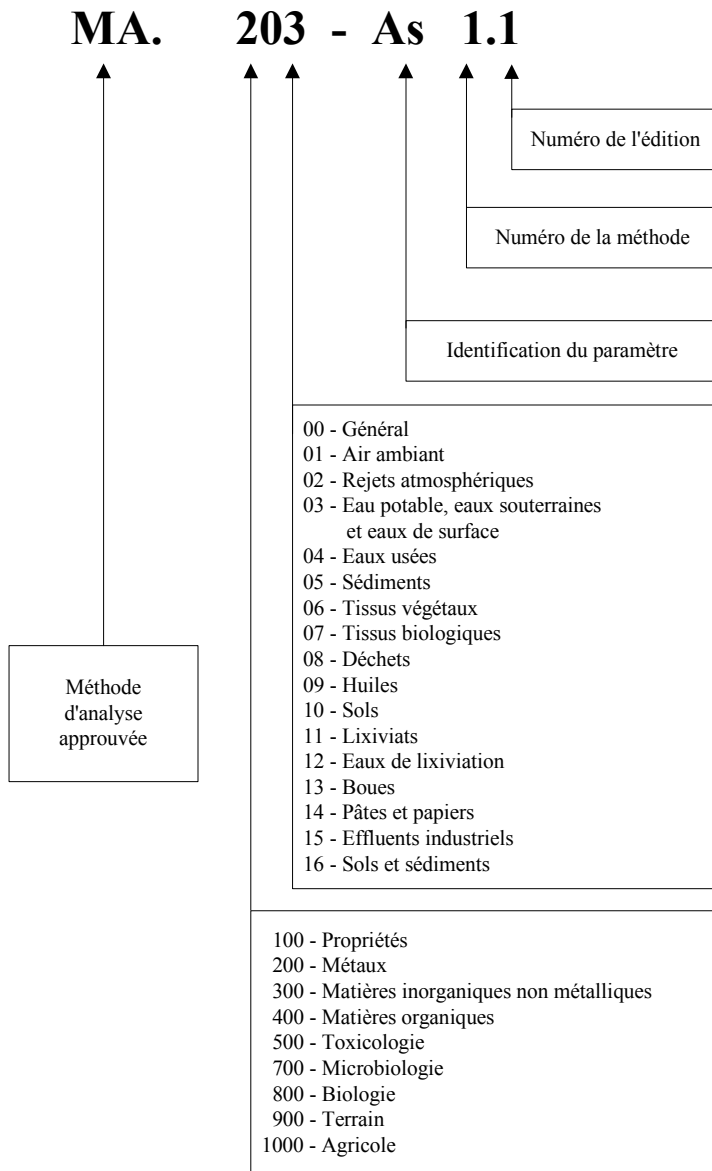


MA. 310 – NO₃ 1.0
Édition : 1999-09-07
Révision : 2004-10-27 (3)

Méthode d'analyse

Détermination des nitrates et des nitrites extractibles dans les matières solides : méthode colorimétrique automatisée avec le sulfate d'hydrazine et le N.E.D.

Exemple de numérotation :



ÉDITION APPROUVÉE LE : 7 septembre 1999

Historique de la méthode

Cette méthode a été écrite pour la détermination de la somme des nitrates et des nitrites dans les échantillons solides. Elle remplace la méthode MENVIQ. 90.04/313 - NO₃ 1.0 intitulée: « Boues - Détermination des nitrates et nitrites; Extraction avec KCl; Méthode colorimétrique automatisée avec le sulfate d'hydrazine ». Elle est tirée de la méthode « Ammonium and nitrate extracted by 2N KCl » de Agriculture Canada Land Resource Research Institute.

