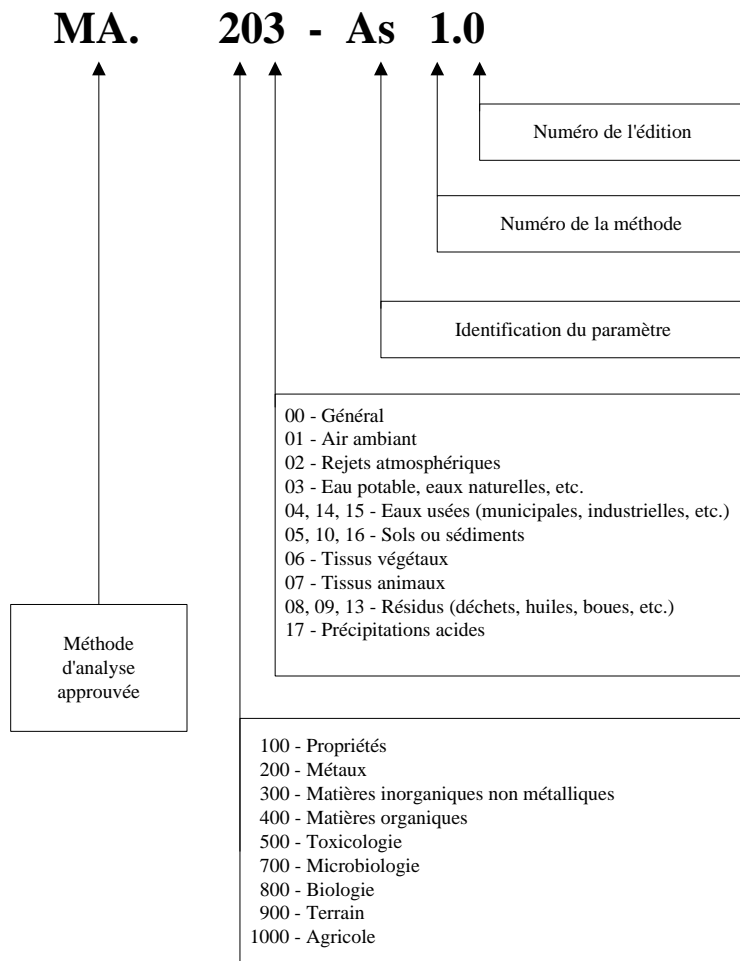


MA. 303 – N tot 1.0
Édition : 2006-05-29

Méthode d'analyse

Détermination de l'azote total dans l'eau :
méthode colorimétrique automatisée avec une
digestion UV, réduction au sulfate d'hydrazine
et dosage avec le N.E.D.

Exemple de numérotation :



La première édition d'une méthode est identifiée par l'indice « 0 ». De façon usuelle, après quatre révisions successives, l'indice est augmenté de 1. L'indice peut également être augmenté si une révision entraîne des modifications en profondeur. La date de révision d'une méthode est suivie d'un chiffre indiquant 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 total dans l'eau : méthode colorimétrique automatisée avec une digestion UV, réduction au sulfate d'hydrazine et dosage avec le N.E.D., MA. 303 – N tot 1.0, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2006, 13 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	5
3. FIABILITÉ	5
3.1. Interférence	5
3.2. Limite de détection	6
3.3. Limite de quantification	6
3.4. Sensibilité	6
3.5. Fidélité	7
3.6. Justesse	7
3.7. Pourcentage de récupération	7
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	7
5. APPAREILLAGE	7
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	8
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	10
7.1. Préparation du matériel	11
7.2. Dosage	11
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	11
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	12
10. BIBLIOGRAPHIE	12
Tableau 1 – Résumé des données de validation	6
Figure 1 – Schéma du système de dosage automatisé de l'azote total	13

INTRODUCTION

L'azote total comprend les nitrates, les nitrites, l'azote ammoniacal et l'azote lié à la matière organique. Toutes ces formes se trouvent en quantités variables dans la nature, les activités humaines en étant d'importantes sources d'émission. L'azote total se trouve dans certains effluents industriels, dans les eaux usées municipales et dans les eaux de ruissellement des terres agricoles. Les fumiers, les lisiers et les boues d'usine d'épuration contiennent généralement des concentrations élevées de substances azotées.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode sert à déterminer l'azote total dans l'eau potable, dans l'eau souterraine et dans l'eau de surface. Elle mesure majoritairement les formes d'azote solubles, puisque les échantillons qui contiennent des particules sont filtrés de façon à éliminer la presque totalité des particules. L'azote total est constitué de la somme de trois composantes : l'ammoniaque, les nitrites et nitrates et l'azote lié à la matière organique qui est libéré lors de l'oxydation en présence de rayons UV. La concentration d'azote lié à la matière organique peut donc être obtenue en effectuant la différence entre le résultat de l'azote total et les résultats combinés de l'azote ammoniacal et les nitrites et nitrates.

