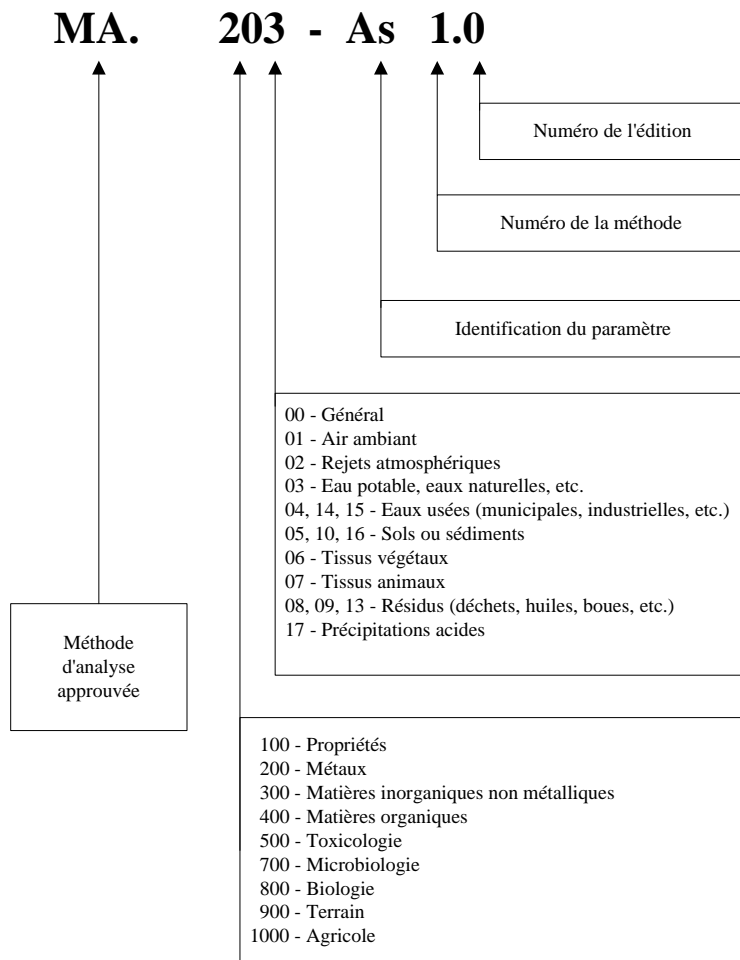


MA. 303 – NO₃ 1.0
Édition : 1999-02-10
Révision : 2008-04-08 (4)

Méthode d'analyse

Détermination des nitrates et des nitrites dans l'eau :
méthode colorimétrique automatisée avec le sulfate
d'hydrazine et le N.E.D.

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 des nitrates et des nitrites dans l'eau; méthode colorimétrique automatisée avec le sulfate d'hydrazine et le N.E.D., MA. 303 – NO₃ 1.0, Rév. 4,
Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2007,
12 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	4
1. DOMAINE D'APPLICATION	4
2. PRINCIPE ET THÉORIE	4
3. FIABILITÉ	4
3.1. Interférence	4
3.2. Limite de détection	5
3.3. Limite de quantification	5
3.4. Sensibilité	5
3.5. Fidélité	5
3.6. Justesse	5
3.7. Pourcentage de récupération	5
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	5
5. APPAREILLAGE	6
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	7
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	9
7.1. Préparation du matériel	9
7.2. Prétraitement des échantillons	9
7.3. Dosage	9
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	10
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	11
10. BIBLIOGRAPHIE	11
FIGURE 1 - Shéma du système de dosage automatisé des ions nitrate et nitrite	12

INTRODUCTION

L'ion nitrate (NO_3^-) est la principale forme d'azote combiné trouvée dans les eaux naturelles. Il constitue le stade final de l'oxydation de l'azote. L'ion nitrite (NO_2^-) s'oxyde facilement en ion nitrate et, pour cette raison, il est rarement présent en concentration importante dans les eaux naturelles. Les principales sources de rejet du nitrate sont les effluents industriels et municipaux ainsi que le lessivage des engrais inorganiques azotés utilisés pour fertiliser les terres agricoles. Dans les eaux des rivières du Québec, la concentration des ions nitrate et nitrite varie généralement entre 0,03 et 1,30 mg/l N- NO_3 - NO_2 . L'ion nitrite est la principale cause de la présence de méthémoglobine dans le sang.

