


Émis par : Division de l'expertise technique Montréal 	Méthode	No : M-CR-5.4-009
	Détermination de l'azote total Kjeldahl (NTK) dans l'eau	Version : 5.4.0
		Page : 1 de 9

AVERTISSEMENT : Avant d'appliquer cette méthode, consulter les manuels d'instructions, les fiches signalétiques et autres documents portant sur la sécurité.

Le timbre d'encre coloré indique que ceci est un document contrôlé. L'absence de couleur indique que cette copie n'est pas contrôlée et ne recevra pas des mises à jour de révision.

INTRODUCTION

L'azote total Kjeldahl (NTK) est une appellation qui désigne la somme de l'azote ammoniacal et de l'azote organique. L'azote qui se retrouve sous forme oxydée, tel que les nitrites ou les nitrates par exemple, n'est pas mesuré par cette technique.

Les composés azotés mesurés par cette méthode proviennent principalement de la dégradation bactérienne des composés organiques provenant de l'azote. L'industrie alimentaire, certaines industries de traitement des viandes non comestibles, les procédés de nettoyages industriels et l'épandage d'engrais sont aussi des sources importantes d'azote dans l'environnement.

1. INTERVALLE DE MESURES

Cette méthode permet de mesurer des concentrations d'azote total Kjeldahl de 1,0 mg/L N à 20 mg/L N, dans les eaux de surface, les eaux souterraines, les eaux usées domestiques et industrielles.

L'intervalle de mesure peut être étendu par dilution adéquate des échantillons.

2. PRINCIPE ET THÉORIE


2.1. Lors d'une première étape de digestion, l'azote organique et l'ammoniaque sont transformés en sulfate d'ammonium à l'aide d'acide sulfurique (H₂SO₄), de sulfate de potassium (K₂SO₄) et de sulfate de cuivre (CuSO₄).

Note : Le sulfate de potassium est ajouté pour augmenter la température d'ébullition de l'acide sulfurique (procédé Kjeldahl-Gunning) tandis que le sulfate de cuivre agit comme catalyseur de la réaction.

2.2. Le complexe ammonium-catalyseur formé pendant la digestion est décomposé par l'ajout de thiosulfate de sodium lors de la distillation subséquente en milieu basique. Les ions ammoniums libérés sont alors réabsorbés dans une solution diluée d'acide sulfurique.

2.3. Les ions ammonium du distillat sont ensuite dosés à l'aide d'une électrode sélective. Cette électrode sélective est composée d'une membrane hydrophobe semi-perméable, d'une électrode interne de pH et d'une électrode interne sélective aux ions ammonium.

2.3.1. Les ions ammonium (NH₄⁺) du distillat préservés en milieu acide, sont transformés en ammoniac gazeux (NH_{3(g)}) par l'augmentation du pH > 11.

Émis par : Division de l'expertise technique Montréal 	Méthode	No : M-CR-5.4-009
	Détermination de l'azote total Kjeldahl (NTK) dans l'eau	Version : 5.4.0
		Page : 2 de 9

- 2.3.2. L'ammoniaque gazeux diffuse jusqu'à l'équilibre à travers la membrane hydrophobe semi-perméable de l'électrode où il change le pH de la solution interne de chlorure d'ammonium et ce changement est détecté quantitativement par une électrode de pH.
- 2.3.3. Ces lectures potentiométriques sont effectuées à l'aide d'un électromètre permettant la lecture des millivolts.
- 2.3.4. Le dosage d'étalons permet d'établir une courbe d'étalonnage pour calculer la concentration des échantillons.

3. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

3.1. Validation de méthode

3.1.1. **Interférences et limitations**

- 3.1.1.1. Pendant la digestion, la présence de plus de 10 mg/L de nitrates peut oxyder une partie de l'ammoniaque provenant de la digestion de l'azote organique créant ainsi une interférence négative.
- 3.1.1.2. La présence d'une grande quantité de sels, de solides inorganiques ou de matière organique peut occasionner une augmentation de la température de digestion au-dessus de 400°C et provoquer la perte d'azote par pyrolyse.

