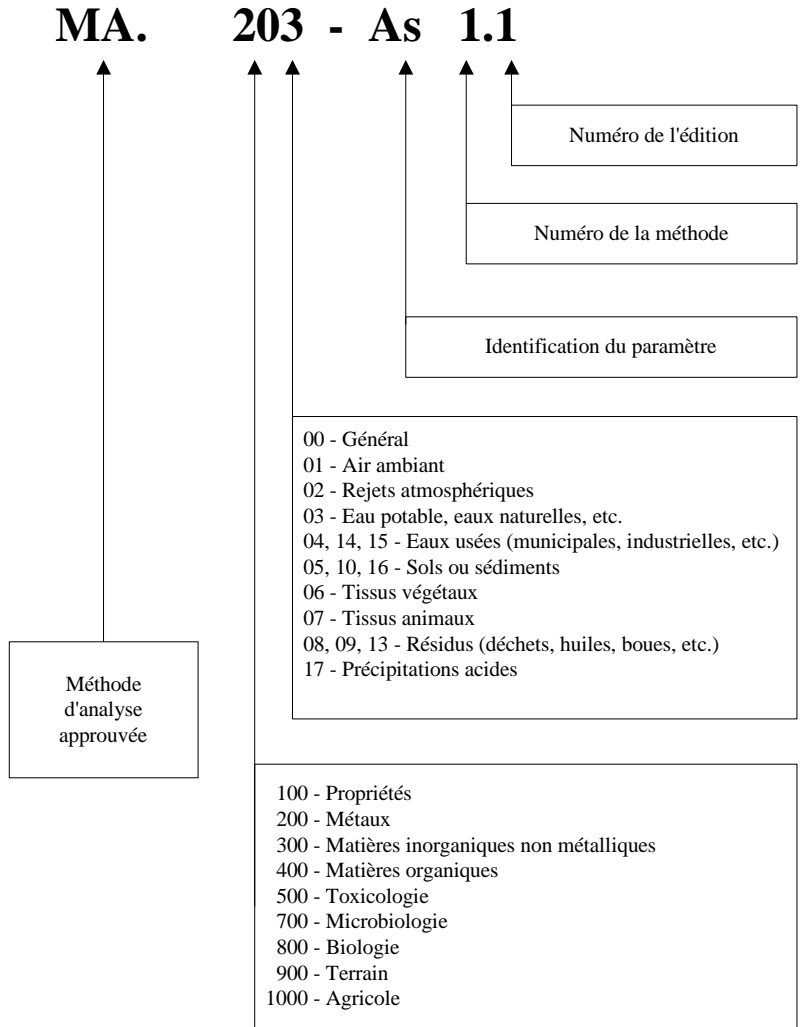


MA. 205 – NO<sub>3</sub> 1.0  
Édition : 2003-12-11

### **Méthode d'analyse**

Détermination des nitrates et des nitrites dans les sols agricoles et les boues : extraction au KCl et dosage par la méthode colorimétrique automatisée avec le sulfate d'hydrazine et le N.E.D.

# Exemple de numérotation :



ÉDITION APPROUVÉE LE : 11 décembre 2003

### Historique de la méthode

Cette méthode a été écrite pour déterminer la concentration des nitrites et des nitrates dans les sols agricoles et les boues. Elle remplace la méthode MENVIQ 90.05/313 – NO<sub>3</sub> 1.1, intitulée « Boues – Détermination des nitrates et des nitrites, extraction au KCl, méthode colorimétrique automatisée avec le sulfate d'hydrazine », publiée en 1990.

**Reproduction et traduction, même partielles, interdites sans l'autorisation du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, ministère de l'Environnement du Québec.**

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 sols agricoles et les boues : extraction au KCl et dosage par la méthode colorimétrique automatisée avec le sulfate d'hydrazine et le N.E.D., MA. 205 – NO<sub>3</sub> 1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, 2003, 17 p.



## TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
1. DOMAINE D'APPLICATION	7
2. PRINCIPE ET THÉORIE	7
3. FIABILITÉ	7
3.1. Interférences	8
3.2. Limite de détection	8
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. CONSERVATION	9
5. APPAREILLAGE	9
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	10
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	12
7.1. Détermination du pourcentage d'humidité	12
7.2. Extraction au KCl	13
7.3. Dosage	14
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	14
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	15
10. BIBLIOGRAPHIE	15
FIGURE 1 - Schéma du système de dosage automatisé des ions nitrate et nitrite	17



## **INTRODUCTION**

L'ion nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) 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 ( $\text{NO}_2^-$ ) s'oxyde facilement en ion nitrate et, pour cette raison, 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.

La présence de nitrates et de nitrites dans les boues épandues sur les terres agricoles est reliée aux traitements des effluents industriels et municipaux. 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. La quantification des nitrates et des nitrites sert à estimer le potentiel nutritif d'une boue de même que la capacité de réception d'un sol. C'est pourquoi les nitrates et les nitrites sont des nutriments visés lors de la caractérisation, notamment des boues d'usines d'épuration.

### **1. DOMAINE D'APPLICATION**

Cette méthode sert à déterminer les ions nitrate et nitrite ( $\text{NO}_3\text{-NO}_2$ ) dans les sols agricoles et les boues.

La plage d'étalonnage des ions nitrate et nitrite se situe entre 0,02 et 2,00 mg/l N- $\text{NO}_3\text{-NO}_2$ . Le poids d'échantillon utilisé étant de 1 g (poids sec) dilué dans 250 ml, le domaine d'application de la méthode se situe entre 5 mg/kg N et 500 mg/kg N pour la somme des nitrites et des nitrates.

### **2. PRINCIPE ET THÉORIE**

Le dosage des nitrates et des nitrites s'effectue en deux étapes. La première étape consiste à extraire l'échantillon au moyen d'une solution de chlorure de potassium 2,0 N. Dans la seconde étape, les nitrates extraits 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 réagissent avec le sulfanilamide pour former un composé diazoïque qui, en milieu acide, réagit avec le dihydrochlorure de N-(1-naphtyl)-éthylènediamine (N.E.D.) pour former un composé rosé à violet dont l'absorbance à 520 nm est proportionnelle à la concentration des nitrates et 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. INTERFÉRENCES

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 2,54 mg/kg N-NO<sub>3</sub>-NO<sub>2</sub>. Cette valeur a été arrondie à 5 mg/kg N-NO<sub>3</sub>-NO<sub>2</sub> pour les applications courantes.

### 3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification des ions nitrate et nitrite est de 8,48 mg/kg N-NO<sub>3</sub>-NO<sub>2</sub>. Cette valeur a été arrondie à 9,0 mg/kg N-NO<sub>3</sub>-NO<sub>2</sub> pour les applications courantes.

### 3.4. SENSIBILITÉ

La sensibilité du dosage des ions nitrate et nitrite est donnée par les constantes A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub> 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<sup>-1</sup> N-NO<sub>3</sub>-NO<sub>2</sub>. Pour le nitrite, la sensibilité du dosage est la constante A<sub>1</sub> de la droite de type  $Y = A_1 \times X + A_0$ . Cette constante est de l'ordre de  $4,8 \times 10^{-4}$  unité/mg·l<sup>-1</sup> N-NO<sub>2</sub>.

### 3.5. FIDÉLITÉ

#### 3.5.1. Répliquabilité

La répliquabilité d'une série de mesures des ions nitrate et nitrite (n = 10) a été de ± 0,60 mg/kg N-NO<sub>3</sub>-NO<sub>2</sub> à une concentration de 17,38 mg/kg N-NO<sub>3</sub>-NO<sub>2</sub>.

#### 3.5.2. Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesures des ions nitrate et nitrite (n = 10) a été de ± 0,3 mg/kg N-NO<sub>3</sub>-NO<sub>2</sub> à une concentration de 5,65 mg/kg N-NO<sub>3</sub>-NO<sub>2</sub>.

