

Méthode d'analyse

MA. 300 – Ions 1.3
2025-01-16 (révision 7)

Détermination des anions : méthode par chromatographie ionique

Coordination et rédaction

Cette publication a été réalisée par le 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 (MELCCFP). Elle a été produite par la Direction des communications du MELCCFP.

Renseignements

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

Formulaire : www.environnement.gouv.qc.ca/formulaires/renseignements.asp
Internet : www.environnement.gouv.qc.ca

Dépôt légal – 2025
Bibliothèque et Archives nationales du Québec
ISBN 978-2-555-00339-2 (PDF)

Tous droits réservés pour tous les pays.
© Gouvernement du Québec – 2025

Table des matières

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

1. Domaine d'application

Cette méthode sert à déterminer les bromures, les chlorures, les nitrates, les nitrites et les sulfates dans les échantillons aqueux (**inclus les barboteurs de rejets à l'atmosphère**), les bromures, les chlorures et les sulfates extractibles présents dans les échantillons solides ainsi que les nitrates et les nitrites lixivierés dans les résidus solides et liquides. De plus, elle permet de déterminer les composés organiques halogénés adsorbables dans les échantillons aqueux, ainsi que les halogènes totaux, les halogènes organiques et le soufre dans les échantillons d'huile.

Les principales sources de chlorures sont les effluents des usines qui utilisent des agents de blanchiment ou des produits chlorés. Les bromures sont principalement utilisés dans l'industrie comme retardateurs de flammes ajoutés dans les isolants, les matières plastiques et les textiles. Les nitrates et nitrites se trouvent principalement dans les engrains. Quant aux sulfates, ils se trouvent dans les effluents des tanneries, des usines de pâtes et papiers, des usines de textiles et de certaines usines de traitement des métaux.

Les sulfates se trouvent également dans le secteur du ciment et de la chaux. Pour la vérification de l'article 58 du *Règlement sur l'assainissement de l'atmosphère*, une méthodologie a été élaborée et une analyse des sulfates est exigée dans les attestations d'assainissement.

L'analyse des anions est exigée dans les règlements suivants : *Règlement sur l'assainissement de l'atmosphère*, *Règlement sur les attestations d'assainissement en milieu industriel*, *Règlement sur le captage des eaux souterraines*, *Règlement sur les déchets solides*, *Règlement sur l'enfouissement des sols contaminés*, *Règlement sur les fabriques de pâtes et papiers*, *Règlement sur les matières dangereuses*, *Règlement sur la protection et la réhabilitation des terrains* et *Règlement sur la qualité de l'eau potable*.

Cette méthode est tirée du document *Standard Methods for the examination of Water and Wastewater*.

Les limites de détection rapportées et le domaine d'application pour chacun des ions sont indiqués aux tableaux suivants.

Échantillons aqueux :

Anions	Limite de détection rapportée (mg/l)	Domaine d'application (mg/l)
Bromures	0,10	0,10 à 20
Chlorures	0,05	0,05 à 20
Chlorures dans une matrice de NaOH	0,02	0,02 à 20
Nitrates (N)	0,05	0,05 à 10
Nitrites (N)	0,05	0,05 à 20
Sulfates	0,05	0,15 à 40

Échantillons solides :

Anions	Limite de détection rapportée (mg/kg)	Domaine d'application (mg/kg)
Bromures disponibles	1,0	1,0 à 200
Chlorures disponibles	2,0	2,0 à 200
Sulfates disponibles	2,0	2,0 à 400

Échantillons solides lixiviés :

Anions	Limite de détection rapportée (mg/l)	Domaine d'application (mg/l)
Nitrates lixiviés (N)	10	10 à 1000
Nitrites lixiviés (N)	10	10 à 2000
Sulfates lixiviés	15	15 à 4000

Des concentrations plus élevées peuvent être rapportées en appliquant des dilutions appropriées aux échantillons avant le dosage.

