

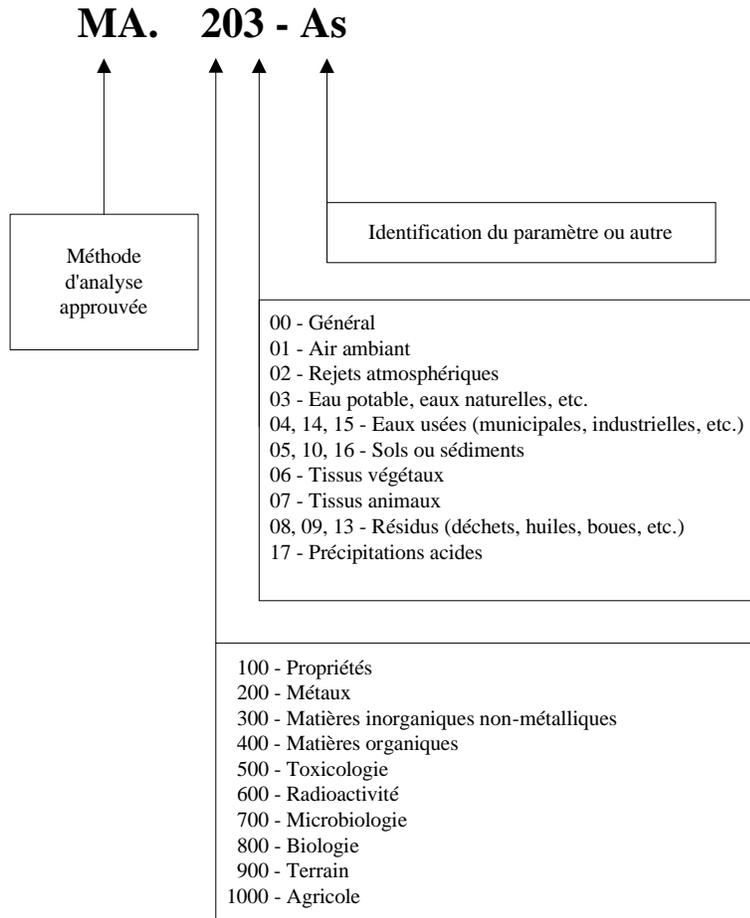
Méthode d'analyse



MA. 300– N 2.0

Détermination de l'azote ammoniacal :
méthode colorimétrique automatisée avec le
salicylate de sodium

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 de l'azote ammoniacal : méthode colorimétrique automatisée avec le salicylate de sodium, MA. 300 – N 2.0, Rév. 2, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, 2014, 14 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. Préparation de l'échantillon	9
7.2. Dosage	10
7.3. Préparation spéciale de la verrerie	11
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	11
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	12
10. BIBLIOGRAPHIE	13

Figure 1 – Schéma représentant la disposition des tubes pour le dosage de l'azote ammoniacal 14

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.

L'analyse de l'azote ammoniacal est exigée dans les règlements suivants : Règlement sur l'assainissement de l'atmosphère, Règlement sur les effluents liquides des raffineries de pétrole, Règlement sur l'enfouissement des sols contaminés, Règlement sur l'enfouissement et l'incinération des matières résiduelles, Règlement sur les exploitations agricoles, Règlement sur les fabriques de pâtes et papiers, Règlement sur le prélèvement des eaux et leur protection et Règlement sur la qualité de l'eau potable.

Cette méthode est basée sur la méthode *Ammonia in water, waste water and soil extracts* de la compagnie Seal Analytical et la méthode 6015 de NIOSH.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode sert à déterminer l'azote ammoniacal dans les échantillons liquides, solides ou d'air ambiant.

Les limites de détection rapportées et les domaines d'application pour l'azote ammoniacal sont indiqués dans le tableau suivant. Des concentrations plus élevées peuvent être rapportées en appliquant des dilutions appropriées aux échantillons avant le dosage.

Nature de l'échantillon	Limite de détection rapportée	Domaine d'application
liquides	0,05 mg/l	0,05 à 2,5 mg/l
solides	1,2 mg/kg	1,2 à 25 mg/kg
air ambiant	1 000 µg total	1 000 à 50 000 µg total

Le domaine d'application, exprimé en mg/l pour les liquides et en mg/kg pour les solides, varie en fonction des dilutions effectuées. Pour l'air ambiant, les valeurs vont varier selon le volume d'air échantillonné.

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. 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'acide dichloroisocyanurique pour former en milieu alcalin un complexe bleu dont l'absorbance à 660 nm est proportionnelle à la concentration d'azote ammoniacal.

3. 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.

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 à 4 °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 à 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 180 jours.

