

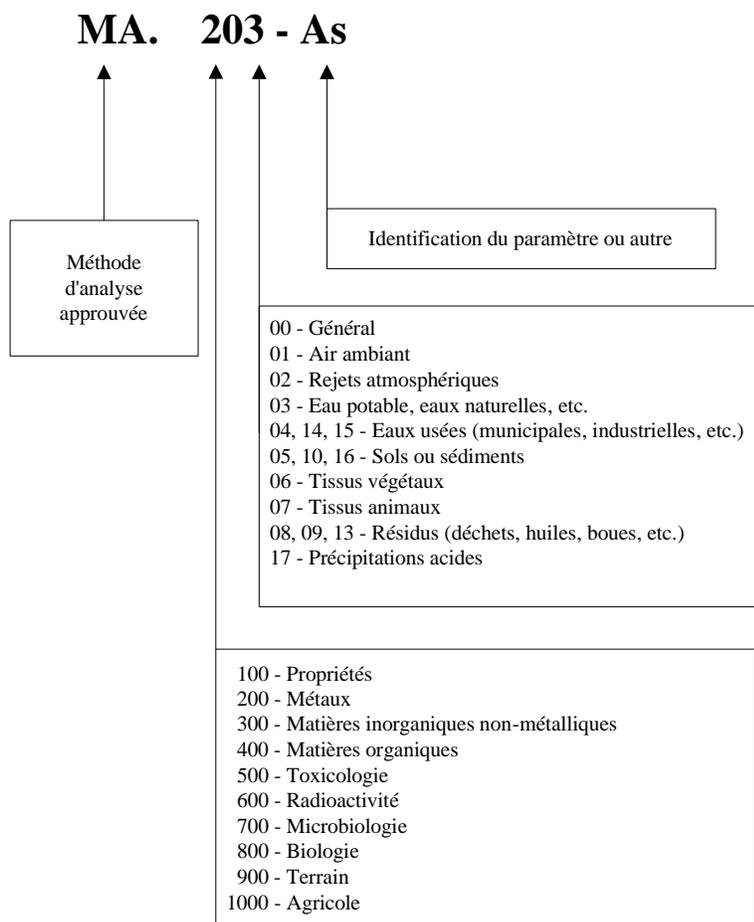
Méthode d'analyse



MA. 300 – NO3 2.0

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

Comment fonctionne la codification?



Note – Les méthodes publiées avant le 14 janvier 2014 ont deux chiffres à la fin de la codification de la méthode (ex. : MA. 203 – As 3.4). Le premier chiffre désigne le numéro de la méthode (3) et le deuxième chiffre désigne le numéro de l'édition (4).

Référence à citer :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.
Détermination des nitrates et des nitrites : méthode colorimétrique automatisée avec le sulfate d'hydrazine et le N.E.D., MA. 300 – NO₃ 2.0, Rév. 2 Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, 2014, 13 p.

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec
2700, rue Einstein, bureau E.2.220
Québec (Québec) G1P 3W8

Téléphone : 418 643-1301
Télécopieur : 418 528-1091
Courriel : ceaeq@mddelcc.gouv.qc.ca

© Gouvernement du Québec, 2014

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	5
3. INTERFÉRENCE	6
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	6
5. APPAREILLAGE	6
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	6
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	9
7.1. Vérification de l'efficacité de la réduction	9
7.2. Préparation de l'échantillon	9
7.3. Dosage	10
7.4. Préparation spéciale de la verrerie	10
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	11
9. CRITÈRE D'ACCEPTABILITÉ	12
10. BIBLIOGRAPHIE	12
Figure 1 – Schéma représentant l'analyseur automatisé pour le dosage des nitrates et nitrites	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 et 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 liée à leur utilisation comme inhibiteur de corrosion.

Si les composés à base d'azote ne sont pas assimilés par les plantes en grande quantité, il peut survenir des problèmes de pollution des eaux souterraines causée par les nitrates qui se déplacent librement dans le sol.