### 3.6. JUSTESSE

Lors d'essais (n = 10), la justesse pour les ions nitrate et nitrite a été 89 % pour une concentration attendue de 26,54 mg/kg N-NO<sub>3</sub>-NO<sub>2</sub>.

### 3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Le pourcentage de récupération des ions nitrate et nitrite par cette procédure de dosage a été de 88 %.

#### 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 1 mois.

#### 5. APPAREILLAGE

Les marques de commerce apparaissant ci-dessous ne sont mentionnées qu'à titre de renseignement.

- 5.1. Échantillonneur de marque Skalar, San<sup>Plus</sup> System
- 5.2. Appareil pour diluer de marque Hamilton
- 5.3. Soupapes de rinçage de marque Skalar
- 5.4. Pompe et manifold de marque Skalar, San<sup>Plus</sup> System
- 5.5. Détecteur de marque Skalar, San<sup>Plus</sup> System
- 5.6. Potentiomètre de marque Skalar, San<sup>Plus</sup> System
- 5.7. Bain-marie comprenant un serpentin de 25 tours de marque Technicon, System 1
- 5.8. Module de contrôle OMRON E5CX
- 5.9. Réacteur de marque Skalar, modèle n° 5521
- 5.10. Module de contrôle du réacteur de marque Skalar, n° 5520
- 5.11. Interface de marque Skalar, San<sup>Plus</sup> System, no 8708/16
- 5.12. Enregistreur de marque Skalar, modèle n° 7021
- 5.13. Colorimètre de marque Skalar muni de filtres de longueur d'onde de 660 nm et 540 nm et d'une cellule 50 mm de longueur (le dosage des nitrites et nitrates est fait simultanément)
- 5.14. Ordinateur de marque Olivetti, modèle M290
- 5.15. Imprimante de marque Raven, modèle PR-2416
- 5.16. Erlenmeyer à vide et entonnoir à filtration de type Büchker
- 5.17. Filtre Whatman de type GF/C dont la porosité est de 1,2 µm avec un diamètre de 4,7 cm (ou l'équivalent). Les filtres GF/C doivent être traités en les plaçant au four à 550 °C pendant 1 heure.

- 5.18. Une plaque agitatrice
- 5.19. Une étuve dont la température est maintenue à  $103 \pm 2$  °C
- 5.20. Un four à moufle dont la température est maintenue à  $550 \pm 10$  °C
- 5.21. Une balance analytique d'une précision de  $\pm 0,1$  mg

## 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.

Les réactifs et étalons énumérés sont requis pour le dosage combiné des ions nitrate et nitrite. Les produits qui sont identifiés par un astérisque ne sont pas nécessaires (\*) lorsque le nitrite est dosé sans les nitrates.

- 6.1. Acide sulfurique,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98 %) (CAS n° 7664-93-9)
- 6.2. Hydroxyde de sodium,  $\text{NaOH}$  (CAS n° 1310-73-2)\*
- 6.3. Acide chlorhydrique,  $\text{HCl}$  (CAS n° 7647-01-0)\*
- 6.4. Acide phosphorique,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (CAS n° 7664-38-2)
- 6.5. Sulfate de cuivre anhydre,  $\text{CuSO}_4$  (CAS n° 7758-98-7)\*
- 6.6. Nitrate de potassium,  $\text{KNO}_3$  (CAS n° 7757-79-1)
- 6.7. Nitrite de sodium,  $\text{NaNO}_2$  (CAS n° 7632-00-0)
- 6.8. Chloroforme,  $\text{CHCl}_3$  (CAS n° 67-66-3)
- 6.9. Sulfanilamide,  $4\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$  (CAS n° 63-74-1)
- 6.10. N.E.D. (dihydrochlorure de N-(1-naphthyl)-éthylènediamine),  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$  (CAS n° 1465-25-4)
- 6.11. Sulfate d'hydrazine,  $(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  (CAS n° 10034-93-2)\*
- 6.12. Brij-35<sup>®</sup> (marque déposée par Atlas Chemical Industries Inc.)
- 6.13. Chlorure de potassium,  $\text{KCl}$  (CAS n° 7447-40-7)
- 6.14. Hydroxyde d'aluminium,  $\text{H}_3\text{AlO}_3$  (CAS n° 7447-40-7)

6.15. Solution de chlorure de potassium 2 N

Dissoudre 149 g de KCl (cf. 6.13) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Cette solution peut être conservée 6 mois.