3.1.2. **Limites**

- 3.1.2.1. La limite de détection de la méthode est établie à 0,3 mg/L N.
- 3.1.2.2. La limite de quantification de la méthode est établie à 1,0 mg/L N.

3.1.3. **Sensibilité**

- 3.1.3.1. La sensibilité de la méthode se situe dans l'intervalle spécifié ci-dessous.


Critère	Limite minimale acceptable	Limite maximale acceptable	Unité
Sensibilité (pente)	-60	-50	mV/log(mg/L)

3.1.4. **Fidélité**

- 3.1.4.1. La répétabilité relative est inférieure à 10 %.
- 3.1.4.2. La fidélité intermédiaire de mesure est inférieure à 10 %.

3.1.5. **Justesse**

- 3.1.5.1. La justesse doit se situer entre 90 % et 100%.

Émis par : Division de l'expertise technique Montréal 	Méthode	No : M-CR-5.4-009
	Détermination de l'azote total Kjeldahl (NTK) dans l'eau	Version : 5.4.0
		Page : 3 de 9

3.1.6. Récupération

3.1.6.1. La récupération d'un échantillon fortifié se situe entre 90 % et 110 %.

3.2. Éléments de contrôle qualité

3.2.1. Les éléments de contrôle de la qualité analysés doivent se situer à l'intérieur des intervalles spécifiés ci-dessous :

Éléments de contrôle qualité	Limite minimale acceptable	Limite maximale acceptable	Unité
Coefficient de corrélation	-0.995	-1.000	R
Blanc de méthode (BLM)	-0.3	0.3	mg/L
Échantillon fortifié (ECF)	80	120	% Récupération
Étalon de contrôle externe digestion (ETCE)			
Étalon de contrôle externe dosage (ETCE)			
Duplicata fortifié (DUPF)	-20	20	% Écart
Duplicata (DUP)			

4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

4.1. Les échantillons sont prélevés et conservés selon le document n° L-CR-5.8-001, [Contenants, modes et délais de conservation pour les échantillons d'eau](#).

5. APPAREILLAGE, ACCESSOIRES ET DOCUMENTS QUALITÉ REQUIS

5.1. Bouteilles en polyéthylène de 125 ml à usage unique marqués à 100 ml et bouchons en polypropylène.

5.2. Bloc de digestion incluant :


5.2.1. Unité de chauffage avec contrôle de température pouvant aller jusqu'à 400°C.


5.2.2. Système d'aspiration et d'évacuation des vapeurs acides.

5.3. Tubes de digestion Kjeldahl d'une capacité d'au moins 100 ml.

5.4. Appareil de distillation.

5.5. Électromètre.

Émis par : Division de l'expertise technique Montréal 	Méthode	No : M-CR-5.4-009
	Détermination de l'azote total Kjeldahl (NTK) dans l'eau	Version : 5.4.0
		Page : 4 de 9

- 5.6. Électrode sélective pour le dosage de l'ammoniaque.
- 5.7. Agitateur Vortex.
- 5.8. Bêchers à usage unique en polystyrène de 50 ml.
- 5.9. Pipettes volumétriques de classe A ou pipette mécanique.
- 5.10. Ballons volumétriques, classe A.
- 5.11. Plaque agitatrice.
- 5.12. Barreau magnétique.
- 5.13. Bêchers de verre.
- 5.14. Cylindre gradué, classe A
- 5.15. Pour la consultation des documents reliés à la méthode, cliquer sur [l'icône](#)  « lien vers la documentation » dans le logiciel IsoVision.

6. RÉACTIFS, ÉTALONS ET CONTRÔLES QUALITÉ


ATTENTION : La concentration d'un **nouveau lot d'étalon** doit être vérifiée à l'aide du lot précédent avant d'être utilisé.

ATTENTION : Certaines solutions peuvent être remplacées par des **étalons disponibles commercialement**. La concentration de l'étalon commercial doit être vérifiée. La concentration peut être différente de celle mentionnée. Les dilutions devront être modifiées en conséquence.


ATTENTION : Les matériaux de référence ainsi que les étalons **périmés** doivent être validés de nouveau avant utilisation. Une nouvelle date de péremption doit être identifiée et justifiée.

