

Record Number: 1460

Author, Monographic: Campbell, P. G. C.//Bisson, M.//Boisvert, J.//Bougie, R.//Tessier, A.
Villeneuve, J. P.

Author Role:

Title, Monographic: Méthodologie analytique pour déterminer la spéciation de l'aluminium
dans les eaux lacustres en voie d'acidification

Translated Title:

Reprint Status:

Edition:

Author, Subsidiary:

Author Role:

Place of Publication: Québec

Publisher Name: INRS-Eau

Date of Publication: 1982

Original Publication Date:

Volume Identification:

Extent of Work: 113

Packaging Method: pages, 1 annexe

Series Editor:

Series Editor Role:

Series Title: INRS-Eau, Rapport de recherche

Series Volume ID: 145

Location/URL:

ISBN: 2-89146-143-6

Notes: Rapport annuel 1982-1983

Abstract: Rapport rédigé pour Environnement Canada
20.00\$

Call Number: R000145

Keywords: rapport/ ok/ dl

MÉTHODOLOGIE ANALYTIQUE POUR DÉTERMINER LA
SPÉCIATION DE L'ALUMINIUM DANS LES EAUX
LACUSTRES EN VOIE D'ACIDIFICATION

INRS-Eau, Rapport scientifique no 145

Rapport final

No de dossier MAS
11 KSD-KA313-1-6026

Université du Québec
INRS-Eau
C.P. 7500
Sainte-Foy (Québec)
G1V 4C7

23 juin 1982

P.G.C. Campbell
M. Bisson
J. Boisvert
R. Bougie
A. Tessier
J.P. Villeneuve

INRS-Eau, Rapport scientifique no 145

MÉTHODOLOGIE ANALYTIQUE POUR DÉTERMINER LA
SPÉCIATION DE L'ALUMINIUM DANS LES EAUX
LACUSTRES EN VOIE D'ACIDIFICATION

Rapport final

No de dossier MAS
11 KSD-KA313-1-6026

Université du Québec
INRS-Eau
C.P. 7500
Sainte-Foy (Québec)
G1V 4C7

23 juin 1982

P.G.C. Campbell
M. Bisson
J. Boisvert
R. Bougie
A. Tessier
J.P. Villeneuve

Remerciements

Les auteurs de ce rapport tiennent à remercier les personnes suivantes qui ont collaboré à la réalisation de ce projet:

- Michèle Geoffroy-Bordeleau, Paul Boisvert, Bernard Veilleux et Pierre Bourget, pour leur travail au laboratoire de l'INRS-Eau;
- André Parent, dessinateur à l'INRS-Eau, pour la production des figures et graphiques;
- Lise Raymond et Clair Barthe, secrétaires à l'INRS-Eau, pour leur participation intéressée à la dactylographie du texte, leur diligence au travail, et surtout leur patience;
- Dominique Duval et Raymond Lemieux, délégués scientifiques du ministère de l'Environnement du Canada dans le cadre de ce projet, pour leurs critiques et suggestions constructives.

Ce projet a été réalisé pour le compte du ministère de l'Environnement du Canada, Direction des Eaux intérieures.

Résumé

Le présent projet avait pour objectif principal le développement d'une méthodologie analytique pour la détermination de la spéciation de l'aluminium dans les eaux naturelles. Dans sa conception originale, cette méthodologie comprenait les étapes suivantes:

- (1) la filtration de l'échantillon d'eau sur une membrane de polycarbonate (0.4 μm), pour séparer les formes particulaires de l'aluminium des formes "dissoutes";
- (2) la digestion du résidu sur le filtre avec de l'acide nitrique concentré (80-100°C), pour libérer l'aluminium particulaire extractible par l'acide, et son dosage;
- (3) le dosage de l'aluminium dissous dans le filtrat;
- (4) le traitement d'une première portion du filtrat avec une résine échangeuse d'ions pour capter l'aluminium labile, et le dosage de l'aluminium non labile qui reste en solution;
- (5) la photolyse d'une seconde portion du filtrat, pour détruire la matière organique présente, le traitement de cette solution irradiée avec une résine échangeuse d'ions pour capter à la fois l'aluminium initialement labile et l'aluminium libéré par la photo-oxydation, et enfin le dosage de l'aluminium non labile restant en solution.

Chacune de ces étapes a été vérifiée au cours de cette étude, avec des solutions synthétiques de composition connue ainsi qu'avec une eau naturelle modifiée ou non par l'ajout de ligands organiques. De plus, la procédure globale a été expérimentée sur des eaux naturelles provenant de dix lacs représentatifs situés sur le Bouclier canadien.

La détermination de la spéciation physique de l'aluminium par filtration (étapes nos 1, 2 et 3) se réalise avec facilité: d'une part, les opérations de filtration sur des membranes de polycarbonate n'occasionnent ni de contamination en aluminium ni de pertes importantes d'aluminium dissous par adsorption; d'autre part, le dosage de l'aluminium particulaire retenu sur ces membranes s'effectue sans problème.

La technique d'échange ionique permet de faire la différence dans le filtrat entre les formes inorganiques monomères de l'aluminium (Al^{+3} , $AlOH^{+2}$, AlF^{+2} , AlF_2^+) et des formes complexées avec la matière fulvique ou humique d'origine naturelle. Dans le premier cas, plus de 85% de l'aluminium s'échange avec la résine Chelex pendant les premières 30 minutes de contact avec la résine dans un système agité en continu; dans le second cas moins de 5% de l'aluminium est capté par la résine. L'aluminium dans les eaux naturelles montre un comportement intermédiaire par rapport à ces deux cas extrêmes; la cinétique d'échange de l'aluminium s'expliquerait alors par la présence de formes d'aluminium relativement labiles, lesquelles s'échangeraient essentiellement au cours des premières 30 à 60 minutes, et de formes plutôt non-labiles qui ne seraient captées que lentement. Dans les dix lacs étudiés, la proportion d'aluminium labile variait de manière appréciable d'un lac à l'autre (0-48% Al-labile).

La photo-oxydation se révèle très efficace pour dégrader des ligands organiques, aussi bien dans une eau synthétique contenant de la matière organique naturelle que dans une eau naturelle. Cette technique s'avère un outil diagnostique fort utile; par exemple, la photo-oxydation fait presque disparaître la fraction d'aluminium non-échangeable dans les eaux de lac étudiées, suggérant que la majeure partie de l'aluminium initialement présent dans ces échantillons se trouvait sous une forme organique. Par ailleurs, cette approche comporte un problème analytique non résolu relatif à la perte de quantités non négligeables d'aluminium au cours de la photolyse, probablement par adsorption.

Pour ce qui est de la conservation des échantillons d'eau naturelle avant la détermination de la spéciation de l'aluminium, les résultats de la présente étude font ressortir d'importantes différences dans les concentrations mesurées pour un entreposage de 14 jours. A la lumière de ces résultats, il est fortement recommandé de filtrer les échantillons d'eau le plus rapidement possible après leur arrivée au laboratoire, et de minimiser les délais entre cette filtration et l'étape subséquente d'échange ionique.

TABLE DES MATIÈRES

1. Introduction	p.	1
2. Objectifs	p.	2
3. Matériel et méthodes		
3.1 Introduction	p.	3
3.2 Généralités analytiques	p.	5
3.3 Dosage de l'aluminium par spectrofluorimétrie	p.	7
3.4 Dosage de l'aluminium par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme (fournaise au graphite)	p.	7
3.5 Photo-oxydation d'échantillons aqueux	p.	11
3.6 Extraction des acides fulviques dans l'acide humique commercial	p.	11
3.7 Préparation de la résine échangeuse d'ions (Chelex-100)	p.	16
3.8 Échantillonnage d'un tributaire du lac Tantaré	p.	16
4. Mise au point de la méthodologie pour déterminer la spéciation de l'aluminium dans les eaux naturelles.		
4.1 Dosage de l'aluminium par spectrofluorimétrie	p.	20
4.2 Dosage de l'aluminium par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme	p.	25
4.3 Spéciation physique de l'aluminium - filtration, digestion		
4.3.1 Vérification de la possibilité de contamination ou de perte d'aluminium lors de l'étape de filtration des échantillons	p.	30
4.3.2 Vérification de la possibilité de contamination ou de perte d'aluminium lors de l'étape de digestion de filtres Nuclepore	p.	32
4.4 Conservation d'échantillons d'eau en vue de la détermina- tion de la concentration totale en aluminium dissous		
4.4.1 Évolution temporelle de la concentration de l'aluminium dans des solutions étalon entreposées à pH < 1.5	p.	39

4.4.2	Évolution temporelle de la concentration de l'aluminium dans des solutions étalon entreposées à pH = 5.0	p. 39
4.5	Photo-oxydation	
4.5.1	Efficacité du système à photo-oxydation	p. 43
4.5.2	Destin de l'aluminium lors de la photo-oxydation	p. 45
4.6	Échange ionique (Chelex-100)	
4.6.1	Préparation de la résine	p. 54
4.6.2	Cinétique du captage de l'aluminium par la résine Chelex-100 en fonction du pH	p. 56
4.6.3	Cinétique du captage de l'aluminium par la résine Chelex-100 — effet des fluorures	p. 65
4.6.4	Cinétique du captage de l'aluminium par la résine Chelex-100 — effet des acides fulviques ou humiques	p. 69
4.6.5	Cinétique du captage de l'aluminium par la résine Chelex-100 — eau naturelle	p. 70
4.6.6	Reproductibilité de la technique d'échange ionique avec la résine Chelex-100	p. 77
5.	Application de la méthodologie analytique à des lacs représentatifs situés sur le Bouclier canadien.	
5.1 :	Choix des lacs et campagne d'échantillonnage	p. 80
5.2 :	Protocole expérimental	p. 82
5.3 :	Résultats des mesures effectuées sur les eaux de lac	p. 86
5.4 :	Discussion	p. 96
5.4.1	Spéciation physique de l'aluminium	p. 96
5.4.2	Spéciation chimique de l'aluminium (mesurée)	p. 97
5.4.3	Spéciation chimique de l'aluminium (calculée)	p. 100
5.4.4	Effets de l'entreposage des échantillons d'eau de lac sur la spéciation de l'aluminium	p. 102
5.5 :	Conclusions et recommandations	p. 106
6.	Références	p. 109

Annexe

1. Modèle mathématique d'équilibres chimiques pour calculer la spéciation de l'aluminium inorganique dissous (PARKE-II).
 - 1.1 Aspects théoriques p. A-1
 - 1.2 Application du modèle p. A-5
 - 1.3 Références p. A-15

2. Protocole expérimental détaillé pour la détermination de la spéciation de l'aluminium dans les eaux naturelles.
 - 2.1 Lavage de la vaisselle p. A-17
 - 2.2 Préparation de la résine Chelex-100 p. A-17
 - 2.3 Préparation des étalons d'aluminium p. A-19
 - 2.4 Préparation d'analyse des échantillons d'eau p. A-19
 - 2.5 Procédure de photo-oxydation p. A-20
 - 2.6 Digestion de l'aluminium particulaire p. A-21
 - 2.7 Détermination de l'aluminium par spectrofluorimétrie p. A-22
 - 2.8 Dosage de l'aluminium par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme (fournaise au graphite) p. A-22

LISTE DES FIGURES

- Figure 3.1 : Schéma analytique initial pour la spéciation de l'aluminium dans les eaux naturelles p. 4
- Figure 3.2 : Schéma de l'appareil servant à la photo-oxydation d'échantillons aqueux p. 12
- Figure 3.3 : Localisation du ruisseau no 5 dans le bassin versant du lac Tantaré p. 18
- Figure 4.1 : Courbe d'étalonnage de l'aluminium obtenue au moyen de la spectrofluorimétrie (lumogallion) p. 23
- Figure 4.2 : Courbe d'étalonnage de l'aluminium obtenue au moyen de la spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme (fournaise GTA-95) p. 27
- Figure 4.3 : Schéma du protocole expérimental employé pour vérifier l'influence du pH sur le captage de l'aluminium inorganique dissous par la résine Chelex-100 p. 60
- Figure 4.4 : Cinétique du captage de l'aluminium inorganique monomère par la résine Chelex-100 en fonction de pH p. 62
- Figure 4.5 : Cinétique du captage de l'aluminium par la résine Chelex-100 dans des eaux synthétiques et dans une eau naturelle p. 75
- Figure 4.6 : Cinétique du captage de l'aluminium par la résine Chelex-100 dans une eau naturelle - effet de l'ajustement initial du pH et de l'ajout de l'acide fulvique p. 76

Figure 5.2 :	Schéma analytique employé pour déterminer la spéciation de l'aluminium dans les échantillons d'eau de lac	p. 83
Figure 5.3 :	Schéma analytique employé pour déterminer les paramètres complémentaires dans les échantillons d'eau de lac	p. 84
Figure 5.4 :	Relation entre la concentration d'aluminium dissous labile et le pH dans les eaux de quelques lacs sur le Bouclier canadien	p. 98
Figure 5.5 :	Relation entre la concentration d'aluminium dissous non-labile et l'absorbance à 540 nm pour les eaux de quelques lacs sur le Bouclier canadien	p. 99

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1 :	Caractérisation de l'extrait fulvique obtenu par extraction de l'acide humique commercial	p. 9
Tableau 3.2 :	Conditions optimales d'opération du premier système d'analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme (fournaise au graphite CRA-90)	p. 10
Tableau 3.3 :	Conditions optimales d'opération du second système d'analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme (fournaise au graphite GTA-95)	p. 15
Tableau 3.4 :	Qualité physico-chimique de l'eau du ruisseau no 5 dans le bassin versant du lac Tantaré	p. 19
Tableau 4.1 :	Effet de dilution variable sur les concentrations apparentes d'aluminium mesurées dans une eau synthétique par la méthode fluorimétrique	p. 24
Tableau 4.2 :	Sensibilité, limite de détection et précision obtenues pour le dosage de l'aluminium au moyen de l'atomiseur Varian Techtron modèle CRA-90	p. 28
Tableau 4.3 :	Sensibilité, limite de détection et précision obtenues pour le dosage de l'aluminium au moyen de l'atomiseur Varian Techtron modèle GTA-95	p. 29
Tableau 4.4 :	Résultats de mesures de l'adsorption de l'aluminium en solution à pH = 5.0 par des membranes de polycarbonate Nuclepore et des systèmes de filtration de polycarbonate	p. 34

Tableau 4.5 :	Résultats de mesures de la contamination en aluminium d'une solution à pH = 5.0 par des membranes de polycarbonate Nuclepore et des systèmes de filtration de polycarbonate	p. 35
Tableau 4.6 :	Résultats de mesures de l'adsorption de l'aluminium lors de la refiltration de l'eau naturelle sur des membranes de polycarbonate Nuclepore et sur des systèmes de filtration de polycarbonate	p. 36
Tableau 4.7 :	Résultat de mesures de la contamination en aluminium lors de la digestion des membranes de polycarbonate Nuclepore	p. 37
Tableau 4.8 :	Résultats de mesures de la récupération de l'aluminium après digestion d'étalons à l'aide de l'acide nitrique concentré, sans et avec des membranes Nuclepore	p. 38
Tableau 4.9 :	Évolution temporelle de la concentration de l'aluminium dans des solutions étalon contenant HNO ₃ (1%) et H ₂ O ₂ (2%)	p. 41
Tableau 4.10 :	Évolution temporelle de la concentration de l'aluminium dans des solutions étalon entreposées à pH = 5 dans des bouteilles de polyéthylène à 4 ⁰ C et à l'obscurité	p. 42
Tableau 4.11 :	Vérification de l'efficacité du système de photo-oxydation - photolyse de glycine et de L-tryptophane .	p. 44
Tableau 4.12 :	Évolution temporelle du carbone organique total pendant la photolyse d'échantillons d'eau (naturelle ou synthétique)	p. 46
Tableau 4.13 :	Évolution temporelle de la concentration en aluminium et du pH pendant la photolyse d'échantillons d'eau (naturelle ou synthétique)	p. 51

Tableau 4.14 : Destin de l'aluminium pendant la photolyse d'échantillons d'eau (naturelle ou synthétique)	p. 52
Tableau 4.15 : Pertes d'aluminium dans des solutions étalon entreposées dans des tubes en quartz - effet du pré-traitement des tubes avec $\text{Ca}^{+2}/\text{Mg}^{+2}$ ou avec du silicone	p. 53
Tableau 4.16 : Concentration nécessaire de calcium à ajouter à 500 mL de solution en contact avec 1.25 g de résine Chelex 100 afin de maintenir une concentration de 1.0 ± 0.1 mg/L de calcium en solution	p. 57
Tableau 4.17 : Influence de la résine Chelex-100, équilibrée à pH = 5.0 ou à pH = 5.5, sur le pH et les concentrations du calcium et du magnésium en solution dans des échantillons d'eau synthétique	p. 58
Tableau 4.18 : Captage de l'aluminium par la résine Chelex-100 en fonction du temps — influence du pH	p. 61
Tableau 4.19 : Simulation de la spéciation de l'aluminium inorganique dans les essais d'échange ionique avec la résine Chelex- 100 — influence du pH	p. 64
Tableau 4.20 : Captage de l'aluminium par la résine Chelex-100 en fonction du temps — influence des fluorures	p. 67
Tableau 4.21 : Simulation de la spéciation de l'aluminium inorganique dans les essais d'échange ionique avec la résine Chelex-100 — influence des fluorures	p. 68
Tableau 4.22 : Captage de l'aluminium par la résine Chelex-100 en fonction du temps — influence de l'acide fulvique ...	p. 71
Tableau 4.23 : Captage de l'aluminium par la résine Chelex-100 en fonction du temps — influence de l'acide humique	p. 72

Tableau 4.24 : Captage de l'aluminium par la résine Chelex-100 en fonction du temps l'aluminium — eau naturelle (ruisseau no 5 - Tantaré)	p. 74
Tableau 4.25 : Précision de la technique d'échange ionique avec la résine Chelex-100 — eau naturelle	p. 79
Tableau 5.1 : Méthodes analytiques employées pour déterminer les paramètres complémentaires	p. 85
Tableau 5.2 : Résultats analytiques de la campagne d'échantillonnage du 8 mars 1982	p. 88
Tableau 5.3 : Spéciation physique de l'aluminium dans quelques lacs sur le Bouclier canadien	p. 89
Tableau 5.4 : Spéciation chimique de l'aluminium dissous dans quelques lacs sur le Bouclier canadien (avant photo-oxydation de la matière organique)	p. 90
Tableau 5.5 : Spéciation calculée pour l'aluminium labile dissous dans quelques lacs sur le Bouclier canadien	p. 91
Tableau 5.6 : Spéciation chimique de l'aluminium dissous dans quelques lacs sur le Bouclier canadien (après photo-oxydation de la matière organique)	p. 92
Tableau 5.7 : Effet de la photo-oxydation sur la spéciation de l'aluminium dissous dans les eaux de quelques lacs sur le Bouclier canadien	p. 93
Tableau 5.8 : Spéciation physique de l'aluminium dans les eaux de lac après une période de conservation de 14 jours	p. 94

Tableau 5.9 : Spéciation chimique de l'aluminium dissous dans les eaux de lac après une période de conservation de 14 jours (sans photo-oxydation de la matière organique) p. 95

Tableau 5.10 : Effet de l'entreposage des échantillons d'eau de lac sur les concentrations d'aluminium particulaire et dissous (labile et non-labile) p. 104

Tableau 5.11 : Effet de l'entreposage des échantillons d'eau de lac sur la proportion relative d'aluminium dissous labile p. 105

1. INTRODUCTION

Le groupe consultatif de recherche Etats-Unis - Canada sur le transport des polluants atmosphériques sur de grandes distances (Altshuller et McBean, 1979) a récemment décrit l'envergure et l'ampleur de la pollution des eaux de surface causée par la retombée des précipitations acides dans l'est de l'Amérique du Nord. Ce rapport a souligné la sensibilité extrême des régions de l'Ontario et du Québec dont les assises géologiques sont de nature gneissique et granitique.

La réponse d'un bassin versant à la précipitation acide dépend évidemment de ses caractéristiques, en particulier: le type de végétation, l'épaisseur et la perméabilité du sol, la nature des dépôts meubles et de la roche mère, le temps de séjour de l'eau dans les sols et dans les plans d'eau. Malgré cette complexité, on peut dégager certaines tendances générales (Norton, 1977):

- déstabilisation et dissolution éventuelle des argiles (avec perte concomitante de leur capacité d'échange cationique);
- altération et érosion chimiques accrues;
- dissolution des oxydes et des hydroxydes illuviaux de Fe et de Al (avec libération concomitante des métaux traces associés à ces phases).

Il s'ensuit donc une mobilité accrue de plusieurs éléments, les cations trivalents (ex.: Al^{+3}) étant plus affectés que les cations bivalents. Une telle mobilisation de l'aluminium a récemment été mise en évidence par des chercheurs nord-américains et européens (Dickson, 1978; Cronan et Schofield, 1979; Johnson, 1979; Johannessen, 1980; Johnson et al., 1981). Ce phénomène se manifeste surtout dans les bassins de faible pouvoir de neutralisation des apports acides comme ceux trouvés sur le Bouclier canadien.

Plusieurs chercheurs ont suggéré que ces concentrations élevées en aluminium, prises en combinaison avec une acidité accrue du milieu, peuvent nuire à la faune ichthyologique (Baker et Schofield, 1980; Driscoll et al., 1980; Grahn, 1980; Muniz et Leivestad, 1980) et peut-être à d'autres organismes aquatiques (Driscoll, 1980; Herrmann et Baron, 1980). Outre ces effets directs que l'on a attribués à l'aluminium, mentionnons aussi la possibilité d'effets indirects liés aux interactions entre l'aluminium, les éléments nutritifs (notamment les phosphates) et/ou la matière organique.

Comme pour la plupart des métaux, la toxicité de l'aluminium vis-à-vis des organismes aquatiques peut varier selon les caractéristiques chimiques du milieu. Ainsi, la variation de certains facteurs physico-chimiques tels le pH, la dureté, et la concentration de ligands peut modifier la réponse toxique attendue de l'aluminium. Dans des études sur la spéciation de l'aluminium, Driscoll et al. (1980) ont démontré que la fraction inorganique contenait les formes chimiques les plus toxiques et que cette toxicité était aussi reliée au pH du milieu étudié. Ces résultats ne prenaient cependant en considération que des paramètres limites: un pH < 5.2 et des concentrations fixes d'aluminium.

2. OBJECTIFS

En raison de la complexité du comportement de l'aluminium dans les eaux naturelles, il nous apparaît essentiel de connaître la "spéciation" de cet élément. En effet, il devient de plus en plus évident dans la littérature scientifique récente qu'il est nécessaire de connaître la spéciation des métaux traces pour être en mesure d'évaluer leur disponibilité biologique. Par spéciation d'un métal en solution, on entend sa répartition entre les diverses formes dissoutes (ex.: ion libre, hydroxo-complexes, carbonato-complexes, complexes organiques).

Dans ce contexte, le présent projet vise le développement d'une méthodologie analytique pour la détermination de la spéciation de l'aluminium en solution dans les eaux naturelles. Ce développement implique les étapes suivantes: (1) la mise au point d'une telle procédure analytique applicable à des solutions synthétiques de composition connue; (2) l'application de cette procédure à une eau naturelle provenant d'un lac acide (modifiée ou non par des ajouts de formes connues d'aluminium ou de ligands potentiels); (3) l'application de la procédure à d'autres eaux naturelles (choisies pour représenter la gamme de lacs rencontrée sur le Bouclier canadien au Québec); (4) l'étude de la variation de la spéciation de l'aluminium après le prélèvement d'un échantillon d'eau (nécessité ou non de préserver les échantillons). Soulignons que nous visons le développement d'une méthodologie analytique simple, applicable à des séries d'échantillons d'eau, qui pourrait être adoptée dans le cadre de l'opération d'un réseau de surveillance de la qualité des eaux.

3. MATERIEL ET METHODES

3.1 Introduction

La procédure initialement choisie pour la détermination de la spéciation de l'aluminium (figure 3.1) impliquait le fractionnement chimique ou physique de l'échantillon d'eau étudié; il va sans dire que chacune de ces fractions devait ensuite être analysée pour l'aluminium. Parmi les diverses techniques utilisées pour le dosage de l'aluminium, les méthodes colorimétriques (ferron; ériochrome cyanine R) apparaissaient peu avantageuses en raison de leur sensibilité à plusieurs interférences. D'autre part, la spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme n'est pas suffisamment sensible et la spectrophotométrie d'émission atomique souffre de plusieurs interférences. Deux techniques analytiques ont finalement retenu notre attention: la spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme et la spectrofluorimétrie (une méthode basée sur la formation d'un complexe fluorescent entre

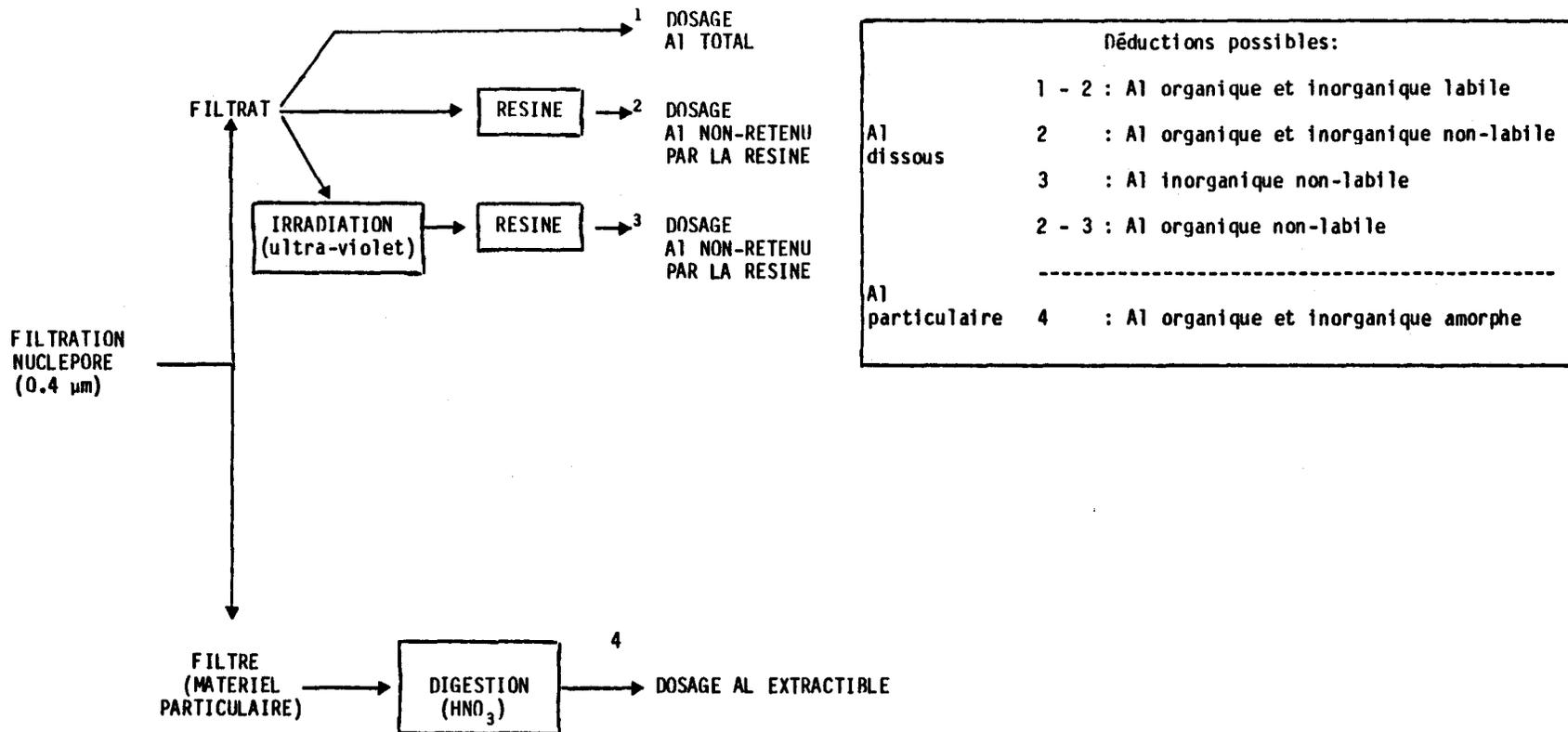


Figure 3.1: Schéma analytique initial pour la spéciation de l'aluminium dans les eaux naturelles

l'aluminium et le lumogallion). Dans les sections 3.2 à 3.7, on trouvera une description générale de ces deux techniques ainsi que des détails expérimentaux concernant le matériel et les méthodes employés pour l'étude de la spéciation de l'aluminium. La mise au point des différentes étapes indiquées sur la figure 3.1 (filtration; photo-oxydation; échange ionique; etc) est décrite dans la section 4.

3.2 Généralités analytiques

Les réactifs utilisés dans la présente étude étaient généralement de qualité ultrapure*; seuls l'acide humique (Aldrich Chemical Company Inc., no H 1675-2) et le lumogallion (Pfaltz et Bauer Co., no 5G-L04960) étaient de grade technique. Un échantillon purifié d'acide fulvique authentique fut obtenu de l'Institut de recherches chimiques et biologiques d'Agriculture Canada (don du Dr Morris Schnitzer). Il s'agit d'un échantillon d'acide fulvique étalon extrait d'un podzol de l'île du Prince-Edouard, purifié, et décrit en détail par les chercheurs d'Agriculture Canada (Schnitzer, 1978); la teneur en aluminium de cet échantillon s'avère inférieure à 0.15%. L'eau ultrapure employée pour la préparation des solutions de réactifs avait une conductivité inférieure à 1 $\mu\text{mho} / \text{cm}$ (système Millipore Milli-Q3 RO/Milli-Q2).

Aux faibles concentrations d'aluminium auxquelles nous voulions travailler, il était important d'éviter la contamination par ce métal. Toute la vaisselle utilisée était en polyéthylène. Avant son utilisation elle trempait dans de l'acide nitrique (10% v/v) (~ 24 h), était rincée à l'eau désionisée puis finalement à l'eau ultrapure.

* Note: Nous avons néanmoins observé une contamination en aluminium dans le peroxyde d'hydrogène lorsque celui-ci provenait d'un contenant avec un bouchon métallique.

Les étalons d'aluminium employés durant nos expériences étaient préparés selon la procédure de Hydes et Liss (1976). Le sulfate mixte de potassium et d'aluminium, $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, servait comme composé étalon. On s'assurait de la dissolution d'un poids connu de ce composé dans l'eau ultrapure, en chauffant la solution à 85°C durant 1 heure, puis on complétait à la marque. Les étalons qui servaient pour la fournaise au graphite étaient dilués dans une solution de HNO_3 (1%) et H_2O_2 (2%). Dans tous les cas on tenait compte du pH final des solutions et de la limite de solubilité de l'ion Al^{+3} afin d'éviter des pertes possibles d'aluminium par précipitation de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Les déterminations de pH étaient réalisées à l'aide d'un potentiomètre (Radiometer modèle PHM 26) et d'une électrode combinée; la calibration se faisait dans des solutions tampon de pH = 5.0 et de pH = 7.0 (Fisher Scientifique Ltée). Le dosage du carbone organique dissous était effectué à l'aide d'un analyseur de carbone (Beckman Total Organic Carbon Analyser, modèle no 915A) alors que les déterminations de la couleur ou de l'absorbance des solutions étaient réalisées au moyen d'un spectrophotomètre UV-visible (Beckman, modèle Acta III), avec des cellules de 1 ou de 10 cm.

La procédure de filtration était similaire pour tous les échantillons étudiés. Le système de filtration (Sartorius no SM16-510, construit en polycarbonate), de même que les bouteilles devant contenir le filtrat, étaient d'abord nettoyés à l'acide nitrique (10%, v/v) pendant ~ 24 heures, rincés à l'eau ultrapure et séchés. Le filtre Nuclepore était installé sur le support avec des pinces en plastique et lavé avec 50 mL d'eau ultrapure. Après avoir jeté cette eau de lavage, on filtrait l'échantillon sous un vide de 220 mm de mercure. Le filtrat était transféré dans un contenant propre: si on s'intéressait au dosage éventuel de l'aluminium particulaire, on rinçait le filtre avec de l'eau ultrapure et on le conservait au froid dans

une petite bouteille de polyéthylène jusqu'à l'analyse. Lorsque les échantillons subséquents étaient de la même nature, on rinçait le système de filtration à l'eau ultrapure; dans le cas contraire, on le nettoyait de nouveau à l'acide nitrique.

