

MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT,
DE LA LUTTE CONTRE
LES CHANGEMENTS CLIMATIQUES,
DE LA FAUNE ET DES PARCS

Méthode d'analyse

MA.303 – P-ICP-MSMS
2023-03-23

Détermination du phosphore total dans les eaux naturelles : digestion au persulfate et dosage par spectrométrie de masse en tandem et source ionisante au plasma d'argon (ICP-MS-MS)

Coordination et rédaction

Cette publication a été réalisée par la Direction générale de la coordination scientifique et du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (DGCSCEAEQ) du ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs (MELCCFP). Elle a été produite par la Direction des communications du MELCCFP.

Renseignements

Téléphone : 418 521-3830
1 800 561-1616 (sans frais)

Télécopieur : 418 646-5974

Formulaire : www.environnement.gouv.qc.ca/formulaires/renseignements.asp

Internet : www.environnement.gouv.qc.ca

Pour obtenir un exemplaire du document :

Direction générale de la coordination scientifique et du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec du ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs

675, boul. René-Lévesque Est, 4^e étage, boîte 23
Québec (Québec) G1R 5V7
Téléphone : 418 521-3848

Ou

Visitez notre site Web : www.environnement.gouv.qc.ca

Dépôt légal – 2023
Bibliothèque et Archives nationales du Québec
ISBN 978-2-550-94313-6 (PDF)

Tous droits réservés pour tous les pays.

© Gouvernement du Québec – 2023

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	1
1. Domaine d'application	2
2. Principe et théorie	2
3. Interférence	2
4. Conservation	2
5. Matériel et appareillage	3
6. Réactifs et étalons	3
7. Protocole d'analyse	6
7.1 Préparation du matériel	6
7.2 Minéralisation des échantillons	6
7.3 Dosage	6
8. Calcul et expression des résultats	6
9. Critères d'acceptabilité	7
10. Bibliographie	7

Introduction

Le phosphore est un élément nutritif qui peut être dissous ou associé à des particules. Le phosphore total comprend l'orthophosphate, les phosphates combinés (pyrophosphates, métaphosphates et autres polyphosphates) et le phosphore lié à la matière organique. Cette dernière fraction peut être oxydée et rendue disponible sous forme d'orthophosphate.

La présence excessive 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'humain, les animaux et les poissons. C'est principalement pour ralentir la prolifération des algues en milieu aquatique que la concentration du phosphore doit être limitée.

1. Domaine d'application

Cette méthode s'applique à la détermination du phosphore total dans les eaux naturelles (lacs, rivières et eaux souterraines) et les eaux des piscicultures. Le succès de la méthode repose sur des précautions adéquates pour éviter la contamination (matériel d'échantillonnage exempt de toute trace de phosphore) ou les pertes en phosphore durant chaque étape entre l'échantillonnage et le dosage.

Le domaine d'application de cette méthode est de 0,6 µg/l à 300 µg/l. On peut étendre ce domaine en effectuant les dilutions appropriées. Selon les besoins du client, les résultats peuvent être rapportés en µg/l ou en mg/l.

2. Principe et théorie

Le phosphore, sous forme inorganique et organique, est transformé à chaud et sous pression en orthophosphate (PO_4^{3-}) en présence de persulfate de potassium et d'acide sulfurique.

Le dosage est ensuite effectué à l'aide d'un spectromètre de masse en tandem à source ionisante au plasma d'argon (ICP-MS-MS). L'échantillon est entraîné dans un plasma d'argon par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique et d'un nébuliseur. Le phosphore contenu dans l'échantillon est atomisé et ionisé dans le plasma. Un premier quadropôle permet de sélectionner la masse qui entrera dans la cellule réactionnelle où différents gaz pourront être utilisés pour éliminer les interférences isobariques et polyatomiques. Par la suite, un deuxième quadropôle sélectionnera les masses qui seront acheminées vers le spectromètre de masse de l'instrument.

La concentration d'un élément, à une masse spécifique, est déterminée par la comparaison des quantités d'ions captés dans l'échantillon et dans les solutions étalons.

