

S-II-9.3V2 – DÉTERMINATION DE L'AZOTE KJELDAHL DANS LES MATIÈRES UTILISÉES SUR OU DANS LES SOLS

1. Objet

Détermination de l'azote Kjeldahl dans des échantillons de matières utilisées sur ou dans les sols.

2. Domaine d'application

La présente méthode décrit une méthode de détermination de "l'azote Kjeldahl"¹ dans les matières utilisées sur ou dans les sols. La minéralisation catalysée par du sélénium ou du cuivre est réalisée à une température élevée grâce à l'emploi de sulfate de sodium en concentration importante. Bien que les échantillons à analyser soient normalement prélevés à l'état humide, il est d'usage d'exprimer les résultats par rapport à la matière sèche en grammes par kilogramme, d'où la nécessité de déterminer également la teneur en matières sèches de l'échantillon utilisé pour l'analyse après homogénéisation.

3. Principe

La minéralisation de l'échantillon en milieu acide fort et en présence de sélénium ou de cuivre transforme la plupart des composés azotés présents en sulfate d'ammonium. On ajoute du sulfate de sodium pour réaliser la minéralisation à la température appropriée.

La distillation du minéralisat en milieu alcalin dans une solution d'acide sulfurique dilué en excès (ou acide borique en excès) libère l'ammoniac pour former une solution de sulfate d'ammonium (ou borate d'ammonium). La teneur en azote ammoniacal de cette solution peut être analysée en utilisant la méthode appropriée.

La minéralisation ne permet pas de doser l'azote présent sous forme d'azide, azine, azo, hydrazine, nitrate, nitrite, nitroso, oxime, semi-carbazone et nitrile.

La présence de nitrate ou de nitrite peut conduire à des résultats irréguliers ; mais pas aux niveaux de concentrations normalement rencontrés dans les boues.

¹ Azote provenant de l'ammoniac libre, des composés minéraux ammoniacaux et des composés organiques azotés transformés en sulfate d'ammonium au cours de la minéralisation décrite (minéralisation catalysée en présence d'acide sulfurique).

4. Préparation de l'échantillon

Le séchage de l'échantillon favorise les pertes d'ammoniac libre et selon le pH, des sels d'ammonium. Pour ces raisons, il est nécessaire de prélever une prise d'essai à partir d'un échantillon humide et homogénéisé.

5. Appareillages et matériels utilisés

5.1 Réacteurs de minéralisation :

Le réacteur de minéralisation doit être approprié à la masse ou au volume de la prise d'essai utilisée. Par exemple :

- Ballons de Kjeldahl (matras) de 300 ml de capacité nominale.
- Ou tubes en verre pour minéralisation, de 250 ml de capacité, destinés à être utilisés avec un dispositif de chauffage thermo régulé.

5.2 Dispositif de chauffage :

Les ballons de Kjeldahl (matras) peuvent être chauffés isolément ou, plus couramment, sur une rampe supportant plusieurs matras, en utilisant un bec Bunsen ou une calotte chauffante électrique. En tout état de cause, il est important que la surface en verre qui se trouve au-dessus du mélange à minéraliser ne soit pas directement exposée à la chaleur.

Il existe, dans le commerce, des dispositifs de chauffage qui permettent de maintenir une température suffisante pour le reflux du mélange à minéraliser. Ces dispositifs peuvent généralement recevoir jusqu'à 24 tubes pour minéralisation, ce qui permet d'obtenir une plus grande capacité analytique pour le laboratoire.

5.3 Appareil à distiller :

Il convient que le réacteur de minéralisation puisse être directement relié à un appareillage de verre comprenant une tête de colonne à distiller anti-retour, un réfrigérant à eau vertical et un tube d'écoulement dont la sortie est immergée dans la solution absorbante.

Un appareil de distillation automatique de Kjeldahl (type Kjelttec®) commercialisé est approprié pour cette détermination.

5.4 Régulateurs d'ébullition :

Granules ou billes de verre pour réguler l'ébullition.

6. Réactifs utilisés

6.1 Acide sulfurique : H_2SO_4 , $\rho = 1.84 \text{ g/ml}$;

6.2 Catalyseur de minéralisation :

6.2.1 Généralités

Des analyses précédentes ont montré que des résultats équivalents peuvent être obtenus en utilisant un catalyseur au cuivre moins toxique au lieu du catalyseur au sélénium. Toutefois, avant d'utiliser ce catalyseur, il convient à l'utilisateur de démontrer que des résultats équivalents peuvent être obtenus pour les types de boues analysées. Si les résultats doivent être utilisés pour des prescriptions légales ou pour régler des litiges commerciaux alors il convient d'utiliser le catalyseur au sélénium et de considérer cette méthode comme méthode de référence absolue. Pour la plupart des boues, le catalyseur au cuivre s'adapterait pour donner les résultats recherchés.