Note : Les acronymes entre parenthèses sont des références du logiciel LIMS.

- 6.1. Eau (EAU_CR) : Eau dont la conductivité est < que 2 µmhos/cm ou la résistivité > que 0,5 MΩ•cm.
- 6.2. Acide sulfurique (H₂SO₄) (H2SO4_instra_CR) : Liquide de qualité « Instra-analyzed » ou supérieure.
- 6.3. Acide sulfurique 0,036 N (H2SO4_0.036_CR) : Dans un ballon volumétrique de 1000 ml (5.10), ajouter environ 800 ml d'eau (6.1). Transférer, à l'aide d'une pipette mécanique (5.9), 1 ml d'acide sulfurique concentré (H₂SO₄) (6.2) dans le ballon volumétrique. Compléter au trait de jauge avec l'eau. Cette solution est conservée à la température ambiante jusqu'à épuisement.
- 6.4. Sulfate de potassium (K₂SO₄) (K2SO4_ACS_CR) : Sel de qualité ACS ou supérieure.


Émis par : Division de l'expertise technique Montréal 	Méthode	No : M-CR-5.4-009
	Détermination de l'azote total Kjeldahl (NTK) dans l'eau	Version : 5.4.0
		Page : 5 de 9

- 6.5. Sulfate de cuivre pentahydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) ($\text{CuSO}_4_5\text{H}_2\text{O_ACS_CR}$) : Sel de qualité ACS ou supérieure.
- 6.6. Solution de digestion (NTK_Sol_Digestion_CR) : Peser environ 268 g de sulfate de potassium (6.4). Peser environ 25,0 g de sulfate de cuivre pentahydraté (6.5). Transférer les sels dans un bécher d'au moins 2000 ml (5.13) contenant environ 1000 ml d'eau (6.1), placé dans un bain de glace. Ajouter **lentement** 400 ml d'acide sulfurique concentré (6.2). Dissoudre le sel et laisser refroidir. Transférer dans un ballon volumétrique de 2000 ml (5.10) puis compléter au trait de jauge avec l'eau. Cette solution est conservée à la température ambiante jusqu'à épuisement.
- 6.7. Hydroxyde de sodium (NaOH) (NaOH_ACS_CR) : Sel de qualité ACS ou supérieure.
- 6.8. Thiosulfate de sodium pentahydraté ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3_5\text{H}_2\text{O_ACS_CR}$) : Sel de qualité ACS ou supérieure.
- 6.9. Solution de NaOH/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($\text{NaOH_Na}_2\text{S}_2\text{O}_3_Sol_CR$) : Peser environ 1500 g d'hydroxyde de sodium (6.7). Peser environ 75 g de thiosulfate de sodium pentahydraté (6.8). Transférer l'hydroxyde de sodium dans un bécher de 4000 ml (5.13) contenant environ 1500 ml d'eau (6.1). Dissoudre le sel. Transférer le thiosulfate de sodium pentahydraté dans le bécher. Dissoudre le sel. Laisser refroidir. Amener à environ 3000 ml avec l'eau. Cette solution est conservée à la température ambiante jusqu'à épuisement.
- 6.10. Chlorure d'ammonium anhydre (NH_4Cl) ($\text{NH}_4\text{Cl_ACS_CR}$) : Sel de qualité ACS ou supérieure. Préalablement à son utilisation, le sel doit être séché à 105°C pour au moins 2 heures et placé dans un dessiccateur, afin qu'il soit à température ambiante lorsqu'il est utilisé ($\text{NH}_4\text{Cl_Seche_CR}$).
- 6.11. Étalon d'azote ammoniacal de 1000 mg/L N ($\text{NH}_3_1000_ETECR$) : Peser environ 3,819 g de chlorure d'ammonium anhydre (6.10). Transférer le sel dans un ballon volumétrique de 1000 ml (5.10) contenant environ 800 ml d'eau (6.1). Dissoudre le sel. Prélever, à l'aide d'une pipette (5.9), 1 ml d'acide sulfurique (6.2) et l'ajouter dans le ballon volumétrique. Compléter au trait de jauge avec l'eau (6.1). Cette solution est stable pour six mois à la température de la pièce.
- 6.12. Étalon d'azote ammoniacal de 100 mg/L N : Transférer, à l'aide d'une pipette (5.9), 10 ml de l'étalon d'azote ammoniacal de 1000 mg/L N (6.11) dans un ballon volumétrique de 100 ml (5.10). Compléter au trait de jauge avec de l'eau (6.1). Préparer cet étalon le jour de l'analyse.
- 6.13. Étalon d'étalonnage (ETE) d'azote ammoniacal de 1,00 mg/L N à 20,0 mg/L N : Transférer, à l'aide d'une pipette (5.9), 2,00 ml, 10 ml, 20 ml et 40 ml de l'étalon de 100 mg/L N (6.12) dans des ballons volumétriques de 200 ml (5.10). Compléter au trait de jauge avec de l'eau (6.1). Les concentrations respectives de ces étalons sont de 1,00, 5,00, 10,0 et 20,0 mg/L N. Préparer ces étalons le jour de l'analyse.
- 6.14. Sel tétrasodique d'éthylène diamine tétraacétate bihydraté ($\text{Na}_4\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ($\text{Na}_4\text{EDTA}_2\text{H}_2\text{O_Tec_CR}$) : Sel
- 6.15. Solution de NaOH/EDTA ($\text{NaOH_Na}_4\text{EDTA_Sol_CR}$) : Peser environ 400 g d'hydroxyde de sodium (6.7). Transférer le sel dans un bécher de 2000 ml (5.13) contenant environ