La concentration des ions nitrate et nitrite est mesurée pour différentes activités et applications réglementaires du ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs dont le Règlement sur la qualité de l'eau potable (Q-2, r. 18.1.1), le contrôle de l'affluent et de l'effluent d'usines d'épuration, le Règlement sur les fabriques de pâtes et papiers (Q-2, r. 12.1) et la Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode sert à déterminer les ions nitrate et nitrite (NO_3 - NO_2) dans l'eau potable, les eaux usées, les eaux souterraines et les eaux de surface.

Le domaine d'application des ions nitrate et nitrite se situe entre 0,02 et 2,00 mg/l N- NO_3 - NO_2 . Le domaine d'application peut être étendu en effectuant les dilutions appropriées.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Pour la détermination des ions nitrate et nitrite, le nitrate est d'abord réduit 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 pour former un composé rosé à violet dont l'absorbance à 540 nm est proportionnelle à la concentration des ions nitrite et nitrate.

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 ions métalliques en grande concentration, les sulfures, le chlore, les ions ferriques et les phosphates.

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

La limite de détection des ions nitrate et nitrite est de 0,019 mg/l N-NO₃-NO₂. Cette valeur a été arrondie à 0,02 mg/l N-NO₃-NO₂ pour les applications courantes.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification des ions nitrate et nitrite est de 0,063 mg/l N-NO₃-NO₂. Cette valeur a été arrondie à 0,07 mg/l N-NO₃-NO₂ pour les applications courantes.

3.4. SENSIBILITÉ

La sensibilité du dosage des ions nitrate et nitrite est donnée par les constantes A₁ et A₂ de la courbe de type $Y = A_0 + A_1 \times X + A_2 \times X^2$ qui établit la relation entre la concentration (Y) et le signal de l'appareil (X). Ces constantes sont respectivement de l'ordre de $8,0 \times 10^{-4}$ et de $8,6 \times 10^{-8}$ unité/mg·l⁻¹ N-NO₃-NO₂.

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Réplicabilité

La réplicabilité d'une série de mesures des ions nitrate et nitrite (n = 10) a été de ± 0,006 mg/l N-NO₃-NO₂ à une concentration de 0,73 mg/l N-NO₃-NO₂.

3.5.2. Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesures des ions nitrate et nitrite (n = 10) a été de ± 0,037 mg/l N-NO₃-NO₂ à une concentration de 0,81 mg/l N-NO₃-NO₂.

3.6. JUSTESSE

Lors d'essais (n = 4), la justesse pour les ions nitrate et nitrite a été 96 % à une concentration de 0,378 mg/l N-NO₃-NO₂.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Le taux de récupération des ions nitrate et nitrite par cette procédure de dosage a été de 92 % pour un ajout de 0,10 mg/l N-NO₃-NO₂.

4. **PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION**

Pour les ions nitrate et nitrite totaux (NO₃-NO₂)

Prélever environ 250 ml d'un échantillon représentatif. Acidifier l'échantillon à pH < 2 en ajoutant de l'acide sulfurique. Le délai entre le prélèvement et l'ajout de l'agent de préservation

ne doit pas excéder 48 heures. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne devrait pas excéder 28 jours pour les échantillons préservés.

Pour les ions nitrate et nitrite dissous (NO₃-NO₂)

Prélever environ 250 ml d'un échantillon représentatif. Ne pas acidifier l'échantillon. 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. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne devrait pas excéder 28 jours pour les échantillons préservés.