6.2.2 Sélénium, catalyseur : Mélanger soigneusement (1000 ± 20) g de sulfate de sodium anhydre avec (50 ± 1) g de sélénium en poudre ou de pastilles de sélénium préalablement broyées.

NOTE : Ce catalyseur est disponible dans le commerce sous forme de pastilles.

6.2.3 Cuivre, catalyseur : Mélanger soigneusement (1000 ± 20) g de sulfate de sodium anhydre avec (100 ± 2) g de sulfate de cuivre pentahydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

NOTE : Ce catalyseur est disponible dans le commerce sous forme de pastilles.

6.3 Hydroxyde de sodium, solution : Ajouter avec précaution environ 800 ml d'eau aux (500 ± 20) g de pastilles d'hydroxyde de sodium contenues dans un bécher en plastique en agitant, puis dissoudre. Il est fortement recommandé que l'extérieur du bécher soit refroidi par écoulement d'eau froide lors de l'ajout de 800 ml d'eau. Après refroidissement, compléter avec de l'eau jusqu'à 1000 ml dans une éprouvette graduée munie d'un bouchon rodé. Conserver la solution dans un flacon en polyéthylène.

6.4 Réactifs récepteurs de l'ammoniac :

6.4.1 Acide sulfurique solution [H_2SO_4] = 0.05 mol/l (dosage colorimétrique) :

Ajouter (2.8 ± 0.1) ml d'acide sulfurique dans 800 ml d'eau et diluer avec de l'eau jusqu'à (1000 ± 5) ml.

6.4.2 Acide borique, solution H_3BO_3 , 40 g/l (titrage titrimétrique)

Ajouter (40 ± 1) g d'acide borique dans 800 ml d'eau et dissoudre, ajouter 6 ml de solution indicateur à pH 4.5 et diluer avec de l'eau à (1000 ± 5) ml. Une goutte de solution d'hydroxyde de sodium 0.1 mol/l devrait être suffisante pour changer la couleur de 20 ml de réactif du rouge au vert. Sinon jeter la solution et préparer une autre solution fraîche.

NOTE : Cette solution est disponible dans le commerce.

7. Mode opératoire

Transférer une masse connue d'échantillon frais homogénéisé (équivalent à une quantité de 0.25 g à 0.5 g de matière sèche) dans un réacteur de minéralisation.

Un essai à blanc doit être effectué en remplaçant l'échantillon par 5 ml d'eau pour chaque lot d'échantillons.

NOTE : Pour les boues à l'état de pâtes et les composts, un papier exempt d'azote peut être utilisé pour transférer l'échantillon dans le réacteur de minéralisation

Ajouter (5.0 ± 0.1) g de catalyseur (ou la quantité équivalente de pastilles disponibles dans le commerce) et 2 ou 3 régulateurs d'ébullition.

Ajouter avec précaution (10 ± 0.5) ml d'acide sulfurique et imprimer doucement un mouvement de rotation du réacteur.

Chauffer lentement le réacteur dans une zone ventilée (hotte de laboratoire, par exemple) pour éliminer l'eau présente et jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de mousse.

Augmenter la température de chauffe pour maintenir une ébullition plus vive. Il convient que l'acide sulfurique reflue jusqu'à environ la moitié du col du réacteur et que des fumées blanches (trioxyde de soufre) apparaissent au-dessus du liquide.

NOTE : Si un dispositif de minéralisation du commerce est utilisé, il convient de suivre les instructions du fabricant.

Lorsque le contenu du réacteur devient éventuellement limpide ou de couleur paille, poursuivre la minéralisation pendant au moins 60 minutes supplémentaires.

Laisser refroidir et ajouter avec précaution (40 ± 5) ml d'eau tout en agitant doucement pour éviter que l'échantillon minéralisé ne se cristallise.

Si le réacteur de minéralisation est approprié pour une adaptation directe à l'appareil de distillation, remplir d'eau aux deux tiers environ de son volume. Sinon, transférer quantitativement le minéralisé dans un ballon à distiller adapté à l'appareil à distiller et remplir d'eau aux deux tiers environ de son volume.