Émis par : Division de l'expertise technique Montréal 	Méthode	No : M-CR-5.4-009
	Détermination de l'azote total Kjeldahl (NTK) dans l'eau	Version : 5.4.0
		Page : 6 de 9

400 ml d'eau (6.1). Dissoudre le sel et laisser refroidir. Peser environ 41,6 g de sel tétrasodique d'éthylène diamine tétraacétate bihydraté (6.14). Transférer le sel dans un bécher d'au moins 200 ml contenant environ 100 ml d'eau (6.1). Dissoudre le sel. Ajouter cette solution au bécher contenant la solution d'hydroxyde de sodium. Ajouter de l'eau afin d'assurer la dissolution complète des sels. Le volume final devrait être d'environ 1000 ml. Cette solution est stable pour six mois à la température de la pièce.

- 6.16. Acide chlorhydrique (HCl) (HCl_ACS_CR) : Liquide de qualité « technique » ou supérieure.
- 6.17. Solution de décontamination 5% (DecontaminHCL_CR) : Diluer 25 ml d'acide chlorhydrique (6.16) dans 500 ml d'eau (6.1). Le volume préparé peut être modifié en respectant les proportions des réactifs.
- 6.18. Pierres à ébullition disponibles commercialement : Les pierres peuvent être récupérées et réutilisées après avoir été rincées abondamment avec de l'eau du robinet, trempées dans une solution de décontamination (6.17) pour un minimum de 24 heures et rincées abondamment à l'eau (6.1). Les pierres peuvent être séchées à l'air libre ou à l'étuve à environ 105° C.
- 6.19. Blanc de méthode (BLM) : Prélever 100 ml d'eau (6.1) et transvider dans un tube de digestion (5.3).
- 6.20. Urée (Uree_ACS_CR) : Sel de qualité ACS ou supérieure.
- 6.21. Étalon de contrôle externe d'urée de 250 mg/L N (ETCE) (Uree_250_ETCECR) : Peser environ 0.5355 g d'urée (6.20). Transférer le sel dans un ballon de 1000 ml (5.10) contenant environ 500 ml d'eau (6.1). Ajouter 1 ml d'acide sulfurique (6.2), dissoudre et compléter au trait de jauge avec l'eau. Cette solution est stable pour un an.
- 6.22. Échantillon fortifié (ECF) (Uree_250_ETCECR) : Prélever un volume approprié d'échantillon et transvider dans un tube de digestion (5.3). Compléter avec de l'eau (6.1), si nécessaire, pour obtenir 100 ml. Ajouter 2 ml de l'étalon de contrôle externe (ETCE) d'urée de 250 mg/L N fourni par l'assurance qualité (6.21) et ajouter au tube de digestion contenant l'échantillon.
- 6.23. Duplicata fortifié (DUPF) : Répéter, dans un second tube de digestion, les étapes de la préparation de l'échantillon fortifié (6.22).
- 6.24. Duplicata (DUP) : Répéter, dans un second tube de digestion, les étapes de la préparation de l'échantillon.
- 6.25. Étalon de contrôle externe de digestion (ETCE) (Multi04_Niv1_ETCECR) : Prélever un volume approprié de l'étalon de contrôle externe fourni par l'assurance qualité et transférer dans un tube de digestion (5.3), compléter à 100 ml avec de l'eau (6.1) si nécessaire.
- 6.26. Étalon de contrôle externe de dosage de l'azote ammoniacal (ETCE) (Multi03_Niv3_ETCECR) : Prélever un volume approprié de l'étalon de contrôle externe fourni par l'assurance qualité, transférer dans un ballon volumétrique (5.10) et compléter à 100 ml avec de l'eau (6.1).