3.3 Dosage de l'aluminium par spectrofluorimétrie

La méthode utilisée est celle de Hydes et Liss (1976) et elle implique le dosage du complexe fluorescent formé entre l'aluminium et le lumogallion (acide 3-(2,4-dihydroxyphénylazo)-2-hydroxy-5-chlorobenzènesulfonique; $C_{12}H_9N_2SO_6Cl$). On ajoute à 50 mL d'échantillon, 0.5 mL d'une solution tampon ($CH_3COONa, 4M + CH_3COOH$ à $pH=5.0$) et 0.5 mL d'une solution de lumogallion (0.02 g de lumogallion dans 100 mL d'eau). La solution est ensuite chauffée à $80^\circ C$ pendant 90 minutes. Après refroidissement à la température de la pièce, la fluorescence est mesurée en sélectionnant respectivement des longueurs d'ondes d'excitation et d'émission de 465 nm et de 555 nm. On utilise un spectrofluorimètre Perkin-Elmer modèle 204 avec des cellules de 1 cm.

3.4 Dosage de l'aluminium par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme (fournaise au graphite)

Les dosages de l'aluminium par cette méthode ont été réalisés avec deux types de fournaise: une de type ouvert (Varian Techtron modèle CRA-90) et l'autre de type fermé (Varian Techtron modèle GTA-95). Les premiers essais furent effectués sur une fournaise au graphite CRA-90 couplée à un spectrophotomètre modèle 575-ABQ, tous deux de la compagnie Varian Techtron. Les conditions optimales d'opération de ce premier système sont indiquées dans le tableau 3.1.

Au cours de l'étude, la performance de cette instrumentation s'est avérée plutôt erratique (voir section 4.2). Aussi, pendant les 3 derniers mois de l'étude tous les dosages par absorption atomique sans flamme furent effectués avec la nouvelle fournaise fermée GTA-95, couplée à un spectrophotomètre modèle 1275 du même fabricant. Les conditions optimales d'opération de ce second système sont présentées dans le tableau 3.2. Le comportement analytique de ces deux systèmes est discuté dans la section 4.2.

Tableau 3.1 : Conditions optimales d'opération du premier système d'analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme (fournaise au graphite CRA-90).

lampe	:	Al (cathode creuse, Varian Techtron)
courant	:	10 mA
fente	:	étroite (pour minimiser la lumière reçue de la tige)
λ	:	309 nm
injection	:	10 μ L (échantillonneur automatique ASD-53 de Varian Techtron)
séchage	:	110°C durant 45 s.
combustion	:	850°C durant 15 s.
atomisation	:	2600°C durant 1.3 s. (Δ 700°C/s.)
lecture	:	absorbance (calculatrice Hewlett Packard 97S)

Tableau 3.2 : Conditions optimales d'opération du second système d'analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique (fournaise au graphite GTA-95).

lampe : Al (cathode creuse, Varian Techtron)
 courant : 10 mA
 fente : 0.5 nm
 λ : 309 nm
 injection : variable (2 à 10 μ L, par échantillonneur automatique)

	<u>étape</u>	<u>T (°C)</u>	<u>Durée (s)</u>	<u>débit gaz (L/min)</u>
séchage	1	75	5	3.0
	2	120	50	3.0

carbonisation	3	1300	0	3.0
	4	1300	5	3.0
	5	1300	2	0

atomisation	7	2800	0	0
	8	2800	1	0
	9	2800	1	3.0

retour	10	40	13	3.0

gaz : argon

lecture : absorbance (calculatrice Hewlett Packard 97S)

3.5 Photo-oxydation d'échantillons aqueux

Le montage pour la photo-oxydation consiste en une lampe à vapeur de mercure de marque Hanovia (modèle no 679A36), un support à échantillon et un ventilateur (figure 3.2). La lampe est montée de manière axiale dans un cylindre d'aluminium de 30 cm de hauteur et de 18.5 cm de diamètre. Sur la paroi interne de ce cylindre à quatre pieds, rangés autour de la lampe, on peut disposer 12 tubes en quartz d'une capacité d'environ 70 mL. Un ventilateur à vitesse variable situé sous le cylindre permet de contrôler la température tout au long de l'irradiation.

La procédure expérimentale ressemble à celle de Manny et al. (1971). A un volume de 70 mL de la solution à irradier, on ajoute 0.2 mL de H₂O₂ (30%); le peroxyde sert à maintenir une concentration suffisante en oxygène pour permettre une oxydation efficace. On met cette solution dans un tube de quartz fermé soit avec un bouchon renversé, soit avec un bouchon de Pyrex non-étanche. Les tubes contenant les solutions sont chauffés dans un bain d'eau jusqu'à ce qu'ils atteignent 80°C. Ensuite, on les met dans l'irradiateur et on irradie durant une période définie en maintenant une température d'environ 80°C. On retire alors les tubes, on les laisse refroidir à la température de la pièce pour ensuite effectuer les mesures désirées.

3.6 Extraction des acides fulviques dans l'acide humique commercial

Un excès d'acide humique commercial était solubilisé dans un volume d'eau maintenu à pH = 10 au moyen d'une solution d'hydroxyde de sodium diluée. La solution était ensuite acidifiée à pH = 8.0 au moyen d'une solution d'acide nitrique diluée, afin de favoriser la précipitation (comme hydroxyde) de l'aluminium potentiellement présent comme contaminant dans l'acide humique commercial. La solution était, par la suite, centrifugée et filtrée à travers des filtres de fibres de verre Whatman GF/F. Le filtrat était acidifié à pH = 1.5 afin de précipiter les acides humiques. Cette solution était de

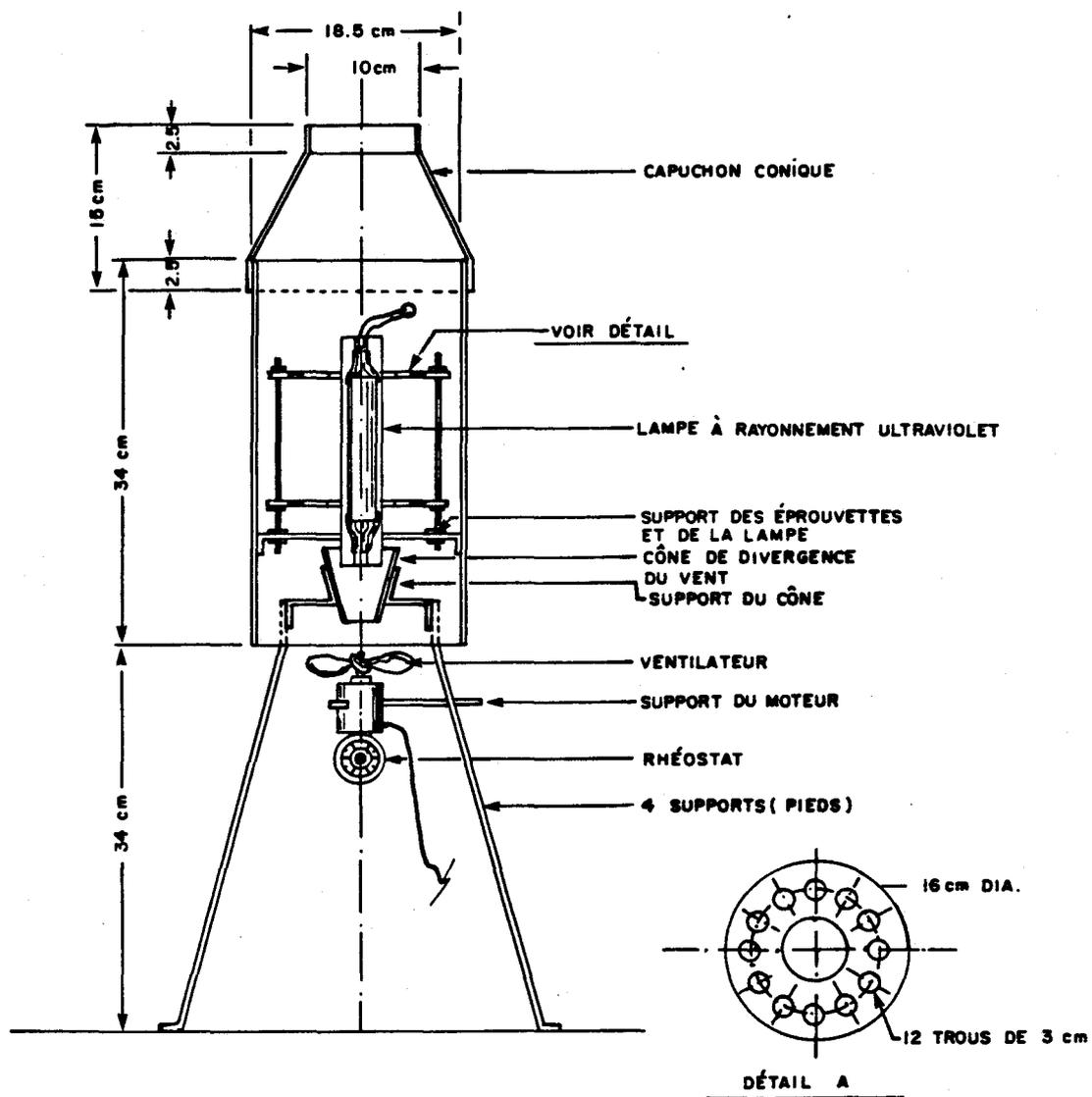
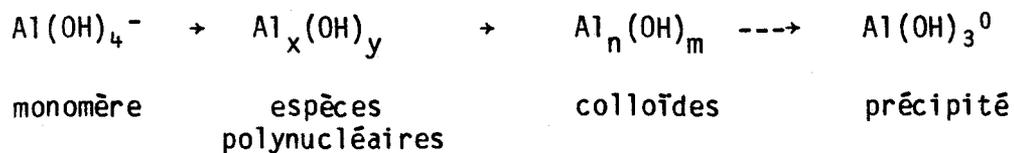


Figure 3.2: Schéma de l'appareil servant à la photo-oxydation d'échantillons aqueux.

nouveau centrifugée et le surnageant filtré à travers des membranes de polycarbonate Nuclepore (0.4 μm). Le filtrat contenant les acides fulviques était dialysé en continu à travers des membranes de cellulose Spectropor no 5 ayant une limite d'exclusion de poids moléculaire de 12 000 à 14 000. Cette dernière étape était réalisée dans le but d'éliminer la matrice de nitrate de sodium. La dialyse a été maintenue jusqu'à ce que la concentration en sodium dans la solution à l'extérieur de la membrane de dialyse soit inférieure à 1.0 mg Na/L (<6 j). La solution finale (4 L), récupérée de l'intérieur du sac à dialyse, fut analysée pour le carbone organique, l'aluminium et la couleur (absorbance à 285 nm), et entreposée ensuite à 4°C dans l'obscurité.

Les résultats de ces analyses initiales (tableau 3.3, échantillon A) montrent de fortes concentrations en aluminium, le rapport atomique Al:C étant approximativement 1:17. Afin de favoriser la coagulation et la précipitation des hydroxydes d'aluminium présents dans cette solution A, nous avons fait chauffer un sous-échantillon de la solution à 85°C pendant 2 h. Une fois refroidi, cet échantillon fut filtré de nouveau à travers une membrane filtrante Nuclepore (0.4 μm) et analysé pour les mêmes paramètres. Les résultats des analyses faites sur cet échantillon B (tableau 3.3) démontrent que le chauffage a provoqué des baisses concomitantes des concentrations en Al, C-organique et couleur (30-55%). Signalons que des changements similaires se sont produits progressivement dans la solution A au cours de son entreposage à 4°C.

Ces résultats suggèrent que la procédure utilisée a effectivement entraîné, à la fois, l'extraction de la fraction fulvique de l'acide humique commercial, et la solubilisation partielle de l'aluminium présent comme contaminant dans ce produit. L'aluminium serait solubilisé sous forme de $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ au pH de l'extraction. En ajustant cet extrait au pH = 8.0, on déclencherait la séquence suivante:



Cependant, l'acide fulvique présent dans la solution viendrait stabiliser l'aluminium, empêchant ainsi sa précipitation. Signalons que la refiltration de l'échantillon B sur une membrane filtrante de 0.03 μm affecte peu la concentration d'aluminium (tableau 3.3), ce qui suggère qu'il s'agit d'un complexe Al-acide fulvique en solution, plutôt que d'un hydroxo-colloïde d'aluminium peptisé par les acides fulviques (Campbell et al., 1977).

Le comportement de cet extrait fulvique a ensuite été étudié dans l'étape de photo-oxydation impliquée dans la procédure générale (voir section 4.5).

Tableau 3.3: Caractérisation de l'extrait fulvique obtenu par extraction de l'acide humique commercial.

	(a)	(b)	(c)
	<u>Echantillon A</u>	<u>Echantillon B</u>	<u>Echantillon C</u>
Carbone organique (mg C/L)	16.1	11.5	10.5
Couleur (absorbance à 285 nm)	0.98	0.66	0.58
Aluminium . absorption (mg Al/L) atomique	2.18	0.96	0.85

- (a) Echantillon A obtenu après extraction (pH 10+8), filtration (GF/F), acidification (pH 1.5), centrifugation, filtration (Nuclepore 0.4 μ m) et dialyse; voir le texte pour des explications.
- (b) Echantillon B obtenu après chauffage d'un aliquote de l'échantillon A (85°C, 2 h) et filtration (Nuclepore 0.4 μ m).
- (c) Echantillon C obtenu en refiltrant l'échantillon B (Nuclepore, 0.03 μ m).

3.7 Préparation de la résine échangeuse d'ions (Chelex-100)

La résine Chelex-100 est disponible commercialement sous sa forme sodium (Bio-rad Laboratories, no 142-2832, 100-200 mailles). Suivant les instructions du manufacturier, la résine (500 mL) était suspendue dans de l'eau désionisée, placée dans une colonne chromatographique, et convertie à sa forme hydrogène par passage d'une solution d'acide nitrique (2M : 1500 mL à un taux de 0.2 mL/min/cm²) suivie de l'eau désionisée (3000 mL).

La résine ainsi préparée était ensuite équilibrée à des concentrations de Ca²⁺, Mg²⁺ et de H⁺ semblables à celles susceptibles de se présenter dans les eaux du Bouclier canadien. On introduisait la résine (1.25 g) sous sa forme hydrogène dans une bouteille de polyéthylène contenant 500 mL d'eau désionisée préalablement ajustée au pH voulu (normalement pH = 5.0) avec de l'acide nitrique dilué. Pendant que les solutions étaient agitées, une solution contenant 500 mg Ca/L (Ca(NO₃)₂) et 250 mg Mg/L (MgSO₄) était ajoutée jusqu'à ce que la concentration du calcium en solution déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique se stabilise à 1.0 ± 0.1 mg/L pendant 30 minutes sans ajout de la solution de titrage. Il est à noter que lors du titrage, le pH de chaque solution était constamment réajusté à sa valeur initiale. La résine ainsi équilibrée était entreposée dans un état humide à 4°C dans l'obscurité jusqu'à son emploi dans les diverses expériences décrites ci-après. Signalons que pour la préparation de la résine, le rapport du volume de résine sur le volume de solution ne semble pas critique. Cependant, les quantités nécessaires de calcium et de magnésium pour équilibrer la résine semblent quelque peu variables d'une préparation à l'autre (± 10% pour la résine à pH = 5.0).

3.8 Echantillonnage d'un tributaire du lac Tantaré

Pendant la mise au point de la méthodologie analytique pour déterminer la spéciation de l'aluminium, lorsque les protocoles expérimentaux faisaient

appel à un échantillon d'eau naturelle, on employait l'eau du tributaire no 5 du lac Tantaré (figure 3.3). Ce lac, situé à 40 km au nord de Québec dans la réserve écologique Tantaré, est un des sites privilégiés pour les recherches limnologiques du centre INRS-Eau. Le pH de l'épilimnion du lac Tantaré varie entre 5.1 et 5.5 en été et le lac démontre déjà les symptômes classiques d'un lac en voie d'acidification (transparence élevée; phytoplancton épars; chlorophylle-a $< 2 \mu\text{g/L}$; algues benthiques présentes). Le ruisseau no 5 draine environ 1.3 km^2 du bassin versant à l'est du plan d'eau et se jette dans le premier bassin du lac. Des études antérieures (Jones, communication personnelle) ayant révélé de faibles valeurs de pH et des concentrations élevées en aluminium dans l'eau de ce ruisseau, nous l'avons choisie comme eau naturelle représentative des eaux du Bouclier canadien.

L'eau du ruisseau no 5 fut prélevée le 23 novembre 1981 à un point environ 10 m en amont de l'embouchure du ruisseau. On a préparé un échantillon composite de 20 L en effectuant des prélèvements successifs avec une bouteille de polyéthylène de 1 L. Cette eau fut transportée au laboratoire et conservée à 4°C et à l'obscurité. Au besoin on soutirait des sous-échantillons de ce contenant pour réaliser les expériences décrites ci-dessous. Le tableau 3.4 donne un aperçu de la qualité physico-chimique de cette eau après quelques mois d'entreposage.

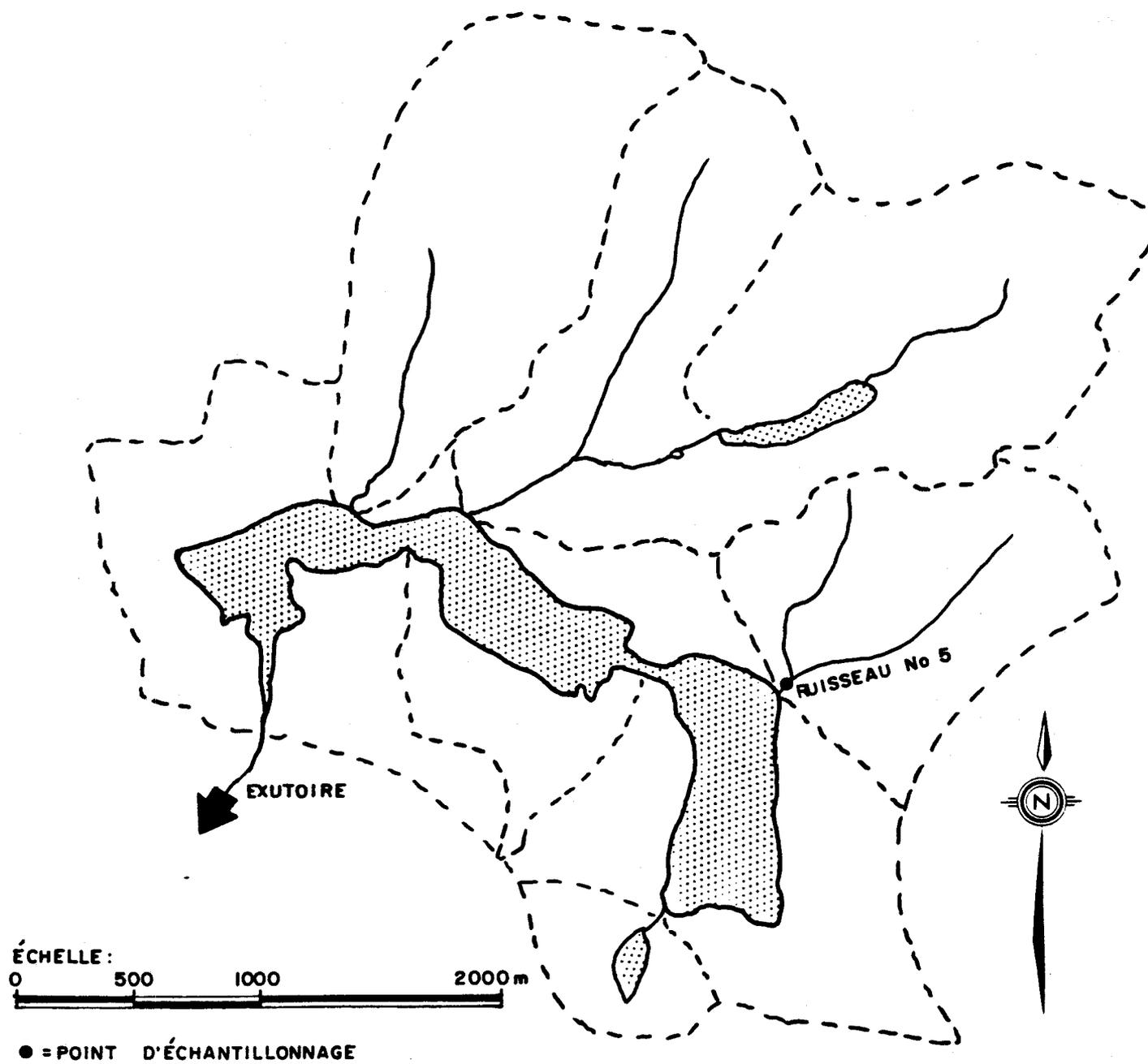
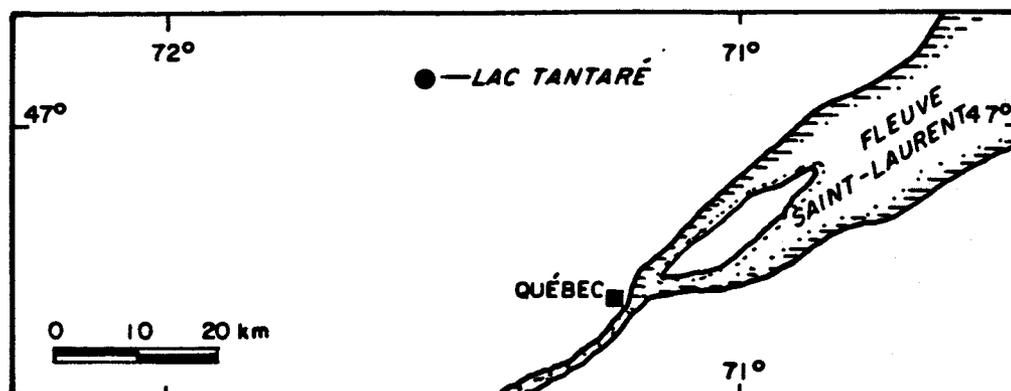


Figure 3.3: Localisation du ruisseau no 5 dans le bassin versant du lac Tantaré.

Tableau 3.4: Qualité physico-chimique de l'eau du ruisseau no 5 dans le bassin versant du lac Tantaré (a).

Concentration			Concentration		
<u>Cations</u>	<u>mg/L</u>	<u>μ-équival/L</u>	<u>Anions</u>	<u>mg/L</u>	<u>μ-équival/L</u>
Ca	0.68	33.9	HCO ₃	<0.1	< 2
Mg	0.30	24.7	Cl	0.4	12
Na	0.61	26.5	SO ₄	6.5	136
K	0.27	6.9	NO ₃	1.8	28
NH ₄	0.04	2.1	F	0.05	3
H	0.028	28			
(b) Al	0.46	51			
Fe	0.06	3.3			
Mn	0.04	1.4			
		<u>∑ 178</u>			<u>∑ 179</u>

pH = 4.61; force ionique $2.7 \times 10^{-3}M$

(a) Echantillon prélevé le 23 novembre 1981; analyse réalisée au laboratoire du ministère de l'Environnement du Québec le 3 février 1982 sur de l'eau non-filtrée, sauf indication contraire.

(b) Aluminium dissous total: analyse réalisée au laboratoire de l'INRS-Eau.

4. MISE AU POINT DE LA METHODOLOGIE POUR DETERMINER LA SPECIATION DE L'ALUMINIUM DANS LES EAUX NATURELLES.

4.1 Dosage de l'aluminium par spectrofluorimétrie.

La méthode de dosage de l'aluminium par fluorescence au moyen du lumogallion, décrite dans la section 3.2, est celle préconisée par Hydes et Liss (1976) pour l'analyse de l'aluminium dans les eaux naturelles. Dans leur publication, ces auteurs ont considéré plusieurs facteurs pouvant influencer la réponse analytique (pH; λ ; système tampon; température de réaction; interférences anioniques et cationiques). Plus récemment, Kramer et ses collègues de l'Université McMaster ont comparé cette méthode fluorimétrique à d'autres approches analytiques (spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme; colorimétrie avec le ferron) et ils ont étudié la cinétique de la réaction entre l'aluminium et le lumogallion (Kramer, 1981). Dans ce contexte, la méthode fluorimétrique nous semblait déjà sensiblement au point et nous n'avons donc pas cherché à la perfectionner, mais plutôt à la vérifier dans notre laboratoire.

La courbe d'étalonnage, tracée entre 0 et 20 $\mu\text{g/L}$ d'aluminium (figure 4.1), montre une relation linéaire dans cette gamme de concentrations. Le coefficient de variation au niveau de 10 $\mu\text{g Al/L}$ est de 4% ($N = 5$; étalon synthétique) et la limite de détection atteinte est de l'ordre de 1 $\mu\text{g Al/L}$; cette technique s'avère aussi sensible, sinon plus, que la spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme (voir section 4.2). Cependant, il est à noter qu'au moyen de la technique fluorimétrique, on ne dose dans certains échantillons qu'une fraction de l'aluminium total: en effet, le chauffage effectué à 80°C pendant 90 minutes est insuffisant pour libérer l'aluminium lié à la matière organique fortement complexante (Hydes et Liss, 1976; Kramer, 1981). Aussi, serait-il nécessaire, pour de tels échantillons, d'effectuer une digestion complète à l'aide, par exemple, du persulfate ou d'une oxydation photochimique.

Lorsque l'on emploie une concentration finale de lumogallion de 2 mg/L dans la solution à analyser, la gamme analytique utile se situe entre 1 et 120 $\mu\text{g Al/L}$ (Hydes et Liss, 1976; Kramer 1981). Pour la plupart des analyses réalisées dans la présente étude, nous avons utilisé une gamme de travail plus étroite (0 - 20 $\mu\text{g Al/L}$) afin de maintenir une bonne sensibilité à des niveaux faibles d'aluminium. Lorsque les concentrations en aluminium à analyser dépassaient cette gamme, on procédait à des dilutions avec de l'eau ultrapure afin de ramener les concentrations à des valeurs inférieures à 20 $\mu\text{g Al/L}$. A quelques occasions, des échantillons synthétiques analysés à deux dilutions différentes ont donné des résultats différents. Les écarts entre les deux séries de résultats étaient trop importants pour être attribués à l'erreur due à la dilution. A l'examen du tableau 4.1, qui donne un exemple de ce genre de comportement, on remarque qu'à plus grande dilution (facteur de 20) les concentrations calculées sont presque toujours supérieures à celles obtenues à faible dilution (facteur de 10). Par contre, il n'y a aucune constance dans le rapport des deux valeurs (0.97 à 1.36), ce qui écarte une erreur systématique de manipulation. La courbe de calibration préparée avant ou après l'analyse de ces échantillons (par dilution en série d'un étalon d'aluminium concentré ne contenant ni de Ca^{+2} ni de Mg^{+2}) montre un linéarité excellente avec une ordonnée à l'origine égale à zéro.

Ces divergences de résultats en fonction du facteur de dilution se sont reproduites pour d'autres séries d'échantillons synthétiques ou naturels avec un degré variable. Les étalons, qui ne contiennent que du $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$, donnent toujours des résultats satisfaisants, les témoins sont très faibles ($<1\mu\text{g Al/L}$); seuls les échantillons montrent des variations avec la dilution. Nous en concluons que certains échantillons renferment des substances qui interfèrent dans la réaction du lumogallion avec l'aluminium. La dilution réduirait la concentration de ces substances inhibitrices et donnerait un signal analytique proportionnellement plus élevé. Par ailleurs, Hydes et Liss (1976) ont peut-être constaté ce même phénomène; en effet, ces auteurs préconisent la calibration interne des échantillons par

ajout dosé d'aluminium "puisque la concentration de substances qui interfèrent peut changer d'un échantillon à l'autre". De tels conseils nous semblent encore opportuns, surtout lorsqu'il sera important de connaître la concentration absolue (plutôt que relative) d'aluminium.

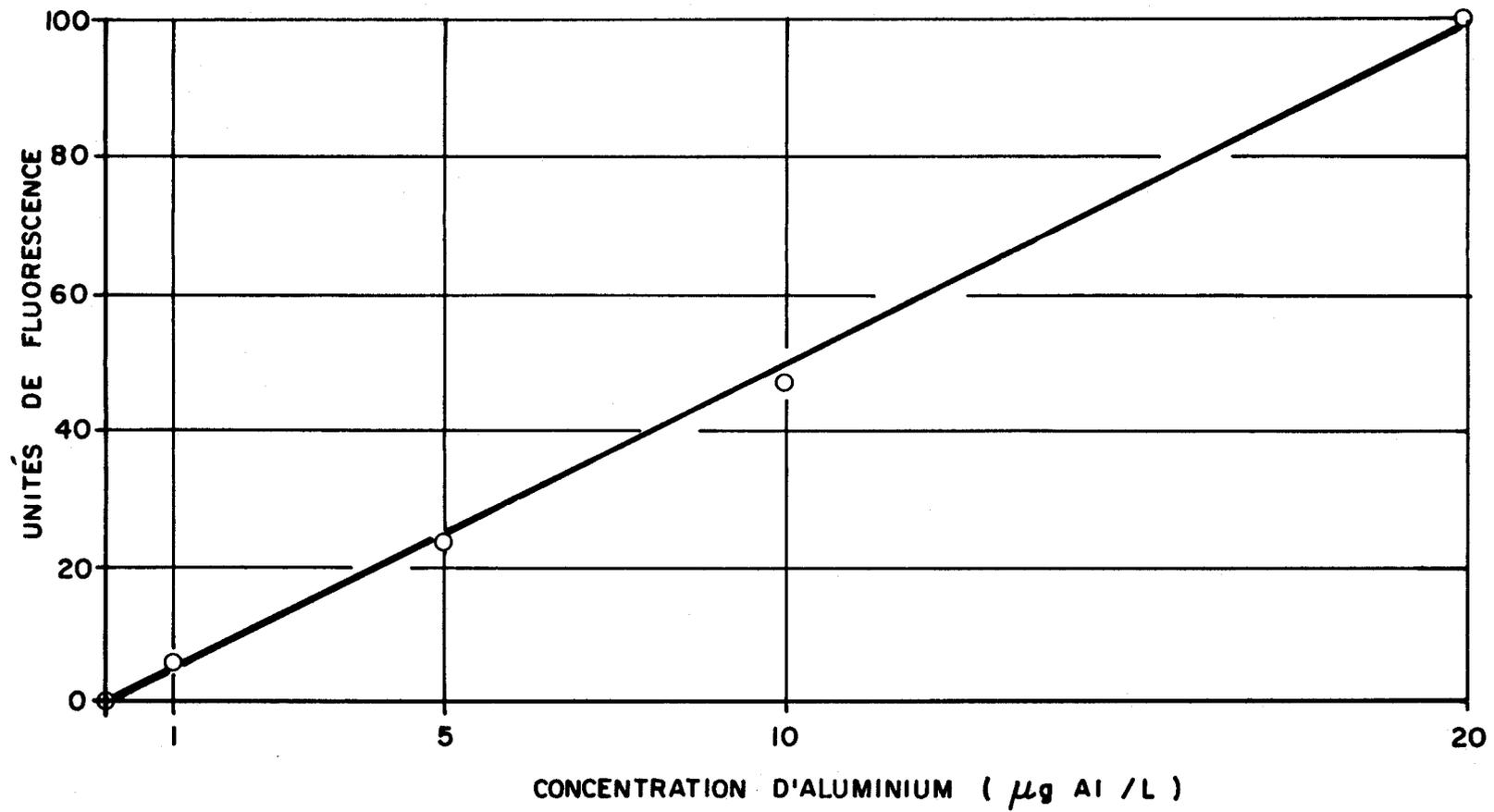


Figure 4.1: Courbe d'étalonnage de l'aluminium obtenue au moyen de la spectrofluorimétrie (lumogallion).

