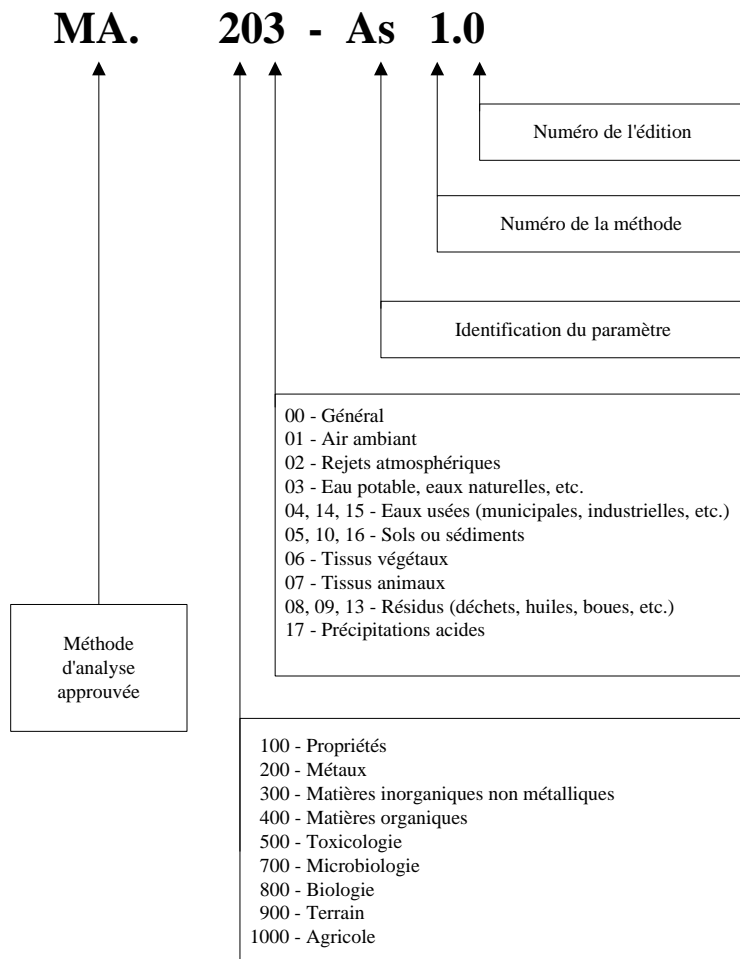


**MA. 310 – P. ass. 1.0**  
Édition : 2001-07-04  
Révision : 2006-10-25 (2)

**Méthode d'analyse**  
Détermination du phosphore assimilable :  
méthode Mehlich

## Exemple de numérotation :



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 du phosphore assimilable : méthode Mehlich. MA. 310 – P. ass. 1.0,  
Rév. 2, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du  
Québec, 2006, 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	5
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	6
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	7
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	9
7.1. Préparation de l'échantillon	9
7.2. Dosage	10
7.3. Préparation spéciale de la verrerie	10
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	10
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	10
10. BIBLIOGRAPHIE	11
Figure 1 – Schéma représentant la disposition des tubes pour le dosage du phosphore assimilable	12



## **INTRODUCTION**

La présence de phosphore dans les solides provient de l'activité industrielle et de l'épandage de fumier sur les terres agricoles. Selon le guide pour la valorisation des matières résiduelles, certaines contraintes sur les épandages s'appliquent aux sols ayant des concentrations de phosphore extractibles ou assimilables.

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 surveillée.

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

Cette méthode s'applique à la détermination du phosphore assimilable dans les échantillons solides.

Le domaine d'application se situe entre 1,7 mg/kg et 20 mg/kg P pour le phosphore assimilable. Des concentrations plus élevées peuvent être rapportées en appliquant des dilutions appropriées aux échantillons avant le dosage.

### **2. PRINCIPE ET THÉORIE**

La détermination du phosphore assimilable s'effectue en deux étapes. La première étape consiste à solubiliser le phosphore assimilable présent dans le solide.

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 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 1,7 mg/kg P.

### 3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification est de 5,6 mg/kg P.

### 3.4. SENSIBILITÉ

Lors de l'étalonnage, le gain obtenu par l'instrument est d'environ 83 unités.

### 3.5. FIDÉLITÉ

#### 3.5.1. Réplicabilité

La réplicabilité d'une série de mesures (n = 10) a été de  $\pm 0,6$  mg/kg P à une concentration de 18,4 mg/kg P.

#### 3.5.2. Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesures (n = 10) a été de  $\pm 4$  mg/kg P à une concentration de 178 mg/kg P.

### 3.6. JUSTESSE

Lors d'essais (n = 4), l'erreur relative a été de 2,5 % (justesse de 97,5 %) pour le phosphore assimilable.

