**Centre d'expertise
en analyse environnementale
du Québec**

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

Méthode d'analyse

Détermination des orthophosphates dans l'eau : méthode colorimétrique automatisée à l'acide ascorbique

Québec

Exemple de numérotation :

MA. 203 - As 1.0

- **MA.** : Méthode d'analyse approuvée
- **203** :
  - 100 - Propriétés
  - 200 - Métaux
  - 300 - Matières inorganiques non métalliques
  - 400 - Matières organiques
  - 500 - Toxicologie
  - 700 - Microbiologie
  - 800 - Biologie
  - 900 - Terrain
  - 1000 - Agricole
- **03** :
  - 00 - Général
  - 01 - Air ambiant
  - 02 - Rejets atmosphériques
  - 03 - Eau potable, eaux naturelles, etc.
  - 04, 14, 15 - Eaux usées (municipales, industrielles, etc.)
  - 05, 10, 16 - Sols ou sédiments
  - 06 - Tissus végétaux
  - 07 - Tissus animaux
  - 08, 09, 13 - Résidus (déchets, huiles, boues, etc.)
  - 17 - Précipitations acides
- **As** : Identification du paramètre
- **1** : Numéro de la méthode
- **0** : Numéro de l'édition

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 orthophosphates dans l'eau : méthode colorimétrique automatisée à l'acide ascorbique. MA. 303 – P 1.0, Rév. 3, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2007, 12 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION 5

1. DOMAINE D'APPLICATION 5

2. PRINCIPE ET THÉORIE 5

3. FIABILITÉ 5
   - 3.1. Interférence 5
   - 3.2. Limite de détection 6
   - 3.3. Limite de quantification 6
   - 3.4. Sensibilité 6
   - 3.5. Fidélité 6
   - 3.6. Justesse 6
   - 3.7. Pourcentage de récupération 6

4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION 6

5. APPAREILLAGE 7

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS 7

7. PROTOCOLE D'ANALYSE 8
   - 7.1. Préparation du matériel 8
   - 7.2. Prétraitement de l'échantillon 9
   - 7.3. Dosage 9

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS 10

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ 10

10. BIBLIOGRAPHIE 10

Figure 1 - Schéma du système de dosage automatisé des orthophosphates 12

INTRODUCTION

Dans les eaux naturelles et les eaux usées, le phosphore se trouve principalement sous la forme de phosphates. Différentes formes de phosphates existent dans l'environnement comme les orthophosphates ou «phosphore réactif», les phosphates hydrolysables et les phosphates organiques. Ils peuvent être dissous ou particulaires. Les orthophosphates sont les phosphates qui peuvent être dosés sans hydrolyse ou sans digestion oxydante.

La présence du phosphore dans les eaux naturelles vient principalement de l'utilisation des détergents ainsi que du drainage des terres agricoles fertilisées. En général, le phosphore n'est pas toxique pour l'homme, les animaux ou les poissons et c'est surtout pour ralentir la prolifération des algues dans les milieux aquatiques que la concentration en phosphore doit être limitée. Les critères de qualité de l'eau des rivières et des lacs pour la vie aquatique peuvent être aussi faibles que 0,03 et 0,02 mg/l P (Ministère de l'Environnement, 2001). La concentration des orthophosphates dans l'eau est mesurée pour différentes activités et applications réglementaires du ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec dont le contrôle de l'affluent et de l'effluent d'usines d'épuration.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination des orthophosphates dans l'eau potable, les eaux de surface et les eaux usées.

La plage d'étalonnage se situe entre 0 et 1,00 mg/l P. Le domaine d'application peut être étendu en effectuant les dilutions appropriées.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

L'anion orthophosphate réagit avec le molybdate d'ammonium en milieu acide pour former l'acide phosphomolybdique. Cet acide est réduit par l'acide ascorbique en bleu de molybdène dont l'absorbance à 660 nm est proportionnelle à la concentration de phosphore.