2. Principe et théorie

Les échantillons aqueux sont filtrés, si nécessaire. Pour la détermination de la quantité de sulfates dans les échantillons solides provenant de l'industrie du ciment et de la chaux, une extraction à l'acide chlorhydrique est faite pour dissoudre les sulfates. Pour les autres échantillons solides, une extraction à l'eau est faite afin de dissoudre les anions extractibles. Pour les nitrates et nitrites lixiviés, l'extraction est faite avec le tampon de lixiviation, tel qu'il est indiqué dans le *Règlement sur les matières dangereuses*.

Dans le cas des rejets à l'atmosphère, le dioxyde de soufre et les **brouillards d'acides sulfuriques** sont échantillonnés séparément, et l'espèce trouvée dans le barboteur est le sulfate. Les composés halogénés d'hydrogène (HCl, HBr, HF) sont captés dans des barboteurs contenant l'acide sulfurique dilué. Le chlorure d'hydrogène peut également être recueilli dans des barboteurs d'eau. Les Halogènes (Cl₂ et Br₂) sont prélevés dans des barboteurs de NaOH dilué. Les autres acides inorganiques doivent être prélevés dans des barboteurs d'eau pour l'analyse des sulfates et des nitrates.

Par la suite, les anions contenus dans l'échantillon sont séparés par une colonne échangeuse d'ions à l'aide d'un éluant approprié. Le temps de rétention diffère pour chacun des anions, ce qui permet de les identifier et de les doser. L'analyse est effectuée à l'aide d'un détecteur conductivimétrique, et la conductivité mesurée est proportionnelle à la concentration de l'anion dans l'échantillon.

3. Interférence

Une concentration élevée de n'importe quel ion provoque un étalement du pic au détriment du pic voisin. Tout anion qui a un temps de rétention voisin de celui de l'anion déterminé provoque une interférence. Les acides organiques de faible poids moléculaire interfèrent lors de la détermination des chlorures. Les bisulfates et les oxalates interfèrent avec les sulfates.

4. Conservation

Les échantillons sont prélevés dans un contenant de plastique ou de verre exempt de contaminants. Un volume de 125 ml d'échantillon est requis pour réaliser l'analyse. Les échantillons sont conservés selon les modalités suivantes :

Nature de l'échantillon	Conditions de conservation	Délai de conservation
Eaux (incluant les échantillons de rejet d'atmosphère capté dans l'eau)	<ul style="list-style-type: none">Aucun agent1 °C à 6 °C	48 heures (nitrites et nitrates) 28 jours (autres anions)
Rejets à l'atmosphère : dioxyde de soufre capté dans barboteur de H ₂ O ₂ 3%	<ul style="list-style-type: none">Aucun agent1 °C à 6 °C	28 jours
Rejets à l'atmosphère : brouillard d'acide sulfurique prélevé dans de l'isopropanol 80%	<ul style="list-style-type: none">Aucun agent1 °C à 6 °C	28 jours
Rejet à l'atmosphère : Cl ₂ et Br ₂ captés dans du NaOH dilué	<ul style="list-style-type: none">Ajout de thiosulfate de sodium sur le terrain ou au laboratoire1 °C à 6 °C	28 jours
Rejet d'atmosphère : halogénures d'hydrogène (HCl, HBr) dans la matrice d'acide sulfurique dilué	<ul style="list-style-type: none">Aucun agent1 °C à 6 °C	28 jours
Solides	<ul style="list-style-type: none">Aucun agent1 °C à 6 °C	<ul style="list-style-type: none">6 mois entre le prélèvement et l'extraction48 heures (nitrites et nitrates) ou 28 jours (autres anions) entre l'extraction et le dosage

5. Matériel et appareillage

Les marques de commerce ci-dessous ne sont mentionnées qu'à **titre indicatif**. Un modèle équivalent d'un autre fabricant peut également être utilisé.