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. Appareil pour diluer de marque Hamilton
- 5.3. Valves de rinçage de marque Skalar
- 5.4. Pompe et manifold de marque Skalar, San^{Plus} System
- 5.5. Détecteur de marque Skalar, San^{Plus} System
- 5.6. Potentiomètre de marque Skalar, San^{Plus} System
- 5.7. Bain-marie comprenant un serpentín de 25 tours de marque Technicon, System 1
- 5.8. Boîte de contrôle OMRON E5CX
- 5.9. Réacteur de marque Skalar, modèle n° 5521
- 5.10. Boîte de contrôle du réacteur de marque Skalar, n° 5520
- 5.11. Interface de marque Skalar, San^{Plus} System, n° 8708/16
- 5.12. Enregistreur de marque Skalar, modèle n° 7021
- 5.13. Colorimètre de marque Skalar muni d'un filtre de longueur d'onde de 540 nm et d'une cellule 50 mm de longueur (le dosage des nitrites et nitrates est fait simultanément)
- 5.14. Erlenmeyer à vide et entonnoir à filtration de type Büchner
- 5.15. Filtre Whatman de type GF/C dont la porosité est de 1,2 µm avec un diamètre de 47 mm (ou l'équivalent) ou Nuclepore^{MD} de porosité de 0,45 µm et de 47 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 chlorhydrique, HCl (CAS n° 7647-01-0)
- 6.4. Acide phosphorique, H_3PO_4 (CAS n° 7664-38-2)
- 6.5. Sulfate de cuivre anhydre, CuSO_4 (CAS n° 7758-98-7)
- 6.6. Nitrate de potassium, KNO_3 (CAS n° 7757-79-1)
- 6.7. Nitrite de sodium, NaNO_2 (CAS n° 7632-00-0)
- 6.8. Sulfanilamide, 4- $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$ (CAS n° 63-74-1)
- 6.9. N.E.D. (dihydrochlorure de N-(1-naphthyl)-éthylènediamine)
- 6.10. Sulfate d'hydrazine, $(\text{NH}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ (CAS n° 10034-93-2)
- 6.11. Brij-35[®] (marque déposée par Atlas Chemical Industries Inc.)
- 6.12. Solution d'acide sulfurique 8,0 N

Dans une fiole volumétrique de 1 000 ml contenant environ 600 ml d'eau, ajouter lentement 222 ml d'acide sulfurique concentré (cf. 6.1). Réaction exothermique. Laisser refroidir et compléter au trait de jauge. Cette solution peut être conservée 6 mois.

- 6.13. Solution d'acide chlorhydrique 0,1 N

Diluer 8,3 ml d'acide chlorhydrique (cf. 6.3) dans environ 500 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Cette solution peut être conservée 6 mois.

- 6.14. Solution d'hydroxyde de sodium 0,33 N

Dissoudre 26,4 g d'hydroxyde de sodium (cf. 6.2) dans environ 800 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 2 000 ml avec de l'eau. Cette solution peut être conservée 6 mois.

- 6.15. Réactif colorimétrique

Ajouter lentement 140 ml d'acide phosphorique (cf. 6.4) à environ 1 500 ml d'eau. Laisser refroidir. Ajouter 56 g de sulfanilamide (cf. 6.8) et agiter jusqu'à dissolution complète

(chauffer légèrement si nécessaire). Ajouter 2,8 g de N.E.D. (cf. 6.9) et agiter jusqu'à dissolution. Ajouter 1,0 ml de Brij-35[®] (cf. 6.11). Compléter à 2 000 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 1 mois.

6.16. Solution de sulfate de cuivre 0,25 % (P/V)

Dissoudre 2,5 g de sulfate de cuivre anhydre (cf. 6.5) dans environ 500 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Cette solution peut être conservée 6 mois.

6.17. Solution de travail de sulfate de cuivre

Diluer 5,5 ml de la solution de sulfate de cuivre 0,25 % (P/V) (cf. 6.16) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution doit être préparée à chaque semaine.

6.18. Solution de sulfate d'hydrazine 2,7 % (P/V)

Dissoudre 27 g de sulfate d'hydrazine (cf. 6.10) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Conserver dans une bouteille opaque. Cette solution est stable durant 6 mois.

6.19. Solution de travail de sulfate d'hydrazine

Diluer 22 ml de la solution de sulfate d'hydrazine 2,7 % (P/V) (cf. 6.18) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Conserver dans une bouteille opaque. Cette solution est stable durant 1 semaine.

