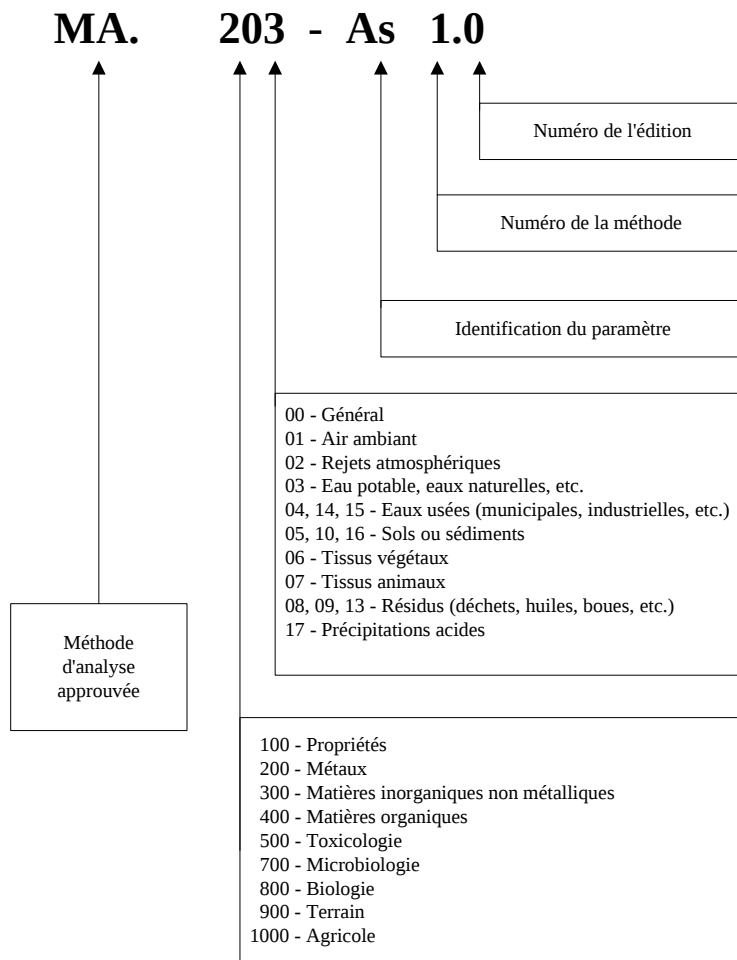


MA. 303 – NO₃ 1.0
Édition : 1999-02-10
Révision : 2007-04-17 (3)

Méthode d'analyse

Détermination des nitrates et des nitrites dans l'eau :
méthode colorimétrique automatisée avec le sulfate
d'hydrazine et 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 des nitrates et des nitrites dans l'eau; méthode colorimétrique automatisée avec le sulfate d'hydrazine et le N.E.D., MA. 303 – NO₃ 1.0, Rév. 3, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2007, 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	8
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	11
7.1. Préparation du matériel	11
7.2. Dosage	11
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	12
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	12
10. BIBLIOGRAPHIE	13
Figure 1 - Schéma du système de dosage automatisé des ions nitrate et nitrite	14
Figure 2 - Schéma du système de dosage automatisé du nitrite	15

INTRODUCTION

L'ion nitrate (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 (NO_2^-) s'oxyde facilement en ion nitrate et, pour cette raison, il 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. Dans les eaux des rivières du Québec, la concentration des ions nitrate et nitrite varie généralement entre 0,03 et 1,30 mg/l N- NO_3 - NO_2 . L'ion nitrite est la principale cause de la présence de méthémoglobine dans le sang.

La concentration des ions nitrate et nitrite est mesurée pour différentes activités et applications réglementaires du ministère de l'Environnement du Québec dont le Règlement sur la qualité de l'eau potable (Q-2, r. 18.1.1), 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 sert à déterminer les ions nitrate et nitrite (NO_3 - NO_2) et le nitrite (NO_2) dans l'eau potable, les eaux usées, les eaux souterraines et les eaux de surface.

La plage d'étalonnage des ions nitrate et nitrite se situe entre 0,02 et 2,00 mg/l N- NO_3 - NO_2 et celle du nitrite, entre 0,02 et 0,50 mg/l N- NO_2 . Le domaine d'application peut être étendu en effectuant les dilutions appropriées. Il existe des méthodes plus sensibles pour doser l'ion nitrite.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Pour la détermination des ions nitrate et nitrite, le nitrate est d'abord réduit en nitrite en milieu alcalin par l'intermédiaire du sulfate d'hydrazine. En présence de sulfate de cuivre qui agit comme catalyseur. Le nitrite peut être dosé sans le nitrate en éliminant l'étape de réduction.

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 pour former un composé rosé à violet dont l'absorbance à 520 nm est proportionnelle à la concentration des ions nitrite et nitrate.

