

Émis par : Division de l'expertise technique Montréal 	Méthode	No : M-CR-5.4-011
	Détermination du chrome hexavalent dans l'eau par colorimétrie	Version : 3.4.0
		Page : 1 de 7

AVERTISSEMENT : Avant d'appliquer cette méthode, consulter les manuels d'instructions, les fiches signalétiques et autres documents portant sur la sécurité.

Le timbre d'encre coloré indique que ceci est un document contrôlé. L'absence de couleur indique que cette copie n'est pas contrôlée et ne recevra pas des mises à jour de révision.

INTRODUCTION

Le chrome se trouve dans l'environnement sous deux formes principales : le chrome trivalent (Cr^{+3}) et le chrome hexavalent (Cr^{+6}). Le chrome trivalent en basse concentration est un composant naturel des aliments et il est un nutriment essentiel. Le chrome hexavalent est la forme la plus toxique. En présence des réducteurs ou des oxydants le chrome peut se transformer de l'état hexavalent à l'état trivalent et vice versa.

Le chrome hexavalent se trouve à l'état naturel en très petite quantité. Les sels du chrome hexavalent sont utilisés dans l'industrie chimique dans le traitement des métaux, en tannerie, en peinture, en teinture, en céramique, en verrerie, en photographie et en fabrication des explosifs. En général, les sources polluantes de chrome hexavalent sont les émissions industrielles.

Le chrome hexavalent est dangereux pour la santé. En contact avec la peau il peut provoquer des réactions allergiques. Lorsqu'on le respire, le chrome hexavalent peut provoquer des irritations nasales et des saignements de nez. Les effets néfastes du chrome hexavalent sur la santé sont la nécrose du foie, le cancer des poumons, la néphrite et la mort.

1. INTERVALLE DE MESURES

- 1.1. La présente méthode s'applique au dosage du chrome hexavalent (Cr^{+6}) contenus dans les eaux de surface, les eaux usées domestiques et industrielles.
- 1.2. Cette méthode permet de mesurer des concentrations allant de 0,03 à 1,00 mg/L Cr^{+6} pour les eaux usées domestiques et industrielles.
- 1.3. L'intervalle de mesure peut être étendu en prenant un volume moindre d'échantillon ou par une dilution adéquate de l'échantillon.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

- 2.1. En milieu acide, le chrome hexavalent forme un complexe roux-violet en présence de diphényl-carbazyde. L'absorbance à 540 nm est proportionnelle à la concentration du chrome hexavalent.

Émis par : Division de l'expertise technique Montréal 	Méthode	No : M-CR-5.4-011
	Détermination du chrome hexavalent dans l'eau par colorimétrie	Version : 3.4.0
		Page : 2 de 7

3. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

3.1. Validation de méthode

3.1.1. Interférences et limitations

- 3.1.1.1. La réaction du chrome avec le diphényl-carbazyde est très spécifique, limitant ainsi les interférences.
- 3.1.1.2. Des interférences analytiques sont observées lorsque la concentration en vanadium est dix fois supérieure à celle du chrome.
- 3.1.1.3. Le molybdène hexavalent et les sels de mercure causent des interférences mais seulement lorsque leurs concentrations sont supérieures à 200 mg/L.

3.1.2. Limite

- 3.1.2.1. La limite de détection rapportée (LDR) de la méthode est établie à 0,03 mg/L Cr⁺⁶.

Note : La limite de détection calculée est disponible sur demande.

3.1.2.2. La limite de quantification de la méthode (LQ) est établie à 0,10 mg/L Cr⁺⁶.

3.1.3. Sensibilité

- 3.1.3.1. La sensibilité de la méthode se situe dans les intervalles spécifiés ci-dessous.

Critère	Limite minimale acceptable	Limite maximale acceptable	Unité
Sensibilité (pente)	0.30	0.80	Absorbance/ mg/L de Cr ⁺⁶

3.1.4. Fidélité

- 3.1.4.1. La répétabilité relative est inférieure à 10%.
- 3.1.4.2. La fidélité intermédiaire de mesure est inférieure à 10%.

3.1.5. Justesse

- 3.1.5.1. La justesse doit se situer entre 90% et 100%.

3.1.6. Récupération

- 3.1.6.1. La récupération d'un échantillon fortifié se situe entre 90% et 110%.

