
**Qualité de l'eau — Détermination de l'azote
nitreux et de l'azote nitrique et de la
somme des deux par analyse en flux (CFA
et FIA) et détection spectrométrique**

(standards.iteh.ai)

*Water quality — Determination of nitrite nitrogen and nitrate nitrogen and
the sum of both by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric
detection*

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/bec08247-7939-44c7-a3f9-4d0d7c77c9af/iso-13395-1996>



Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 13395 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 147, *Qualité de l'eau*, sous-comité SC 2, *Méthodes physiques, chimiques et biochimiques*. <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/bec08247-7939-44c7-a3f9-4d0d7c77c9af/iso-13395-1996>

Les annexes A, B, C et D de la présente Norme internationale sont données uniquement à titre d'information.

© ISO 1996

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'éditeur.

Organisation internationale de normalisation
Case Postale 56 • CH-1211 Genève 20 • Suisse

Imprimé en Suisse

Introduction

Les méthodes d'analyse en flux permettent l'automatisation des modes opératoires en chimie humide et sont particulièrement appropriées à l'analyse d'un grand nombre de composants de l'eau en grandes séries d'échantillons à une fréquence d'analyse élevée (jusqu'à 100 échantillons par heure).

Une distinction est faite entre l'analyse avec injection de flux (FIA) [1][2] et l'analyse avec flux continu (CFA) [3]. Les deux méthodes ont en commun le dosage automatique de l'échantillon dans un dispositif en flux (manifold) dans lequel les composants de l'échantillon réagissent avec les réactifs pendant l'écoulement. La préparation de l'échantillon peut être intégrée dans le manifold. Le produit de réaction est mesuré dans un détecteur à flux (par exemple photomètre à flux).

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 13395:1996

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/bec08247-7939-44c7-a3f9-4d0d7c77c9af/iso-13395-1996>

Page blanche

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 13395:1996

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/bec08247-7939-44c7-a3f9-4d0d7c77c9af/iso-13395-1996>

Qualité de l'eau — Détermination de l'azote nitreux et de l'azote nitrique et de la somme des deux par analyse en flux (CFA et FIA) et détection spectrométrique

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit une méthode pour la détermination de l'azote nitreux, de l'azote nitrique ou de la somme des deux dans différentes eaux (par exemple eau souterraine, eau potable, eau de surface et eaux usées), en concentrations en masse dans les gammes allant de 0,01 mg/l à 1 mg/l pour l'azote nitreux et de 0,2 mg/l à 20 mg/l pour la somme des azotes nitreux et nitrique, dans les deux cas pour des échantillons non dilués. Le domaine d'application peut être modifié en faisant varier les conditions de travail.

NOTES

1 L'eau de mer peut être analysée en modifiant la sensibilité et en adaptant la solution vecteur et les solutions d'étalonnage à la teneur en sel de l'échantillon.

2 Les termes suivants sont utilisés dans la présente Norme internationale:

| | |
|----------------------------|--|
| nitrite(N): | azote nitreux (concentration en masse) |
| nitrate(N): | azote nitrique (concentration en masse) |
| nitrite/nitrate(N): | somme de l'azote nitreux et de l'azote nitrique (concentration en masse) |

2 Références normatives

Les normes suivantes contiennent des dispositions qui, par suite de la référence qui en est faite, constituent des dispositions valables pour la présente Norme internationale. Au moment de la publication, les éditions indiquées étaient en vigueur. Toute norme est sujette à révision et les parties prenantes des accords fondés sur la présente Norme internationale sont invitées à rechercher la possibilité d'appli-

quer les éditions les plus récentes des normes indiquées ci-après. Les membres de la CEI et de l'ISO possèdent le registre des Normes internationales en vigueur à un moment donné.