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

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 0,019 mg/l N-NO₃-NO₂. Cette valeur a été arrondie à 0,02 mg/l N-NO₃-NO₂ pour les applications courantes. La limite de détection du nitrite est de 0,014 mg/l N-NO₂. Cette valeur a été arrondie à 0,02 mg/l N-NO₂ pour les applications courantes.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification des ions nitrate et nitrite est de 0,063 mg/l N-NO₃-NO₂. Cette valeur a été arrondie à 0,07 mg/l N-NO₃-NO₂ pour les applications courantes. La limite de quantification du nitrite est de 0,048 mg/l N-NO₂. Cette valeur a été arrondie à 0,05 mg/l N-NO₂ pour les applications courantes.

3.4. SENSIBILITÉ

La sensibilité du dosage des ions nitrate et nitrite est donnée par les constantes A_1 et A_2 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⁻¹ N-NO₃-NO₂. Pour le nitrite, la sensibilité du dosage est la constante A_1 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⁻¹ N-NO₂.

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Répliquabilité

La répliquabilité d'une série de mesures des ions nitrate et nitrite (n = 10) a été de $\pm 0,006$ mg/l N-NO₃-NO₂ à une concentration de 0,73 mg/l N-NO₃-NO₂. La répliquabilité d'une série de mesures du nitrite (n = 10) a été de $\pm 0,003$ mg/l N-NO₂ à une concentration de 0,21 mg/l N-NO₂.

3.5.2. Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesures des ions nitrate et nitrite (n = 10) a été de $\pm 0,037$ mg/l N-NO₃-NO₂ à une concentration de 0,81 mg/l N-NO₃-NO₂. La faible durée de préservation du nitrite dans les échantillons ne permet pas de calculer une répétabilité à différents temps.

3.6. JUSTESSE

Lors d'essais ($n = 4$), la justesse pour les ions nitrate et nitrite a été 96 % à une concentration de 0,378 mg/l N-NO₃-NO₂.

Lors d'essais ($n = 4$), la justesse pour le nitrite a été 90 % à une concentration de 0,15 mg/l N-NO₂.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Le taux de récupération des ions nitrate et nitrite par cette procédure de dosage a été de 92 % pour un ajout de 0,10 mg/l N-NO₃-NO₂. Le taux de récupération du nitrite par cette procédure de dosage a été de 87 % pour un ajout de 0,10 mg/l N-NO₂.

4. **PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION**

Pour les ions nitrate et nitrite totaux (NO₃-NO₂)

Prélever environ 250 ml d'un échantillon représentatif. Acidifier l'échantillon à pH < 2 en ajoutant de l'acide sulfurique. Le délai entre le prélèvement et l'ajout de l'agent de préservation ne doit pas excéder 48 heures. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne devrait pas excéder 28 jours pour les échantillons préservés.

Pour les ions nitrate et nitrite dissous (NO₃-NO₂)

Prélever environ 250 ml d'un échantillon représentatif. Ne pas acidifier l'échantillon. Le délai de conservation entre le prélèvement et la filtration ne doit pas excéder 48 heures. Après la filtration, le filtrat est acidifié à pH < 2 en ajoutant de l'acide sulfurique. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne devrait pas excéder 28 jours pour les échantillons préservés.

Pour le nitrite dissous et total (NO₂)

Prélever environ 250 ml d'un échantillon représentatif. Ne pas acidifier l'échantillon. Le délai de conservation entre le prélèvement, la filtration (au besoin) et l'analyse ne doit pas excéder 48 heures.

5. **APPAREILLAGE**

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

5.1. Échantillonneur de marque Skalar, San^{Plus} System

5.2. Appareil pour diluer de marque Hamilton

5.3. Valves de rinçage de marque Skalar

- 5.4. Pompe et manifold de marque Skalar, San^{Plus} System
- 5.5. Détecteur de marque Skalar, San^{Plus} System
- 5.6. Potentiomètre de marque Skalar, San^{Plus} System
- 5.7. Bain-marie comprenant un serpentin de 25 tours de marque Technicon, System 1
- 5.8. Boîte de contrôle OMRON E5CX
- 5.9. Réacteur de marque Skalar, modèle n° 5521
- 5.10. Boîte de contrôle du réacteur de marque Skalar, n° 5520
- 5.11. Interface de marque Skalar, San^{Plus} System, n° 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 Büchner
- 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) ou Nuclepore^{MD} de porosité de 0,45 µm et de 4,7 mm de diamètre (ou l'équivalent). Les filtres GF/C doivent être traités en les plaçant au four à 550 °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.

Les réactifs et étalons énumérés sont requis pour le dosage combiné des ions nitrate et nitrite. Dans le cas du dosage exclusif des ions nitrites, les produits qui sont identifiés par un astérisque (*) ne doivent pas être utilisés.

