

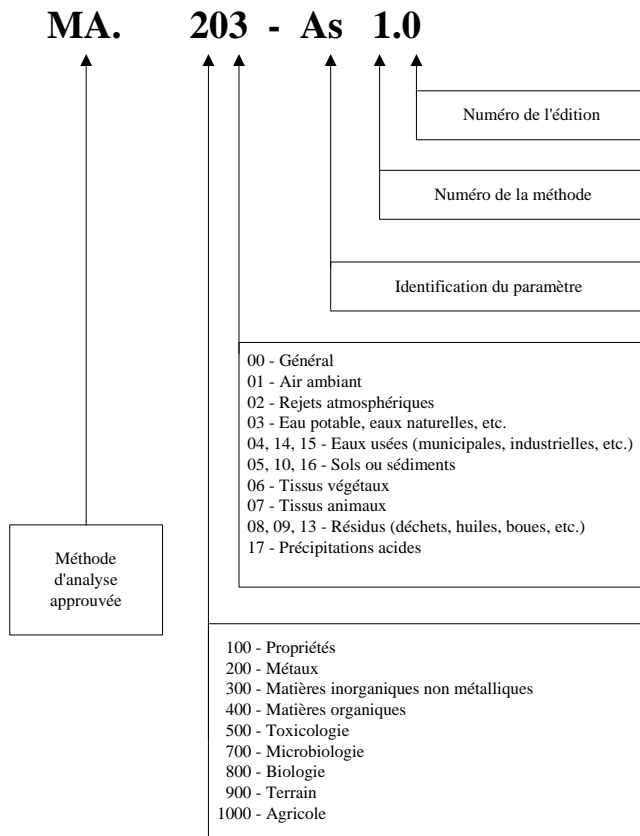
Méthode d'analyse



MA. 303 – N 1.0

Détermination de l'azote ammoniacal dans l'eau :
méthode colorimétrique automatisée avec le salicylate
de sodium

Exemple de numérotation :



La première édition d'une méthode est marquée de l'indice « 0 ». De façon usuelle, après quatre révisions successives, l'indice est augmenté de 1. Il peut également être élevé si une révision entraîne des modifications en profondeur de la méthode. La date de révision est suivie d'un chiffre qui indique le numéro de la révision en cours.

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.
Détermination de l'azote ammoniacal dans l'eau : méthode colorimétrique automatisée avec le salicylate de sodium, MA. 303 – N 1.0, Rév. 4, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2012, 12 p.

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

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

© Gouvernement du Québec, 2012

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	5
3. INTERFÉRENCES	5
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	5
5. APPAREILLAGE	6
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	6
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	8
7.1. Préparation du matériel	8
7.2. Prétraitement des échantillons	9
7.3. Dosage	9
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	10
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	10
10. BIBLIOGRAPHIE	10
Figure 1 - Schéma du système de dosage automatisé de l'azote ammoniacal	12

INTRODUCTION

L'azote ammoniacal dans les eaux naturelles peut provenir du lessivage des terres agricoles et des minéraux argileux ainsi que des eaux d'égouts municipaux et industriels. Sa concentration est généralement faible dans l'eau souterraine puisqu'il s'absorbe sur les particules du sol et sur l'argile. Dans certaines usines de traitement d'eau potable, de l'ammoniaque est ajouté afin de réagir avec le chlore et former un résidu.

Dans les eaux des rivières du Québec, la plage des concentrations mesurées varie généralement entre 0 et 0,30 mg/l. La concentration de l'azote ammoniacal est mesurée pour différentes activités et applications réglementaires du ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode est utilisée pour la détermination de l'azote ammoniacal dans l'eau potable, les eaux souterraines et les eaux de surface.

| Le domaine d'application se situe entre 0,02 et 2,00 mg/l N-NH₃. Celui-ci peut être étendu en effectuant les dilutions appropriées.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

L'azote ammoniacal est déterminé par colorimétrie. Une solution de tartrate de potassium et de citrate de sodium est ajoutée à l'échantillon afin d'éviter la précipitation subséquente d'hydroxydes de calcium et de magnésium.

