

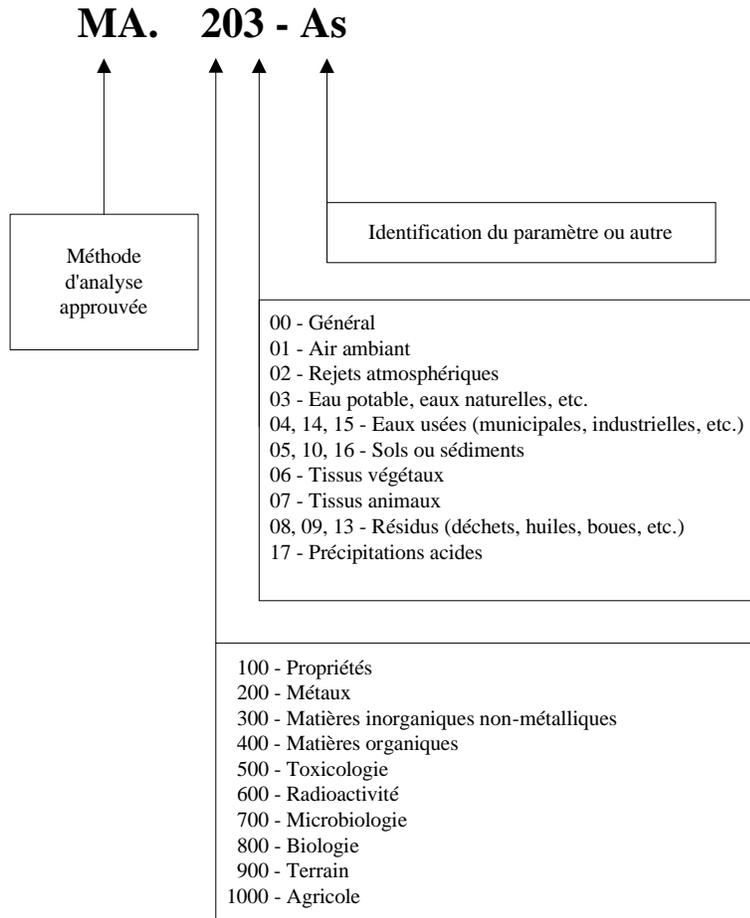
# Méthode d'analyse



## MA. 300 – P. Ino 2.0

Détermination du phosphore inorganique total :  
méthode colorimétrique automatisée avec le  
molybdate d'ammonium

# Comment fonctionne la codification?



**Note** – Les méthodes publiées avant le 14 janvier 2014 ont deux chiffres à la fin de la codification de la méthode (ex. : MA. 203 – As 3.4). Le premier chiffre désigne le numéro de la méthode (3) et le deuxième chiffre désigne le numéro de l'édition (4).

## Référence à citer :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.  
*Détermination du phosphore inorganique total : méthode colorimétrique automatisée avec le molybdate d'ammonium.* MA. 300 – P. Ino 2.0, Rév. 2, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, 12 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@mddelcc.gouv.qc.ca

© Gouvernement du Québec, 2014

## TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	5
3. INTERFÉRENCE	5
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	6
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	10
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	10
10. BIBLIOGRAPHIE	11
Figure 1 – Schéma représentant la disposition des tubes pour le dosage du phosphore inorganique	12



## INTRODUCTION

Le phosphore inorganique représente la somme des orthophosphates et du phosphore hydrolysable non lié à de la matière organique. Les sources les plus importantes sont les effluents municipaux contenant des détergents, les effluents industriels et les eaux de drainage des terrains traités par des engrais.

Cette méthode est basée sur la méthode « *Sample preparation-phosphorus* » du document intitulé *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.

### 1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode sert à déterminer le phosphore inorganique dans les échantillons liquides et solides.

Les limites de détection rapportées et les domaines d'application pour le phosphore inorganique sont indiqués dans le tableau suivant. Des concentrations plus élevées peuvent être rapportées en appliquant des dilutions appropriées aux échantillons avant le dosage.