3. Interférence

Les interférences les plus fréquentes sont les interférences de type polyatomique (formation d'ions moléculaires à partir des éléments contenus dans l'échantillon) et isobarique (même masse atomique pour deux éléments différents). Les interférences isobariques peuvent être éliminées par le logiciel de l'appareil à l'aide d'équations de correction ou comme les interférences polyatomiques, à l'aide de la cellule réactionnelle. La principale interférence est causée par le soufre provenant de l'acide sulfurique utilisé comme préservatif et lors de la digestion. Cette interférence est éliminée par le premier quadropôle et la cellule réactionnelle.

Comme le phosphore est un élément naturellement abondant et que cette méthode s'applique pour de faibles concentrations, toute contamination peut entraîner une surestimation de la concentration en phosphore.

4. Conservation

Pour l'échantillonnage dans des cours d'eau, il faut utiliser des contenants neufs en plastique. On doit prélever un échantillon représentatif dans une bouteille en plastique de 125 ml et acidifier à $\text{pH} < 2$ avec 0,5 ml de H_2SO_4 8 N ou expédier l'échantillon non préservé au laboratoire. L'échantillon doit alors être conservé à environ 4 °C, et le délai entre le prélèvement et la

préservation au laboratoire ne doit pas excéder 48 heures. Le délai de conservation pour un échantillon acidifié est de 60 jours.

Si l'échantillon doit être filtré, le délai entre le prélèvement et la filtration ne doit pas excéder 48 heures. Après la filtration, le filtrat est acidifié à $\text{pH} < 2$ avec l'ajout d'acide sulfurique. La filtration peut être effectuée sur un filtre de $0,45\ \mu\text{m}$ ou $1,2\ \mu\text{m}$, selon la demande du client. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 60 jours.

5. Matériel et appareillage

Les marques de commerce qui apparaissent ci-dessous ne sont mentionnées qu'à titre de renseignement. Un modèle équivalent d'un autre fabricant peut également être utilisé.

- 5.1 Autoclave de marque AccuSterilizer™ AS12 à $121 \pm 3\ ^\circ\text{C}$
- 5.2 Autoclave de marque Thermo™, modèle Sterilemax, à $121 \pm 3\ ^\circ\text{C}$
- 5.3 Thermomètre à autoclave 80/130 $^\circ\text{C}$
- 5.4 Micropipette
- 5.5 Spectromètre de masse en tandem à source ionisante au plasma d'argon de marque Agilent, modèle 8900
- 5.6 Chambre de nébulisation de type Scott avec refroidisseur
- 5.7 Nébuliseur concentrique de type MicroFlow (200) en PFA
- 5.8 Système d'introduction d'échantillon ISIS avec une boucle d'injection de $470\ \mu\text{l}$
- 5.9 Échantillonneur de marque Agilent, modèle SPS 4
- 5.10 Logiciel d'exploitation MassHunter de marque Agilent
- 5.11 Rampe de filtration à entonnoirs
- 5.12 Filtres Whatman de type GF/C de $47\ \text{mm}$ de porosité $1,2\ \mu\text{m}$ ou membrane d'ester cellulosique de porosité $0,45\ \mu\text{m}$
- 5.13 Seringue de $60\ \text{ml}$
- 5.14 Filtre de type « accrodisc » de porosité $0,45\ \mu\text{m}$

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 la préparation des solutions étalons est de l'eau ultrapure.

À moins d'indication contraire, les solutions se conservent à la température de la pièce jusqu'à épuisement.