Émis par : Division de l'expertise technique Montréal 	Méthode	No : M-CR-5.4-009
	Détermination de l'azote total Kjeldahl (NTK) dans l'eau	Version : 5.4.0
		Page : 7 de 9

7. PROCÉDURE ANALYTIQUE

7.1. Digestion

ATTENTION : Tous les échantillons et tous les éléments de contrôle de la qualité utilisés pour la détermination de l'azote total Kjeldahl doivent être digérés et distillés. Les étalons d'étalonnage (6.13) et les éléments de contrôle de la qualité d'azote ammoniacal ne sont pas digérés ni distillés (ETE et ETCE dosage).

7.1.1. Sortir les échantillons du réfrigérateur au moins une heure avant l'utilisation pour les laisser atteindre environ la température de la pièce.

Note : Les échantillons peuvent être placés dans de l'eau chaude pour accélérer l'atteinte de la température de la pièce.

7.1.2. Brasser l'échantillon manuellement pour en assurer une homogénéité adéquate.

7.1.3. Prélever 100 ml de l'échantillon avec un cylindre gradué (5.14). Transférer ce volume dans un tube de digestion Kjeldahl (5.3).

7.1.3.1. Si l'échantillon est concentré, effectuer la dilution appropriée en utilisant de l'eau (6.1) comme diluant et transférer 100 ml de cette dilution dans le tube de digestion Kjeldahl (5.3).

7.1.4. Identifier les tubes avec un crayon de couleur permanent.

7.1.5. Ajouter dans le tube, 25 ml de la solution de digestion (6.6) et environ 6 à 12 pierres à ébullition (6.18).

7.1.6. Placer le tube dans l'unité de chauffage du digesteur (5.2.1).

7.1.7. Placer le système d'aspiration et d'évacuation des vapeurs acides (5.2.2) sur les tubes.

Note : Se référer à l'instruction de travail du système de digestion.


7.1.8. Chauffer à 390°C pendant 2 heures. Noter la température dans le formulaire approprié.

7.1.9. Laisser refroidir à la température de la pièce.

7.2. Distillation

Note : Se référer à l'instruction sur l'utilisation du système de distillation utilisé.

7.2.1. Ajouter dans le tube, environ 60 ml d'eau (6.1) et agiter à l'aide de l'agitateur Vortex (5.7). Cette agitation permettra de déloger les solides collés sur les parois.

Émis par : Division de l'expertise technique Montréal 	Méthode	No : M-CR-5.4-009
	Détermination de l'azote total Kjeldahl (NTK) dans l'eau	Version : 5.4.0
		Page : 8 de 9

- 7.2.2. Transférer 15 ml de la solution d'acide sulfurique 0,036 N (6.3) dans un contenant en polyéthylène (5.1).
- 7.2.3. Placer le contenant dans l'appareil de distillation (5.4) sur le support de récupération du distillat et s'assurer que le tube de plastique plonge dans l'acide dans la bouteille.
- 7.2.4. Placer le tube de digestion contenant l'échantillon digéré, dans l'appareil de distillation sur le support prévu à cet effet.
- 7.2.5. Démarrer le système de distillation.
- 7.2.6. Vérifier l'étanchéité du système.
- 7.2.7. Recueillir le distillat jusqu'à un volume d'environ 90 ml et compléter à 100 ml avec de l'eau (6.1).