Pour les échantillons d'air ambiant, les tubes sont conservés à température ambiante. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours

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 de l'azote ammoniacal
- 5.4. Tube de gel de silice imprégné d'acide sulfurique pour la détermination de l'azote ammoniacal dans l'air ambiant (vendu commercialement)

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. Chlorure de potassium, KCl (CAS n° 7747-40-7)
- 6.4. Citrate de sodium, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CAS n° 6132-04-3)
- 6.5. Sulfate d'ammonium, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (CAS n° 7783-20-2)
- 6.6. Dichloroisocyanurate de sodium (DIC), $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{N}_3\text{NaO}_3$ (CAS n° 2893-78-9)
- 6.7. Salicylate de sodium (CAS n° 54-21-7)
- 6.8. Nitroferriocyanure de sodium (CAS n° 13755-38-9)

- 6.9. Brij-35® 30 % (marque déposée par Atlas Chemical Industries Inc.)

Ce composé est un éther de lauryl polyoxyéthylène dilué à 30 %.

- 6.10. 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.

- 6.11. Solution de salicylate de sodium et de nitroferriocyanure de sodium

Peser précisément environ 40,0 g de salicylate de sodium (cf. 6.7) et 1,0 g de nitroferriocyanure de sodium (cf. 6.8) broyé et dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Filtrer la solution.

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

- 6.12. Solution tampon de travail

Peser précisément environ 40,0 g de citrate de sodium (cf. 6.4) et dissoudre dans environ 600 ml d'eau. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Ajouter 1 ml de la solution de Brij-35® 30 %.

Cette solution se conserve pendant 1 mois à environ 4 °C.

- 6.13. Solution de travail de dichloroisocyanurate de sodium

Peser précisément environ 20,0 g de NaOH (cf. 6.2) et 2,6 g de dichloroisocyanurate de sodium (cf. 6.6) et dissoudre dans environ 600 ml d'eau. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve pendant 1 semaine à température ambiante.

6.14. Solution de chlorure de potassium 2 N

Peser précisément environ 149 g de KCl (cf. 6.3) et dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Compléter à 1000 ml avec de l'eau.

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

Peser précisément environ 4,717 g de sulfate d'ammonium, (NH₄)₂SO₄ (cf. 6.5) (préalablement séché à 105 °C) et dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Ajouter 5,0 ml de H₂SO₄ 9 N (cf. 6.10) et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve 2 ans à environ 4° C.

6.16. Solution intermédiaire 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. 6.15) dans environ 30 ml d'eau, ajouter 0,25 ml de H₂SO₄ 9 N (cf. 6.10) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

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

6.17. 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 intermédiaire d'azote ammoniacal de 100 mg/l NH₃-N (cf. 6.16) dans 50 ml d'eau. Ajouter 0,5 ml de H₂SO₄ 9 N (cf. 6.10) et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Les concentrations obtenues pour les solutions étalons sont données dans le tableau suivant :

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

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

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 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.

7.1.2. Échantillons solides autres que les fumiers

NOTE – Les résultats d'azote ammoniacal dans les solides autres que les fumiers doivent être rapportés sur base sèche.

- 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 5,0 g (équivalent poids sec) de l'échantillon solide humide.

NOTE – Pour les boues contenant beaucoup d'azote, peser précisément environ 1,0 g (équivalent poids sec) de l'échantillon humide.

- Transférer dans un contenant de plastique et ajouter 50 ml de la solution de KCl 2,0 N (cf. 6.14).
- 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 9N (cf. 6.10).

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.

7.1.3. Échantillons de fumier

NOTE – Les résultats d'azote ammoniacal 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. 6.14).
- 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. 6.10).

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.

7.1.4. Échantillons d'air ambiant

NOTE – Un témoin est fait en utilisant un tube non échantillonné et en suivant toutes les étapes de l'analyse.

- Retirer les embouts de plastique du tube absorbant l'azote ammoniacal à l'aide d'un scalpel (utiliser des gants protecteurs pour éviter les coupures).
- Transférer tout le contenu du tube (laine de verre et gel de silice) en le poussant avec un écouvillon (coton-tige) dans un contenant de 60 ml.
- Dans une bouteille de plastique, ajouter 20 ml d'eau à l'aide d'une pipette. En utilisant l'eau contenue dans la bouteille, utiliser une micropipette ou une pipette Pasteur pour rincer complètement l'intérieur du tube. Récupérer l'eau dans la même bouteille.
- Fermer le contenant et agiter à environ 280 oscillations par minute pendant 45 minutes 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. 6.10).

7.2. DOSAGE

Le dosage de l'azote ammoniacal est fait en utilisant un analyseur colorimétrique automatisé. La couleur produite lors de la formation du complexe entre l'ion ammonium et le salicylate, le nitroferrocyanure et de l'acide dichloroisocyanurique est mesurée à 660 nm. La figure 1 représente le schéma de l'analyseur. L'étalonnage de l'instrument est fait quotidiennement.

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

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 qui ne sont pas distillés, les résultats sont exprimés en mg/l N d'azote ammoniacal selon 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 solides autres que les fumiers, les résultats sont exprimés en mg/kg NH₃-N d'azote ammoniacal sur base sèche d'après l'équation suivante :

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

où

C : concentration d'ammoniac dans l'échantillon (mg/kg NH₃-N);
A : concentration d'ammoniac dans la solution dosée (mg/l NH₃-N);
V : volume final de la solution utilisée pour l'extraction (ml);
F : facteur de dilution si nécessaire.
P : poids de l'échantillon utilisé (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 NH₃-N d'azote ammoniacal d'après l'équation suivante :

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

où

C : concentration d'ammoniac dans l'échantillon (mg/kg NH₃-N);
A : concentration d'ammoniac dans la solution dosée (mg/l NH₃-N);
V : volume final de la solution utilisée pour l'extraction (ml);

P : poids de l'échantillon utilisé (g);
F : facteur de dilution si nécessaire.

