

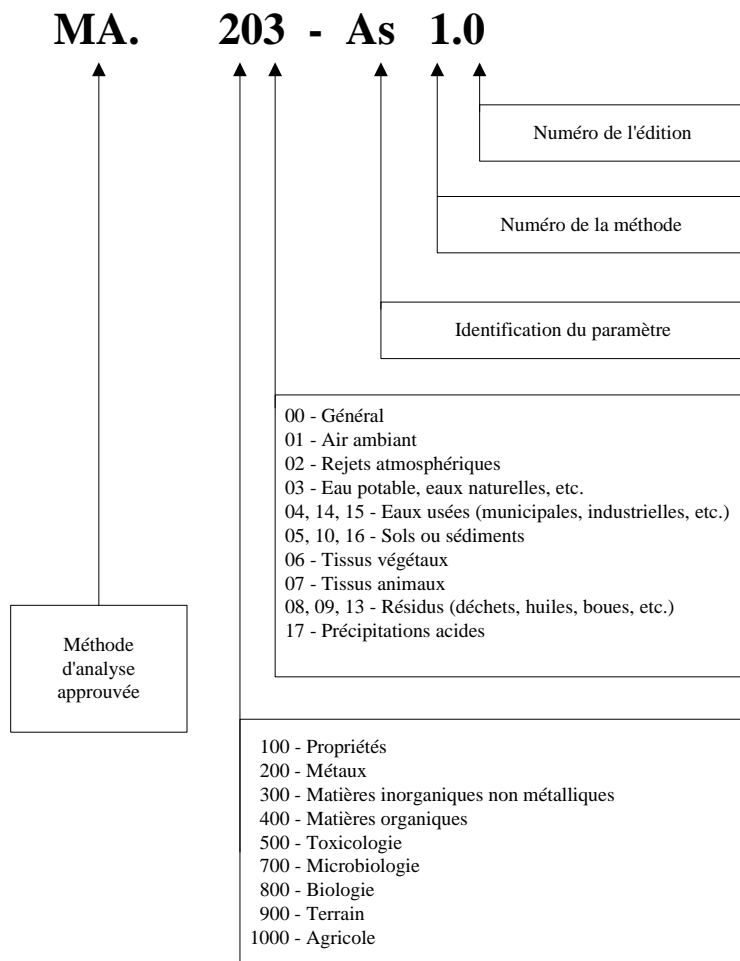
Méthode d'analyse



MA. 303 – N tot 1.0

Détermination de l'azote total dans l'eau : méthode colorimétrique automatisée avec une digestion UV, réduction au sulfate d'hydrazine et dosage avec 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 de l'azote total dans l'eau : méthode colorimétrique automatisée avec une digestion UV, réduction au sulfate d'hydrazine et dosage avec le N.E.D., MA. 303 – N tot 1.0, Rév. 4, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2012, 12 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	5
3. INTERFÉRENCES	5
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	5
5. APPAREILLAGE	6
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	6
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 – Schéma du système de dosage automatisé de l'azote total	12

INTRODUCTION

L'azote total comprend les nitrates, les nitrites, l'azote ammoniacal et l'azote lié à la matière organique. Toutes ces formes se trouvent en quantités variables dans la nature, les activités humaines en étant d'importantes sources d'émission. L'azote total se trouve dans certains effluents industriels, dans les eaux usées municipales et dans les eaux de ruissellement des terres agricoles. Les fumiers, les lisiers et les boues d'usine d'épuration contiennent généralement des concentrations élevées de substances azotées.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode sert à déterminer l'azote total dans l'eau potable, dans l'eau souterraine et dans l'eau de surface. L'azote total est constitué de la somme de trois composantes : l'azote ammoniacal, les nitrites et nitrates et l'azote lié à la matière organique qui est libéré lors de l'oxydation en présence de rayons UV. La concentration d'azote lié à la matière organique peut donc être obtenue en effectuant la différence entre le résultat de l'azote total et les résultats combinés de l'azote ammoniacal et les nitrites et nitrates.

| Le domaine d'application se situe entre 0,02 et 4,00 mg/l N. Celui-ci peut être étendu en effectuant les dilutions appropriées.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

| L'azote contenu dans l'échantillon est oxydé en nitrate au moyen d'une digestion au persulfate de potassium sous l'action d'une source de lumière ultraviolette. Les ions nitrates sont ensuite réduits 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 et forme en bout de ligne un composé allant de rosé à violet dont l'absorbance à 540 nm est proportionnelle à la concentration des ions nitrite.