6.16. Solution d'acide chlorhydrique 0,1 N\*

Diluer 8,3 ml de HCl (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, mais est habituellement épuisée avant.

6.17. Solution d'hydroxyde de sodium 3,3 N\*

Dissoudre 26,4 g de NaOH (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, mais est habituellement épuisée avant.

6.18. Réactif colorimétrique

Ajouter lentement 140 ml de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (cf. 6.4) à environ 1 500 ml d'eau. Laisser refroidir. Ajouter 56 g de sulfanilamide (cf. 6.9) et agiter jusqu'à dissolution complète (chauffer légèrement si nécessaire). Ajouter 2,8 g de N.E.D. (cf. 6.10) et agiter jusqu'à dissolution. Compléter à 2 000 ml avec de l'eau. Ajouter 1,0 ml de Brij-35<sup>®</sup> (cf. 6.12).

**Note – 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.

6.19. Solution mère de sulfate de cuivre 0,25 % (P/V)\*

Dissoudre 2,5 g de CuSO<sub>4</sub> (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, mais est habituellement épuisée avant.

6.20. Solution de travail de sulfate de cuivre\*

Diluer 5,5 ml de la solution mère de sulfate de cuivre 0,25 % (P/V) (cf. 6.19) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution doit être préparée chaque semaine.

6.21. Solution mère de sulfate d'hydrazine 2,7 % (P/V)\*

Dissoudre 27 g de sulfate d'hydrazine (cf. 6.11) 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.

6.22. Solution de travail de sulfate d'hydrazine\*

Diluer 22 ml de la solution mère de sulfate d'hydrazine 2,7 % (P/V) (cf. 6.1 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.

6.23. Solution étalon mère de nitrate de 1 000 mg/l N-NO<sub>3</sub>\*

Dissoudre 7,218 g de KNO<sub>3</sub> (cf. 6.6) (séché à 105 °C pendant 24 heures) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Cette solution peut être conservée 6 mois.

6.24. Solution étalon intermédiaire de nitrate de 10 mg/l N-NO<sub>3</sub>\*

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-NO<sub>3</sub> (cf. 6.23) dans environ 80 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution est préparée environ tous les mois.

6.25. Solutions étalons de travail de nitrate, 0,2, 0,5, 1,0, 1,5 et 2,0 mg/l N-NO<sub>3</sub>\*

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-NO<sub>3</sub> (cf. 6.24). Ajouter 0,2 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (cf. 6.1) concentré et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution est préparée environ tous les mois.

**NOTE – Les solutions étalons de travail de nitrate peuvent être combinées aux solutions étalon d'azote ammoniacal de même concentration.**

## 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 » et le matériel utilisé pour le dosage des échantillons est jeté après chaque usage.

## 7.2. DÉTERMINATION DU POURCENTAGE D'HUMIDITÉ

### 7.2.1. Boues

- Prélever 100 ml d'échantillon homogène à l'aide d'un cylindre gradué.
- Transférer le volume d'échantillon prélevé dans des capsules en porcelaine d'une capacité d'environ 100 ml et peser à l'aide d'une balance analytique.
- Transférer la capsule dans une étuve à  $103 \pm 2$  °C pendant toute une nuit. Le lendemain, laisser refroidir la capsule au dessiccateur. Peser la capsule jusqu'à l'obtention d'un poids constant, c'est-à-dire lorsque la différence entre deux pesées successives est inférieure à 0,5 mg, en répétant le cycle (séchage-refroidissement-pesage).

