

E-II-7v1 : DOSAGE DES ANIONS DISSOUS PAR CHROMATOGRAPHIE IONIQUE EN PHASE LIQUIDE – DOSAGE DES NITRATES ET DES NITRITES

1. Objet

La présente méthode de référence spécifie une procédure pour le dosage des anions nitrates et nitrites par chromatographie ionique en phase liquide.

2. Domaine d'application

La présente méthode de référence est applicable à tous types d'eau.

La limite inférieure d'application est ≥ 0.05 mg/l pour les ions nitrites, et ≥ 0.1 mg/l pour les ions nitrates. La limite inférieure dépend de la matrice et des interférences rencontrées.

Le domaine de travail peut être étendu à des concentrations plus faibles (par exemple ≥ 0.01 mg/l) si un prétraitement approprié de l'échantillon (par exemple conditions en vue d'analyse de traces, technique de préconcentration) est appliqué, et/ou si un détecteur ultraviolet (UV) est utilisé pour les ions nitrate et nitrite.

3. Interférences

Les acides organiques aliphatiques tels que les acides monocarboxyliques ou dicarboxyliques, peuvent interférer avec la séparation des anions.

Il convient de vérifier la présence de métaux (par exemple des métaux alcalino-terreux, des métaux de transition, des métaux lourds) interférant avec les anions étudiés et de les éliminer à l'aide d'échangeurs de cations spéciaux (par exemple une cartouche conditionnée sous forme H ou Na).

4. Principe

Les anions nitrate et nitrite sont séparés par chromatographie en phase liquide par l'application d'une résine échangeuse d'anions comme phase stationnaire et de solutions aqueuses de sels d'acides monobasiques et dibasiques faibles comme éluants pour les techniques d'élution isocratique ou avec un gradient (par exemple éluant carbonate, hydrogénocarbonate, hydroxyde). La détection s'effectue au moyen d'un détecteur de conductivité (CD).

Dans le cas de détecteur conductimétrique (CD), l'éluant doit avoir une conductivité faible. Pour cette raison, des CD sont habituellement associés à un dispositif supresseur (échangeur de cations) pour diminuer la conductivité de l'éluant et transformer les espèces de l'échantillon en leurs acides correspondants.



Un détecteur UV n'est pas requis pour effectuer cette analyse, mais pourrait être utilisé en cas d'interférence matricielle avec le détecteur conductimétrique. Avec ce type de détecteur, les ions nitrate et nitrite peuvent être mesurés de $\lambda = 200$ nm à $\lambda = 215$ nm.

5. Conditionnement et conservation de l'échantillon

Utiliser pour l'échantillonnage des flacons en polyéthylène ou en polytétrafluoréthylène (PTFE).

Stabiliser les échantillons comme spécifiés dans la norme ISO 5667-3.

L'échantillon est conservé à 4 °C pas plus de 48 h pour l'analyse des nitrites et jusqu'à 28 jours pour l'analyse des nitrates.

Note : Les activités bactériennes et l'adsorption des anions sur une matière particulaire peuvent causer une conversion des anions (par exemple nitrate, nitrite, orthophosphate). Une étape de filtration à 0.45 μ m au cours de l'échantillonnage peut éliminer les bactéries et la matière particulaire.

6. Préparation de l'échantillon

Avant l'injection dans l'analyseur, filtrer l'échantillon au travers d'un filtre à membrane (de porosité 0.45 μ m) afin d'éliminer toute matière particulaire, si nécessaire.

Empêcher la contamination possible de l'échantillon par la membrane (par exemple rincer la membrane avec un petit volume de l'échantillon et éliminer la première portion du filtrat).

