


Émis par : Division de l'expertise technique Montréal 	Méthode	No : M-CR-5.4-008
	Détermination des anions dans l'eau par chromatographie ionique	Version : 7.1.0
		Page : 1 de 9

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

La détermination des anions permet de caractériser la qualité d'une eau et est utilisée pour le contrôle des eaux usées et lors d'études sur la pollution.

Lorsque la détermination est effectuée à l'aide d'un chromatographe ionique, il est possible de déterminer simultanément les ions halogénés tels que les bromures, les chlorures, fluorures et les ions oxygénés tels que les bromates, nitrates, nitrites, phosphates, sulfates et les sulfites.

Cette méthode s'applique à la détermination des anions : bromate, bromure, chlorure, fluorure, nitrate et sulfate dans des échantillons d'eaux usées domestiques ou industrielles.

1. INTERVALLE DE MESURES

Cette méthode permet de mesurer des concentrations :


- De bromure entre 0,17 mg/l et 50 mg/l.
- De bromate entre 0,17 mg/l et 50 mg/l.
- De fluorure entre 0,07 mg/l et 5 mg/l.
- De chlorure, nitrate et sulfate entre 0,7 mg/l et 50 mg/l.

L'intervalle de mesures peut être étendu par une dilution adéquate de l'échantillon.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

2.1. La méthode consiste à ajouter l'échantillon d'eau contenant des ions (mélange d'anions et de cations) à une solution aqueuse, constituée d'un mélange de carbonate et de bicarbonate de sodium, appelé éluant. Ce mélange passe à travers une colonne contenant une résine échangeuse d'ions. Les anions sont retenus par la résine selon l'affinité que chacun possède avec cette dernière. La résine échangeuse d'ions est de type basique et possède une haute capacité et sélectivité.

2.2. Les ions passent par un supprimeur anionique à membrane ou se produira une réaction d'oxydoréduction. Les cations (contre-ions des anions ainsi que de l'éluant) sont évacués du système. Les anions seront combinés à l'hydrogène formé pendant que les anions carbonate-bicarbonate seront convertis en acide carbonique. L'objectif de ces réactions est de diminuer la conductivité des composés non désirables et ainsi améliorer le ratio signal/bruit de fond.

Émis par : Division de l'expertise technique Montréal 	Méthode	No : M-CR-5.4-008
	Détermination des anions dans l'eau par chromatographie ionique	Version : 7.1.0
		Page : 2 de 9

2.3. La détection des anions est effectuée à l'aide d'un détecteur à conductivité. Les anions sont identifiés en comparant leurs temps de rétention à ceux obtenus lors de l'analyse des solutions étalons. La quantification des anions est obtenue en mesurant la surface sous le pic enregistré pour différents étalons.

3. **CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ**

3.1. **Validation de méthode**

3.1.1. **Interférences et limitations**

3.1.1.1. Toute substance qui possède un temps de rétention identique au temps de rétention de l'anion à doser et qui est détectée par le détecteur à conductivité produira une interférence positive. Lorsqu'une telle situation se présente, le dosage de l'anion doit être fait en utilisant la méthode de l'ajout dosé.


3.1.2. **Limites**

3.1.2.1. La limite de détection de la méthode est établie à :

0,05 mg/l pour le bromate
0,05 mg/l pour le bromure
0,20 mg/l pour le chlorure
0,02 mg/l pour le fluorure
0,20 mg/l pour le nitrate
0,20 mg/l pour le sulfate.

3.1.2.2. La limite de quantification de la méthode est établie à :

0,17 mg/l pour le bromate
0,17 mg/l pour le bromure
0,70 mg/l pour le chlorure
0,07 mg/l pour le fluorure
0,70 mg/l pour le nitrate
0,70 mg/l pour le sulfate.