### 7.2.2. Sols agricoles

- Prélever un échantillon homogène de 5 à 10 grammes à l'aide d'une spatule, le transférer dans une capsule de porcelaine ou d'aluminium et peser à l'aide d'une balance analytique.
- Placer à l'étuve à  $103 \pm 2$  °C pendant toute une nuit. Le lendemain, laisser refroidir la capsule au dessiccateur. Peser la capsule jusqu'à l'obtention d'un poids constant, c'est-à-dire lorsque la différence entre deux pesées successives est inférieure à 0,5 mg, en répétant le cycle (séchage-refroidissement-pesage).

## 7.3. EXTRACTION AU KCL

- Peser avec précision l'équivalent de 1 g (poids sec) de l'échantillon de boue ou de sol.
- Transférer dans un contenant de plastique de 250 ml et ajouter 50 ml de la solution de KCl 2,0 N (cf. 6.14).
- Agiter pendant un minimum de 1 heure sur un agitateur horizontal..
- Laisser reposer pendant une nuit au réfrigérateur à environ 4 °C.
- Ajouter de l'eau pour compléter à 250 ml dans un ballon volumétrique.
- Filtrer sur une membrane Whatman de type GF/C, préalablement traité à 550 °C; recueillir le filtrat.
- Si le filtrat est coloré, il peut être source d'interférence. Ajouter 5 ml de la suspension d'hydroxyde d'aluminium (cf. 6.14) pour chaque portion de 50 ml d'échantillon filtré, laisser reposer, centrifuger et recueillir le surnageant.

**NOTE – Tenir compte du volume de suspension d'aluminium ajouté lors du traitement.**

- Acidifier le filtrat à pH < 2 par ajout de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (cf. 6.1) et procéder au dosage.

#### 7.4. DOSAGE

- Pour le dosage des ions nitrate et nitrite, assembler le système à réaction présenté à la 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.
- Effectuer les ajustements de dosage sur l'ordinateur en suivant les instructions du programme de l'appareil. S'il s'agit du dosage des nitrites uniquement, apporter les modifications nécessaires.
- 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.
- Effectuer les ajustements de l'échantillonneur en suivant les instructions du programme de l'appareil.
- Ajuster les conditions d'opération spécifiques au dosage des nitrites et des nitrates 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 instructions du programme de l'appareil.

### 8. **CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS**

Les résultats sont obtenus directement à partir de la sortie de l'imprimante. Ils sont exprimés en mg/l N-NO<sub>3</sub>-NO<sub>2</sub>, à l'aide de l'équation suivante :

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

où

C : concentration de l'azote des ions nitrate et nitrite dans l'échantillon (mg/kg N-NO<sub>3</sub>-NO<sub>2</sub>);

- A : concentration de l'azote des ions nitrate et nitrite dosés dans le filtrat (mg/l N-NO<sub>3</sub>-NO<sub>2</sub>);  
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 critères d'acceptabilité sont définis au document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit :

En ce qui concerne les matériaux de référence et matériaux de référence certifiés, les critères d'acceptabilité sont définis par le responsable désigné.

La valeur du blanc de méthode ne doit pas dépasser deux fois la limite de détection de la méthode.

L'étalonnage est accepté si la concentration des échantillons de contrôle de l'étalonnage se situe entre les valeurs de référence définies par le responsable désigné et inscrites sur les feuilles de travail ou tout autre document de référence pertinent.

Les résultats des duplicata et des replica ne doivent pas différer de plus de trois fois la limite de détection de la méthode ou de 15 % de la valeur moyenne, selon la concentration analysée.

Les ajouts dosés doivent permettre un recouvrement des composés d'intérêt dans la même plage de recouvrement acceptée, pour une matrice donnée, selon les critères d'acceptabilité définis par le responsable désigné.

Les résultats des échantillons de contrôle insérés dans les routines d'analyse sont acceptés par le système de gestion des analyses lorsqu'ils se situent à l'intérieur de l'écart attendu.

Les chimistes peuvent valider les résultats des analyses à partir de l'étude 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, 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, DIRECTION GÉNÉRALE DES EAUX INTÉRIEURES, DIRECTION DE LA QUALITÉ DES EAUX, Références sur la qualité des eaux, Guide des paramètres de la qualité des eaux, 1980.

