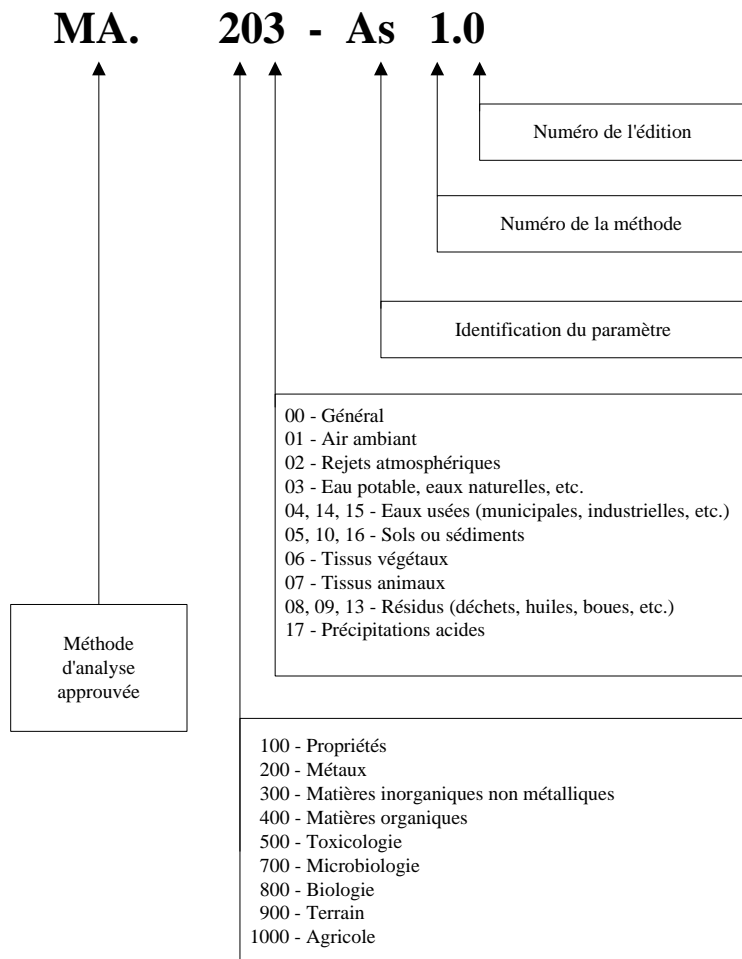


MA. 300 – N 1.1
Édition : 2005-02-15
Révision : 2006-09-26 (1)

Méthode d'analyse
Détermination de l'azote ammoniacal : 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 : méthode colorimétrique automatisée avec le salicylate de sodium. MA. 300 – N 1.1, Rév.1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2006, 15 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	5
3. FIABILITÉ	5
3.1. Interférence	6
3.2. Limite de détection	6
3.3. Limite de quantification	6
3.4. Sensibilité	6
3.5. Fidélité	6
3.6. Justesse	7
3.7. Pourcentage de récupération	7
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	7
5. APPAREILLAGE	7
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	7
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	11
7.1. Préparation de l'échantillon	11
7.2. Dosage	12
7.3. Préparation spéciale de la verrerie	12
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	12
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	13
10. BIBLIOGRAPHIE	14
FIGURE 1 : Schéma représentant la disposition des tubes pour le dosage de l'azote ammoniacal	15

INTRODUCTION

L'azote ammoniacal peut provenir de la réduction microbienne des nitrates et des nitrites dans des conditions anaérobies. Certaines industries (fertilisant, pesticide, raffineries de pétrole, etc.) et les opérations de nettoyage qui utilisent de l'ammoniac ou des sels d'ammonium peuvent également libérer de l'ammoniac dans l'environnement. Les fabriques de pâtes et papiers et les usines d'affineries de métaux utilisent également de l'ammoniac. Sa présence peut nuire à certains procédés de traitement d'eaux usées ou à l'utilisation de cette même eau à l'intérieur de procédés industriels étant donné qu'elle peut corroder le cuivre et ses alliages. Selon le Règlement sur les raffineries de pétrole, la quantité moyenne mensuelle en azote ammoniacal dans un effluent liquide, ne doit pas excéder 1,63 kg par 1000 barils de pétrole brut traité.