La plage d'étalonnage se situe entre 0,4 et 4,00 mg/l N. Le domaine d'application peut être étendu en effectuant les dilutions appropriées.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

L'azote contenu dans l'échantillon filtré est oxydé en nitrate au moyen d'une digestion au persulfate de potassium sous l'action d'une source de lumière ultraviolette. Les ions nitrates sont ensuite réduits en nitrite en milieu alcalin par l'intermédiaire du sulfate d'hydrazine en présence de sulfate de cuivre, qui agit comme catalyseur.

Le nitrite réagit avec le sulfanilamide pour former un composé diazoïque qui se combine en milieu acide avec le dihydrochlorure de N-(1-naphthyl)-éthylènediamine et forme en bout de ligne un composé allant de rosé à violet dont l'absorbance à 540 nm est proportionnelle à la concentration des ions nitrite.

3. FIABILITÉ

Les termes suivants sont définis dans le document DR-12-VMC, intitulé « Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie ».

3.1. INTERFÉRENCE

Des interférences peuvent provenir d'une couleur de l'échantillon qui persiste après la digestion et qui peut entraîner une absorption de la lumière dans la région de la longueur d'onde utilisée.

Des concentrations de sulfure de moins de 10 mg/l causent des variations de $\pm 10\%$ dans le dosage de l'azote.

Les données de validation sont résumées dans le tableau 1, qui inclut tous les types de filtration.

Tableau 1 – Résumé des données de validation

	Non filtré	Filtré 1,2 μm	Filtré 0,45 μm
Limite de détection mg/l	0,014	0,02	0,017
Ajustement	0,02 n = 10	0,02 n = 10	0,02 n = 10
Limite de quantification mg/l	0,047	0,067	0,057
Ajustement	0,07 n = 10	0,07 n = 10	0,07 n = 10
Répliquabilité mg/l	$\pm 0,003$	$\pm 0,005$	$\pm 0,004$
Niveau de concentration	0,14	0,13	0,15
Répétabilité	$\pm 0,08$	$\pm 0,11$	$\pm 0,08$
Niveau de concentration	0,69	0,74	0,52
Justesse (%)	92 n = 12	92,5 n = 12	91,2 n = 12
Récupération (%)	Non disponible	98 n = 6	Non disponible

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

Voir le tableau 1.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

Voir le tableau 1.

3.4. SENSIBILITÉ

La sensibilité du dosage des nitrites avec l'appareil Skalar est donnée par les constantes a , b et c de l'équation quadratique $y = a x^2 + b x + c$, qui établit la relation entre le signal de l'appareil y (exprimant la hauteur du pic) et la concentration représentée par x . Les données numériques d'une courbe prise au hasard indiquent que ces constantes sont de l'ordre de $a = -30$, $b = 1050$, et $c = -10$ unités/mg·l⁻¹ P. Le terme b représente donc une variation de l'ordre de 1000 unités de hauteur de pic par unité de changement de concentration. La sensibilité n'est pas influencée par le mode de filtration utilisé.

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Répliquabilité

Voir le tableau 1.

3.5.2. Répétabilité

Voir le tableau 1.

3.6. JUSTESSE

Voir le tableau 1.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Voir le tableau 1.

4. **PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION**

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

Au laboratoire, filtrer l'échantillon dans un délai maximal de 48 heures après le prélèvement. Utiliser un filtre de 0,45 µm (Millipore) ou de 1,2 µm (fibre de verre) selon la demande du client ou selon l'entente prise avec ce dernier. Le filtrat peut être utilisé pour le dosage de l'azote total, des nitrites et nitrates (*cf.* MA. 303 – NO₃ 1.0), de l'azote ammoniacal (*cf.* MA. 303 – N 1.0) et des diverses formes de phosphore. Utiliser toujours des filtres de fibre de verre si l'analyse du phosphore en suspension est requise.

