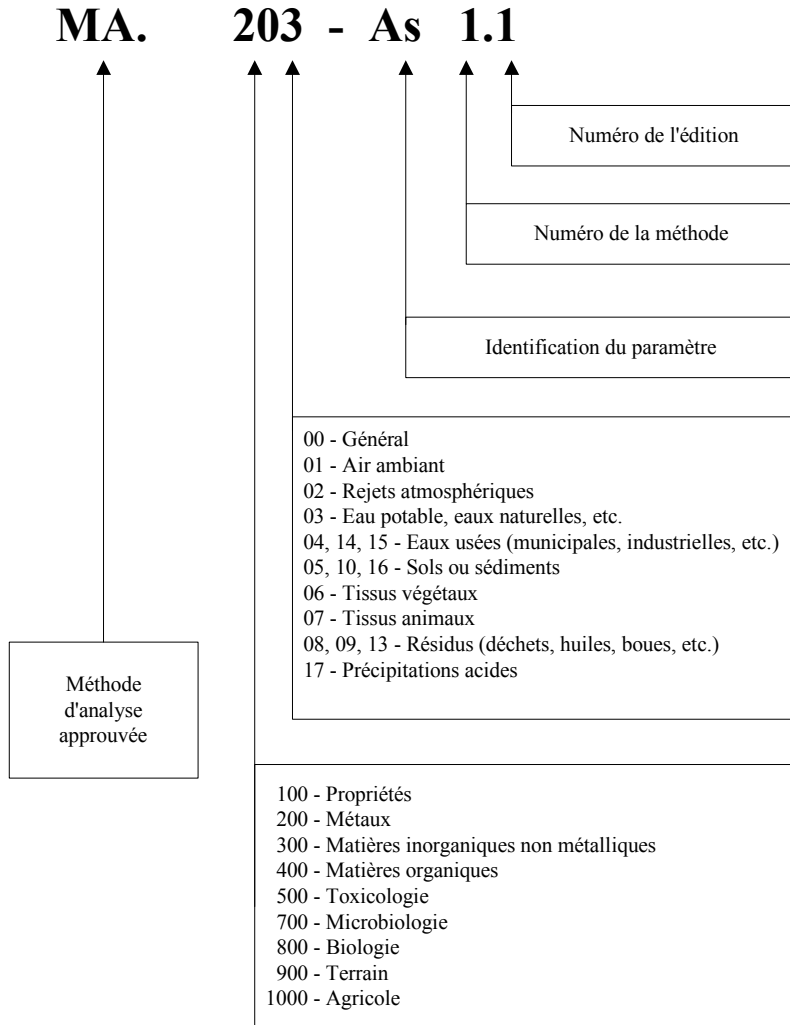


MA. 315 – NO₃ 1.0
Édition : 1999-03-02
Révision : 2004-10-27 (2)

Méthode d'analyse

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

Exemple de numérotation :



ÉDITION APPROUVÉE LE : 2 mars 1999

Historique de la méthode

Cette méthode a été écrite pour la détermination de la somme des nitrates et des nitrites dans les échantillons aqueux. Elle est basée sur la méthode intitulée « Automated hydrazine reduction method » de « Standard methods for the evaluation of water and wastewater ».

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.
Détermination des nitrates et des nitrites dans les effluents; Méthode colorimétrique automatisée avec le sulfate d'hydrazine et le N.E.D. MA. 315 – 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 | 12 |
| 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. CRITÈRE D'ACCEPTABILITÉ | 13 |
| 10. BIBLIOGRAPHIE | 13 |

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 nitrates d'ammonium provenant d'usines d'acide nitrique ou de fertilisants, 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 des problèmes de 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 liquides.

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 sont d'abord 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 en milieu acide, qui 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 0,02 mg/l $\text{NO}_3+\text{NO}_2\text{-N}$.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification est de 0,06 mg/l NO₃+NO₂-N.

3.4. SENSIBILITÉ

Pour une concentration de 2,0 mg/l NO₃+NO₂-N le signal obtenu est de 0,62 unités d'absorbance.

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Réplicabilité

La réplicabilité d'une série de mesures (n = 10) a été de ± 0,02 mg/l NO₃+NO₂-N à une concentration de 0,21 mg/l NO₃+NO₂-N.

3.5.2. Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesures (n = 10) a été de ± 0,01 mg/l NO₃+NO₂-N à une concentration de 0,24 mg/l NO₃+NO₂-N.

3.6. JUSTESSE

Lors d'essais (n = 10), l'erreur relative a été de 0,3 % à une concentration de 2,2 mg/l NO₃+NO₂-N.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Lors d'essais (n = 10), le taux de récupération des nitrates et nitrites par cette procédure de dosage a été de 90 %.

4. **PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION**

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

Acidifier l'échantillon à pH < 2 en ajoutant de l'acide sulfurique 9 N. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours.