- 6.1. Acide sulfurique, H₂SO₄ (98 %) (CAS n° 7664-93-9)
- 6.2. Hydroxyde de sodium, NaOH (CAS n° 1310-73-2) *
- 6.3. Acide chlorhydrique, HCl (CAS n° 7647-01-0) *

- 6.4. Acide phosphorique, H_3PO_4 (CAS n° 7664-38-2)
- 6.5. Sulfate de cuivre anhydre, CuSO_4 (CAS n° 7758-98-7) *
- 6.6. Nitrate de potassium, KNO_3 (CAS n° 7757-79-1)
- 6.7. Nitrite de sodium, NaNO_2 (CAS n° 7632-00-0)
- 6.8. Chloroforme, 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)
- 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[®] (marque déposée par Atlas Chemical Industries Inc.)
- 6.13. Solution d'acide chlorhydrique 0,1 N *

Diluer 8,3 ml d'acide chlorhydrique (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.

- 6.14. Solution d'hydroxyde de sodium 3,3 N *

Dissoudre 26,4 g d'hydroxyde de sodium (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.

- 6.15. Réactif colorimétrique

Ajouter lentement 140 ml d'acide phosphorique (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. Ajouter 1,0 ml de Brij-35[®] (cf. 6.12). Compléter à 2 000 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 1 mois.

- 6.16. Solution de sulfate de cuivre 0,25 % (P/V) *

Dissoudre 2,5 g de sulfate de cuivre anhydre (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.

6.17. Solution de travail de sulfate de cuivre *

Diluer 5,5 ml de la solution de sulfate de cuivre 0,25 % (P/V) (cf. 6.16) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution doit être préparée à chaque semaine.

6.18. Solution 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.

6.19. Solution de travail de sulfate d'hydrazine *

Diluer 22 ml de la solution de sulfate d'hydrazine 2,7 % (P/V) (cf. 6.18) 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.

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

Dissoudre 7,218 g de nitrate de potassium (cf. 6.6) (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.

6.21. Solution étalon intermédiaire de nitrate de 10 mg/l N-NO₃ *

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-NO₃ (cf. 6.20) dans environ 80 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution peut être conservée 3 mois.

6.22. Solutions étalons de travail de nitrate de 0,2, 0,5, 1,0, 1,5 et 2,0 mg/l N-NO₃ *

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 (cf. 6.21). Ajouter 0,2 ml d'acide sulfurique (cf. 6.1) concentré et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Ces solutions sont préparées à chaque utilisation.

NOTE – Les solutions étalons de travail de nitrate peuvent être combinées avec celles d'azote ammoniacal de même concentration.

6.23. Solution étalon mère de nitrite de 250 mg/l N-NO₂

Sécher environ 2 g de NaNO₂ (cf. 6.7) en les laissant au dessiccateur au moins 24 heures. Peser 1,232 g et dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Ajouter 2 ml de chloroforme (cf. 6.8) et compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Conserver au frais (environ 4 °C). Cette solution peut être conservée 6 mois.

6.24. Solution étalon intermédiaire de nitrite de 1,0 mg/l N-NO₂

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml, introduire à l'aide d'une pipette, 4 ml de la solution étalon mère de nitrite de 250 mg/l N-NO₂ (cf. 6.23) dans environ 800 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution est préparée à chaque jour d'utilisation.

6.25. Solutions étalons de travail de nitrite de 0,05, 0,10, 0,20, 0,30 et 0,50 mg/l N-NO₂

Dans une série de fioles jaugées de 100 ml contenant environ 50 ml d'eau, introduire à l'aide de pipettes 5, 10, 20, 30 et 50 ml de la solution étalon intermédiaire de nitrite de 1,0 mg/l N-NO₂ (cf. 6.24). Cette solution est préparée à chaque jour d'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

- Pour le dosage des ions nitrate et nitrite, assembler le système à réaction présenté à la figure 1. Pour le dosage du nitrite, assembler le système à réaction présenté à la figure 2.
- 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 à 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.

- Ajuster les conditions d'utilisation de l'échantillonneur en suivant les instructions du programme de l'appareil.
- Ajuster les conditions d'utilisation 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 conditions du programme de l'appareil.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats sont obtenus directement à partir du logiciel d'analyse. Ils sont exprimés en mg/l N-NO₃-NO₂, ou en mg/l N-NO₂, à l'aide de l'équation suivante :

$$C = A \times F$$

où

C : concentration de l'azote des ions nitrate et nitrite dans l'échantillon (mg/l N-NO₃-NO₂) ou de l'azote du nitrite dans l'échantillon (mg/l N-NO₂);

A : concentration de l'azote des ions nitrate et nitrite dans la solution dosée (mg/l N-NO₃-NO₂) ou de l'azote du nitrite dans la solution dosée (mg/l N-NO₂);

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 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 des concentrations mesurées.
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.

