

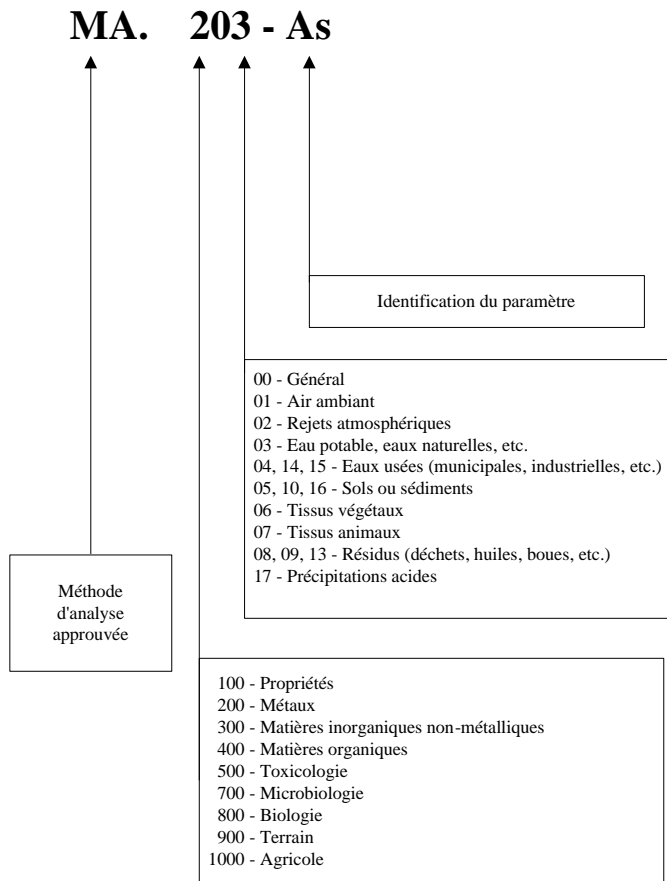
Méthode d'analyse



MA. 315 – Alc-Aci 1.0

Détermination de l'alcalinité et de l'acidité :
méthode titrimétrique automatisée

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 de l'alcalinité et de l'acidité : méthode titrimétrique automatisée,
MA. 315 – Alc-Aci 1.0, Rév. 2, Ministère du Développement durable, de
l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec, 2014,
12 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	6
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. Étalonnage de la solution d'acide sulfurique pour l'alcalinité	9
7.3. Étalonnage de la solution d'hydroxyde de sodium pour l'acidité	9
7.4. Dosage de l'alcalinité	10
7.5. Dosage de l'acidité	10
7.6. Préparation spéciale de la verrerie	10
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	10
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	11
10. BIBLIOGRAPHIE	11

INTRODUCTION

L'alcalinité d'un effluent industriel se définit comme sa capacité à neutraliser un acide. Elle est causée principalement par la présence des ions carbonates, bicarbonates et hydroxydes. La mesure de l'alcalinité totale est augmentée par des apports d'origine domestique (phosphate, ammoniacque, matières organiques) ou industrielle (apports de produits basiques ou acides). L'alcalinité d'un effluent industriel est sa capacité quantitative à neutraliser l'ion hydrogène; elle s'exprime en milligrammes par litre de carbonate de calcium. Cette méthode est basée sur la méthode *Alkalinity, titration method* des *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.

L'acidité de l'eau est sa capacité quantitative à neutraliser l'ion hydroxyle; elle s'exprime en milligrammes de carbonate de calcium. L'acidité est généralement causée par la présence d'acides minéraux (sulfuriques), d'acides faiblement dissociés (phosphoriques, carboniques, acétiques) ainsi que par des sels d'acides forts et de bases faibles. La présence d'acide humique extrait de zones marécageuses ou de tourbières contribue à l'acidité de l'eau. Les effluents des mines et des usines productrices d'explosifs de même que les liqueurs de sulfites provenant des usines de pâtes et papiers sont d'autres sources contribuant à l'acidité de l'eau. Cette méthode est basée sur la méthode *Acidity, titration method* des *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode sert à déterminer l'alcalinité ou l'acidité dans les échantillons aqueux.