Par la suite, l'azote ammoniacal réagit en présence de salicylate, de nitroprussiate de sodium et de chlore actif pour former un complexe vert dont l'absorbance à 660 nm est proportionnelle à la concentration d'azote ammoniacal.

3. INTERFÉRENCES

La couleur, la turbidité et la présence de solides en suspension causent une interférence positive. Les solides en suspension et la turbidité peuvent être enlevés par filtration. L'interférence causée par la couleur peut être éliminée en distillant.

4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

Prélever un échantillon représentatif (environ 250 ml) dans un contenant de plastique ou de verre. S'il n'est pas nécessaire de le filtrer, acidifier l'échantillon à pH < 2 en ajoutant de l'acide sulfurique. Si l'échantillon doit être filtré, le délai de conservation entre le prélèvement et la filtration ne doit pas excéder 48 heures. Après la filtration, le filtrat est acidifié à pH < 2 en ajoutant de l'acide sulfurique et le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours.

5. APPAREILLAGE

Les marques de commerce apparaissant ci-dessous ne sont mentionnées qu'à titre de renseignement.

- 5.1. Échantillonneur de marque Skalar, SanPlus System
- 5.2. Distributeur volumétrique de liquide (« diluette ») de marque Brinkman
- 5.3. Pompe et manifold de marque Skalar, SanPlus System
- 5.4. Réacteur de marque Skalar, modèle n° 5521 réglé à 38 °C
- 5.5. Boîte de contrôle du réacteur de marque Skalar, modèle no 5520
- 5.6. Interface de marque Skalar, SanPlus System, no 8708/16
- 5.7. Colorimètre de marque Skalar muni d'un filtre de longueur d'onde de 660 nm et d'une cellule 30 mm de longueur
- 5.8. Système de gestion informatisé
- 5.9. Rampe de filtration à entonnoirs
- 5.10. Filtre Whatman de type GF/C dont la porosité est de 1,2 µm avec un diamètre de 47 mm (ou l'équivalent) ou membrane d'ester cellulose de porosité de 0,45 µm et de 47 mm de diamètre (ou l'équivalent).
- 5.11. pH-mètre

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Lorsque l'utilisation de réactifs commerciaux de qualité particulière est nécessaire, une mention à cet effet est ajoutée après le nom du produit.

L'eau utilisée pour la préparation des réactifs et des solutions étalons est de l'eau déminéralisée.

- 6.1. Acide sulfurique, H₂SO₄ (98 %) (CAS n° 7664-93-9)
- 6.2. Acide chlorhydrique, HCl (37 %) (CAS n° 7647-01-0)
- 6.3. Hydroxyde de sodium, NaOH (CAS n° 1310-73-2)
- 6.4. Hydroxyde de sodium 10 N, NaOH 10N (CAS n° 1310-73-2)
- 6.5. Dichloroisocyanurate de sodium, C₃Cl₂N₃O₃Na (CAS n° 2893-78-9)
- 6.6. Chlorure d'ammonium, NH₄Cl (CAS n° 12125-02-9)

- 6.7. Salicylate de sodium, $2-(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Na}$ (CAS n° 54-21-7)
- 6.8. Tartrate de potassium et de sodium, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (CAS n° 6381-59-5)
- 6.9. Citrate de sodium, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CAS n° 6132-04-3)
- 6.10. Nitroprussiate de sodium, $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CAS n° 13755-38-9)
- 6.11. Brij-35[®] (marque déposée par Atlas Chemical Industries Inc.)
- 6.12. Solution tampon de tartrate de potassium et de sodium et de citrate de sodium

Dissoudre 33 g de tartrate de potassium et de sodium (cf. 6.8) et 24 g de citrate de sodium (cf. 6.9) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1000 ml. Ajouter 5 ml de HCl concentré (cf. 6.2) et 1 ml de Brij-35[®] (cf. 6.11). Vérifier le pH et l'ajuster à $5,2 \pm 0,1$ avec du NaOH 10 N (cf. 6.4)

Ce réactif est stable pour 1 semaine. Il doit être filtré si un dépôt se forme.