7. Appareillages et matériels utilisés

Appareillage de laboratoire courant et, en particulier, ce qui suit

Système de chromatographie ionique. En général, il est constitué des composants suivants :

- *Réservoir d'éluant*, et une unité de dégazage
- *Pompe pour HPLC* sans partie métallique
- *Système d'injection d'échantillons*, incorporant une boucle d'échantillonnage de volume approprié (par exemple 0,02 ml) ou un dispositif d'auto-échantillonnage.
- *Précolonnes*, si nécessaire : l'utilisation d'une précolonne est recommandée pour l'élimination des métaux, les analyses des eaux fortement chargées en produits organiques et la protection de la colonne de séparation analytique.
- *Colonne de séparation* ayant la performance de séparation spécifiée (voir annexe).
- *Détecteur de conductivité*
- *Détecteur UV*, par exemple un spectrophotomètre opérant dans la plage de longueur d'onde de 190 à 400 nm, utilisé éventuellement avec un détecteur conductimétrique ou en variante.
- *Dispositif d'enregistrement* (par exemple un ordinateur personnel équipé d'un logiciel d'acquisition et d'évaluation de données).

8. Réactifs utilisés

Utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue. Peser les réactifs avec une précision de $\pm 1\%$ de la masse nominale, sauf indication contraire. Les réactifs énumérés de 8.2 à 8.5 peuvent être considérés comme représentatifs des exemples pour la préparation des éluants.

8.1 Eau de qualité 1 (conformément à l'ISO 3696). *La conductivité de l'eau ne doit pas dépasser 0.01 mS/m à 25 °C.*

8.2 Hydrogencarbonate de sodium NaHCO_3

8.3 Carbonate de sodium Na_2CO_3

8.4 Hydroxyde de sodium NaOH

8.5 Hydroxyde de potassium KOH

8.6 Solutions étalons mères d'anions nitrate et nitrite à 1000 mg/l chacune.

Des solutions mères constituées d'une seule espèce d'anion ou d'un mélange d'anions ayant les spécifications appropriées requises sont disponibles dans le commerce. Ces solutions sont considérées comme étant stables durant plusieurs mois.

Pour une variante de préparation de solutions mères, voir le tableau ci-dessous. Dissoudre les sels en conséquence, après un traitement approprié.

Anion à doser	Sel à utiliser*	Masse (g)	Prétraitement par séchage à $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ durant au moins
Nitrate	NaNO_3	1.3707	24 h
Nitrite	NaNO_2	1.4998	1 h

* D'autres sels ayant les spécifications appropriées requises peuvent être utilisés

8.7 Solutions étalons d'ions nitrate et nitrite

En fonction des concentrations attendues, préparer des solutions étalons des anions nitrate et nitrite à partir de la solution mère (8.6). Conserver les solutions étalons dans des fioles de polyéthène.

8.8 Solutions d'étalonnage d'ions nitrate et nitrite

En fonction des concentrations attendues dans l'échantillon, utiliser la solution étalon (8.7) pour préparer, par exemple, 5 à 10 solutions d'étalonnage réparties aussi uniformément que possible dans le domaine de travail attendu. Préparer les solutions d'étalonnage le jour de l'utilisation.

8.9 Solution à blanc

Remplir une fiole jaugée avec de l'eau (8.1).

8.10 Eluants

Dégazer la totalité de l'eau utilisée pour la préparation de l'éluant. Afin d'éviter le développement de bactéries ou d'algues, préparer des éluants frais tous les 3 jours.

Le choix des éluants dépend de la colonne et du détecteur choisi.

La combinaison choisie de la colonne de séparation et de l'éluant doit satisfaire aux exigences de résolution mentionnées en annexe.

Un choix de réactifs pour les éluants courants est donné de 8.2 à 8.5.



9. Mode opératoire

Régler le système de chromatographie ionique (point 7) en suivant les instructions données par le fabricant de l'appareil.

Laisser couler l'éluant et attendre une ligne de base stable.

Effectuer l'étalonnage comme décrit en 9.1. Mesurer les solutions d'échantillons, les solutions d'étalonnage (8.8) et le blanc (8.9) comme décrit en 9.2.

9.1. Etalonnage

Lorsque le système analytique est évalué une première fois, et par intervalles par la suite, établir une fonction d'étalonnage (par exemple comme spécifiée dans l'ISO 8466-1 ou l'ISO 8466-2) pour la mesure.