7.3. **Conditionnement de l'électrode**

- 7.3.1. Conditionner l'électrode (5.6) selon l'instruction de travail de l'électrode.

Note : Utiliser les étalons d'étalonnage de 1,00 et de 20,0 mg/L N (6.13).

7.4. **Étalonnage**


Note : Les étalons et les échantillons doivent être environ à la même température (température de la pièce).

- 7.4.1. Transférer approximativement 40 ml de l'étalon d'étalonnage (ETE) de 1,00 mg/L N (6.13) dans un bécher de 50 ml (5.8).
- 7.4.2. Agiter à l'aide d'un barreau magnétique (5.12).
- 7.4.3. Plonger l'électrode sélective avec une inclinaison d'environ 20° dans le bécher contenant l'étalon.

Note : L'inclinaison évite la formation de bulles d'air à la jonction de l'électrode.
- 7.4.4. À l'aide d'une pipette (5.9), ajouter 1 ml de la solution NaOH/EDTA (6.15).
- 7.4.5. Attendre que la mesure se stabilise et noter le potentiel en mV.
- 7.4.6. Reprendre les mesures de tous les étalons d'étalonnage (ETE) (6.13) par ordre croissant de concentration.

7.5. **Dosage**

- 7.5.1. Transférer approximativement 40 ml d'échantillon ou d'un élément de contrôle de la qualité dans un bécher de 50 ml.
- 7.5.2. Agiter à l'aide d'un barreau magnétique.

Émis par : Division de l'expertise technique Montréal 	Méthode	No : M-CR-5.4-009
	Détermination de l'azote total Kjeldahl (NTK) dans l'eau	Version : 5.4.0
		Page : 9 de 9

- 7.5.3. Plonger l'électrode sélective avec une inclinaison d'environ 20° dans le bécher contenant l'échantillon.
- 7.5.4. Ajouter 1 ml de la solution NaOH/EDTA.
- 7.5.5. Attendre que la mesure se stabilise et noter le potentiel en mV.

Note : Si le potentiel mesuré est plus petit que le potentiel de l'étalon d'étalonnage de 20,0 mg/L N, reprendre la digestion avec une dilution adéquate de l'échantillon.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

- 8.1. Les résultats sont exprimés en mg/L N.
- 8.2. Le potentiel (mV) est fonction du logarithme de la concentration (régression linéaire).
- 8.3. La concentration en azote total Kjeldahl (NTK) sera de :

$$C_{final}(mg/l N) = (C_{lue}(mg/l N) - C_{blanc}(mg/l N)) * \frac{V_{dilution\ final}(ml)}{V_{dilution\ prélevé}(ml)}$$

C_{lue} = concentration calculée à partir de la courbe d'étalonnage.

C_{blanc} = concentration du blanc de méthode calculée à partir de la courbe d'étalonnage.

$V_{dilution\ final}$ = volume final de la dilution.

$V_{dilution\ prélevé}$ = volume d'échantillon prélevé pour la dilution.

- 8.4. Saisir les résultats dans la base de données LIMS.
- 8.5. Saisir les résultats des éléments de contrôle qualité dans la charte de contrôle de l'année en cours sur le serveur S. Enregistrer une non-conformité lors du non-respect d'un ou plusieurs éléments de contrôle de la qualité et transmettre la non-conformité au responsable qualité.

9. RÉFÉRENCES

- 9.1. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA), AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA), WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21^e édition, 2005, 4500-N_{org} A et C, 4500-NH₃ D.
- 9.2. CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Détermination de l'azote total Kjeldahl et du phosphore total : digestion acide – méthode colorimétrique automatisée*, MA. 300 – NTPT 2.0, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2014-12-15 (révision 2), 16 p.