Acidifier le filtrat à pH < 2 en ajoutant de l'acide sulfurique et conserver à 4 °C. 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, SA-1070

5.2 Appareil pour diluer de marque Hamilton (optionnel)

5.3 Système SA 4000-01 comprenant la pompe et le système de tubes

5.4 Bain d'huile chauffant muni d'un serpentín en verre Skalar n° 5522/5303

5.5 Digesteur UV Skalar n° SA 5550 avec une lampe UV Skalar n° SA. 5551

- 5.6 Détecteur de marque Skalar
- 5.7 Système d'acquisition de données de marque Skalar
- 5.8 Colorimètre de marque Skalar muni de filtres de longueur d'onde de 540 nm et d'une cellule de 50 mm de longueur
- 5.9 Erlenmeyer à vide et entonnoir à filtration de type Büchner
- 5.10 Filtre Whatman de type GF/C dont la porosité est de 1,2 μm avec un diamètre de 4,7 cm (ou l'équivalent) ou Nuclepore^{MD} de porosité de 0,45 μm et de 4,7 mm de diamètre (ou l'équivalent). Les filtres GF/C doivent être traités en les plaçant au four à 550 °C pendant 1 heure.

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, H_2SO_4 (98 %) (CAS n° 7664-93-9)
- 6.2. Hydroxyde de sodium, NaOH (CAS n° 1310-73-2)
- 6.3. Acide phosphorique, H_3PO_4 (CAS n° 7664-38-2)
- 6.4. Sulfate de cuivre anhydre, CuSO_4 (CAS n° 7758-98-7)
- 6.5. Nitrate de potassium, KNO_3 (CAS n° 7757-79-1)
- 6.6. Chlorure d'ammonium, NH_4Cl (CAS n° 12125-02-9)
- 6.7. Sulfanilamide, 4- $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$ (CAS n° 63-74-1)
- 6.8. N.E.D. (dihydrochlorure de N-(1-naphthyl)-éthylènediamine)
- 6.9. Sulfate d'hydrazine, $(\text{NH}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ (CAS n° 10034-93-2)
- 6.10. Borate de sodium, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (CAS n° 1303-96-4)
- 6.11. Persulfate de potassium, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (CAS n° 7727-21-1)
- 6.12. Brij-35[®] (marque déposée par Atlas Chemical Industries Inc.)
- 6.13. Solution d'acide sulfurique 8 N

Diluer lentement 225 ml d'acide sulfurique à 97 % (cf. 6.1) dans environ 600 ml d'eau déminéralisée. Compléter à 1 l avec de l'eau déminéralisée.

6.14. Solution d'hydroxyde de sodium

Dissoudre 6,0 g d'hydroxyde de sodium (*cf.* 6.2) dans environ 1 500 ml d'eau. Ajouter 6 ml de Brij-35 (*cf.* 6.12) et compléter à 2 000 ml avec de l'eau. Cette solution peut être conservée durant 6 mois. Elle doit être dégazée avant chaque utilisation.

6.15. Solution d'hydroxyde de sodium 10 N

Dissoudre 400 g d'hydroxyde de sodium (*cf.* 6.2) dans environ 800 ml d'eau. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.16. Solution de persulfate de potassium

Dissoudre 25 g de persulfate de potassium (*cf.* 6.11) dans environ 800 ml d'eau. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Cette solution doit être refaite chaque jour.

6.17. Solution tampon de borate

Dissoudre 25 g de borate de sodium (*cf.* 6.10) dans environ 500 ml d'eau. Agiter jusqu'à dissolution complète et ajouter 15 ml de NaOH 10 N (*cf.* 6.15). Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.18. Solution de sulfate de cuivre

Dissoudre 12,0 g de sulfate de cuivre anhydre (*cf.* 6.4) dans environ 500 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.19. Réactif colorimétrique

Ajouter lentement 100 ml d'acide phosphorique (*cf.* 6.3) à environ 500 ml d'eau. Laisser refroidir. Ajouter 10 g de sulfanilamide (*cf.* 6.7) et agiter jusqu'à dissolution complète (chauffer légèrement si nécessaire). Ajouter 0,5 g de N.E.D. (*cf.* 6.8) et agiter jusqu'à dissolution. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Si la solution devient jaune lors de l'addition du sulfanilamide dans l'acide phosphorique, ne pas la conserver car le sulfanilamide est contaminé.

Conserver dans une bouteille opaque à environ 4 °C. Cette solution se conserve environ 2 semaines.