Cette méthode est basée sur la méthode « Ammoniacal Nitrogen/BD acid digests » de la compagnie Technicon Industrial systems.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode est utilisée pour la détermination de l'azote ammoniacal dans les échantillons liquides ou solides.

Le domaine d'application se situe entre 0,05 mg/l N et 0,25 mg/l N pour l'azote ammoniacal dans les échantillons aqueux et de 1 mg/kg N à 25 mg/kg N pour les échantillons solides. Des concentrations plus élevées peuvent être rapportées en appliquant des dilutions appropriées aux échantillons avant le dosage.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

La détermination de l'azote ammoniacal s'effectue en deux étapes. Pour les échantillons liquides, la première étape est une filtration si nécessaire. Si l'échantillon est coloré, une dilution de l'échantillon est alors effectuée avant le dosage. Par contre, une distillation par entraînement à la vapeur en milieu basique qui permet de récupérer les ions ammonium dans une solution diluée d'acide sulfurique peut être utilisée pour les échantillons pour lesquels la dilution n'est pas suffisante. Pour les échantillons solides, la première étape est une extraction en présence de chlorure de potassium.

Dans une seconde étape, l'ion ammonium réagit avec du salicylate, du nitroferrocyanure et de l'hypochlorite de sodium pour former en milieu alcalin un complexe salicylate ammoniacal 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

L'urée et les cyanates peuvent s'hydrolyser pendant la distillation et les composés alcalins volatils tels l'hydrazine et certaines amines peuvent être entraînés et causer une interférence positive lors du dosage.

Les nitrates, à des concentrations supérieures à 10 mg/l N, peuvent causer une interférence négative. Des concentrations élevées en sels inorganiques et matière organique peuvent également amener une interférence négative.

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

Pour les liquides, la limite de détection est de 0,13 mg/l NH₃-N avec distillation et de 0,007 mg/l NH₃-N sans distillation. D'une façon pratique, la limite de détection rapportée (sans distillation) est de 0,05 mg/l NH₃-N.

Pour les solides, la limite de détection est de 1,2 mg/kg NH₃-N.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

Pour les liquides, la limite de quantification est de 0,4 mg/l NH₃-N avec distillation et de 0,023 mg/l NH₃-N sans distillation.

Pour les solides, la limite de quantification est de 4,0 mg/kg NH₃-N.

3.4. SENSIBILITÉ

Lors de l'étalonnage, le gain obtenu par l'instrument est d'environ 28 unités.

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Répliquabilité

Pour les liquides, la répliquabilité d'une série de mesures (n = 10) a été de ± 0,04 mg/l NH₃-N à une concentration de 0,37 mg/l NH₃-N avec distillation et de ± 0,002 mg/l NH₃-N à une concentration de 0,053 mg/l NH₃-N sans distillation.

Pour les solides, la répliquabilité d'une série de mesures (n = 10) a été de et de ± 0,4 mg/kg NH₃-N à une concentration de 6,7 mg/kg NH₃-N.

3.5.2. Répétabilité

Pour les liquides, la répétabilité d'une série de mesures (n = 10) a été de ± 0,2 mg/l NH₃-N à une concentration de 3,9 mg/l NH₃-N avec distillation et de ± 0,1 mg/l NH₃-N à une concentration de 3,1 mg/l NH₃-N sans distillation.

Pour les solides, la répétabilité d'une série de mesures ($n = 10$) a été de ± 100 mg/kg $\text{NH}_3\text{-N}$ à une concentration de 2 900 mg/kg $\text{NH}_3\text{-N}$ pour les solides.

3.6. JUSTESSE

Lors d'essais ($n = 10$) à une concentration de 4,0 mg/l N, l'erreur relative a été de 0,7 % (justesse de 99,3 %) pour les liquides avec distillation et de 2,2 % (justesse de 97,8 %) à une concentration de 3,00 mg/l $\text{NH}_3\text{-N}$ pour les liquides sans distillation.

