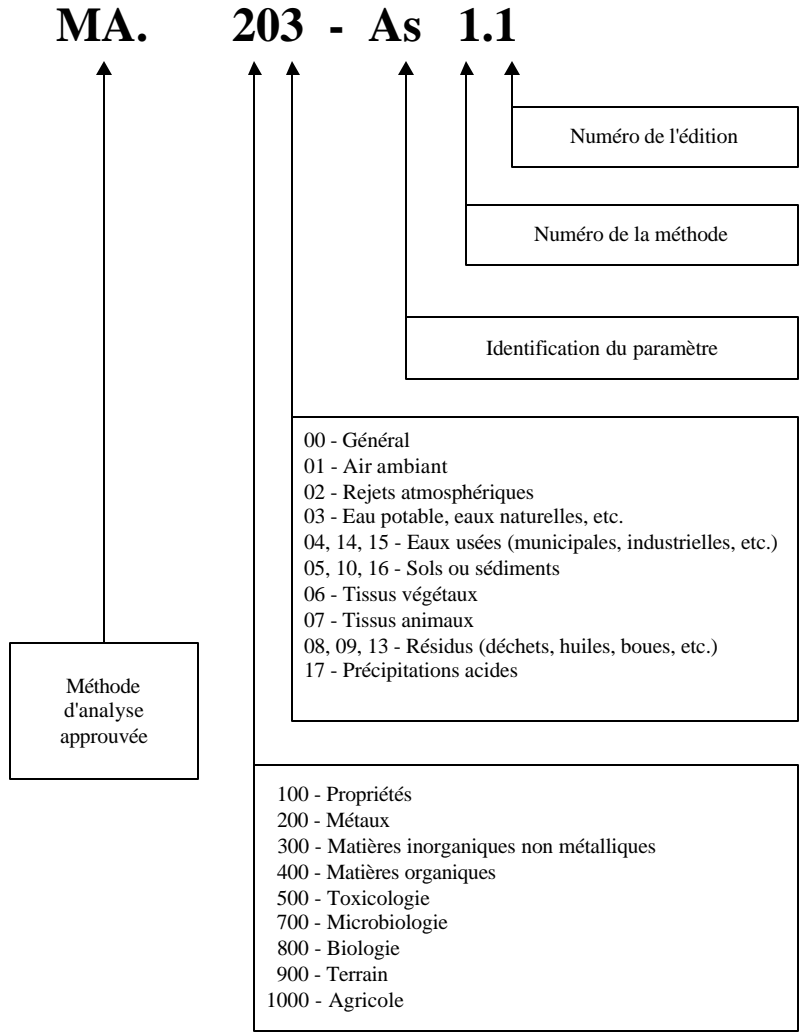


**MA. 315 – P 1.0**  
Édition : 1999-03-02  
Révision : 2004-11-25 (2)

### **Méthode d'analyse**

Détermination du phosphore total dans les effluents :  
digestion à l'autoclave avec persulfate – méthode  
colorimétrique automatisée

# Exemple de numérotation :



ÉDITION APPROUVÉE LE : 2 mars 1999

### Historique de la méthode

Cette méthode a été écrite pour la détermination du phosphore total dans les échantillons liquides. Elle est basée sur la méthode 4500-P B « Sample preparation, Persulfate Digestion methode » du « Standard Method for the evaluation of water and wastewater ».

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC,  
Détermination du phosphore total dans les effluents : digestion à l'autoclave avec persulfate, méthode colorimétrique automatisée. MA. 315 – P 1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, 2004, 14 p.



## TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
1. DOMAINE D'APPLICATION	7
2. PRINCIPE ET THÉORIE	7
3. FIABILITÉ	7
3.1. Interférence	7
3.2. Limite de détection	8
3.3. Limite de quantification	8
3.4. Sensibilité	8
3.5. Fidélité	8
3.6. Justesse	8
3.7. Pourcentage de récupération	8
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	8
5. APPAREILLAGE	9
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	9
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	11
7.1. Préparation de l'échantillon	11
7.2. Dosage	12
7.3. Préparation spéciale de la verrerie	12
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	12
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	13
10. BIBLIOGRAPHIE	13

Figure 1: Schéma représentant la disposition des tubes pour le dosage du phosphore total 15



## **INTRODUCTION**

Le phosphore total est l'ensemble du phosphore présent dans un échantillon sous forme de phosphates ou de composés organophosphorés.

La présence de phosphore dans les eaux naturelles provient du lessivage de certains minéraux et de la décomposition de la matière organique. Le rejet des eaux domestiques et industrielles ainsi que le drainage des terres agricoles fertilisées contribuent à en augmenter la concentration.

Le phosphore n'est pas toxique pour l'homme, les animaux ou les poissons et c'est surtout pour ralentir l'eutrophisation des systèmes aquatiques que la teneur en phosphore est contrôlée.

### **1. DOMAINE D'APPLICATION**

Cette méthode s'applique à la détermination du phosphore total dans les échantillons aqueux.

Le domaine d'étalonnage se situe entre 0,03 mg/l et 2,0 mg/l P.

### **2. PRINCIPE ET THÉORIE**

La détermination du phosphore total s'effectue en deux étapes. La première étape consiste à digérer et oxyder toutes les formes de phosphore avec du persulfate de potassium en milieu acide sous pression à 121 °C.

Dans la seconde étape, l'ion orthophosphate réagit avec l'ion molybdate et l'ion antimoine pour former un complexe phosphomolybdate. Ce dernier est réduit avec l'acide ascorbique en milieu acide pour provoquer l'apparition du bleu de molybdène, dont l'absorbance à 660 nm est proportionnelle à la concentration de l'ion orthophosphate présent dans l'échantillon.

### **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 arsénates et des concentrations de phosphore total supérieures à 10 mg/l réagissent avec le molybdate d'ammonium pour former un complexe bleu produisant 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<sup>+3</sup>/l, 10 mg Cu/l et 10 mg SiO<sub>2</sub>/l peuvent être tolérées. Des concentrations plus élevées en oxyde de silice causent une interférence positive.

### 3.2. LIMITE DE DÉTECTION

La limite de détection est de 0,008 mg/l P. D'une façon pratique, la limite de détection indiquée sur les certificats est de 0,01 mg/l P.

### 3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification est de 0,026 mg/l P.

### 3.4. SENSIBILITÉ

Lors de l'étalonnage, la pente obtenue est d'environ 0,026 unité d'absorbance par mg/l de phosphore.

### 3.5. FIDÉLITÉ

#### 3.5.1. Réplicabilité

La réplicabilité d'une série de mesures (n= 10) est de  $\pm 0,003$  mg/l P à une concentration de 0,061 mg/l P.

#### 3.5.2. Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesures (n= 10) est de  $\pm 0,09$  mg/l P à une concentration de 2,77 mg/l P.

### 3.6. JUSTESSE

L'erreur relative d'une série de mesures (n= 10) pour le phosphore total a été de 1,8 % à une concentration de 2,72 mg/l P.

### 3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Lors d'essais, le taux de récupération du phosphore total a été de 102 %.

## 4. **PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION**

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de plastique ou de verre.

Acidifier l'échantillon à  $\text{pH} < 2$  en ajoutant de l'acide sulfurique. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours.

## 5. APPAREILLAGE

- 5.2. Agitateur Vortex
- 5.3. Autoclave
- 5.4. Système automatisé pour le dosage des phosphates, incluant :
  - échantillonneur;
  - pompe péristaltique;
  - système pour la réaction;
  - colorimètre muni de filtres de longueur d'onde de 660 nm et d'une cellule de 10 mm;
  - enregistreur.
- 5.5. Balance dont la sensibilité est de 0,1 mg

## 6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité A.C.S., à moins d'indication contraire.

L'eau utilisée pour la préparation des réactifs et des solutions étalons est de l'eau distillée ou déminéralisée.