### 3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Aucune donnée statistique n'est disponible.

## 4. **PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION**

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

Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 6 mois.

## 5. **APPAREILLAGE**

5.1. Agitateur mécanique

5.2. 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.

5.3. Balance dont la sensibilité est de 0,1 mg

## 6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité ACS, 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'indications contraires, les solutions préparées peuvent se conserver indéfiniment à la température ambiante. Cependant, elles doivent être refaites si un changement de couleur est noté ou s'il y a formation de précipité.

- 6.1 Acide acétique,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  (CAS n° 64-19-7)
- 6.2 Acide sulfurique,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (CAS n° 7664-93-9)
- 6.3 Acide nitrique,  $\text{HNO}_3$  (CAS n° 7697-37-2)
- 6.4 Fluorure d'ammonium,  $\text{NH}_4\text{F}$  (CAS n° 12125-01-8)
- 6.5 Nitrate d'ammonium,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (CAS n° 6484-52-2)
- 6.6 Acide éthylène diamine tétraacétate, EDTA (CAS n° 60-00-4)
- 6.7 Tartro-antimoniate de potassium,  $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  (CAS n° 28300-74-5 )
- 6.8 Phosphate de potassium monobasique,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (CAS n° 7778-77-0)
- 6.9 Molybdate d'ammonium,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (CAS n° 12054-85-2)
- 6.10 Acide ascorbique (L+) (CAS n° 50-81-7)
- 6.11 Aérosol-22 (CAS n° 38916-42-6)
- 6.12 Solution mère Mehlich III

Dans une fiole jaugée de 200 ml, dissoudre 11,11 g de fluorure d'ammonium (*cf.6.4*) dans environ 100 ml d'eau. Ajouter 5,85 g d'EDTA (*cf. 6.6*), le dissoudre et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

**NOTE – Cette solution se conserve dans un contenant de plastique.**

### 6.13 Solution extractive

Dans une fiole de 1 000 ml, dissoudre 20,01 g de nitrate d'ammonium (cf. 6.5), 10 ml de la solution mère Mehlich III (cf. 6.12), 11,5 ml d'acide acétique (cf. 6.1) et 0,8 ml d'acide nitrique (cf. 6.3) dans environ 800 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

**NOTE – Cette solution se conserve dans un contenant de plastique.**

### 6.14 Solution d'acide sulfurique 9,0 N

Diluer 250 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (cf. 6.2) dans environ 700 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

### 6.15 Réactif molybdate

Dissoudre 4,3 g de molybdate d'ammonium (cf. 6.9) et 0,12 g de tartro-antimoniate de potassium (cf. 6.7) dans environ 800 ml d'eau. Ajouter 27 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (cf. 6.2) tout en agitant, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Ce réactif se conserve un mois lorsque l'agent mouillant n'est pas ajouté.

Lors de l'utilisation, ajouter 1,4 ml de la solution d'aérosol-22 (cf. 6.11) par 200 ml de réactif et filtrer. Le réactif contenant l'agent mouillant se conserve pendant une semaine.

### 6.16 Solution d'acide ascorbique 10 % (P/V)

Dissoudre 10 g d'acide ascorbique (L+) (cf. 6.10) dans environ 80 ml d'eau. Agiter et compléter à 100 ml avec de l'eau.

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

### 6.17 Solution étalon de phosphore de 1 000 mg/l P

Dissoudre 4,394 g de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (cf. 6.8) préalablement séché à 105 °C dans environ 800 ml d'eau, ajouter 1,0 ml de la solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 9 N (cf. 6.14) et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve deux ans.

### 6.18 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. 6.17) dans environ 40 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution se conserve trois mois.

#### 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 et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Ces solutions se conservent trois mois.

## 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 DE L'ÉCHANTILLON

- L'échantillon est séché dans une étuve à 37 °C pendant une nuit puis tamisé à 2 mm.

**NOTE – Aucun séchage, broyage et tamisage ne sont nécessaire pour les échantillons reçus dans le cadre des études de performance AGS.**

- Peser 3 g (ou 1 cuillères de 3 cc) de sol dans un contenant pouvant être bouché d'une façon étanche et ajouter 30 ml de la solution extractive Mehlich III (cf. 6.13). Boucher et agiter avec un agitateur mécanique (environ 120 agitations/minute) pendant 5 minutes.

**NOTE – Un poids de solide différent peut être utilisé mais toujours conserver le rapport solide/liquide de 1:10.**

- Filtrer sur un filtre Whatman 41 le plus rapidement possible.

