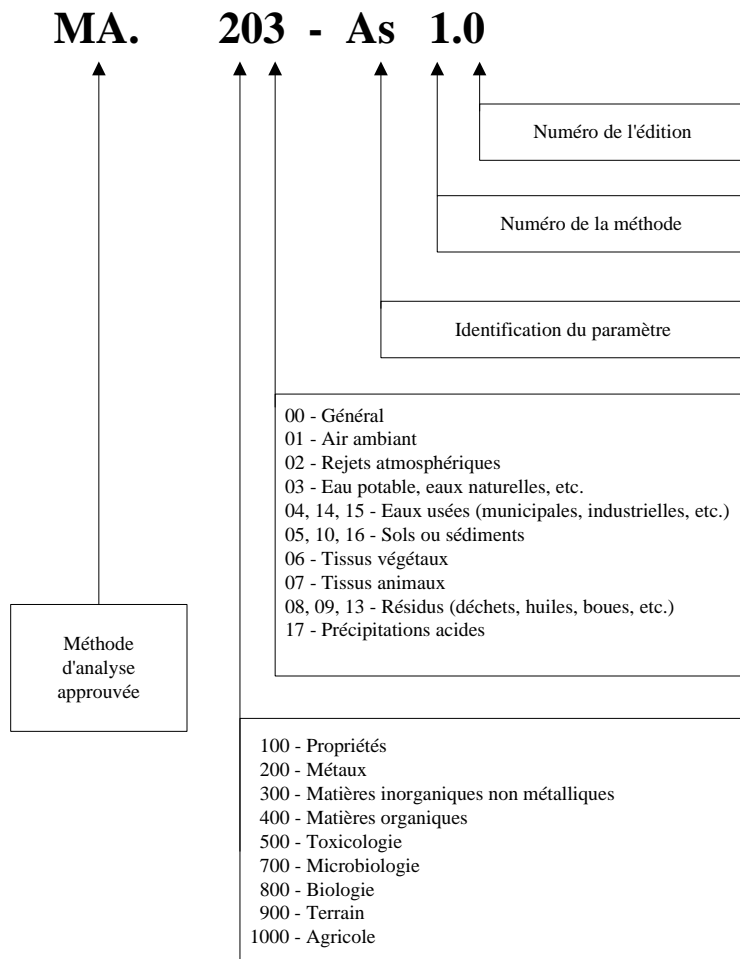


MA. 303 – P 3.0
Édition : 2006-09-27
Révision : 2007-04-17 (1)

Méthode d'analyse

Détermination du phosphore total dissous et du phosphore total en suspension dans les eaux : dosage par méthode colorimétrique automatisée avec du molybdate d'ammonium

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 total dissous et du phosphore total en suspension dans les eaux : dosage par méthode colorimétrique automatisée avec du molybdate d'ammonium,
MA. 303 – P 3.0, Rév. 1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2007, 15 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	5
2.1. Phosphore total dissous	5
2.2. Phosphore total en suspension	6
3. FIABILITÉ	7
3.1. Interférence	7
3.2. Limite de détection	7
3.3. Limite de quantification	8
3.4. Sensibilité	8
3.5. Fidélité	8
3.6. Justesse	8
3.7. Récupération	8
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	8
5. APPAREILLAGE	9
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	9
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	11
7.1. Traitement de l'échantillon	12
7.2. Dosage	12
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	13
8.1. Phosphore total dissous	13
8.2. Phosphore total en suspension	13
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	13
10. BIBLIOGRAPHIE	13
Figure 1 – Schéma du processus du dosage du P total dissous et du P en suspension dans l'eau de surface	6
Tableau 1 – Résumé des données de validation	7
Annexe 1 – Diagramme des flux	15

INTRODUCTION

Le phosphore est essentiel à la croissance des organismes vivants. Il est, avec l'azote et le potassium, un élément nutritif majeur et essentiel pour la croissance des plantes. Le phosphore dans les eaux naturelles vient principalement du drainage des terres agricoles, de l'utilisation des détergents ainsi que des eaux usées provenant de déchets humains ou domestiques. Toutefois, un excès de phosphore peut provoquer des résultats indésirables, comme la prolifération de plantes dans les milieux aquatiques. Une telle surabondance peut entraîner l'eutrophisation du milieu. C'est surtout pour enrayer ces aspects que la teneur en phosphore est réglementée et contrôlée.