À moins d'indication contraire, les solutions préparées peuvent être conservées indéfiniment à la température ambiante. Elles doivent cependant être refaites si un changement de couleur est noté ou s'il y a formation de précipité.

- 6.1. Acide sulfurique, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (CAS n° 7664-93-9)
- 6.2. Tartrate de potassium et d'antimoine, K(SbO)C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>•½ H<sub>2</sub>O (CAS n° 28300-74-5)
- 6.3. Persulfate de potassium, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (CAS n° 7727-21-1)
- 6.4. Phosphate de potassium monobasique, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (CAS n° 7778-77-0)
- 6.5. Molybdate d'ammonium, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>•4H<sub>2</sub>O (CAS n° 12054-85-2)
- 6.6. Acide ascorbique (L+) (CAS n° 50-81-7)
- 6.7. Lauryl sulfate de sodium (LAS) (CAS n° 151-21-3)
- 6.8. Solution de lauryl sulfate de sodium 10 % (P/V)

Dissoudre 10 g de lauryl sulfate de sodium (cf. 6.7) dans environ 80 ml d'eau. Compléter à 100 ml avec de l'eau.

6.9. Solution d'acide sulfurique 9,0 N

Diluer 250 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (cf. 6.1) dans environ 700 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.10. Solution de digestion

Dissoudre 18 g de persulfate de potassium (cf. 6.3) dans 400 ml d'eau contenant 14,5 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (cf. 6.1) et compléter à 500 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve un mois dans une bouteille ambrée.

6.11. Solution mère de molybdate

Dissoudre 4,3 g de molybdate d'ammonium (cf. 6.5) et 0,12 g de tartrate de potassium (cf. 6.2) dans environ 800 ml d'eau. Ajouter 27 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (cf. 6.1) tout en agitant, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve un mois dans une bouteille ambrée.

6.12. Solution de travail de molybdate

Prélever 200 ml de la solution mère de molybdate (cf. 6.11) et ajouter 1,0 ml de la solution de sulfate lauryl de sodium (cf. 6.8) ml.

Cette solution se conserve dans une bouteille ambrée.

6.13. Solution d'acide ascorbique 10 % (P/V)

Dissoudre 10 g d'acide ascorbique (L+) (cf. 6.6) dans environ 80 ml d'eau. Agiter et compléter à 100 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve dans une bouteille ambrée une semaine à environ 4 °C.

6.14. Solution étalon de phosphore de 1 000 mg/l P

Dissoudre 4,394 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (cf. 6.4) préalablement séché à 105 °C dans environ 800 ml d'eau, ajouter 1,0 ml de la solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  9 N (cf. 6.9) et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve deux ans à 4 °C.

## 6.15. Solutions étalons de phosphore

À l'aide de dilutions, préparer une série de solutions étalons ayant les concentrations suivantes :

Étalon	Concentration de phosphore (mg/l P)
1	2
2	1
3	0,5
4	0,2
5	0,05

Voici un exemple pour la préparation de ces solutions étalons :

### Solution étalon de phosphore de 100 mg/l

Dans une fiole jaugée de 50 ml, introduire à l'aide d'une pipette 5 ml de la solution étalon de phosphore de 1 000 mg/l P (cf. 6.14) dans environ 40 ml d'eau. Ajouter 0,25 ml de la solution d'acide sulfurique 9 N (cf. 6.9) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution se conserve 6 mois à 4 °C.

### Solutions étalons de phosphore de 0,05, 0,2, 0,5, 1 et 2 mg/l P

Dans une série de fioles jaugées de 100 ml, introduire à l'aide de pipettes et de micropipettes 0,05, 0,2, 0,5, 1,0 et 2 ml de la solution étalon de phosphore de 100 mg/l P dans environ 80 ml d'eau. Ajouter 0,5 ml de la solution d'acide sulfurique 9 N (cf. 6.9) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Ces solutions se conservent 6 mois à 4 °C.