5. **APPAREILLAGE**

5.1. Un système automatisé pour les dosage des nitrates et des nitrites, 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, H₃PO₄ (CAS n° 7664-38-2)
- 6.2. Acide sulfurique, H₂SO₄ (CAS n° 7664-93-9)
- 6.3. Hydroxyde de sodium, NaOH (CAS n° 1310-73-2)
- 6.4. Sulfate de cuivre, CuSO₄•5 H₂O (CAS n° 7758-99-8)
- 6.5. Nitrate de potassium, KNO₃ (CAS no 57654-83-8)
- 6.6. Nitrite de sodium, NaNO₂ (CAS no 7632-00-0)
- 6.7. Sulfanilamide (CAS no 63-74-1)
- 6.8. Dihydrochlorure de N-1-Naphthyléthylènediamine (N.E.D.) (CAS no 1465-25-4)
- 6.9. Sulfate d'hydrazine (CAS no 10034-93-2)
- 6.10. Chloroforme, CHCl₃ (CAS no 67-66-3)
- 6.11. Brij-35® (marque déposée par Atlas Chemical Industries, Inc.)
- 6.12. Solution d'acide sulfurique 9 N
Diluer 250 ml de H₂SO₄ (cf. 6.2) dans environ 600 ml d'eau. Laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.
- 6.13. 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® (cf. 6.11).
- 6.14. Réactif de couleur
Ajouter lentement 50 ml de H₃PO₄ (cf. 6.1) à environ 150 ml d'eau. Ajouter 2,5 g de sulfanilamide (cf. 6.7) 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 1 mois à 4 °C.

6.15. 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.

6.16. 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 indiquée en 7.1.

Conserver dans une bouteille opaque. Cette solution se conserve 1 an.

6.17. Solution de sulfate d'hydrazine de travail

Diluer 3 ml de la solution de sulfate d'hydrazine mère (cf. 6.16) dans environ 80 ml d'eau, ajouter 1 ml de la solution de sulfate de cuivre (cf. 6.15) et compléter à 100 ml avec de l'eau.

Conserver dans une bouteille opaque. Cette solution se conserve 1 mois.

6.18. Solution étalon de nitrites de 1 000 mg/l $\text{NO}_2\text{-N}$

Dissoudre 1,232 g de NaNO_2 (cf. 6.6) (préalablement séché 24 heures au dessiccateur) dans environ 200 ml d'eau et ajouter 0,5 ml de chloroforme (cf. 6.10) pour préserver. Compléter à 250 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve un an à 4 °C.

6.19. Solution étalon de nitrites de 100 mg/l $\text{NO}_2\text{-N}$

Dans une fiole jaugée de 50 ml, introduire à l'aide d'une pipette 5 ml de la solution étalon de nitrites de 1 000 mg/l $\text{NO}_2\text{-N}$ (cf. 6.18) dans environ 40 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution doit être préparée à chaque utilisation.

6.20. Solution étalon de nitrites de 2 mg/l $\text{NO}_2\text{-N}$

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire à l'aide d'une pipette 2 ml de la solution étalon de nitrites de 100 mg/l $\text{NO}_2\text{-N}$ (cf. 6.19) dans environ 80 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.21. 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 2 ans à 4 °C.

6.22. Solutions étalons de nitrates

À l'aide de dilutions, préparer une série de solutions étalons ayant les concentrations indiquées dans le tableau suivant :

| Solution étalon | Concentration de nitrates + nitrites (mg/l N) |
|-----------------|---|
| 1 | 0,0 |
| 2 | 0,05 |
| 3 | 0,20 |
| 4 | 0,50 |
| 5 | 1,0 |
| 6 | 2,0 |

Voici un exemple pour la préparation des solutions étalons :

Solution étalon de nitrates de 100 mg/l $\text{NO}_3\text{-N}$

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 $\text{NO}_3\text{-N}$ (cf. 6.21) dans environ 40 ml d'eau, ajouter 0,25 ml de H_2SO_4 9N (cf. 6.12) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution se conserve 6 mois à 4 °C.

Solution étalon de nitrates de 0, 0,05, 0,20, 0,50, 1,0 et 2,0 mg/l $\text{NO}_3\text{-N}$

Dans une série de fioles jaugées de 100 ml, introduire à l'aide de pipettes et de micropipettes, 0, 0,05, 0,20, 0,50, 1,0 et 2,0 ml de la solution étalon de nitrates de 100 mg/l $\text{NO}_3\text{-N}$ dans environ 80 ml d'eau, ajouter 0,50 ml de H_2SO_4 9N (cf. 6.12) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Ces solutions se conservent 6 mois à 4 °C.

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. 6.16) 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 celles des nitrates et il faut refaire la solution de sulfate d'hydrazine.

7.2. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

- Si l'échantillon est turbide, filtrer sur une membrane de 0,8 µm avant de le doser. Si l'échantillon est coloré, doser l'échantillon tel quel ainsi que des dilutions (par exemple : 2, 5 et 10). Si les résultats obtenus ne sont pas équivalents, c'est une indication que certaines interférences sont présentes. Dans ce cas, utiliser la chromatographie ionique pour le dosage.