L'analyse des nitrates et des nitrites est exigée dans les règlements suivants : Règlement sur les attestations d'assainissement en milieu industriel, Règlement sur le captage des eaux souterraines, Règlement sur l'enfouissement et l'incinération des matières résiduelles, Règlement sur les fabriques de pâtes et papiers, Règlement sur les matières dangereuses, Règlement sur le prélèvement des eaux et leur protection, Règlement sur la protection et la réhabilitation des terrains et Règlement sur la qualité de l'eau potable.

Cette méthode est basée sur la méthode *Nitrate and Nitrite in Water, Waste Water and Soil Extracts* de Seal Analytical.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode sert à déterminer les nitrates et les nitrites dans les échantillons liquides et solides.

Le domaine d'application se situe entre 0,02 mg/l et 2,00 mg/l N pour les échantillons liquides et entre 1,0 mg/kg et 100 mg/kg N pour les échantillons solides. Des concentrations plus élevées peuvent être rapportées en appliquant des dilutions appropriées avant le dosage.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Les échantillons solides sont extraits à l'aide d'une solution de chlorure de potassium afin de dissoudre les nitrates et les nitrites. Par la suite, le filtrat est traité comme un échantillon liquide.

En ce qui concerne les échantillons liquides, 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 550 nm est proportionnelle à la concentration des nitrites.

3. INTERFÉRENCE

Les principales interférences sont les sulfures, les chlorures, les ions ferriques et les ions phosphate.

4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

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

Pour les échantillons liquides, acidifier l'échantillon à $\text{pH} < 2$ en ajoutant de l'acide sulfurique. Conserver l'échantillon en le réfrigérant entre $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $6\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours.

Pour les échantillons solides, aucun agent de préservation n'est nécessaire. Conserver l'échantillon en le réfrigérant entre $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $6\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder six mois.

5. APPAREILLAGE

- 5.1 Une balance analytique dont la sensibilité est de 0,1 mg
- 5.2 Un agitateur mécanique (environ 280 oscillations par minute)
- 5.3 Système automatisé pour le dosage des nitrates et nitrites.

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité ACS. 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, H_3PO_4 (CAS n° 7664-38-2)
- 6.2. Acide sulfurique, H_2SO_4 (CAS n° 7664-93-9)
- 6.3. Hydroxyde de sodium, NaOH (CAS n° 1310-73-2)
- 6.4. Sulfate de cuivre, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{ H}_2\text{O}$ (CAS n° 7758-99-8)
- 6.5. Nitrate de potassium, KNO_3 (CAS n° 57654-83-8)
- 6.6. Nitrite de sodium, NaNO_2 (CAS n° 7632-00-0)

- 6.7. Chlorure de potassium (CAS n° 7447-40-7)
- 6.8. Sulfanilamide (CAS n° 63-74-1)
- 6.9. Dihydrochlorure de N-1-naphthyléthylènediamine (N.E.D.) (CAS n° 1465-25-4)
- 6.10. Sulfate d'hydrazine (CAS n° 10034-93-2)
- 6.11. Chloroforme, CHCl₃ (CAS n° 67-66-3)
- 6.12. Brij-35® 30 % (marque déposée par Atlas Chemical Industries Inc.)
- 6.13. Solution de chlorure de potassium 2 N

Peser précisément environ 149 g de KCl (*cf.* 6.7) et dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

- 6.14. 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.

- 6.15. Réactif de couleur

Ajouter lentement 25 ml de H₃PO₄ (*cf.* 6.1) à environ 150 ml d'eau. Peser précisément environ 2,50 g de sulfanilamide (*cf.* 6.8) et ajouter dans le mélange en agitant jusqu'à dissolution. Peser précisément environ 0,125 g de N.E.D. (*cf.* 6.9) et ajouter dans le mélange en agitant jusqu'à dissolution. Compléter à 250 ml avec de l'eau. Ajouter 0,25 ml de Brij-35® 30 % (*cf.* 6.12).