Pour les échantillons d'air ambiant, les résultats sont exprimés en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ $\text{NH}_3\text{-N}$ d'azote ammoniacal d'après l'équation suivante :

$$C = \frac{(A - B) \times 20 \times 1000 \times F}{VA}$$

où

C : concentration d'ammoniac dans l'échantillon ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ $\text{NH}_3\text{-N}$);
A : concentration d'ammoniac dans la solution dosée (mg/l $\text{NH}_3\text{-N}$);
B : concentration d'ammoniac dans le témoin (mg/l $\text{NH}_3\text{-N}$);
20 : volume final de la solution d'extraction (ml);
1000 : facteur de conversion entre litre et m^3 ;
VA : volume d'air échantillonné (litre);
F : facteur de dilution si nécessaire.

9. CRITÈRES 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.
- Pour les liquides, le blanc de méthode analytique ne doit pas avoir une concentration supérieure à 0,2 mg/l $\text{NH}_3\text{-N}$. Pour les solides, le blanc de méthode analytique ne doit pas avoir une concentration supérieure à 0,4 mg/l $\text{NH}_3\text{-N}$ (en tenant compte de la dilution avant l'analyse).
- En ce qui concerne les matériaux de référence et les matériaux de référence certifiés, les résultats doivent se situer dans l'intervalle défini par le responsable désigné
- Pour les liquides, les résultats obtenus pour l'analyse de duplicatas ou de répliquats ne doivent pas différer de plus de 20 % entre eux lorsqu'ils sont supérieurs à au moins dix fois la limite de quantification. Pour les solides, les duplicatas et les répliquats ne doivent pas différer de plus de 30 % si la concentration est supérieure à 10 fois la limite de quantification. Pour l'analyse de l'air ambiant, il n'est pas possible de faire des duplicatas ou des répliquats.
- 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.htm>]

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]

The National Institute for Occupational Safety and Health, *Manual of Analytical Methods (NMAM) Method 6015*, Fourth Edition 8/15/94. <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/6015.pdf>

SEAL ANALYTICAL. *Ammonia in water, wastewater and soil extracts*, Method No. G-102-93, Rev. 6, 2009.

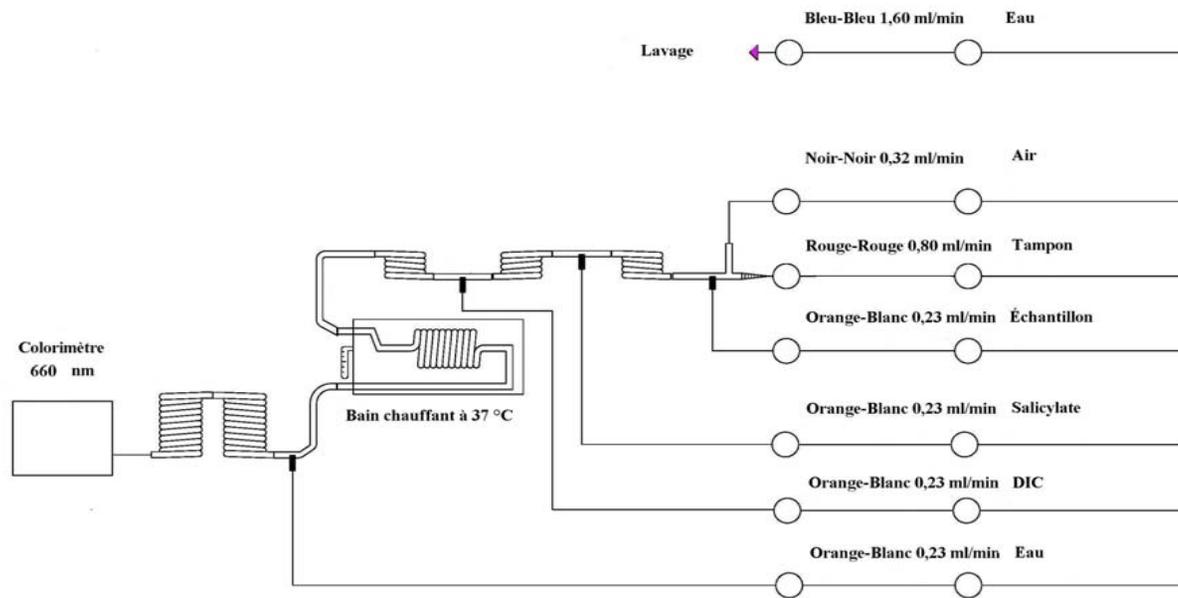


Figure 1 – Schéma représentant la disposition des tubes pour le dosage de l’azote ammoniacal