3. INTERFÉRENCES

Des interférences peuvent provenir d'une couleur de l'échantillon qui persiste après la digestion et qui peut entraîner une absorption de la lumière dans la région de la longueur d'onde utilisée. Des concentrations de sulfure de moins de 10 mg/l causent des variations de $\pm 10\%$ dans le dosage de l'azote.

4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

Prélever un échantillon représentatif (environ 250 ml) dans un contenant de plastique. 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 Pompe et manifold de marque Skalar, SanPlus System
- 5.3 Bains d'huile chauffants munis d'un serpentin en verre Skalar n° 5522/5303 à 37 °C et 70 °C
- 5.4 Digesteur UV Skalar n° SA 5550 avec une lampe UV Skalar n° SA. 5551
- 5.5 Système de gestion informatisé
- 5.6 Colorimètre de marque Skalar muni d'un filtre de longueur d'onde de 540 nm et d'une cellule de 50 mm de longueur
- 5.7 Rampe de filtration à entonnoirs
- 5.8 Filtre Whatman de type GF/C dont la porosité est de 1,2 μm avec un diamètre de 47 mm (ou l'équivalent) ou membrane d'ester cellulosique de porosité de 0,45 μm et de 47 mm de diamètre (ou l'équivalent).

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. Hydroxyde de sodium 10 N, NaOH 10 N (CAS n° 1310-73-2)
- 6.4. Acide phosphorique, H_3PO_4 (85 %) (CAS n° 7664-38-2)
- 6.5. Sulfate de cuivre, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (CAS n° 7758-98-7)
- 6.6. Nitrate de potassium, KNO_3 (CAS n° 7757-79-1)

- 6.7. Chlorure d'ammonium, NH_4Cl (CAS n° 12125-02-9)
- 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. (dichlorhydrate de N-(1-naphthyl)-éthylènediamine), $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$ (CAS n° 1465-25-4)
- 6.10. Sulfate d'hydrazine, $(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (CAS n° 10034-93-2)
- 6.11. Borate de sodium, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (CAS n° 1303-96-4)
- 6.12. Persulfate de potassium, grade Sigma Ultra (< 99 %) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (CAS n° 7727-21-1)
- 6.13. Brij-35[®] (marque déposée par Atlas Chemical Industries Inc.)
- 6.14. Solution d'acide sulfurique 8 N

Dans une fiole volumétrique de 1 000 ml contenant environ 600 ml d'eau, ajouter lentement 225 ml d'acide sulfurique concentré (cf. 6.1). Réaction exothermique. Laisser refroidir et compléter au trait de jauge. Cette solution est conservée jusqu'à épuisement.

- 6.15. Solution d'hydroxyde de sodium

Dissoudre 6,0 g d'hydroxyde de sodium (cf. 6.2) dans environ 1 500 ml d'eau. Ajouter 6 ml de Brij-35 (cf. 6.13) et compléter à 2 000 ml avec de l'eau. Cette solution peut être conservée durant 6 mois. Elle doit être dégazée avant chaque utilisation.

- 6.16. Solution de persulfate de potassium

Dissoudre 49 g de persulfate de potassium (cf. 6.12) dans environ 800 ml d'eau. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Cette solution doit être refaite chaque jour.

- 6.17. Solution tampon de borate

Dissoudre 19 g de borate de sodium (cf. 6.11) dans environ 300 ml d'eau. Agiter jusqu'à dissolution complète et ajouter 7,5 ml de NaOH 10 N (cf. 6.3). Compléter à 500 ml avec de l'eau. Cette solution se conserve jusqu'à épuisement.

- 6.18. Solution de sulfate de cuivre

Dissoudre 12,0 g de sulfate de cuivre (cf. 6.5) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Cette solution se conserve 6 mois.

6.19. Réactif colorimétrique

Ajouter lentement 50 ml d'acide phosphorique (cf. 6.4) à environ 300 ml d'eau. Laisser refroidir. Ajouter 5 g de sulfanilamide (cf. 6.8) et agiter jusqu'à dissolution complète (chauffer légèrement si nécessaire). Ajouter 0,25 g de N.E.D. (cf. 6.9) et agiter jusqu'à dissolution. Compléter à 500 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 2 semaines.