Les limites de détection rapportées et les domaines d'application pour l'alcalinité et l'acidité sont indiqués dans le tableau suivant. Les valeurs obtenues sont pour un volume d'échantillon de 40 ml et une solution d'acide sulfurique 0,02 N.

Paramètre	Limite de détection rapportée (mg/l CaCO ₃)	Domaine d'application (mg/l CaCO ₃)
Alcalinité	8	8 à 1 000
Acidité	6	6 à 1 000

En utilisant un volume d'échantillon de 40 ml et une solution d'acide sulfurique 0,10 N, le domaine d'application se situe entre 1 000 mg/l et 5 000 mg/l CaCO₃.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Pour l'alcalinité, une portion d'échantillon est titrée avec une solution d'acide sulfurique jusqu'à un pH de 4,5. L'alcalinité totale est exprimée en mg/l CaCO₃.

Pour l'acidité, une portion d'échantillon est titrée avec une solution d'hydroxyde de sodium jusqu'à un pH de 8,3. L'acidité est exprimée en mg/l CaCO₃.

3. INTERFÉRENCE

Toute substance formant une pellicule adhérent aux parois des électrodes peut influencer le temps de réponse.

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* accessible sur le site Internet du CEAEQ.

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de plastique ou de verre.

Aucun agent de préservation n'est requis. Conserver **les échantillons à une température entre 0 °C et 6°C**. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 14 jours.

5. APPAREILLAGE

- 5.1. Titrateur automatique
- 5.2. Une électrode combinée pour la mesure du pH
- 5.3. **Balance analytique dont la sensibilité est de 0,1 mg**

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'indication contraire, 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. Acide sulfurique, H₂SO₄ (CAS n° 7664-93-9) (pour l'alcalinité)
- 6.2. Carbonate de sodium, Na₂CO₃ (CAS n° 497-19-8) (pour l'alcalinité)
- 6.3. Hydroxyde de sodium, NaOH (CAS n° 1310-73-2) (pour l'acidité)
- 6.4. Biphthalate de potassium, KHC₈H₄O₄ (CAS n° 877-24-7) (pour l'acidité)
- 6.5. Solutions tampons **à pH de 4, 7 et 10** pour étalonner le pH-mètre (pour l'alcalinité et l'acidité)

6.6. Solution d'acide sulfurique d'environ 1,0 N (pour l'alcalinité)

Utiliser une solution commerciale ou la préparer comme suit :

Diluer 28 ml de H_2SO_4 (cf. 6.1) dans environ 800 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau

6.7. Solution d'acide sulfurique d'environ 0,10 N (pour l'alcalinité)

Utiliser une solution commerciale ou la préparer comme suit :

Diluer 100 ml de H_2SO_4 d'environ 1,0 N (cf. 6.6) dans environ 800 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Lorsque cette solution est étalonnée, elle se conserve 6 mois à température ambiante.

6.8. Solution d'acide sulfurique d'environ 0,02 N (pour l'alcalinité)

Utiliser une solution commerciale ou la préparer comme suit :

Diluer 40 ml de la solution de H_2SO_4 d'environ 1,0 N (cf. 6.6) dans environ 1 800 ml d'eau et compléter à 2 000 ml avec de l'eau. Cette solution devra être étalonnée selon la procédure décrite à la section 7.2.

Lorsque cette solution est étalonnée, elle se conserve 6 mois à la température ambiante.

6.9. Solution de carbonate de sodium d'environ 0,04 N (pour l'alcalinité)

Sécher environ 5 g de Na_2CO_3 (cf. 6.2) pendant 4 heures à 250 °C et laisser refroidir dans un dessiccateur. Peser précisément environ 2,12 g de Na_2CO_3 (cf. 6.2) et dissoudre dans une fiole volumétrique de 1 000 ml contenant environ 800 ml d'eau. Compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution se conserve une semaine à la température ambiante.