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC,
Détermination des nitrates et des nitrites extractibles dans les matières solides; Méthode colorimétrique automatisée avec le sulfate d'hydrazine et le N.E.D. MA. 310 – NO₃ 1.0,
Ministère de l'Environnement du Québec, 2004, 15 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
1. DOMAINE D'APPLICATION	7
2. PRINCIPE ET THÉORIE	7
3. FIABILITÉ	7
3.1. Interférence	7
3.2. Limite de détection	7
3.3. Limite de quantification	8
3.4. Sensibilité	8
3.5. Fidélité	8
3.6. Justesse	8
3.7. Pourcentage de récupération	8
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	8
5. APPAREILLAGE	8
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	9
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	11
7.1. Vérification de l'efficacité de la réduction	11
7.2. Préparation de l'échantillon	12
7.3. Dosage	12
7.4. Préparation spéciale de la verrerie	12
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	13
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	13
10. BIBLIOGRAPHIE	13
Figure 1: Schéma représentant l'analyseur automatisé utilisé pour le dosage des nitrates et nitrites.	15

INTRODUCTION

Les nitrates (NO_3^-) proviennent de l'oxydation complète des composés de l'azote. Les principales sources de rejet des nitrates sont les aérosols d'acide nitrique ou de nitrate d'ammonium provenant d'usines d'acide nitrique ou de fertilisants et les effluents de certaines industries alimentaires (salaison, etc.). Les nitrates sont aussi largement utilisés comme agent oxydant dans l'industrie chimique. La présence de nitrites dans les effluents industriels est surtout reliée à leur utilisation comme inhibiteur de corrosion.

Si les composés à base d'azote ne sont pas quantitativement assimilés par les plantes, il peut y avoir pollution des eaux souterraines par les nitrates qui se déplacent librement dans le sol.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination des nitrates et des nitrites dans les échantillons solides.

Le domaine d'étalonnage se situe entre 0,05 mg/l et 2,00 mg/l $\text{NO}_3+\text{NO}_2\text{-N}$.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Les nitrates et les nitrites sont extraits avec une solution de chlorure de potassium. Par la suite, les nitrates sont réduits en nitrites par l'intermédiaire du sulfate d'hydrazine en milieu alcalin en présence de sulfate de cuivre comme catalyseur.

Les nitrites ainsi produits réagissent avec le sulfanilamide pour former un composé diazoïque qui, en milieu acide, réagit avec le dihydrochlorure de N-1-naphthyléthylènediamine pour former un composé rose violet dont l'absorbance à 520 nm est proportionnelle à la concentration des nitrites.

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

Les principales interférences sont les sulfures, les chlorures, les ions ferriques et les ions phosphates.

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

La limite de détection est de 2 mg/kg $\text{NO}_3+\text{NO}_2\text{-N}$.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification est de 6 mg/kg NO₃+NO₂-N.

3.4. SENSIBILITÉ

Lors de l'étalonnage, la pente obtenue est d'environ 0,023 unités de signal (mg/l).

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Réplicabilité

La réplicabilité d'une série de mesures a été de ± 98 mg/kg N à une concentration de 3400 mg/kg N.

3.5.2. Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesures a été de ± 7 à une concentration de 350 mg/kg.

3.6. JUSTESSE

Lors d'essais, l'erreur relative d'une série de mesures pour les nitrates et les nitrites est de 4,3 %.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Lors d'essais, le taux de récupération pour les nitrates et nitrites par cette procédure de dosage a été de 97 %.

4. **PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION**

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de plastique ou de verre et conserver à environ 4 °C.

Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder un mois.

5. **APPAREILLAGE**

5.1. Système automatisé pour le dosage des nitrites et des nitrates, incluant :

- échantillonneur;
- pompe péristaltique;
- système pour la réaction;
- colorimètre muni de filtres de longueur d'onde de 520 nm et d'une cellule de 10 mm;
- enregistreur.

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité A.C.S., à moins d'indication contraire.

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

À moins d'indication contraire, les solutions préparées peuvent se conserver indéfiniment à la température ambiante. Cependant, elles doivent être refaites s'il y a un changement de couleur à la solution ou s'il y a formation d'un précipité.

- 6.1. Acide phosphorique, H_3PO_4 (CAS n° 7664-38-2)
- 6.2. Acide sulfurique, H_2SO_4 (CAS n° 7664-93-9)
- 6.3. Hydroxyde de sodium, NaOH (CAS n° 1310-73-2)
- 6.4. Sulfate de cuivre, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (CAS n° 7758-99-8)
- 6.5. Nitrate de potassium, KNO_3 (CAS n° 57654-83-8)
- 6.6. Sulfanilamide (CAS n° 63-74-1)
- 6.7. Chlorure de potassium, KCl (CAS n° 7447-40-7)
- 6.8. Dihydrochlorure de N-1-Naphthyléthylènediamine (N.E.D.) (CAS n° 1465-25-4)
- 6.9. Sulfate d'hydrazine (CAS n° 10034-93-2)
- 6.10. Chloroforme, CHCl_3 (CAS n° 67-66-3)
- 6.11. Brij-35[®] (marque déposée par Atlas Chemical Industries, Inc.)
- 6.12. Solution de chlorure de potassium 2 N