Le phosphore se trouve principalement sous la forme de phosphates dans les eaux naturelles et les eaux usées. Selon le document intitulé « Standard Methods for the examination of water and wastewater », les différentes formes de phosphore sont l'orthophosphate, ou phosphore réactif, le phosphore hydrolysable et le phosphore organique. De plus, les formes hydrolysables et organiques peuvent être à l'état soluble ou particulaire. Il existe diverses méthodes de dosage qui permettent d'analyser ces différentes formes, mais la différenciation analytique a toujours pour objectif de permettre une interprétation des résultats.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination du phosphore total dissous et du phosphore total en suspension dans les eaux souterraines, les eaux de surface et l'eau potable. Pour le phosphore total dissous, le domaine d'application se situe entre 0,01 mg/l et 2,0 mg/l de P.

Pour le phosphore total en suspension, la courbe d'étalonnage se situe entre 0,01 et 1,0 mg/l (voir le document intitulé « Détermination des orthophosphates dans l'eau : méthode colorimétrique automatisée à l'acide ascorbique », méthode MA. 303 – P 1.0) et, puisque 120 ml d'échantillon sont filtrés et que le résidu est dilué à 12 ml, le domaine d'application est compris entre 0,001 et 0,1 mg/l de P.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

2.1. PHOSPHORE TOTAL DISSOUS

L'échantillon doit d'abord subir une étape de filtration. Deux types de filtres peuvent être utilisés : 0,45 µm de type Millipore et 1,2 µm en fibre de verre.

Le filtrat est ensuite acidifié et il subit une digestion à l'aide de persulfate de potassium sous l'effet d'une radiation ultraviolette afin de transformer les polyphosphates et le phosphore organique en orthophosphates.

L'anion orthophosphate ainsi formé réagit avec le molybdate d'ammonium en milieu acide pour former l'acide phosphomolybdique, lequel est réduit par l'acide ascorbique en bleu de molybdène, dont l'absorbance à 880 nm est proportionnelle à la concentration de phosphore. Le résultat représente la somme de l'orthophosphate présent dans l'échantillon et du phosphore converti en orthophosphate lors de la digestion.

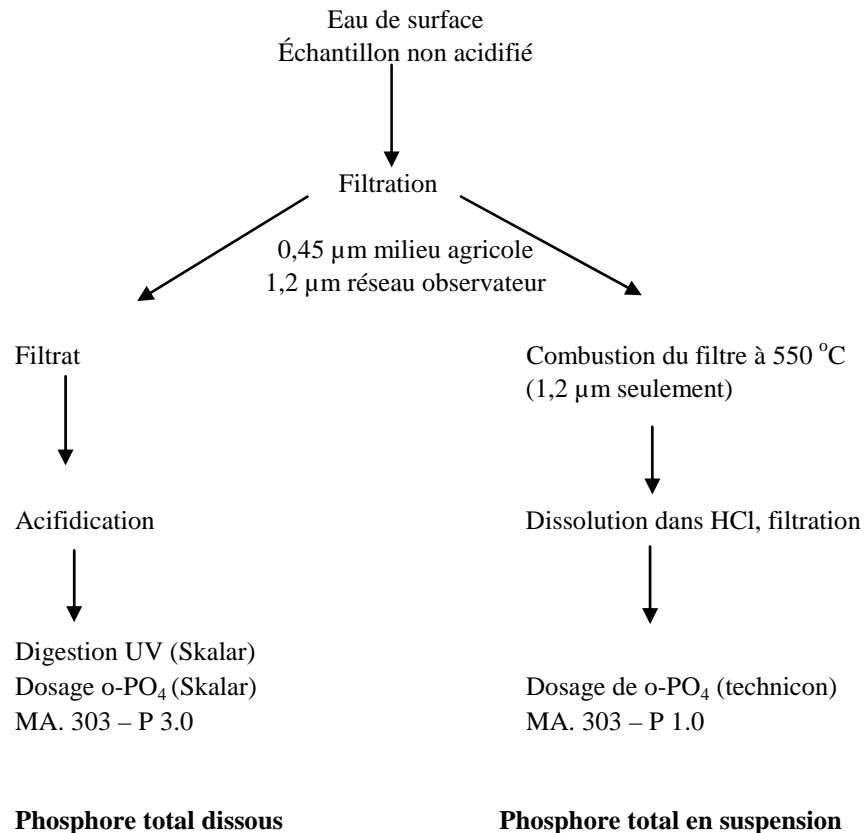
2.2. PHOSPHORE TOTAL EN SUSPENSION

Lorsque le phosphore total en suspension est requis, le filtre 1,2 µm est utilisé pour recueillir les matières solides. Le filtre est ensuite chauffé à 550 °C pendant une heure. Le résidu est par la suite dissous avec une solution d'acide chlorhydrique, puis l'anion orthophosphate est dosé par colorimétrie.

