solutions indiquées dans le tableau suivant. Compléter au trait de jauge avec de l'eau. Préparer une solution témoin (blanc) avec uniquement de l'eau. Ces solutions peuvent être conservées une semaine.

	Étalon 1	Étalon 2	Étalon 3	Étalon 4	Étalon 5
Solution	Volume à ajouter (ml)				
Étalon mère de F	0,01	0,05	0,10	0,30	0,50
Étalon mère de Cl	0,5	1,0	2,5	5,0	10,0
Solution intermédiaire de NO_3	0,2	0,6	1,0	2,0	5,0
Étalon mère de SO_4	0,5	1,0	2,5	5,0	10,0
Concentration finale des anions					
F (mg/l)	0,1	0,5	1,0	3,0	5,0
Cl (mg/l)	5	10	25	50	100
NO_3 (mg/l N)	0,045	0,136	0,226	0,452	1,13
SO_4 (mg/l)	5	10	25	50	100

Note : Les concentrations en nitrates ont été converties de mg/l NO_3 en mg/l N.

7. Protocole d'analyse

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, document DR-12-SCA-01, sont suivies pour garantir 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.

7.2 Préparation de l'échantillon

Aucune filtration systématique n'est nécessaire, car le chromatographe possède un système de filtration avec un filtre de 0,2 μm . Cependant, si l'échantillon contient beaucoup de matières en suspension, il est préférable de préfiltrer l'échantillon sur un filtre de 0,45 μm .

7.3 Dosage

- Avant de procéder à l'analyse des échantillons, laisser fonctionner le système pour permettre à la ligne de base de se stabiliser.
- Placer les étalons, les blancs, les contrôles de la qualité et les échantillons sur l'échantillonneur automatique. Entrer les échantillons dans la séquence d'analyse du logiciel. Choisir la méthode d'analyse des anions par conductivité. L'étalonnage est effectué à chaque séquence d'analyse.

Les caractéristiques de la méthode sont les suivantes :

- Boucle d'échantillonnage : 20 µl
- Débit de l'éluant : 0,7 ml/min
- Temps d'analyse : 7 min
- Température colonne : 30 °C
- Temps de rétention approximatif :

Anions	Temps de rétention (min)
F	2,03
Cl	2,57
NO ₃	3,85
SO ₄	5,56

- Démarrer la séquence.

8. Calcul et expression des résultats

Les résultats sont obtenus à l'aide du logiciel et sont exprimés en mg/l et mg/l N. Les courbes d'étalonnage sont linéaires et celle des sulfates doit être forcés par zéro. Au besoin, réintégrer les données en suivant le programme du logiciel et multiplier par le facteur de dilution.

9. Critères d'acceptabilité

Élément de contrôle	Critère d'acceptabilité
Matériaux de référence	La valeur obtenue doit être à l'intérieur de la moyenne ± 2 écarts types. Une vérification du processus est amorcée lorsque le résultat est compris entre ± 2 et ± 3 écarts types.
Duplicata et réplcats	Le pourcentage de la différence entre le résultat parent et le duplicata (ou le réplcat) divisé par le résultat moyen doit être inférieur à 10 %.
Blanc	La valeur du blanc ne doit pas dépasser la limite de détection.
Ajouts dosés	Le pourcentage de récupération 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

NOTE - Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, se référer à la dernière édition du document.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER ENVIRONMENT FEDERATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 4110-B. Ion chromatography with chemical suppression of eluent conductivity*, 22nd Edition, 2012.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, édition courante, [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01_lignes_dir_chimie.pdf].

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie*, DR-12-VMC, ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, édition courante, [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf].



**Environnement,
Lutte contre
les changements
climatiques,
Faune et Parcs**

Québec 