Tableau 4.1: Effet de dilution variable sur les concentrations apparentes d'aluminium mesurées dans une eau synthétique^(a) par la méthode fluorimétrique.

Échantillon	Lecture (unités d'absorbance)	Concentration après dilution ($\mu\text{g Al/L}$)	Facteur de dilution	Concentration initiale ($\mu\text{g Al/L}$)
1	41.0	8.5	10	85
	22.0	4.5	20	90
2	34.0	7.0	10	70
	20.5	4.2	20	84
3	37.0	7.6	10	76
	19.5	4.0	20	80
4	33.5	6.9	10	69
	23.0	4.7	20	94
5	37.5	7.8	10	78
	22.5	4.6	20	92
6	35.0	7.2	10	72
	21.0	4.3	20	86
7	33.0	6.8	10	68
	16.0	3.3	20	66

(a) Solution synthétique comprenant $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ($2.5 \times 10^{-4}\text{M}$), MgSO_4 ($2.1 \times 10^{-4}\text{M}$) et $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ ($\approx 3.5 \times 10^{-6}\text{M}$).

4.2 Dosage de l'aluminium par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme.

Il est essentiel, pour la plupart des dosages effectués par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme, d'utiliser une matrice renfermant des oxy-anions. Ces derniers favorisent la formation des oxydes de métaux réfractaires et diminuent, par conséquent, les risques de perte de métal par volatilisation durant le cycle de minéralisation. Parmi les oxy-anions (nitrates, sulfates et perchlorates), les nitrates sont la plupart du temps utilisés en raison des risques de suppression d'atomisation causés par les autres oxy-anions.

Dans cette étude, nous avons utilisé un mélange d'acide nitrique (HNO_3 , 1%) et de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 , 2%), le rôle de ce dernier étant d'empêcher la formation de carbures durant le cycle d'atomisation (Hydes et Liss, 1976). Avec cette matrice et la fournaise au graphite de genre ouvert (CRA 90), nous avons initialement obtenu une performance analytique acceptable (tableau 4.2: INRS-Eau, 1981). Cependant, après avoir fait de nombreux dosages avec cet appareil, nous nous sommes aperçus que la qualité des résultats laissait parfois à désirer; il y avait des variations de sensibilité extrêmement importantes dans de courts intervalles de temps. Ceci nous obligeait à étalonner entre chacun des dosages d'échantillons et lors d'analyses répétitives d'un même échantillon on obtenait de hauts coefficients de variations.

A cause de ces difficultés analytiques, qui ont persisté malgré des efforts intensifs de notre part et de la part du manufacturier, nous avons décidé de remplacer la première fournaise au graphite par un modèle d'une nouvelle conception (GTA-95) du même fabricant; depuis février 1982, nous utilisons

cette fournaise de genre fermé. En travaillant avec la même matrice que précédemment, nous obtenons une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration d'aluminium pour l'intervalle de concentration compris entre 0 et 80 $\mu\text{g Al/L}$ (figure 4.2); la sensibilité, la limite de détection et la précision obtenues avec cet appareil s'avèrent très bonnes (tableau 4.3).

Lors d'analyses en série, nous dosons à tous les cinq échantillons un étalon et un témoin pour vérifier des changements possibles de sensibilité. La sensibilité peut varier au cours d'une série d'analyses (< 25 %), en fonction notamment du vieillissement de la fournaise au graphite, mais on peut facilement effectuer les corrections nécessaires sur les résultats.

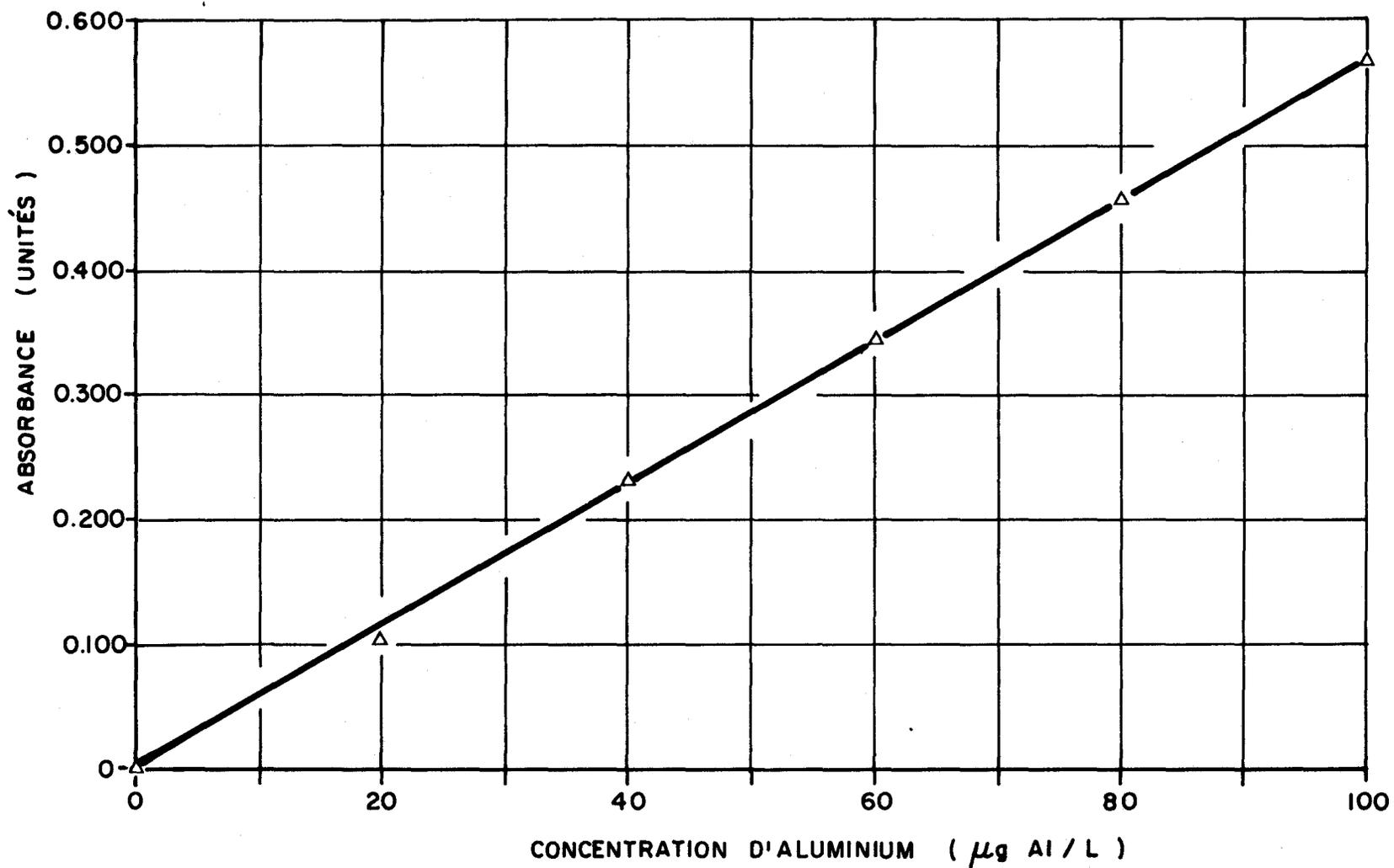


Figure 4.2: Courbe d'étalonnage de l'aluminium obtenue au moyen de la spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme (fournaise GTA-95).

Tableau 4.2: Sensibilité, limite de détection et précision obtenues pour le dosage de l'aluminium au moyen de l'atomiseur Varian Techtron modèle CRA-90 (INRS-Eau, 1981).

Matrice	:	HNO_3 (1%) + H_2O_2 (2%)
Sensibilité ^(a)	:	3.1 $\mu\text{g Al/L}$
Limite de détection ^(b)	:	1 $\mu\text{g Al/L}$
Précision ^(c)		
10 $\mu\text{g Al/L}$:	15%
20 $\mu\text{g Al/L}$:	10%
50 $\mu\text{g Al/L}$:	4%
100 $\mu\text{g Al/L}$:	7%
Gamme de réponse linéaire : 0 - 100 $\mu\text{g Al/L}$		

- (a) Concentration nécessaire exprimée en $\mu\text{g/L}$ d'aluminium pour produire une absorbance de 0.0044 pour un volume injecté de 10 μL .
- (b) Concentration nécessaire dans un volume injecté de 10 μL , pour produire un signal égal à trois fois l'écart-type calculé pour cinq valeurs d'absorbance obtenues pour une solution étalon de 0 $\mu\text{g/L}$ d'aluminium.
- (c) Coefficient de variation exprimé en pourcentage pour au moins cinq valeurs d'absorbance.

Tableau 4.3: Sensibilité, limite de détection et précision obtenues pour le dosage de l'aluminium au moyen de l'atomiseur Varian Techtron modèle GTA-95.

Matrice	:	HNO ₃ (1%) + H ₂ O ₂ (2%)
Sensibilité ^(a)	:	0.7 µg Al/L
Limite de détection ^(b)	:	1.0 µg Al/L
Précision ^(c)		
	20 µg Al/L	: 3%
	40 µg Al/L	: 1%
	60 µg Al/L	: 1%
	80 µg Al/L	: 1%
	100 µg Al/L	: 1%
Gamme de réponse linéaire : 0 - 80 µg Al/L		

- (a) Concentration nécessaire exprimée en µg/L d'aluminium pour produire une absorbance de 0.0044 pour un volume injecté de 10 µL.
- (b) Concentration nécessaire dans un volume injecté de 10 µL, pour produire un signal égal à trois fois l'écart-type calculé pour trois valeurs d'absorbance obtenues pour une solution étalon de 0 µg/L d'aluminium.
- (c) Coefficient de variation exprimé en pourcentage pour au moins trois valeurs d'absorbance.

4.3 Spéciation physique de l'aluminium - filtration, digestion

4.3.1 Vérification de la possibilité de contamination ou de perte d'aluminium lors de l'étape de filtration des échantillons.

Pour la détermination de la spéciation de l'aluminium en solution, il est essentiel de séparer la forme dissoute de l'aluminium de la forme particulaire. Cette opération s'effectue la plupart du temps à l'aide de membranes filtrantes. L'utilisation de membranes de polycarbonate (Nuclepore, 0.4 μm) est de plus en plus suggérée dans la littérature en raison de l'absence presque totale de contamination et d'adsorption des métaux traces.

C'est dans ce cadre que nous avons entrepris de vérifier s'il est possible d'utiliser ces membranes sans risque de perte ou de gain de l'aluminium soluble. Le protocole suivant a été appliqué: une solution étalon de 20 $\mu\text{g/L}$ d'aluminium fut ajustée à pH de 5.0 avec une solution d'acide sulfurique diluée. La solution fut chauffée à 85°C pendant une heure et filtrée sur une membrane Nuclepore de porosité spécifique de 0.4 μm . La concentration de l'aluminium de cette solution de référence, déterminée au moyen de la méthode fluorimétrique, était de 18.0 $\mu\text{g/L}$. Six portions de 100 mL de cette solution de référence furent filtrées à travers six membranes Nuclepore provenant de deux lots différents. Ces membranes avaient été préalablement rincées avec 50 mL d'eau ultrapure. De plus, deux portions de 100 mL de la solution de référence furent passées à travers deux systèmes de filtration non munis de membrane afin de mesurer l'influence du système de filtration construit en polycarbonate. La concentration de l'aluminium dans chacune de ces huit solutions a été déterminée au moyen de la méthode fluorimétrique. De même, afin de mesurer les contaminations possibles provenant des membranes Nuclepore et des systèmes de filtration, les mêmes manipulations furent répétées avec une solution de référence ajustée à pH de 5.0 et contenant moins de 1 $\mu\text{g/L}$ d'aluminium. Les résultats de ces expériences apparaissent dans les tableaux 4.4 et 4.5.

L'examen du tableau 4.4 montre que les pertes d'aluminium causées par les systèmes de filtration de polycarbonate sont inférieures à $2\mu\text{g/L}$ d'aluminium, soit environ 10 pourcent de la concentration de l'aluminium dans la solution de référence. Les pertes d'aluminium causées par les membranes Nuclepore varient de $0\mu\text{g/L}$ à $1.7\mu\text{g/L}$ d'aluminium. La perte moyenne combinée causée par les six membranes et les six systèmes de filtration est de $2.6\mu\text{g/L}$ d'aluminium, soit environ 15 pourcent de la concentration de l'aluminium dans la solution de référence. Ces pertes moyennes de $2.6\mu\text{g/L}$ d'aluminium nous apparaissent acceptables et sont probablement inévitables. L'examen des résultats du tableau 4.5 montre que les contaminations en aluminium apportées par les systèmes de filtration et par les membranes sont inférieures à $1\mu\text{g/L}$.

Dans un deuxième temps, afin de vérifier ces conclusions avec une eau naturelle ayant des teneurs en aluminium plus élevées que celles présentes dans la solution étalon, nous avons d'abord filtré de l'eau du tributaire no 5 du lac Tantaré puis refiltré des sous-échantillons de 100 mL soutirés du filtrat initial. Le protocole expérimental pour les filtrations était semblable à celui décrit ci-haut (6 filtrations en parallèle, avec membrane; 3 filtrations sans membrane). Selon les résultats présentés dans le tableau 4.6, ni la membrane Nuclepore, ni le système de filtration n'influence de façon importante les concentrations en aluminium dissous.

Ainsi, les opérations de filtration ne devraient pas engendrer d'erreurs significatives lors de la détermination de la spéciation de l'aluminium dans des échantillons d'eau naturelle.

4.3.2 Vérification de la possibilité de contamination ou de perte d'aluminium lors de l'étape de digestion de filtres Nuclepore.

La filtration sur membrane Nuclepore sert à séparer la forme dissoute de l'aluminium de la forme particulaire; analyser la première dans le filtrat s'effectue facilement (sections 4.1 et 4.2) mais doser l'aluminium particulaire implique d'abord la mise en solution de ce qui est resté sur le filtre. Comme méthode pour effectuer cette mise en solution, nous avons choisi la digestion avec de l'acide nitrique concentré, à 80 - 100°C (US-EPA, 1979). Cette procédure devrait libérer l'aluminium particulaire organique (plancton, détritus organique) et les formes inorganiques les plus disponibles (Al adsorbé, $\text{Al}(\text{OH})_3$ (s) amorphe); sur la figure 3.1, on désigne toutes ces formes d'aluminium par le terme "Al extractible". L'acide nitrique concentré à chaud ne dissout pas complètement les argiles ou les oxydes d'aluminium cristallins.

Pour vérifier les possibilités de contamination en aluminium pendant la digestion avec l'acide nitrique, à partir des réactifs ou des membranes Nuclepore elles-mêmes, nous avons soumis quelques membranes (lavées préalablement avec 50 mL d'eau ultrapure) à la procédure complète de digestion. Cette procédure impliquait l'évaporation à sec de l'acide nitrique concentré (10 mL/membrane) à 80-100°C dans des béchers en Teflon. Le résidu était repris dans 10 mL d'acide nitrique (10%), chauffé sans évaporation pour faciliter la redissolution des sels, puis dilué à 100 mL avec de l'eau ultrapure contenant du peroxyde d'hydrogène (2%). Les résultats (tableau 4.7) indiquent la présence de quantités variables mais faibles d'aluminium dans ces échantillons de contrôle. En supposant que le volume de l'échantillon original à filtrer est de 250 mL, ces faibles quantités d'aluminium ($\leq 1 \mu\text{g Al}$) conduisent à un bruit de fond de l'ordre de 4 $\mu\text{g Al/L}$ pour l'aluminium particulaire lessivé à l'acide, dont la majeure partie provient de l'acide nitrique.

Dans une expérience semblable, nous avons également évalué les possibilités de perte d'aluminium pendant la digestion des membranes avec l'acide nitrique. A priori, il nous semblait peu probable que de telles pertes se produisent, compte tenu du milieu très acide, mais pour vérifier ce point nous avons ajouté des quantités connues d'aluminium au début de la digestion et ensuite calculé le pourcentage de récupération de ces ajouts. Les résultats (tableau 4.8) confirment la récupération presque complète des quantités d'aluminium ajoutées.

En résumé, les opérations de filtration sur des membranes Nuclepore n'occasionnent ni de contamination en aluminium ni de pertes importantes de l'aluminium dissous. Par ailleurs, le dosage de l'aluminium particulaire retenu sur ces membranes s'effectue facilement. La détermination de la spéciation physique de l'aluminium par filtration, tel que proposée sur la figure 3.1, semble donc faisable.

Tableau 4.4: Résultats de mesures de l'adsorption de l'aluminium en solution à pH = 5.0 par des membranes de polycarbonate Nuclepore et des systèmes de filtration de polycarbonate.

NO MEMBRANE	NO LOT	(a) CONCENTRATION DE Al APRÈS FILTRATION (µg/L)
1	81P9C78	15.5
2	81P9C78	16.2
3	81P9C78	14.5
4	81P9C78	15.3
5	81E7A26	15.4
6	81E7A26	15.2
NO SYSTÈME DE FILTRATION		
1		16.2
2		16.3

(a) Solution de référence = 18.0 µg Al/L. Concentrations déterminées par spectrofluorimétrie et exprimées en µg Al/L.

Tableau 4.5: Résultats de mesures de la contamination en aluminium d'une solution à pH = 5.0 par des membranes de polycarbonate Nuclepore et des systèmes de filtration de polycarbonate Sartorius.

NO MEMBRANE	NO LOT	(a) CONCENTRATION DE Al APRÈS FILTRATION
1	81P9C78	<1.0
2	81P9C78	<1.0
3	81P9C78	<1.0
4	81P9C78	<1.0
5	81E7A26	<1.0
6	81E7A26	<1.0
NO SYSTÈME DE FILTRATION		
1		<1.0
2		<1.0

(a) Solution de référence <1.0 µg Al/L. Concentrations déterminées par spectrofluorimétrie et exprimées en µg Al/L.

Tableau 4.6: Résultats de mesures de l'adsorption de l'aluminium lors de la refiltration de l'eau naturelle^(a) sur des membranes de polycarbonate Nuclepore et sur des systèmes de filtration de polycarbonate.

LOT DE MEMBRANE	NO D'ESSAI	(b) CONCENTRATION DE Al APRÈS REFILTRATION	
A	1	375	
	2	380	moyenne: 383 ± 10
	3	395	
B	1	370	
	2	370	moyenne: 362 ± 14
	3	345	
sans membrane	1	345	
	2	335	moyenne: 347 ± 13
	3	360	

(a) Eau du ruisseau no 5 après première filtration: $370 \mu\text{g Al/L}$.

(b) Concentrations déterminées en double par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme (GTA-95) et exprimées en $\mu\text{g Al/L}$.

Tableau 4.7 : Résultat de mesures de la contamination en aluminium lors de la digestion des membranes de polycarbonate Nuclepore^(a).

<u>NO MEMBRANE</u>	<u>NO LOT</u>	<u>QUANTITÉ D'ALUMINIUM DOSÉE APRÈS DIGESTION (µg)</u>
1	810A052	0.2
2	810A052	0.4
3	810A052	0.6
4	819M078	0.7
5	819M078	0.7
6	819M078	<u>1.2</u>
		moyenne 0.6 ± 0.3
- (b)	-	0.5
-	-	0.6
-	-	<u>1.0</u>
		moyenne 0.7 ± 0.3

(a) La digestion implique l'évaporation à sec de l'acide nitrique concentré (10 mL/membrane) à 80-100°C; voir section 4.3 pour les détails expérimentaux.

(b) Échantillons de contrôle, sans membranes.

Tableau 4.8 : Résultats de mesures de la récupération de l'aluminium après digestion d'étalons à l'aide de l'acide nitrique concentré, sans et avec des membranes Nuclepore^(a).

Ajout d'aluminium (μg)	Sans membrane Aluminium récupéré ^(b)		Lot de membrane	Avec membrane Aluminium récupéré ^(b)	
	(μg)	%		(μg)	%
0	0.7 \pm 0.5	-	-	0.3 \pm 0.03	-
5	4.2 \pm 0.1	83	81A0A52	5.6 \pm 0.9	112
10	8.5 \pm 0.1	85	81A0A52	9.4 \pm 0.3	94
20	17.9 \pm 0.8	90	81A0A52	18.5 \pm 0.9	93
50	47.7 \pm 4.7	95	81A0A52	46.3 \pm 3.8	93

(a) La digestion implique l'évaporation à sec de l'acide nitrique concentré (10 mL/membrane) à 80-100°C; voir section 4.3 pour les détails expérimentaux.

(b) Concentration moyenne \pm écart type (n = 3).

4.4 Conservation d'échantillons d'eau en vue de la détermination de la concentration totale en aluminium dissous.*

4.4.1 Evolution temporelle de la concentration de l'aluminium dans des solutions étalon entreposées à pH < 1.5

Lorsqu'un laboratoire d'analyse doit faire face à un nombre considérable d'échantillons d'eau (ex.: dans le cas d'un réseau de surveillance), la conservation de ces derniers revêt une grande importance. Dans cette optique, ayant choisi le mélange HNO_3 (1% v/v) - H_2O_2 (2% v/v) comme matrice analytique pour le dosage de l'aluminium par spectrophotométrie d'absorption atomique (section 4.2), nous avons voulu vérifier la conservation dans le temps de solutions d'aluminium préparées dans cette matrice. A cette fin, l'évolution de la concentration de l'aluminium dans de tels étalons a été suivie jusqu'à 21 jours. Les essais furent réalisés en triple dans des bouteilles de polyéthylène gardées à 4°C dans l'obscurité.

Les résultats inscrits au tableau 4.9 montrent qu'en présence du mélange HNO_3 - H_2O_2 il n'y a ni perte ni gain en aluminium au bout de 21 jours. Ceci suggère que des échantillons d'eau destinés à un dosage de l'aluminium dissous total peuvent être filtrés, acidifiés (ajout de HNO_3 et de H_2O_2) et ensuite conservés pendant < 21 jours jusqu'à l'analyse.

4.4.2 Evolution temporelle de la concentration de l'aluminium dans des solutions étalon entreposées à pH = 5.0.

La question de conservation d'échantillons d'eau se pose non seulement dans le cas de solutions prêtes pour l'analyse, où une acidification de la solution est envisageable, mais également pour les échantillons prélevés pour

*Note: La conservation d'échantillons d'eau naturelle, en vue de la détermination de la spéciation de l'aluminium, est considérée dans la section 5.

une éventuelle détermination de la spéciation de l'aluminium; dans ce dernier cas la technique de préservation par acidification est évidemment impraticable. Il nous semblait alors opportun de vérifier la conservation d'étalons d'aluminium préparés à un pH semblable à celui d'une eau naturelle provenant du Bouclier canadien. Ayant déjà préparé de tels échantillons pour les essais de filtration (0 et 18 $\mu\text{g Al/L}$: voir section 4.3.1), nous les avons utilisés pour étudier l'effet de l'entreposage sur la concentration totale en aluminium.

Les solutions, au nombre de seize, obtenues suite aux essais effectués pour la mesure de l'influence des opérations de filtration sur les concentrations d'aluminium, ont été entreposées à 4°C dans l'obscurité dans des bouteilles de polyéthylène en vue de mesurer les pertes ou les gains en aluminium dans de tels contenants. Des portions de 20 mL de chacune des seize solutions ont été prélevées après 1, 4, 8 et 14 jours. Pour chacune des quatre séries de solutions, l'aluminium était dosé au moyen de la technique fluorimétrique par comparaison avec une courbe d'étalonnage obtenue à partir de solutions étalon d'aluminium préparées le jour même. L'examen des résultats de cette expérience (tableau 4.10) montre que les pertes moyennes d'aluminium après 14 jours d'entreposage dans des bouteilles de polyéthylène sont inférieures à 7 pourcent de la concentration originale, soit environ 1 $\mu\text{g/L}$. Ces solutions étalon d'aluminium se conservent donc de manière acceptable pendant au moins deux semaines à un pH voisin de celui des eaux naturelles. Par ailleurs, les contaminations en aluminium dans des solutions à pH = 5.0, en provenance des parois de polyéthylène, sont inférieures à 1 $\mu\text{g/L}$.

Tableau 4.9: Evolution temporelle de la concentration de l'aluminium dans des solutions étalon contenant HNO_3 (1%) et H_2O_2 (2%).

Matrice	Concentration nominale ($\mu\text{g Al/L}$)	Echantillon	Temps = 2 j [Al]	Temps = 21 j [Al]
HNO_3 (1%) +	50	1	50	47
		2	51	51
		3	<u>48</u>	<u>45</u>
		moyenne	50	moyenne 48
H_2O_2 (2%)	100	1	107	102
		2	113	100
		3	<u>89</u>	<u>98</u>
		moyenne	103	moyenne 100

(a) Concentrations déterminées par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme et exprimées en $\mu\text{g Al/L}$.

Tableau 4.10: Evolution temporelle de la concentration de l'aluminium dans des solutions étalon entreposées à pH = 5 dans des bouteilles de polyéthylène à 4°C et à l'obscurité.

(a) Jour 0	Jour 1		Jour 4		Jour 8		Jour 14	
(b) µg/L	µg/L	(c) %	µg/L	%	µg/L	%	µg/L	%
15.5	15.8	102	14.2	92	14.8	95	14.4	93
16.2	16.5	102	15.3	94	15.7	97	15.2	94
14.5	15.2	105	14.1	97	14.5	100	13.9	96
15.3	15.7	103	14.7	96	15.2	99	15.2	96
15.4	15.6	101	14.4	94	14.8	96	14.3	93
15.2	15.1	99	14.4	95	14.3	94	14.3	94
16.2	15.7	97	15.6	96	15.4	95	14.7	91
16.3	16.6	102	15.2	93	15.4	94	14.9	91
<1.0	<1.0		<1.0		<1.0		<1.0	
<1.0	<1.0		<1.0		<1.0		<1.0	
<1.0	<1.0		<1.0		<1.0		<1.0	
<1.0	<1.0		<1.0		<1.0		<1.0	
<1.0	<1.0		<1.0		<1.0		<1.0	
<1.0	<1.0		<1.0		<1.0		<1.0	
<1.0	<1.0		<1.0		<1.0		<1.0	
<1.0	<1.0		<1.0		<1.0		<1.0	
<1.0	<1.0		<1.0		<1.0		<1.0	

- (a) Jours des mesures de l'influence des opérations de filtration sur les concentrations d'aluminium (cf. tableau 4.5).
- (b) Concentrations déterminées par spectrofluorimétrie et exprimées en µg Al/l
- (c) Concentrations d'aluminium par rapport au jour 0, exprimées en pourcentage.

4.5 Photo-oxydation

4.5.1 Efficacité du système de photo-oxydation

Dans un premier temps, nous avons voulu déterminer l'efficacité de la procédure de photo-oxydation avant de l'appliquer à des échantillons réels. Pour ce faire, on a expérimenté le système sur deux produits organiques: la glycine et la L-tryptophane. Les paramètres suivants furent étudiés en fonction du temps d'irradiation: carbone organique total (COT), carbone inorganique total (CIT), pH, azote inorganique total (nitrates (NO_3^-) + nitrites (NO_2^-)) et ammonium (NH_4^+). La destruction de la matière organique devrait mener à une diminution du COT et à une augmentation des ions azotés en solution.

Les résultats du tableau 4.11 montrent une destruction rapide de la matière organique. Le carbone organique montre, dans le cas de la glycine et du tryptophane, une chute importante après la première heure et ensuite les valeurs restent constantes pour des durées plus longues. On peut déduire de ces résultats que l'oxydation de la matière organique se fait en moins d'une heure. Le CIT montre une légère augmentation due à la dissolution du CO_2 formé dans l'eau par l'oxydation de la matière organique. Les valeurs des ions azotés en solution demeurent constantes après la première heure et les concentrations en N-total mesurées correspondent bien aux concentrations de N-organique ajoutées; on peut en déduire qu'après la première heure, plus aucun produit ne se décompose. Le pH demeure relativement constant entre 5.4 et 6.2. On conclut donc qu'une irradiation d'une heure suffirait normalement à détruire efficacement la matière organique présente en solution.

Ayant démontré l'efficacité du système sur des molécules simples en solution, il nous restait à voir si on pouvait obtenir des résultats semblables sur des eaux naturelles et sur des solutions synthétiques ressemblant aux

Tableau 4.11: Vérification de l'efficacité du système de photo-oxydation - photolyse de glycine et de L-tryptophane

	Temps (h)	Essai	Concentrations mesurées				pH		
			C-organique (mg C/L)	C-inorganique (mg C/L)	NH ₄ ⁺ (mg N/L)	NO ₂ ⁻ + NO ₃ ⁻ (mg N/L)	N-total (mg N/L)	Avant barbotage de N ₂	Après barbotage de N ₂
Glycine	0	-	3.9	0.1	0.044	N.D. ^(b)	0.04	5.67	-
	1	1	0.4	0.5	1.37	0.80	2.17	5.82	7.16
		2	0.2	0.7	1.46	0.70	2.16	5.98	6.74
	2	1	0.3	0.6	1.29	0.85	2.14	5.85	6.80
		2	0.3	0.8	1.49	0.54	2.03	6.22	7.30
	3	1	0.1	0.4	1.28	0.86	2.14	5.95	5.68
		2	(0.8) ^(a)	0.3	1.23	0.83	2.06	5.90	5.67
	L-tryptophane	0	-	9.3	0.1	0.008	N.D. ^(b)	0.01	5.6
1		1	0.5	0.5	1.27	0.61	1.88	5.56	7.38
		2	0.3	0.5	1.22	0.76	1.98	5.44	7.05
2		1	0.1	0.3	1.14	0.81	1.95	5.54	6.45
		2	0.4	0.3	1.21	0.74	1.95	5.47	6.35
3		1	0.1	0.3	1.13	0.85	1.98	5.55	5.65
		2	0.2	0.5	1.22	0.67	1.89	5.83	5.69

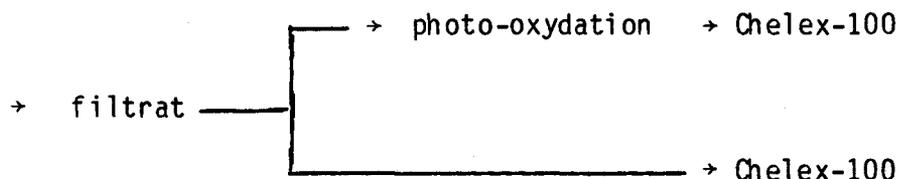
(a) Valeur douteuse

(b) N.D. = non décelable

eaux du Bouclier canadien. On a donc soumis à l'irradiation UV de l'eau du tributaire du lac Tantaré, une eau synthétique (eau dans laquelle on a dissous de l'acide fulvique étalon) et un échantillon de l'extrait fulvique obtenu de l'acide humique commercial (voir section 3.6). L'évolution des concentrations du carbone organique total fut suivie en fonction du temps d'irradiation (tableau 4.12). Les résultats indiquent que la décomposition de la matière organique est sensiblement complète après la première heure. Cette expérience confirme alors l'efficacité de la photo-oxydation pour dégrader les ligands organiques, aussi bien dans une eau naturelle que dans une eau synthétique contenant de la matière organique naturelle (acides fulviques et humiques).

4.5.2 Destin de l'aluminium lors de la photo-oxydation

Selon le schéma analytique original, l'étape de la photo-oxydation précède celle de l'échange ionique avec la résine Chelex.



Il nous semblait alors important de vérifier le destin de l'aluminium au cours de la procédure de photolyse. Les complexes organiques de l'aluminium se décomposent lors de la photo-oxydation et libèrent de l'aluminium non-complexé, ce qui pourrait provoquer la précipitation d'hydroxydes d'aluminium si le produit de solubilité de $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ était dépassé. De même, si des formes colloïdales de l'aluminium se trouvaient initialement protégées par un revêtement de matière organique, elles pourraient être déstabilisées par la photo-oxydation et précipiter.

Tableau 4.12 : Évolution temporelle du carbone organique total pendant la photolyse d'échantillons d'eau (naturelle ou synthétique).