- 6.1 Argon, Ar (CAS n° 7440-37-1)
- 6.2 Oxygène, O₂, grade 99,999 % (CAS n° 7782-44-7)
- 6.3 Acide nitrique (qualité PlasmaPURE ou l'équivalent), HNO₃ (CAS n° 7607-37-2)
- 6.4 Acide sulfurique (94,0-98,0 %), H₂SO₄ (CAS n° 7664-93-9)
- 6.5 Acide chlorhydrique (qualité PlasmaPURE ou l'équivalent), HCl (36,5-38,0 %) (CAS n° 7647-01-0)
- 6.6 Solution étalon d'indium de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCAL), In (CAS n° 7440-74-6)
- 6.7 Solution étalon de germanium de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCAL), Ge (CAS n° 7440-56-4)
- 6.8 Solution Tuning Agilent, n° de produit 5184-3566
- 6.9 Persulfate de potassium, K₂S₂O₈ (minimum 99,8 %) (CAS n° 7727-21-1)
- 6.10 Phosphate de potassium monobasique, KH₂PO₄ (minimum 99,0 %) (CAS n° 7778-77-0)
- 6.11 Solution d'acide sulfurique 8 N
- Dans une fiole jaugée de 1 000 ml contenant environ 500 ml d'eau, ajouter lentement, tout en agitant à l'occasion, 222 ml d'acide sulfurique concentré. Laisser refroidir, puis compléter au trait de jauge avec de l'eau.
- 6.12 Solution d'acide sulfurique 30 % V/V
- Dans une fiole jaugée de 1 000 ml contenant environ 500 ml d'eau, ajouter lentement, tout en agitant à l'occasion, 300 ml d'acide sulfurique concentré. Laisser refroidir, puis compléter au trait de jauge avec de l'eau.
- 6.13 Solution saturée de persulfate de potassium
- Dans une fiole jaugée de 100 ml contenant environ 70 ml d'eau, ajouter approximativement 5 g de persulfate de potassium. Compléter au trait de jauge avec de l'eau et agiter pour dissoudre le persulfate.
- Cette solution doit être refaite chaque jour d'utilisation.
- 6.14 Solution de rinçage de l'auto-échantillonneur (1 % HNO₃/0,5 % HCl)
- Dans une fiole jaugée en polypropylène de 1 000 ml contenant environ 500 ml d'eau, ajouter 10 ml d'acide nitrique concentré et 5 ml d'acide chlorhydrique concentré. Laisser refroidir et compléter au trait de jauge avec de l'eau.
- 6.15 Solution de rinçage et liquide porteur (*carrier*) (0,3 % H₂SO₄)
- Dans une fiole jaugée en polypropylène de 1 000 ml contenant environ 800 ml d'eau, ajouter lentement 3,0 ml d'acide sulfurique concentré. Laisser refroidir et compléter au trait de jauge avec de l'eau.
- 6.16 Solution mère d'étalon interne 3 mg/l
- Dans une fiole jaugée de 500 ml contenant environ 400 ml d'eau, ajouter 1,0 ml de HNO₃ concentré et 1,5 ml des étalons commerciaux d'indium et de bismuth de 1 000 mg/l. Compléter au trait de jauge avec de l'eau.
- 6.17 Solution de travail d'étalon interne 18 µg/l
- Dans une fiole jaugée de 500 ml contenant environ 400 ml d'eau, ajouter 3,0 ml de la solution mère d'étalon interne et 1,0 ml de HNO₃ concentré. Compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.18 Solution mère de phosphate de potassium monobasique à 100 mg/l P

Note : Dans une nacelle, déposer environ 1 g de phosphate de potassium monobasique. Faire sécher dans une étuve à 105 °C durant 1 heure. Après ce temps de séchage, mettre la nacelle dans un dessiccateur pendant environ 30 minutes.

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml contenant environ 500 ml d'eau, dissoudre 0,4394 g de phosphate de potassium monobasique séché. Ajouter 10 ml de la solution d'acide sulfurique 30 % V/V et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution peut être conservée 6 mois.

6.19 Solution étalon intermédiaire de phosphate de potassium monobasique à 10 mg/l P

Dans une fiole jaugée de 100 ml contenant environ 50 ml d'eau, ajouter 10 ml de la solution mère de phosphate de potassium monobasique à 100 mg/l P et 0,9 ml de la solution d'acide sulfurique 30 % V/V. Compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution peut être conservée 6 mois.

6.20 Solutions étalons de travail de phosphate de potassium monobasique

Dans des fioles jaugées de 1 000 ml en polypropylène contenant environ 500 ml d'eau, ajouter le volume requis de la solution intermédiaire de phosphate de potassium monobasique à 10 mg/l P et d'acide sulfurique 30 % V/V selon le tableau ci-dessous. Compléter au trait de jauge.