Le phosphore total en suspension représente la somme des formes particulières (organique et inorganique) retenues sur le filtre, qui ont été transformées en orthophosphate lors de la calcination.

La figure suivante résume les processus analytiques utilisés au Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec pour différencier le phosphore total dissous et le phosphore total en suspension en prenant en considération la provenance des échantillons.

Figure 1 – Schéma du processus du dosage du P total dissous et du P en suspension dans l'eau de surface



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 ainsi 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/l de Fe³⁺, 10 mg/l de Cu et 10 mg/l de SiO₂ peuvent être tolérées. Des concentrations plus élevées en silicate causent une interférence positive.

Les données de validation sont résumées dans le tableau 1, qui inclut tous les types de filtration.

Tableau 1 – Résumé des données de validation

	Phosphore total dissous			Phosphore total en suspension
	Non filtré	Filtré 1,2 µm	Filtré 0,45 µm	Filtré 1,2 µm
Limites de détection mg/l Ajustement	0,01	0,003	0,004	0,0018
	0,01	0,01	0,01	0,02
	n = 10	n = 13	n = 13	n = 13
Limites de quantification mg/l Ajustement	0,03	0,011	0,014	0,0059
	0,03	0,03	0,03	0,006
	n = 10	n = 13	n = 13	n = 13
Réplicabilité mg/l niveau de concentration mg/l	± 0,001	± 0,001	± 0,001	± 0,0003
	0,018	0,026	0,022	0,019
	n = 14	n = 14	n = 14	n = 10
Répétabilité mg/l niveau de concentration mg/l	± 0,02	± 0,009	± 0,009	± 0,005
	0,252	0,067	0,044	0,04
	n = 8	n = 8	n = 8	n = 10
Justesse (%)	95,3 n = 12	95,5 n = 12	96,6 n = 12	98,1 n = 10
Récupération (%)	100,1 n = 12	102,7 n = 12	101,7 n = 12	S.O.

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

Voir le tableau 1.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

Voir le tableau 1.

3.4. SENSIBILITÉ

La sensibilité du dosage du phosphore avec l'appareil Skalar est donnée par les constantes a , b et c de l'équation quadratique $y = a x^2 + b x + c$, qui établit la relation entre le signal de l'appareil y (qui exprime la hauteur du pic) et la concentration représentée par x . Les données numériques d'une courbe prise au hasard indiquent que ces constantes sont de l'ordre de $a = -30$, $b = 1\ 050$, etc. $= -10$ unités/mg·l⁻¹ P. Le terme b représente donc une variation de l'ordre de 1 000 unités de hauteur de pic par unité de changement de concentration. La sensibilité n'est pas influencée par le mode de filtration utilisée.

Pour le phosphore total en suspension, voir la sensibilité indiquée dans la méthode MA. 303 - P 1.0.

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Répliquabilité

Voir le tableau 1.

3.5.2. Répétabilité

Voir le tableau 1.

3.5.3. Reproductibilité

Aucune donnée statistique n'est disponible.

3.6. JUSTESSE

Voir le tableau 1.

3.7. RÉCUPÉRATION

Voir le tableau 1.

4. **PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION**

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

Au laboratoire, après la filtration de l'échantillon dans un délai maximal de 48 heures après le prélèvement, acidifier le filtrat à $\text{pH} < 2$ en ajoutant de l'acide sulfurique 8 N et conserver à 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours.

5. APPAREILLAGE

Cette section décrit l'appareil requis pour le dosage du phosphore total dissous au moyen d'une digestion au persulfate sous l'action d'une lumière ultraviolette avec un appareil Skalar.

Les marques de commerce apparaissant ci-dessous ne sont mentionnées qu'à titre de renseignement.

- 5.1. Un échantillonneur Skalar, modèle SA 1070
- 5.2. Un système pour la réaction SA 4000-01
- 5.3. Un colorimètre Skalar muni de filtres de longueur d'onde de 880 nm et d'une cellule de 50 mm de longueur
- 5.4. Un bain d'huile chauffant muni d'un serpentín en verre Skalar, n° 5522/5303
- 5.5. Un digesteur UV Skalar n° SA 5550 avec une lampe UV Skalar, n° SA. 5551
- 5.6. Un système d'acquisition de données Skalar
- 5.7. Erlenmeyer à vide et entonnoir à filtration de type Büchner
- 5.8. Filtre Whatman de type GF/C dont la porosité est de 1,2 μm avec un diamètre de 4,7 cm ou un filtre Millipore de type Nitrocellulose dont la porosité est de 0,45 μm
- 5.9. Étuve à une température de 105 °C \pm 2 °C
- 5.10. Four à moufle à une température de 550 °C \pm 25 °C
- 5.11. Bouteille de verre de 20 ml avec bouchon de polypropylène (Fisher, Cat. No. 03-337-15)

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 étalons est de l'eau distillée ou déminéralisée.