Type d'échantillon	Concentration du carbone organique (mg C/L)				
	0 h	1 h	2 h	3 h	4 h
1. Eau du tributaire no 5 du lac Tantaré (pH = 4.42)	3.3	0.4	0.4	0.3	0.5
2. Extrait fulvique obtenu de l'acide humique commercial (a) (pH = 4.49)	8.0	0.9	0.9	1.0	1.2
3. Acide fulvique de référence (b) (pH = 4.24)	7.5	1.0	0.8	0.5	0.5

(a) Voir la section 3.6: échantillon A, filtré (0.4 µm).

(b) Voir la section 3.6: échantillon du Dr Schnitzer, ~ 20 mg/L.

Lors de l'expérience de photo-oxydation décrite ci-dessus, où on a suivi l'évolution temporelle des concentrations du carbone organique dans des échantillons d'eau naturelle ou synthétique (tableau 4.12), nous avons en même temps constaté certaines pertes apparentes d'aluminium. Pour évaluer l'importance quantitative de ce phénomène et élucider le mécanisme de disparition de l'aluminium, une deuxième expérience semblable a été réalisée sur un échantillon d'eau naturelle (tributaire no 5) et sur l'extrait fulvique obtenu de l'acide humique commercial (section 3.6). Six tubes en quartz furent trempés dans l'acide nitrique (15 %), rincés soigneusement, remplis (~70 mL) avec de l'eau naturelle ou encore avec de l'extrait fulvique, et irradiés à ~ 80° C pendant 4 h. A toutes les heures on a prélevé environ 12.5 mL dans chaque tube; ces sous-échantillons furent combinés pour donner 3 échantillons composites de 25 mL (tubes 1+2, 3+4 et 5+6), un tel volume étant nécessaire pour le dosage subséquent du pH, du carbone organique et de l'aluminium. Selon les résultats de cette expérience (tableau 4.13), la concentration de l'aluminium dans l'extrait fulvique ne semble pas montrer de changement significatif après photolyse, même si la photo-décomposition de la matière organique est presque complète. Par contre, la concentration en aluminium dans l'eau naturelle diminue de manière appréciable au cours de l'irradiation (~ 25% après 4h).

Pour les deux types d'échantillon, le pH varie très peu pendant la photo-oxydation, ce qui suggère que la solubilité de l'aluminium devrait demeurer à peu près constante au cours de l'irradiation. A titre de référence, la limite de solubilité pour l'aluminium inorganique à un pH=4.47 se situe à environ 6 mg Al/L, c'est-à-dire bien au-dessus des concentrations en aluminium mesurées ici. Même à des niveaux inférieurs à cette limite de solubilité, cependant, des pertes d'aluminium pourraient se produire par adsorption sur les parois des tubes en quartz. Afin de vérifier ce point, nous avons étudié le comportement des échantillons suivants dans des tubes de quartz: un étalon d'aluminium préparé dans de l'eau ultrapure ($[Al] \ll$ limite de solubilité); un échantillon de l'extrait fulvique; de l'eau naturelle (tributaire no 5); de l'eau naturelle contenant un ajout de fluorures

comme ligand inorganique (tributaire no 5 + NaF). Ces essais furent réalisés à $\sim 80^{\circ}\text{C}$ en présence de H_2O_2 (0.2 mL : H_2O_2 , 30%) avec ou sans irradiation, selon un protocole semblable à celui déjà décrit. Après 2h, la durée anticipée de l'éventuelle photo-oxydation des échantillons d'eau naturelle, on a laissé refroidir les tubes jusqu'à la température de la pièce. En s'assurant d'un bon mélange dans les tubes au moyen d'un agitateur magnétique, on a prélevé un sous-échantillon de 10 mL dans chacun pour la détermination du pH et de la concentration en aluminium. Signalons que dans ce dernier cas le dosage s'est effectué pour spectrophotométrie d'absorption atomique dans la matrice analytique habituelle (HNO_3 , 1% + H_2O_2 , 2 %); tout l'aluminium particulaire inorganique formé au cours de la photolyse, et présent en suspension dans le sous-échantillon, devrait se redissoudre dans cette matrice et serait donc dosé comme partie de l'aluminium total. Au 60 mL restant dans chaque tube on a ajouté 0.3 mL d'acide nitrique concentré (concentration finale 0.5% HNO_3) pour favoriser la désorption de l'aluminium des parois du tube; après 0.5 h d'agitation on a prélevé un deuxième sous-échantillon pour le dosage de l'aluminium.

Selon les résultats de cette expérience (tableau 4.14) des pertes d'aluminium se sont produites dans les échantillons 1 et 3 après contact avec les tubes en quartz, sans qu'il y ait eu d'irradiation. Que de telles pertes soient observées dans le cas de l'étalon, où la concentration de l'aluminium est de beaucoup inférieure à la limite de solubilité, laisse supposer qu'il s'agisse d'un phénomène de réaction avec les parois plutôt que d'une précipitation. En effet, en acidifiant le volume restant dans les tubes pour les échantillons 1 et 3, on récupère respectivement 60 et 100% de l'aluminium "perdu". Signalons que lorsque l'aluminium est présent sous forme fulvique (échantillon 2) ou comme fluorocomplexes (échantillon 4: AlF_2^+ , AlF_3^0 , AlF_4^-) aucune perte n'est observée dans les tubes en quartz.

Considérons maintenant l'effet de la photo-oxydation (les deux dernières colonnes du tableau 4.14). Dans le cas de l'étalon, préparé dans une solution synthétique sans ligands organiques, la différence apparente entre la solution chauffée et celles chauffées et irradiées reflète probablement une adsorption variable de l'aluminium sur les différents tubes de quartz, ou encore la variabilité analytique, plutôt qu'un effet réel de la photo-oxydation. Pour les échantillons 2 et 3, cependant, l'irradiation UV semble provoquer des pertes d'aluminium plus importantes que le simple chauffage; ces pertes sont de l'ordre de 20% dans le cas de l'extrait fulvique (cf. tableau 4.13 où aucune perte n'a été notée) et s'élèvent à environ 30% dans l'eau du tributaire no 5 sans ajout; dans ce dernier cas, la baisse de concentration est plus importante que celle observée en chauffant la solution sans l'irradier (~15%). De nouveau, en acidifiant les volumes restant dans les tubes pour les échantillons 2 et 3, on récupère respectivement 31 et 57% de l'aluminium "disparu", ce qui est conforme à un mécanisme de perte impliquant une réaction plus ou moins réversible sur les parois.

Dans l'échantillon no 4, la présence d'un excès de fluorures suffit à empêcher cette adsorption et à maintenir l'aluminium en solution même après photo-décomposition des ligands organiques. Une telle approche ne peut cependant être envisagée dans le présent contexte, où on s'intéresse à la spéciation de l'aluminium en solution avant et après l'élimination des ligands organiques initialement présents. Normalement, l'échantillon serait soumis à l'étape d'échange ionique (Chelex) avant et après la photo-oxydation, afin de déterminer s'il reste de l'aluminium non labile (inorganique) après irradiation. Ajouter un excès de fluorures viendrait perturber la spéciation de l'aluminium dans l'échantillon original et rendrait impossible la simple comparaison avant/après irradiation.

Dans cette optique, nous avons essayé de minimiser les pertes d'aluminium dans les tubes de quartz en effectuant divers pré-traitements pour "inactiver" les sites d'adsorption, soit avec une solution contenant des concentra

tions modérées de Ca^{+2} et de Mg^{+2} soit avec un revêtement en silicone. Les résultats présentés dans le tableau 4.15 confirment ceux du tableau précédent (échantillon no 1), des pertes variables mais appréciables (20-25%) d'aluminium étant observées pour des solutions étalon entreposées dans des tubes de quartz, et ils montrent aussi qu'aucun des pré-traitements n'empêche ces pertes.

A la lumière de l'ensemble de ces résultats, il est évident que la technique de photo-oxydation est très efficace pour éliminer les ligands organiques présents dans un échantillon, mais qu'elle comporte encore un problème analytique relatif à la perte de quantités non négligeables d'aluminium inorganique au cours de la photolyse, probablement par réaction avec les parois. Les conséquences pratiques de ces pertes sont discutées dans le chapitre 5.

Tableau 4.13: Evolution temporelle de la concentration en aluminium et du pH pendant la photolyse d'échantillons d'eau (naturelle ou synthétique).

<u>Type d'échantillon</u>	<u>Paramètre</u>	<u>Temps d'irradiation à 85°C</u>				
		<u>0h</u>	<u>1h</u>	<u>2h</u>	<u>3h</u>	<u>4h</u>
1. Eau du tributaire no 5 du lac Tantaré	[Al] ^(b)	280	227 ±63	224 ±44	219 ±32	210 ±34
	pH ^(c)	4.62	4.40	4.45	4.46	4.47
	[C] ^(d)	3.5	0.7	0.3	0.6	0.7
2. Extrait fulvique obtenu de l'acide humique commercial ^(b)	[Al] ^(b)	324	352 ±44	352 ±46	352 ±31	345 ±37
	pH ^(c)	4.46	4.40	4.38	4.43	4.40
	[C] ^(d)	7.6	0.6	0.7	0.7	0.7

(a) Voir section 3.6: échantillon A, filtré (0.4 µm).

(b) Concentrations d'aluminium exprimées en µg/L, déterminées sur trois échantillons composites par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme (fournaise CRA-90); valeurs moyennes ± écart-type (n = 3), sauf à temps = 0 h (n = 1).

(c) Valeurs de pH mesurées sans barbotage avec de l'azote.

(d) Concentrations de carbone organique exprimées en mg C/L.

Tableau 4.14: Destin de l'aluminium pendant la photolyse d'échantillons d'eau (naturelle ou synthétique).

Type d'échantillon	Paramètre ^(b)	Concentration initiale ^(c) (t=0h)	Concentration après traitement de l'échantillon			
			Chauffé (80°C, 2h)	Chauffé (80°C, 2h); acidifié (HNO ₃ , 0.5%)	Irradié (80°C, 2h)	Irradié (80°C, 2h); acidifié (HNO ₃ , 0.5%)
1. Solution étalon	[Al]	51±3	15	36 ^(d)	27-30	39-45 ^(d)
2. Extrait fulvique obtenu de l'acide humique commercial ^(a)	[Al]	415±36	455	438	320-330	329-377
3. Eau du tributaire no 5 du Lac Tantaré	[Al]	401±14	335	404	265-285	324-370
4. Eau du tributaire no 5 du Lac Tantaré + ligand inorga- nique (5 mg F ⁻ /L)	[Al]	405±10	430	409	415-420	407-424

(a) Voir section 3.6: échantillon A, filtré (0.4 µm).

(b) Concentrations d'aluminium exprimées en µg/L, déterminées par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme (fournaise CRA-90).

(c) Valeurs moyennes ± écart-type (n=3).

(d) Concentrations corrigées pour tenir compte du volume prélevé (10 mL) avant l'acidification.

Tableau 4.15: Pertes d'aluminium dans des solutions étalon^(a) entreposées dans des tubes en quartz - effet du pré-traitement des tubes avec $\text{Ca}^{+2}/\text{Mg}^{+2}$ ou avec du silicone.

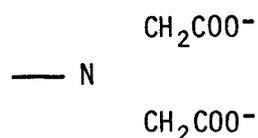
Pré-traitement	Conditions expérimentales	[Al] ^(b) ($\mu\text{g}/\text{L}$)	Perte (%)
1. Aucun	irradié, chauffé (1h, 80°C)	87±6 (n=4)	21
2. $\text{Ca}^{+2}/\text{Mg}^{+2}$ ^(c)	irradié, chauffé (1h, 80°C)	81±14 (n=3)	26
3. Silicone (d)	chauffé (1h, 80°C)	86-106 (n=2)	13
4. Silicone (d)	irradié, chauffé (1h, 80°C)	87±9 (n=4)	21

- (a) Solution étalon de 110 μg Al/L, contenant 1.0 mg Ca/L et 0.5 mg Mg/L, ajusté à pH=5.0.
- (b) Concentrations d'aluminium déterminées par spectrofluorimétrie.
- (c) Tubes chauffés à 85°C pendant 1h avec une solution contenant 10 mg Ca/L et 5 mg Mg/L, refroidis, vidés et rincés une fois avec de l'eau ultrapure.
- (d) Tubes traités avec de la graisse de silicone (Dow Corning) dissoute dans du CHCl_3 . Après contact avec cette solution le tube était vidé et chauffé pendant 1h à 100°C.

4.6 Echange ionique (Chelex-100)

4.6.1 Préparation de la résine

Suite à une revue de la littérature scientifique (Riley et Taylor, 1968; Abdullah et Royle, 1972; Florence et Batley, 1975; Florence, 1977; Figura et McDuffie, 1977; Pakalns et al., 1978; Morel et Reuter, 1979), il a été convenu d'utiliser une résine de type Chelex-100 (100-200 mailles). En effet, ce type de résine est souvent utilisé pour la rétention des métaux traces. Elle possède comme groupements fonctionnels la structure iminodiacétate



qui permet la chélation des cations retenus par la résine et lui confère une certaine sélectivité pour les éléments de transition. De plus, ce type de résine possède une granulométrie et une structure macromoléculaire mieux définies que les résines du type Dowex (R-SO₃).

Cette résine peut être utilisée sous diverses formes, c'est-à-dire avec différents contre-ions: sodium, ammonium, hydrogène ou calcium. Des essais préliminaires (INRS-Eau, 1982), effectués à l'aide de cette résine sous la forme calcium et avec des échantillons d'eau synthétique, ont montré des augmentations importantes du pH et de la concentration du calcium dans les solutions placées en contact avec la résine (1.0 g résine/400 mL d'eau). Par exemple, le pH d'une solution synthétique contenant même 200 mg/L de calcium a augmenté significativement, démontrant ainsi une désorption du calcium de la résine même à ces fortes concentrations de calcium en solution. La résine sous sa forme calcium s'avère donc inutilisable dans le présent contexte; pour des mesures de spéciation d'un métal en solution, il est important de minimiser les changements de pH lors des diverses opéra-

tions, le pH ayant potentiellement une grande influence sur la spéciation des métaux.

Pour éviter les changements de pH de solutions mises en contact avec la résine, il est nécessaire de minimiser les échanges des cations bivalents majeurs entre l'eau et la résine, les cations bivalents majeurs des eaux du Bouclier canadien étant évidemment le calcium et le magnésium. Ces échanges devraient logiquement être négligeables si la résine sous sa forme hydrogène était équilibrée au préalable à des concentrations de Ca^{+2} , de Mg^{+2} et de H^+ similaires à celles présentes dans les échantillons à tester.

Pour nos essais, nous avons choisi de travailler avec une résine équilibrée préalablement avec des solutions contenant 1.0 mg Ca/L et 0.5 mg Mg/L; ces concentrations sont celles retrouvées au mois de novembre 1981 dans le ruisseau principal alimentant le lac Tantaré et sont en général représentatives des eaux du Bouclier canadien au nord de Québec (Auclair et al., 1981). Des échantillons de la résine sous sa forme hydrogène furent titrés à pH = 4.0, 4.5, 5.0 ou 5.5 avec une solution contenant 500 mg Ca/L et 250 mg Mg/L jusqu'à ce que la concentration du calcium en solution déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique se stabilise à 1.0 ± 0.1 mg/L pendant 30 minutes sans ajout de la solution de titrage. Il est à noter que lors du titrage, le pH de chaque solution était constamment réajusté à sa valeur initiale. D'après les résultats de cette expérience la proportion de magnésium captée par la résine est environ la même que celle pour le calcium; la résine retient deux fois plus de calcium et de magnésium à pH = 4.0 (tableau 4.16). L'expérience nous a montré que la cinétique du captage du calcium par la résine est rapide; il restait à vérifier la cinétique de désorption.

La mesure de la cinétique de désorption du calcium de la résine a été réalisée comme suit: deux volumes de résine sous sa forme hydrogène étaient

équilibrés, à pH = 5.0 et à pH = 5.5 respectivement, avec les quantités requises de calcium et de magnésium de la même manière que mentionnée précédemment. Ces résines étaient par la suite mises en contact avec des solutions synthétiques ajustées à pH = 3.5, 4.0, 4.5, 5.0 et 5.5 et renfermant chacune 1.0 mg/L de calcium et 0.5 mg/L de magnésium. Le pH ainsi que les concentrations du calcium et du magnésium étaient mesurés en fonction du temps. Les résultats de cette expérience (tableau 4.17) montrent que la cinétique de désorption du calcium et du magnésium est rapide, dans des solutions de pH (initial) = 3.5 et 4.0, ce qui a pour effet d'augmenter le pH de ces solutions en fonction du temps. Étant donné que les échantillons d'eau provenant de la région du Bouclier canadien ont généralement un pH compris entre 4.5 et 5.5, l'utilisation d'une résine pré-équilibrée à pH = 5.0 apparaît appropriée, les changements de pH avec cette résine étant généralement moins importants que ceux avec la résine pré-équilibrée à pH = 5.5. Toutes les expériences décrites plus loin ont été réalisées avec une résine pré-équilibrée à pH = 5.0, $[Ca] = 1.0 \text{ mg/L}$ et $[Mg] = 0.5 \text{ mg/L}$.

4.6.2 Cinétique du captage de l'aluminium par la résine Chelex-100 en fonction du pH.

Une fois la forme de résine choisie, il était essentiel de mesurer son efficacité pour capter l'aluminium inorganique monomère (Al^{+3} , $Al(OH)_2^+$, ...) en fonction du pH, et de suivre par la même occasion la cinétique d'échange de l'aluminium avec la résine. Le schéma du protocole expérimental appliqué apparaît sur la figure 4.3. Des solutions étalon, à des concentrations nominales en aluminium de 100, 20 ou 5 $\mu\text{g/L}$, étaient ajustées à pH = 3.0, 3.5, 4.0, 4.5 et 5.5 avec de l'acide nitrique dilué. Le choix de la concentration des étalons a été imposé en partie par la solubilité théorique de l'aluminium aux divers pH. Les solutions de $AlK(SO_4)_2$ étaient chauffées à 85°C pendant une heure et, après refroidissement, elles étaient filtrées sur des membranes Nuclepore ($0.4 \mu\text{m}$). Pour chacune des 5 solutions, un volume de 400 mL était agité en présence de 1.0 g de résine préparée de la

Tableau 4.16: Concentration nécessaire de calcium à ajouter à 500 mL de solution en contact avec 1.25 g de résine Chelex-100 afin de maintenir une concentration de 1.0 ± 0.1 mg/L de calcium en solution.

pH —	Concentration en calcium (mg/L)	
	<u>[Ca] ajoutée</u>	<u>[Ca] finale</u>
4.0	6.0	0.93
4.5	9.0	0.90
5.0	11.0	1.06
5.5	12.0	0.97

Tableau 4.17: Influence de la résine Chelex-100, équilibrée à pH = 5.0 ou à pH = 5.5, sur le pH et les concentrations du calcium et du magnésium en solution dans des échantillons d'eau synthétique.

RESINE PRE-EQUILIBREE A pH = 5.0								
pH			Ca (mg/L)			Mg (mg/L)		
TEMPS (min)			TEMPS (min)			TEMPS (min)		
0	30	60	0	30	60	0	30	60
5.50	5.15	5.17	0.96	0.64	0.64	0.48	-	0.50
5.00	5.07	5.14	0.94	0.71	0.69	0.48	-	0.54
4.45	5.05	5.07	0.96	0.93	0.92	0.48	-	0.68
4.00	4.80	4.82	0.94	1.47	1.47	0.50	-	1.06
3.50	4.21	4.27	0.92	3.55	3.67	0.50	-	2.25

RESINE PRE-EQUILIBREE A pH = 5.5								
pH			Ca (mg/L)			Mg (mg/L)		
TEMPS (min)			TEMPS (min)			TEMPS (min)		
0	30	60	0	30	60	0	30	60
5.50	5.60	5.47	0.91	0.40	0.35	0.48	-	0.30
5.00	5.56	5.43	0.91	0.43	0.39	0.48	-	0.32
4.50	5.33	5.33	0.91	0.61	0.51	0.48	-	0.44
4.00	5.04	5.03	0.91	1.10	1.07	0.48	-	0.79
3.50	4.34	4.35	0.91	3.27	3.26	0.48	-	2.19

manière décrite ci-haut. Des prélèvements de 20 mL de chacune des 5 solutions en contact avec la résine étaient effectués après 5, 10, 20, 30 et 60 minutes d'agitation; 5 solutions de référence (sans résine) étaient menées en parallèle avec ces essais. L'agitation était arrêtée pendant la minute précédant le prélèvement et l'aliquote était filtré sur une membrane Nucleopore (0.4 μm) afin de s'assurer qu'il ne renferme pas de résine. L'aluminium contenu dans les divers aliquotes était dosé au moyen de la technique fluorimétrique avec le lumogallion (section 3.3); le pH était aussi mesuré dans l'ensemble des aliquotes.

Les résultats de ces expériences (tableau 4.18) montrent que la résine Chelex capte l'aluminium rapidement et sans modification majeure du pH. Les modifications de pH occasionnées par le contact avec la résine se font rapidement (< 10 minutes) mais leurs niveaux sont acceptables: après une heure, on note une variation maximale de 0.7 unité de pH entre la solution initiale et la solution mise en contact avec la résine. Dans tous les cas, on note une augmentation de pH. D'autre part, la vitesse relative de captage de l'aluminium semble relativement constante dans la gamme de pH étudiée (figure 4.4). Par exemple, après 10 minutes, les pourcentages d'aluminium demeurant en solution sont les suivants: 53% (pH = 3.3), 51% (pH = 4.1), 45% (pH = 4.6), 52% (pH = 5.0) et 53% (pH = 5.3). Pour des pH variant entre 3.3 et 5.0, on note qu'en 30 minutes, plus de 85% de l'aluminium initialement présent est capté par la résine. Après 1 heure de contact, on peut considérer que l'équilibre est pratiquement atteint et qu'il n'y a presque plus d'ions d'aluminium pouvant se complexer avec la résine.

Notons ici que des changements de pH peuvent théoriquement affecter de deux manières l'efficacité de la résine pour capter l'aluminium: d'abord en influençant le degré d'ionisation des groupements fonctionnels sur la résine, mais également en modifiant la spéciation de l'aluminium dissous. Dans le premier cas, compte tenu des constantes d'ionisation de la résine (Bio-rad, 1975), les variations de pH dans la gamme entre 3.3 et 5.0 feront varier les proportions relatives de I et II ci-dessous.

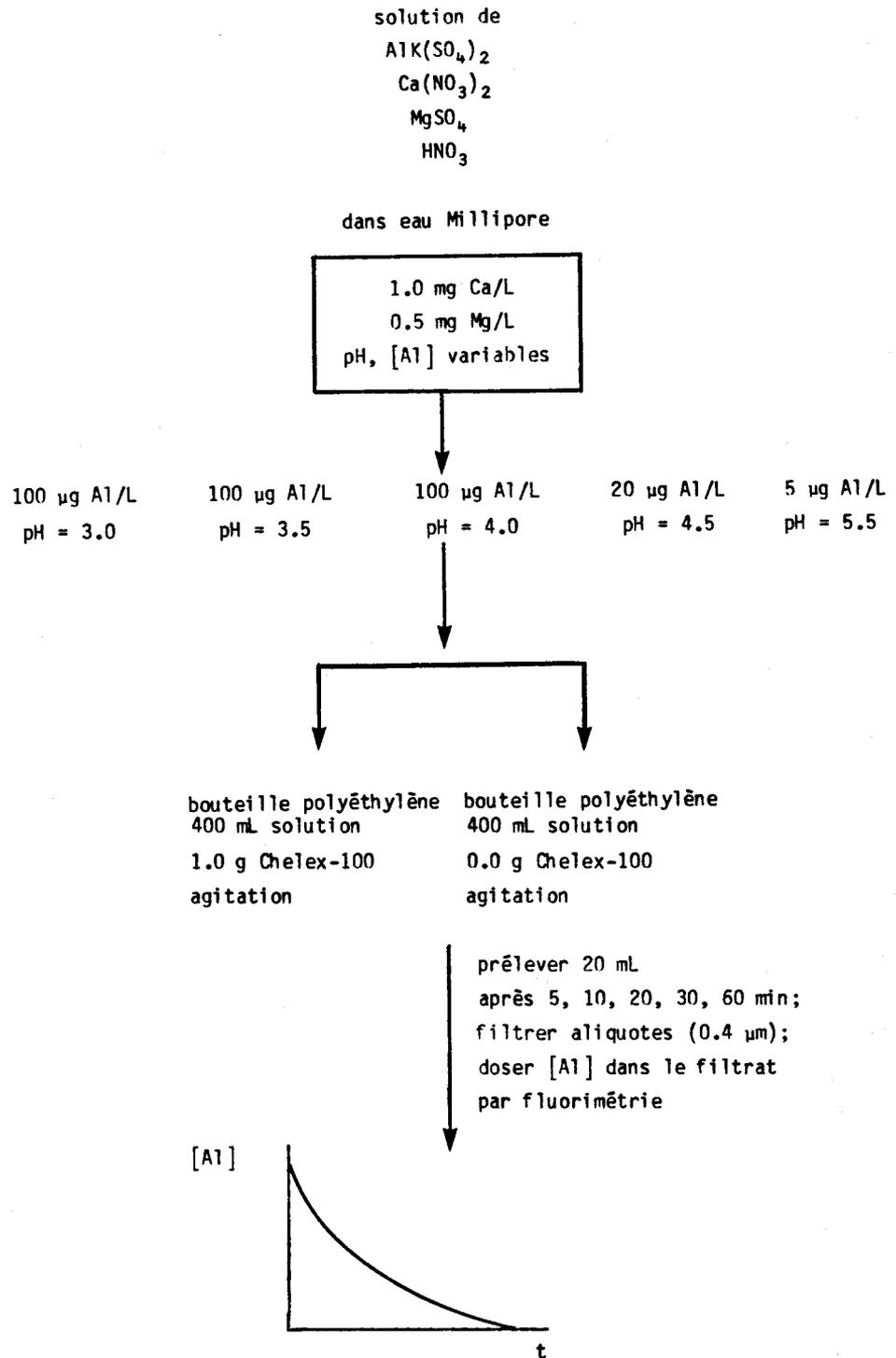


Figure 4.3: Schéma du protocole expérimental employé pour vérifier l'influence du pH sur le captage de l'aluminium inorganique dissous par la résine Chelex-100.

Tableau 4.18: Captage de l'aluminium par la résine Chelex-100 en fonction du temps - influence du pH.

Conditions Nominales	Solution	Paramètre	CONCENTRATION (a)					
			0 min	5 min	10 min	20 min	30 min	60 min
pH 3.0 100 µg Al/L	REFERENCE	pH	2.98	3.01	2.98	2.99	2.98	3.00
		Al (µg/L)	135	125	129	115	136	117
	EXPERIENCE	pH	-	3.29	3.32	3.33	3.33	3.34
		Al (µg/L)	135	103	67	28	11	3.4
pH 3.5 100 µg Al/L	REFERENCE	pH	3.50	3.49	3.48	3.48	3.49	3.49
		Al (µg/L)	143	139	124	115	115	130
	EXPERIENCE	pH	-	4.05	4.15	4.16	4.17	4.02
		Al (µg/L)	143	97	65	32	10	-
pH 4.0 100 µg Al/L	REFERENCE	pH	4.01	3.95	3.95	3.99	3.98	3.97
		Al (µg/L)	131	155	131	131	119	116
	EXPERIENCE	pH	-	4.40	4.58	4.62	4.62	4.66
		Al (µg/L)	131	82	59	15	7.6	<1.0
pH 4.5 20 µg Al/L	REFERENCE	pH	4.60	4.56	4.55	4.55	4.56	4.61
		Al (µg/L)	17	12	15	11	16	14
	EXPERIENCE	pH	-	4.96	4.97	4.92	4.98	5.00
		Al (µg/L)	17	4.6 ^(b)	7.4	4.4	1.9	2.1
pH 5.5 5 µg Al/L	REFERENCE	pH		4.69	4.67	4.67	4.69	4.70
		Al (µg/L)	5.3	3.5	3.7	2.7	4.6	4.1
	EXPERIENCE	pH	-	5.18	5.26	5.27	5.25	5.26
		Al (µg/L)	5.3	2.5	2.1	1.9	1.9	1.2

(a) Concentrations d'aluminium déterminées par spectrofluorimétrie.

(b) Valeur douteuse.

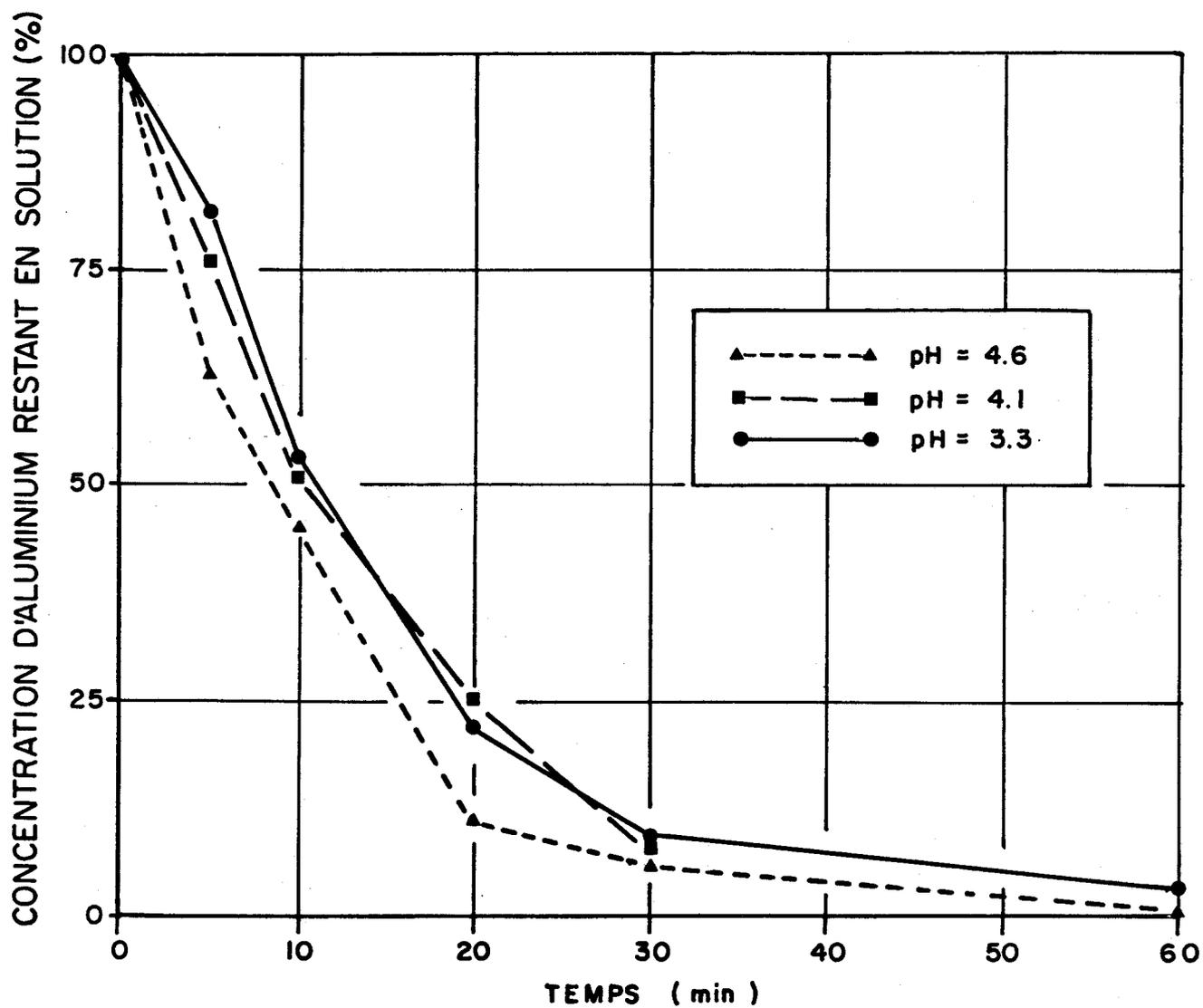
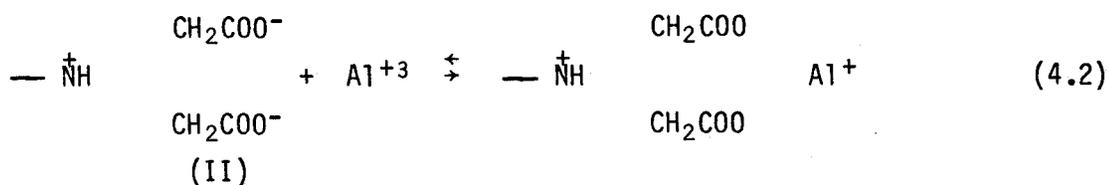
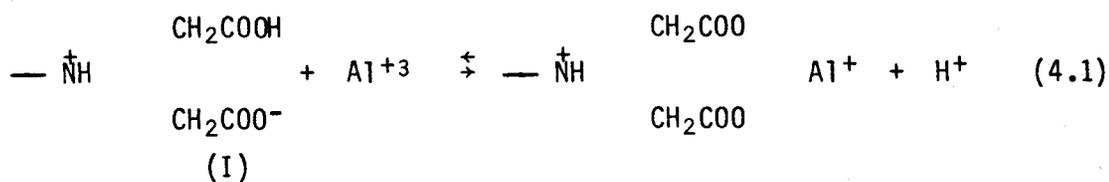


Figure 4.4: Cinétique du captage de l'aluminium inorganique monomère par la résine Chelex-100 à différents pH.