Conserver dans une bouteille opaque. Cette solution se conserve 1 mois à environ 4 °C.

- 6.16. Solution de sulfate de cuivre

Peser précisément environ 0,30 g de CuSO₄•5 H₂O (*cf.* 6.4) et dissoudre dans environ 80 ml d'eau. Compléter à 100 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve 1 an à la température ambiante.

- 6.17. Solution de sulfate d'hydrazine mère

Peser précisément environ 6,00 g de sulfate d'hydrazine (*cf.* 6.10) et dissoudre dans environ 150 ml d'eau. Compléter à 200 ml avec de l'eau. Chauffer à faible intensité afin d'aider la dissolution du solide. Après la préparation d'une nouvelle solution, vérifier l'efficacité de la réduction selon la procédure indiquée à la section 7.1.

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

- 6.18. Solution de sulfate d'hydrazine de travail

Diluer 2,5 ml de la solution de sulfate d'hydrazine mère (cf. 6.17) dans environ 80 ml d'eau, ajouter 1 ml de la solution de sulfate de cuivre (cf. 6.16) et compléter à 100 ml avec de l'eau.

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

6.19. Solution de travail d'hydroxyde de sodium

Peser précisément environ 10,0 g de NaOH (cf. 6.3) et dissoudre dans environ 600 ml d'eau. Ajouter 3,0 ml de H₃PO₄ (cf. 6.1) et mélanger. Compléter à 1 litre avec de l'eau. Ajouter 1 ml de Brij-35 % 30 % (cf. 6.12).

6.20. Solution mère de nitrites de 1 000 mg/l NO₂-N

Peser précisément environ 1,232 g de NaNO₂ (cf. 6.6) (préalablement séché pendant 24 heures au dessiccateur) et dissoudre dans environ 200 ml d'eau. Ajouter 0,5 ml de chloroforme (cf. 6.11) pour préserver. Compléter à 250 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve 1 an à environ 4 °C.

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

Peser précisément environ 7,218 g de KNO₃ (cf. 6.5) (préalablement séché à 105 °C) et dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Ajouter 1 ml de chloroforme (cf. 6.11) et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve 2 ans.

6.22. Solution intermédiaire de nitrates de 100 mg/l NO₃-N

Dans une fiole jaugée de 50 ml, introduire à l'aide d'une pipette 5 ml de la solution mère de nitrates de 1 000 mg/l NO₃-N (cf. 6.21) dans environ 40 ml d'eau, ajouter 0,25 ml de H₂SO₄ 9 N (cf. 6.14) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution se conserve 6 mois à environ 4 °C.

6.23. Solution étalon de nitrates de 0, 0,05, 0,20, 0,50, 1,0 et 2,0 mg/l NO₃-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 intermédiaire de nitrates de 100 mg/l NO₃-N (cf. 6.22) dans environ 80 ml d'eau, ajouter 0,50 ml de H₂SO₄ 9 N (cf. 6.14) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Ces solutions se conservent 6 mois à environ 4 °C.

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. VÉRIFICATION DE L'EFFICACITÉ DE LA RÉDUCTION

- Chaque fois que la solution de sulfate d'hydrazine mère (*cf.* 6.17) est préparée, vérifier son efficacité en dosant une solution de nitrates de concentration connue et une solution non acidifiée de nitrites de même concentration.
- Si l'écart entre le pourcentage de récupération des nitrates et le pourcentage de récupération des nitrites est supérieur à 5 %, refaire la solution de sulfate d'hydrazine.

7.2. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

7.2.1. Échantillons liquides

- Si l'échantillon est turbide, filtrer sur une membrane de 0,8 µm avant de le doser. Si l'échantillon est coloré et que l'allure des pics est anormale, diluer l'échantillon.

7.2.2. Échantillons solides autres que les fumiers

- 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 humide.