**NOTE – Diluer tous les échantillons 1:10 avant le dosage.**

## 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 assimilable.

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

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

$$C = \frac{A \times V \times F}{P}$$

où

- C : concentration de phosphore assimilable dans l'échantillon (mg/kg);
- A : concentration de phosphore dans la solution dosée (mg/l);
- F : facteur de dilution;
- V : volume de solution extractive (ml);
- P : poids de l'échantillon sec (g).

## 9. **CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ**

Les termes utilisés dans cette section sont définis dans le 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 répliqués ne doivent pas varier de plus de 6 mg/kg P si la concentration de phosphore assimilable 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 0,05 mg/l P.

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, 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.

CONSEIL DES PRODUCTIONS VÉGÉTALES DU QUÉBEC, Détermination des minéraux et oligo-éléments par la méthode Mehlich, Agdex 533, Juin 1988, 10 pages.

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

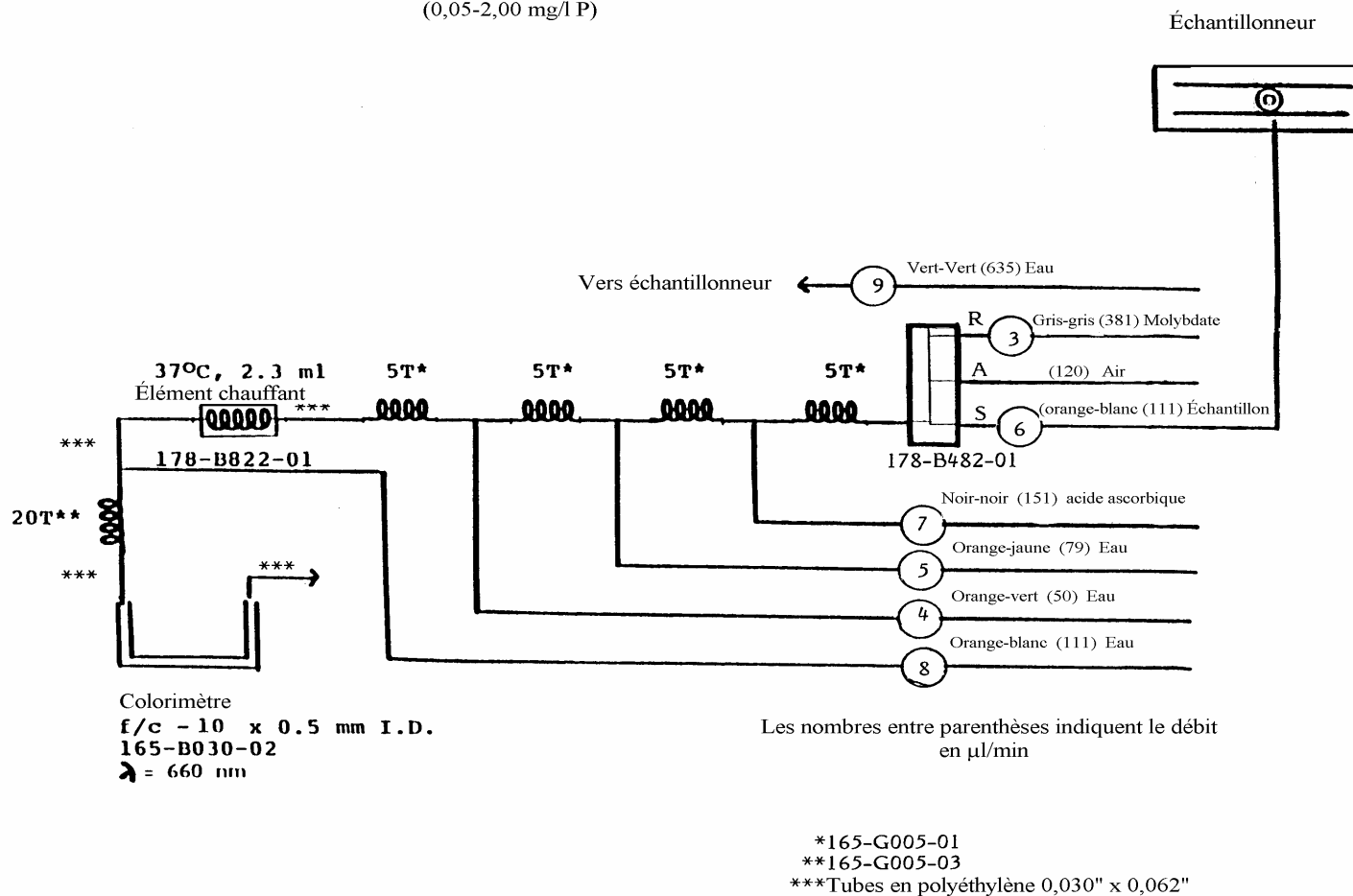


Figure 1 – Schéma représentant la disposition des tubes pour le dosage du phosphore assimilable