6.10. Solution d'hydroxyde de sodium, 1,0 N (pour l'acidité)

Utiliser une solution commerciale ou la préparer comme suit :

Peser précisément environ 40,0 g de pastilles de NaOH (cf. 6.3) et dissoudre dans une fiole volumétrique de 1 000 ml contenant environ 800 ml d'eau. Laisser refroidir et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution se conserve une semaine à la température ambiante.

6.11. Solution d'hydroxyde de sodium, 0,02 N (pour l'acidité)

Utiliser une solution commerciale ou la préparer comme suit :

Diluer 20 ml de la solution de NaOH 1,0 N (cf. 6.10) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Lorsque cette solution est étalonnée, elle se conserve une semaine à la température ambiante.

6.12. Solution d'hydroxyde de sodium, 0,20 N (pour l'acidité)

Utiliser une solution commerciale ou la préparer comme suit :

Diluer 200 ml de la solution de NaOH 1,0 N (cf. 6.10) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Lorsque cette solution est étalonnée, elle se conserve une semaine à la température ambiante.

6.13. Solution de biphthalate de potassium 0,05 N (pour l'acidité)

Sécher le biphthalate de potassium pendant 2 heures à 120 °C et laisser refroidir dans un dessiccateur. Peser précisément environ 2,55 g de $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (cf. 6.4) et dissoudre dans une fiole volumétrique de 250 ml contenant environ 200 ml d'eau. Compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution se conserve 6 mois à 4 °C.

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 (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.

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 soit la même (environ 25 °C) avant de mesurer le pH.

7.1. ÉTALONNAGE DU pH-MÈTRE

- Vérifier l'état de l'électrode et dégager l'orifice.
- L'étalonnage du pH-mètre s'effectue avec les solutions tampons (cf. 6.5) chaque jour d'utilisation.

7.2. ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION D'ACIDE SULFURIQUE POUR L'ALCALINITÉ

Pour étalonner la solution d'acide sulfurique 0,02 N, introduire à l'aide d'une pipette 10 ml de la solution de Na_2CO_3 (cf. 6.9) d'environ 0,04 N dans un **contenant d'environ** 250 ml.

NOTE – Si la solution d'acide sulfurique 0,10 N est étalonnée (pour les valeurs d'alcalinité élevées), utiliser 40 ml de la solution de carbonate de sodium 0,04 N.

- Diluer à environ 40 ml ou plus avec de l'eau et titrer jusqu'à un pH de 4,5. Noter le volume ajouté (**volume = V**).

La concentration de **la solution de** H_2SO_4 exprimée en normalité est calculée de la façon suivante :

$$N = \frac{A \times B}{53 \times C \times V}$$

où

- N : normalité de la solution de H_2SO_4 (N);
- A : poids de Na_2CO_3 utilisé pour la préparation de la solution de Na_2CO_3 d'environ 0,04 N (g);
- B : volume de la solution de Na_2CO_3 d'environ 0,04 N utilisée (10 ml);
- C : volume de la solution de H_2SO_4 utilisée (ml);
- V : volume de Na_2CO_3 préparé (litre);
- 53 : poids d'un équivalent de Na_2CO_3 exprimé en g.

7.3. ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION D'HYDROXYDE DE SODIUM POUR L'ACIDITÉ

Pour étalonner la solution d'hydroxyde de sodium 0,02 N, introduire à l'aide d'une pipette 5 ml de la solution de $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ d'environ 0,05 N (cf. 6.13) et environ **40** ml d'eau dans un contenant. Pour étalonner la solution de NaOH 0,20 N, utiliser 25 ml de la solution de $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (cf. 6.13).

- Titrer jusqu'à un pH de 8,7. Noter le volume ajouté (volume = V).