Émis par : Division de l'expertise technique Montréal 	Méthode	No : M-CR-5.4-008
	Détermination des anions dans l'eau par chromatographie ionique	Version : 7.1.0
		Page : 3 de 9

3.1.3. Sensibilité

La sensibilité de la méthode se situe dans les intervalles spécifiés ci-dessous, selon l'instrument utilisé :

Critère		Limite minimale acceptable	Limite maximale acceptable	Unité
Sensibilité ICS-1600 (# inv. 554.01)	Fluorure	0.3	0.9	Unités de surface à la concentration de 2,5 mg/l
	Bromate	0.5	2.5	Unités de surface à la concentration de 25 mg/l
	Bromure	1.0	3.0	
	Chlorure	4.0	6.0	
	Nitrate	1.5	3.5	
	Sulfate	2.0	4.0	

Critère		Limite minimale acceptable	Limite maximale acceptable	Unité
Sensibilité IC25 (# inv. 126.01)	Fluorure	0.3	0.9	Unités de surface à la concentration de 2,5 mg/l
	Bromate	0.5	2.5	Unités de surface à la concentration de 25 mg/l
	Bromure	1.0	3.0	
	Chlorure	2.0	5.0	
	Nitrate	1.5	3.5	
	Sulfate	2.0	4.0	

Émis par : Division de l'expertise technique Montréal 	Méthode	No : M-CR-5.4-008
	Détermination des anions dans l'eau par chromatographie ionique	Version : 7.1.0
		Page : 4 de 9

3.1.4. **Fidélité**

3.1.4.1. La répétabilité relative est inférieure à :

10 % pour le bromate
10 % pour le bromure
8 % pour le chlorure
5 % pour le fluorure
10 % pour le nitrate
5 % pour le sulfate.

3.1.4.2. La fidélité intermédiaire de mesure est inférieure à :

10 % pour le bromate
10 % pour le bromure
8 % pour le chlorure
5 % pour le fluorure
10 % pour le nitrate
5 % pour le sulfate.

3.1.5. **Justesse**


3.1.5.1. La justesse doit se situer entre :

90 % et 100% pour le bromate
90 % et 100% pour le bromure
92 % et 100% pour le chlorure
95 % et 100% pour le fluorure
90 % et 100% pour le nitrate
95 % et 100% pour le sulfate.

3.1.6. **Récupération**

3.1.6.1. La récupération d'un échantillon fortifié se situe entre :


90 % et 110 % pour le bromate
90 % et 110 % pour le bromure
92 % et 108 % pour le chlorure
95 % et 105 % pour le fluorure
90 % et 110 % pour le nitrate
95 % et 105 % pour le sulfate.

Émis par : Division de l'expertise technique Montréal 	Méthode	No : M-CR-5.4-008
	Détermination des anions dans l'eau par chromatographie ionique	Version : 7.1.0
		Page : 5 de 9

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)	Bromate	-0,05	0,05	mg/l
	Bromure	-0,05	0,05	
	Fluorure	-0,02	0,02	
	Chlorure	-0,20	0,20	
	Nitrate	-0,20	0,20	
	Sulfate	-0,20	0,20	
Échantillon fortifié (ECF), Étalon de contrôle externe (ETCE)	Bromate	80	120	% Récupération
	Bromure	80	120	
	Fluorure	90	110	
	Chlorure	84	116	
	Nitrate	80	120	
	Sulfate	90	110	
Duplicata (DUP)	Bromate	-20	20	% Écart
	Bromure	-20	20	
	Fluorure	-10	10	
	Chlorure	-16	16	
	Nitrate	-20	20	
	Sulfate	-10	10	

Émis par : Division de l'expertise technique Montréal 	Méthode	No : M-CR-5.4-008
	Détermination des anions dans l'eau par chromatographie ionique	Version : 7.1.0
		Page : 6 de 9

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*.

5. APPAREILLAGE, ACCESSOIRES ET DOCUMENTS QUALITÉ REQUIS

5.1. Chromatographe ionique.

5.1.1. Pompe isocratique.

5.1.2. Enceinte thermostatée pour la colonne chromatographique.

5.1.3. Échantillonneur automatique.

5.1.4. Suppresseur ionique.

5.1.5. Détecteur à conductivité.

5.1.6. Système d'acquisition de données.

5.2. Colonne chromatographique de 4 mm de diamètre et 250 mm de longueur permettant de séparer adéquatement les anions.


5.3. Colonne de garde de 4 mm de diamètre et 50 mm de longueur compatible avec la colonne chromatographique spécifiée au point 5.2.