- Injecter les solutions d'étalonnage (8.8)
- Identifier les pics correspondant aux anions particuliers en comparant les temps de rétention à ceux des solutions étalons (8.8). L'écart des temps de rétention ne doit pas excéder 10 % dans un lot.
- Utiliser les données obtenues pour calculer la droite de régression
- Vérifier la fonction d'étalonnage avec des solutions de contrôle.

9.2. Analyse des échantillons

Après l'établissement de la fonction d'étalonnage, injecter l'échantillon dans le chromatographe et mesurer les pics comme décrit en annexe.

Si la concentration de l'analyte excède le domaine d'étalonnage, diluer l'échantillon ou établir une fonction d'étalonnage séparée pour un domaine de travail supérieur et l'analyser de nouveau. Si la concentration de l'analyte est inférieure au domaine d'étalonnage, établir une fonction d'étalonnage séparée pour un domaine de travail inférieur et l'analyser de nouveau, si nécessaire.

Si des interférences matricielles sont attendues, utiliser la technique de l'ajout dosé afin de confirmer les résultats (vérifier les pics en comparant le temps de rétention de l'échantillon dopé à celui de l'échantillon original).

Mesurer la solution à blanc (8.9) de la même manière que l'échantillon.

10. Calcul

Calculer la concentration massique, en microgrammes par litre ou en milligrammes par litre, des anions dans la solution au moyen des aires de pic ou des hauteurs de pic selon la fonction d'étalonnage utilisée.

Prendre en compte toutes les étapes de dilution.

Arrondir les résultats à un maximum de 2 chiffres significatifs.

Les résultats concernant les anions nitrate et nitrite peuvent être exprimés également en tant que NO₃-N et NO₂-N.

Multiplier les résultats pour	Par le facteur de conversion	Pour les données
NO ₃ ⁻	0.2259	NO ₃ -N
NO ₃ -N	4.4268	NO ₃ ⁻
NO ₂ ⁻	0.3045	NO ₂ -N
NO ₂ -N	3.2846	NO ₂ ⁻

11. Rapport d'essai

Le rapport doit contenir au minimum :

- Une référence à la présente méthode de la Région wallonne ;
- L'identification complète de l'échantillon ;
- Les précisions relatives au traitement préalable auquel l'échantillon a éventuellement été soumis ;
- Les résultats du dosage conformément au point 10 ;
- Les détails opératoires non prévus dans la présente méthode, ainsi que tout facteur ayant pu affecter les résultats.

12. Références

ISO 10304-1 : 2007 - Qualité de l'eau – Dosage des anions dissous par chromatographie des ions en phase liquide – Partie 1 : Dosage du bromure, chlorure, fluorure, nitrate, nitrite, phosphate et sulfate

ISO 10304-1 : 2010 - Qualité de l'eau. Dosage des anions dissous par chromatographie des ions en phase liquide – Partie 1 : Dosage du bromure, chlorure, fluorure, nitrate, nitrite, phosphate et sulfate
Rectificatif technique 1

EPA Method 300.1: 1997 (+ errata 1999) – Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography (pour le conditionnement et la conservation des échantillons)

ISO 3696 :1987 – Eau pour laboratoire à usage analytique – Spécification et méthodes d'essai

ISO 5667-3 : 2012 – Qualité de l'eau – Echantillonnage – Partie 3 : Lignes directrices pour la conservation et la manipulation des échantillons d'eau

ISO 8466-1 :1990 – Etalonnage et évaluation des méthodes d'analyse et estimation des caractères de performance – Partie 1 : évaluation statistiques de la fonction linéaire d'étalonnage.

ISO 8466-2 :2001 – Etalonnage et évaluation des méthodes d'analyse et estimation des caractères de performance – Partie 2 : Stratégie d'étalonnage pour fonction d'étalonnage non linéaire du second degré.