La concentration de la solution de NaOH exprimée en normalité est calculée de la façon suivante :

$$N = \frac{A \times B}{204,2 \times C \times V}$$

où

- N : normalité de la solution de NaOH (N);
- A : poids de $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ utilisé pour la préparation de la solution de $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (g);
- B : volume de la solution de $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ utilisée (ml);
- C : volume de la solution de NaOH utilisée (ml);

V : volume préparé de la solution de biphthalate (litre);
204,2 : poids d'un équivalent-gramme de $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (g).

7.4. DOSAGE DE L'ALCALINITÉ

- Utiliser la solution d'acide sulfurique 0,02 N (cf. 6.8) comme titrant.
- À l'aide d'un cylindre gradué, verser 40 ml d'échantillon dans les béchers de plastique appropriés et les disposer sur l'échantillonneur.
- Titrer l'échantillon jusqu'à un pH de 4,5.

Note – Si le volume de H_2SO_4 0,02 N ajouté est supérieur à 40 ml, refaire l'analyse sur une autre portion d'échantillon en utilisant la solution de H_2SO_4 0,10 N (cf. 6.7).

7.5. DOSAGE DE L'ACIDITÉ

- Utiliser la solution d'hydroxyde de sodium 0,02 N (cf. 6.11) comme titrant.
- À l'aide d'un cylindre gradué, verser 40 ml d'échantillon dans les béchers de plastique appropriés et les disposer sur l'échantillonneur.
- Titrer l'échantillon jusqu'à un pH de 8,3.

Note – Si le volume de NaOH 0,02 N ajouté est supérieur à 40 ml, refaire l'analyse sur une autre portion d'échantillon en utilisant la solution de NaOH 0,20 N (cf. 6.12).

7.6. PRÉPARATION SPÉCIALE DE LA VERRERIE

Aucun soin autre que le lavage et le séchage de la verrerie n'est nécessaire pour la détermination de l'alcalinité ou de l'acidité.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Le résultat d'alcalinité exprimé en mg/l CaCO_3 est calculé par le titrateur et apparaît sur l'imprimante pour chaque becher identifié dans la séquence de l'échantillonneur.

L'alcalinité exprimée en mg/l CaCO_3 est déterminée comme suit :

$$C = \frac{A \times N \times 50\,000}{B}$$

où

C : alcalinité totale (mg/l CaCO_3);

A : volume de la solution de H_2SO_4 utilisée (ml);

B : volume d'échantillon (ml);
N : normalité de la solution de H₂SO₄ utilisée (N);
50 000 : poids d'un équivalent de CaCO₃ exprimé en mg.

Le résultat d'acidité exprimé en mg/l CaCO₃ est calculé par le titrateur et apparaît sur l'imprimante pour chaque becher identifié dans la séquence de l'échantillonneur.

L'acidité exprimée en mg/l CaCO₃ est déterminée comme suit :

$$C = \frac{A \times N \times 50\,000}{B}$$

où

C : acidité totale (mg/l CaCO₃);
A : volume de la solution de NaOH utilisée (ml);
N : normalité de la solution de NaOH utilisée (N);
B : volume d'échantillon utilisé (ml);
50 000 : poids d'un équivalent de CaCO₃ exprimé en mg.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

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

- Pour le blanc de méthode de l'alcalinité, le volume du titrant (H₂SO₄) ne doit pas être supérieur à 0,20 ml. Pour l'acidité, le volume de titrant (NaOH) ne doit pas être supérieur à 0,20 ml.
- En ce qui concerne les matériaux de référence et les matériaux de référence certifiés, les résultats doivent se situer dans l'intervalle défini par le responsable désigné.
- Les résultats obtenus pour l'analyse de duplicatas ou de répliqués ne doivent pas différer de plus de 10 % entre eux lorsqu'ils sont supérieurs à au moins dix fois la limite de quantification.

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. *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]