ISO 3696:1987, *Eau pour laboratoire à usage analytique — Spécification et méthodes d'essai.*

ISO 5667-1:1980, *Qualité de l'eau — Échantillonnage — Partie 1: Guide général pour l'établissement des programmes d'échantillonnage.*

ISO 5667-2:1991, *Qualité de l'eau — Échantillonnage — Partie 2: Guide général sur les techniques d'échantillonnage.*

ISO 5667-3:1994, *Qualité de l'eau — Échantillonnage — Partie 3: Guide général pour la conservation et la manipulation des échantillons.*

ISO 6777:1984, *Qualité de l'eau — Dosage des nitrites — Méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire.*

3 Principe

3.1 Somme du nitrate(N) et du nitrite(N), nitrite/nitrate(N)

Avec l'analyse avec injection de flux (FIA), l'échantillon est introduit à l'aide d'une valve d'injection dans une solution tampon à écoulement continu (courant vecteur). Avec l'analyse avec flux continu (CFA), il est continuellement mélangé à cette solution tampon. Le nitrate contenu dans l'échantillon est réduit en nitrite par du cadmium métallique^[4]. Ensuite, une solution de réactif d'acide phosphorique à écoulement également continu est introduite. Le nitrite initialement présent et le nitrite résultant de la réduction

du nitrate produisent une réaction de diazotation du sulfanilamide, en milieu acide, en un sel de diazonium, qui est ensuite transformé en un colorant rouge par couplage avec le dichlorure de *N*-(naphtyl-1) éthylènediamine [5] [6] [7].

Les rejets contenant du cadmium liquide ou solide doivent être éliminés de façon appropriée.

3.2 Nitrite(N)

Le nitrite(N) est déterminé, sans utilisation de la réduction au cadmium, directement par la diazotation et par la réaction de couplage citées ci-dessus [8]. Les réactions chimiques du nitrite sont identiques à celles de la procédure manuelle (voir l'ISO 6777).

3.3 Nitrate(N)

Le nitrate(N) est donné par la différence nitrite/nitrate(N) – nitrite(N).

4 Réactifs

Sauf indication contraire, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue et de l'eau de qualité 1 conformément à l'ISO 3696. La valeur à blanc des réactifs doit être régulièrement contrôlée (voir 9.3).

4.1 Acide phosphorique (H_3PO_4), $\rho = 1,71$ g/ml.

4.2 Sulfanilamide (amino-4 benzènesulfonamide, $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$).

4.3 Dichlorure de *N*-(naphtyl-1) éthylènediamine [Dichlorure de *N*-(naphtyl-1) diamino-1,2 éthane, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}_2$].

4.4 Nitrite de sodium (NaNO_2), séché, par exemple à 150 °C, jusqu'à masse constante.

4.5 Nitrate de potassium (KNO_3), séché, par exemple à 150 °C, jusqu'à masse constante.

4.6 Imidazole ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$), pour synthèse, ou **chlorure d'ammonium** (NH_4Cl), séché, par exemple à 150 °C, jusqu'à masse constante. (Voir note 3.)

4.7 Acide chlorhydrique I (HCl), concentré, $w = 37$ %.

4.8 Acide chlorhydrique II, $c(\text{HCl}) = 1$ mol/l.

4.9 Sulfate de cuivre I, solution, $\rho(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 2,5$ g/l; cette solution reste stable.

4.10 Sulfate de cuivre II, solution, $\rho(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 20$ g/l; cette solution reste stable.

4.11 Dodécyléther de polyéthylèneglycol [$\text{HO} - (\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O})_n - \text{C}_{12}\text{H}_{21}$], agent de surface, $\theta = 33$ °C à 41 °C, solution, $w = 30$ %.

La solution reste stable environ 4 semaines.

4.12 Granules de cadmium (Cd), par exemple de granulométrie de 0,3 mm à 1,5 mm (une capacité de réduction minimale de 90 % doit être atteinte, voir 5.1 et 5.2).

4.13 Solution mère d'imidazole, $c = 0,25$ mol/l.

Dissoudre, dans un bécher de 1 litre de capacité nominale, 17,0 g d'imidazole (4.6) dans environ 900 ml d'eau.

Tout en agitant avec un agitateur magnétique, ajouter de l'acide chlorhydrique I (4.7) et ajuster le pH à 7,5 à l'aide d'une électrode pH.

Transvaser dans une fiole jaugée de 1 000 ml de capacité nominale, et compléter au volume avec de l'eau.

La solution reste stable 4 semaines si elle est conservée dans un flacon en verre brun à température ambiante.

4.14 Solution tampon.

Mélanger 100 ml de la solution mère d'imidazole (4.13) avec 100 μl de solution de sulfate de cuivre I (4.9).