En ce qui concerne le deuxième point, c'est-à-dire l'influence du pH sur la spéciation de l'aluminium, nous avons calculé la spéciation de l'aluminium inorganique dissous dans les solutions étalon qui ont servi aux essais d'échange ionique avec la résine Chelex. Les résultats de ce calcul (tableau 4.19) montrent que deux formes dominent la spéciation de l'aluminium dans la gamme de pH étudiée, Al^{+3} et $\text{Al}(\text{OH})^{+2}$, et que la distribution entre ces deux formes varie de 96:1 à $\text{pH} = 3.0$ jusqu'à 32:66 à $\text{pH} = 5.3$. Malgré cette variation, et celle du degré d'ionisation des groupements fonctionnels de la résine, l'efficacité de la résine pour capter l'aluminium inorganique semble relativement peu affectée par le pH de la solution avec laquelle elle est mise en contact. Il s'agit ici d'un résultat fort important puisqu'il nous laisse envisager l'emploi de la résine sans ajout d'un tampon pour contrôler le pH de la solution; l'ajout d'un tel tampon aurait évidemment impliqué une perturbation de la spéciation originale de l'aluminium dans l'échantillon à analyser.

En résumé, la résine préparée selon notre méthode s'avère bonne pour retenir par chélation l'aluminium originellement libre ou sous forme d'hydroxo-complexes monomères, tout en modifiant peu les conditions originales de pH. Il reste à vérifier son efficacité vis-à-vis d'autres complexes inorganiques ainsi qu'avec l'aluminium organique.

Tableau 4.19 : Simulation de la spéciation de l'aluminium inorganique dans les essais d'échange ionique avec la résine Chelex-100 — influence du pH^(a).

No d'essai	temps (min)	pH	[Al] _T (µg/L)	sur- saturé Al(OH) ₃	Formes d'aluminium (%) ^(b)				
					Al ⁺³	AlOH ⁺²	Al(OH) ₄ ⁻	AlSO ₄ ⁺	Al ₈ (OH) ₂₀ ⁺⁴
1	0	2.98	126	non	96	1	-	3	-
	60	3.34	3	non	95	2	-	3	-
2	0	3.50	128	non	94	3	-	3	-
	60	4.02	-	non	88	10	-	2	-
3	0	4.01	131	non	88	10	-	2	-
	60	4.66	< 1	non	64	34	-	2	-
4	0	4.60	14	non	67	31	-	2	-
	60	5.00	2	non	46	53	-	1	-
5	0	4.69	4	non	63	35	-	2	-
	60	5.26	1	non	32	66	-	1	-

(a) Les essais correspondent à ceux qui figurent dans le tableau 4.18.

(b) Spéciation calculée avec le modèle PARKE-II (voir Annexe).

4.6.3 Cinétique du captage de l'aluminium par la résine Chelex-100 — effet des fluorures.

Parmi les anions inorganiques trouvés habituellement dans les eaux du Bouclier canadien, seuls les fluorures devraient affecter la spéciation de l'aluminium; les autres ligands inorganiques ont une faible affinité pour l'aluminium et ils sont généralement présents à des concentrations trop faibles pour complexer l'aluminium de manière significative. Afin de préciser l'influence possible des fluorures lors de l'étape d'échange ionique, nous avons préparé des étalons contenant de l'aluminium et des concentrations croissantes de fluorures (0, 50 et 100 $\mu\text{g F/L}$). Ces solutions furent ajustées à $\text{pH} = 5.0$, chauffées à 85°C pendant 2h, refroidies à la température de la pièce, filtrées sur des membranes Nuclepore ($0.4 \mu\text{m}$) et enfin mises en contact avec une portion de la résine Chelex pré-équilibrée au même pH (1.0 g / 400 mL). La cinétique du captage de l'aluminium fut suivie selon un protocole expérimental semblable à celui conçu pour étudier l'influence du pH (section 4.6.2).

Les résultats de ces essais (tableau 4.20) montrent que la présence des fluorures à des concentrations susceptibles de se présenter dans les eaux du Bouclier canadien ($< 100 \mu\text{g F/L}$) n'influence guère la vitesse du captage de l'aluminium par la résine Chelex. Après 30 minutes de contact avec la résine, les concentrations d'aluminium demeurant en solution sont équivalentes (1 à 3 $\mu\text{g Al/L}$) dans les 3 solutions étudiées (0, 50 et 100 $\mu\text{g F/L}$) et les pourcentages d'aluminium demeurant en solution sont les suivants: 14% ($[\text{F}] = 0$), 10% ($[\text{F}] = 50 \mu\text{g/L}$) et 6% ($[\text{F}] = 100 \mu\text{g/L}$). La réactivité similaire de l'aluminium dans les 3 systèmes s'expliquerait en fonction de sa spéciation calculée. A mesure que la concentration des fluorures augmente, les fluoro-complexes deviennent de plus en plus importants (tableau 4.21), mais même à la concentration la plus élevée ($[\text{F}] = 100 \mu\text{g/L}$), les formes prédominantes (AlF^{+2} , AlF_2^+) sont cationiques, de petite dimension et donc échangeables avec la résine Chelex.

D'après ce résultat, et ceux de la section 4.6.1, la résine Chelex capte efficacement les formes d'aluminium inorganique initialement présentes sous forme de monomères (ex.: Al^{+3} , $Al(OH)^{+2}$, AlF^{+2} , AlF_2^+).

Tableau 4.20 : Captage de l'aluminium par la résine Chelex-100 en fonction du temps —
influence des fluorures ^(a).

No d'essai	[F ⁻] (µg/L)	initial	pH final	Concentration d'aluminium (µg/L) ^(b)						
				0 min	5 min	10 min	20 min	30 min	60 min	150 min
1	0	4.7	5.85	21	16	6.5	2.5	2.0	1.0	3.5
			6.10	23	18	15	12	4.0	1.0	2.0
2	50	4.8	5.95	44	24	16	5.5	4.0	3.0	2.0
			6.10	45	27	22	11	4.5	2.5	2.0
3	100	4.9	5.90	94	54	38	14	5.5	2.5	2.0
			6.00	96	55	39	14	5.5	2.0	3.0

(a) Solutions synthétiques contenant 1 mg Ca /L ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), 0.5 mg Mg /L (MgSO_4) et des quantités variables de F⁻ (NaF) et d'aluminium ($\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$).

(b) Concentrations d'aluminium déterminées par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme (fournaise GTA-95). Expérience menée en double pour chaque concentration de fluorures.

Tableau 4.21 : Simulation de la spéciation de l'aluminium inorganique dans les essais d'échange ionique avec la résine Chelex-100 - influence des fluorures (a).

No d'essai	Temps (min)	pH	[Al] _T (µg/L)	[F ⁻] _T (µg/L)	sur- saturé Al(OH) ₃	Formes d'aluminium (%) (b)							
						⁺³ Al	⁺² AlOH	⁻ Al(OH) ₄	⁺ AlSO ₄	⁺⁴ Al ₈ (OH) ₂₀	⁺² AlF	⁺ AlF ₂	⁰ AlF ₃
1	0	4.7	22	0	non	63	35	-	2	-	-	-	-
	150	6.0	3	0	non	4	45	50	-	1	-	-	-
2	0	4.8	45	50	non	8	6	-	-	-	65	21	-
	150	6.0	2	50	non	1	15	25	-	-	30	28	1
3	0	4.9	95	100	non	6	5	-	-	-	61	27	1
	150	6.0	3	100	non	1	6	6	-	-	28	54	5

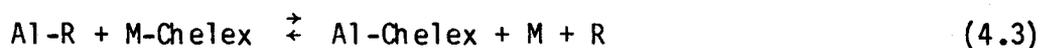
(a) Ces essais correspondent à ceux qui figurent dans le tableau 4.20.

(b) Spéciation calculée avec le modèle PARKE-II (voir Annexe).

4.6.4 Cinétique du captage de l'aluminium par la résine Chelex-100 — effet des acides fulviques ou humiques.

Les acides fulviques et humiques sont présents à des concentrations appréciables dans les eaux du Bouclier canadien. Grâce à leur capacité reconnue pour complexer des cations bi- et tri-valents (Schnitzer, 1978), ces acides polycarboxyliques d'origine naturelle constituent les ligands organiques les plus importants dans ces eaux. Afin de préciser l'influence possible de telles substances sur l'échange de l'aluminium avec la résine Chelex, nous avons préparé des étalons contenant de l'aluminium ($\sim 130 \mu\text{g Al/L}$), du calcium (1.0 mg Ca/L), du magnésium (0.5 mg Mg/L) et une concentration représentative ($\sim 20 \text{ mg/L}$) d'acide fulvique (échantillon standard, fourni par le Dr M. Schnitzer) ou d'acide humique (échantillon étalon de la tourbe, fourni par Eco-Recherches Inc.). Ces solutions furent chauffées à 85°C , refroidies jusqu'à la température de la pièce, filtrées sur des membranes Nuclepore ($0.4 \mu\text{m}$) puis finalement mises en contact avec une portion de la résine Chelex pré-équilibrée à $\text{pH} = 5.0$ ($1.0 \text{ g} / 400 \text{ mL}$). La cinétique du captage de l'aluminium fut suivie selon un protocole expérimental semblable à ceux décrits antérieurement (sections 4.6.2 et 4.6.3).

Les résultats de ces essais montrent qu'à la fois l'acide fulvique (tableau 4.22) et l'acide humique (tableau 4.23) empêchent l'échange de l'aluminium avec la résine Chelex. Dans les deux cas, plus de 90% de l'aluminium demeure en solution, même après un temps de contact de 3 h. Ces résultats suggèrent, d'abord, qu'il y a formation de complexes Al-acide fulvique ou Al-acide humique, et de plus que ces complexes sont soit thermodynamiquement plus stables que le complexe Al-résine Chelex, soit non labiles. En d'autres termes, si on considère la première hypothèse, l'équilibre de la réaction (4.3) se situerait à gauche, du côté des réactifs,



où R = acide fulvique ou humique, M = H⁺, Ca⁺² ou Mg⁺², et les charges sont omises pour simplifier. Par ailleurs, même si l'équilibre se trouvait plutôt du côté des produits, l'aluminium pourrait être maintenu en solution si les complexes Al-R étaient cinétiquement inertes (c'est-à-dire si la réaction (4.4) était lente par rapport au temps de contact avec la résine (voir Hart et Davies, 1977; Figura et McDuffie, 1980; Laxen et Harrison, 1981):



Soulignons que ces résultats contrastent beaucoup avec ceux rapportés pour l'aluminium inorganique (sections 4.6.2 et 4.6.3) et qu'ils laissent entrevoir la possibilité de différencier, de par leurs réactivités très différentes vis-à-vis de la résine Chelex, les formes monomères inorganiques de l'aluminium des formes organiques associées aux acides fulviques et humiques.

4.6.5 Cinétique du captage de l'aluminium par la résine Chelex-100 — eau naturelle.

Ayant démontré la possibilité de différencier plusieurs formes d'aluminium dans des eaux synthétiques, à l'aide de la résine Chelex-100, il nous restait à étudier le comportement de l'aluminium dans une eau naturelle. Un sous-échantillon de l'eau du ruisseau no 5 fut réchauffé pendant la nuit jusqu'à la température de la pièce, filtré (Nuclepore 0.4 µm), subdivisé (3 x 400 mL) et mis en contact avec la résine Chelex (1 g / 400 mL). La cinétique de l'échange de l'aluminium avec la résine fut suivie selon un protocole expérimental semblable à ceux employés antérieurement (sections 4.6.2, 4.6.3 et 4.6.4).

Tableau 4.22 : Captage de l'aluminium par la résine Chelex-100 en fonction du temps
— influence de l'acide fulvique^(a).

Essai (b) (c)

Temps (min)	no 1		no 2		no 3		[Al]	témoin	
	[Al]	pH	[Al]	pH	[Al]	pH	moyenne	[Al]	pH
0	148	4.01	148	4.01	135	4.02	144 ± 7.5	151	4.01
5	136	4.35	138	4.37	141	4.39	138 ± 2.5	141	4.03
10	133	4.76	135	4.66	157	4.62	142 ± 13	139	4.02
30	141	5.33	146	5.28	129	5.32	139 ± 8.7	146	4.06
60	126	5.38	126	5.36	132	5.42	128 ± 3.5	139	4.05
180	131	5.44	126	5.38	129	5.44	129 ± 2.5	131	4.03

141 moyenne

±

7 écart-type

(a) Acide fulvique fourni par le Dr M. Schnitzer, Agriculture Canada.

(b) Conditions nominales: 150 µg Al/L; 1.0 mg Ca/L; 0.5 mg Mg/L; 20 mg/L acide fulvique; 400 mL solution + 1.0 g résine (pré-équilibrée à pH = 5).

(c) Concentrations d'aluminium en solution exprimées en µg/L, déterminées par spectrofluorimétrie.

Tableau 4.23 : Captage de l'aluminium par la résine Chelex-100 en fonction du temps
— influence de l'acide humique^(a).

Temps (min)	Essai (b) (c)						[Al] moyenne	témoin	
	no 1		no 2		no 3			[Al]	pH
0	146	5.40	152	5.29	151	5.35	150	146	5.26
5	136	5.31	159	5.33	151	5.34	149	139	5.50
10	159	5.68	141	5.47	159	5.52	153	145	5.32
20	145	5.58	144	5.60	145	5.54	145	134	5.28
30	139	5.68	152	5.59	149	5.55	147	129	5.28
60	135	6.00	145	6.00	132	6.01	137	137	5.46
180	137	6.01	129	6.07	123	5.90	130	147	5.41

140 moyenne
±
7 écart-type

(a) Acide humique extrait de la tourbe, fourni par Eco-Recherches Inc.

(b) Conditions nominales: 150 µg Al/L; 1.0 mg Ca/L; 0.5 mg Mg/L; 20 mg/L acide humique; 400 mL solution + 1.0 g résine (pré-équilibré à pH = 5).

(c) Concentrations d'aluminium en solution exprimées en µg/L, déterminées par spectrofluorimétrie.

D'après les résultats de ces essais (tableau 4.24), l'aluminium dans l'eau du ruisseau no 5 montre un comportement intermédiaire par rapport aux formes inorganiques et organiques étudiées jusqu'ici (figure 4.5), étant capté par la résine plus rapidement que les complexes Al-acide fulvique ou Al-acide humique, mais plus lentement que les formes inorganiques monomères de l'aluminium. L'allure de la courbe d'échange de l'aluminium s'expliquerait par la présence dans cette eau de formes d'aluminium relativement labiles, lesquelles s'échangeraient essentiellement au cours des premières 30 à 60 minutes (Al-labile), et de formes plutôt non labiles qui ne seraient captées que lentement. L'examen du tableau 4.24 montre qu'après un temps de contact de 30 min, la résine a capté $\sim 153 \mu\text{g Al/L}$, laissant $\sim 184 \mu\text{g Al/L}$ (55%) en solution. D'après les résultats antérieurs, ce temps de contact devrait permettre l'échange d'environ 85% de l'aluminium inorganique monomère initialement présent dans l'échantillon (cf. section 4.6.2; pH = 5.1). En se servant de ce facteur de correction, et en négligeant la contribution fournie par l'aluminium "non labile" capté pendant les premières 30 min, on peut estimer une concentration originale d'aluminium labile d'environ $180 \mu\text{g Al/L}$ (53%). Par ailleurs, si on prend la partie de la courbe comprise entre 60 et 150 min, pour l'extrapoler jusqu'à $t = 0$ (ordonnée à l'origine), on obtient à peu près le même résultat (53%).

Dans un deuxième temps, afin d'évaluer le rôle que pourraient jouer les acides fulviques dans l'eau naturelle et vérifier les résultats obtenus antérieurement dans les solutions synthétiques (section 4.6.4), nous avons répété cette expérience avec de l'eau naturelle, mais cette fois-ci en présence d'un ajout de l'acide fulvique. Un sous-échantillon de l'eau du ruisseau no 5 fut équilibré pendant 24 h à la température de la pièce avec un ajout de l'acide fulvique étalon (20 mg/L), filtré (Nuclepore, $0.4 \mu\text{m}$), subdivisé ($3 \times 400 \text{ mL}$) et mis en contact avec la résine ($1\text{g} / 400 \text{ mL}$) selon le protocole habituel.

Tableau 4.24 : Captage de l'aluminium par la résine Chelex-100 en fonction du temps
 — eau naturelle (ruisseau no 5 - Tantaré).

Essai (a) (b)

Temps (min)	no 1	no 2	no 3	[Al] ^(b)	%
	[Al]	[Al]	[Al]	moyenne	
0	337	337	337	337	100
5	244	248	288	260 ± 24	77
10	274	284	278	279 ± 5	83
20	190	232	222	215 ± 22	64
30	182	194	176	184 ± 9	55
60	130	142	126	133 ± 8	39
150	90	96	90	92 ± 3	27

(a) pH initial = 4.6; pH final = 5.1.

(b) Concentrations d'aluminium exprimées en µg/L, déterminées par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme (fournaise GTA - 95); concentration moyenne ± écart-type (n = 3).

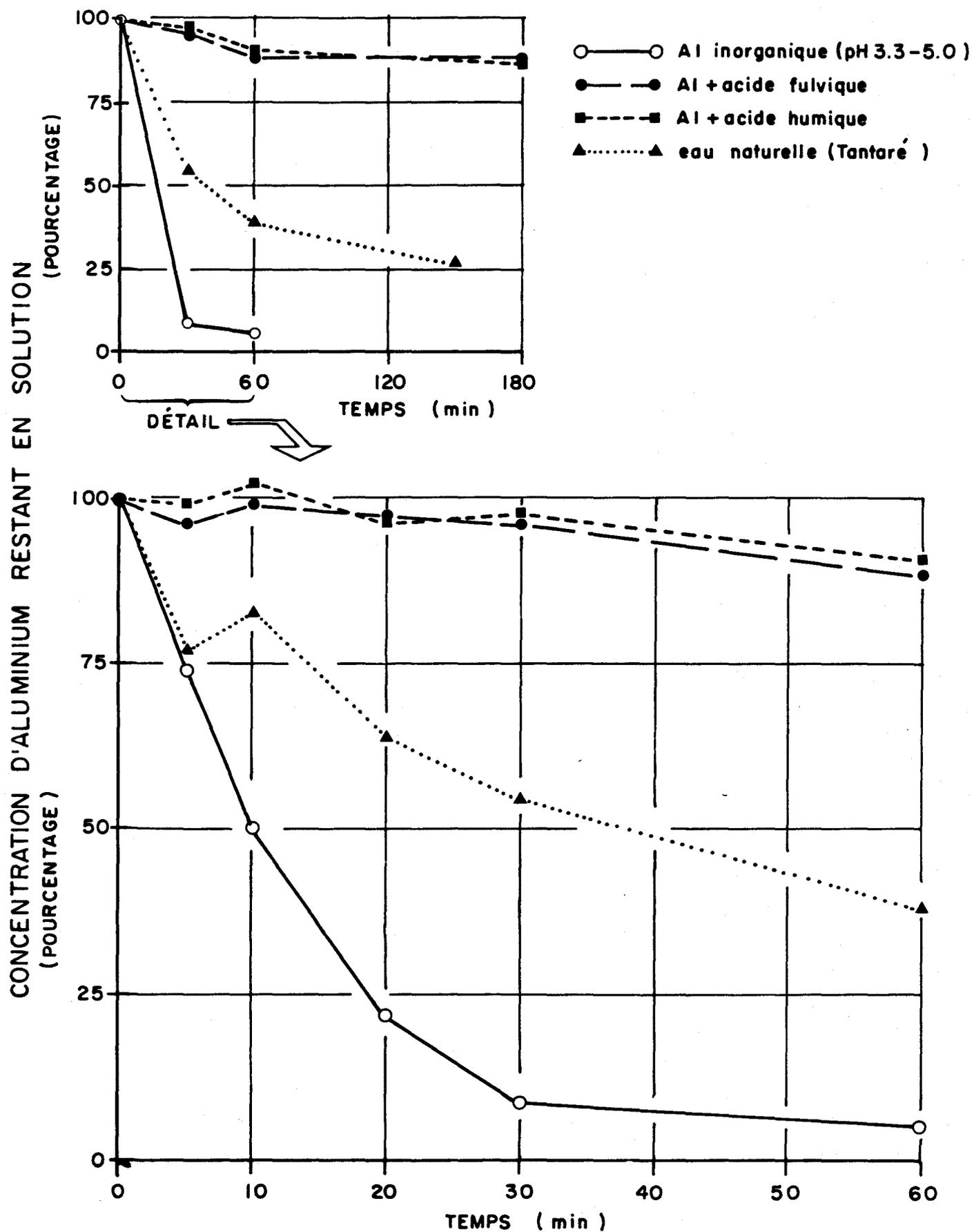


Figure 4.5: Cinétique du captage de l'aluminium par la résine Chelex-100 dans des eaux synthétiques et dans une eau naturelle.

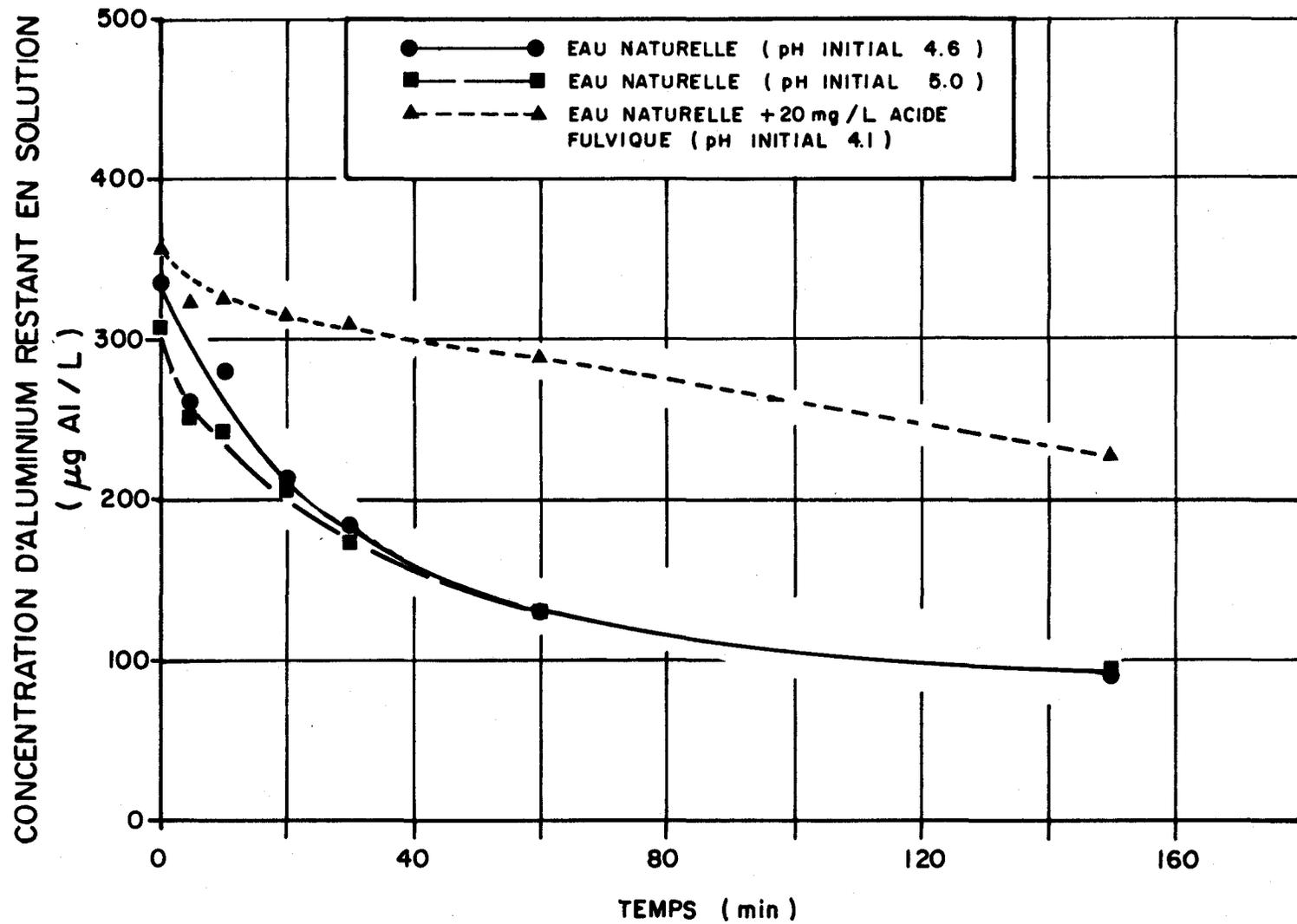


Figure 4.6: Cinétique du captage de l'aluminium par la résine Chelex-100 dans une eau naturelle - effet de l'ajustement initial du pH et de l'ajout de l'acide fulvique.

Comme prévu, l'ajout de l'acide fulvique change la spéciation de l'aluminium initialement présent (figure 4.6), la vitesse de l'échange de l'aluminium avec la résine étant réduite de manière importante. En présence de l'acide fulvique, la vitesse d'échange demeure à peu près constante durant toute la période de contact, sauf peut-être les premières 5-10 min, et elle est semblable à celle notée vers la fin de l'expérience avec l'eau naturelle non modifiée (60-150 min). Signalons, cependant, que cette vitesse d'échange demeure plus rapide que celle observée dans les solutions synthétiques contenant ce même acide fulvique (voir figure 4.5). Ceci reflète probablement les concentrations initiales d'aluminium dans les deux systèmes: $[Al]^0 = 130 \mu\text{g/L}$ dans les solutions synthétiques; $[Al]^0 = 337 \mu\text{g/L}$ dans l'eau naturelle. L'acide fulvique possède toute une gamme de sites complexants, certains étant plus forts que d'autres (c'est-à-dire qu'ils forment des complexes plus stables - Underdown *et al.*, 1982). À de faibles concentrations d'aluminium, le métal se lierait surtout aux sites de haute affinité au sein de l'acide fulvique et serait donc moins facilement échangeable avec la résine; à des concentrations plus élevées, une partie de l'aluminium commencerait à se lier aux sites d'affinité réduite et serait donc plus facilement échangeable avec la résine. Les résultats obtenus ici sont cohérents avec une telle explication.

4.6.6 Reproductibilité de la technique d'échange ionique avec la résine Chelex-100.

Au cours de la mise au point de la technique d'échange ionique, tous les essais étaient réalisés selon un protocole expérimental semblable à celui indiqué sur la figure 4.3. Ce protocole impliquait l'agitation de la résine avec l'échantillon à tester et des prélèvements successifs de sous-échantillons à partir de cette suspension, après 5, 10, 20, 30, 60 et 150/180 min. Cette procédure a fourni beaucoup de données concernant la cinétique de l'échange de l'aluminium avec la résine, mais elle est beaucoup trop lourde pour être employée pour des séries d'échantillons à analyser dans le cadre de l'opération d'un réseau de surveillance. Il s'agit, en effet, de choisir un temps de contact standard et de ne prélever qu'un seul aliquote du surna

geant. Idéalement, ce temps de contact serait suffisamment long pour permettre l'échange de tout l'aluminium inorganique monomère mais également assez court pour ne pas entraîner un échange appréciable des formes organiques de l'aluminium. D'après les résultats obtenus jusqu'à maintenant, avec des solutions synthétiques et avec l'eau du ruisseau no 5 dans le bassin versant du lac Tantaré, il nous semble que ce temps optimal se trouve quelque part entre 30 et 60 min (cf. figures 4.4 - 4.6).

Aux fins de la présente étude, nous avons opté pour un temps de contact avec la résine de 30 min; tous les essais avec les échantillons d'eau naturelle provenant de lacs sur le Bouclier canadien (voir section 5) ont été réalisés selon cette approche. Afin de vérifier la reproductibilité de la procédure, nous avons déterminé les proportions relatives d'aluminium labile et d'aluminium non labile dans six sous-échantillons de l'eau du ruisseau no 5 (tableau 4.25). Le coefficient de variation pour les six mesures en parallèle était de l'ordre de 12% (7% si on éliminait le résultat de l'essai no 6), ce qui nous semble acceptable.

Tableau 4.25 : Précision de la technique d'échange ionique avec la résine Chelex-100
— eau naturelle^(a).

No d'essai ^(b)	Concentration d'aluminium non labile ^(c)
1	150
2	160
3	175
4	155
5	148
6	200
	moyenne = 165
	écart-type = 20

(a) Eau du ruisseau no 5, filtrée (Nuclepore 0.4 μm).

(b) Essais réalisés avec résine Chelex pré-équilibrée à pH = 5.0, [Ca] = 1.0 mg/L; [Mg] = 0.5 mg/L. Concentration de résine = 0.25 g/100 mL. Temps de contact = 30 min.

(c) Concentrations d'aluminium en solution exprimées en $\mu\text{g/L}$, déterminées par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme (fournaise GTA-95).