Émis par : Division de l'expertise technique Montréal 	Méthode	No : M-CR-5.4-011
	Détermination du chrome hexavalent dans l'eau par colorimétrie	Version : 3.4.0
		Page : 3 de 7

3.2. Éléments de contrôle qualité

3.2.1. Les éléments de contrôle de la qualité analysés doivent se situer à l'intérieur des intervalles spécifiés ci-dessous :

Éléments de contrôle qualité	Limite minimale acceptable	Limite maximale acceptable	Unité
Coefficient de corrélation	0.995	1.000	R
Blanc de méthode (BLM)	-0.03	0.03	mg/L
Échantillon fortifié (ECF)	80	120	% Récupération
Étalon de contrôle externe (ETCE)			
Duplicata (DUP) >0.1mg/L	-20	20	% Écart

4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

4.1. Les échantillons sont prélevés et conservés selon le document n° L-CR-5.8-001, *Contenants, modes et délais de conservation pour les échantillons d'eau*.

4.2. Ajout de l'agent de conservation

Note : L'agent de conservation est ajouté au laboratoire au moment de la **réception**.

- 4.2.1. Ajouter un barreau aimanté (5.7) au contenant d'échantillonnage.
- 4.2.2. Déposer le contenant d'échantillonnage sur une plaque agitatrice (5.8).
- 4.2.3. Plonger une électrode de pH (5.10) dans l'échantillon.
- 4.2.4. Ajouter la solution tampon (6.12) à l'aide d'une pipette pasteur (5.9), afin d'ajuster le pH de l'échantillon entre 8.9 et 9.1 unité (l'ajout de 3 ml de tampon par 100 ml d'échantillon donne un pH d'environ 9 unité).

Note : Ne pas ajouter de tampon si le pH de l'échantillon est déjà égal ou supérieure à 9 unité.

- 4.2.5. Ajouter 0,6 ml de solution 5 N de NaOH (6.11) par 100 ml d'échantillon. Le pH final devrait être d'environ 9.5 unité. Si le pH est inférieure à 9.4 unité, ajouter de la solution de NaOH pour obtenir un pH d'environ 9.5 unité.
- 4.2.6. Noter le volume ajouté d'agent de conservation sur la bouteille d'échantillon.

Émis par : Division de l'expertise technique Montréal 	Méthode	No : M-CR-5.4-011
	Détermination du chrome hexavalent dans l'eau par colorimétrie	Version : 3. <u>4</u> .0
		Page : 4 de 7

ATTENTION : Le volume ajouté d'agent de conservation ne doit jamais être plus de 10 % du volume d'échantillon (selon le Standard Method).

Le CEAEQ recommande de ne pas ajouter plus de 1 ml d'agent de conservation par 100 ml d'échantillon. Il n'est pas possible de respecter ce ratio pour cette méthode.

5. APPAREILLAGE, ACCESSOIRES ET DOCUMENTS QUALITÉ REQUIS

- 5.1. Spectrophotomètre
- 5.2. Tubes de verre (16 x 125 mm) avec bouchons à revêtement en teflon
- 5.3. Pipettes volumétriques de classe A ou pipette mécanique
- 5.4. Ballons volumétriques, classe A
- 5.5. Bouteilles de verre ambré
- 5.6. Cylindres gradués
- 5.7. Barreau aimanté
- 5.8. Plaque agitatrice
- 5.9. Pipette Pasteur
- 5.10. Électrode de pH
- 5.11. Pour la consultation des documents reliés à la méthode, cliquer sur l'icône  « lien vers la documentation » dans le logiciel IsoVision.

6. RÉACTIFS, ÉTALONS ET CONTRÔLES QUALITÉ

ATTENTION : La concentration d'un **nouveau lot d'étalon** doit être vérifiée à l'aide du lot précédent avant d'être utilisé.

ATTENTION : Certaines solutions peuvent être remplacées par des **étalons disponibles commercialement**. La concentration de l'étalon commercial doit être vérifiée. La concentration peut être différente de celle mentionnée. Les dilutions devront être modifiées en conséquence.

ATTENTION : Les matériaux de référence ainsi que les étalons **périmés** doivent être validés de nouveau avant utilisation. Une nouvelle date de péremption doit être identifiée et justifiée.

Note : Les acronymes entre parenthèses sont des références du logiciel LIMS.

