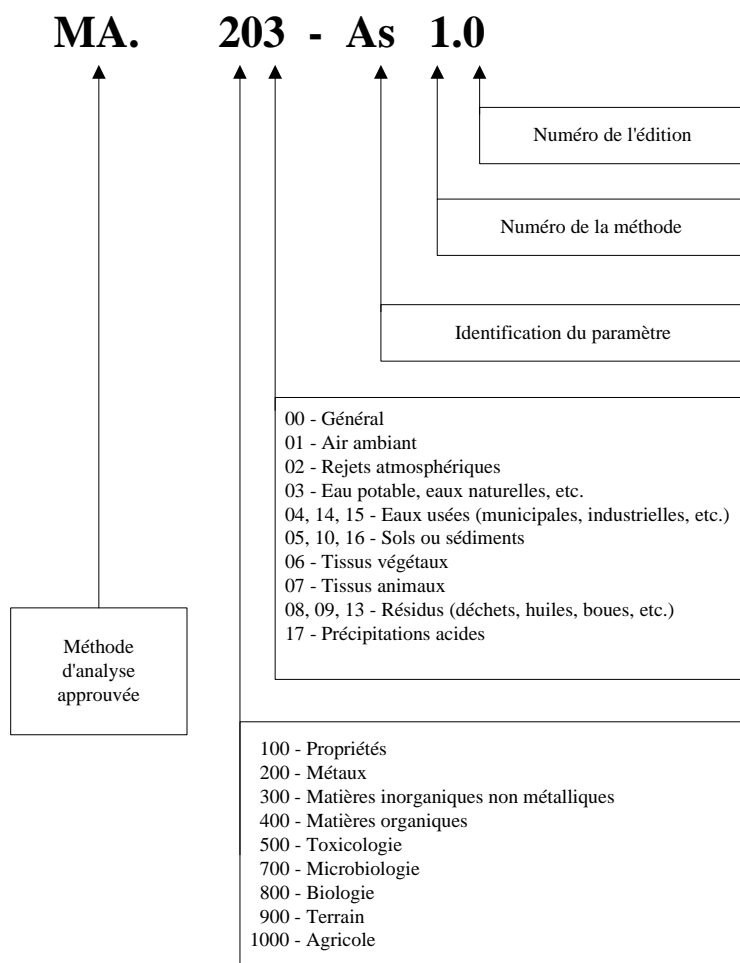


MA. 303 – N 1.0
Édition : 1999-02-10
Révision : 2007-04-17 (2)

Méthode d'analyse
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. 2, Ministère du Développement
durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2007, 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	6
3.6. Justesse	6
3.7. Pourcentage de récupération	6
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	7
5. APPAREILLAGE	7
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	8
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	9
7.1. Préparation du matériel	10
7.2. Dosage	10
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	10
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	11
10. BIBLIOGRAPHIE	11
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 $< 0,02$ et $0,30$ mg/l. La concentration de l'azote ammoniacal est mesurée pour différentes activités et applications réglementaires du ministère de l'Environnement du Québec dont : 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 est utilisée pour la détermination de l'azote ammoniacal dans l'eau potable, les eaux usées et souterraines, les eaux de surface et les eaux de précipitation.

La plage d'étalonnage se situe entre 0 et $2,00$ mg/l N-NH₃. Le domaine d'application 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. 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

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 ou en faisant circuler l'échantillon dans la cellule de référence du colorimètre en l'absence du réactif colorimétrique principal. Dans le cas présent, les

interférences sont corrigées en utilisant un filtre de référence de 540 nm dans le détecteur du canal B.

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

La limite de détection est de 0,02 mg/l N-NH₃.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification est de 0,07 mg/l N-NH₃.

3.4. SENSIBILITÉ

La sensibilité du dosage de l'azote ammoniacal 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 $a = -340$, $b = 1610$, et $c = 82$ unités/mg·l⁻¹ P. Le terme b représente donc une variation de l'ordre de 1600 unités de hauteur de pic par unité de changement de concentration.

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Réplicabilité

La réplicabilité d'une série de mesures ($n = 10$) a été de $\pm 0,006$ mg/l N-NH₃ à une concentration de 0,19 mg/l N-NH₃.

3.5.2. Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesures ($n = 10$) a été de $\pm 0,007$ mg/l N-NH₃ à une concentration de 0,21 mg/l N-NH₃.

3.6. JUSTESSE

Lors d'essais ($n = 10$), la justesse a été de 89 % à une concentration de 0,19 mg/l N-NH₃.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Le taux de récupération par cette procédure de dosage a été de 82 % pour un ajout de 0,10 mg/l N-NH₃.