Préparer la solution juste avant l'emploi.

NOTE 3 On peut également utiliser une solution tampon d'ammonium, par exemple:

il convient de dissoudre 85 g de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) dans de l'eau, de compléter à 1 000 ml et d'ajuster le pH à 7,5 environ.

4.15 Solutions vecteur ou de dilution, C et B des figures A.1, B.1 et C.1.

Le tableau 1 indique des exemples connus pour la préparation de ces solutions.

Toutes les solutions contenant l'agent de surface (4.11) doivent être préparées juste avant l'emploi.

Les solutions C et B pour FIA doivent être dégazées avant leur emploi; par exemple par filtration sur membrane (sous vide).

Tableau 1 — Exemples pour la préparation des solutions C et B des figures A.1, B.1 et C.1

| Méthode | Paramètre | Contenu de la solution C (voir figures A.1, B.1 et C.1) | Contenu de la solution B (voir figures A.1, B.1 et C.1) |
|---------|-----------------|---|--|
| FIA | Nitrite | Eau | Eau ¹⁾ Tampon (4.14) ¹⁾ Pas de solution B ¹⁾ |
| | Nitrite/nitrate | Tampon (4.14) | Tampon (4.14) |
| CFA | Nitrite | C pas nécessaire | Eau ^{1),2)} Tampon (4.14) ^{1),2)} Pas de solution B ^{1),2)} |
| | Nitrite/nitrate | C pas nécessaire | Tampon (4.14) ²⁾ |

1) Trois alternatives différentes.

2) Dans le cas de la technique CFA, de l'eau ou un tampon (4.14) est utilisé comme solution B et 1 ml d'agent de surface (4.11) est ajouté par litre de solution. Si l'on n'utilise pas de solution B, l'agent de surface (4.11) doit être ajouté au réactif R₁ (4.17, voir figures A.1, B.1 et C.1).

4.16 Solution tampon de sulfate de cuivre.

Mélanger, dans un bécher de 50 ml de capacité nominale, 20 ml de solution de sulfate de cuivre II (4.10) et 20 ml de solution mère d'imidazole (4.13).

Préparer la solution juste avant l'emploi.

4.17 Réactif, R₁ des figures A.1, B.1 et C.1.

Dissoudre, dans une fiole jaugée de 500 ml de capacité nominale, 5 g de sulfanilamide (4.2) et 0,5 g de dichlorure de *N*-(naphthyl-1) éthylènediamine (4.3) dans de l'eau, ajouter 50 ml d'acide phosphorique (4.1), et compléter au volume avec de l'eau.

La solution reste stable au minimum une semaine si elle est conservée dans un flacon en verre brun.

NOTE 4 Pour la préparation de ce réactif, l'acide chlorhydrique (4.7 ou 4.8) peut également être utilisé à la place de l'acide phosphorique si des caractéristiques de performance équivalentes sont obtenues. Les solutions de sulfanilamide (4.2) et de dichlorure de *N*-(naphthyl-1) éthylènediamine (4.3) peuvent être préparées individuellement et dosées dans l'appareillage par des lignes différentes.

La solution R₁ pour FIA doit être dégazée avant son emploi, par exemple par filtration sur membrane (sous vide).

4.18 Solution mère de nitrite(N), $\rho_N = 100$ mg/l.

Dissoudre, dans une fiole jaugée de 1 000 ml de capacité nominale, 492,6 mg de nitrite de sodium (4.4) dans de l'eau et compléter au volume avec de l'eau.

Cette solution reste stable au minimum 2 semaines si elle est conservée dans un flacon fermé en verre à 4 °C.

4.19 Solution de nitrite(N) I, $\rho_N = 20$ mg/l.

Introduire, à l'aide d'une pipette, 20 ml de la solution mère (4.18) dans une fiole jaugée de 100 ml de capacité nominale. Compléter au volume avec de l'eau.

Préparer cette solution juste avant l'emploi.

4.20 Solution de nitrite(N) II, $\rho_N = 1$ mg/l.

Introduire, à l'aide d'une pipette, 1 ml de la solution mère (4.18) dans une fiole jaugée de 100 ml de capacité nominale. Compléter au volume avec de l'eau.