- 6.1. Acide ascorbique, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (CAS n° 50-81-7)
- 6.2. Acide sulfurique, H_2SO_4 (97 %) (CAS n° 7664-93-9)
- 6.3. Acide chlorhydrique, HCl (CAS n° 7647-01-0)

- 6.4. FFD6 (Skalar SC 13908, agent mouillant)
- 6.5. Hydroxyde de sodium, NaOH (CAS n° 1310-73-2)
- 6.6. Tartrate de potassium d'antimoine, $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (CAS n° 50-81-7)
- 6.7. Molybdate d'ammonium, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (CAS n° 28300-74-5)
- 6.8. Persulfate de potassium, $K_2S_2O_8$ (CAS n° 7727-21-1)
- 6.9. Phosphate de potassium monobasique, KH_2PO_4 (CAS n° 7778-77-0)

- 6.10. Solution d'acide sulfurique 160 ml/l

Diluer lentement 160 ml d'acide sulfurique à 97 % (cf. 6.2) dans environ 600 ml d'eau déminéralisée. Compléter à 1 l avec de l'eau déminéralisée.

- 6.11. Solution d'acide sulfurique 8 N

Diluer lentement 225 ml d'acide sulfurique à 97 % (cf. 6.2) dans environ 600 ml d'eau déminéralisée. Compléter à 1 l avec de l'eau déminéralisée.

- 6.12. Solution d'hydroxyde de sodium 160 g/l

Dissoudre 160 g d'hydroxyde de sodium (cf. 6.5) dans environ 800 ml d'eau déminéralisée. Ajouter 2,0 ml de FFD6 (cf. 6.4) et compléter à 1 000 ml avec de l'eau déminéralisée.

- 6.13. Solution de molybdate d'ammonium

Diluer lentement 40 ml d'acide sulfurique (cf. 6.2) dans environ 800 ml d'eau déminéralisée. Dissoudre 4,8 g de molybdate d'ammonium (cf. 6.7). Ajouter 2,0 ml de FFD6 (cf. 6.4) et compléter à 1 000 ml avec de l'eau déminéralisée.

- 6.14. Solution de FFD6

Diluer 2,0 ml de FFD6 (cf. 6.4) dans 1 000 ml d'eau déminéralisée et bien mélanger.

- 6.15. Solution de tartrate de potassium d'antimoine

Dissoudre 3,0 g de tartrate de potassium d'antimoine (cf. 6.6) dans environ 80 ml d'eau déminéralisée. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau déminéralisée et bien mélanger.

- 6.16. Solution d'acide ascorbique

Dissoudre 18 g d'acide ascorbique (cf. 6.1) dans environ 800 ml d'eau déminéralisée. Ajouter 20 ml de la solution de tartrate de potassium d'antimoine (cf. 6.15). Compléter à 1 l avec de l'eau déminéralisée et bien mélanger.

Cette solution est stable durant 1 semaine à 4 °C.

6.17. Réactif de digestion (persulfate de potassium)

Diluer lentement 200 ml d'acide sulfurique (cf. 6.2) dans environ 600 ml d'eau déminéralisée. Dissoudre 12 g de persulfate de potassium (cf. 6.8) et laisser refroidir à la température ambiante. Compléter à 1 l avec de l'eau déminéralisée et bien mélanger.

6.18. Solution mère de phosphore à 1000 mg/l P

Dissoudre 4,394 g de phosphate de potassium monobasique (cf. 6.9) dans environ 800 ml d'eau déminéralisée et compléter à 1 000 ml avec de l'eau déminéralisée. Cette solution est stable durant un an.

6.19. Solution intermédiaire étalon de phosphore 10 mg/l

Diluer 10 ml de la solution mère de phosphore de 1000 mg/l P (cf. 6.18) dans une fiole jaugée de 1 000 mg/l et compléter au trait de jauge avec de l'eau déminéralisée. La durée de conservation de cette solution est de trois mois.