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

Dissoudre exactement 7,2180 g de nitrate de potassium (cf. 6.6) (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. Si conservée au frais (4 °C), cette solution peut être conservée 1 an.

6.21. Solution étalon intermédiaire de nitrate de 10 mg/l N-NO₃

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml, introduire à l'aide d'une pipette 10 ml de la solution étalon mère de nitrate de 1 000 mg/l N-NO₃ (cf. 6.20) dans environ 800 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution peut être conservée 3 mois.

6.22. Solutions étalons de travail de nitrate de 0,2, 0,5, 1,0, 1,5 et 2,0 mg/l N-NO₃

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 (cf. 6.21). Ajouter 0,4 ml d'acide sulfurique (cf. 6.12) 8,0 N et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Ces solutions sont préparées à chaque utilisation.

NOTE – Les solutions étalons de travail de nitrate peuvent être combinées avec celles d'azote ammoniacal de même concentration.

6.23. 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 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. PRÉTRAITEMENT DES ÉCHANTILLONS

Pour l'analyse des nitrates et nitrites, les échantillons doivent préalablement être filtrés sur des filtres de porosité 1,2 µm ou 0,45 µm selon la demande du client.

7.3. DOSAGE

- Pour le dosage des ions nitrate et nitrite, assembler le système à réaction présenté à la figure 1.
- Mettre l'ordinateur et l'imprimante en fonction.
- Allumer les 6 bains chauffants.
- Allumer les 2 lampes UV.

- Installer les tubes des réactifs sur les pompes et démarrer les pompes.
- Tendrer les tubes de l'échantillonneur et démarrer l'échantillonneur.
- S'assurer que le tube d'alimentation en eau de rinçage (*cf.* 6.23) est dans le réservoir prévu à cet effet.
- Mettre en fonction le module de liaison. Les lampes des détecteurs s'allument à ce moment.
- S'assurer que les tubes d'alimentation des réactifs sont dans un Erlenmeyer contenant de l'eau déminéralisée. Laisser aspirer l'eau durant 20 à 30 minutes. Ceci permettra aussi à la température des bains chauffants de se stabiliser.
- Introduire les réactifs un à un selon l'ordre d'arrivée des schémas et attendre de 2 à 4 minutes entre chaque réactif.
- Laisser stabiliser le système durant 60 à 90 minutes.
- Lorsque la ligne de base est stable pour chacun des canaux, la séquence d'analyse peut être démarrée.
- Une fois la séquence terminée, mettre les tubes des réactifs dans de l'eau déminéralisée et laisser aspirer pendant 30 minutes afin de bien rincer la tubulure.
- Éteindre les lampes UV et les bains chauffants.
- Éteindre le module de liaison.
- Arrêter la pompe de l'échantillonneur et détendre les tubes.
- Arrêter les pompes et détendre les tubes des réactifs.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats sont obtenus directement à partir du logiciel d'analyse. Ils sont exprimés en mg/l N-NO₃-NO₂, ou en mg/l N-NO₂, à l'aide de l'équation suivante :

$$C = A \times F$$

où

- C : concentration de l'azote des ions nitrate et nitrite dans l'échantillon (mg/l N-NO₃-NO₂) ou de l'azote du nitrite dans l'échantillon (mg/l N-NO₂);
- A : concentration de l'azote des ions nitrate et nitrite dans la solution dosée (mg/l N-NO₃-NO₂) ou de l'azote du nitrite dans la solution dosée (mg/l N-NO₂);
- 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 moyenne ± 2 écarts types. Une vérification du processus est amorcée lorsque le résultat est compris entre ± 2 et ± 3 écarts types.
Duplicatas et réplcats	Les valeurs obtenues ne doivent pas différer de plus de 10 % de la valeur moyenne des concentrations mesurées.
Étalon de contrôle	Les valeurs obtenues ne doivent pas différer de plus de 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 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.

