

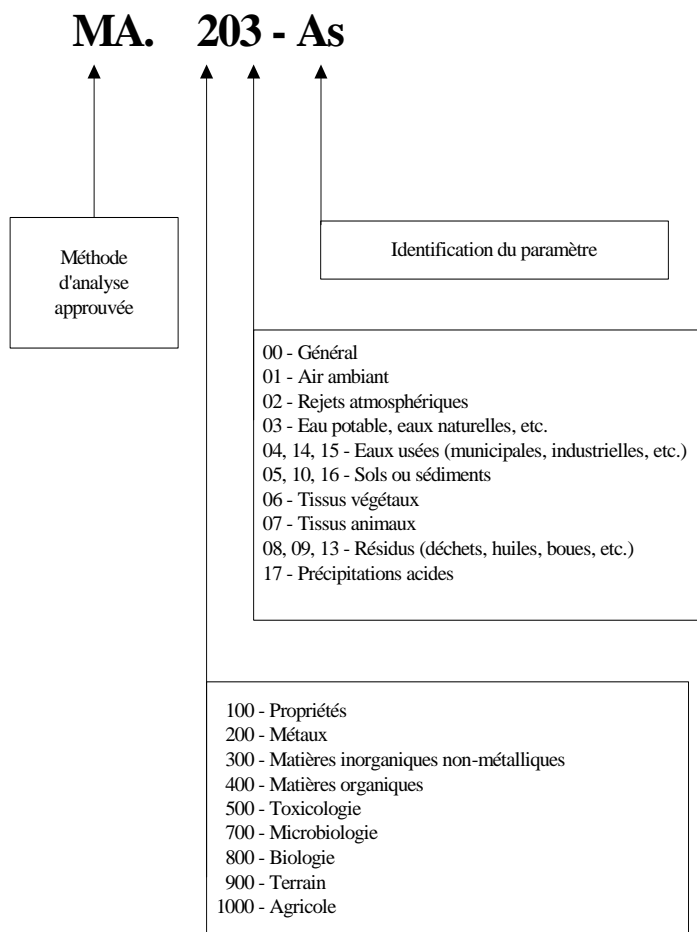
Méthode d'analyse



MA. 100 – pH 1.1

Détermination du pH : méthode électrométrique

Comment fonctionne la codification ?



Note – Les méthodes publiées avant le 14 janvier 2014 ont deux chiffres à la fin de la codification de la méthode (ex. : MA. 203 – As 3.4). Le premier chiffre désigne le numéro de la méthode (3) et le deuxième chiffre désigne le numéro de l'édition (4).

Référence à citer :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.
Détermination du pH : méthode électrométrique, MA. 100 – pH 1.1, Rév. 3, Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs du Québec, 2014, 11 p.

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec
2700, rue Einstein, bureau E.2.220
Québec (Québec) G1P 3W8

Téléphone : 418 643-1301
Télécopieur : 418 528-1091
Courriel : ceaeq@mddefp.gouv.qc.ca

© Gouvernement du Québec, 2014

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	5
3. INTERFÉRENCE	5
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	6
5. APPAREILLAGE	6
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	6
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	8
7.1. Étalonnage du pH-mètre	8
7.2. Préparation des échantillons	8
7.3. Préparation spéciale de la verrerie	10
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	10
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	10
10. BIBLIOGRAPHIE	11

INTRODUCTION

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 l'origine de ces eaux et de la nature géologique du milieu. Les eaux d'exhaures et les effluents industriels peuvent abaisser le pH de façon importante, ce qui accentue la corrosion de la canalisation des réseaux d'égout et d'aqueduc.

Selon le Règlement sur les carrières et les sablières et le Règlement sur les fabriques de pâtes et papiers, le pH des eaux rejetées dans l'environnement doit être compris entre 6,0 et 9,5. Selon le Règlement sur les matières dangereuses, une matière est considérée comme corrosive si elle possède un pH inférieur à 2 ou un pH supérieur à 12,5.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination du pH dans les échantillons aqueux et les échantillons solides.

La limite inférieure rapportée et le domaine d'application pour chaque type d'échantillon analysé sont indiqués dans le tableau suivant.

Type d'échantillon	Limite inférieure rapportée	Domaine d'application
Liquides	1,50	1,50 à 13,0
Sols agricoles	1,50	1,50 à 13,0
Boues	1,50	1,50 à 13,0
Autres solides	1,50	1,50 à 13,0

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Le pH se définit comme le logarithme négatif de l'activité de l'ion hydrogène.

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

Il est mesuré à l'aide d'une électrode de verre, dont le potentiel varie en fonction de la concentration des ions hydrogènes suivant l'équation de Nernst. Ce potentiel est mesuré par rapport à une électrode de référence à l'aide d'un potentiomètre à haute impédance communément appelé pH-mètre.