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 $\text{pH} < 2$ 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 $\text{pH} < 2$ 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. Appareil pour diluer de marque Hamilton
- 5.3. Valves de rinçage de marque Skalar
- 5.4. Pompe et un manifold de marque Skalar, SanPlus System
- 5.5. Détecteur de marque Skalar, SanPlus System
- 5.6. Potentiomètre de marque Skalar, SanPlus System
- 5.7. Réacteur de marque Skalar, modèle n° 5521
- 5.8. Boîte de contrôle du réacteur de marque Skalar, modèle no 5520
- 5.9. Interface de marque Skalar, SanPlus System, no 8708/16
- 5.10. Enregistreur de marque Skalar, modèle n° 7021
- 5.11. Colorimètre de marque Skalar muni de filtres de longueur d'onde de 660 nm et 540 nm et d'une cellule 30 mm de longueur
- 5.12. Ordinateur de marque Olivetti, modèle M290
- 5.13. Imprimante de marque Raven, modèle PR-2416
- 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 $1,2 \mu\text{m}$ avec un diamètre de 4,7 cm (ou l'équivalent) ou Nuclepore^{MD} de porosité de $0,45 \mu\text{m}$ et de 4,7 cm de diamètre (ou l'équivalent). Les filtres GF/C doivent être traités en les plaçant au four à $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 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. Acide chlorhydrique, HCl (37 %) (CAS n° 7647-01-0)
- 6.3. Hydroxyde de sodium, NaOH (CAS n° 1310-73-2)
- 6.4. Dichloroisocyanurate de sodium, $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_3\text{Na}$ (CAS n° 2893-78-9)
- 6.5. Chlorure d'ammonium, NH_4Cl (CAS n° 12125-02-9)
- 6.6. Salicylate de sodium, $2\text{-(OH)C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Na}$ (CAS n° 54-21-7)
- 6.7. Tartrate de potassium et de sodium, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (CAS n° 6381-59-5)
- 6.8. 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)
- 6.9. 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)
- 6.10. Brij-35® (marque déposée par Atlas Chemical Industries Inc.)
- 6.11. 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.* 6.7) et 24 g de citrate de sodium (*cf.* 6.8) dans environ 800 ml d'eau. Ajouter environ 5 ml de HCl concentré (*cf.* 6.2) afin que le pH de la solution atteigne $5,2 \pm 0,1$. Vérifier avec un pH-mètre. Ajouter environ 1 ml de Brij-35® (*cf.* 6.10). Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

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

- 6.12. Solution d'acide sulfurique 1,0 N

Diluer 28 ml de H_2SO_4 (*cf.* 6.1) dans environ 800 ml d'eau, 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.

- 6.13. Solution de salicylate de sodium

Dissoudre 25 g de NaOH (*cf.* 6.3) et 80 g de salicylate de sodium (*cf.* 6.6) dans 500 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

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

6.14. Solution de dichloroisocyanurate de sodium

Dissoudre 2 g de dichloroisocyanurate de sodium (cf. 6.4) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Ce réactif n'est stable que pour 1 semaine.

6.15. Solution de nitroprussiate de sodium

Dissoudre 1 g de nitroprussiate de sodium (cf. 6.9) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

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

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

Dissoudre 3,8207 g de NH₄Cl (cf. 6.5), 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.

6.17. 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. 6.16) dans environ 800 ml d'eau, ajouter 1 ml de H₂SO₄ concentré (cf. 6.1) et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution est stable pour trois mois.

6.18. 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. 6.17). Ajouter 0,2 ml de H₂SO₄ concentré (cf. 6.1) et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Ces solutions sont refaites à chaque utilisation.

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

- Assembler le système à réaction (figure 1).
- Démarrer les différents modules dans l'ordre suivant : le système de dilution, l'échantillonneur, la pompe, le bain-marie, le détecteur, l'enregistreur, l'interface, l'ordinateur, l'écran et l'imprimante.
- Faire circuler les réactifs dans le système.
- Ajuster les conditions de dosage sur l'ordinateur en suivant les instructions du programme de l'appareil.
- Insérer les échantillons, les blancs, les étalons et les échantillons de contrôle sur l'échantillonneur. Vérifier à ce que l'ordre et les positions des godets respectent les conditions du programme de l'appareil.
- Ajuster les conditions d'opération de l'échantillonneur en suivant les instructions du programme de l'appareil.
- Ajuster les conditions d'opération spécifiques au dosage de l'azote ammoniacal en suivant les instructions du programme de l'appareil.
- Démarrer les dosages en suivant les instructions du programme de l'appareil.
- Lorsque les dosages sont terminés, arrêter l'appareil en suivant les conditions du programme de l'appareil.