Émis par : Division de l'expertise technique Montréal 	Méthode	No : M-CR-5.4-011
	Détermination du chrome hexavalent dans l'eau par colorimétrie	Version : 3.4.0
		Page : 5 de 7

- 6.1. Eau (EAU_CR) dont la conductivité est < que 2 µmhos/cm ou la résistivité est > que 0,5 MΩ•cm.
- 6.2. Acétone (Acetone_ACS_CR) : Solvant de qualité ACS ou supérieure.
- 6.3. Acide sulfurique concentré H₂SO₄ (H2SO4_Instra_CR) : Liquide de qualité « Instra-Analysed » ou supérieure.
- 6.4. Bichromate de potassium K₂Cr₂O₇ (K2Cr2O7_ACS_CR) : Sel de qualité ACS ou supérieure. Préalablement à son utilisation, le sel doit être séché à 105°C pour au moins 2 heures et placé dans un dessiccateur, pour qu'il soit à température ambiante lorsqu'il est utilisé (K2Cr2O7_Seche_CR).
- 6.5. 1,5-diphényl-carbazyde (C13H14N4O_ACS_CR) : Sel de qualité ACS ou supérieure.
- 6.6. Solution d'acide sulfurique 2,0 N (H2SO4_2_CR) : Transvider 28 ml d'acide sulfurique concentré (6.3) dans un cylindre gradué (5.6). Transvider **lentement** l'acide sulfurique dans un ballon volumétrique de 500 ml (5.4) contenant environ 450 ml d'eau froide (6.1). Laisser refroidir et compléter au trait de jauge avec l'eau. Cette solution est conservée à température ambiante et est stable jusqu'à son épuisement.
- 6.7. Solution de diphényl-carbazyde (C13H14N4O_Sol_CR) : Peser environ 250 mg de 1,5-diphényl-carbazide (6.5). Transvider le sel dans un ballon volumétrique de 50 ml (5.4) contenant environ 45 ml d'acétone (6.2). Dissoudre le sel et compléter au trait de jauge avec l'acétone. Cette solution est conservée dans le ballon volumétrique, couverte d'une feuille d'aluminium, à 4 ± 2 °C et est stable pour une semaine. La solution est utilisable si elle est rosée. Dans le cas où la solution devient rose orangé, refaire une nouvelle solution.
- 6.8. Sulfate d'ammonium, (NH₄)₂SO₄ ((NH4)2SO4_Cert_CR) : Sel de qualité ACS ou supérieure.
- 6.9. Hydroxyde d'ammonium, NH₄OH (NH4OH_28_30_ACS_CR) : Liquide de qualité «ACS» ou supérieure.
- 6.10. Hydroxyde de sodium, NaOH (NaOH_ACS_CR) : Sel de qualité ACS ou supérieure.
- 6.11. Hydroxyde de sodium 5 M : Peser environ 20 g d'hydroxyde de sodium (6.10). À l'aide d'un cylindre gradué, transvider 100 ml d'eau (6.1) dans un contenant d'au moins 200 ml. Transvider le sel dans le contenant. Dissoudre le sel. Cette solution est conservée dans une bouteille, à température ambiante et est stable jusqu'à son épuisement.
- 6.12. Solution tampon de sulfate d'ammonium (Tampon_(NH4)2SO4_CR) : Peser 33 g de sulfate d'ammonium (6.8). Transvider le sel dans un ballon volumétrique de 100 ml (5.4) contenant environ 70 ml d'eau (6.1). Dissoudre le sel et ajouter 6.5 mL d'hydroxyde d'ammonium (6.9). Compléter au trait de jauge avec l'eau. Cette solution est conservée dans une bouteille, à température ambiante et est stable jusqu'à son épuisement.
- 6.13. Étalon de chrome hexavalent de 1000 mg/L (Chrome6_1000_ETECCR) : Peser environ 2,828 g de bichromate de potassium (6.4). Transvider le sel dans un ballon volumétrique de 1000 ml (5.4) contenant environ 800 ml d'eau (6.1). Dissoudre le sel et compléter au

Émis par : Division de l'expertise technique Montréal 	Méthode	No : M-CR-5.4-011
	Détermination du chrome hexavalent dans l'eau par colorimétrie	Version : 3.4.0
		Page : 6 de 7

trait de jauge avec l'eau. Cette solution est conservée à la température ambiante et est stable pour 2 ans.