Dissoudre 149 g de KCl (cf. 6.7) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

- 6.13. Solution d'acide sulfurique 9,0 N

Diluer 250 ml de H_2SO_4 (cf. 6.2) dans environ 600 ml d'eau. Laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

- 6.14. Solution d'hydroxyde de sodium 0,18 N

Dissoudre 7,2 g de NaOH (cf. 6.3) dans environ 800 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Ajouter 2 ml de Brij-35[®].

6.15. Réactif de couleur

Ajouter lentement 50 ml de H_3PO_4 (cf. 6.1) à environ 150 ml d'eau. Ajouter 2,5 g de sulfanilamide (cf. 6.6) et agiter jusqu'à dissolution complète. Ajouter 0,2 g de N.E.D. (cf. 6.8) et agiter jusqu'à dissolution. Compléter à 250 ml avec de l'eau. Ajouter 0,25 ml de Brij-35[®] (cf. 6.11).

Conserver dans une bouteille opaque. Cette solution se conserve un mois à 4 °C.

6.16. Solution de sulfate de cuivre

Dissoudre 0,3 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (cf. 6.4) dans environ 80 ml d'eau et compléter à 100 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve 1 an.

6.17. Solution de sulfate d'hydrazine mère

Dissoudre 6,0 g de sulfate d'hydrazine (cf. 6.9) dans environ 150 ml d'eau et compléter à 200 ml avec de l'eau. Chauffer à faible intensité afin de dissoudre. Après la préparation d'une nouvelle solution, vérifier l'efficacité de la réduction comme il est indiqué en 7.1.

Conserver dans une bouteille opaque. Cette solution se conserve six mois.

6.18. Solution de sulfate d'hydrazine de travail

Diluer 3 ml de la solution de sulfate d'hydrazine (cf. 6.17) dans environ 80 ml d'eau, ajouter 1 ml de la solution de sulfate de cuivre (cf. 6.16) et compléter à 100 ml avec de l'eau.

Conserver dans une bouteille opaque. Cette solution se conserve un mois.

6.19. Solution étalon de nitrates de 1 000 mg/l $\text{NO}_3\text{-N}$

Dissoudre 7,218 g de KNO_3 (cf. 6.5) (préalablement séché à 105 °C) dans environ 800 ml d'eau, ajouter 1 ml de chloroforme (cf. 6.10) et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve deux ans.

6.20. Solutions étalons de nitrates

Préparer une série de solutions étalons de nitrates aux concentrations indiquées dans le tableau suivant.

Solution	Concentration de nitrates (mg/l NO ₃ -N)
1	0
2	0,05
3	0,20
4	0,50
5	1,0
6	2,0

Voici un exemple pour la préparation de ces solutions.

Solution étalon de nitrates de 100 mg/l NO₃-N

Dans une fiole jaugée de 50 ml, introduire à l'aide d'une pipette 5 ml de la solution étalon de nitrates de 1 000 mg/l NO₃-N (cf. 6.19) dans environ 40 ml d'eau, ajouter 0,25 ml de H₂SO₄ 9 N (cf. 6.13) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution se conserve six mois.

Solution étalon nitrates de 0, 0,05, 0,20, 0,50, 1,0 et 2,0 mg/l NO₃-N

Dans une série de fioles jaugées de 100 ml, introduire à l'aide d'une micropipette 0, 0,05, 0,20, 0,50, 1,0 et 2,0 ml de la solution étalon de nitrates de 100 mg/l NO₃-N dans environ 80 ml d'eau, ajouter 0,50 ml de H₂SO₄ 9N (cf. 6.13) et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Ces solutions se conservent six mois.