- 6.13. Solution d'acide sulfurique 8,0 N

Diluer 225 ml de acide sulfurique concentré (cf. 6.1) dans environ 600 ml d'eau (réaction exothermique), laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Cette solution est utilisée pour la préservation des échantillons et la courbe d'étalonnage.

Cette solution est gardée jusqu'à épuisement.

- 6.14. Solution d'acide sulfurique 2,2 N

Diluer 62 ml d'acide sulfurique concentré (cf. 6.1) dans environ 800 ml d'eau (réaction exothermique), laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Cette solution est utilisée pour absorber l'ammoniac qui pourrait être contenu dans l'air.

Ce réactif est conservé jusqu'à épuisement.

- 6.15. Solution de salicylate de sodium

Dissoudre 12,5 g d'hydroxide de sodium (cf. 6.3) et 40 g de salicylate de sodium (cf. 6.7) dans 400 ml d'eau et compléter à 500 ml avec de l'eau.

Ce réactif doit être gardé dans une bouteille ambrée et n'est stable que 1 semaine.

- 6.16. Solution de dichloroisocyanurate de sodium

Dissoudre 1 g de dichloroisocyanurate de sodium (cf. 6.5) dans environ 400 ml d'eau et compléter à 500 ml avec de l'eau.

Ce réactif n'est stable que pour 1 semaine.

6.17. Solution de nitroprussiate de sodium

Dissoudre 0,5 g de nitroprussiate de sodium (cf. 6.10) dans environ 400 ml d'eau et compléter à 500 ml avec de l'eau.

Ce réactif doit être gardé dans une bouteille ambrée et n'est stable que pour 1 semaine.

6.18. Solution étalon mère d'azote ammoniacal de 1 000 mg/l N-NH₃

Dissoudre exactement 3,8207 g de NH₄Cl (cf. 6.6), préalablement séché à 105 °C durant 24 heures, dans environ 800 ml d'eau, ajouter 1 ml de H₂SO₄ concentré (cf. 6.1) et compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Cette solution est stable pour 1 an à 4 °C.

6.19. Solution étalon intermédiaire d'azote ammoniacal de 10 mg/l N-NH₃

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml, introduire à l'aide d'une pipette 10 ml de la solution étalon mère d'azote ammoniacal de 1 000 mg/l N-NH₃ (cf. 6.18) dans environ 800 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution est stable pour 3 mois.

6.20. Solutions étalons d'azote ammoniacal de 0,2, 0,5, 1,0, 1,5 et 2,0 mg/l N-NH₃

Dans une série de fioles jaugées de 100 ml contenant environ 50 ml d'eau, introduire à l'aide de pipettes 2, 5, 10, 15 et 20 ml de la solution étalon intermédiaire d'azote ammoniacal de 10 mg/l N-NH₃ (cf. 6.19). Ajouter 0,5 ml de H₂SO₄ 8,0N (cf. 6.13) et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Ces solutions sont refaites à chaque utilisation.

6.21. Solution de rinçage

Dans un réservoir de 20 l contenant le volume d'eau déminéralisé nécessaire à la séquence d'analyse, ajouter de l'acide sulfurique concentré (cf. 6.1) pour obtenir une concentration finale de 1 ml/l.

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, sont suivies afin de s'assurer d'une fréquence d'insertion adéquate en ce qui concerne les éléments de contrôle et d'assurance de la qualité (blanc, matériaux de référence, duplicata, etc.). Tous ces éléments d'assurance et de contrôle de la qualité suivent les mêmes étapes du protocole analytique que les échantillons.