Élément de contrôle	Critère d'acceptabilité
Vérification des nouvelles courbes d'étalonnage	L'écart entre les concentrations des nouveaux étalons mesurés 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

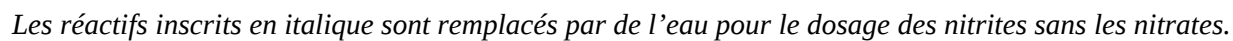
AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 4500-NO₃⁻ Nitrogen, 4500-NO₃⁻ F. Automated Hydrazine Reduction Method, 21st Edition, 2005.

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.

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.

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



14 de 15

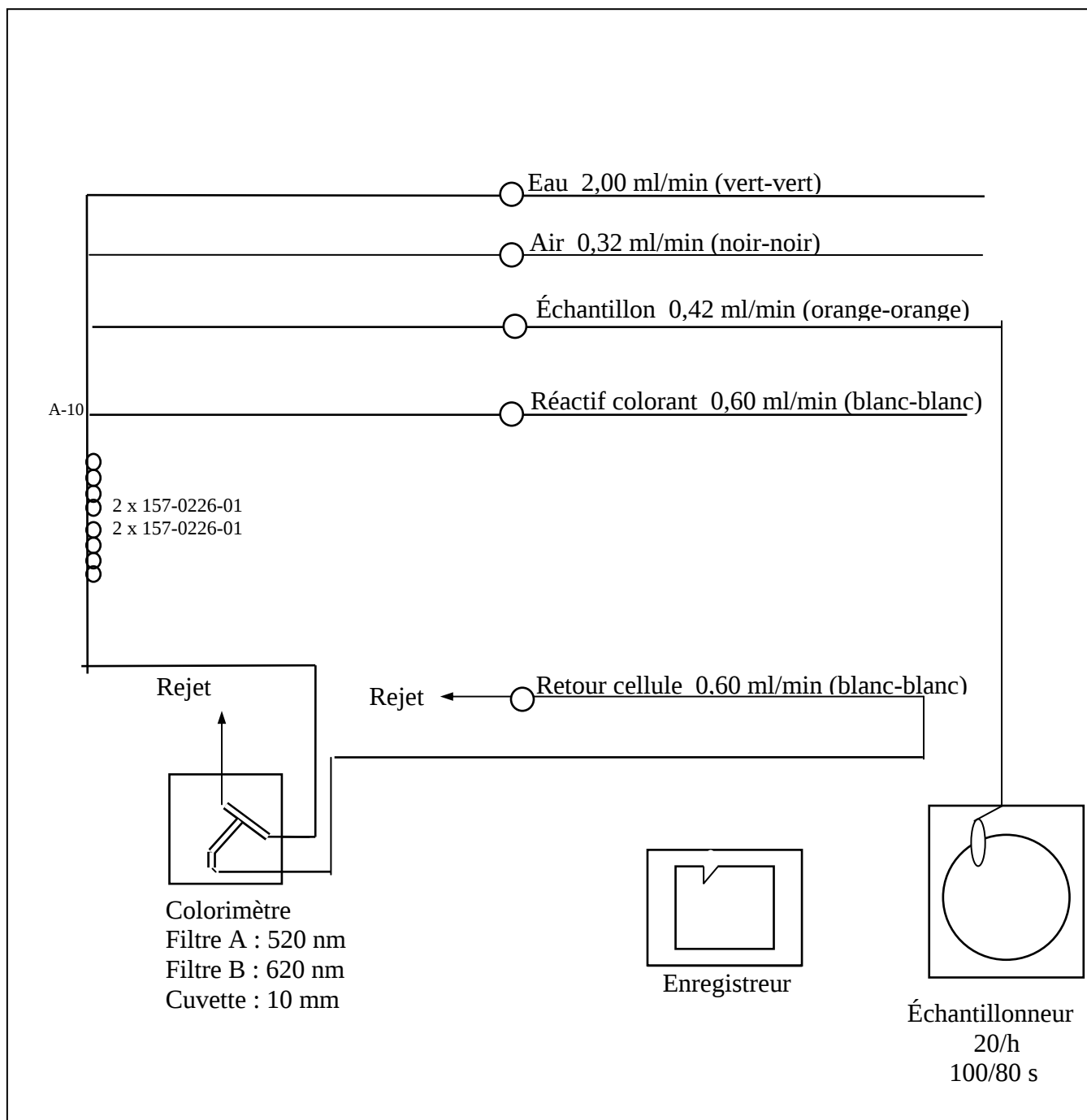


FIGURE 2 - Schéma du système de dosage automatisé du nitrite