6.20. Solutions étalons de phosphore à 0,2, 0,5, 1,0, 1,5 et 2,0 mg/l P

Dans une série de fioles jaugées de 100 ml, introduire à l'aide de pipettes, 2,0, 5,0, 10,0, 15 et 20 ml de la solution intermédiaire de phosphore de 10 mg/l P (cf. 6.19). Ajouter 0,4 ml de la solution d'acide sulfurique 8 N (cf. 6.11) et compléter au trait de jauge avec de l'eau déminéralisée.

Ces solutions doivent être préparées à chaque utilisation.

6.21. Solution d'acide chlorhydrique 1,0 N

Diluer 83 ml d'acide chlorhydrique (cf. 6.3) dans environ 800 ml d'eau. Laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.22. Solution de dissolution du résidu du filtre

Diluer 160 ml de la solution d'acide chlorhydrique 1,0 N (cf. 6.21) dans environ 700 ml d'eau. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

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. TRAITEMENT DE L'ÉCHANTILLON

7.1.1. Phosphore total dissous

- Filtrer un volume de 50 à 100 ml d'échantillon à travers un filtre Whatman de type GF/C dont la porosité est de 1,2 μm ou de 0,45 μm , selon la demande. Acidifier le filtrat à $\text{pH} < 2$ en ajoutant de l'acide sulfurique. Par la suite, effectuer le dosage tel que décrit à la section 7.2.1.

7.1.2. Phosphore en suspension

- Homogénéiser l'échantillon.
- Filtrer un volume de 120 ml d'échantillon homogène à travers un filtre de fibre de verre Whatman de type GF/C dont la porosité est de 1,2 μm . Ce filtre doit avoir été préalablement conditionné dans un four à moufle à 550 °C pendant une heure.
- Introduire le filtre dans une bouteille de verre (sans le bouchon) et mettre au four à 550 °C pendant une heure.
- Laisser refroidir, ajouter 12 ml de la solution de dissolution du résidu. Serrer légèrement le bouchon de la bouteille et placer à l'étuve à 105 °C pendant deux heures.
- Retirer les échantillons et laisser refroidir avant le dosage.
- Effectuer le dosage tel que décrit à la section 7.2.2.

7.2. DOSAGE

7.2.1. Phosphore total dissous

- Avec les appareils assemblés comme indiqué dans l'annexe 1, effectuer la mise sous tension du colorimètre, démarrer la pompe et faire aspirer de l'eau pendant 30 minutes. Par la suite, faire aspirer tous les réactifs pendant 30 minutes afin d'équilibrer le système.
- Disposer les solutions étalons et les échantillons sur le plateau de l'échantillonneur et incorporer la solution étalon de phosphore de 1,5 mg/l P à tous les 20 échantillons. Les solutions étalons placées au début permettent de définir la courbe d'étalonnage tandis que la solution étalon de 1,5 mg/l permet de vérifier la stabilité du système et de corriger les biais qui peuvent survenir.
- Lorsque les analyses sont terminées, fermer le colorimètre, puis pomper de l'eau dans les tubes pendant 20 minutes. Détendre ensuite les tubes.

7.2.2. Phosphore total en suspension

Utiliser la méthode MA. 303 – P 1.0.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

8.1. PHOSPHORE TOTAL DISSOUS

L'appareil est informatisé et effectue tous les calculs. La courbe, de nature quadratique, exprime la hauteur du pic (y) en fonction de la concentration (x). Il est cependant nécessaire de valider manuellement les courbes et les résultats avant de les transmettre.

8.2. PHOSPHORE TOTAL EN SUSPENSION

La concentration est établie en utilisant la méthodologie prévue dans la méthode MA. 303 – P 1.0. Le résultat est multiplié par un facteur 10 et est rapporté en mg de phosphore en suspension par litre d'échantillon.

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 répliqués	Les valeurs obtenues ne doivent pas différer de plus de 10 % de la valeur moyenne des concentrations mesurées.
Blanc	La valeur du blanc ne doit pas dépasser la limite de détection.
Ajouts dosés	Le pourcentage de récupération doit être entre 80 % et 120 %.
Courbe d'étalonnage	La courbe d'étalonnage est du type quadratique et le coefficient de corrélation (r) doit être au minimum de 0,99.
Vérification des nouvelles courbes d'étalonnage	L'écart entre les concentrations des nouveaux étalons mesurés à partir de l'ancienne courbe ne doit pas excéder 10 %.

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

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, and 4500-PI In-line UV/Persulfate digestion and flow injection analysis for total phosphorus, 21st Edition, 2005.

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. 2, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante.

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.

SKALAR, Analysis: Total UV dig. Phosphate, Cat. No.: 503-555 w/r, issue 101701/MH/99216805.

Annexe 1

Diagramme des flux