Préparer cette solution juste avant l'emploi.

4.21 Solution de nitrate(N) I, $\rho_N = 200$ mg/l.

Dissoudre, dans une fiole jaugée de 100 ml de capacité nominale, 144,4 mg de nitrate de potassium (4.5) dans de l'eau et compléter au volume avec de l'eau.

Cette solution reste stable au minimum 1 mois.

4.22 Solution de nitrate(N) II, $\rho_N = 20$ mg/l.

Introduire, à l'aide d'une pipette, 10 ml de la solution de nitrate I (4.21) dans une fiole jaugée de 100 ml de capacité nominale. Compléter au volume avec de l'eau.

Préparer cette solution juste avant l'emploi.

4.23 Solutions d'étalonnage

Les solutions d'étalonnage sont préparées en diluant les solutions correspondantes comme décrit en 4.19 à 4.22. Ces solutions peuvent être combinées à volonté en vue de la préparation de solutions d'étalonnage pour la détermination du nitrite(N), du nitrite/nitrate(N) ou du nitrate(N). Il est conseillé de préparer au moins cinq solutions d'étalonnage par domaine de travail.

Les domaines de travail suivants sont prévus:

| | |
|------------------------------------|--|
| Pour le nitrite(N): | domaine de travail II: de 0,01 mg/l à 0,1 mg/l domaine de travail I: de 0,1 mg/l à 1,0 mg/l |
| Pour le nitrite/nitrate(N): | domaine de travail II: de 0,2 mg/l à 2 mg/l domaine de travail I: de 2 mg/l à 20 mg/l |

Procéder, par exemple, comme recommandé aux tableaux 2 et 3 (si l'on utilise 10 solutions d'étalonnage).

Toutes les solutions d'étalonnage doivent être préparées juste avant mesurage.

Tableau 2 — Préparation des solutions d'étalonnage pour nitrite(N)

| Concentration en nitrite(N) mg/l | Volume de solution de nitrite(N) II (4.20) complétée à 100 ml avec de l'eau ml | Concentration en nitrite(N) mg/l | Volume de solution de nitrite(N) I (4.19) complétée à 200 ml avec de l'eau ml |
|-------------------------------------|---|-------------------------------------|--|
| 0,01 | 1 | 0,1 | 1 |
| 0,02 | 2 | 0,2 | 2 |
| 0,03 | 3 | 0,3 | 3 |
| 0,04 | 4 | 0,4 | 4 |
| 0,05 | 5 | 0,5 | 5 |
| 0,06 | 6 | 0,6 | 6 |
| 0,07 | 7 | 0,7 | 7 |
| 0,08 | 8 | 0,8 | 8 |
| 0,09 | 9 | 0,9 | 9 |
| 0,10 | 10 | 1,0 | 10 |

Tableau 3 — Préparation des solutions d'étalonnage pour nitrite/nitrate(N)

| Concentration en nitrate(N) mg/l | Volume de solution de nitrate(N) II (4.22) complétée à 100 ml avec de l'eau ml | Concentration en nitrate(N) mg/l | Volume de solution de nitrate(N) I (4.21) complétée à 100 ml avec de l'eau ml |
|-------------------------------------|---|-------------------------------------|--|
| 0,2 | 1 | 2 | 1 |
| 0,4 | 2 | 4 | 2 |
| 0,6 | 3 | 6 | 3 |
| 0,8 | 4 | 8 | 4 |
| 1,0 | 5 | 10 | 5 |
| 1,2 | 6 | 12 | 6 |
| 1,4 | 7 | 14 | 7 |
| 1,6 | 8 | 16 | 8 |
| 1,8 | 9 | 18 | 9 |
| 2,0 | 10 | 20 | 10 |

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire et

5.1 Dispositif d'analyse avec injection de flux (FIA), comprenant généralement les composants suivants (voir figure A.1).

