

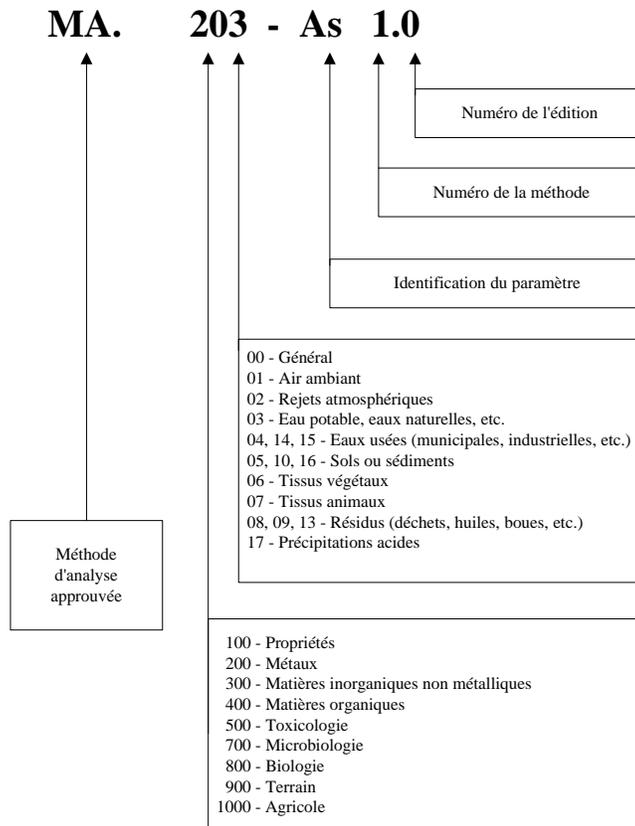
Méthode d'analyse



MA. 315 P 2.0

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

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 dans les effluents : digestion à l'autoclave avec persulfate, méthode colorimétrique automatisée, MA. 315 – P 2.0, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, 2011, 11 p.

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec
2700, rue Einstein, bureau E.2.220
Québec (Québec) G1P 3W8

Téléphone : 418 643-1301
Télécopieur : 418 528-1091
Courriel : ceaeq@mddep.gouv.qc.ca

© Gouvernement du Québec, 2011

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	5
3. INTERFÉRENCE	5
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	5
5. APPAREILLAGE	6
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	6
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	8
7.1. Préparation de l'échantillon	8
7.2. Dosage	9
7.3. Préparation spéciale de la verrerie	9
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	9
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	9
10. BIBLIOGRAPHIE	10
Figure 1 : Schéma représentant la disposition des tubes pour le dosage du phosphore total	11

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.

Cette méthode est basée sur la méthode 4500-P B intitulée « Sample Preparation, Persulfate Digestion Method » du *Standard Method for the Examination of water and Wastewater*.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode sert à déterminer le phosphore total dans les échantillons aqueux.

Le domaine d'application se situe entre 0,01 mg/l et 2,0 mg/l P. Des concentrations plus élevées peuvent être rapportées en diluant l'échantillon digéré par un facteur de 2 ou en digérant une dilution appropriée de l'échantillon.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

La détermination du phosphore total s'effectue en deux étapes. La première étape consiste à digérer et à 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. INTERFÉRENCE

Les arsénates réagissent avec le molybdate d'ammonium pour former un complexe bleu et produisant une interférence positive. Le chrome hexavalent et les nitrites peuvent interférer négativement.

4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

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

Acidifier l'échantillon à pH < 2 en ajoutant de l'acide sulfurique. Conserver à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours.

5. APPAREILLAGE

- 5.1. Balance dont la sensibilité est de 0,1 mg
- 5.2. Agitateur vortex
- 5.3. Autoclave
- 5.4. Système automatisé pour le dosage des phosphates

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'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_2SO_4 (CAS n° 7664-93-9)
- 6.2. Tartrate de potassium et d'antimoine, $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (CAS n° 28300-74-5)
- 6.3. Persulfate de potassium, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (CAS n° 7727-21-1)
- 6.4. Phosphate de potassium monobasique, KH_2PO_4 (CAS n° 7778-77-0)
- 6.5. Molybdate d'ammonium, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (CAS n° 12027-67-7)
- 6.6. Acide ascorbique (L+) (CAS n° 50-81-7)
- 6.7. Laurylsulfate de sodium, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$ (CAS n° 151-21-3)
- 6.8. Solution d'acide sulfurique 9,0 N

Diluer 250 ml de H_2SO_4 (cf. 6.1) dans environ 700 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

- 6.9. Solution de digestion

Peser précisément environ 18 g de persulfate de potassium (cf. 6.3) et dissoudre dans 400 ml d'eau. Ajouter 14,5 ml de H_2SO_4 (cf. 6.1). Compléter à 500 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve un mois à la température ambiante.

6.10. Solution de travail de molybdate

Peser exactement environ 0,9 g de molybdate d'ammonium (cf. 6.5) et 0,025 g de tartrate de potassium (cf. 6.2) et dissoudre dans environ 350 ml d'eau. Ajouter 11,2 ml de H₂SO₄ (cf. 6.1) tout en agitant, laisser refroidir et compléter à 500 ml avec de l'eau. Ajouter 1 ml de laurylsulfate de sodium (cf. 6.7).