5. APPLICATION DE LA MÉTHODOLOGIE ANALYTIQUE À DES LACS REPRÉSENTATIFS SITUÉS SUR LE BOUCLIER CANADIEN.

5.1 Choix des lacs et campagne d'échantillonnage

Afin d'évaluer la performance analytique de la méthodologie mise au point dans nos laboratoires pour déterminer la spéciation de l'aluminium dans les eaux naturelles (section 4), nous l'avons appliquée à des échantillons d'eau provenant de dix lacs situés sur le Bouclier canadien au nord de Québec dans le Parc des Laurentides. Après consultation avec les délégués scientifiques du ministère de l'Environnement (M. R. Lemieux / Mlle D. Duval), il a été décidé de choisir ces 10 lacs parmi le groupe de 35 lacs étudiés par le ministère au cours de l'hiver 1980-81 (Auclair et al., 1981). En sélectionnant les 10 lacs à échantillonner de nouveau cette année, nous avons tenu compte des résultats analytiques obtenus l'an dernier, dans le but de couvrir une gamme représentative de valeurs pour certains paramètres clé (pH, couleur, [Al]). Nous avons également tenu compte de la régression linéaire entre {Al dissous - ($[Al^{+3}] + [Al(OH)_x]$)} et l'absorbance à 540 nm rapportée pour ces mêmes lacs (Auclair et al., 1981), en essayant de choisir un nombre équivalent de lacs au-dessus de, sur, et au-dessous de la droite de régression. Les lacs suivants furent finalement choisis: Talayarde, Antoine, Montendre, Cannox, Deslauriers, Bouteille, Beaudry, McLish, Brosseau et St-Édouard (voir figure 5.1). Avec ce choix on couvrait une gamme de valeurs appréciable pour les paramètres suivants (données de la campagne du 24 février 1981: Auclair et al., 1981).

pH	:	4.95 (McLish) - 5.70 (Beaudry)
Al dissous	:	208 µg/L (McLish) - 97 µg/L (Beaudry)
couleur	:	15 (McLish) - 5 (plusieurs lacs)
<u>surface bassin versant</u> surface lac	:	75/1 (Montendre) - 10/1 (Bouteille, Brosseau, Cannox)

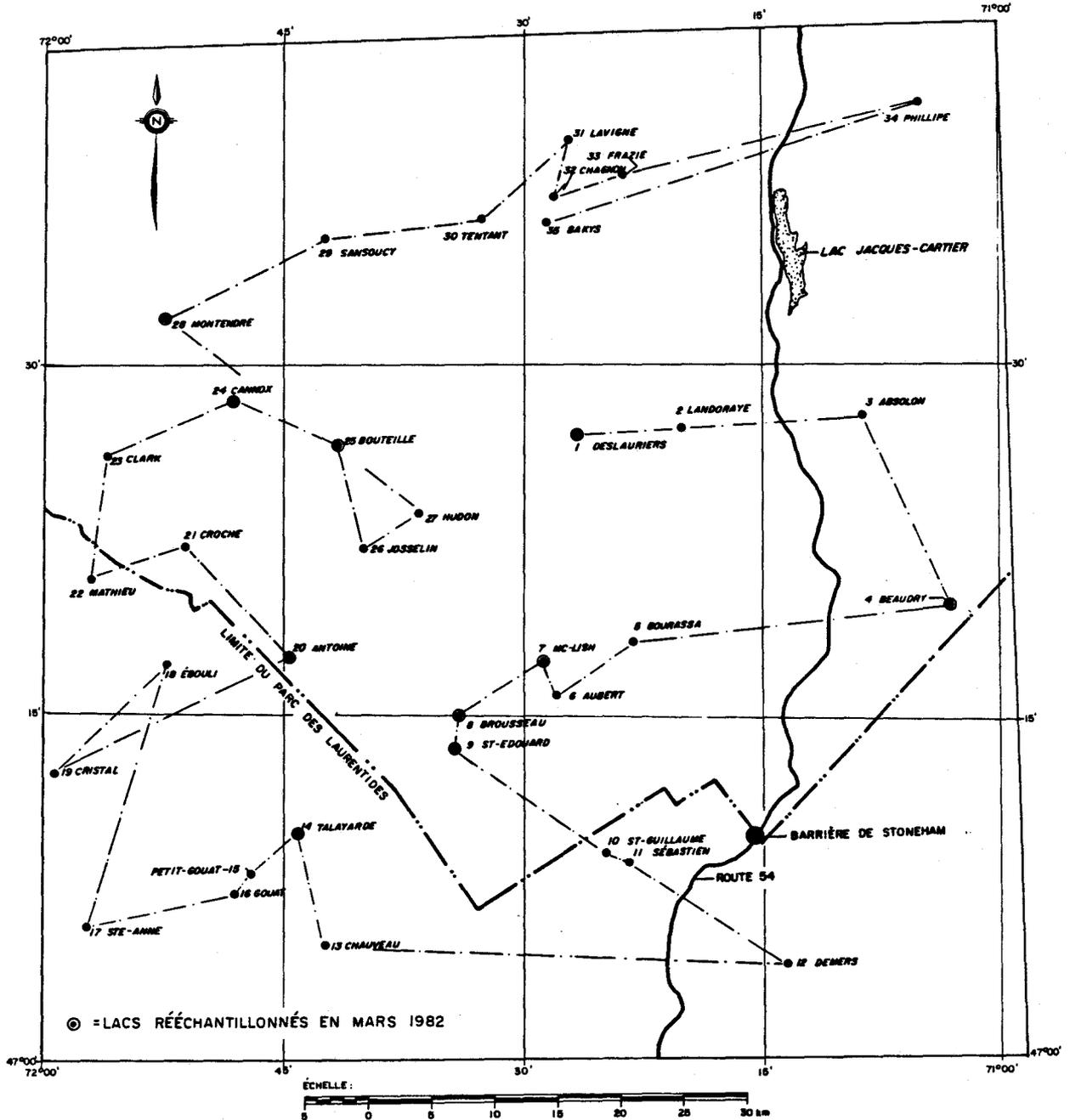


Figure 5.1: Localisation de l'ensemble de lacs échantillonnés au cours de 1980-81 (Auclair et al., 1981) et identification de ceux rééchantillonnés en mars 1982.

L'échantillonnage de ces lacs s'est déroulé le 8 mars 1982 dans l'ordre indiqué ci-haut, le déplacement entre les stations étant effectué par hélicoptère. L'équipe d'échantillonnage comprenait le pilote de l'hélicoptère, M. Brian Jenner, M. Gérard Croteau (Environnement Canada) et M. René Bougie (INRS-Eau). A chaque station on s'éloignait de l'appareil d'environ 3 m pour enlever la neige au-dessus de la glace avec une pelle et percer un trou dans la glace avec une perceuse entraînée par un moteur à essence. Après avoir enlevé le frasil dans le trou à l'aide d'une louche, on rinçait la bouteille d'échantillonnage en polyéthylène (1L) ainsi que le contenant de 4 L trois fois avec de l'eau de lac. Enfin, on prélevait des échantillons intégrés de la colonne d'eau (10 m lorsque possible) à l'aide d'une bouteille de mariotte qui était descendue et remontée à vitesse constante; un seul échantillon composite de 4 L était préparé à partir de 4 échantillons individuels. Si par inadvertance on laissait la bouteille d'échantillonnage toucher le fond, remettant en suspension des sédiments, on creusait un autre trou pour échantillonner dans une eau non troublée. Aussitôt l'échantillon composite préparé, on le plaçait dans une glacière ($\sim 0^{\circ}\text{C}$) et à l'obscurité. À la fin de la journée d'échantillonnage, les échantillons furent transportés au laboratoire de l'INRS-Eau où ils étaient entreposés au réfrigérateur (4°C) et à l'obscurité jusqu'à l'analyse.

5.2 Protocole expérimental

La détermination de la spéciation de l'aluminium dans ces échantillons a commencé le lendemain de l'échantillonnage selon le protocole expérimental présenté sur la figure 5.2; la procédure suivie dans chaque étape indiquée sur cette figure était celle dont la mise au point a été décrite dans la section 4. Parallèlement à cette démarche, on a également déterminé certains paramètres additionnels selon le schéma montré sur la figure 5.3. Un résumé des méthodes analytiques employées pour mesurer ces paramètres complémentaires figure au tableau 5.1. Relativement à ces mesures, signalons l'aide précieuse que nous a fournie le laboratoire d'Environnement Québec situé au Complexe scientifique.

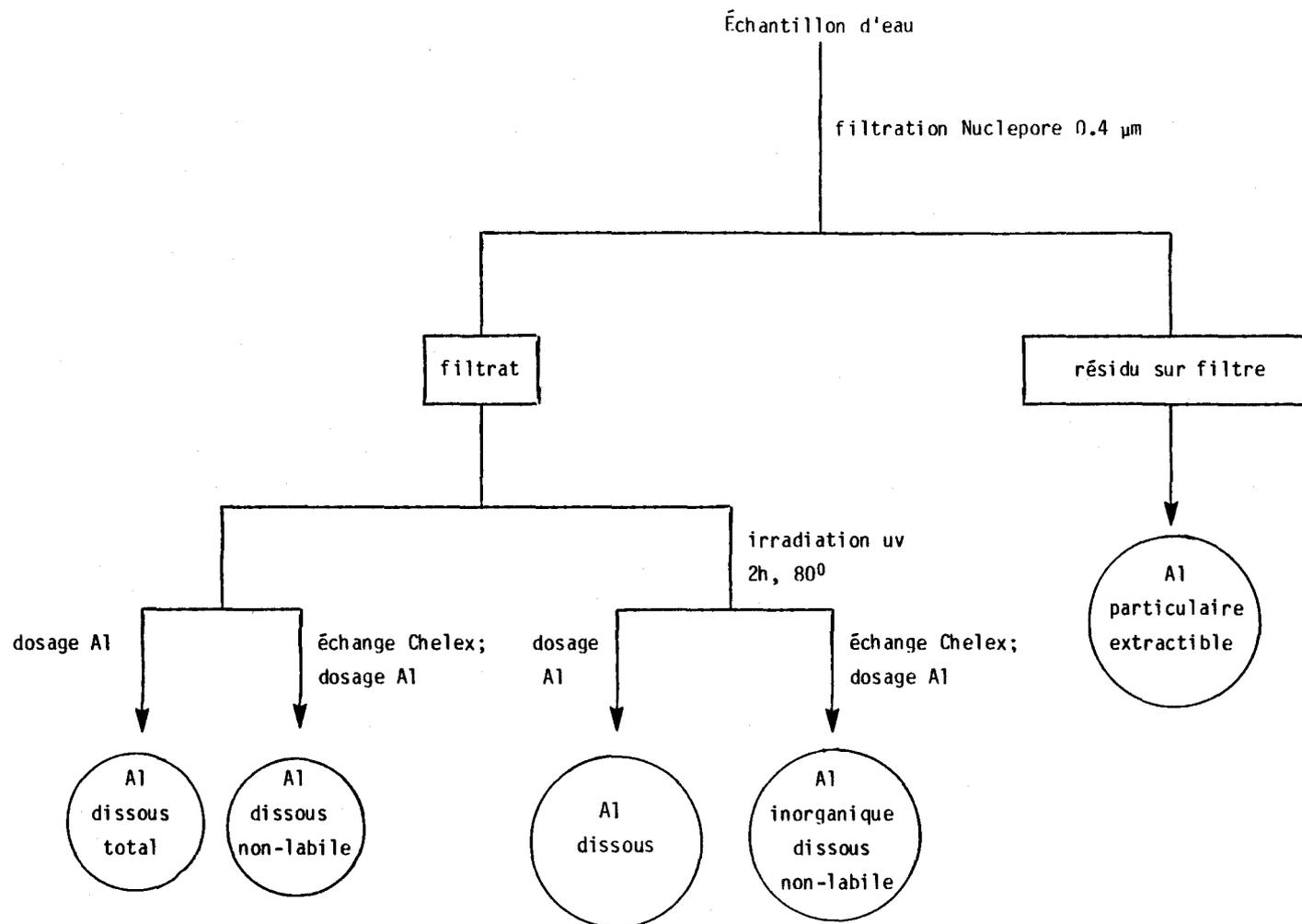


Figure 5.2 : Schéma analytique employé pour déterminer la spéciation de l'aluminium dans les échantillons d'eau de lac.

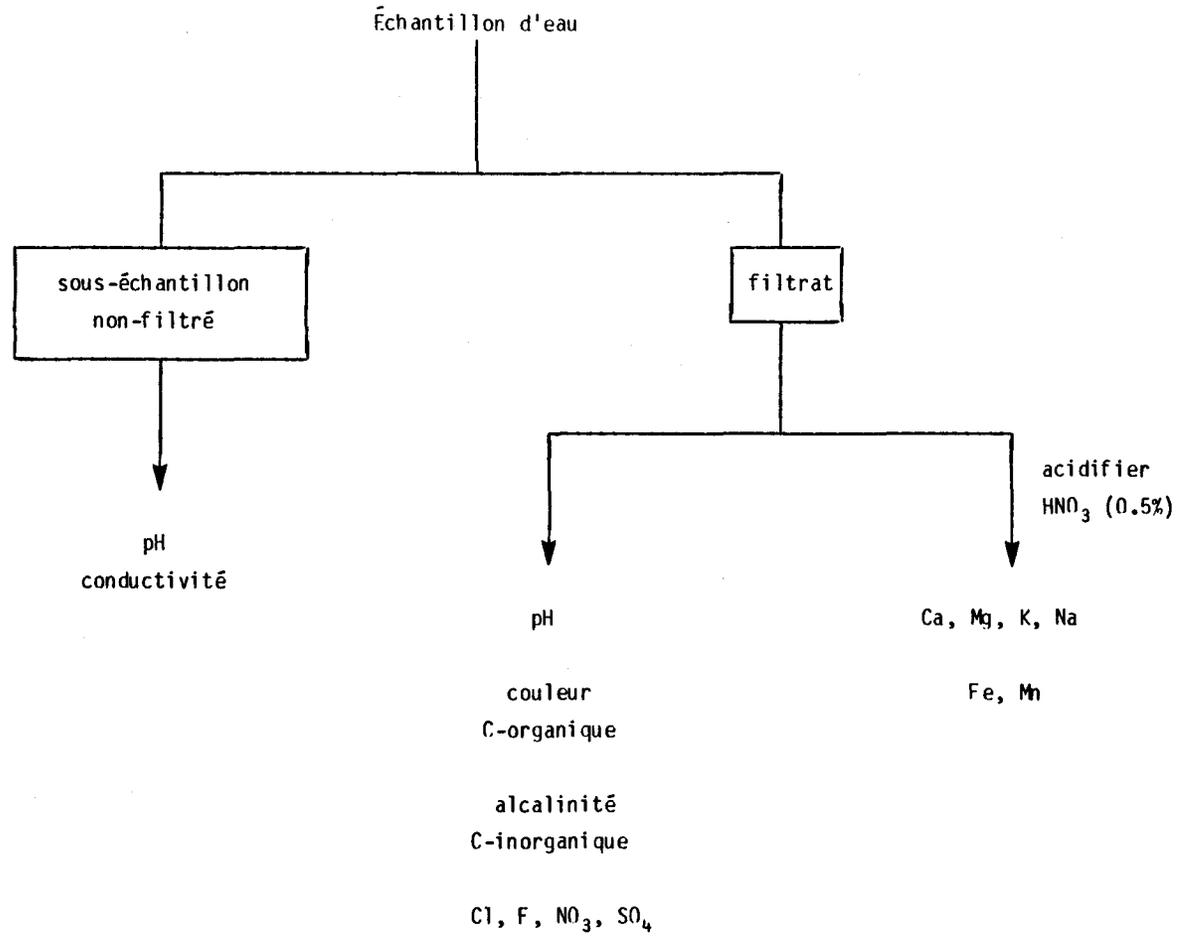


Figure 5.3 : Schéma analytique employé pour déterminer les paramètres complémentaires dans les échantillons d'eau de lac.

Tableau 5.1 : Méthodes analytiques employées pour déterminer les paramètres complémentaires.

<u>paramètres</u>	<u>méthodes</u>
pH	électrométrie
conductivité	conductivimétrie
couleur	spectrophotométrie (285, 540 nm)
C-inorganique/C-organique	combustion (150 ⁰ C/950 ⁰ C) C, dosage CO ₂
alcalinité	titrimétrie Gran
SO ₄	colorimétrie (calmagite) ^(a)
Cl	titrage conductimétrique (Hg(NO ₃) ₂) ^(a)
F	électrode sélective
NO ₃	chromatographie ionique
Ca, Mg, K, Na	absorption atomique (flamme)
Fe	absorption atomique (sans flamme)
Mn	absorption atomique (sans flamme)

(a) Analyse réalisée dans les laboratoires d'Environnement Québec, Complexe scientifique, Ste-Foy, Québec.

Afin d'évaluer la possibilité de conserver des échantillons d'eau naturelle avant d'entreprendre la détermination de la spéciation de l'aluminium, nous avons vérifié si des changements de spéciation survenaient après le prélèvement des échantillons d'eau de lac, c'est-à-dire pendant l'entreposage de ces échantillons à $< 4^{\circ}$ C dans l'obscurité. Dans cette optique, la détermination de la spéciation de l'aluminium fut reprise au complet (figure 5.2) après 14 jours de conservation, pour 9 des 10 lacs (dans le cas du lac St-Édouard il ne restait pas suffisamment d'eau).

5.3 Résultats des mesures effectuées sur les eaux de lac

Les résultats d'analyse pour les divers paramètres complémentaires sont présentés dans le tableau 5.2; pour les paramètres clés on peut noter les gammes de variation suivantes:

pH (non filtré): 4.73 (St-Édouard) - 6.96 (Beaudry)
 C-organique (mg/L): 1.7 (Beaudry) - 5.5 (Deslauriers)
 absorbance à 285 nm: 0.090 (Montendre) - 0.233 (Brosseau)
 Al dissous (μ g/L): 21 (Beaudry) - 350 (Brosseau)

Les concentrations totales en aluminium (dissous + particulaire) varient entre 43 et 366 μ g/L. Comme le démontrent les résultats de la détermination de la spéciation physique de l'aluminium (tableau 5.3), les formes "dissoutes" ($< 0.4 \mu$ m) prédominent dans tous les lacs échantillonnés (84-96%), à l'exception du lac Beaudry (48%). Pour ces formes dissoutes, la proportion d'aluminium labile avant photolyse varie de manière appréciable d'un lac à l'autre (0-48% Al labile; tableau 5.4). À partir de ces concentrations d'aluminium labile, en faisant l'hypothèse que tout cet aluminium était inorganique (cf. section 4.6) et en tenant compte de la composition globale des échantillons (paramètres complémentaires: tableau 5.2), nous avons calculé la spéciation théorique de l'aluminium à l'aide d'un modèle mathématique d'équilibres chimiques (PARKE-II: voir Annexe). Les résultats de ces calculs sont présentés dans le tableau 5.5.

Après photolyse, la proportion d'aluminium labile est à la fois beaucoup plus élevée et moins variable d'un lac à l'autre que dans les échantillons

non-irradiés (90-97% Al labile; tableau 5.6). Par ailleurs, la comparaison des tableaux 5.4 et 5.6 montre que la procédure de photo-oxydation a provoqué non seulement une augmentation marquée de la proportion d'aluminium labile, mais également des changements dans la concentration totale d'aluminium dissous (cf. section 4.5). Ces changements de concentration ont été compilés dans le tableau 5.7; les gains apparents en aluminium ne sont probablement pas significatifs, mais les pertes d'aluminium atteignent parfois des proportions importantes, notamment dans le cas des lacs Antoine, Talayarde, Cannox et Brosseau.

Les résultats de la deuxième série de mesures de spéciation, effectuées sur les eaux de lac après une période d'entreposage de 14 jours au froid, figurent aux tableaux 5.8 (spéciation physique) et 5.9 (spéciation chimique).

Tableau 5.2 : Résultats analytiques de la campagne d'échantillonnage du 8 mars 1982.

Nom du lac	pH (NF)	pH (F)	Cond. μ mhos/cm	absorbance 285 nm	C-inorganique mg C/L	C-organique mg C/L	alcalinité mg C/L	NO ₃ mg/L	SO ₄ mg/L	Cl mg/L	F mg/L	Ca mg/L	Mg mg/L	K mg/L	Na mg/L	Fe mg/L	Mn mg/L	Al μ g/L
TALAYARDE	5.83	5.84	23	0.106	0.3	3.4	0.30	4.3	3.5	0.6	.03	2.10	0.39	0.38	0.74	0.1	0.01	124
ANTOINE	5.92	5.40	24	0.151	0.2	3.2	0.20	1.9	4.0	0.4	.03	1.39	0.30	0.21	0.51	0.1	0.03	99
CANNOX	6.22	5.90	23	0.187	0.2	5.9	0.42	1.2	3.0	0.5	.03	1.41	0.31	0.25	0.55	0.5	0.05	101
MONTENDRE	6.20	5.98	20	0.090	0.5	4.9	0.45	1.3	4.5	0.4	.04	1.87	0.42	0.23	0.71	0.2	0.03	148
BOUTEILLE	5.67	-	16	0.173	0.2	3.5	0.12	4.7	3.0	0.4	.03	1.19	0.26	0.24	0.51	0.1	0.02	133
DESLAURIERS	5.87	5.84	19	0.111	0.2	5.5	0.25	0.8	3.5	0.4	.04	1.42	0.35	0.17	0.56	0.2	0.02	147
BEAUDRY	6.96	6.38	19	0.156	1.7	1.7	2.1	5.4	3.5	0.5	.05	2.73	0.73	0.28	1.16	0.1	0.11	21
MCLISH	6.26	6.10	24	0.104	0.5	6.7	0.55	1.3	2.0	0.2	.04	1.55	0.35	0.21	0.70	0.8	0.05	183
BROUSSEAU	5.01	4.95	19	0.233	0.2	5.2	0.03	0.9	4.0	0.4	.03	1.10	0.23	0.16	0.51	0.1	0.03	350
ST-EDOUARD	4.73	4.68	36	0.045	0.2	3.9	0.16	0.5	3.5	0.2	.03	0.69	0.14	0.12	0.39	0.1	0.02	320

Tableau 5.3 : Spéciation physique de l'aluminium dans quelques lacs sur le Bouclier canadien.

<u>Nom du lac</u>	Al dissous		Al particulaire		Al total <u>µg/L</u>
	<u>µg/l</u>	<u>%</u>	<u>µg/L</u> ^(a)	<u>%</u>	
Talayarde	124	89	16±13	11	140
Antoine	99	89	12±7	11	111
Cannox	101	86	16±4	14	117
Montendre	148	86	24±12	14	172
Bouteille	133	89	16	11	149
Deslauriers	147	84	29±9	16	176
Beaudry	21	48	22±10	52	43
McLish	183	89	23±11	11	206
Brosseau	350	96	16±8	4	366
St-Édouard	320	96	15±10	4	335

(a) Valeur moyenne ± écart-type (n = 3 ou 4, sauf dans le cas du lac Beaudry).

Tableau 5.4 : Spéciation chimique de l'aluminium dissous dans quelques lacs sur le Bouclier canadien (avant photo-oxydation de la matière organique).

Nom du lac	Al dissous total	Al labile		Al non-labile	
	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	(%)	($\mu\text{g/L}$)	(%)
Talayarde	124	10-23	15	101-114	85
Antoine	99	25-34	30	65-74	70
Cannox	101	11-17	14	84-90	86
Montendre	148	47-61	36	87-101	64
Bouteille	133	59-70	48	63-74	52
Deslauriers	147	34-48	28	99-113	72
Beaudry	21	0	0	21	100
McLish	183	35-43	21	140-148	79
Brosseau	350	160-165	46	185-190	54
St-Édouard	320	147-155	47	165-173	53

Tableau 5.5 : Spéciation calculée pour l'aluminium labile dissous dans quelques lacs sur le Bouclier canadien.

Nom du lac	sur saturé Al(OH) ₃	Al labile dissous (a) (µg/L)	Formes d'aluminium (%) ^(b)							
			Al ⁺³	Al(OH) ⁺²	Al(OH) ₄ ⁻	Al ₈ (OH) ₂₀ ⁺⁴	AlSO ₄ ⁺	AlF ⁺²	AlF ₂ ⁺	AlF ₃ ⁰
Talayarde	oui	16 13*	3 3	23 25	11 12	16 7	- -	32 36	14 16	- -
Antoine	non	29	8	23	1	-	-	53	14	-
Cannox	oui	14 10*	2 3	21 24	15 17	21 7	- -	27 33	13 16	- -
Montendre	oui	54 9*	1 2	6 19	7 24	72 3	- -	8 30	5 21	- -
Bouteille	non	64	12	32	1	9	1	40	5	-
Deslauriers	oui	41 16*	1 3	11 20	5 10	52 7	- -	19 38	11 22	- -
Beaudry	non	-	-	-	-	-	-	-	-	-
McLish	oui	39 6*	- 1	5 16	14 45	70 2	- -	6 20	4 15	- 1
Brosseau	non	162	37	36	-	-	2	24	1	-
St-Edouard	non	151	46	25	-	-	2	26	1	-

(a) Lorsque la concentration mesurée d'aluminium labile dissous est inférieure à la limite de solubilité de Al(OH)₃(s), on n'effectue le calcul que pour la concentration mesurée; lorsque la concentration mesurée dépasse la limite de solubilité (lacs Talayarde, Cannox, Montendre, Deslauriers et McLish), on donne à la fois la concentration mesurée et celle calculée comme la solubilité maximum à l'équilibre (indiquée par un astérisque).

(b) Spéciation calculée avec le modèle PARKE II (voir Annexe).

Tableau 5.6 : Spéciation chimique de l'aluminium dissous dans quelques lacs sur le Bouclier canadien (après photo-oxydation de la matière organique).

<u>Nom du lac</u>	<u>Al dissous</u>	<u>Al labile</u>		<u>Al non-labile</u>	
	<u>($\mu\text{g/L}$)</u>	<u>($\mu\text{g/L}$)</u>	<u>(%)</u>	<u>($\mu\text{g/L}$)</u>	<u>(%)</u>
Talayarde	90	79-85	92	5-11	8
Antoine	63	58-59	93	4-5	7
Cannox	78	71-74	93	4-7	7
Montendre	163	150-152	93	11-13	7
Bouteille	113	107-108	95	5-6	5
Deslauriers	160	153-154	96	6-7	4
Beudry	18	17	94	1	6
McLish	185	166-181	94	4-19	6
Brosseau	280	250-256	90	24-30	10
St-Édouard	353	349-350	96	13-14	4

Tableau 5.7 : Effet de la photo-oxydation sur la spéciation de l'aluminium dissous dans les eaux de quelques lacs sur le Bouclier canadien.

Nom du lac	Concentration initiale d'aluminium dissous	Perte d'aluminium non-labile après photolyse	Perte ou gain d'aluminium dissous après photolyse	
	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	Δ (%)
Talayarde	124	-100	-34	-27
Antoine	99	- 65	-36	-36
Cannox	101	- 82	-23	-23
Montendre	148	- 82	+15	+10
Bouteille	133	- 63	-20	-15
Deslauriers	147	-100	+13	+ 9
Beaudry	21	- 20	- 3	-14
McLish	183	-133	+ 2	+ 1
Brosseau	350	-161	-70	-20
St-Édouard	320	-156	+33	+ 7

Tableau 5.8 : Spéciation physique de l'aluminium dans les eaux de lac après une période de conservation de 14 jours.

<u>Nom du lac</u>	Al dissous		Al particulaire		Al total <u>µg/L</u>
	<u>µg/L</u>	<u>%</u>	<u>µg/L</u>	<u>%</u>	
Talayarde	177	97	5-7	3	183
Antoine	127	93	9-10	7	137
Cannox	125	89	13-18	11	141
Montendre	208	94	11-17	6	222
Bouteille	155	89	14-23	11	174
Deslauriers	203	95	7-13	5	213
Beaudry	44	81	9-11	19	54
McLish	192	81	41-50	19	238
Brosseau	565	98	12-13	2	578
St-Édouard ^(a)	-	-	-	-	-

(a) Volume d'échantillon insuffisant pour analyse.

Tableau 5.9 : Spéciation chimique de l'aluminium dissous dans les eaux de lac après une période de conservation de 14 jours (sans photo-oxydation de la matière organique).

<u>Nom du lac</u>	<u>Al dissous</u>	<u>Al labile</u>		<u>Al non-labile</u>	
	<u>total</u> <u>(µg/L)</u>	<u>(µg/L)</u>	<u>(%)</u>	<u>(µg/L)</u>	<u>(%)</u>
Talayarde	177	46-57	29	120-131	71
Antoine	127	23-29	20	98-104	80
Cannox	125	11-14	10	111-114	90
Montendre	208	52-56	26	152-156	74
Bouteille	155	27-37	21	118-128	79
Deslauriers	203	43-57	25	146-160	75
Beaudry	44	10	23	34	77
McLish	192	40-43	22	149-152	78
Brosseau	565	287-293	51	272-278	49
St-Édouard	(a)	-	-	-	-

(a) Volume d'échantillon insuffisant pour analyse.

5.4 Discussion

L'échantillonnage et l'analyse des eaux de lac au printemps 1982 avaient pour buts, non pas l'étude de la spéciation de l'aluminium dans ces eaux, mais plutôt l'évaluation de la performance analytique de la méthodologie développée dans la première partie de l'étude et la formulation de recommandations quant à son application au niveau d'un réseau de surveillance de la qualité de l'eau. Par conséquent, dans cette discussion des résultats nous avons mis l'accent sur ces aspects méthodologiques, en considérant d'abord les résultats obtenus immédiatement après le prélèvement et ensuite les effets d'entreposage.

5.4.1 Spéciation physique de l'aluminium

Les valeurs obtenues pour l'aluminium particulaire sont faibles ($< 30 \mu\text{g/L}$) et relativement constantes; cependant, dans le cas du lac Beaudry, elles représentent plus de 16% de l'aluminium total. Signalons que ce lac se distingue également en ce qui concerne le pH (valeur de pH la plus élevée) et la concentration totale en aluminium (niveau le plus faible). Vu que l'échantillonnage des lacs s'est déroulé vers la fin de l'hiver, à une période où la teneur des eaux en suspensoides atteint normalement un minimum, il n'est peut-être pas surprenant que les concentrations d'aluminium particulaire soient si faibles et si uniformes dans l'espace. Il serait important de vérifier ces mêmes lacs (ou d'autres milieux) à d'autres périodes de l'année (ex.: pendant et après la débâcle au printemps) avant de décider s'il valait la peine d'introduire l'aluminium particulaire comme paramètre dans un réseau de surveillance et, si oui, avec quelle fréquence de mesure.

À l'examen du tableau 5.3 on notera que le coefficient de variation des valeurs obtenues pour l'aluminium particulaire est plutôt élevé. Nous croyons que ceci reflète le fait que ces déterminations furent réalisées selon une version préliminaire de la procédure définitive décrite dans l'Annexe. En effet, dans l'étape de la filtration des échantillons d'eau de lac, les membranes filtrantes furent récupérées à la fin de la filtration

sans rinçage (contamination variable par Al-dissous retenu sur la membrane mouillée). De plus, lors de la digestion des membranes avec de l'acide nitrique concentré, on ne faisait pas évaporer complètement l'acide nitrique; des expériences subséquentes ont démontré que la reproductibilité des mesures s'améliorait de beaucoup si on poursuivait la digestion jusqu'à l'obtention d'un résidu sec, lequel était ensuite repris dans de l'acide nitrique dilué.

5.4.2 Spéciation chimique de l'aluminium (mesurée)

Les résultats obtenus en traitant les eaux de lac avec la résine échangeuse d'ions (tableau 5.4) montrent la présence d'une fraction appréciable mais variable d'aluminium labile. Comme le démontre la figure 5.4, les concentrations d'aluminium labile semblent plus élevées dans les lacs à faible pH. Quant à la fraction d'aluminium non-échangeable, elle pourrait a priori comprendre des complexes organiques non-labiles d'aluminium (cf. sections 4.6.4 et 4.6.5) ou encore des formes inorganiques polymères (colloïdes ou complexes polynucléaires). L'observation que la photo-oxydation fait presque disparaître cette fraction (tableau 5.6) suggère que la majeure partie de l'aluminium non-labile initialement présent dans les échantillons d'eau se trouvait sous une forme organique; la photolyse viendrait libérer cet aluminium, le rendant échangeable vis-à-vis de la résine Chelex. D'autre part, on ne peut exclure complètement la contribution possible de formes inorganiques polymères métastables, qui coaguleraient lors de la photo-oxydation (donnant lieu à un précipité de $Al(OH)_3(s)$) à cause, par exemple, du chauffage ou encore de la destruction d'un revêtement organique protecteur. En effet, des pertes d'aluminium variables se sont produites au cours de la photo-oxydation, tout comme ce fut le cas lors de la mise au point de la méthode (section 4.5.2), mais ces pertes d'aluminium sont nettement inférieures à celles notées pour l'aluminium non-labile (comparer colonnes 4 et 3 respectivement dans le tableau 5.7). Il semble donc que la majeure partie de l'aluminium non-labile est effectivement de nature organique. À l'appui de cette conclusion, signalons que la concentration d'aluminium non-labile semble augmenter en fonction de l'absorbance à 540 nm (figure 5.5).