- Réservoirs à réactifs.
- Pompe à faible pulsation.
- Si nécessaire, tubes de pompage appropriés.
- Injecteur d'échantillon de volume d'injection de 10 µl à 300 µl.
- En cas de détermination de nitrite/nitrate(N) ou nitrate(N): réducteur de cadmium d'efficacité de réduction minimale de 90 %, par exemple colonne remplie de granules de cadmium (4.12), de 4,0 mm de diamètre intérieur, de 5 cm de longueur minimale.
- Tubes de circulation et bobines de mélange de 0,5 mm à 0,8 mm de diamètre intérieur, avec des raccords de tubes et pièces en T en matière plastique chimiquement inerte.
- Si nécessaire, cellule de dialyse avec, par exemple, une membrane en cellulose afin de prédiluer l'échantillon ou d'éliminer les composés interférents.

NOTE 5 Il convient de placer la cellule de dialyse derrière l'injecteur (voir figure A.1). La solution vecteur C peut servir à la fois de solution donneuse ou de solution réceptrice. Il convient que les débits de ces deux courants soient égaux.

- Détecteur photométrique à flux, domaine de longueurs d'onde de 520 nm à 560 nm.
- Unité enregistreuse (par exemple traceur, intégrateur ou imprimante). Généralement, les signaux de hauteur de pic sont évalués.
- Si nécessaire, échantillonneur automatique.

5.2 Dispositif d'analyse avec flux continu (CFA), comprenant généralement les composants suivants (voir figure B.1):

- Échantillonneur automatique ou toute autre installation permettant un échantillonnage reproductible.
- Réservoirs à réactifs.

- Pompe à faible pulsation équipée de tubes appropriés en matière chimiquement inerte.
- En cas de détermination de nitrite/nitrate(N) ou nitrate(N): réducteur de cadmium d'efficacité de réduction minimale de 90 %, par exemple tube de cadmium^[10] de 1,1 mm de diamètre intérieur ou colonne de cadmium (voir 5.1).
- Manifold avec alimentation en bulles d'air à reproductibilité élevée (l'azote est recommandé), alimentation de l'échantillon et des réactifs par systèmes de circulation appropriés et éléments de raccordement en matière plastique chimiquement inerte ou en métal. L'utilisation du réducteur de cadmium nécessite un gaz exempt d'oxygène. Si de l'air est utilisé pour la segmentation du flux, le flux doit être dégazé avant son entrée dans la colonne de cadmium.
- Si nécessaire, cellule de dialyse avec, par exemple, une membrane en cellulose afin de prédiluer l'échantillon ou d'éliminer les composés interférents.
- Détecteur photométrique à flux, domaine de longueurs d'onde de 520 nm à 560 nm.
- Unité enregistreuse (par exemple traceur, intégrateur ou imprimante). Généralement, les signaux de hauteur de pic sont évalués.

NOTE 6 La figure B.1 décrit deux dispositifs en flux avec un diamètre intérieur d'environ 1 mm. La figure C.1 montre un dispositif en flux [pour la détermination de nitrate/nitrite(N)] avec un diamètre intérieur de 2,2 mm.

5.3 Fioles jaugées, de 100 ml, 500 ml et 1 000 ml de capacités nominales.

5.4 Pipettes, de 100 µl, 1 ml à 10 ml, 20 ml, 50 ml et 100 ml de capacités nominales.

5.5 Bêchers, de 25 ml, 50 ml et 1 litre de capacités nominales.

5.6 Seringue, de 25 ml de capacité nominale.

5.7 Appareil de filtration sur membrane, avec membranes filtrantes, de porosité 0,45 µm.

5.8 Électrode pH.

6 Contrôle du dispositif en flux

Une solution d'étalonnage (4.23) avec une concentration de nitrite(N) de 0,05 mg/l ou une concentration

de nitrate(N) de 1 mg/l, mesurée par le dispositif (FIA ou CFA respectivement) ajusté à la plus faible gamme de travail, devrait donner une absorbance d'au moins 0,04 pour 10 mm de trajet optique.

NOTE 7 Si le détecteur photométrique (voir 5.1 ou 5.2) n'indique pas de valeurs d'absorbance, l'absorbance peut être calculée en comparant le détecteur avec un photomètre externe mesurant l'absorbance.

7 Échantillonnage et préparation de l'échantillon

Tous les récipients qui entrent en contact avec l'échantillon doivent être soigneusement lavés à l'eau et être rincés à plusieurs reprises avec l'échantillon. (Voir ISO 5667-3.)