- 5.1. Chromatographe ionique incluant une boucle d'injection, une colonne, une précolonne, un suppresseur, un échantillonneur et un détecteur conductivimétrique.
- 5.2. Générateur d'éluant de KOH (EGC 500 KOH)
- 5.3. Agitateur mécanique (environ 200 oscillations par minute).
- 5.4. Étuve à $104\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

6. Réactifs et étalons

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 sont conservées indéfiniment à la température ambiante. Cependant, elles doivent être refaites s'il y a un changement de couleur de la solution ou s'il y a formation d'un précipité.

- 6.1. Acide chlorhydrique, HCl (CAS n° 7647-01-0)
- 6.2. Bicarbonate de sodium, NaHCO₃ (CAS n° 144-55-8)
- 6.3. Carbonate de sodium anhydre, Na₂CO₃ (CAS n° 497-19-8)
- 6.4. Chloroforme (CAS n° 67-66-3)
- 6.5. Solution étalon de bromure
- 6.6. Solution étalon de chlorure
- 6.7. Solution étalon de fluorure

NOTE : Ce réactif n'est pas essentiel à la préparation des solutions étalons. Le fluorure est analysé à l'occasion par chromatographie ionique uniquement pour évaluer la concentration de fluorure. Les détails concernant le dosage des fluorures sont fournis dans le document MA. 300 – F 1.2, intitulé *Détermination des fluorures : méthode colorimétrique après distillation*.

- 6.8. Solution étalon de nitrate
- 6.9. Solution étalon de nitrite

NOTE : 1 ml chloroforme par 500ml d'étaalon est ajouté à l'ouverture bouteille.

- 6.10. Solution étalon de sulfate

6.11. Solution d'acide chlorhydrique 1 N

Verser 83 ml d'acide chlorhydrique concentré dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve 1 mois.

6.12. Solution mère d'éluant de carbonate de sodium 0,5 M et de bicarbonate de sodium 0,0556 M

Peser précisément environ 52,98 g de Na_2CO_3 et 4,667 g de NaHCO_3 et dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.13. Solution d'éluant de carbonate de sodium 0,0027 M et de bicarbonate de sodium 0,0003 M

Verser 10,8 ml de la solution mère d'éluant de carbonate de sodium 0,5 M et de bicarbonate de sodium 0,0556 M dans un ballon de 2 000 ml. Compléter avec de l'eau.

6.14. Solution intermédiaire de F et NO_3 à 100 mg/l, de Cl, NO_2 et Br à 200 mg/l et de SO_4 à 400 mg/l

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire, à l'aide de pipettes, 2,0 ml des solutions étalons de chlorures de 10 000 mg/l, de nitrites de 10 000 mg/l N et de bromures de 10 000 mg/l, 10,0 ml des solutions étalons de fluorures de 1 000 mg/l et de nitrates de 1 000 mg/l N, et 4,0 ml de la solution étalon de sulfates de 10 000 mg/l dans environ 60 ml d'eau. Compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution se conserve un an à environ 4 °C.

6.15. Solutions étalons combinées

Le tableau suivant présente les concentrations à obtenir pour chaque anion ainsi qu'un exemple des volumes de la solution intermédiaire à utiliser.

Solution étalon	F (mg/l)	Cl (mg/l)	NO_2 (mg/l N)	Br (mg/l)	NO_3 (mg/l N)	SO_4 (mg/l)	Volume solution intermédiaire (ml)	Volume STD-5 (ml)	Volume final (ml)
STD-5	10	20	20	20	10	40	50	---	500
STD-4	5	10	10	10	5	20	25	---	500
STD-3	2	4	4	4	2	8	10	---	500
STD-2	1	2	2	2	1	4	---	50	500
STD-1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,4	---	5	500

Ces solutions se conservent un an à environ 4 °C.

7. Protocole d'analyse

Pour toute série d'échantillons, les recommandations contenues dans les *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, sont suivies pour assurer 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 sont soumis aux étapes du protocole analytique suivi pour les échantillons.

7.1 Préparation spéciale de la verrerie

Aucun soin **particulier**, autre que le lavage et le séchage de la verrerie, n'est nécessaire pour la détermination des anions.