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 arséniates réagissent avec le molybdate d'ammonium pour former un complexe bleu qui produit une interférence positive sur le résultat d'analyse. Le chrome hexavalent et les nitrites interfèrent négativement pour des concentrations aussi faibles que 1,0 mg/l. Des concentrations aussi élevées que 50 mg Fe^{3+}/l, 10 mg Cu/l et 10 mg SiO_2/l peuvent être tolérées. Des concentrations plus élevées en oxyde de silicium causent une interférence positive.

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

La limite de détection est de 0,004 mg/l P. Cette valeur a été arrondie à 0,010 mg/l P pour les applications courantes.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification est de 0,012 mg/l P. Cette valeur a été arrondie à 0,02 mg/l P pour les applications courantes.

3.4. SENSIBILITÉ

La sensibilité moyenne calculée est de 1,94 Volt (intensité du pic) par mg/l P.

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Réplicabilité

La réplicabilité d'une série de mesures (n = 10) a été de ± 0,001 mg/l P à une concentration de 0,049 mg/l P.

3.5.2. Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesures (n = 10) a été de ± 0,004 mg/l P à une concentration de 0,250 mg/l P.

3.6. JUSTESSE

Lors d'essais (n = 10), la justesse a été 98 % à une concentration attendue de 0,050 mg/l P.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Le taux de récupération par cette procédure de dosage a été de 95 % pour un ajout de 0,025 mg/l P.

4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

Prélever un échantillon représentatif (environ 125 ml) dans un contenant de plastique ou de verre. Conserver à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement 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 Technicon, modèle II

5.2. Pompe péristaltique de marque Technicon, modèle III

5.3. Système de la réaction Technicon

5.4. Colorimètre de marque Technicon, modèle II muni de filtres de longueur d'onde de 660 nm et de deux cellules de 50 mm de longueur et de 1,5 mm de diamètre

5.5. Filtre Millipore™ 0,45µm, diamètre de 4,7 mm

5.6. Appareil de filtration

5.7. Logiciel « Station d'Acquisition » de la compagnie Phytronix Technologies

5.8. Module d'acquisition de marque Phytronix Technologies pour appareil Technicon

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.

6.1. Acide sulfurique, H_2SO_4 (CAS n° 7664-93-9)

6.2. Phosphate de potassium monobasique, KH_2PO_4 (CAS n° 7778-77-0)

6.3. Molybdate d'ammonium $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\bullet 4H_2O$ (CAS n° 12054-85-2 ou 12027-67-7)

6.4. Acétone (CAS n° 67-64-1)

6.5. Acide ascorbique, (CAS n° 50-81-7)

6.6. FFD6®

6.7. Solution d'acide sulfurique 2,2 N

Diluer 124 ml de H_2SO_4 (*cf.* 6.1) dans environ 1 000 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 2 000 ml avec de l'eau. Cette solution peut être conservée jusqu'à 1 an.

6.8. Solution d'acide ascorbique

Dissoudre 17,6 g d'acide ascorbique (*cf.* 6.5) dans une solution contenant 50 ml d'acétone (*cf.* 6.4) et 500 ml d'eau. Agiter et compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Ajouter 0,5 ml de FFD6® (*cf.* 6.6). Cette solution peut être conservée deux semaines.

6.9. Solution de molybdate d'ammonium

Ajouter 62 ml H_2SO_4 concentré (*cf.* 6.1) dans une fiole jaugé de 1000 ml contenant environ 500 ml d'eau déminéralisée. Dissoudre 10 g de $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\bullet 4H_2O$ (*cf.* 6.3) .Compléter à 1 000 ml avec de l'eau déminéralisée. Cette solution peut être conservée deux semaines dans une bouteille opaque.

6.10. Solution étalon mère de phosphore de 1000 mg/l P

Dissoudre 4,39 g de KH_2PO_4 (*cf.* 6.2) dans environ 700 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Cette solution peut être conservée environ 1 an.

6.11. Solution étalon intermédiaire de phosphore de 10 mg/l P

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire à l'aide d'une pipette, 1 ml de la solution étalon mère de phosphore de 1000 mg/l P (*cf.* 6.10) et compléter à 100 ml avec de l'eau. Cette solution peut être conservée 1 mois.