Niveau	Concentration étalon (mg/l P)	Volume de solution intermédiaire de 10 mg/l (ml)	Volume de solution H ₂ SO ₄ 30 % (V/V) (ml)	Volume total (ml)
Blanc courbe	0	0	10	1 000
1	5	0,5	10	1 000
2	10	1,0	10	1 000
3	30	3,0	10	1 000
4	50	5,0	10	1 000
5	100	10	10	1 000
6	150	15	10	1 000
7	200	20	10	1 000
8	300	30	10	1 000

Ces solutions peuvent être conservées 6 mois.

7. Protocole d'analyse

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, document [DR-12-SCA-01](#), sont suivies pour garantir une fréquence d'insertion adéquate en ce qui concerne les éléments de contrôle et d'assurance de la qualité (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 particulière n'est requise.

7.2 Minéralisation des échantillons

- Agiter fortement l'échantillon avant d'en prélever une partie.
- Transférer une partie aliquote de 8 ml dans le tube à dosage et placer le tube sur un support.
- Procéder ainsi pour tous les étalons, échantillons et éléments de contrôle de la qualité prévus dans la séquence d'analyse.
- Ajouter à chaque tube 55 µl d'acide sulfurique 30 % V/V et 120 µl de la solution saturée de persulfate de potassium à l'aide d'une micropipette.
- Effectuer la minéralisation dans l'autoclave en sélectionnant un cycle avec les conditions suivantes : *time* 30 min, *temp* 121 °C, *liquids*. Insérer le thermomètre à autoclave pour certifier la température dans la chambre à pression.
- Lorsque la minéralisation est complétée, refroidir les échantillons. Au besoin, les déposer dans un bain d'eau froide pendant environ 15 minutes.

Une fois que les échantillons sont refroidis, on peut les doser immédiatement ou les conserver pour un dosage ultérieur en prenant bien soin de boucher chaque tube.

7.3 Dosage

Le dosage des échantillons et des éléments du contrôle de la qualité est effectué à l'aide d'un spectromètre de masse en tandem couplé à une source d'émission au plasma d'argon. L'étalonnage, de type linéaire, est réalisé à l'aide des solutions étalons lors de chaque séquence d'analyse. L'analyse s'effectue aux masses déterminées avec des gaz selon les informations suivantes. Le choix des masses et des modes de gaz et les étalons internes retenus peuvent varier en fonction des échantillons et des séquences d'analyse.

	Masse	Mode 1	Mode 2
P	31	O ₂ 31→47	sans gaz MSMS 31→31

8. Calcul et expression des résultats

Les résultats sont obtenus directement à l'aide du logiciel; ils sont calculés en µg/l P à l'aide d'une régression linéaire de la réponse des solutions étalons et sont corrigés par les étalons internes. Au besoin, on peut réintégrer les données en suivant le programme du logiciel. Le cas échéant, il faut

multiplier par le facteur de dilution. Les résultats peuvent aussi être obtenus en mg/l P selon la demande du client.

9. Critères d'acceptabilité

Les critères d'acceptabilité sont appliqués comme suit :

Éléments de contrôle	Critères d'acceptabilité
Matériaux de référence	La valeur obtenue doit être à l'intérieur de la moyenne ± 2 écarts types. Une vérification du processus est amorcée lorsque le résultat est compris entre ± 2 et ± 3 écarts types.
Blanc	La valeur du blanc ne doit pas dépasser la limite de détection.
Duplicata et réplikat	Le pourcentage de la différence entre le résultat parent et le duplicata (ou réplikat) divisé par le résultat moyen doit être inférieur à 10 %.
Courbe d'étalonnage	La courbe d'étalonnage est considérée comme étant linéaire et est acceptée si son coefficient de corrélation (r) est supérieur à 0,995.

Les chimistes peuvent 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

Note – Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, édition courante.
[\[http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01_lignes_dir_chimie.pdf\]](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 de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, édition courante.
[\[http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf\]](http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf).

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, D, Stannous Chloride Method, 23rd Edition, 2017.



**Environnement,
Lutte contre
les changements
climatiques,
Faune et Parcs**

Québec 