7.2 Préparation de l'échantillon

7.2.1 Échantillon aqueux

- Si l'échantillon contient des particules en suspension, filtrer sur une membrane de 0,8 µm.

7.2.2 Échantillon solide

7.2.2.1. Sulfates extractibles dans les matières premières provenant des industries du ciment et de la chaux

- Placer 5,0 g d'échantillon préalablement séché à 104 °C dans une bouteille de **plastique**. Utiliser une portion du solide ayant une granulométrie inférieure à 2 mm.
- Ajouter 50 ml de la solution de HCl 1N de façon à obtenir un rapport solide : liquide de 1 : 10.
- Agiter lentement le contenu de la bouteille, car il est possible qu'il y ait dégagement de gaz.
- **Fermer** la bouteille et **mélanger** avec l'agitateur mécanique pendant 30 minutes à une vitesse d'environ 200 agitations par minute.

NOTE : Si la quantité de l'échantillon n'est pas suffisante, un poids plus petit peut être utilisé. Le volume de la solution de HCl 1N ajoutée est alors ajusté en tenant compte du rapport solide : liquide de 1:10.

- Laisser décanter et filtrer l'échantillon sur une membrane de 0,8 µm dans un délai maximal de 24 heures après l'extraction.
- Diluer l'échantillon par un facteur de 20 avant d'injecter la solution dans l'**instrument**.

7.2.2.2. Anions extractibles pour les échantillons autres que ceux cités en 7.2.2.1

- Placer 10,0 g d'échantillon préalablement séché à 104 °C dans une bouteille de **plastique**. Utiliser une portion du solide ayant une granulométrie inférieure à 2 mm.
- Ajouter 100 ml d'eau de façon à obtenir un rapport solide : liquide de 1:10.
- **Fermer** la bouteille et **mélanger à l'aide d'un** agitateur mécanique pendant 30 minutes à une vitesse d'environ 200 agitations par minute.

NOTE : Si la quantité d'échantillon n'est pas suffisante, un poids plus petit peut être utilisé. Le volume d'eau ajouté est alors ajusté en tenant compte du rapport solide : liquide de 1:10.

- Laisser décanter et filtrer l'échantillon sur une membrane de 0,8 µm dans un délai maximal de 24 heures après l'extraction.

7.2.2.3. Anions lixivés

- Préparer l'échantillon et effectuer la lixiviation selon la procédure appropriée (voir la méthode MA. 100 – lix.com. 1.1 intitulée *Protocole de lixiviation pour les espèces inorganiques*).
- Avant le dosage, diluez le lixiviat provenant de la lixiviation TCLP et CTEU-10 par un facteur de 100. Les autres types de lixiviations n'exigent pas de dilution.

7.3 Dosage

L'étalonnage de l'instrument est réalisé en insérant les solutions étalons à chaque séquence d'analyse créée avec le logiciel Chromeleon.

Les anions sont dosés par chromatographie ionique dans les conditions suivantes :

Dionex ICS-1600 :

Volume d'injection :	50 µl
Précolonnes :	HPIC AG12A
Colonnes :	HPIC AS12A
Supresseur :	Dionex ASRS
Éluant :	Solution de carbonate de sodium 0,0027 M et de bicarbonate de sodium 0,0003 M
Débit de l'éluant :	1,2 ml/minute
Détecteur :	Conductivité

Integrion HPIC:

Volume d'injection :	50 µl
Précolonnes :	HPIC AG18A
Colonnes :	HPIC AS18A
Supresseur :	ADRS 600 4mm
Éluant :	Solution d'hydroxyde de potassium générée à 23 mM
Débit de l'éluant :	1 ml/minute
Détecteur :	Conductivité

L'analyse des chlorures dans une matrice de NaOH est réalisée exclusivement sur l'Integrion HPIC

8. Calcul et expression des résultats

Les courbes d'étalonnage (courbes quadratiques) sont tracées à partir des surfaces des pics et des concentrations des solutions étalons.