Lors d'essais ($n = 10$) à une concentration de 2 900 mg/kg $\text{NH}_3\text{-N}$, l'erreur relative a été de 0,7 % (justesse de 99,3 %).

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Lors d'essais, le taux de récupération de l'azote ammoniacal dans les liquides par cette procédure de dosage a été de 98 % avec distillation et de 104 % sans distillation. Pour les solides, le taux de récupération a été de 95 %.

4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de plastique ou de verre.

Pour les liquides, acidifier l'échantillon à $\text{pH} < 2$ en ajoutant de l'acide sulfurique 9 N. Pour les solides, ne pas ajouter d'agent de préservation. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours pour les liquides et 180 jours pour les solides.

5. APPAREILLAGE

5.1 Unité de distillation par entraînement à la vapeur

5.2 Système automatisé pour le dosage de l'azote ammoniacal, incluant :

- échantillonneur;
- pompe péristaltique;
- système pour la réaction;
- colorimètre muni de filtres de longueur d'onde de 660 nm et d'une cellule de 10 mm;
- enregistreur.

5.3 Agitateur mécanique

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité ACS, à moins d'indication contraire.

L'eau utilisée pour la préparation des réactifs et des solutions étalons est l'eau distillée ou déminéralisée.

À moins d'indication contraire, les solutions préparées peuvent être conservées indéfiniment à la température ambiante. Elles doivent cependant être refaites si un changement de couleur est noté ou s'il y a formation de précipité.

- 6.1. Acide sulfurique, H_2SO_4 (CAS n° 7664-93-9)
- 6.2. Hydroxyde de sodium, NaOH (CAS n° 1310-73-2)
- 6.3. Sulfate de sodium, Na_2SO_4 (CAS n° 7757-82-6)
- 6.4. Chlorure de potassium, KCl (CAS n° 7747-40-7)
- 6.5. Hypochlorite de sodium, NaOCl , 4-6 %
- 6.6. Sulfate d'ammonium, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (CAS n° 7783-20-2)
- 6.7. Tartrate de potassium et de sodium tétrahydraté (CAS n° 304-59-6)
- 6.8. Phosphate dibasique de sodium, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (CAS no 7782-85-6) ou phosphate dibasique de sodium anhydre, Na_2HPO_4 (CAS n° 7758-79-4)
- 6.9. Salicylate de sodium (CAS n° 54-21-7)
- 6.10. Nitroferricyanure de sodium (CAS n° 13755-38-9)
- 6.11. Brij-35® (marque déposée par Atlas Chemical Industries, Inc.)
- 6.12. Acide citrique (CAS n° 77-92-9)
- 6.13. Solution de tartrate de potassium et de sodium

Dissoudre 50 g de tartrate de potassium et de sodium (*cf.* 6.7) dans environ 200 ml d'eau et compléter à 250 ml avec de l'eau.

Cette solution doit être faite le jour même où elle est utilisée.
- 6.14. Solution d'hydroxyde de sodium 10 N

Dissoudre 400 g de NaOH (*cf.* 6.2) dans environ 600 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.
- 6.15. Solution d'hydroxyde de sodium 20 % (P/V)

Dissoudre 200 g de NaOH (*cf.* 6.2) dans environ 700 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.16. Solution de sulfate de sodium 0,2 % (P/V)

Dissoudre 2 g de Na_2SO_4 (cf. 6.3) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.17. Solution d'acide sulfurique 9,0 N

Diluer 250 ml de H_2SO_4 (cf. 6.1) dans environ 700 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.18. 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.

6.19. Solution d'acide sulfurique 0,1 N

Diluer 100 ml de la solution de H_2SO_4 1,0 N (cf. 6.18) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.20. Solution mère de tampon phosphate

Dissoudre 67 g de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ou 35 g de Na_2HPO_4 anhydre (cf. 6.8) dans environ 150 ml d'eau. Ajouter 10 g de NaOH (cf. 6.2) et compléter à 500 ml avec de l'eau.

Cette solution doit être faite le jour même où elle est utilisée.