Cette solution se conserve une semaine dans une bouteille ambrée à la température ambiante.

6.11. Solution de rinçage de H₂SO₄ 0,28 N

Ajouter 7,8 ml d'acide sulfurique (cf. 6.1) dans environ 800 ml d'eau et mélanger. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve indéfiniment à la température ambiante.

6.12. Solution d'acide ascorbique 1,5 % (P/V)

Peser exactement environ 1,5 g d'acide ascorbique (L+) (cf. 6.6) et dissoudre dans environ 80 ml d'eau. Agiter et compléter à 100 ml avec de l'eau. Filtrer si nécessaire.

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

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

Dissoudre 4,394 g de KH₂PO₄ (cf. 6.4) préalablement séché à 105 °C dans environ 800 ml d'eau, ajouter 1,0 ml de la solution de H₂SO₄ 9 N (cf. 6.8) et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve deux ans à 4 °C.

6.14. 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
6	0,0

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. 6.13) dans environ 40 ml d'eau. Ajouter 0,25 ml de la solution d'acide sulfurique 9 N (cf. 6.8) 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, 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, 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. 6.8) 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 chimie*, DR-12-SCA-01, sont suivies pour 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 homogénéisé 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. 6.9). Visser le bouchon et agiter (avec un agitateur vortex ou par inversion).
- 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 ambiante.
- 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 des phosphates est fait en utilisant un analyseur colorimétrique automatisé. La couleur produite lors de la réduction du complexe formé en présence d'orthophosphates, d'ions molybdates et d'ions antimoniates est mesurée à 660 nm. La figure 1 représente le schéma de l'analyseur.

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**

La courbe d'étalonnage (courbe linéaire) est tracée à partir des mesures de hauteur des pics et des concentrations des solutions étalons.

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 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.

Le blanc de méthode analytique ne doit pas avoir une concentration supérieure à 0,03 mg/l P.

Les résultats des duplicatas et des réplicats ne doivent pas varier de plus de 0,03 mg/l P si la concentration de phosphore total est inférieure à 0,3 mg/l P et de 10 % si la concentration est supérieure à 0,3 mg/l P.

Les ajouts dosés doivent permettre un recouvrement entre 80 % et 120 %.

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 les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Édition courante. [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 du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf]

ENVIRONNEMENT CANADA. *Références sur la qualité des eaux, Guide des paramètres de la qualité des eaux*, 1980.

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

SEAL ANALYTICAL. *Phosphate in water, wastewater and soil extracts*, AutoAnalyzer Applications, Method No. G-103-93, 1993.

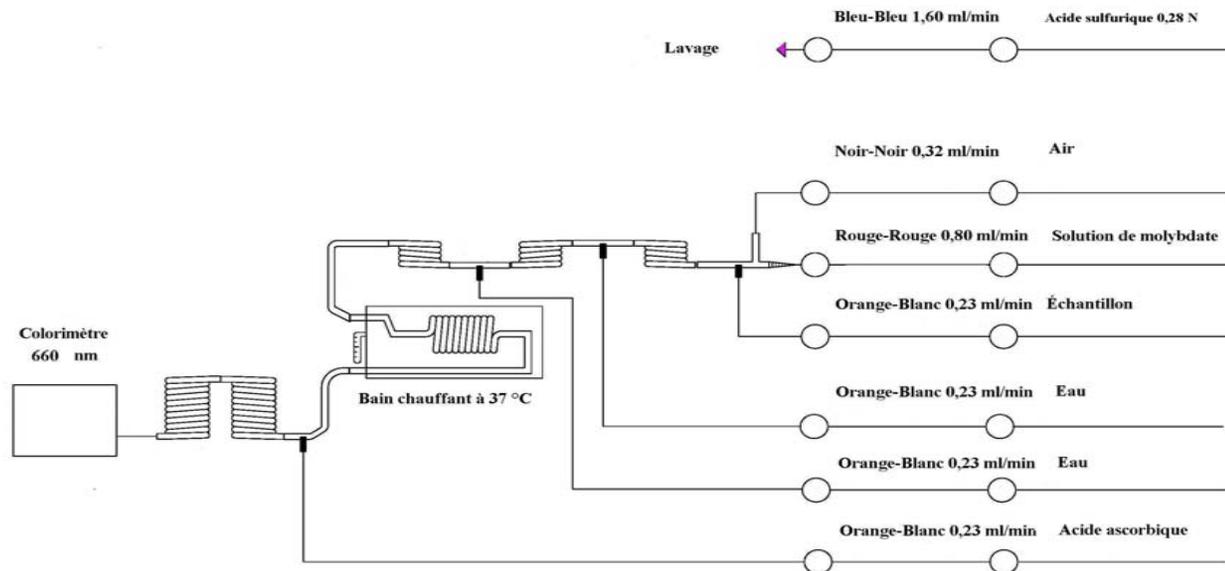


Figure 1 : Schéma représentant la disposition des tubes pour le dosage du phosphore total