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. VÉRIFICATION DE L'EFFICACITÉ DE LA RÉDUCTION

- Chaque fois que la solution de sulfate d'hydrazine mère (cf. 6.17) est préparée, vérifier son efficacité en dosant une solution étalon de nitrates de 2,0 mg/l NO₃-N et une solution de nitrites de 2,0 mg/l NO₂-N.
- Si la concentration apparente de nitrates est inférieure à celle des nitrites, augmenter la concentration d'hydrazine dans la solution de réduction par ajout de 1 ml de la solution de sulfate d'hydrazine jusqu'à ce que les deux solutions étalons soient égales.
- Si la concentration d'hydrazine dans la solution de réduction est trop élevée, la concentration apparente des nitrites sera inférieure à celle des nitrates. Dans ce cas, il faut refaire la solution de sulfate d'hydrazine.

7.2. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

- Homogénéiser l'échantillon non séché avec une spatule afin d'avoir un échantillon représentatif.

Note : Déterminer le pourcentage d'humidité sur une autre portion de l'échantillon.

- Peser précisément environ 1 g (équivalent poids sec) de l'échantillon de boue humide.
- Transférer dans un contenant de plastique de 250 ml et ajouter 50 ml de la solution de KCl 2,0 N.
- Agiter pendant 1 heure à l'aide d'un agitateur mécanique. Ajouter 200 ml d'eau et agiter de façon à homogénéiser la solution.
- Laisser reposer pendant une nuit au réfrigérateur à environ 4 °C.
- Filtrer et acidifier le filtrat à $\text{pH} < 2$ par ajout de H_2SO_4 9 N.
- Analyser en utilisant plus d'une dilution car la couleur peut interférer.

7.3. DOSAGE

Le dosage des nitrates et des nitrites est fait en utilisant le système de dosage par réduction des nitrates en nitrites et dosage de ceux-ci avec la sulfanilamide et le dihydrochlorure de N-1-naphtyléthylènediamine à 520 nm. La figure 1 présente le schéma de l'analyseur.

- Démarrer la pompe et faire circuler de l'eau dans le système pendant quelques minutes. Par la suite, faire aspirer les réactifs pendant environ 30 minutes afin d'équilibrer le système.
- La ligne de base est ajustée et l'amplitude maximale déterminée avec la solution étalon de 2,0 mg/l $\text{NO}_3\text{-N}$.
- Lorsque le signal obtenu est stable, introduire les solutions étalons et les échantillons.
- Lorsque les analyses sont terminées, faire aspirer de l'eau dans les tubes pendant quelques minutes.
- Fermer le système et détendre les tubes.

7.4. PRÉPARATION SPÉCIALE DE LA VERRERIE

Aucune attention autre que le lavage et le séchage de la verrerie n'est appliquée pour la détermination des nitrates et des nitrites.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats des nitrates + nitrites sont exprimés en mg/kg N dans l'échantillon selon l'équation suivante :

$$C = \frac{A \times V \times 100 \times F}{P \times (100 - H)}$$

où

- C : concentration des nitrates + nitrites dans l'échantillon (mg/kg N);
- A : concentration des nitrates + nitrites dosés (mg/l N);
- V : volume final de la solution utilisée pour l'extraction (ml);
- H : pourcentage d'humidité;
- P : poids d'échantillon utilisé (g);
- F : facteur de dilution si nécessaire.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les termes utilisés dans cette section sont définis au document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit :

Pour les matériaux de référence et les matériaux de référence certifiés, les critères sont définis par le responsable désigné.

Les résultats des duplicata et des replica ne doivent pas varier de plus de 24 mg/kg N si la concentration de nitrates et nitrites est inférieure à 10 fois la limite de quantification de la méthode et de 10 % si la concentration est supérieure à 10 fois la limite de quantification.

Les ajouts dosés doivent permettre un recouvrement entre 50 % et 150 %.

Le blanc de méthode analytique ne doit pas avoir une concentration supérieure à la solution étalon ayant la concentration la plus faible.

Les résultats des étalons de vérification ne doivent pas varier de plus de 15 %.

10. BIBLIOGRAPHIE

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, 1998.

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.

LAND RESOURCE RESEARCH INSTITUTE, Analytical methods manual 1984, B.H. Sheldrick, ed. method #84-021, « Ammonium and Nitrate extracted by 2N KCl », Ottawa, 1984.

TECHNICON, Nitrate + Nitrite in Water, Industrial Method # 33-69W.