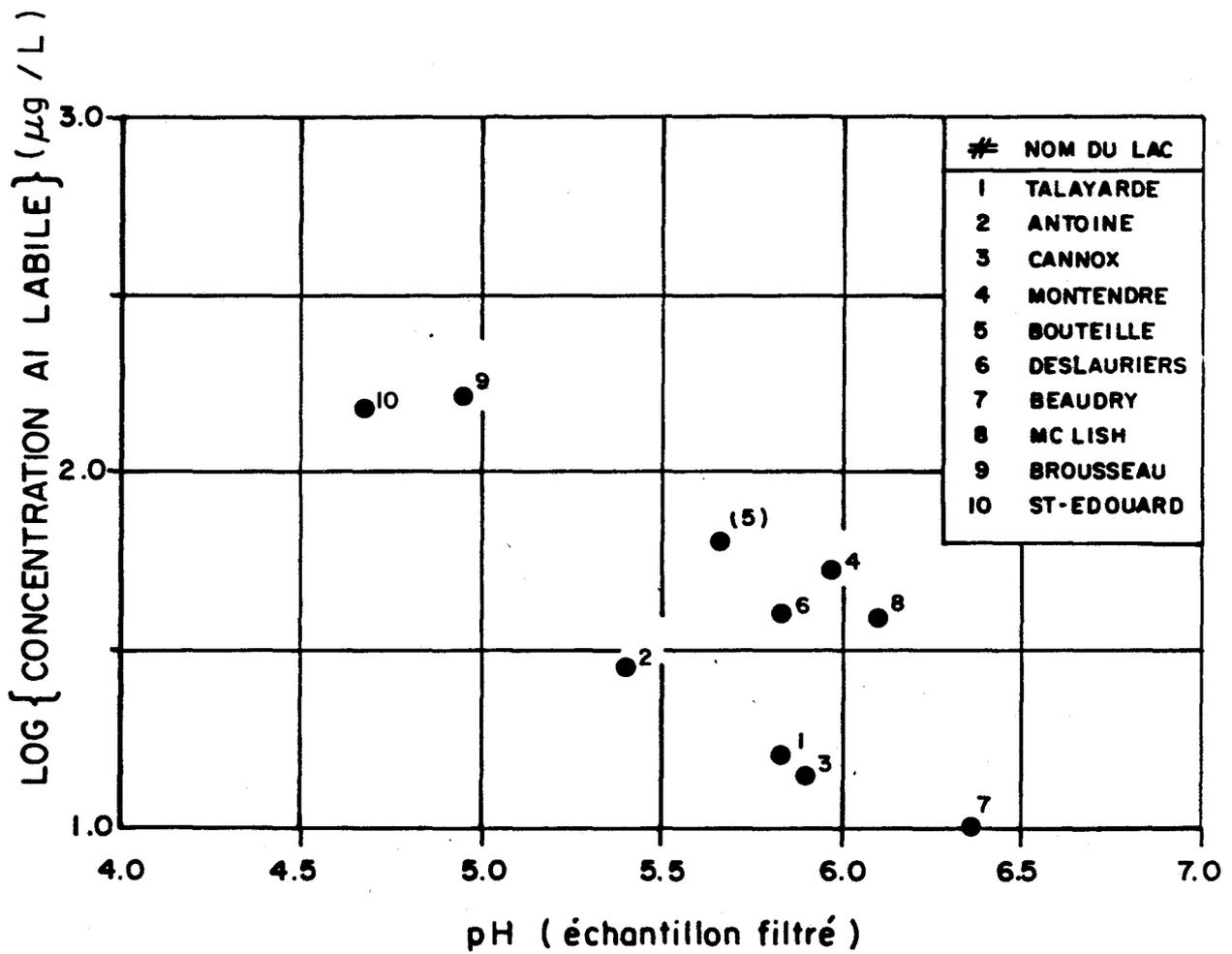


Figure 5.4: Relation entre la concentration d'aluminium dissous labile et le pH dans les eaux de quelques lacs sur le Bouclier canadien.

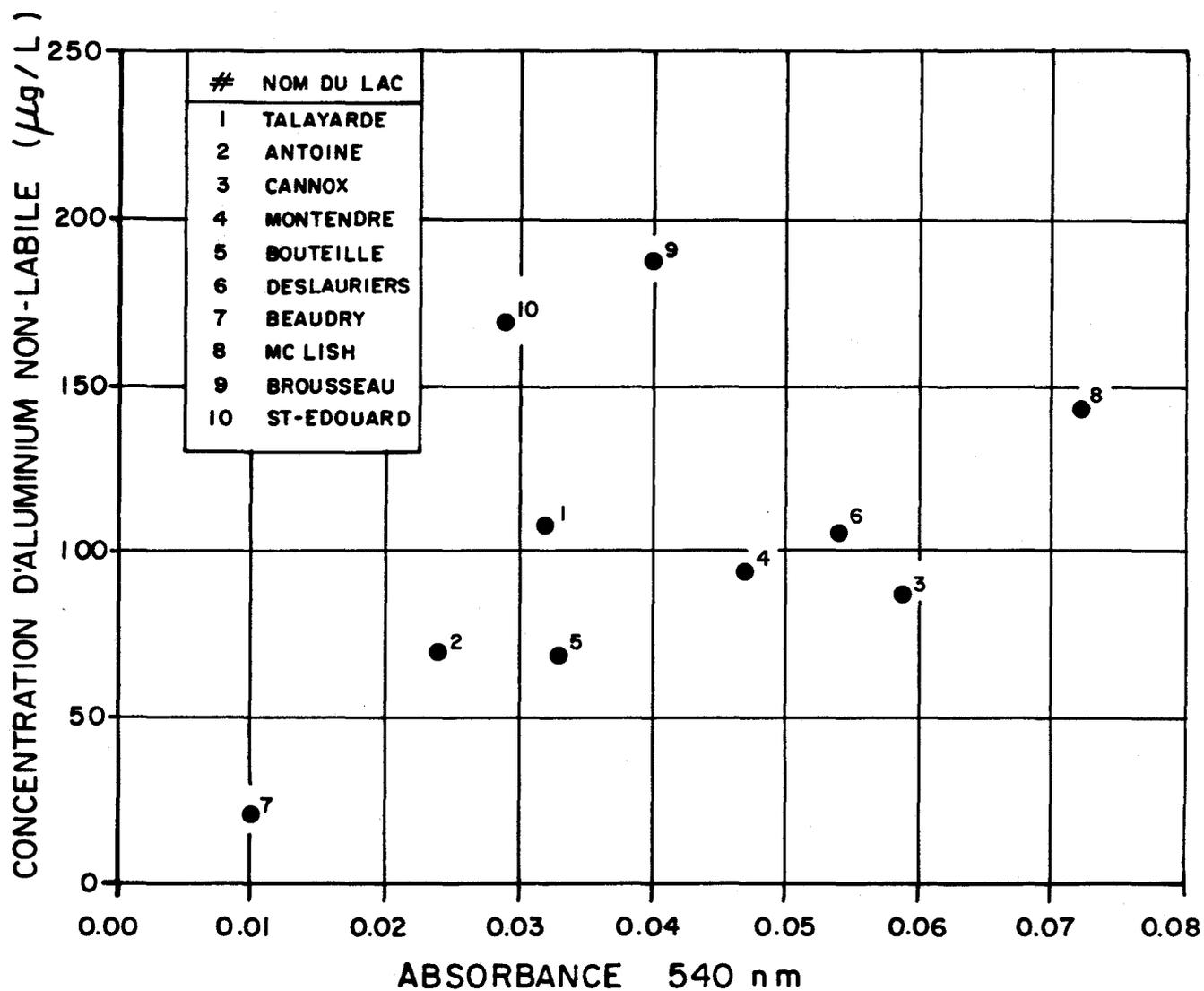


Figure 5.5: Relation entre la concentration d'aluminium dissous non-labile et l'absorbance à 540 nm pour les eaux de quelques lacs sur le Bouclier canadien.

Par ailleurs, d'autres chercheurs ont récemment rapporté des problèmes avec l'emploi de la photo-oxydation dans des schémas analytiques pour déterminer la spéciation des métaux traces dissous (Laxen et Harrison, 1981), notamment la formation de précipités bruns et des augmentations de pH au cours de la photo-oxydation. Dans nos essais, l'eau du lac McLish était la seule à donner un précipité visible après photo-oxydation, sans par contre que ceci ait influencé la récupération de l'aluminium dissous après photolyse (tableau 5.6). Signalons que cette même eau de lac avait également les teneurs les plus élevées en C-organique ainsi qu'en fer (tableau 5.2); il nous semble probable que la photo-dégradation de la matière organique complexante, accompagnée ou suivie d'une oxydation du Fe (II) en Fe(III), a provoqué la précipitation d'oxyhydroxydes de fer (III) dans cette eau. À cause de ces problèmes potentiels, même si la technique de photo-oxydation demeure un outil diagnostique fort utile (comme le démontrent les résultats de la présente étude), nous ne recommanderions pas son emploi systématique dans le cadre de l'opération d'un réseau de surveillance.

5.4.3 Spéciation chimique de l'aluminium (calculée)

Avant de considérer les résultats de l'application du modèle mathématique d'équilibres chimiques aux eaux de lac (tableau 5.5), il importe de souligner que même si ces simulations donnent des résultats numériques apparemment très précis, elles sont néanmoins entachées d'une imprécision inhérente liée à la qualité des données thermodynamiques de base (voir Annexe). Ceci dit, les résultats de calcul indiquent que les concentrations d'aluminium labile dépassent la limite de solubilité de $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ dans 5 des 10 lacs, le degré apparent de sursaturation étant particulièrement notable dans le cas des lacs Montendre, Deslauriers et McLish. L'examen des proportions relatives des différentes formes d'aluminium labile, telles que présentées dans les dernières colonnes du tableau 5.5, permet de dégager quelques tendances générales:

- Les contributions relatives de l'aquo-complexe, $Al(H_2O)_n^{+3}$, et du premier hydroxo-complexe, $Al(OH)^{+2}$, sont généralement faibles (< 30%), sauf pour les lacs à faible pH (Bouteille, Brosseau et St-Édouard).
- L'hydroxo-complexe anionique, $Al(OH)_4^-$, est toujours présent mais il n'atteint de concentration appréciable que pour les lacs à pH élevé (Montendre et McLish).
- La proportion relative du complexe polynucléaire, $Al_8(OH)_{20}^{+4}$, s'avère très variable (0-70%); les valeurs les plus élevées sont observées pour les lacs manifestant une sursaturation apparente d'aluminium (Montendre, McLish, Deslauriers, Cannox, Talayarde), si on utilise la concentration mesurée d'aluminium labile comme base de calcul.
- Le sulfato-complexe, $AlSO_4^+$, paraît négligeable.
- Les fluoro-complexes cationiques, AlF^{+2} et AlF_2^+ , sont souvent significatifs, même à faible pH (Brosseau et St-Édouard), et ceci malgré le fait que les concentrations de fluorures sont plutôt faibles dans les eaux de lac étudiées (30-50 μg F/L).

Rappelons que selon les résultats rapportés dans la section 4.6, toutes ces formes d'aluminium s'échangeraient rapidement avec la résine Chelex, à l'exception possible du complexe polynucléaire $Al_8(OH)_{20}^{+4}$.

5.4.4 Effets de l'entreposage des échantillons d'eau de lac sur la spéciation de l'aluminium.

Avant d'introduire une méthodologie analytique nouvelle au niveau d'un réseau de surveillance de la qualité des eaux, il importe de vérifier la stabilité des échantillons d'eau entre l'acte de prélèvement et l'analyse subséquente. Afin d'élucider ce point, nous avons effectué la détermination de la spéciation de l'aluminium dans les eaux de lac non seulement immédiatement après le prélèvement des échantillons, mais également après une période d'entreposage de 14 jours à $< 4^{\circ}$ C dans l'obscurité dans les bouteilles de polyéthylène (4 L) qui ont servi à recueillir l'échantillon composite original sur le terrain. La séquence des opérations se résume comme suit:

<u>opération</u>	<u>jour</u>
prélèvement	1
filtration	2-3; 15
échange ionique	4; 16
photolyse et échange ionique	5

Soulignons qu'il s'agissait d'entreposer des échantillons non-filtrés, lesquels n'ont évidemment pas été préservés par l'ajout d'acide fort.

La comparaison des premiers résultats analytiques (tableaux 5.3 et 5.4) avec ceux obtenus après entreposage (tableaux 5.8 et 5.9) fait ressortir d'importantes différences. D'abord, la concentration d'aluminium dissous a augmenté dans tous les échantillons (9 lacs sur 9) et ceci de manière appréciable dans plusieurs cas (tableau 5.10). Par ailleurs, les valeurs d'aluminium particulaire montrent la tendance inverse (6 lacs sur 9), mais ces diminutions paraissent trop faibles pour expliquer complètement les augmentations d'aluminium dissous observées. En d'autres termes, dans 8 des 9 lacs les concentrations totales en aluminium semblent avoir augmenté au cours de l'entreposage. Des vérifications analytiques ont permis de rejeter l'hypo-

thèse d'une erreur analytique systématique au niveau du dosage de l'aluminium (due à une erreur de calibration du spectrophotomètre d'absorption atomique, par exemple); il nous resterait deux autres explications:

- une contamination des échantillons, qui se serait produite au cours de l'entreposage;
- une forme d'aluminium initialement présente dans l'échantillon, mais seulement partiellement dosée, se serait transformée en une forme plus "disponible" au cours de l'entreposage.

Quoique les données actuelles ne nous permettent pas d'aller au-delà de ces explications spéculatives, signalons que l'augmentation d'aluminium dissous se manifeste surtout sous une forme non-labile (comparer les dernières deux colonnes du tableau 5.10). En effet, l'entreposage des échantillons d'eau a perturbé les proportions relatives d'aluminium labile et non-labile de manière appréciable dans 5 des 9 lacs (Talayarde, Antoine, Montendre, Bouteille et Beaudry; tableau 5.11). Des résultats semblables, indiquant des changements de spéciation de l'aluminium dans des échantillons d'eau entreposés, ont récemment été obtenus par Driscoll et ses collaborateurs (Driscoll, communication personnelle, avril 1982).

Tableau 5.10 : Effet de l'entreposage des échantillons d'eau de lac sur les concentrations d'aluminium particulaire et dissous (labile et non-labile).

<u>Nom du lac</u>	<u>Δ Aluminium particulaire (µg/L)</u>	<u>Δ Aluminium dissous</u>		
		<u>total (µg/L)</u>	<u>labile (µg/L)</u>	<u>non-labile (µg/L)</u>
Talayarde	-10	+ 53 (43%)	+ 35	+18
Antoine	- 2	+ 28 (28%)	- 4	+32
Cannox	0	+ 24 (24%)	- 2	+26
Montendre	-10	+ 60 (41%)	0	+60
Bouteille	+ 3	+ 22 (17%)	- 33	+55
Deslauriers	-19	+ 56 (38%)	+ 9	+47
Beaudry	-12	+ 23 (110%)	+ 10	+13
McLish	+23	+ 9 (5%)	+ 3	+ 6
Brosseau	- 4	+215 (61%)	+128	+87

(a) Δ = changement de concentration se produisant durant l'entreposage.

Tableau 5.11 : Effet de l'entreposage des échantillons d'eau de lac sur la proportion relative d'aluminium dissous labile.

<u>Nom du lac</u>	<u>Aluminium labile (%)</u>		
	<u>t = 4 j</u>	<u>t = 16 j</u>	<u>Δ</u>
Talayarde	15	29	+14
Antoine	30	20	-10
Cannox	14	10	- 4
Montendre	36	26	-10
Bouteille	48	21	-27
Deslauriers	28	25	- 3
Beaudry	0	23	+23
McLish	21	22	+ 1
Brosseau	46	51	+ 5

5.5 Conclusions et recommandations.

Le présent projet avait pour objectif principal le développement d'une méthodologie analytique pour la détermination de la spéciation de l'aluminium dans les eaux naturelles. Dans sa conception originale, cette méthodologie comprenait les étapes suivantes (cf. figures 3.1 et 5.2):

- (1) filtration de l'échantillon d'eau sur une membrane de polycarbonate (0.4 μm), pour séparer les formes particulaires de l'aluminium des formes "dissoutes";
- (2) digestion du résidu sur le filtre pour libérer l'aluminium particulaire extractible par l'acide;
- (3) dosage de l'aluminium dissous dans le filtrat;
- (4) traitement d'une première portion du filtrat avec une résine échangeuse d'ions pour capter l'aluminium labile;
- (5) photolyse d'une seconde portion du filtrat, pour détruire la matière organique présente, et traitement de cette solution irradiée avec une résine échangeuse d'ions pour capter à la fois l'aluminium initialement labile et l'aluminium libéré par la photo-oxydation.

À la lumière des résultats obtenus au cours de cette étude, aussi bien pendant la mise au point de la méthodologie que lors de son application à des lacs représentatifs sur le Bouclier canadien, nous pouvons recommander l'adoption des étapes (1), (2), (3) et (4), telles que décrites en détail dans l'Annexe de ce rapport.

En ce qui concerne les résultats obtenus pour l'aluminium particulaire (étapes (1) et (2)), les valeurs mesurées pour les eaux de lac vers la fin de l'hiver étaient faibles et relativement constantes d'un lac à l'autre. Il serait utile de vérifier ces mêmes lacs (ou d'autres milieux) au cours d'un cycle hydrologique annuel avant de décider si l'aluminium particulaire méri-

te d'être introduit comme paramètre dans un réseau de surveillance de la qualité des eaux. Signalons que même si on décidait de ne pas mesurer l'aluminium particulaire, il faudrait quand même filtrer les échantillons avant d'entreprendre les étapes (3) et (4); une étape de filtration intervient de toute façon après le traitement avec la résine Chelex, et la concentration d'aluminium labile serait alors surestimée s'il n'y avait pas de filtration préalable.

Quant à l'étape (5), elle demeure un outil diagnostique fort utile, mais nous ne recommandons pas l'emploi systématique de la technique de photo-oxydation dans le cadre de l'opération d'un réseau de surveillance, à cause surtout des pertes variables d'aluminium qui se produisent au cours de cette procédure (adsorption; précipitation).

Pour ce qui est de la conservation des échantillons d'eau naturelle avant la détermination de la spéciation de l'aluminium, les résultats de la présente étude nous incitent à la prudence. La comparaison des premiers résultats analytiques avec ceux obtenus après un entreposage de 14 jours fait ressortir d'importantes différences. Dans l'état actuel des connaissances dans ce domaine, et à la lumière des résultats obtenus récemment par d'autres chercheurs (C.T. Driscoll, communication personnelle, avril 1982), nous recommandons la procédure suivante:

- conservation de l'échantillon d'eau au froid et dans l'obscurité entre l'acte de prélèvement et l'arrivée de l'échantillon au laboratoire d'analyse;
- filtration de l'échantillon le plus rapidement possible après son arrivée au laboratoire (ex.: < 24 h);
- préservation d'une portion du filtrat avec de l'acide nitrique et du peroxyde d'hydrogène (en vu de l'éventuel dosage de l'aluminium dissous total);

- préservation du restant du filtrat au froid (1-4°C) et dans l'obscurité pendant la plus courte période possible avant d'entreprendre l'étape d'échange ionique (ex.: < 3 j).

La durée maximum possible entre la filtration de l'échantillon et le traitement du filtrat avec la résine échangeuse devrait être précisée en suivant, sur quelques échantillons représentatifs, les changements de spéciation de l'aluminium en fonction de la durée d'entreposage.

6. REFERENCES

ABDULLAH, M.I. et L.G. ROYLE. (1972).

"The determination of copper, lead, cadmium, nickel, zinc and cobalt in natural waters by pulse polarography." *Anal. Chim. Acta.*, 58: 283-288.

ALTSHULLER, A.P. et G.A. McBEAN. (1979).

"Le transport des polluants atmosphériques sur de grandes distances en Amérique du Nord: un examen préliminaire". Groupe consultatif de recherche Etats-Unis - Canada sur le transport des polluants atmosphériques sur de grandes distances. Service de l'Environnement atmosphérique, Environnement Canada, 43 p.

AUCLAIR, J.C., M. BISSON et M. LACHANCE. (1981).

"Étude des variations de l'alcalinité des lacs de tête de la région de Québec." INRS-Eau, rapport scientifique no 139, 51 p.

BAES, C.F. et R.E. MESMER. (1976).

"The hydrolysis of cations". John Wiley and Sons, New York, pp. 112-123.

BAKER, J.P. et C.L. SCHOFIELD. (1980).

"Aluminium toxicity to fish as related to acid precipitation and Adirondack surface water quality". International conference on Ecological impact of acid precipitation, Sandefjord, Norway 11-14 mars 1980.

BIORAD. (1975).

Chellex-100 chelating resin. Dans: Chromatography, Electrophoresis and Membrane Technology. Catalogue and Technical Information, Bio-rad Laboratories, Mississauga.

CAMPBELL, P.G.C., M. BISSON, R. GAGNÉ et A. TESSIER. (1977).

"Critical evaluation of the copper (II) solubilization method for the determination of the complexation capacity of natural waters." *Anal. Chem.*, 49: 2358-2363.

CRONAN, C.S. et C.L. SCHOFIELD. (1979).

"Aluminium leaching response to acid precipitation: effects on high-elevation watersheds in the northeast". *Science*, 204: 304-306.

DICKSON, W. (1978).

"Some effects of the acidification of Swedish lakes". *Verh. Internat. Verein. Limnol.*, 20: 851-856.

DRISCOLL, C.T. (1980).

"Aqueous speciation of aluminium in the Adirondack region of New York State, USA". International conference on Ecological impact of acid precipitation, Sandefjord, Norway, 11-14 mars 1980.

DRISCOLL, C.T., J.P. BAKER, J.J. BISOGNI et C.L. SCHOFIELD. (1980).

"Effect of aluminium speciation on fish in dilute acidified waters". *Nature*, 284: 161-164.

FIGURA, P. et B. McDUFFIE. (1977).

"Characterization of the calcium form of Chelex-100 for trace metal studies." *Anal. Chem.*, 49: 1950-1953.

FIGURA, P. et B. McDUFFIE. (1980).

"Determination of labilities of soluble trace metal species in aqueous environmental samples by anodic stripping voltammetry and Chelex column and batch methods". *Anal. Chem.*, 52: 1433-1439.

FLORENCE, T.M. (1977).

"Trace metal species in fresh waters." *Water Res.*, 11: 681-687.

FLORENCE, T.M. et G.E. BATLEY. (1975).

"Trace metals in sea water. I- Removal of trace metals from sea-water by a chelating resin." *Talanta*, 23: 179-186.

GRAHN, O. (1980).

"Fish kills due to high aluminium concentration in lake water". International conference on Ecological impact of acid precipitation, Sandefjord, Norway, 11-14 mars 1980.

HART, B.T. et S.H.R. DAVIES. (1977).

"A batch method for the determination of ion-exchangeable trace metals in natural waters". Aust. J. Mar. Freshwater Res., 28: 397-402.

HERRMANN, R. et J. BARON.

"Aluminium mobilization in acid environments: Great Smoky Mountains National Park". International conference on Ecological impact of acid precipitation, Sandefjord, Norway, 11-14 mars 1980.

HYDES, D.J. et P.S. LISS. (1976).

"Fluorimetric method for the determination of low concentrations of dissolved aluminium in natural waters". Analyst, 101: 922-931.

INRS-EAU. (1981).

BISSON, M. et P.G.C. CAMPBELL.

"Spéciation de l'aluminium dans les eaux lacustres en voie d'acidification." Rapport d'avancement des travaux no 1 (pour Environnement Canada), INRS-Eau, rapport interne no 81, 20 p.

INRS-Eau. (1982).

CAMPBELL, P.G.C., M. BISSON, R. BOUGIE, A. TESSIER et J.P. VILLENEUVE.

"Spéciation de l'aluminium dans les eaux lacustres en voie d'acidification". Rapport d'avancement des travaux no 2 (pour Environnement Canada), INRS-Eau, rapport interne no 82, 37 p.

JOHANNESSEN, M. (1980).

"Aluminium, a buffer in acidic waters?" International conference on Ecological impact of acid precipitation, Sandefjord, Norway, 11-14 mars 1980.

JOHNSON, N.M. (1979).

"Acid rain: neutralization within the Hubbard Brook ecosystem and regional implications". Science, 204: 497-499.

JOHNSON, N.M., C.T. DRISCOLL, J.S. EATON, G.E. LIKENS et W.H. McDOWELL.
(1981).

"Acid rain, dissolved aluminium and chemical weathering at the Hubbard Brook Experimental Forest, New Hampshire". *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45: 1421-1437.

KRAMER, J.R. (1981).

"Aluminium: chemistry, analysis and biology". McMaster University, Department of Geology, Environmental Geochemistry Report 1981/2, 174 p.

LAXEN, D.P.H. et R.M. HARRISON. (1981).

"A scheme for the physico-chemical speciation of trace metals in freshwater samples". *Sci. Total Environ.*, 19: 59-82.

MANNY, B.A., M.C. MILLER et R.G. WETZEL. (1971).

"Ultraviolet combustion of dissolved organic nitrogen compounds in lake waters." *Limnol. Oceanog.*, 16: 71-85.

MOREL, F.M.M. et J.G. REUTER. (1979).

"Aquil: A chemically defined phytoplankton culture medium for trace metal studies." *J. Phycol.*, 15: 135-141.

MUNIZ, I.P. et H. LEIVESTAD. (1980).

"Toxic effects of aluminium on the brown trout, Salmo trutta". International conference on Ecological impact of acid precipitation, Sandefjord, Norway, 11-14 mars 1980.

NORDSTROM, D.K., L.N. PLUMMER, J.M.L. WIGLEY, T.J. WOLERY, J.W. BALL, E.A. JENNE, R.L. BASSETT, D.A. CRERAR, T.M. FLORENCE, B. FRITZ, M. HOFFMAN, G.R. HOLDREN, G.M. LAFON, S.V. MATTIGOD, R.E. McDUFF, F. MOREL, M.M. REDDY, G. SPOSITO et J. THRAILKILL. (1979).

"A comparison of computerized chemical models for equilibrium calculations in aqueous systems". Dans: "Chemical modeling in aqueous systems", E.A. Jenne (éditeur), A.C.S. Symposium Series no 93, American Chemical Society, Washington, D.C., pp. 857-892.

NORTON, S.A. (1977).

"Changes in chemical processes in soils caused by acid precipitation".
Water, Air & Soil Pollut., 7: 389-400.

PAKALNS, P., G.E. BATLEY et A.J. CAMERON. (1978).

"The effect of surfactants on the concentration of heavy metals from natural waters on Chelex-100 resin." Anal. Chim. Acta, 99: 333-342.

RILEY, J.P. et D. TAYLOR. (1968).

"The use of chelating ion exchange in the determination of molybdenum and vanadium in sea water." Anal. Chim. Acta, 41: 175-178.

SCHNITZER, M. (1978).

"Humic substances: chemistry and reactions." Dans: Soil Organic Matter, M. Schnitzer and S.U. Khan (éditeurs), Developments in Soil Science No. 8, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, Chapitre 1, pp. 1-64.

UNDERDOWN, W., D.S. GAMBLE, C.H. LANGFORD et S. LEE. (1982).

"Rayleigh light scattering studies of soil organic matter aggregation".
Résumés, 65ième Congrès canadien de chimie, Toronto, 30 mai - 2 juin, résumé
no AN4-6.

US- EPA. (1979).

U.S. Environmental Protection Agency, "Methods for chemical analysis of water and wastes", rapport no EPA-600/4-79-020, Chapitre "Metals - atomic absorption methods" (section 4.1.2). Environmental Monitoring and Support Laboratory, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio.

MÉTHODOLOGIE ANALYTIQUE POUR DÉTERMINER LA
SPECIATION DE L'ALUMINIUM DANS LES EAUX
LACUSTRES EN VOIE D'ACIDIFICATION

ANNEXE

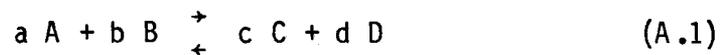
1. MODÈLE MATHÉMATIQUE D'ÉQUILIBRES CHIMIQUES POUR CALCULER LA SPÉCIATION DE L'ALUMINIUM INORGANIQUE DISSOUS (PARKE-II)

1.1 Aspects théoriques

Dans cette section, on présente de manière très succincte les principes théoriques qui sont à la base du développement d'un modèle mathématique pour calculer la spéciation de l'aluminium inorganique dissous. Le modèle consiste essentiellement en une série d'équations de conservation de la matière (voir le tableau A.1) qu'il faut résoudre pour obtenir les concentrations de chacune des espèces chimiques. Ces équations peuvent être simplifiées pour éliminer des inconnues en tenant compte des expressions des constantes d'équilibre et des degrés de dissociation. Signalons que dans le cas présent, nous avons choisi de modifier un modèle déjà existant, PARKE-1, plutôt que d'en développer un nouveau. En effet, les explications qui suivent sont tirées de la publication originale décrivant le modèle PARKE-1 (Tessier et al., 1980).

Expression générale des constantes d'équilibre

Considérons la réaction chimique générale:



Par convention, les réactifs apparaissent du côté gauche et les produits de la réaction, du côté droit. La constante d'équilibre, K, s'exprime:

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (A.2)$$

où les quantités entre les parenthèses carrées, [], représentent les concentrations des réactifs et des produits de la réaction, affectées d'un exposant égal à leur coefficient stœchiométrique (a, b, c, d) dans la réaction chimique.

Par convention, la constante d'équilibre s'exprime toujours comme le rapport du produit des concentrations (ou des activités) des produits de la réaction sur le produit des concentrations des réactifs. Les valeurs numériques des constantes (ordinairement pour $T = 25^\circ\text{C}$ et $P = 1 \text{ atm}$) sont compilées dans différents ouvrages; citons, entre autres, Sillen et Martell, 1964, 1971; Smith et Martell, 1976). Les équations chimiques considérées pour le modèle, ainsi que les valeurs numériques des constantes d'équilibre, sont présentées dans le tableau A.2.

Degrés de dissociation

Pour décrire les degrés de dissociation, prenons, comme exemple, le cas de l'acide carbonique. Pour cet acide, on a les constantes d'ionisation (voir le tableau A.2):

$$K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} \quad (\text{A.3})$$

$$K_{\text{HCO}_3} = \frac{[\text{CO}_3^{-2}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (\text{A.4})$$

et la condition de concentration

$$C'_T = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{-2}] \quad (\text{A.5})$$

où C'_T représente la concentration de carbone inorganique qui est libre, c'est-à-dire non lié à des complexes comme CaCO_3° , CaHCO_3 , etc., et

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{CO}_2(\text{aq})]$$

En substituant (A.3) et (A.4) dans (A.5), on peut écrire:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = C'_T \cdot [\text{H}^+]^2 / D \quad (\text{A.6})$$

$$[\text{HCO}_3^-] = C'_T \cdot K_{\text{H}_2\text{CO}_3} \cdot [\text{H}^+] / D \quad (\text{A.7})$$

A-3

$$[\text{CO}_3^{-2}] = C'_T \cdot K_{\text{HCO}_3} \cdot K_{\text{H}_2\text{CO}_3} / D \quad (\text{A.8})$$

où

$$D = [H^+]^2 + K_{H_2CO_3} \cdot [H^+] + K_{H_2CO_3} \cdot K_{HCO_3} \quad (A.9)$$

Définissons maintenant:

$$\alpha_{0,C} = [H_2CO_3^*] / C'_T \quad (A.10)$$

$$\alpha_{1,C} = [HCO_3^-] / C'_T \quad (A.11)$$

$$\alpha_{2,C} = [CO_3^{-2}] / C'_T \quad (A.12)$$

Les $\alpha_{i,C}$ sont les degrés de dissociation de l'acide carbonique; à une pression, une température et une force ionique données, ils ne sont fonction que du pH. Une liste des expressions des degrés de dissociation, pour les différents acides utilisés dans le modèle, est donnée dans le tableau A.3.

Simplification des équations de conservation de la matière

Les équations (A.19) à (A.30) peuvent être simplifiées pour en permettre la résolution; il s'agit alors de réduire le nombre d'inconnues par substitution, en utilisant les expressions des constantes d'équilibre (voir l'équation A.2 et le tableau A.2) et des degrés de dissociation (voir le tableau A.3). Prenons deux exemples.