3. INTERFÉRENCE

Selon l'électrode utilisée, les fortes concentrations de sodium peuvent interférer à un pH supérieur à 10. Il est donc important de choisir une électrode adaptée à ce type d'échantillon.

4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

Les échantillons doivent être conservés (en fonction de la matrice et du règlement) selon les recommandations décrites à la section *Guide d'échantillonnage à des fins d'analyse environnementale* du site Internet du CEAEQ.

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de plastique ou de verre. Aucun agent de conservation n'est requis. Conserver l'échantillon à 4 °C.

Pour les échantillons liquides, il est recommandé d'effectuer l'analyse immédiatement après la prise d'échantillon. Si l'analyse ne peut être faite sur le terrain, l'échantillon devrait être analysé dans les 24 heures suivant le prélèvement.

Pour les échantillons solides, le délai de conservation entre l'échantillonnage et l'analyse ne doit pas dépasser 6 mois.

5. APPAREILLAGE

- 5.1 pH-mètre avec une électrode pour mesurer le pH
- 5.2 Agitateur mécanique (environ 280 oscillations/minute)
- 5.3 Plaque magnétique
- 5.4 Balances analytiques dont la sensibilité est de 0,1 mg et 0,01 g
- 5.5 Cuillère calibrée de 10 cm³ (pour les sols agricoles)

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous 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'indications contraires, les solutions préparées peuvent se conserver indéfiniment à la température ambiante. Cependant, elles doivent être refaites s'il y a un changement de couleur à la solution ou s'il y a formation d'un précipité.

- 6.1. Solutions tampons à pH de 4, 7 et 10 pour étalonner le pH-mètre

NOTE – Les solutions 6.2 à 6.14 sont utilisées uniquement pour les sols agricoles.

- 6.2. Paranitrophénol NO₂C₆H₄OH (CAS n° 100-02-7)
- 6.3. Chromate de potassium K₂CrO₄ (CAS n° 7789-00-6)

- 6.4. Chlorure de calcium dihydraté $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CAS n° 10035-04-8)
- 6.5. Acétate de calcium $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ (CAS n° 62-54-4)
- 6.6. Triéthanolamine $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ (CAS n° 102-71-6)
- 6.7. Hydroxyde de sodium NaOH (CAS n° 1310-73-2)
- 6.8. Acide chlorydrique de qualité ACS, HCl
- 6.9. Solution de HCl 1 N

Utiliser une solution commerciale ou la préparer comme suit :

Dans une fiole volumétrique de 1 000 ml contenant 600 ml d'eau, introduire, à l'aide d'une pipette, 83 ml de HCl concentré (cf. 6.8) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

- 6.10. Solution de NaOH 1 N

Peser précisément environ $4,0 \pm 0,1$ g de pastilles de NaOH (cf. 6.7) et dissoudre dans une fiole volumétrique de 100 ml contenant environ 60 ml d'eau. Compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution se conserve jusqu'à épuisement.

- 6.11. Solution de HCl 0,1 N

Dans une fiole volumétrique de 100 ml contenant 60 ml d'eau, introduire, à l'aide d'une pipette, 10 ml d'une solution commerciale de HCl 1,0 N (cf. 6.9) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution se conserve jusqu'à épuisement.

- 6.12. Solution tampon SMP – Partie 1

Peser précisément environ 1,80 g de paranitrophénol (cf. 6.2), 3,00 g de chromate de potassium (cf. 6.3) et 53,10 g de chlorure de calcium dihydraté (cf. 6.4) et dissoudre dans 500 ml d'eau.

Cette solution se conserve 1 semaine.

- 6.13. Solution tampon SMP – Partie 2

Peser précisément environ 2,00 g d'acétate de calcium (cf. 6.5) et dissoudre dans 270 ml d'eau.

Cette solution se conserve 1 semaine.

6.14. Solution tampon SMP de travail

Mélanger la solution tampon SMP – Partie 1 (cf. 6.12) et la solution tampon SMP – Partie 2 (cf. 6.13). Ajouter 2,50 ml de triéthanolamine (cf. 6.6), agiter et laisser reposer pendant 8 heures. Compléter le volume à 1,0 litre avec de l'eau. Ajuster le pH à 7,5 avec du NaOH 1 N (cf. 6.10) ou du HCl 1 N (cf. 6.9), puis filtrer si nécessaire.

Le délai de conservation est de 3 mois. Conserver dans un contenant de plastique à l'abri de la lumière.

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 (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.

NOTE – La mesure du pH étant fonction de la température de l'échantillon, l'utilisation d'une sonde intégrée permettant de corriger la température des échantillons à 25 °C est nécessaire. Si cette sonde n'est pas disponible, s'assurer que la température des solutions étalons et des échantillons est la même (environ 25 °C) avant de mesurer le pH.