- 6.14. Étalon de chrome hexavalent de 10 mg/L (Chrome6_10_ETECR) : Transférer, à l'aide d'une pipette (5.3), 2 ml de la solution étalon de chrome hexavalent de 1000 mg/L (6.13) dans un ballon volumétrique de 200 ml (5.4). Compléter au trait de jauge avec de l'eau (6.1). Préparer cet étalon pour chaque séquence d'analyse.
- 6.15. Étalons d'étalonnage (ETE) de chrome hexavalent de 0,20 mg/L à 1,00 mg/L : Transférer, à l'aide de pipettes (5.3), 2, 5, 8 et 10 ml de l'étalon de chrome hexavalent (Cr^{+6}) de 10 mg/L (6.14) dans des ballons volumétriques de 100 ml (5.4). Compléter au trait de jauge avec de l'eau (6.1). Les concentrations respectives de ces étalons sont de 0,20, 0,50, 0,80 et 1,00 mg/L Cr^{+6} . Préparer ces étalons pour chaque séquence d'analyse.
- 6.16. Blanc (BLM) : Utiliser de l'eau (6.1).
- 6.17. Étalon de contrôle externe (ETCE) (Chrome6_100_ETCECR) : Pipeter un volume de l'étalon de contrôle externe fourni par l'assurance qualité dans un ballon volumétrique (5.4) pour obtenir une concentration finale de 0.50 mg/L Cr^{+6} . Transvider 5 ml dans un tube de verre (5.2).
- 6.18. Échantillon fortifié (ECF) (Chrome6_10_ETECR) : Pipeter un volume de l'étalon de chrome (6.13) et l'ajouter à un échantillon de la séquence d'analyse. L'ajout doit être idéalement entre 50 et 100% de la valeur de l'échantillon.
- 6.19. Duplicata (DUP) : Utiliser un échantillon de la séquence d'analyse.

7. PROCÉDURE ANALYTIQUE

7.1. Dosage

Note : Tous les réactifs, étalons et échantillons doivent être à la température ambiante avant de procéder au dosage.

- 7.1.1. Dans un tube de verre (5.2), ajouter 5 ml d'échantillon et 4 ml d'acide sulfurique 2,0 N (6.6), 0,20 ml de la solution de diphényl-carbazyde (6.7) et 0,80 ml d'eau (6.1).
- 7.1.1.1. Pour chaque échantillon, il faut préparer un témoin en ajoutant, dans un tube de verre : 5 ml d'échantillon, 4 ml d'acide sulfurique 2.0 N et 1.0 ml eau.
- 7.1.2. Visser les bouchons sur les tubes et inverser l'éprouvette quelques fois.
- 7.1.3. En utilisant un chronomètre, attendre au moins 10 minutes, sans dépasser 2 heures, pour le développement de la couleur.
- 7.1.4. Mesurer l'absorbance à 540 nm à l'aide du spectrophotomètre (5.1) en ajustant le « zéro » de l'instrument avec de l'eau (6.1).

Émis par : Division de l'expertise technique Montréal 	Méthode	No : M-CR-5.4-011
	Détermination du chrome hexavalent dans l'eau par colorimétrie	Version : 3.4.0
		Page : 7 de 7

7.1.5. Si la concentration lue dépasse 1.00 mg/L Cr⁺⁶, diluer l'échantillon avec de l'eau (6.1) et reprendre à l'étape 7.1.1.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

8.1. Les résultats d'analyses sont exprimés en mg/L Cr⁺⁶.

8.2. Le logiciel du spectrophotomètre calcule automatiquement les concentrations en chrome hexavalent.

8.3. La concentration en chrome hexavalent sera de :

$$C_{\text{finale}}(\text{mg/l Cr}^{+6}) = (C_{\text{éch}}(\text{mg/l Cr}^{+6}) - C_{\text{témoin}}(\text{mg/l Cr}^{+6})) * \frac{V_{\text{dilution finale}}(\text{ml})}{V_{\text{dilution prélevé}}(\text{ml})}$$

$C_{\text{éch}}$ = concentration de l'échantillon calculée à partir de la courbe d'étalonnage.

$C_{\text{témoin}}$ = concentration de l'échantillon témoin calculée à partir de la courbe d'étalonnage.

Note : La $C_{\text{témoin}}$ est soustraite de la $C_{\text{éch}}$ seulement lorsqu' elle est supérieure ou égale à la LDR de la méthode.

$V_{\text{dilution finale}}$ = volume final de la dilution.

$V_{\text{dilution prélevé}}$ = volume d'échantillon prélevé pour la dilution.

8.4. Saisir les résultats dans la base de données LIMS.

8.5. Saisir les résultats des éléments de contrôle qualité dans la charte de contrôle de l'année en cours sur le serveur S. Enregistrer une non-conformité lors du non-respect d'un ou plusieurs éléments de contrôle de la qualité et transmettre la non-conformité au responsable qualité.

9. RÉFÉRENCES

9.1. American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22e édition, 2012, 3500-Cr B.

9.2. CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Détermination du chrome hexavalent : méthode colorimétrique*, MA. 200 – CrHex 1.1, Rév. 1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2010, 10 p.