## 7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des « Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en physico-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 DE L'ÉCHANTILLON

- Introduire 10 ml d'échantillon dans les tubes en pyrex 18 x 150 mm.
- Le témoin et les solutions étalons doivent être préparés de la même façon que les échantillons.

- Ajouter 1,5 ml de la solution de digestion (cf. 6.10). Visser le bouchon et agiter (avec un agitateur Vortex ou par inversion).
- Dévisser le bouchon d'un demi-tour avant d'introduire les tubes dans l'autoclave.
- Mettre un morceau de papier indicateur de pression sur le support à tubes avant la digestion.
- Effectuer la digestion à l'autoclave pendant 30 minutes à environ 121°C.
- Abaisser la pression lentement et laisser refroidir les tubes à la température de la pièce.
- Filtrer si nécessaire avec un filtre de porosité de 0,8 µm.

**NOTE**– Si la concentration de l'échantillon analysé est supérieure à 2 mg/l P, une dilution maximale de 2 fois est permise. Si une dilution plus grande que 2 fois est nécessaire, diluer une nouvelle portion de l'échantillon et refaire la digestion à l'autoclave.

## 7.2. DOSAGE

Le dosage est fait en utilisant un analyseur de phosphates (voir figure 1).

- Démarrer la pompe et faire circuler de l'eau dans le système pendant quelques minutes. Par la suite, faire aspirer les réactifs pendant environ 30 minutes afin d'équilibrer le système.
- La ligne de base est ajustée et l'amplitude maximale est ajustée avec la solution étalon de 2 mg/l P.
- Lorsque le signal obtenu est stable, introduire les solutions étalons et les échantillons.
- Lorsque les analyses sont terminées, faire aspirer de l'eau dans les tubes pendant quelques minutes.
- Fermer le système et détendre les tubes.

## 7.3. PRÉPARATION SPÉCIALE DE LA VERRERIE

Aucun soin autre que le lavage et le séchage de la verrerie n'est nécessaire pour la détermination du phosphore total.

## 8. **CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS**

Le phosphore total est calculé par un système automatisé selon l'équation suivante :

$$C = A \times F$$

où

C : concentration de phosphore total dans l'échantillon (mg/l);

A : concentration de phosphore dans la solution dosée (mg/l);

F : facteur de dilution.

## 9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les termes utilisés dans cette section sont définis au document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit :

Pour les matériaux de référence et les matériaux de référence certifiés, les critères sont définis par le responsable désigné.

Les résultats des duplicata et des replica ne doivent pas varier de plus de 0,06 mg/1P, si la concentration de phosphore total est inférieure à 10 fois la limite de quantification de la méthode et de 10 % si la concentration est supérieure à 10 fois la limite de quantification.

Les ajouts dosés doivent permettre un recouvrement des composés d'intérêt dans la même plage de recouvrement acceptée pour une matrice donnée en fonction de l'historique des résultats obtenus pour l'analyse de cette matrice.

Le blanc de méthode analytique ne doit pas avoir une concentration supérieure à la solution étalon ayant la concentration la plus faible.

Les résultats des étalons de vérification ne doivent pas varier de plus de 15 %.

## 10. BIBLIOGRAPHIE

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, 1998.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en physico-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, Références sur la qualité des eaux, Guide des paramètres de la qualité des eaux, 1980.

ONTARIO MINISTRY OF ENVIRONMENT, Handbook of Analytical Methods for Environmental Samples, Vol. 1 and 2, 1983.

TRAACS 800 METHOD, Industrial Method No. 786-86T, Bran + Lubbe, 1978.