6.20. Solution de sulfate d'hydrazine

Dissoudre 0,9 g de sulfate d'hydrazine (cf. 6.10) dans environ 400 ml d'eau. Ajouter 0,75 ml de la solution de travail de sulfate de cuivre (cf. 6.18) et compléter à 500 ml avec de l'eau.

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

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

Dissoudre exactement 7,2180 g de nitrate de potassium (cf. 6.6) préalablement 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. Cette solution peut être conservée 1 an à 4 °C.

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

Dissoudre exactement 3,8207 g de NH₄Cl (cf. 6.7), 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 à 4 °C.

6.23. Solution étalon intermédiaire combiné de nitrate et d'azote ammoniacal de 10 mg/l N-NO₃ et de 10 mg/l N- NH₃

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml, introduire à l'aide d'une pipette 10 ml de chacune des solutions étalons mères de nitrate de 1 000 mg/l N-NO₃ (cf. 6.21) et d'azote ammoniacal de 1 000 mg/l N-NH₃ (cf. 6.22) dans environ 800 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution peut être conservée pendant 3 mois.

6.24. Solutions étalons de travail de nitrate (N-NO₃) et d'azote ammoniacal (N-NH₃) de 0,2, 0,5, 1,0, 1,5 et 2,0 mg/l

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 et de 10 mg/l N-NH₃ (cf. 6.23). Ajouter 0,5 ml d'acide sulfurique 8 N

(cf. 6.14) et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Ces solutions sont préparées à chaque utilisation.

NOTE – Après digestion, l'azote ammoniacal est transformé en nitrate de telle sorte que les concentrations initiales de nitrate et d'azote ammoniacal s'additionnent pour donner l'azote total N-tot. Le résultat est ainsi des concentrations d'azote total N-tot de 0,4, 1,0, 2,0, 3,0 et 4,0 mg/l d'azote total exprimé sous la forme N.

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, sont suivies pour 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 de l'azote, les échantillons peuvent être filtrés sur des filtres de porosité 1,2 µm ou 0,45 µm selon la demande du client.

7.3. DOSAGE

- Assembler l'appareil tel qu'indiqué à la figure 1.
- Mettre l'échantillonneur sous tension.
- Tendrer les tubes d'aspiration de rinçage de l'échantillonneur.
- Mettre le colorimètre sous tension.
- Tendrer les tubes d'aspiration des réactifs.
- Mettre les bains-chauffants à 37 °C et 70 °C sous tension.
- Mettre la lampe UV sous tension.
- Mettre l'interface sous tension.

- Mettre le système d'acquisition en fonction.
- Faire aspirer de l'eau déminéralisée pendant 30 minutes.
- Incorporer les réactifs avec un décalage de 1 minute entre chacun selon l'ordre d'arrivée, de même que la solution de rinçage de l'échantillonneur.
- Laisser stabiliser le signal pendant 60 minutes.
- Disposer les solutions étalons, les échantillons et les contrôles sur les plateaux de l'échantillonneur. Incorporer la solution étalon de 3,00 mg/l de N-tot à tous les 20 échantillons de la séquence. Les solutions étalons placées au début permettent de définir la courbe d'étalonnage tandis que la solution étalon de 3,00 mg/l de N-tot (drift) permet de vérifier la stabilité du système et de corriger la dérive qui peut survenir.
- Lorsque la séquence est terminée, mettre les tubes des réactifs et de la solution de rinçage dans l'eau déminéralisée et laisser aspirer pendant 30 minutes afin de bien rincer la tubulure.
- Éteindre l'interface, la lampe UV, les bains-chauffants, le colorimètre et l'échantillonneur.
- Détendre tous les tubes d'aspiration du système.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

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

$$C = A \times F$$

où

- C : concentration de l'azote total dans l'échantillon (mg/l N);
- A : concentration de l'azote total dans la solution dosée (mg/l N);
- 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	Le pourcentage de la différence entre le résultat parent et le duplicata (ou réplcat) divisé par le résultat moyen doit être inférieur à 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.