Les résultats sont exprimés en mg/l N de nitrites ou de nitrates et en mg/l SO₄ de sulfates. Les résultats sont exprimés en mg/l pour les autres anions.

La concentration d'anions dans un échantillon aqueux exprimée en mg/l est déterminée d'après l'équation suivante :

$$C = A \times F$$

où

- C : Concentration d'anion dans l'échantillon (mg/l);
A : Concentration d'anion dans la solution dosée (mg/l);
F : Facteur de dilution, si nécessaire.

Les résultats sont exprimés en mg/l SO₂ (dioxyde de soufre) d'après l'équation suivante :

$$C = \frac{A \times 64 \times F}{96}$$

où

- C : Concentration de dioxyde de soufre dans l'échantillon (mg/l SO₂);
A : Concentration de sulfates dans la solution dosée (mg/l SO₄);
F : Facteur de dilution, si nécessaire;
64/96 : Rapport stœchiométrique entre le SO₂ et le SO₄.

Les résultats sont exprimés en mg/l SO₄ de brouillard d'acide sulfurique (H₂SO₄ + SO₂/SO₃) d'après l'équation suivante :

$$C = A \times F$$

où

- C : Concentration de composés de soufre réduits dans l'échantillon (mg/l SO₄);
A : Concentration de sulfate dans la solution dosée (mg/l SO₄);
F : Facteur de dilution, si nécessaire.

Les résultats sont exprimés en mg/l NO₃ (nitrates) d'après l'équation suivante pour les rejets à l'atmosphère:

$$C = \frac{A \times 62 \times F}{14}$$

où

- C : Concentration de nitrates dans l'échantillon (mg/l NO₃);
A : Concentration de nitrates dans la solution dosée (mg/l N);
F : Facteur de dilution, si nécessaire;
62/14 : Rapport stœchiométrique entre le NO₃ et le N.

Les résultats sont exprimés en mg/kg sur base sèche d'anion dans un échantillon solide d'après l'équation suivante :

$$C = A \times 10 \times F$$

où

- C : Concentration de l'anion dans l'échantillon (mg/kg);
- A : Concentration de l'anion dans la solution dosée (mg/l);
- 10 : Facteur entre le poids de l'échantillon et le volume d'eau;
- F : Facteur de dilution, si nécessaire.

9. Critères d'acceptabilité

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

Éléments de contrôle	Critères d'acceptabilité					
Matériaux de référence	Définis par la personne responsable désignée.					
Duplicata et réplica	Liquides : ≤10 % lorsque les résultats sont supérieurs à au moins dix fois la limite de quantification. Solides : ≤20 % lorsque les résultats sont supérieurs à au moins dix fois la limite de quantification.					
Étalons de contrôle	≤15 %					
Blanc		Cl (mg/l)	NO ₂ (mg/l)	Br (mg/l)	NO ₃ (mg/l)	SO ₄ (mg/l)
	Échantillons aqueux	≤0,05	≤0,05	≤0,1	≤0,05	≤0,05
	Échantillons solides (cimenterie)	-	-	-	-	≤8,0
	Échantillons solides (autres)	≤0,2	-	≤0,2	-	≤0,4
	Échantillons lixiviés (TCLP et CTEU-10)	-	≤10	-	≤10	-
Ajouts dosés	Liquides : recouvrement entre 80 % et 120 % Solides : recouvrement entre 70 % et 130 %					
Courbe d'étalonnage	RSD ≤ 15% pour les courbes quadratiques					

Les chimistes peuvent valider les résultats des analyses à partir de l'ensemble des données de 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 POLLUTION CONTROL FEDERATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*

MINISTÈRE DU DÉVELOPPEMENT DURABLE, DE L'ENVIRONNEMENT ET DE LA LUTTE CONTRE LES CHANGEMENTS CLIMATIQUES DU QUÉBEC, Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales – Cahier 4 – Échantillonnage des émissions atmosphériques en provenance de sources fixes, Québec, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 2016, 71 pages



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

Québec 