6.20. Solution de sulfate d'hydrazine

Dissoudre 1,8 g de sulfate d'hydrazine (*cf.* 6.9) dans environ 800 ml d'eau. Ajouter 1,5 ml de la solution de travail de sulfate de cuivre (*cf.* 6.18) et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Conserver dans une bouteille opaque. Cette solution est stable durant une semaine.

6.21. Solution étalon mère de nitrate de 1 000 mg/l N-NO₃

Dissoudre 7,218 g de nitrate de potassium (cf. 6.5) (séché à 105 °C pendant 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 peut être conservée pendant 1 an.

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

Sécher environ 5 g de NH₄Cl (cf. 6.6) en le laissant au dessiccateur pendant au moins 24 heures. Peser 3,8207 g et dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Ajouter 1 ml d'acide sulfurique concentré (cf. 6.1) et compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Conserver au frais (environ 4 °C). Cette solution peut être conservée pendant 1 an.

6.23. Solution étalon intermédiaire combiné de nitrate et d'azote ammoniacal de 10 mg/l N-NO₃ et de 10 mg/l N- NH₃

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml, introduire à l'aide d'une pipette 10 ml de chacune des solutions étalons mères de nitrate de 1 000 mg/l N-NO₃ (cf. 6.21) et d'azote ammoniacal de 1 000 mg/l N-NH₃ (cf. 6.22) dans environ 800 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution peut être conservée pendant 3 mois.

NOTE – La solution étalon de phosphore de 1 000 mg/l peut aussi être incorporée dans cette solution intermédiaire pour permettre le dosage simultané du phosphore et de l'azote total.

6.24. Solutions étalons de travail de nitrate (N-NO₃) et d'azote ammoniacal (N-NH₃) de 0,2, 0,5, 1,0, 1,5 et 2,0 mg/l

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 de nitrate de 10 mg/l N-NO₃ et de 10 mg/l N-NH₃ (cf. 6.23). Ajouter 0,4 ml d'acide sulfurique 8 N (cf. 6.13) concentré et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Ces solutions sont préparées à chaque utilisation.

NOTE – Après digestion, l'azote ammoniacal est transformé en nitrate de telle sorte que les concentrations initiales de nitrate et d'azote ammoniacal s'additionnent pour donner l'azote total N-tot. Le résultat est ainsi des concentrations d'azote total N-tot de 0,4, 1,0, 2,0, 3,0 et 4,0 mg/l d'azote total exprimé sous la forme N.

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des « Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité 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. DOSAGE

- Pour le dosage de l'azote total, assembler le système de réaction présenté à la figure 1.
- Démarrer les différents modules dans l'ordre suivant : l'ordinateur et l'interface, la pompe et le détecteur, l'échantillonneur, le système de dilution s'il y a lieu, le bain chauffant et la lampe UV.
- Faire circuler les réactifs dans le système.
- Insérer les échantillons, les blancs, les étalons et les échantillons de contrôle sur l'échantillonneur. Inscrive la séquence des échantillons sur la feuille de travail du programme de l'appareil.
- Lorsque le signal est stabilisé, démarrer les dosages en activant la séquence à partir du programme de l'appareil.
- Lorsque les dosages sont terminés, soit après le prélèvement du dernier échantillon, les opérations d'échantillonnage sont interrompues mais l'affichage des mesures d'absorbance se poursuit à l'écran.
- Arrêter les différents modules dans l'ordre inverse par rapport à la séquence du départ. L'interface et l'ordinateur peuvent demeurer continuellement ouverts lorsque les séquences d'analyses sont relativement fréquentes.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats sont obtenus à l'aide du logiciel d'analyse. Ils sont exprimés en mg/l N-tot à partir de l'équation suivante :

$$C = A \times F$$

où

- C* : concentration de l'azote total dans l'échantillon (mg/l N-tot);
- A* : concentration de l'azote total dans la solution dosée (mg/l N);
- 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	La valeur obtenue doit être à l'intérieur de la fourchette de l'intervalle défini par le fournisseur.
Duplicata et répliat	Les valeurs obtenues ne doivent pas différer de plus de 10 % de la valeur moyenne des concentrations mesurées.
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 du type quadratique et le coefficient de corrélation (r) doit être au minimum de 0,99.
Vérification des nouvelles courbes d'étalonnage	L'écart entre les concentrations des nouveaux étalons mesurés à partir de l'ancienne courbe ne doit pas excéder 10 %.