5.4. Vials de 5 ml en polyéthylène et bouchons avec filtre intégré, compatible avec l'échantillonneur automatique.

5.5. Pipettes mécaniques.

5.6. Pipettes volumétriques, classe A.


5.7. Ballons volumétriques, classe A.

5.8. 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.

Émis par : Division de l'expertise technique Montréal 	Méthode	No : M-CR-5.4-008
	Détermination des anions dans l'eau par chromatographie ionique	Version : 7.1.0
		Page : 7 de 9


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.

- 6.1. Eau (Eau_CR) : Eau dont la conductivité est < que 2 µmhos/cm ou la résistivité est > que 0,5 MΩ•cm.
- 6.2. Carbonate de sodium (Na₂CO₃) (Na2CO3_ACS_CR) : Sel de qualité ACS ou supérieur. Préalablement à son utilisation, le sel doit être séché à 105°C pour au moins 2 heures et placé dans un dessiccateur, afin qu'il soit à la température ambiante lorsqu'il est utilisé (Na2CO3_Seche_CR).
- 6.3. Solution de carbonate de sodium 0,5 M (Na2CO3_0.5_CR) : Peser environ 13,245 g de carbonate de sodium (6.2). Transférer le sel dans un ballon volumétrique de 250 ml (5.7) contenant environ 100 ml d'eau (6.1). Dissoudre le sel et compléter au trait de jauge avec l'eau. Cette solution peut être conservée 1 an à la température de la pièce.
- 6.4. Bicarbonate de sodium (NaHCO₃) (NaHCO3_ACS_CR) : Sel de qualité ACS ou supérieur. Préalablement à son utilisation, le sel doit être séché à 105°C pour au moins 2 heures et placé dans un dessiccateur, afin qu'il soit à la température ambiante lorsqu'il est utilisé (NaHCO3_Seche_CR).
- 6.5. Solution de bicarbonate de sodium 0,5 M (NaHCO3_0.5_CR) : Peser environ 8,400 g de bicarbonate de sodium (6.4). Transférer le sel dans un ballon volumétrique de 200 ml (5.7) contenant environ 100 ml d'eau (6.1). Dissoudre le sel et compléter au trait de jauge avec l'eau. Cette solution peut être ajoutée à une quantité restante dans les contenants de l'instrument. Cette solution si non problématique se conserve jusqu'à épuisement.
- 6.6. Éluant de carbonate de sodium 3,5 mM / bicarbonate de sodium 1,0 mM (Anions_Eluant_CI_CR) : Prélever à l'aide d'une pipette mécanique (5.5), 14 ml de la solution de carbonate de sodium 0,5 M (6.3) Transférer dans un ballon volumétrique de 2000 ml (5.7) contenant environ 1000 ml d'eau (6.1). Prélever à l'aide d'une pipette mécanique, 4 ml de la solution de bicarbonate de sodium 0,5 M (6.5). Transférer dans le ballon. Compléter au trait de jauge avec l'eau. Cette solution peut être ajoutée à une quantité restante dans les contenants de l'instrument. Cette solution si non problématique se conserve jusqu'à épuisement.
- 6.7. Étalons anions 1000 mg/l (Anions_Mix_ETECCR) et (Bromate_1000_ETECCR) : Solutions commerciales certifiées contenant les anions, bromate, bromure, chlorure, fluorure, nitrate et sulfate.

Note : Ces solutions peuvent être remplacées par d'autres solutions commerciales. Certains anions peuvent être combinés.

- 6.8. Étalon anions mixtes 100 mg/l (bromate, bromure, chlorure, nitrate et sulfate) et 10 mg/l fluorure (Anions_Courbe_CR) : Prélever les volumes adéquats pour obtenir les concentrations désirées.. Compléter au trait de jauge avec l'eau. **Cette solution doit être préparée à chaque jour d'utilisation.**

Émis par : Division de l'expertise technique Montréal 	Méthode	No : M-CR-5.4-008
	Détermination des anions dans l'eau par chromatographie ionique	Version : 7.1.0
		Page : 8 de 9

- 6.9. Étalons d'étalonnage (ETE) anions mixtes : Dans des ballons volumétriques de 100 ml (5.7) contenant environ 40 ml d'eau (6.1), ajouter à l'aide de pipettes mécaniques (5.5) et de pipettes volumétriques (5.6) les volumes indiqués dans le tableau ci-dessous. Compléter au trait de jauge avec l'eau. Ces solutions doivent être préparées à chaque jour d'utilisation.