7.1. ÉTALONNAGE DU PH-MÈTRE

- Vérifier la condition de l'électrode et dégager l'orifice de l'électrode.
- L'étalonnage du pH-mètre s'effectue avec les solutions tampons (cf. 6.1) **chaque jour d'utilisation.**

7.2. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

7.2.1. Échantillons liquides

- Homogénéiser l'échantillon et verser de 25 à 50 ml d'échantillon dans un contenant.
- Mesurer le pH des échantillons en agitant.
- Rincer abondamment l'électrode entre chaque échantillon.

7.2.2. Échantillons de sols agricoles

- Sécher les échantillons dans une étuve à environ 37 °C jusqu'à ce qu'ils soient secs (2 à 5 jours). Tamiser les échantillons à 2 mm.

7.2.2.1 Mesure du pH à l'eau

- Mesurer, à l'aide d'une cuillère calibrée, 10 cm³ de sol tamisé à 2 mm.
- Ajouter 10 ml d'eau.
- Laisser reposer 30 minutes en prenant soin d'agiter 5 à 6 fois au cours de cette période **avec une tige de verre.**
- Agiter et plonger l'électrode dans le mélange sol : eau et prendre la lecture après stabilisation du pH.
- Rincer abondamment l'électrode entre chaque échantillon.
- Conserver, s'il y a lieu, pour l'analyse du pH tampon.

7.2.2.2 Mesure du pH tampon

- Pour les mélanges sol : eau dont le pH à l'eau est inférieur à 6,3 (sols minéraux), ou inférieur à 5,2 (sols organiques), ajouter 20 ml de solution tampon SMP de travail (cf. 6.14) et bien mélanger avec une tige de verre.
- Agiter et laisser reposer 15 minutes.
- Mesurer le pH du mélange sol : tampon.
- Rincer abondamment l'électrode entre chaque échantillon.

7.2.3. Échantillons de boues

- Homogénéiser l'échantillon non séché avec une spatule afin d'obtenir un échantillon représentatif.
- Un poids d'échantillon (environ 10,0 g) est mis en contact avec 100 g d'eau. **La densité de l'eau étant voisine de 1, un volume d'eau de 100 ml au lieu d'un poids de 100 g peut être utilisé.**
- Agiter pendant 5 minutes à la température ambiante avec un agitateur mécanique.
- Laisser décanter le solide et mesurer le pH sur la portion liquide uniquement.
- Rincer abondamment l'électrode entre chaque échantillon.

7.2.4. Autres échantillons solides

- Homogénéiser l'échantillon non séché avec une spatule afin d'obtenir un échantillon représentatif.
- Un poids d'échantillon non séché est mis en contact avec un poids identique d'eau (rapport 1:1). La densité de l'eau étant voisine de 1, un volume d'eau identique au poids d'échantillon pesé peut être utilisé.
- Agiter pendant 5 minutes à la température de la pièce avec un agitateur mécanique.
- Si le volume de surnageant n'est pas suffisant pour mesurer le pH, répéter l'extraction sur une nouvelle portion d'échantillon en utilisant un rapport solide : eau de 1 : 2 et en poursuivant si nécessaire avec 1 : 3, 1 : 4, etc.
- Laisser décanter le solide et mesurer le pH sur la portion liquide uniquement.
- Rincer abondamment l'électrode entre chaque échantillon.

7.3. PRÉPARATION SPÉCIALE DE LA VERRERIE

Aucun soin autre que le lavage et le séchage de la verrerie n'est nécessaire pour la détermination du pH.

8. **CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS**

Les résultats sont exprimés en unités de pH et sont lus directement sur le cadran du pH-mètre ou sur l'imprimante à 0,01 unité **pour les pH entre 1,50 et 9,99 et à 0,1 unité pour les pH entre 10,0 et 13,0**. Pour les échantillons solides, mentionner avec le résultat le rapport solide : eau utilisé.

Le besoin en chaux d'un sol peut être déterminé à partir des résultats du pH-tampon et en se référant au tableau de la méthode pH-2 (AGDEX 533) du recueil du Conseil des productions végétales du Québec.

9. **CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ**

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

- **La valeur obtenue du « Zero pt » après l'étalonnage doit être entre 6,7 et 7,3.**
- Les résultats obtenus pour l'analyse de duplicata ne doivent pas différer de plus de 0,2 unité de pH.
- En ce qui concerne les matériaux de références et les matériaux de références certifiés, les résultats doivent se situer dans l'intervalle défini par le responsable désigné.

10. BIBLIOGRAPHIE

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER ENVIRONMENT FEDERATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 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 des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01_lignes_dir_chimie.pdf]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Modes de prélèvement et de conservation des échantillons relatifs à l'application du Règlement sur les matières dangereuses*, DR-09-01, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/documents/publications/echantillonnage/dr09_01.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 des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf]

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Test Method for Evaluating Solid Waste, Physical-Chemical (SW-846)*, Method 9045D, 2004.