6.12. Solutions étalons travail de phosphore de 0,1, 0,2, 0,4, 0,6 et 1,0 mg/l P

Dans une série de fioles jaugées de 100 ml, introduire à l'aide de pipettes 1, 2, 4, 6 et 10 ml de la solution étalon intermédiaire de phosphore de 10 mg/l P (*cf.* 6.11) et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Ces solutions peuvent être conservées 1 semaine.

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. PRÉTRAITEMENT DE L'ÉCHANTILLON

Le prétraitement de l'échantillon consiste en une filtration à travers une membrane filtrante de 0,45 µm et s'effectue de la façon suivante :

> **NOTE – Si cette étape de filtration doit aussi servir pour la mesure de la teneur en matières en suspension, il est nécessaire de procéder tel que décrit ci-dessous. Sinon, les étapes identifiées par un astérisque ne doivent pas être considérées.**

- Placer un filtre Millipore™ 0,45µm, diamètre de 4,7 mm filtre, prépesé* sur le système de filtration.
- Rincer le filtre avec 3 portions successives d'environ 10 ml d'eau déminéralisée, filtrer et rejeter le filtrat.
- Mesurer un volume d'échantillon à l'aide d'un cylindre gradué et le noter*.
- Ajouter environ 20 ml de ce volume d'échantillon dans l'entonnoir, filtrer et rejeter le filtrat.
- Ajouter le reste de l'échantillon et filtrer.
- Recueillir le filtrat et procéder au dosage selon la procédure décrite en 7.3.
- Rincer l'entonnoir et le filtre avec 2 portions (environ 10 ml) successives d'eau déminéralisée et recueillir le filtre pour la mesure de la teneur de matière en suspension*.

7.3. DOSAGE

- Assembler deux systèmes à réaction, un de référence et l'autre pour les échantillons.

> **NOTE – Le système de référence est identique à celui des échantillons, sauf que le réactif colorimétrique, le molybdate d'ammonium (*cf.* 6.9), est remplacé par une solution de H_2SO_4 2,2 N.**

- Démarrer la pompe et faire circuler de l'eau dans les deux systèmes. Lorsque la température des bains chauffants atteint une température d'environ 37 °C, faire aspirer tous les réactifs pendant environ 15 minutes.
- Disposer les solutions étalons, les échantillons de contrôle et les échantillons sur le plateau de l'échantillonneur et démarrer les analyses.
- Lorsque les analyses sont terminées, fermer le colorimètre et les bains chauffants. Faire aspirer de l'eau dans tous les tubes pendant plusieurs minutes.
- Fermer la pompe péristaltique.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

La courbe est linéaire pour des concentrations entre 0,01 mg/l et 1,00 mg/l P. Les résultats sont obtenus directement du micro-ordinateur à l'aide du logiciel « Station d'Acquisition » et sont exprimés en mg/l P par une régression linéaire. L'intensité obtenue des solutions étalons, mesurée en volt, est directement comparée à celle des échantillons pour calculer la concentration de ces derniers. Au besoin, réintégrer les données en suivant le programme du logiciel. Au besoin, multiplier par le facteur de dilution.

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 réplicats	Les valeurs obtenues ne doivent pas différer de plus de 3 fois la limite de détection (LDM) ou 10 % de la valeur moyenne de la concentration analysée.
Blanc	La valeur du blanc ne doit pas dépasser la limite de détection.
Ajouts dosés	Le pourcentage de récupération lorsque des ajouts dosés sont faits doit se situer entre 80 % et 120 %.
Courbe d'étalonnage	La courbe d'étalonnage est considérée comme étant linéaire et est acceptée si son coefficient de corrélation (r) est supérieur 0,995.

Le chimiste peut 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-P Phosphorus, 4500-P G. Flow injection analysis for orthophosphate, 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.

MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT (MENV), Critères de qualité de l'eau de surface au Québec. Direction du suivi de l'état de l'Environnement, Ministère de l'Environnement, Québec, 2001, 430 p.