Si uniquement le nitrite(N) est à déterminer, échantillonner dans un flacon en polyéthylène ou en verre et l'analyser aussitôt. Procéder de la même manière, si le nitrate est à déterminer et si la concentration de nitrite(N) se situe au moins dans le même domaine de travail que la concentration de nitrate(N).

Si uniquement le nitrite/nitrate(N) est à déterminer ou le nitrate(N) dans des échantillons avec une concentration de nitrite(N) inférieure au domaine de travail du nitrite/nitrate(N), des récipients en polyalkylène ou en polytétrafluoroéthylène (PTFE) sont aussi appropriés. Acidifier ces échantillons avec de l'acide chlorhydrique (4.7 et 4.8) jusqu'à un pH d'environ 2, les conserver entre 2 °C et 5 °C et analyser dans les 24 h.

Exceptionnellement, les échantillons peuvent être conservés congelés jusqu'à 8 jours à – 20 °C environ, sous réserve d'avoir préalablement effectué un contrôle de la méthode de conservation.

Si des pertes significatives de nitrite/nitrate(N) sont exclues, une filtration de l'échantillon est nécessaire si l'échantillon contient des matières particulaires dont la granulométrie est supérieure à 0,1 mm (risque d'obstruction des tubes de circulation).

8 Interférences

8.1 Interférences générales

Le nitrite ne peut pas être stabilisé et doit être analysé immédiatement (voir l'article 7).

Les matières particulaires présentes dans l'échantillon peuvent entraîner une obstruction des tubes de circulation et perturber le mesurage photométrique. Les grosses particules (> 0,1 mm) peuvent être éliminées par filtration sur membrane, les petites parti-

cules peuvent être convenablement éliminées par dialyse.

Pour éliminer une matrice organique interférante (composés avec une masse moléculaire élevée), l'échantillon peut être dialysé si besoin est par un procédé en ligne. Il est également possible de filtrer l'échantillon sur charbon actif, à condition que des changements de la concentration en masse de nitrite ou de nitrate soient exclus.

L'auto-absorption de l'échantillon peut être compensée en mesurant, en plus du signal de l'échantillon (9.5), le signal de l'échantillon sans ajout de réactifs. Dans ce cas, la différence entre les deux réponses est utilisée pour l'évaluation (conformément à l'article 10).

Avant d'effectuer le mesurage, diluer les échantillons présentant une concentration totale en sel de plus de 30 g/l.

8.2 Interférences avec la réduction du nitrate en nitrite

Il peut se produire des interférences si l'échantillon n'atteint pas une valeur de pH située entre 6,5 et 7,5 après ajout de la solution tampon. Cela peut en particulier se produire si les échantillons sont très acides, très alcalins ou très tamponnés. Dans ce cas, effectuer un prétraitement approprié de l'échantillon avec des bases ou des acides afin d'atteindre la valeur de pH indiquée ci-dessus dans la solution qui s'écoule dans le réducteur de cadmium (voir 5.1 et 5.2).

8.3 Interférences avec la formation du colorant azoïque

Les concentrations d'agents de surface supérieures à 10 mg/l peuvent entraîner des interférences pendant la détermination. Cette interférence peut être évitée par une dialyse de l'échantillon, si besoin est par procédé en ligne (voir [9] en annexe D).

9 Mode opératoire

9.1 Préparation, activation et contrôle du réducteur de cadmium

9.1.1 Colonne de cadmium avec granules

Dans un bécher (5.5) de 25 ml de capacité nominale, placer une quantité suffisante de granules de cadmium (4.12) pour remplir la colonne (voir 5.1). Agiter avec de l'acide chlorhydrique (4.8) jusqu'à ce que la surface des granules montre une brillance métallisée.

Laver à l'eau pour éliminer l'acide.

Décanter l'eau et mélanger les granules deux fois pendant environ 2 min avec la solution de sulfate de cuivre II (4.10). La surface des granules se teint alors en noir.

Décanter et rincer soigneusement à l'eau.

Remplir la colonne avec les granules, en évitant de laisser des bulles d'air et des vides importants, et fermer les extrémités de la colonne (par exemple avec de la laine de verre).