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 représente 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 est ajustée avec la solution étalon de 2 mg/l NO₃-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

Aucun soin autre que le lavage et le séchage de la verrerie n'est nécessaire pour la détermination des nitrates et nitrites.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

La concentration des nitrates et des nitrites est obtenue par un système automatisé et exprimée en mg/l N dans l'échantillon selon l'équation suivante :

$$C = A \times F$$

où

C : concentration des nitrates + nitrites dans l'échantillon (mg/l N) ;

A : concentration des nitrates + nitrites dosée (mg/l N) ;

F : facteur de dilution si nécessaire.

9. CRITÈRE 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 0,05 mg/l N si la concentration de nitrates + 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 des composés d'intérêt dans la même plage de recouvrement acceptée pour une matrice donnée en fonction de l'historique des résultats obtenus pour l'analyse de cette matrice.

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

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

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.

ENVIRONNEMENT CANADA, Références sur la qualité des eaux, Guide des paramètres de la qualité des eaux, 1980.

TECHNICON, Nitrate, Industrial Method No. 33-69W, 1986.

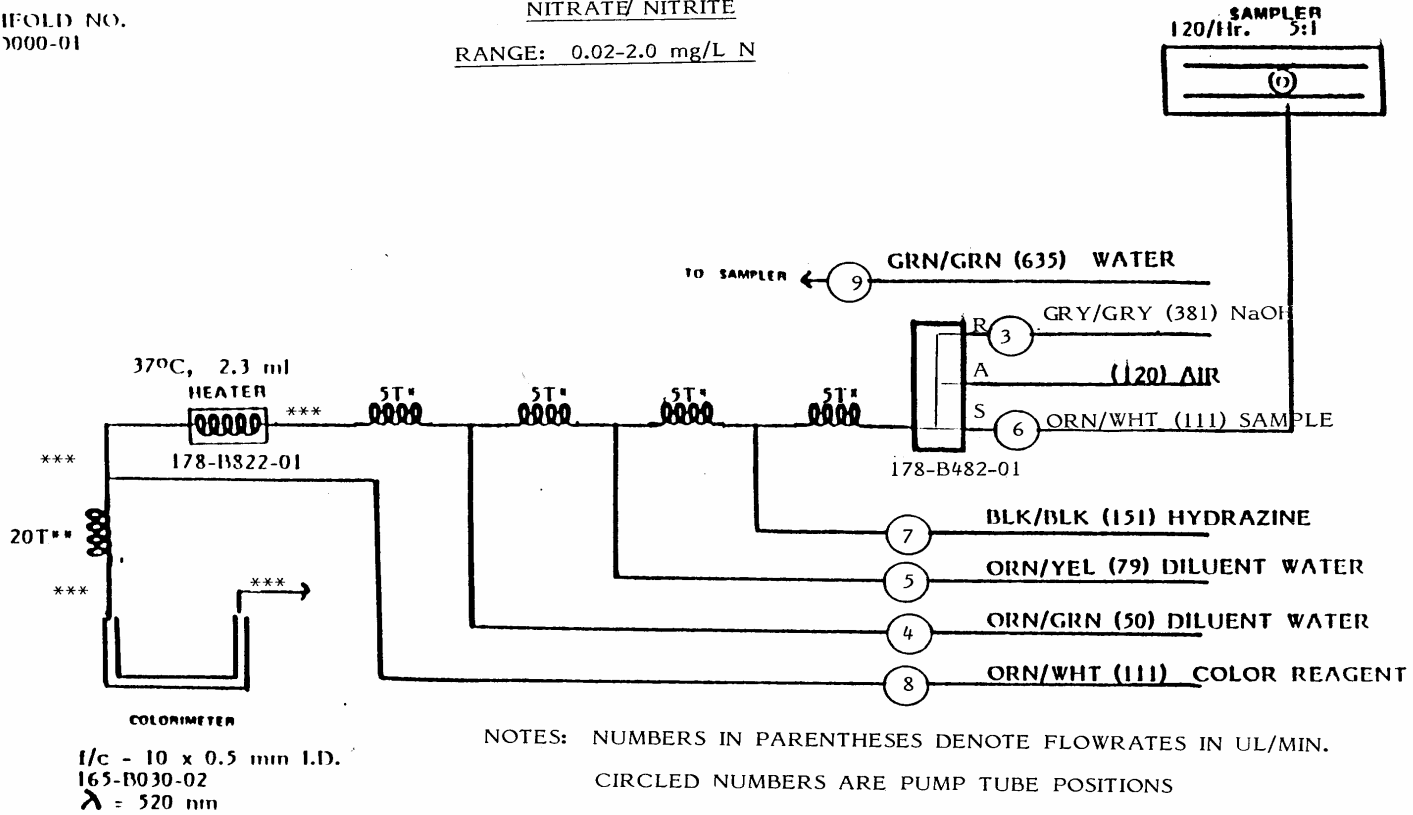
TRAACS 800 METHOD, Industrial Method No. 782-86T, Bran + Lubbe, 1978.

Method No. 782-86T
 MANIFOLD NO.
 165-D000-01

ENVIRONMENTAL MULTI-TEST CARTRIDGE

NITRATE/ NITRITE

RANGE: 0.02-2.0 mg/L N



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.