Phosphore total par autoclave  
(0,01 - 2,00 mg/l)

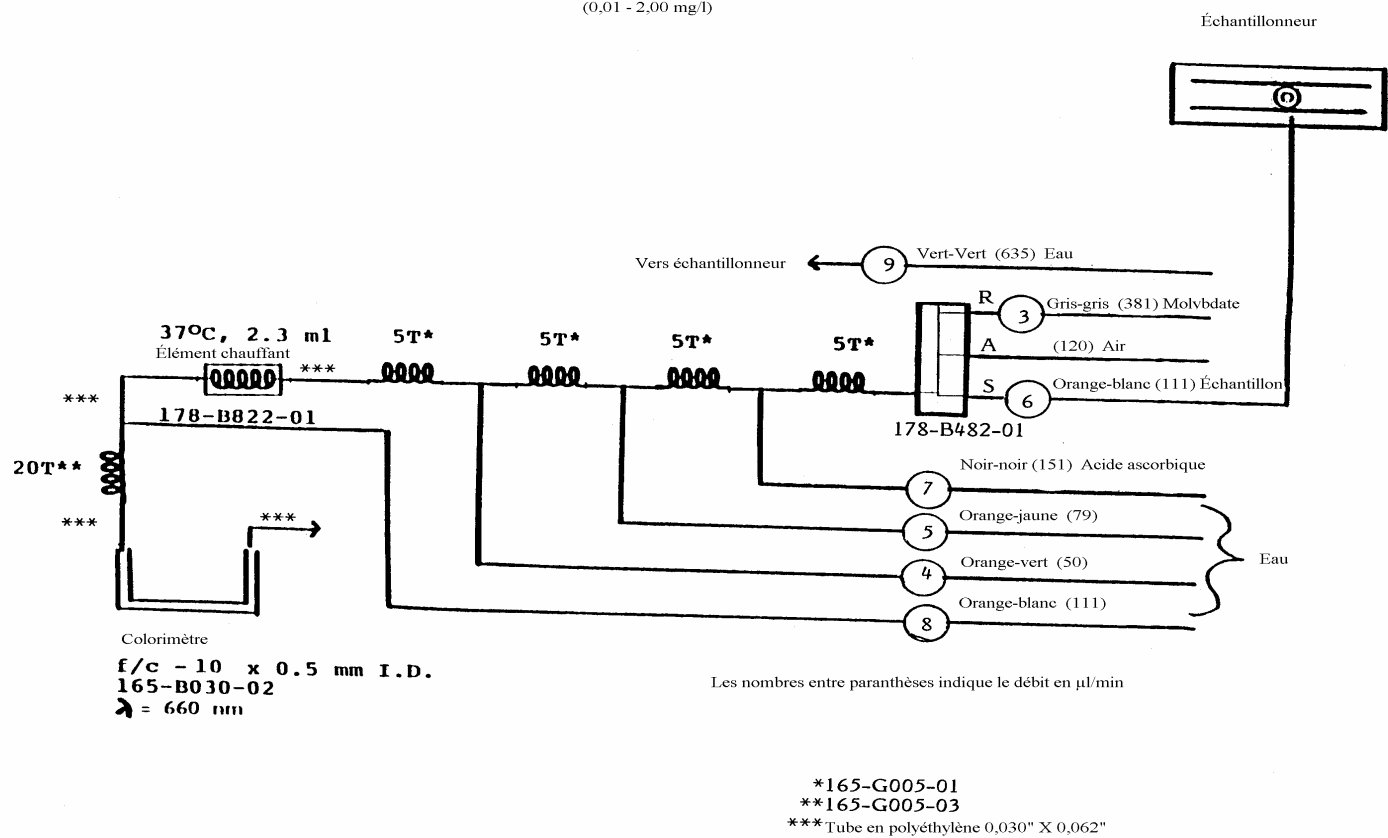


Figure 1: Schéma représentant la disposition des tubes pour le dosage du phosphore total