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, WATER ENVIRONMENT FEDERATION, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 4500 N B, In-line UV/Persulfate digestion and oxidation with flow injection analysis 4500-NO₃⁻ Nitrogen, 4500-NO₃⁻ H. Automated Hydrazine Reduction Method, 21st Edition, 2005.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en chimie, DR-12-SCA-01, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie, DR-12-VMC, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

DIAGRAMME DE FLUX

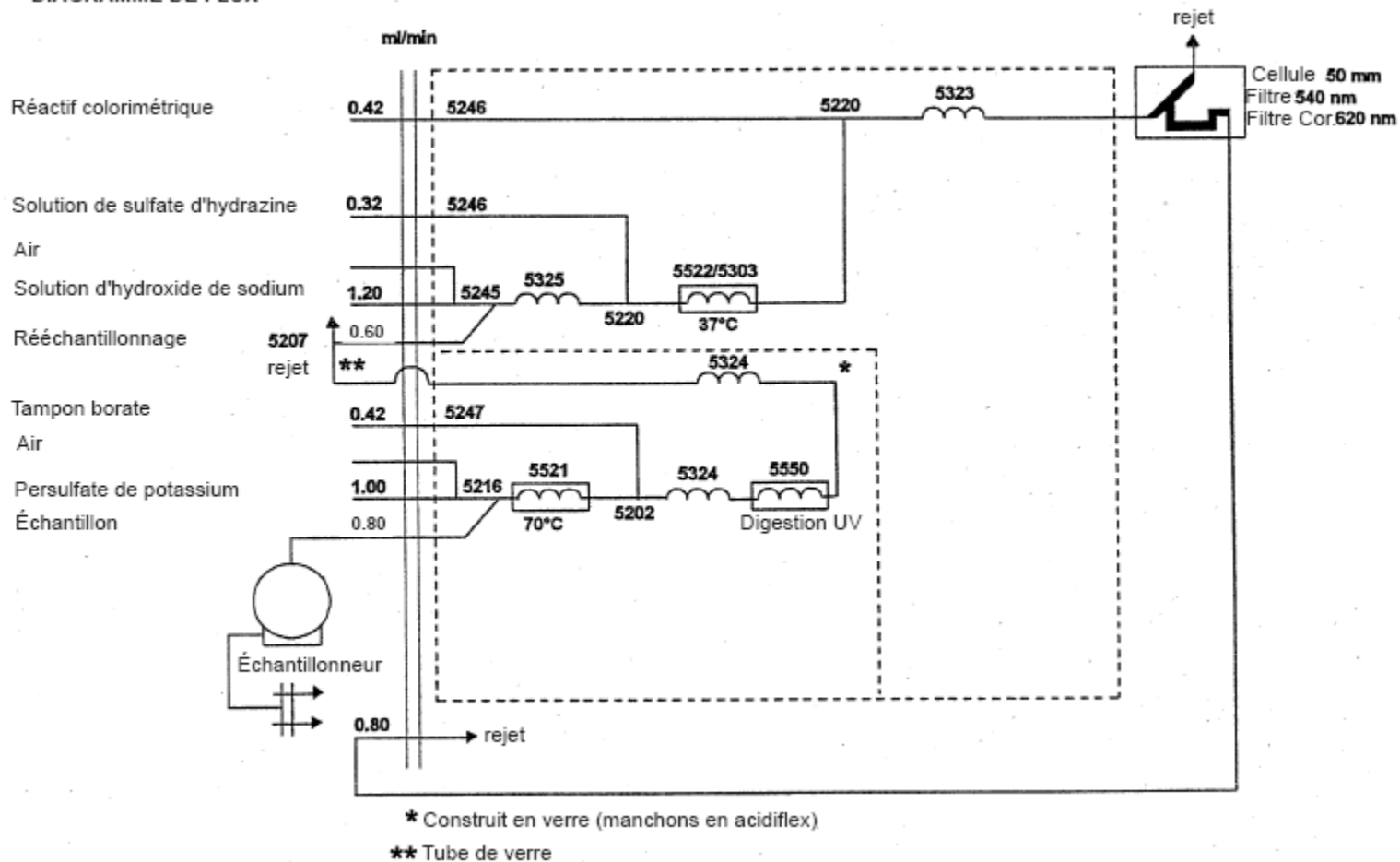


Figure 1 – Schéma du système de dosage automatisé de l'azote total