6.21. Solution tampon

Dans une fiole jaugée de 1000 ml, ajouter 200 ml de la solution concentrée de tampon phosphate (cf. 6.20). Ajouter 250 ml de la solution de tartrate de potassium et de sodium (cf. 6.13) et bien mélanger. Ajouter lentement 135 ml de la solution d'hydroxyde de sodium 20 % (cf. 6.15) et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Ajouter 2,0 ml de Brij-35[®] (cf. 6.11).

Conserver cette solution à 4 °C.

6.22. Solution de salicylate de sodium et de nitroferrocyanure de sodium

Dissoudre 175 g de salicylate de sodium (cf. 6.9) et 0,35 g de nitroferrocyanure de sodium (cf. 6.10) broyé dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Filtrer la solution. La solution doit être conservée dans une bouteille opaque.

Cette solution se conserve pendant 1 mois dans une bouteille ambrée.

6.23. Solution de chlorure de potassium 2 N

Dissoudre 149 g de KCl (cf. 6.4) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1000 ml avec de l'eau.

6.24. Solution de trempage pour les électrodes du Técator

Dissoudre 125 g d'acide citrique (cf. 6.12) dans 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.25. Solution d'hypochlorite de sodium 10 % (V/V)

Diluer 10 ml d'hypochlorite de sodium, NaOCl (cf. 6.5) dans environ 80 ml d'eau. Compléter à 100 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve 8 heures.

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

Dissoudre 4,717 g de sulfate d'ammonium, (NH₄)₂SO₄ (cf. 6.6) (préalablement séché à 105 °C) dans environ 800 ml d'eau, ajouter 5,0 ml de H₂SO₄ 9 N (cf. 6.17) et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve 2 ans à 4° C.

6.27. Solutions étalons d'azote ammoniacal de 0,0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 et 2,5 mg/l NH₃-N

Préparer à l'aide de dilutions successives une série de solutions étalons correspondant aux valeurs suivantes :

Solution étalon	Concentration de la solution étalon (mg/l NH ₃ -N)
1	0,0
2	0,5
3	1,0
4	1,5
5	2,0
6	2,5

Voici un exemple pour la préparation des solutions étalons :

Solution étalon d'azote ammoniacal de 100 mg/l NH₃-N

Dans une fiole jaugée de 50 ml, introduire à l'aide d'une pipette 5 ml de la solution étalon d'azote ammoniacal de 1 000 mg/l NH₃-N (cf. 6.26) dans environ 30 ml d'eau, ajouter 0,25 ml de H₂SO₄ 9 N (cf. 6.17) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution se conserve trois mois à 4 °C dans des bouteilles en plastique.

Solutions étalons d'azote ammoniacal de 0,0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 et 2,5 mg/l NH₃-N

Dans une série de fioles jaugées de 100 ml, introduire à l'aide d'une micropipette 0, 0,5, 1, 1,5, 2 et 2,5 ml de la solution étalon d'azote ammoniacal de 100 mg/l NH₃-N dans 50 ml d'eau. Ajouter 0,5 ml de H₂SO₄ 9 N (cf. 6.17) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Ces solutions se conservent trois mois à 4 °C dans des bouteilles en plastique.

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 DE L'ÉCHANTILLON

7.1.1. Échantillons liquides

- Les échantillons incolores sont filtrés, si nécessaire, et dosés comme indiqué à la section 7.2. Pour les échantillons colorés, diluer jusqu'à la disparition de la couleur. Lorsque l'échantillon dilué ne donne pas de signal sur l'analyseur ou si le pic obtenu est déformé, distiller l'échantillon en suivant les indications du fabricant afin d'assembler le système de distillation pour l'azote ammoniacal. Utiliser 50 ml d'échantillon liquide préalablement homogénéisé.
- Le volume final de l'échantillon après distillation est de 200 ml.

NOTE - Les solutions étalons ne sont pas distillées. Faire une série de témoins en utilisant 50 ml d'eau distillée afin de diluer les échantillons trop concentrés. Un témoin est distillé entre chaque distillation d'échantillon.

7.1.2. Échantillons solides

- Homogénéiser l'échantillon non séché avec une spatule afin d'avoir un échantillon représentatif.

NOTE – Déterminer le pourcentage d'humidité sur une autre portion de l'échantillon.