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 d'azote ammoniacal 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 type. Une vérification du processus est amorcée lorsque le résultat est compris entre ± 2 et ± 3 écarts type.
Duplicata et répliqués	Les valeurs obtenues ne doivent pas différer de plus de 10 % de la valeur moyenne de la concentration analysée.
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.
Vérification des nouvelles courbes d'étalonnage	L'écart entre les concentrations des nouveaux étalons mesurées 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-NH₃ Nitrogen (ammonia), 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.

McNeeley, R.N., Neimanis, V.P., et L. Dwyer, Références sur la qualité des eaux : Guide des paramètres de la qualité des eaux, Direction générale des eaux intérieures, Direction de la qualité des eaux, Ottawa, 1980, 100 p.

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

TECHNICON, Ammonia in Water and Seawater, Industrial method, n° 154-71w, February 1973.

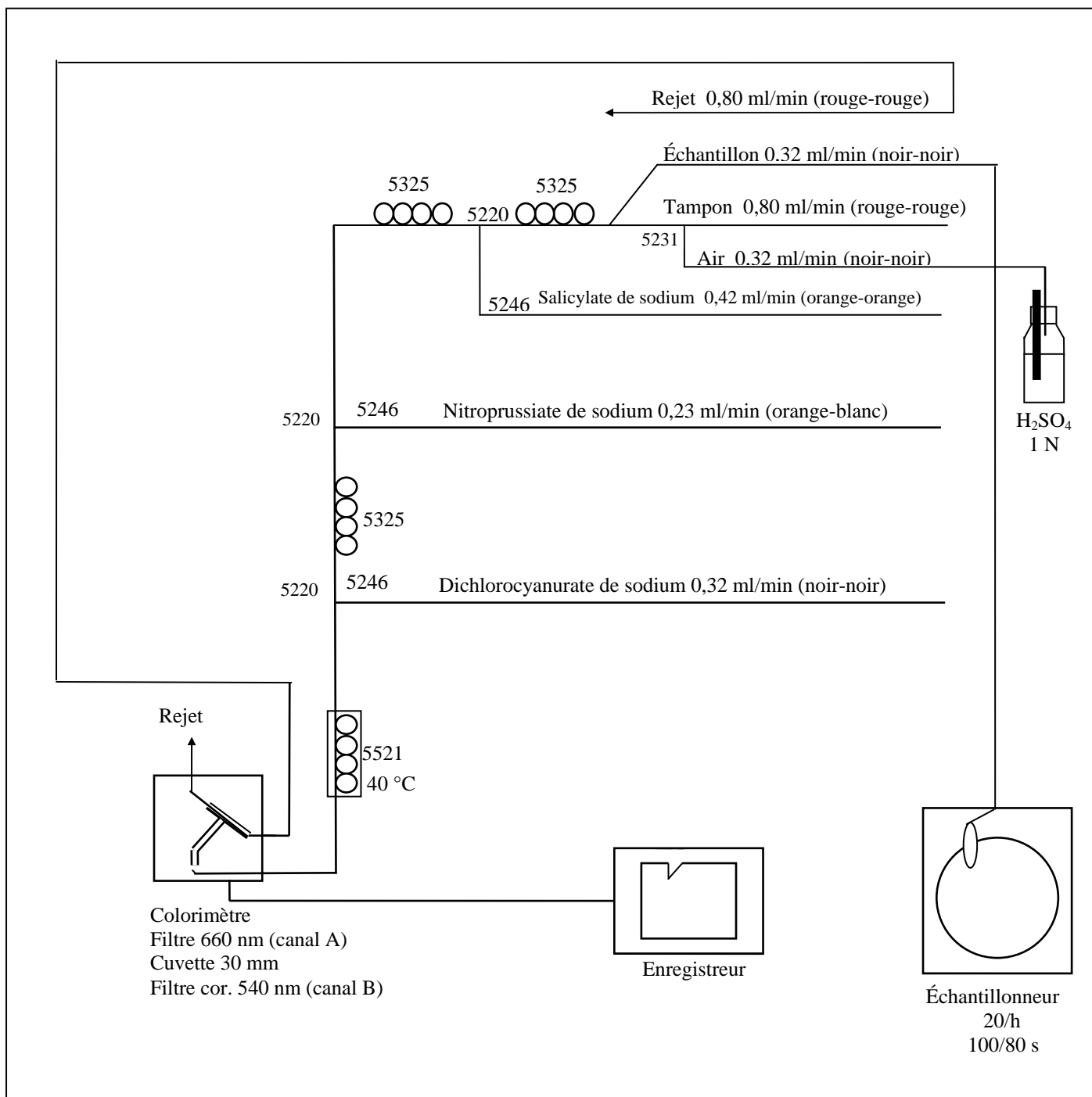


Figure 1 - Schéma du système de dosage automatisé de l'azote ammoniacal