Solution utilisée	ETE 1	ETE 2	ETE 3	ETE 4	ETE 5	ETE 6
	Volumes à ajouter (ml)					
Anions mixtes 100 mg/l (5 anions) et 10 mg/l (F) (cf. 6.8)	0,5	2,0	5,0	10,0	25,0	50,0
	Concentrations finales des anions (mg/l)					
Bromate, bromure, chlorures, nitrate et sulfates	0,5	2,0	5,0	10,0	25,0	50,0
Fluorure	0,05	0,20	0,50	1,0	2,5	5,0


- 6.10. Blanc (BLM) : Transvider dans un vial (5.4) environ 5 ml d'eau (6.1).
- 6.11. Étalons de contrôle externe(ETCE) : Transvider dans un vial (5.4), environ 5 ml des étalons de contrôle externe, (possibilité de 3 différents). Des volumes adéquats devront être prélevés pour obtenir des concentrations représentatives.
- 6.12. Échantillon fortifié (ECF) (Anions_Fortifie_CR) : Pipeter à l'aide d'une pipette mécanique (5.5), 20 ml de la solution étalon (ETE) anions mixte de 50 mg/l (6.9). Transférer dans un ballon volumétrique de 100 ml (5.7). Prélever un volume d'échantillon à l'aide d'une pipette mécanique (5.5) et transférer dans le ballon. Compléter au trait de jauge avec de l'eau (6.1). Transvider environ 5 ml de cette solution dans un vial (5.4).
- 6.13. Duplicata : [Prendre une deuxième partie aliquote distincte obtenue à partir d'un même échantillon et soumise à toutes les étapes du protocole analytique, allant du prétraitement jusqu'au dosage.](#)

7. **PROCÉDURE ANALYTIQUE**

7.1. **Étalonnage**

Note : Consulter l'instruction de travail rattaché à l'instrument utilisé.

- 7.1.1. S'assurer que tous les étalons d'étalonnage sont à la température de la pièce.
- 7.1.2. Transvider environ 5 ml de chacun des étalons dans un vial (5.4).
- 7.1.3. Mettre le bouchon en prenant soin de bien l'enfoncer.
- 7.1.4. Déposer le vial dans le support à vial.

Émis par : Division de l'expertise technique Montréal 	Méthode	No : M-CR-5.4-008
	Détermination des anions dans l'eau par chromatographie ionique	Version : 7.1.0
		Page : 9 de 9

7.1.5. Répéter pour tous les étalons.

7.1.6. Placer le support dans l'échantillonneur automatique (5.1.3).

7.2. **Dosage**

7.2.1. S'assurer que tous les échantillons sont à la température de la pièce.

7.2.2. Procéder selon les points 7.1.2 à 7.1.6 pour les échantillons.

7.2.3. Démarrer la séquence d'analyse à l'ordinateur.

Note : Si la surface mesurée pour un échantillon excède la surface mesurée de l'étalon d'étalonnage le plus élevé, il faut recommencer le dosage en prenant soin préalablement de diluer l'échantillon avec de l'eau (6.1).

8. **CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS**

8.1. Les résultats sont exprimés en mg/l.

8.2. La concentration pour chaque anion (BrO_3^{-1} , Br^{-1} , Cl^{-1} , F^{-1} , NO_3^{-1} , SO_4^{-2}) sera de :

$$C_{\text{finale}}(\text{mg} / \text{l}) = C_{\text{lue}}(\text{mg} / \text{l}) * \frac{V_{\text{dilution finale}}(\text{ml})}{V_{\text{dilution prélevé}}(\text{ml})}$$

C_{lue} = concentration de l'échantillon ou de l'échantillon de contrôle de qualité calculée à partir de la courbe d'étalonnage.

$V_{\text{dilution prélevé}}$ = volume prélevé pour la dilution (ml).

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

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

8.4. 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. CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Détermination des anions : méthode par chromatographie ionique*, MA. 300 – Ions 1.3, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2011, 17 p.