Intégrer la colonne dans le dispositif en flux et activer le réducteur en ajoutant trois fois la solution de nitrate(N) I (4.21) ou II (4.22).

Mesurer plusieurs fois la solution d'étalonnage (4.23) de concentration maximale en nitrite/nitrate(N) pour les domaines de travail respectifs (respectivement 2 mg/l ou 20 mg/l), jusqu'à obtention de résultats stables.

NOTE 8 La colonne de cadmium peut être conservée, sans bulles d'air, dans la solution mère d'imidazole (4.13). Avant réutilisation, il convient de stabiliser et d'activer la colonne comme indiqué ci-dessus.

9.1.2 Tube de cadmium

À l'aide de la seringue (5.6) de 25 ml aspirer environ 5 ml de la solution tampon de sulfate de cuivre (4.16) dans le tube de cadmium (voir 5.2) et laisser agir 5 min. Répéter l'opération en évitant la formation de bulles d'air.

À l'aide de la seringue, aspirer environ 20 ml de solution mère d'imidazole (4.13) à travers le tube de cadmium et laisser agir, éviter la formation de bulles d'air.

Intégrer le tube de cadmium dans le dispositif en flux, activer et stabiliser comme indiqué en 9.1.1.

NOTE 9 Le tube de cadmium peut être conservé, exempt de bulles d'air, dans la solution mère d'imidazole (4.13). Avant son mesurage, stabiliser ou traiter, si besoin est (voir 9.1.3), avec la solution tampon de sulfate de cuivre (4.16).

9.1.3 Contrôle de l'efficacité de réduction

[uniquement pour la détermination du nitrate(N) ou du nitrite/nitrate(N)]

Analyser l'une après l'autre une solution de nitrate(N) et une solution de nitrite(N) avec une concentration en masse d'azote respective de 2 mg/l pour le domaine de travail II pour le nitrite/nitrate(N), ou 20 mg/l pour le domaine de travail I pour le nitrite/nitrate(N) et comparer les valeurs mesurées obtenues.

Faire passer les réactifs (4.17) à travers le dispositif en flux avec le réducteur de cadmium intégré et attendre que la ligne de base se stabilise.

Par exemple, pour contrôler le domaine de travail I pour le nitrite/nitrate(N), utiliser la solution de nitrite(N) I (4.19) et la solution de nitrate(N) II (4.22).

Si la valeur mesurée de nitrate(N) est inférieure à 90 % de la valeur mesurée de nitrite(N), prendre les dispositions appropriées selon 9.1.1 et 9.1.2 afin d'atteindre une efficacité de réduction d'au moins 90 %.

Recontrôler l'efficacité de réduction de chaque série d'échantillons, préalablement à l'analyse.

9.2 Préparation du mesurage

Assembler le dispositif en flux selon la méthode de détermination souhaitée (FIA ou CFA, détermination de nitrite/nitrate(N) ou de nitrite(N); voir figures A.1, B.1 et C.1).

Avant de procéder au mesurage de nitrite(N), faire passer sans interruption pendant 10 min les réactifs à travers le dispositif en flux. Pour la détermination de nitrate/nitrite(N), faire passer les réactifs à travers le dispositif pendant environ 10 min sans le réducteur de cadmium, et ensuite pendant environ 10 min avec le réducteur de cadmium. Noter la ligne de base et compenser à zéro.

Le dispositif est prêt à fonctionner dès que la ligne de base n'indique plus de dérive. Il convient d'atteindre une relation signal/bruit satisfaisante. Puis procéder de 9.3 à 9.5.

9.3 Contrôle de la valeur à blanc des réactifs

Attendre la stabilisation de la ligne de base.

Au lieu de la solution tampon B (4.15) et du réactif R₁ (4.17), faire passer de l'eau pendant 2 min et enregistrer les modifications du signal de mesurage.

Si l'absorbance varie de plus de 0,015 pour 10 mm de trajet optique, l'eau utilisée ou le réactif peuvent être contaminés. Prendre des mesures appropriées pour éliminer ces interférences.

Ensuite, faire passer de nouveau les réactifs.

9.4 Étalonnage

Établir le domaine de travail respectif pour le nitrite(N) ou le nitrite/nitrate(N) et préparer les solutions d'éta-