7.1. PRÉPARATION DU MATÉRIEL

Aucune préparation spéciale n'est requise pour cette analyse. Le matériel utilisé pour les solutions étalons est nettoyé selon la procédure interne de lavage « DR-09-01-SCS-03 ». Le matériel utilisé pour le dosage des échantillons est jeté après chaque usage.

7.2. PRÉTRAITEMENT DES ÉCHANTILLONS

Pour l'analyse de l'azote ammoniacal, les échantillons peuvent être filtrés sur des filtres de porosité 1,2 µm ou 0,45 µm selon la demande du client.

7.3. DOSAGE

- Assembler l'appareil tel qu'indiqué à la figure 1.
- Mettre l'échantillonneur sous tension.
- Tendrer les tubes d'aspiration de rinçage de l'échantillonneur.
- Mettre le colorimètre sous tension.
- Tendrer les tubes d'aspiration des réactifs.
- Mettre le bain-chauffant à 38 °C sous tension.
- Mettre l'interface sous tension.
- Mettre le système d'acquisition en fonction.
- Faire aspirer de l'eau déminéralisée pendant environ 30 minutes.
- Incorporer les réactifs avec un décalage de d'environ 1 minute entre chacun selon l'ordre d'arrivée, de même que la solution de rinçage de l'échantillonneur.
- Laisser stabiliser pendant environ 60 minutes.
- Disposer les solutions étalons, les échantillons et les contrôles sur les plateaux de l'échantillonneur. Insérer la solution étalon de 1,50 mg/l de N-NH₃ à tous les 20 échantillons de la séquence. Les solutions étalons placées au début permettent de définir la courbe d'étalonnage tandis que la solution étalon de 1,50 mg/l de N-NH₃ (drift) permet de vérifier la stabilité du système et de corriger automatiquement la dérive qui peut survenir.
- Lorsque la séquence est terminée, mettre les tubes des réactifs et de la solution de rinçage dans l'eau déminéralisée et laisser aspirer pendant environ 30 minutes afin de bien rincer la tubulure.
- Éteindre l'interface, le bain-chauffant, le colorimètre et l'échantillonneur.
- Détendre tous les tubes d'aspiration du système.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

La courbe est quadratique pour des concentrations entre 0 et 2,00 mg/l NH₃-N. Les résultats sont obtenus directement à partir du logiciel d'analyse. Les résultats sont exprimés en mg/l N-NH₃ à l'aide de l'équation suivante :

$$C = A \times F$$

où

C : concentration de l'azote ammoniacal dans l'échantillon (mg/l N-NH₃);

A : concentration de l'azote ammoniacal dans la solution dosée (mg/l N-NH₃);

F : facteur de dilution, si nécessaire.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les critères d'acceptabilité sont appliqués comme suit :

Élément de contrôle	Critère d'acceptabilité
Matériaux de référence et étalon certifié	La valeur obtenue doit être à l'intérieur de la moyenne ± 2 écarts types. Une vérification du processus est amorcée lorsque le résultat est compris entre ± 2 et ± 3 écarts types.
Duplicata et répliqués	Le pourcentage de la différence entre le résultat parent et le duplicata (ou répliqué) divisé par le résultat moyen doit être inférieur à 10 %.
Blanc	La valeur du blanc ne doit pas dépasser la limite de détection.
Ajouts dosés	Le pourcentage de récupération doit être entre 80 % et 120 %.
Courbe d'étalonnage	La courbe d'étalonnage est quadratique et est acceptée si son coefficient de corrélation (r) est supérieur à 0,96.

Les chimistes peuvent valider les résultats des analyses à partir de l'ensemble des données du contrôle de la qualité, même s'il y a dépassement des critères.

10. BIBLIOGRAPHIE

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 4500-NH₃ Nitrogen (ammonia)*, 21st Edition, 2005.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante.
[\[http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01_lignes_dir_chimie.pdf\]](http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01_lignes_dir_chimie.pdf)

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie*, DR-12-VMC, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf]

SANTÉ ET BIEN-ÊTRE SOCIAL CANADA. *Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada*, Sixième édition, 1996.