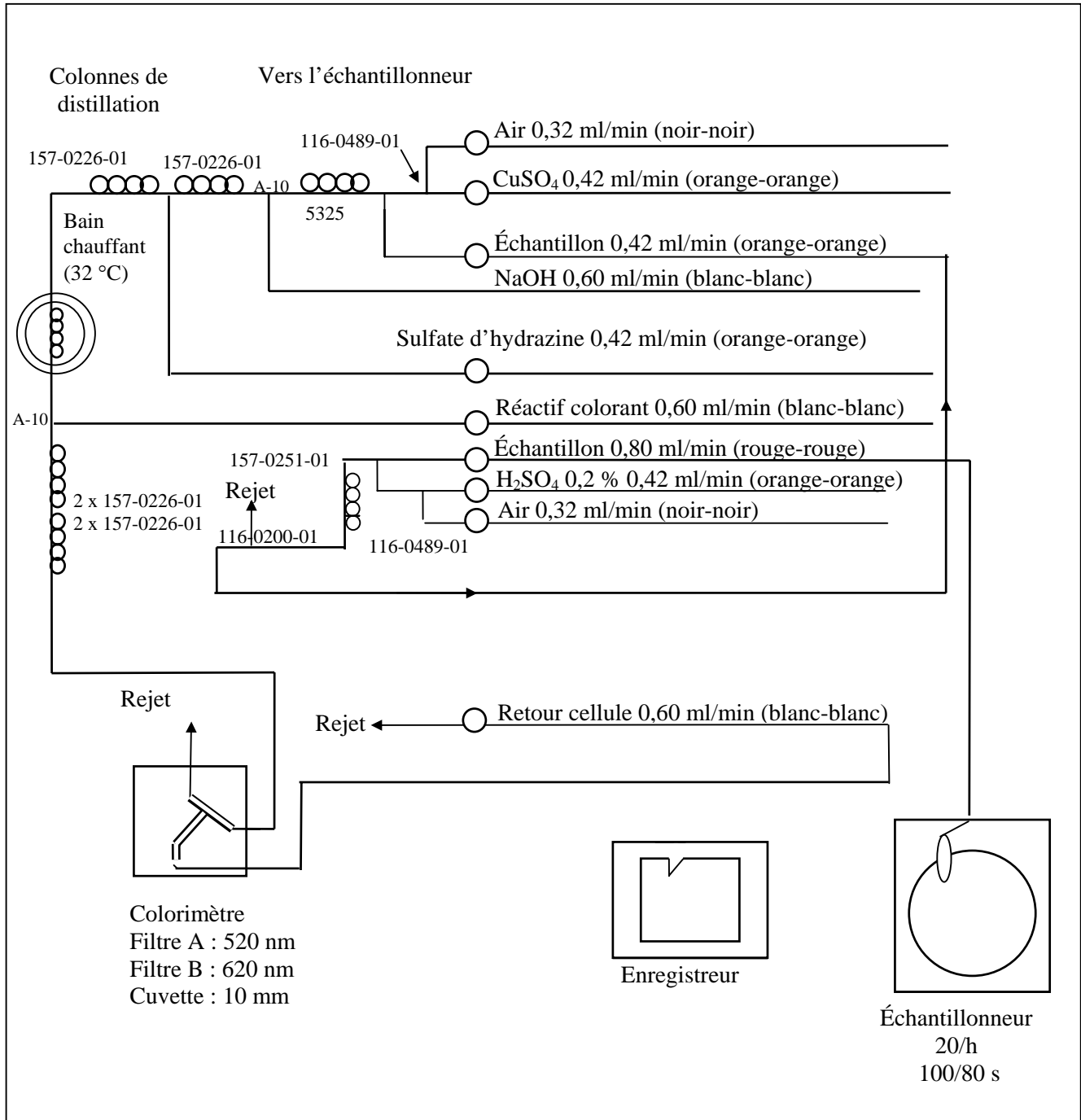


FIGURE 1 - Schéma du système de dosage automatisé des ions nitrate et nitrite