Exemple 1: $[HS^-]$ et $[H_2S]$

D'après le tableau A.3, on peut écrire:

$$S'_T = [HS^-] / \alpha_{1,S} = [S^{-2}] / \alpha_{2,S} = [H_2S] / \alpha_{0,S} \quad (A.13)$$

et on en tire:

$$[\text{HS}^-] = [\text{S}^{-2}] \cdot \frac{\alpha_{1,\text{S}}}{\alpha_{2,\text{S}}} \quad (\text{A.14})$$

et

$$[\text{H}_2\text{S}] = [\text{S}^{-2}] \frac{\alpha_{0,\text{S}}}{\alpha_{2,\text{S}}} \quad (\text{A.15})$$

L'équation (A.19) dans le tableau A.1 peut donc s'écrire:

$$S_{\text{T}} = [\text{S}^{-2}] \left\{ 1 + \frac{\alpha_{1,\text{S}}}{\alpha_{2,\text{S}}} + \frac{\alpha_{0,\text{S}}}{\alpha_{2,\text{S}}} \right\} \quad (\text{A.16})$$

Exemple 2: $[\text{AlOH}^{+2}]$

D'après l'équation (A.1) et le tableau A.2, on peut écrire:

$$[\text{AlOH}^{+2}] = K_{\text{AlOH}} \cdot [\text{Al}^{+3}] \cdot [\text{OH}^-] \quad (\text{A.17})$$

Les équations (A.19) à (A.30) ainsi simplifiées prendront donc la forme

$$S_{\text{T}} = [\text{S}^{-2}] \left\{ 1 + \frac{\alpha_{1,\text{S}}}{\alpha_{2,\text{S}}} + \frac{\alpha_{0,\text{S}}}{\alpha_{2,\text{S}}} \right\} \quad (\text{A.19}')$$

$$(\text{PO}_4)_{\text{T}} = [\text{PO}_4^{-3}] \left\{ 1 + \frac{\alpha_{0,\text{P}}}{\alpha_{3,\text{P}}} + \frac{\alpha_{1,\text{P}}}{\alpha_{3,\text{P}}} + \frac{\alpha_{2,\text{P}}}{\alpha_{3,\text{P}}} \right\} \quad (\text{A.30}')$$

$$+ K_{\text{AlH}_2\text{PO}_4} \cdot \frac{\alpha_{2,\text{P}}}{\alpha_{3,\text{P}}} \cdot [\text{Al}^{+3}]$$

$$+ K_{\text{AlH}_2\text{PO}_4} \cdot \frac{\alpha_{1,\text{P}}}{\alpha_{3,\text{P}}} \cdot [\text{Al}^{+3}]]$$

On obtient ainsi un système de 12 équations - 12 inconnues qui peut être résolu pour $[S^{-2}]$, $[Al^{+3}]$, $[Mg^{+2}]$, $[Ca^{+2}]$, $[Fe^{+2}]$, $[Fe^{+3}]$, $[Mn^{+2}]$, $[CO_3^{-2}]$, $[H_2SiO_4^{-2}]$, $[SO_4^{-2}]$, $[Cl^{-}]$ et $[PO_4^{-3}]$ si on connaît les concentrations totales $S_T \dots P_T$ dans l'eau considérée et le pH. Pour ces calculs, les constantes d'équilibre sont corrigées pour la température et la force ionique.

Ayant calculé les variables $[S^{-2}]$, ..., $[PO_4^{-3}]$, on calcule aisément toutes les autres espèces chimiques en solution en se servant des expressions des constantes d'équilibre acide-base, de polymérisation et de complexation (voir le tableau A.2). Par exemple:

$$[AlOH^{+2}] = K_{AlOH} \cdot [Al^{+3}] \cdot [OH^{-}] \quad (A.17)$$

1.2 Application du modèle

Bien que le modèle permette de calculer la spéciation de la plupart des espèces inorganiques présentes sous formes dissoutes dans l'eau considérée, nous ne l'utilisons dans le présent cas que pour évaluer la spéciation de l'aluminium inorganique dissous. L'examen du tableau A.1 (équation A.20) montre que le modèle tient compte des formes d'aluminium suivantes:

aquo ion	Al^{+3}
hydroxo-complexes	$AlOH^{+2}$, $Al(OH)_4^{-}$
fluoro-complexes	AlF^{+2} , AlF_2^{+} , AlF_3° , AlF_4^{-} , AlF_5^{-2} , AlF_6^{-3}
sulfato-complexes	$AlSO_4^{+}$, $Al(SO_4)_2^{-}$
phosphato-complexes	$AlHPO_4^{+}$, $AlH_2PO_4^{+2}$
complexes polynucléaires	$Al_8(OH)_{20}^{+4}$

Soulignons que cette liste ne comprend aucun complexe organométallique.

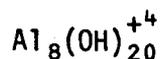
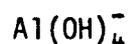
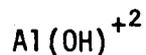
Les complexes impliquant l'aluminium et les acides fulviques des eaux naturelles sont probablement importants (voir sections 4.6.4 et 4.6.5), mais malheureusement la constante d'équilibre pour la réaction



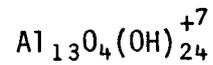
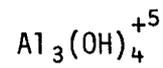
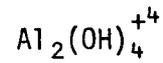
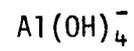
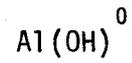
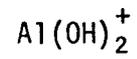
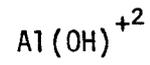
n'est pas connue. Il s'avère alors impossible d'introduire cette réaction dans le modèle.... d'où l'importance de pouvoir déceler l'existence de complexes organométalliques par le protocole expérimental que nous avons développé.

Dans le cadre du présent projet, le modèle mathématique a servi à simuler la spéciation de l'aluminium dans les eaux synthétiques utilisées pour les divers essais avec la résine Chelex-100, et dans les eaux de lac prélevées au mois de mars 1982. Les résultats de ces simulations sont présentés respectivement dans les sections 4.6 et 5 du rapport.

Il importe de souligner que même si de telles simulations donnent des résultats numériques apparemment très précis, elles sont néanmoins entachées d'une imprécision irréductible liée aux données thermodynamiques de base (tableau A.2) - Nordstrom et al. (1979) ont récemment fourni un exemple éloquent de cette limitation à l'approche thermodynamique. Dans le cas présent, les données pour les différentes constantes d'hydrolyse de l'aluminium sont particulièrement mal connues, et ceci malgré des dizaines d'années de recherches dans ce secteur! Actuellement il semble exister deux écoles de pensée: selon la première (Hayden et Rubin, 1974) on peut rendre compte de l'hydrolyse de l'aluminium avec seulement 4 espèces, dont une polynucléaire:



alors que d'après la seconde (Baes et Mesmer, 1976), il faut invoquer d'autres formes d'aluminium en solution:



Dans la version de PARKE-II qui a servi aux calculs pour ce rapport, on se limite aux 4 espèces préconisées par Hayden et Rubin (1974).

Tableau A.1: Modèle mathématique d'équilibres chimiques - équations de conservation de la matière.

$$S_T = [S^{-2}] + [HS^{-}] + [H_2S] \quad (A.19)$$

$$Al_T = [Al^{+3}] + [AlOH^{+2}] + [Al(OH)_2^{+1}] + [Al(OH)_3^{\circ}] + [Al(OH)_4^{-1}] + [AlF^{+2}] + [AlF_2^{+1}] + [AlF_3^{\circ}] + [AlF_4^{-1}] \\ + [AlF_5^{-2}] + [AlF_6^{-3}] + [AlSO_4^{+1}] + [Al(SO_4)_2^{-1}] + [AlHPO_4^{+1}] + [AlH_2PO_4^{+2}] + 2[Al_2(OH)_2^{+4}] \\ + 3[Al_3(OH)_4^{+5}] + 8[Al_8(OH)_{20}^{+4}] \quad (A.20)$$

$$Mg_T = [Mg^{+2}] + [MgOH^{+}] + [MgCO_3^{\circ}] + [MgHCO_3^{+}] + [MgH_2SiO_4^{\circ}] + [MgH_3SiO_4^{+}] + [Mg(H_3SiO_4)_2^{\circ}] \\ + [MgSO_4^{\circ}] + [MgCl^{+}] \quad (A.21)$$

$$Ca_T = [Ca^{+2}] + [CaOH^{+}] + [CaCO_3^{\circ}] + [CaHCO_3^{+}] + [CaH_2SiO_4^{\circ}] + [CaH_3SiO_4^{+}] + [Ca(H_3SiO_4)_2^{\circ}] + [CaSO_4^{\circ}] \quad (A.22)$$

$$Fe(II)_T = [Fe^{+2}] + [FeOH^{+}] + [Fe(OH)_2^{\circ}] + [Fe(OH)_3^{-}] + [Fe(OH)_4^{-2}] + [FeSO_4^{\circ}] \quad (A.23)$$

$$Fe(III)_T = [Fe^{+3}] + [FeOH^{+2}] + [Fe(OH)_2^{+}] + [Fe(OH)_4^{-}] + [FeH_3SiO_4^{+2}] + [FeSO_4^{+}] + [FeCl^{+2}] + [FeCl_2^{+}] + [FeCl_3^{\circ}] \quad (A.23a)(a)$$

$$Mn(II)_T = [Mn^{+2}] + [MnOH^{+}] + [Mn(OH)_3^{-}] + [MnHCO_3^{+}] + [MnSO_4^{\circ}] + [MnCl^{+}] \quad (A.24)$$

$$C_T = [CO_3^{-2}] + [HCO_3^{-}] + [H_2CO_3^*] + [MgCO_3^{\circ}] + [MgHCO_3^{+}] + [CaCO_3^{\circ}] + [CaHCO_3^{+}] + [MnHCO_3^{+}] \quad (A.25a)(b)$$

$$Si_T = [H_2SiO_4^{-2}] + [H_3SiO_4^{-}] + [H_4SiO_4] + 2[H_6Si_2O_8^{-2}] + 4[H_{12}Si_4O_{16}^{-4}] + 4[H_{14}Si_4O_{16}^{-2}] + [MgH_2SiO_4^{\circ}] \\ + [MgH_3SiO_4^{+}] + 2[Mg(H_3SiO_4)_2^{\circ}] + [CaH_2SiO_4^{\circ}] + [CaH_3SiO_4^{+}] + 2[Ca(H_3SiO_4)_2^{\circ}] + [FeH_3SiO_4^{+2}] \quad (A.26)$$

$$SO_{4T} = [SO_4^{-2}] + [MgSO_4^{\circ}] + [CaSO_4^{\circ}] + [MnSO_4^{\circ}] + [FeSO_4^{\circ}] + [FeSO_4^{+}] + [AlSO_4^{+1}] + 2[Al(SO_4)_2^{-1}] \quad (A.27)$$

(a) L'équation (A.23a) remplace l'équation (A.23) dans un milieu oxydant.

(b) $[H_2CO_3^*] = [H_2CO_3] + [CO_2(aq)]$.

Tableau A.1: Equations de conservation de la matière (suite)

$$Cl_T = [Cl^-] + [MgCl^+] + [MnCl^+] + [FeCl^{+2}] + 2[FeCl_2^+] + 3[FeCl_3^0] \quad (A.28)$$

$$F_T = [F^-] + [AlF^{+2}] + 2[AlF_2^{+1}] + 3[AlF_3^0] + 4[AlF_4^{-1}] + 5[AlF_5^{-2}] + 6[AlF_6^{-3}] \quad (A.29)$$

$$PO_4T = [H_3PO_4^0] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{-2}] + [PO_4^{-3}] + [AlHPO_4^{+1}] + [AlH_2PO_4^{+2}] \quad (A.30)$$

Tableau A.2: Constantes d'équilibre utilisées dans le modèle PARKE-II
(d'après Smith et Martell, 1976, sauf indication contraire).

REACTION	log K	T(°C)	I(M)
<u>acide - base</u>			
$H_2O = H^+ + OH^-$	-14.00	25	0
$H_2CO_3^* = HCO_3^- + H^+$	- 6.352	25	0
$HCO_3^- = CO_3^{2-} + H^+$	-10.329	25	0
$H_4SiO_4 = H_3SiO_4^- + H^+$	- 9.86	25	0
$H_3SiO_4^- = H_2SiO_4^{2-} + H^+$	-13.1	25	0
$H_2S = HS^- + H^+$	- 7.02	25	0
$HS^- = S^{2-} + H^+$	-13.9	25	0
$H_3PO_4 = H_2PO_4^- + H^+$	- 2.148	25	0
$H_2PO_4^- = HPO_4^{2-} + H^+$	- 7.199	25	0
$HPO_4^{2-} = PO_4^{3-} + H^+$	-12.35	25	0
<u>polymérisation</u>			
$2 H_2SiO_4^{2-} + 2 H^+ = H_6Si_2O_8^{2-}$	26.16	25	3.0
$4 H_2SiO_4^{2-} + 4 H^+ = H_{12}Si_4O_{16}^{4-}$	55.9	25	0
$4 H_2SiO_4^{2-} + 6 H^+ = H_{14}Si_4O_{16}^{2-}$	78.2	25	0
$8 Al^{+3} + 20 OH^- = Al_8(OH)_{20}^{+4}$	211.3 ^(b)	25	0
<u>complexation</u>			
$Mg^{+2} + OH^- = MgOH^+$	2.58	25	0
$Ca^{+2} + OH^- = CaOH^+$	1.3	25	0
$Mn^{+2} + OH^- = MnOH^+$	3.4	25	0
$Mn^{+2} + 3 OH^- = Mn(OH)_3^-$	7.7	25	0
$Fe^{+2} + OH^- = FeOH^+$	4.5	25	0
$Fe^{+2} + 2 OH^- = Fe(OH)_2^0$	7.4	25	0
$Fe^{+2} + 3 OH^- = Fe(OH)_3^-$	10.0	25	0
$Fe^{+2} + 4 OH^- = Fe(OH)_4^{2-}$	9.6	25	0
$Fe^{+3} + OH^- = FeOH^{+2}$	11.81	25	0
$Fe^{+3} + 2 OH^- = Fe(OH)_2^+$	22.3	25	0
$Fe^{+3} + 4 OH^- = Fe(OH)_4^-$	34.4	25	0
$Al^{+3} + OH^- = AlOH^{+2}$	9.01	25	0
$Al^{+3} + 4 OH^- = Al(OH)_4^-$	33.84 ^(a)	25	0

Tableau A.2: Constantes d'équilibre utilisées dans le modèle PARKE-II
(suite)

REACTION	log K	T(°C)	I(M)
<u>complexation</u>			
$Al^{+3} + F^- = AlF^{+2}$	7.0	25	0
$Al^{+3} + 2 F^- = AlF_2^{+1}$	12.6	25	0
$Al^{+3} + 3 F^- = AlF_3^{\circ}$	16.7	25	0
$Al^{+3} + 4 F^- = AlF_4^{-1}$	19.1	25	0
$Al^{+3} + 5 F^- = AlF_5^{-2}$	19.4	25	0
$Al^{+3} + 6 F^- = AlF_6^{-3}$	19.8	25	0
$Al^{+3} + SO_4^{2-} = AlSO_4^{+1}$	3.21 (c)	25	0
$Al^{+3} + 2 SO_4^{2-} = Al(SO_4)_2^{-1}$	5.11 (c)	25	0
$Al^{+3} + HPO_4^{-2} = AlHPO_4^{+1}$	6.7 (d)	25	0
$Al^{+3} + H_2PO_4^{-2} = AlH_2PO_4^{+2}$	2.8 (d)	25	0
$Mg^{+2} + CO_3^{-2} = MgCO_3^{\circ}$	2.88	25	0
$Mg^{+2} + HCO_3^{-} = MgHCO_3^{+}$	0.95	25	0
$Ca^{+2} + CO_3^{-2} = CaCO_3^{\circ}$	3.15	25	0
$Ca^{+2} + HCO_3^{-} = CaHCO_3^{+}$	1.0	25	0
$Mn^{+2} + HCO_3^{-} = MnHCO_3^{+}$	1.8	25	0
$Mg^{+2} + H_2SiO_4^{-2} = MgH_2SiO_4^{\circ}$	4.17	25	1.0
$Mg^{+2} + H_3SiO_4^{-} = MgH_3SiO_4^{+}$	0.64	25	1.0
$Mg^{+2} + 2 H_3SiO_4^{-} = Mg(H_3SiO_4)_2^{\circ}$	3.82	25	1.0
$Ca^{+2} + H_2SiO_4^{-2} = CaH_2SiO_4^{\circ}$	3.09	25	1.0
$Ca^{+2} + H_3SiO_4^{-} = CaH_3SiO_4^{+}$	0.39	25	1.0
$Ca^{+2} + 2 H_3SiO_4^{-} = Ca(H_3SiO_4)_2^{\circ}$	2.89	25	1.0
$Fe^{+3} + H_3SiO_4^{-} = FeH_3SiO_4^{+2}$	8.9	25	0.1
$Mg^{+2} + SO_4^{-2} = MgSO_4^{\circ}$	2.23	25	0
$Ca^{+2} + SO_4^{-2} = CaSO_4^{\circ}$	2.31	25	0
$Mn^{+2} + SO_4^{-2} = MnSO_4^{\circ}$	2.26	25	0
$Fe^{+2} + SO_4^{-2} = FeSO_4^{\circ}$	2.2	25	0
$Fe^{+3} + SO_4^{-2} = FeSO_4^{+}$	4.04	25	0
$Mg^{+2} + Cl^{-} = MgCl^{+}$	-1.0	25	3.0
$Mn^{+2} + Cl^{-} = MnCl^{+}$	0.04	25	1.0
$Fe^{+3} + Cl^{-} = FeCl^{+2}$	1.48	25	0
$Fe^{+3} + 2 Cl^{-} = FeCl_2^{+}$	2.13	25	0
$Fe^{+3} + 3 Cl^{-} = FeCl_3^{\circ}$	-0.7	25	1.0

Tableau A.2: Constantes d'équilibre utilisées dans le modèle PARKE-II (suite)

RÉACTION	log K	T(°C)	I (M)
<u>précipitation</u>			
$Mg(OH)_2(s) = Mg^{+2} + 2 OH^-$	-11.15	25	0
$Ca(OH)_2(s) = Ca^{+2} + 2 OH^-$	- 5.19	25	0
$Mn(OH)_2(s) = Mn^{+2} + 2 OH^-$	-12.8	25	0
$Fe(OH)_2(s) = Fe^{+2} + 2 OH^-$	-15.1	25	0
$Fe(OH)_3(s) = Fe^{+3} + 3 OH^-$	-38.8	25	0
$Al(OH)_3(s) = Al^{+3} + 3 OH^-$	-31.6 ^(e)	25	0.15
$MgCO_3(s) = Mg^{+2} + CO_3^{-2}$ (magnésite)	-7.46	25	0
$CaCO_3(s) = Ca^{+2} + CO_3^{-2}$ (calcite)	- 8.35	25	0
$MnCO_3(s) = Mn^{+2} + CO_3^{-2}$ (rhodochrosite)	- 9.30	25	0
$FeCO_3(s) = Fe^{+2} + CO_3^{-2}$ (sidérite)	-10.68	25	0
$SiO_2(s) + 2 H_2O = H_4SiO_4$ (amorphe)	- 2.74	25	0
$MnS(s) = Mn^{+2} + S^{-2}$	-13.5	25	0
$FeS(s) = Fe^{+2} + S^{-2}$	-18.1	25	0
$CaSO_4(s) = Ca^{+2} + SO_4^{-2}$	- 4.27	25	0
$CaH_2SiO_4(s) = Ca^{+2} + H_2SiO_4^{-2}$	- 7.2	25	0
<u>échange avec la phase gazeuse</u>			
$CO_2(g) + H_2O = H_2CO_3^*$	- 1.464	25	0
$H_2S(g) = H_2S(aq)$	- 0.99	25	0

(a) May et al., 1979

(b) Hayden et Rubin, 1974

(c) Burrows, 1977

(d) Kramer, 1981

(e) Cette valeur, tirée de Hayden et Rubin (1974: voir (b) ci-haut), a été corrigée pour donner une valeur de - 32.35 à I = 0 M; c'est cette dernière valeur qui sert comme donnée d'entrée au modèle PARKE-II.

Tableau A.3: Degrés de dissociation utilisés dans le modèle PARKE-II

acide carbonique

$$\alpha_{0,C} = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] / C_T' = [\text{H}^+]^2 / D$$

$$\alpha_{1,C} = [\text{HCO}_3^-] / C_T' = K_{\text{H}_2\text{CO}_3} \cdot [\text{H}^+] / D$$

$$\alpha_{2,C} = [\text{CO}_3^{2-}] / C_T' = K_{\text{H}_2\text{CO}_3} \cdot K_{\text{HCO}_3} / D$$

$$\text{avec } D = [\text{H}^+]^2 + K_{\text{H}_2\text{CO}_3} \cdot [\text{H}^+] + K_{\text{H}_2\text{CO}_3} \cdot K_{\text{HCO}_3}$$

acide sulfhydrique

$$\alpha_{0,S} = [\text{H}_2\text{S}] / S_T' = [\text{H}^+]^2 / D$$

$$\alpha_{1,S} = [\text{HS}^-] / S_T' = K_{\text{H}_2\text{S}} \cdot [\text{H}^+] / D$$

$$\alpha_{2,S} = [\text{S}^{2-}] / S_T' = K_{\text{H}_2\text{S}} \cdot K_{\text{HS}} / D$$

$$\text{avec } D = [\text{H}^+]^2 + K_{\text{H}_2\text{S}} \cdot [\text{H}^+] + K_{\text{H}_2\text{S}} \cdot K_{\text{HS}}$$

acide silicique

$$\alpha_{0,Si} = [\text{H}_4\text{SiO}_4] / \text{Si}_T' = [\text{H}^+]^2 / D$$

$$\alpha_{1,Si} = [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] / \text{Si}_T' = K_{\text{H}_4\text{SiO}_4} \cdot [\text{H}^+] / D$$

$$\alpha_{2,Si} = [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] / \text{Si}_T' = K_{\text{H}_4\text{SiO}_4} \cdot K_{\text{H}_3\text{SiO}_4} / D$$

$$\text{avec } D = [\text{H}^+]^2 + K_{\text{H}_4\text{SiO}_4} \cdot [\text{H}^+] + K_{\text{H}_4\text{SiO}_4} \cdot K_{\text{H}_3\text{SiO}_4}$$

Tableau A.3: Degrés de dissociation utilisés dans le modèle PARKE-II
(suite)

<u>acide phosphorique</u>	
$\alpha_{0,P}$	$= \frac{[H_3PO_4]}{P_T} = [H^+]^3 / D$
$\alpha_{1,P}$	$= \frac{[H_2PO_4^-]}{P_T} = K_{H_3PO_4} \cdot [H^+]^2 / D$
$\alpha_{2,P}$	$= \frac{[HPO_4^{2-}]}{P_T} = K_{H_3PO_4} \cdot K_{H_2PO_4} \cdot [H^+] / D$
$\alpha_{3,P}$	$= \frac{[PO_4^{3-}]}{P_T} = K_{H_3PO_4} \cdot K_{H_2PO_4} \cdot K_{HPO_4} / D$
avec $D = [H^+]^3 + K_{H_3PO_4} [H^+]^2 + K_{H_3PO_4} \cdot K_{H_2PO_4} \cdot [H^+] + K_{H_3PO_4} \cdot K_{H_2PO_4} \cdot K_{HPO_4}$	

1.3 Références

BAES, C.F. et R.E. MESMER (1976).

"The hydrolysis of cations". Wiley-Interscience, New York, 489 p.

BURROWS, W.D. (1977).

"Aquatic aluminium: chemistry, toxicology and environmental prevalence." CRC Crit. Rev. Environ. Control, 167-216.

HAYDEN, P.L. et A.J. RUBIN. (1974).

"Systematic investigation of the hydrolysis and precipitation of aluminium (III)". Dans: "Aqueous environmental chemistry of metals", A.J. Rubin (éditeur), Ann Arbor Sci. Publ. Inc., Ann Arbor, USA, Chapitre 9, pp. 317-381.

KRAMER, J.R. (1981).

"Aluminium: chemistry, analysis and biology". McMaster University, Department of Geology, Environmental Geochemistry Report 1981/2, 174 p.

MAY, H.M., P.A. HELMKE et M.L. JACKSON. (1979).

"Gibbsite solubility and thermodynamic properties of hydroxo-aluminum ions in aqueous solution at 25°C." Geochem. Cosmochim. Acta, 43: 861-868.

SILLEN, L.G. et A.E. MARTELL. (1964).

"Stability constants of metal ion complexes." Special publication No. 17, The Chemical Society, London, 754 p.

SILLEN, L.G. et A.E. MARTELL. (1971).

"Stability constants of metal ion complexes." Special publication No. 25, The Chemical Society, London, 865 p.

SMITH, R.M. et A.E. MARTELL. (1976).

"Critical stability constants. Volume 4. Inorganic Complexes." Plenum Press, New York, 257 p.

TESSIER, A., J.P. VILLENEUVE et D. LEBLANC. (1980).

"Modèle mathématique de simulation des précipitations chimiques dans les eaux souterraines de la Réserve de Parke." INRS-Eau, rapport scientifique no 130, 54 p., 4 annexes.

2. PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL DÉTAILLÉ POUR LA DÉTERMINATION DE LA SPÉCIATION DE L'ALUMINIUM DANS LES EAUX NATURELLES.

2.1 Lavage de la vaisselle

- Laisser tremper dans l'acide nitrique ACS 2.4 N toute la vaisselle pour un minimum de 18 heures.
- Rincer à l'eau déminéralisée et laisser tremper dans de l'eau déminéralisée pour 18 heures
- Rincer avec de l'eau ultrapure

2.2 Préparation de la résine Chelex-100

Réactifs: Résine Chelex-100 de Biorad 100-200 mesh forme sodique
 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
NaOH \approx 1N
 HNO_3 2M

- Procédure:
- Mesurer un volume de 500 mL de résine
 - Transférer dans un bécher de 2 litres et ajouter 500 mL d'eau déminéralisée. Agiter.
 - Transvider le tout dans une colonne chromatographique.
 - Faire passer à travers la résine de l'acide nitrique (HNO_3 2M) à un taux de 0.2 mL/min/cm².
 - Rincer avec 3 litres d'eau désionisée.

- Prendre 20 g de la résine sous forme H^+ (telle que préparée précédemment) et transférer dans une bouteille en plastique de 500 mL.
- Ajouter 300 mL d'eau ultrapure. Agiter continuellement.
- Préparer une solution de Ca^{+2} à 500 ppm et Mg^{+2} à 250 ppm en dissolvant 2.946 g de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ et 2.534 g de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ dans 1 litre d'eau ultrapure.
- Ajouter 176 mL de la solution de Ca^{+2} et Mg^{+2} . Ajuster le pH à 5.0 avec la solution de NaOH ~ 1N jusqu'à ce qu'il soit stabilisé (~ 1 journée).
- Doser le calcium par absorption atomique. Si la valeur du calcium est supérieure à 1 ppm, enlever du surnageant et remplacer le par de l'eau ultrapure. Ajuster le pH à 5.0. Répéter cette procédure jusqu'à l'obtention d'une valeur stable de Ca^{+2} 1.0 ppm et pH 5.0. Si la valeur du calcium est inférieure à 1 ppm, enlever du surnageant et remplacer le par de la solution de Ca^{+2} 500 ppm et Mg^{+2} 250 ppm. Ajuster le pH à 5.0. Répéter cette procédure jusqu'à l'obtention d'une valeur stable de Ca^{+2} 1.0 ppm et pH 5.0 (Note: Effectuer le contrôle du pH avec HNO_3 dilué ou NaOH dilué).
- Laisser sédimenter la résine et jeter le surnageant.
- Rincer la résine avec une solution de Ca^{+2} 1 ppm, Mg^{+2} 0.5 ppm et pH 5.0.

- Retirer le maximum d'eau de la résine en enlevant le surnageant avec une pipette.
- Conserver la résine équilibrée dans un contenant en plastique à 4° C et à l'obscurité.

2.3 Préparation des étalons d'aluminium

Réactifs: HNO_3 Aristar
 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
 H_2O_2 30%

- Procédure:
- Dissoudre 1.758 g de $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ dans 100 mL d'eau ultrapure. Al = 1000 mg/L pH : 3.4.
 - Pipetter 1 mL de la solution Al = 1000 mg/L et compléter à 1000 mL avec de l'eau ultrapure. Al = 1 mg/L.
 - Pipetter 10 mL de la solution Al = 1 mg/L et compléter à 100 mL avec de l'eau ultrapure. Ajouter 1 mL de HNO_3 Aristar et 2 mL H_2O_2 30%. Agiter. Al = 100 µg/L.

2.4 Procédure d'analyse des échantillons d'eau

Réactifs: HNO_3 Aristar
 H_2O_2 30%
 filtre Nuclepore 0.4 µm

- Procédure:
- Rincer les filtres avec 50 mL d'eau ultrapure.
 - Filtrer le plus rapidement possible après l'échantillonnage 2 litres d'échantillon sur un ou des filtres de 0.4 µm de porosité. Utiliser le nombre de filtres compatible avec un

temps raisonnable de filtration. Noter le volume filtré pour chaque filtre. Rincer les filtres avec 10 mL d'eau ultrapure (en prenant soin de ne pas contaminer le filtrat avec cette eau de rinçage). Conserver les filtres dans une bouteille de plastique.

- Mesurer le pH sur un sous échantillon du filtrat.

- Conserver un sous échantillon de 100 mL du filtrat; ajouter y 1 mL HNO_3 et 2 mL H_2O_2 30%. Ce sous échantillon sert au dosage de l'aluminium total dissous et des autres métaux (si désiré).

- Mettre en contact 400 mL de l'échantillon filtré avec 1 g de résine. Faire en double. Agiter 30 minutes. Laisser sédimenter 1 minute. Filtrer le surnageant. Prendre 100 mL et ajouter 1 mL HNO_3 et 2 mL H_2O_2 30%. Ces sous échantillons servent à doser l'aluminium non-labile. Note: On peut diminuer le volume d'échantillon tout en diminuant dans la même proportion le poids de résine utilisé.

- Doser les paramètres voulus sur l'échantillon filtré (couleur, COT, CIT, etc).

2.5 Procédure de photo-oxydation

Réactifs: H_2O_2 30%

- Procédure:
- Prendre 70 mL de filtrat et ajouter 0.5 mL de H_2O_2 30%. Faire en double. Mettre dans un tube de quartz.

 - Chauffer dans un bain d'eau jusqu'à 80° C.

- Mettre dans l'irradiateur u.v. et irradier 2 heures.
- Laisser refroidir à la température de la pièce.
- Prendre un sous échantillon de 100 mL et ajouter 1 mL HNO_3 et 2 mL H_2O_2 .
- Doser l'aluminium.
- Prendre un volume d'échantillon irradié et mettre en contact avec le poids requis de résine. Suivre la procédure d'échange ionique avec la résine.

2.6 Digestion de l'aluminium particulaire

Réactifs: HNO_3 Aristar

- Procédure:
- Mettre le filtre dans une béccher en Teflon de 100 mL.
 - Ajouter 10 mL HNO_3 Aristar.
 - Chauffer jusqu'à évaporation totale ($\sim 100^\circ \text{C}$).
 - Ajouter 10 mL HNO_3 10% et chauffer légèrement (60°C) 30 minutes.
 - Transférer dans une fiole jaugée de 100 mL en plastique.
 - Nettoyer le béccher avec de l'eau ultrapure et transférer dans la fiole. Ajouter 2 mL H_2O_2 30% et compléter à la marque avec de l'eau ultrapure.

2.7 Détermination de l'aluminium par spectrofluorimétrie

Réactifs: CH_3COONa CH_3COOH lumogallion: acide 3-(2,4 - dihydroxyphénylazo) - 2 - hydroxy
- 5 - chlorobenzènesulfonique.

- Procédure:
- Dissoudre 20 mg de lumogallion dans 100 mL d'eau.
 - Dissoudre 32.8 g de CH_3COONa dans \approx 95 mL d'eau ultrapure. Ajuster le pH à 5.0 avec du CH_3COOH . Compléter à la marque (tampon acétate 4 M).
 - Ajouter à 50 mL d'échantillon 0.5 mL de la solution tampon et 0.5 mL de la solution de lumogallion.
 - Agiter la solution.
 - Transférer dans un bain d'eau à 80⁰ C et chauffer pour 90 minutes.
 - Refroidir les bouteilles à la température de la pièce.
 - Mesurer la fluorescence de l'échantillon en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 465 nm et une longueur d'onde d'émission de 555 nm. Comparer à une courbe d'étalonnage.

2.8 Dosage de l'aluminium par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme (fournaise au graphite)

Réactifs: N_2

Ar

- Procédure:
- Transférer de l'échantillon dans les contenants à l'échantillonneur automatique.
 - Ajuster les conditions maximales d'opération de l'appareil pour l'aluminium.
 - Doser.
 - Comparer à une courbe d'étalonnage.