Nature de l'échantillon	Limite de détection rapportée	Domaine d'application
liquides	0,03 mg/l	0,03 à 2,5 mg/l
solides	10 mg/kg	10 à 100 mg/kg

Le domaine d'application, exprimé en mg/l pour les liquides et en mg/kg pour les solides, varie en fonction des dilutions effectuées.

### 2. PRINCIPE ET THÉORIE

La détermination du phosphore inorganique s'effectue en deux étapes. La première consiste en une hydrolyse acide des phosphates présents dans l'échantillon.

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 ainsi 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 **exempt de contaminants**.

Pour les échantillons liquides, acidifier l'échantillon à  $\text{pH} < 2$  en ajoutant de l'acide sulfurique. Conserver **l'échantillon en le réfrigérant entre 0 °C et 6 °C**. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours.

Pour les échantillons solides, aucun agent de préservation n'est nécessaire. Conserver **l'échantillon en le réfrigérant entre 0 °C et 6 °C**. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder **28** jours.

#### 5. APPAREILLAGE

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

#### 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,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (CAS n° 7664-93-9)
- 6.2. Hydroxyde de sodium,  $\text{NaOH}$  (CAS n° 1310-73-2)
- 6.3. 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)
- 6.4. Phosphate de potassium monobasique,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (CAS n° 7778-77-0)
- 6.5. Tartrate de potassium et d'antimoine,  $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  (CAS n° 28300-74-5)
- 6.6. Acide ascorbique (L+) (CAS no 50-81-7)
- 6.7. Acide 5-adenylique monohydraté,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_5\text{O}_7\text{P} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (CAS n° 18422-05-4)

6.8. Laurylsulfate de sodium, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>NaO<sub>4</sub>S (CAS n° 151-21-3)

6.9. Phénolphtaléine (CAS n° 77-09-8)

6.10. Méthanol (CAS n° 67-56-1)

6.11. Solution d'acide sulfurique 0,28 N

Diluer 7,8 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (cf. 6.1) dans environ 700 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau

6.12. Solution d'acide sulfurique 9 N

Diluer 250 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (cf. 6.1) dans environ 700 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.13. Solution d'acide sulfurique 11 N

Ajouter lentement et en refroidissant le mélange 300 ml d'acide sulfurique (cf. 6.1) à 600 ml d'eau distillée. Refroidir et compléter à 1 litre avec de l'eau.

6.14. Solution d'hydroxyde de sodium 6 N

Peser précisément environ 240 g de NaOH (cf. 6.2) et dissoudre dans 700 ml d'eau en refroidissant. Compléter à 1 litre avec de l'eau.

6.15. Solution d'acide ascorbique (L+).

Peser précisément environ 1,50 g d'acide ascorbique (cf. 6.6) et dissoudre dans 80 ml d'eau. Agiter et compléter à 100 ml avec de l'eau. Filtrer si nécessaire.

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

6.16. Solution de travail de molybdate

Peser précisément environ 0,90 g de molybdate d'ammonium (cf. 6.3), 0,025 g de tartrate de potassium et d'antimoine (cf. 6.5) et dissoudre dans environ 350 ml d'eau. Ajouter 11,2 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (cf. 6.1) tout en agitant, laisser refroidir et compléter à 500 ml avec de l'eau. Ajouter 1,0 g de laurylsulfate de sodium (cf. 6.8)

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

6.17. Solution de phénolphtaléine 1 % (P/V)

Dissoudre 1,0 g de phénolphtaléine (cf. 6.8) dans 100 ml de méthanol (cf. 6.10).

6.18. Solution d'acide 5-adiénylique monohydraté 10 mg/l P

Dissoudre 0,118 g d'acide 5-adiénylique monohydraté (cf. 6.7) dans environ 800 ml d'eau, ajouter 1 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 9 N (cf. 6.11) et jauger à 1 000 ml avec de l'eau.

6.19. Solution mère de phosphore de 1 000 mg/l P

Dissoudre 4,394 g de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (cf. 6.4) préalablement séché à 105 °C dans environ 800 ml d'eau, ajouter 1 ml de la solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 9 N (cf. 6.11) et compléter à 1 000 ml avec du H<sub>2</sub>O.