NOTE – Pour les échantillons de boues provenant d'usine d'épuration, utiliser 1 g.

- Transférer dans un contenant de plastique et ajouter 50 ml de la solution de KCl 2,0 N (*cf.* 6.13).
- Agiter à environ 280 oscillations par minute pendant 1 heure à l'aide d'un agitateur mécanique.
- Filtrer et acidifier le filtrat à pH < 2 par ajout de H₂SO₄ 9 N.

NOTE – 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.

7.2.3. Échantillons de fumier

NOTE – Les résultats de nitrates dans les fumiers doivent être rapportés sur l'échantillon tel qu'il a été reçu et non sur la base sèche.

- Homogénéiser l'échantillon non séché avec une spatule pour avoir un échantillon représentatif.
- Peser précisément environ 5 g d'échantillon.
- Transférer l'échantillon dans un contenant de plastique et ajouter 50 ml de la solution de KCl 2,0 N (cf. 6.13).
- Agiter à environ 280 oscillations par minute pendant 1 heure à l'aide d'un agitateur mécanique.
- Filtrer et acidifier le filtrat à $\text{pH} < 2$ par ajout de H_2SO_4 9 N (cf. 6.14).

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

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

7.3. DOSAGE

Le dosage des nitrates et des nitrites est fait en utilisant un analyseur colorimétrique automatisé. La couleur produite entre les nitrites provenant de la réduction des nitrates et la sulfanilamide et le dihydrochlorure de N-1-naphtyléthylènediamine est mesurée à 550 nm. L'étalonnage de l'instrument est fait quotidiennement.

La figure 1 représente le schéma de l'analyseur.

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 des nitrites.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

La courbe d'étalonnage (courbe linéaire) est tracée à partir des mesures de hauteur des pics et des concentrations des solutions étalons.

Pour les échantillons liquides, les résultats sont exprimés en mg/l N pour les nitrates et les nitrites 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.

Pour les échantillons solides les résultats sont exprimés en mg/kg N pour les nitrates et les nitrites selon l'équation suivante :

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

où

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

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

V : volume final de la solution utilisée pour l'extraction (ml);

F : facteur de dilution;

P : poids de l'échantillon humide (g);

$\frac{100}{100 - H}$: facteur de conversion permettant d'exprimer le résultat sur base sèche en tenant compte du pourcentage d'humidité H (%) de l'échantillon.

Pour les échantillons de fumiers, les résultats sont exprimés en mg/kg N pour les nitrates selon l'équation suivante :

$$C = \frac{A \times V \times F}{P}$$

où

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

A : concentration de nitrates + nitrites dans la solution dosée (mg/l N);

V : volume final de la solution utilisée pour l'extraction (ml);

P : poids de l'échantillon humide (g);

F : facteur de dilution si nécessaire.

9. CRITÈRE D'ACCEPTABILITÉ

Les critères d'acceptabilité sont définis dans le document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit :

- La courbe d'étalonnage est considérée comme acceptable si le facteur de corrélation est supérieur à 0,995.
- Le blanc ne doit pas avoir une concentration supérieure à la solution étalon ayant la concentration la plus faible.
- En ce qui concerne les matériaux de référence et les matériaux de référence certifiés, les critères sont définis par le responsable désigné.
- Pour les liquides, les résultats des duplicatas et des répliquats ne doivent pas varier de plus de 20 % si la concentration est supérieure à 10 fois la limite de quantification. Pour les solides, les résultats des duplicatas et des répliquats ne doivent pas varier de plus de 30 % 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.
- 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 ENVIRONMENT FEDERATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22nd Edition, 2012.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Guide d'échantillonnage à des fins d'analyse environnementale*, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec. [<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/documents/publications/echantillonnage.html>]

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]

SEAL ALAYTICAL. *Nitrate and Nitrite in Water, Waste Water and Soil Extracts*, Method No. G-109-94, Rev. 7, 1994.