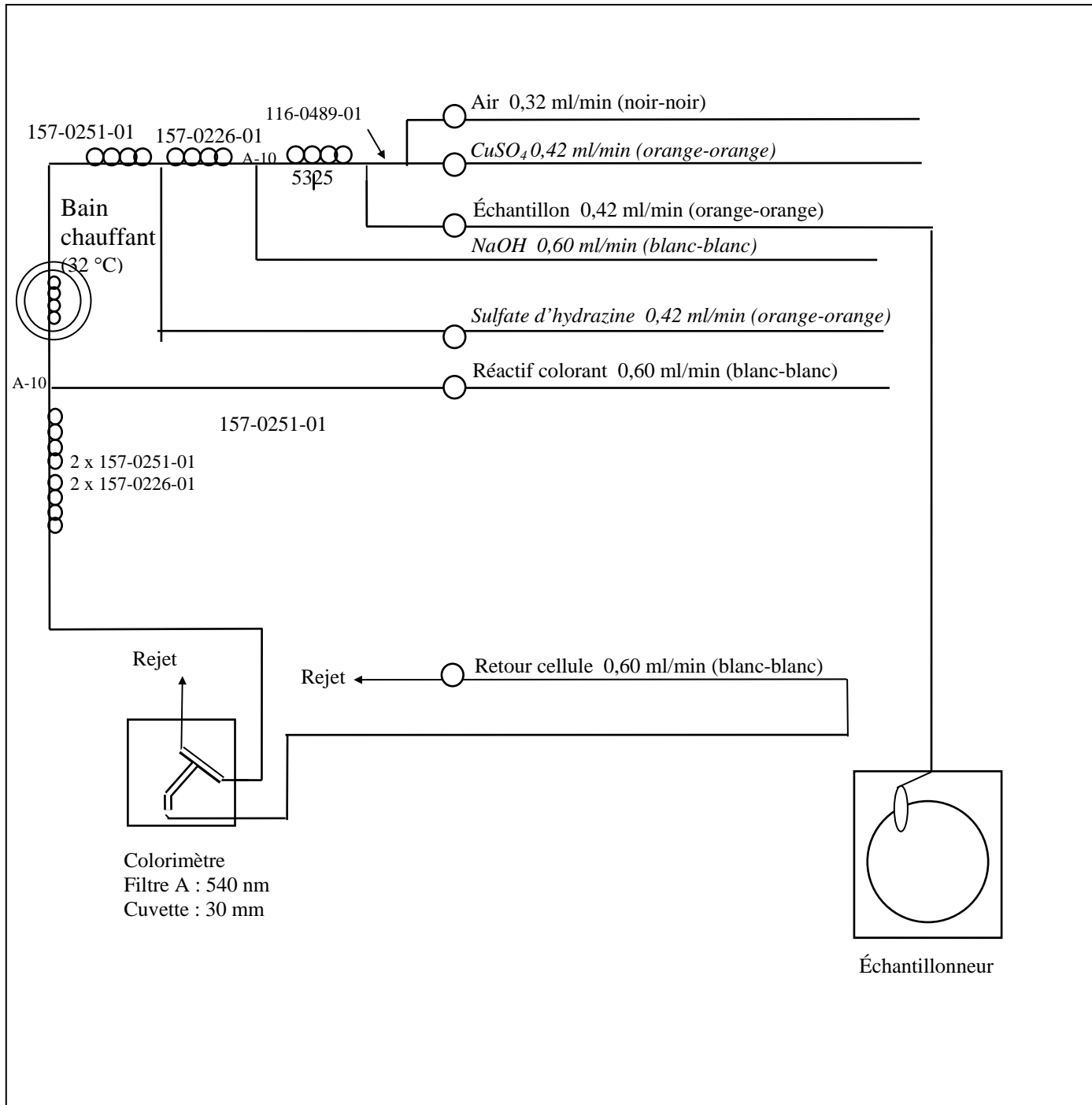
10. BIBLIOGRAPHIE

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 4500-NO₃⁻ Nitrogen, 4500-NO₃⁻ F. 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 du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs 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 du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante.

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



Les réactifs inscrits en italique sont remplacés par de l'eau pour le dosage des nitrites sans les nitrates.

FIGURE 1 - Schéma du système de dosage automatisé des ions nitrate et nitrite