- Peser précisément environ 5 g (équivalent poids sec) de l'échantillon solide humide.

NOTE – Pour les boues contenant beaucoup d'azote, peser 1 g.

- Transférer dans un contenant de plastique et ajouter 50 ml de la solution de KCl 2,0 N (cf. 6.23).

- Agiter pendant 1 heure à l'aide d'un agitateur mécanique.
- Filtrer et acidifier le filtrat à pH < 2 par ajout de H₂SO₄ 9N (cf. 6.17).

NOTE – Les échantillons peuvent être centrifugés, si nécessaire, avant la filtration. Si les échantillons ne peuvent être filtrés la journée même, conserver à environ 4 °C.

- Diluer les solutions obtenues par un facteur d'au moins 5 avant le dosage.

7.2. DOSAGE

Le dosage est fait en utilisant un analyseur d'azote ammoniacal (voir figure en annexe).

- 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 2,5 mg/l NH₃-N.
- Lorsque les analyses sont terminées, faire aspirer de l'eau dans les tubes pendant quelques minutes.
- Fermer le système et détendre les tubes.

7.3. PRÉPARATION SPÉCIALE DE LA VERRERIE

Aucun soin autre que le lavage et le séchage de la verrerie n'est nécessaire pour la détermination de l'azote ammoniacal.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Pour les échantillons aqueux qui ne sont pas distillés, les résultats sont exprimés en mg/l d'azote ammoniacal exprimé en N d'après l'équation suivante :

$$C = A \times F$$

où

- C : concentration d'azote ammoniacal dans l'échantillon (mg/l NH₃-N);
- A : concentration d'azote ammoniacal dans la solution dosée (mg/l NH₃-N);
- F : facteur de dilution si nécessaire.

Pour les échantillons aqueux distillés, les résultats sont exprimés en mg/l d'azote ammoniacal exprimé en N d'après l'équation suivante :

$$C = \frac{A \times F \times 200}{50}$$

où

- C : concentration d'azote ammoniacal dans l'échantillon (mg/l NH₃-N);
- A : concentration d'azote ammoniacal dans la solution dosée (mg/l NH₃-N);
- F : facteur de dilution si nécessaire;
- 200 : volume final de l'échantillon après distillation (ml);
- 50 : volume d'échantillon distillé (ml).

Pour les échantillons solides, les résultats sont exprimés en mg/kg d'ammoniac exprimé en N sur base sèche d'après l'équation suivante :

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

où

- C : concentration d'ammoniac dans l'échantillon (mg/kg NH₃-N);
- A : concentration d'ammoniac dans la solution dosée (mg/l N);
- V : volume final de la solution utilisée pour l'extraction (ml);
- P : poids de l'échantillon utilisé (g);
- H : pourcentage d'humidité (%);
- F : facteur de dilution si nécessaire.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les termes utilisés dans cette section sont définis au document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit :

- Pour les liquides distillés au Técator, la valeur du témoin entre chaque distillation ne doit pas excéder la concentration de la plus petite solution étalon. Si la concentration du témoin est supérieure à 1,0 mg/l NH₃-N, l'échantillon distillé après le témoin doit être redistillé.
- 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 répliqués ne doivent pas varier de plus de 0,8 mg/l NH₃-N pour les liquides pour une concentration inférieure à 4,0 mg/l NH₃-N et de 20 % si la concentration est supérieure à 4 mg/l NH₃-N. Pour les solides, les résultats des duplicata et des répliqués ne doivent pas varier de plus de 8 mg/kg NH₃-N si la

concentration d'azote ammoniacal est inférieure à 10 fois la limite de quantification de la méthode et de 20 % si la concentration est supérieure à 10 fois la limite de quantification.

- Les ajouts dosés doivent permettre un recouvrement entre 70 % et 130 % pour les liquides et entre 50 % et 150 % pour les solides.
- Le blanc de méthode analytique ne doit pas avoir une concentration supérieure au plus petit standard.
- Les résultats des étalons de vérification ne doivent pas varier de plus de 15 %.

10. BIBLIOGRAPHIE

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 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.