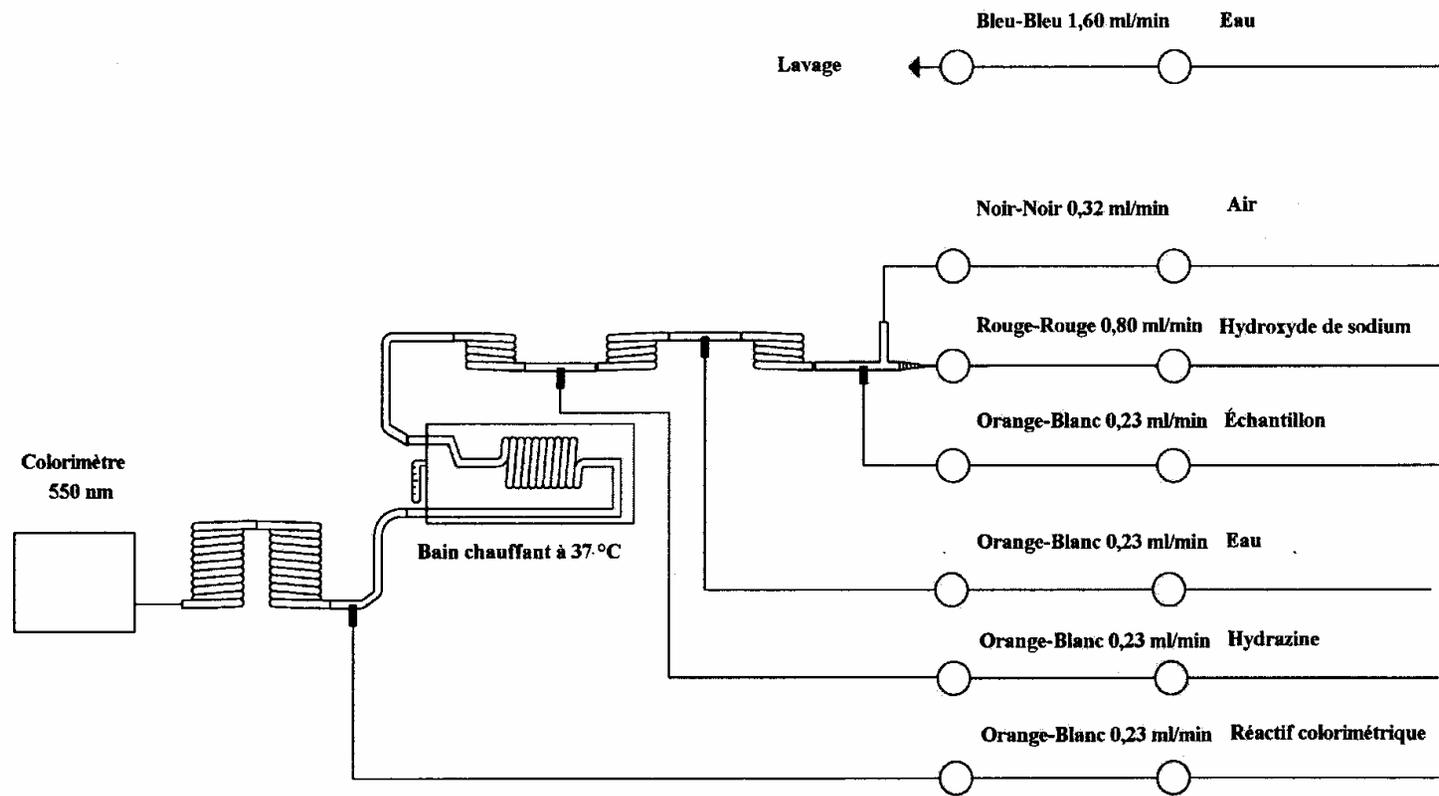


Figure 1 – Schéma représentant l'analyseur automatisé pour le dosage des nitrates et nitrites