Monter l'appareil à distiller en ajoutant 50 ml d'acide sulfurique à 0.05 mol/l ou 50 ml d'acide borique dans la fiole de réception et s'assurer que le tube d'écoulement se situe sous la surface de l'acide.

Ajouter avec précaution (30 ± 2) ml de solution d'hydroxyde de sodium en versant le long de la paroi du ballon à distiller pour obtenir deux phases distinctes. Monter l'appareillage et imprimer doucement un mouvement de rotation au ballon pour en mélanger le contenu sans perdre l'ammoniac libéré.

NOTE : Pour les appareils de distillation automatiques du commerce, cette étape peut ne pas être nécessaire ; il convient de suivre les instructions du fabricant.

Chauffer le ballon de façon à ce que la distillation s'effectue à environ 10 ml/min.

NOTE : Pour les systèmes commercialisés, il convient de suivre les instructions du fabricant.

Recueillir environ 120 ml de distillat, puis abaisser la fiole de réception pour amener le tube d'écoulement au-dessus de la surface de l'acide et recueillir une quantité supplémentaire de 30 ml de distillat.

NOTE : Pour les systèmes commercialisés, il convient de suivre les instructions du fabricant.

Interrompre la distillation et laver le tube d'écoulement avec environ 5 ml d'eau, en récupérant l'eau de rinçage dans la fiole de réception.

Si nécessaire, compléter le volume du distillat avec de l'eau jusqu'à un volume connu et bien mélanger.

NOTE : Pour le point de fin de titrage, la totalité du distillat peut être titré avec l'acide.

Utiliser cette solution pour déterminer la teneur en azote ammoniacal du distillat ajusté en volume.

NOTE : Le tryptophane ($C_{11}H_{12}N_2O_2$) ou la glycine ($C_2H_5NO_2$) peuvent être utilisés pour contrôler le rendement de la méthode. Le sulfate d'ammonium ($(NH_4)_2SO_4$) peut être utilisé pour contrôler le rendement de la distillation. Il convient de sécher à 105 °C ces trois substances durant au moins 2 heures avant utilisation.

8. Expression des résultats

8.1 Détermination colorimétrique :

La teneur en azote Kjeldahl (N) est exprimée en grammes par kilogramme de matières sèches et est donnée par l'équation (1) :

$$N = \frac{(C - B) \times V}{m \times 10 \times W_{DR}}$$

où C est la teneur en azote ammoniacal du distillat ajouté au volume, en milligrammes par litre ;



m est la masse de l'échantillon humide prélevé pour la minéralisation, en grammes ;

V est le volume final du distillat, en millilitres ;

W_{DR} est la teneur en matière sèche de l'échantillon exprimée en pourcent ;

B est le résultat de l'essai à blanc du distillat ajusté au volume, en milligrammes par litre.

8.2 Détermination titrimétrique :

$$N = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times 14,01}{m \times W_{DR}} \times 100$$

La teneur en azote Kjeldahl (N) est exprimée en grammes par kilogramme de matières sèches et est donnée pour le titrage de la totalité du distillat par l'équation (2) :

où c est la concentration de l'acide chlorhydrique en moles par litre ;

V_1 est le volume de titrage en millilitres ;

V_2 est le volume de titrage de l'essai à blanc, en millilitres ;

m est la masse de l'échantillon humide prélevé pour la minéralisation, en grammes ;

W_{DR} est la teneur en matière sèche de l'échantillon exprimée en pour cent ;

14,01 est la masse atomique de l'azote.

9. Rapport d'essai

Le rapport doit contenir au minimum :

- Une référence à la présente méthode de la Région Wallonne ;
- L'identification complète de l'échantillon ;
- Les précisions relatives au traitement préalable auquel l'échantillon a éventuellement été soumis ;
- Les résultats du dosage conformément au point 8 ; expression du résultat en g/100g MS ou % MS ;
- Les détails opératoires non prévus dans la norme, ainsi que tout facteur ayant pu affecter les résultats.

10. Référence :

NBN EN 13342:2000, Caractérisation des boues – Détermination de l'azote Kjeldahl, 1^e éd., octobre 2000.

EN 12880, Caractérisation des boues – Détermination de la matière sèche et de la teneur en eau.

EN 25663, Qualité de l'eau – Dosage de l'azote Kjeldahl – Méthode après minéralisation au sélénium (ISO 5663 :1984).

ISO 5664, Qualité de l'eau – Dosage de l'ammonium – Méthode par distillation et titrimétrie.

ORIGINAL 2014