TRAACS 800 METHOD, Ammonia in water and waste water, Industrial Method No. 780-86T, Bran + Lubbe, 1986.

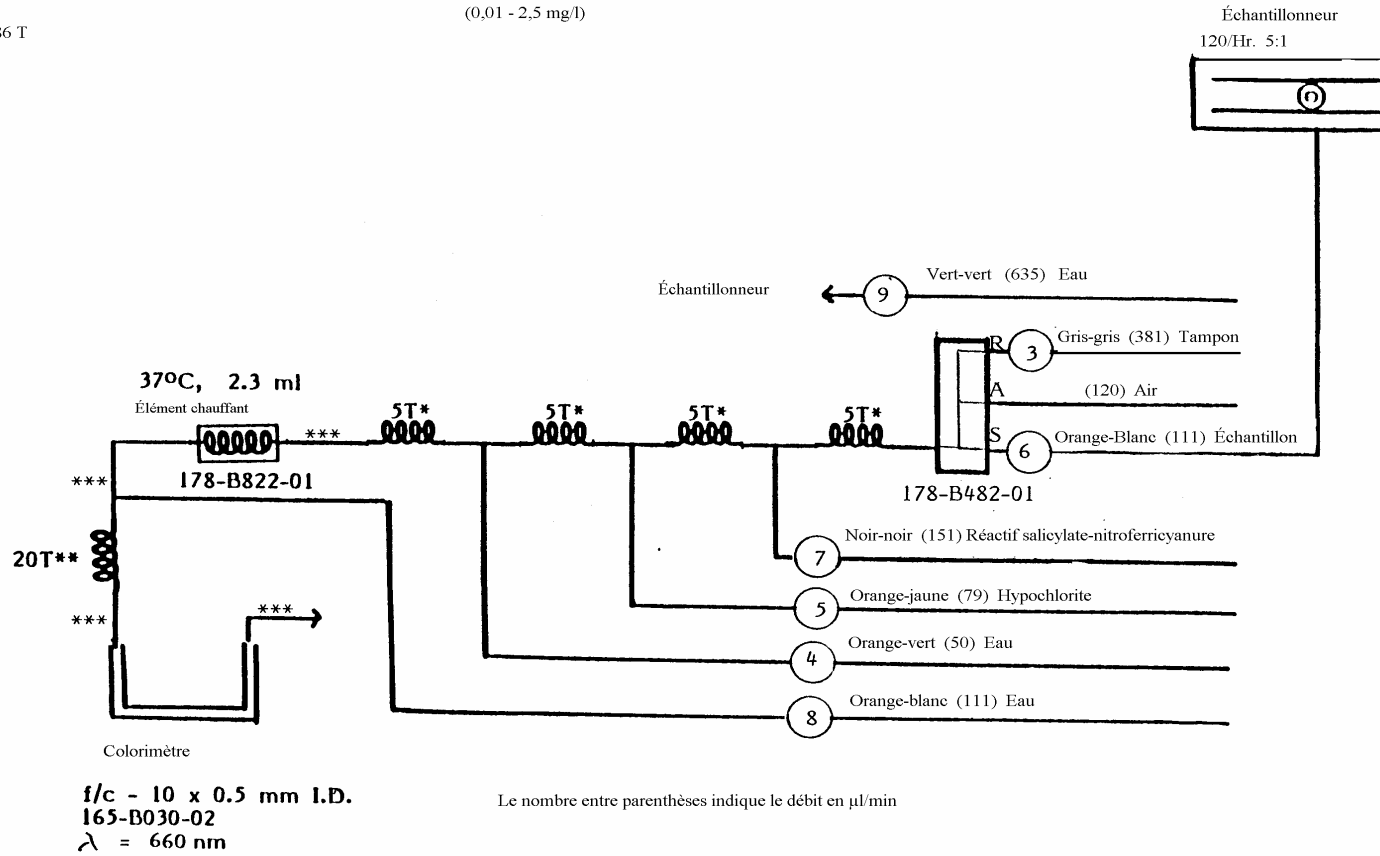


Figure 1 : Schéma représentant la disposition des tubes pour le dosage de l'azote ammoniacal