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, WATER ENVIRONMENT FEDERATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 4500 N B, In-line UV/Persulfate digestion and oxidation with flow injection analysis 4500-NO₃⁻ Nitrogen, 4500-NO₃⁻ H. Automated Hydrazine Reduction Method*, 21st Edition, 2005.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01_lignes_dir_chimie.pdf]

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. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf]

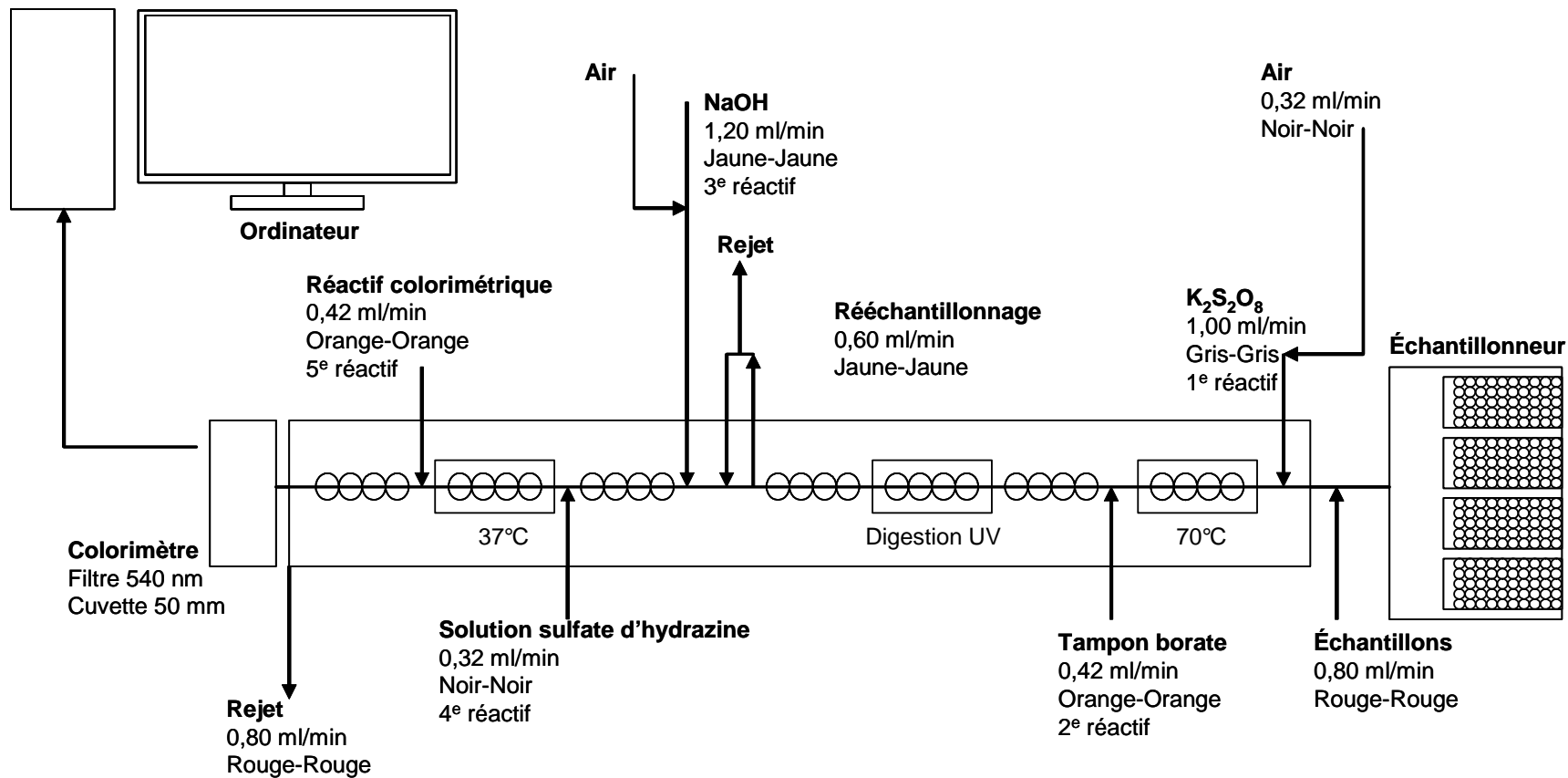


Figure 1 – Schéma du système de dosage automatisé de l'azote total