Annexe : Exigence de qualité pour la colonne de séparation

Dans les chromatogrammes d'échantillons et de solutions étalons, la résolution du pic, R , entre l'anion étudié et son pic le plus proche ne doit pas descendre au-dessous de 1,3.

Les conditions de séparation doivent être telles que des anions pouvant éventuellement interférer n'interféreront pas avec l'anion étudié.

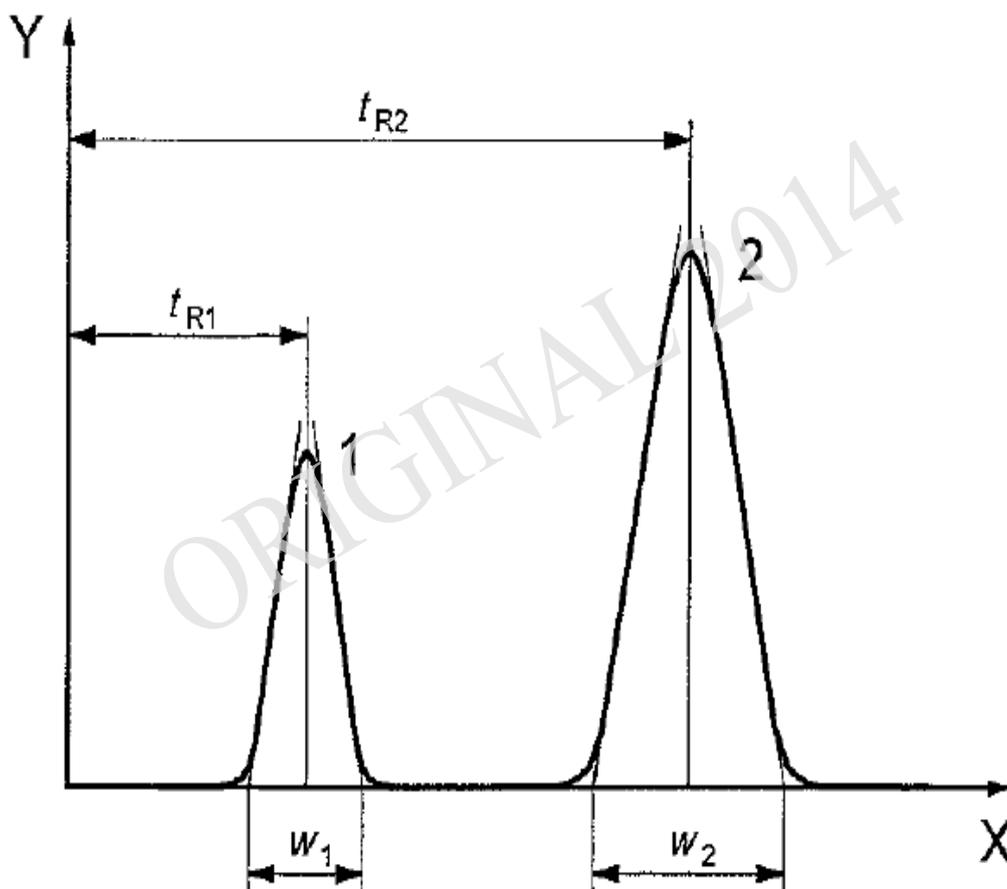


Figure – Représentation graphique des paramètres pour calculer la résolution de pic, R

Légende

X temps de rétention, t_R , en secondes (s)

Y signal

w largeur de pic, s

1 pic 1

2 pic 2

Calculer la résolution de pic, R , en utilisant l'équation :

$$R_{2,1} = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{w_2 + w_1}$$

où

- t_{R1} est le temps de rétention du premier pic, en secondes
- t_{R2} est le temps de rétention du second pic, en secondes
- w_1 est la largeur du premier pic sur l'axe du temps, en secondes
- w_2 est la largeur du second pic sur l'axe du temps, en secondes

NB : Les largeurs de la base des pics w_1 et w_2 sont obtenues en construisant des triangles isocèles sur les pics gaussiens.

ORIGINAL 2014