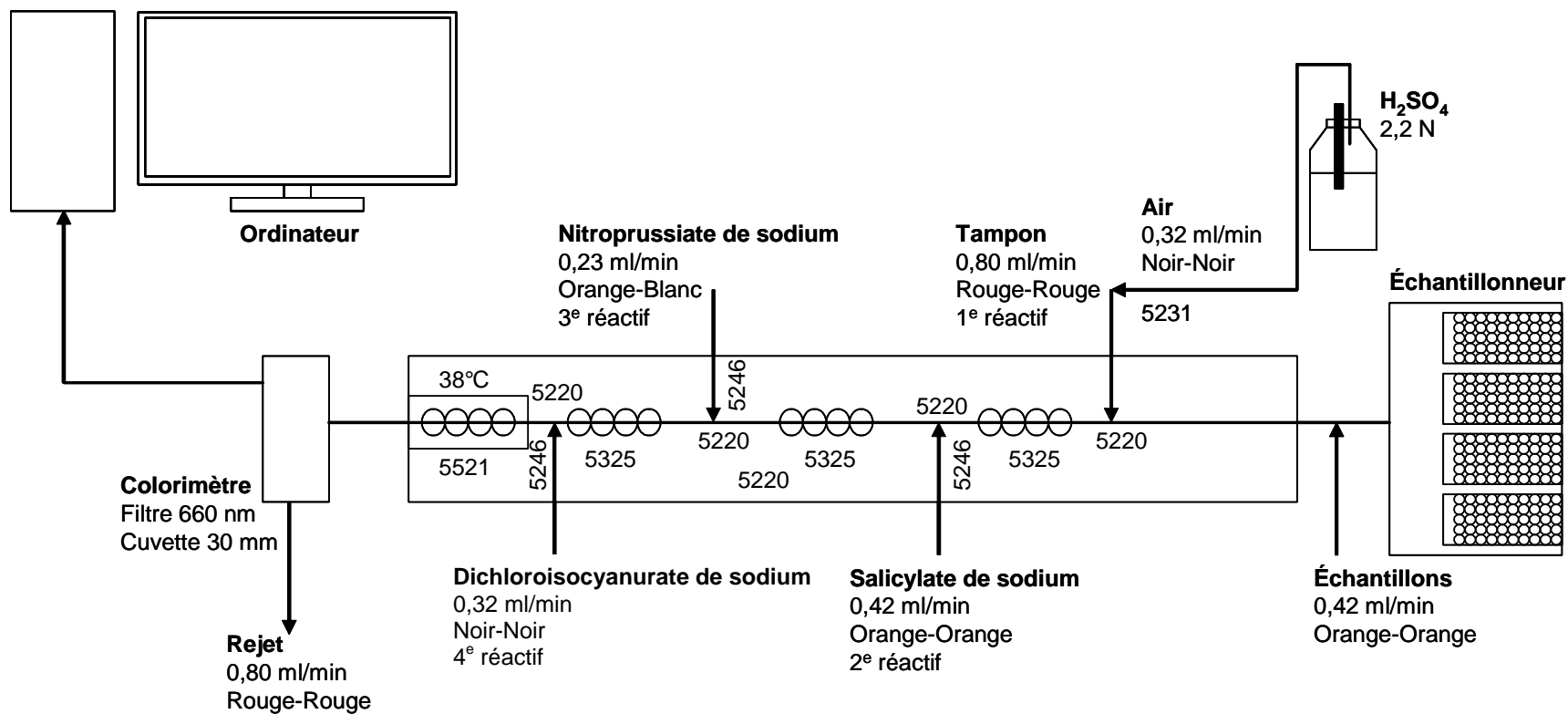


Figure 1 - Schéma du système de dosage automatisé de l'azote ammoniacal