Cette solution se conserve deux ans à environ 4 °C.

6.20. Solution intermédiaire de phosphore de 100 mg/l P

Prélever avec une pipette 5 ml de la solution mère de phosphore de 1 000 mg/l (cf. 6.19) dans environ 25 ml H<sub>2</sub>O, ajouter 0,25 ml de la solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 9 N (cf. 6.11) et compléter à 50 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve six mois à environ 4 °C.

6.21. Solutions étalons de phosphore de 0, 0,1, 1, 3 et 5 mg/l P

Dans une série de fioles jaugées de 100 ml, introduire, à l'aide de pipettes, 0, 0,1, 1, 3 et 5 ml de la solution intermédiaire de phosphore de 100 mg/l P (cf. 6.20) dans environ 70 ml d'eau, ajouter 0,5 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 9 N (cf. 6.11) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Ces solutions se conservent six mois à environ 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

**NOTE 1 – Les solutions étalons et le témoin sont traités de la même façon que les échantillons liquides, y compris la digestion dans l'autoclave.**

- Pour les échantillons solides, homogénéiser l'échantillon non séché avec une spatule afin d'avoir un échantillon représentatif. Peser environ 0,25 g équivalent sec d'échantillon de matrice humide dans un tube de 20 × 150 mm préalablement gravé à 15 ml et ajouter 10 ml d'eau. Pour les échantillons de boues d'usine d'épuration, peser environ 0,10 g d'échantillon.

**NOTE 2 – Déterminer le pourcentage d'humidité sur une autre portion de l'échantillon.**

- Pour les échantillons liquides, verser 10 ml d'échantillon, préalablement homogénéisé, dans un tube de 20 × 150 mm préalablement gravé à 15 ml.

**NOTE 3 – Pour chaque série d'échantillons digérés à l'autoclave, inclure un tube contenant 10 ml de la solution d'acide 5-adiénique monohydraté de 10 mg/l (cf. 6.18) pour s'assurer qu'il n'y ait pas hydrolyse du phosphore organique.**

- Dans chacun des tubes, ajouter une goutte de la solution de phénolphthaléine 1 % (cf. 6.17) et agiter. Ajouter goutte à goutte, avec une pipette Pasteur, la solution de NaOH 6 N (cf. 6.14) jusqu'à l'obtention d'une teinte rosée.
- Ajouter goutte à goutte, tout en agitant, la solution d'acide sulfurique 11 N (cf. 6.13) jusqu'à disparition de la teinte rosée, puis ajouter 0,30 ml supplémentaires de la solution d'acide sulfurique. Compléter à la marque de 15 ml sur le tube avec de l'eau.
- 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 4 – Si une dilution est nécessaire, utiliser un blanc ayant le même protocole de digestion.**

## 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 antimoniate est mesurée à 660 nm. La figure 1 représente le schéma de l'analyseur. L'étalonnage de l'instrument est fait quotidiennement.

## 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 inorganique 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.

Pour les échantillons liquides, les résultats sont exprimés en mg/l P pour le phosphore inorganique, selon l'équation suivante :

$$C = A \times F$$

où

- C : concentration du phosphore inorganique total dans l'échantillon (mg/l P);
- A : concentration du phosphore inorganique total dosée (mg/l);
- F : facteur de dilution.

Pour les échantillons solides, les résultats sont exprimés en mg/kg P pour le phosphore inorganique, selon l'équation suivante :

$$C = \frac{A \times 10 \times F}{B} \times \frac{100}{100 - H}$$

où

- C : concentration du phosphore inorganique total dans l'échantillon (mg/kg P);
- A : concentration du phosphore inorganique total dosée (mg/l);
- 10 : volume d'étalon utilisé lors de la digestion (ml);
- F : facteur de dilution;
- B : poids de l'échantillon humide (g);
- $\frac{100}{100 - H}$  : facteur de conversion permettant d'exprimer le résultat sur base sèche en tenant compte du pourcentage d'humidité H (%) de l'échantillon.