TECHNICON, Ortho-phosphate in Water and Wastewater, Industrial Method no. 94-70W, July 1973.

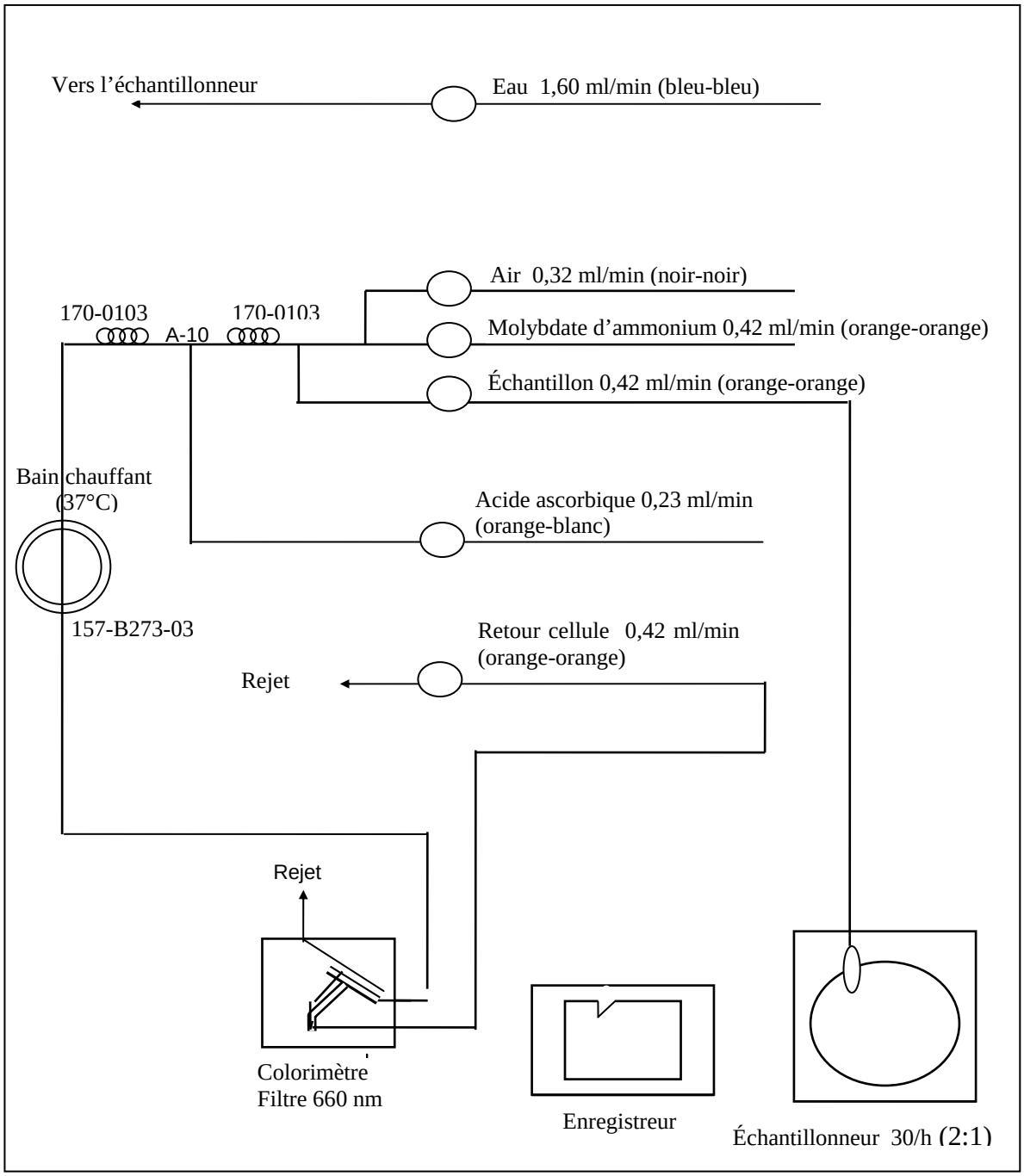

Figure 1 - Schéma du système de dosage automatisé des orthophosphates