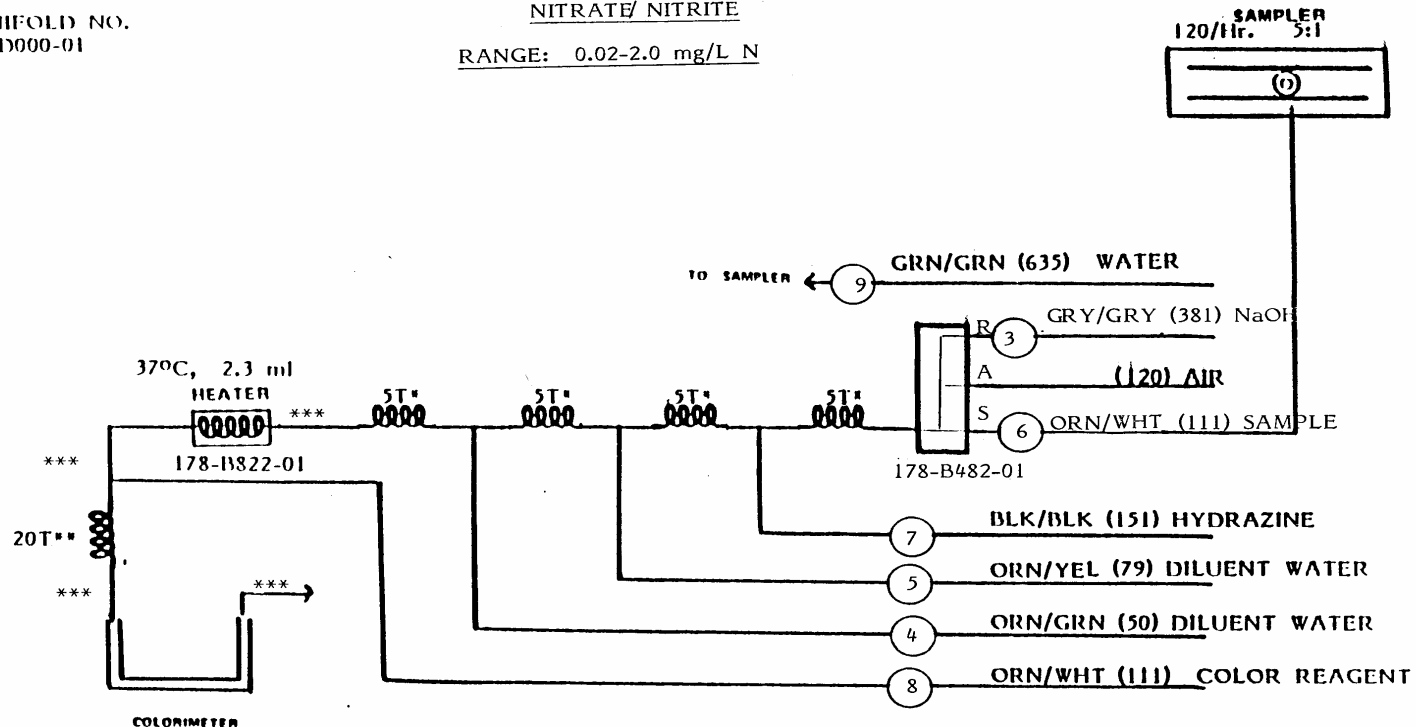
TRAACS 800 METHOD, Industrial Method No. 786-86T, Bran + Lubbe, 1978.

Method No. 782-86T
 MANIFOLD NO.
 165-1000-01

ENVIRONMENTAL MULTI-TEST CARTRIDGE

NITRATE/ NITRITE

RANGE: 0.02-2.0 mg/L N



i/c - 10 x 0.5 mm I.D.
 165-B030-02
 $\lambda = 520 \text{ nm}$

NOTES: NUMBERS IN PARENTHESES DENOTE FLOWRATES IN UL/MIN.
 CIRCLED NUMBERS ARE PUMP TUBE POSITIONS

*165-G005-01
 **165-G005-03
 ***DENOTES 0.030" x 0.062" I.D. POLYETHYLENE TUBING

Figure 1: Schéma représentant l'analyseur automatisé utilisé pour le dosage des nitrates et nitrites.