## 9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les **critères d'acceptabilité** sont définis dans le document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit :

- La courbe d'étalonnage est considérée comme acceptable si le facteur de corrélation est supérieur à 0,995.
- Le blanc de méthode analytique ne doit pas avoir une concentration supérieure à 0,04 mg/l P.
- En ce qui concerne les matériaux de référence et les matériaux de référence certifiés, les résultats doivent se situer dans l'intervalle défini par le responsable désigné.
- Les résultats des étalons de vérification ne doivent pas varier de plus de 15 %.

- Pour les liquides, les résultats obtenus pour l'analyse des duplicatas et des répliqués ne doivent pas varier de plus de 20 % entre eux lorsqu'ils sont supérieurs à au moins 10 fois la limite de quantification. Pour les solides, les résultats des duplicatas et des répliqués ne doivent pas varier de plus de 30 % entre eux lorsqu'ils sont supérieurs à au moins 10 fois la limite de quantification.
- Les ajouts dosés doivent permettre un recouvrement entre 80 % et 120 % pour les liquides et entre 50 % et 150 % pour les solides.
- La concentration de phosphore inorganique obtenue à partir d'un échantillon contenant 10 mg/l P d'acide 5-adiénique monohydraté ne doit pas être supérieure à 1,4 mg/l P.

## 10. BIBLIOGRAPHIE

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER ENVIRONMENT FEDERATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22nd Edition, 2012.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Guide d'échantillonnage à des fins d'analyse environnementale*, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec. [<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/documents/publications/echantillonnage.htm>]

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 du Québec, 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 du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 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)]

SEAL ANALYTICAL, *Phosphate in Water, Wastewater and Soil Extracts*, Method No. G-103-93, 1993.

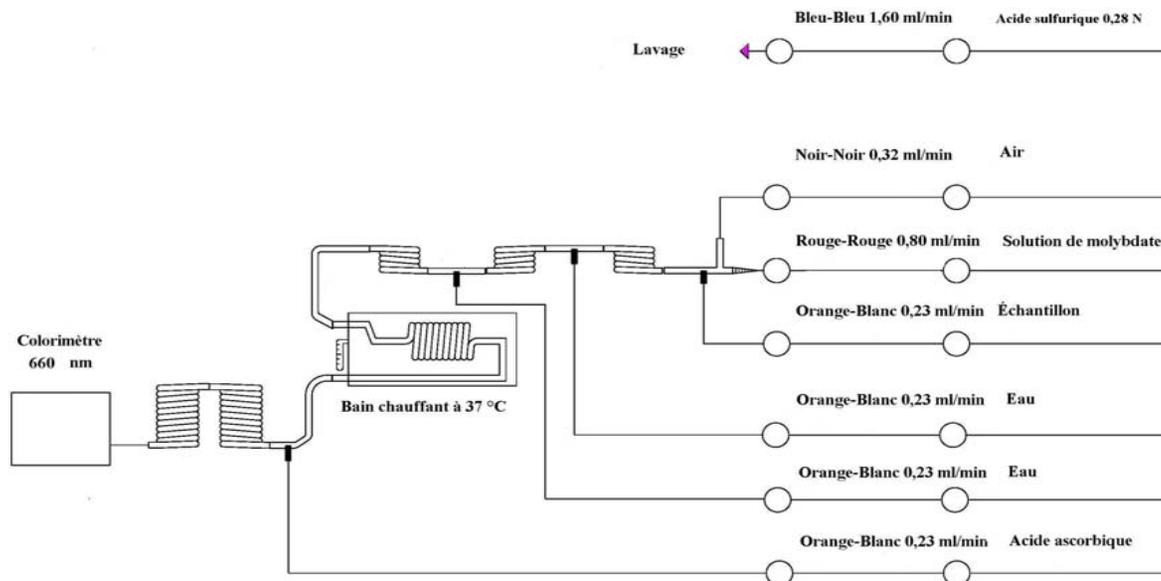


Figure 1 – Schéma représentant la disposition des tubes pour le dosage du phosphore inorganique