

E-II-10V1 - DÉTERMINATION DU PHOSPHORE PAR SPECTROPHOTOMETRIE

1. Objet

La présente méthode de référence spécifie 2 méthodes de détermination du phosphore total avec détection spectrophotométrique. La méthode d'analyse pouvant être l'analyse en flux ou l'utilisation de kits (tests en cuvette)

2. Domaine d'application

En ce qui concerne l'analyse en flux, la méthode s'applique à tous types d'eau (eau souterraine, eau potable, eau de surface et eaux usées), pour des concentrations allant de 0.1 mg/l à 10 mg/l, pour des échantillons non dilués.

En ce qui les kits prêts à l'emploi, il en existe pour différentes gammes de concentration allant de 0.05 à 20 mg/l (pour les kits Hach Lange).

3. Principe

Avec digestion manuelle

Les composés phosphorés de l'échantillon sont oxydés manuellement avec une solution de peroxodisulfate de potassium, conformément à l'ISO 6878. Les orthophosphates qui en résultent sont dosés par la réaction au bleu de molybdène (cf. méthode des orthophosphates E-II-9).

Avec digestion UV intégrée et hydrolyse

L'échantillon passe à travers une bobine de digestion chauffée pour l'hydrolyse acide des polyphosphates, et à travers un dispositif de digestion UV pour la conversion du phosphore organique en orthophosphate à l'aide d'un réactif au peroxodisulfate.

Les orthophosphates obtenus sont dosés par la réaction au bleu de molybdène (cf. méthode des orthophosphates E-II-9).

4. Interférences

Les échantillons contenant des particules solides ou en suspension peuvent présenter de faibles valeurs lorsqu'ils sont analysés par la méthode UV, si les particules ne sont pas complètement transportées dans l'unité UV.

Les interférences mentionnées pour le dosage des orthophosphates ne sont généralement pas observées en raison de la pré-digestion des échantillons et de la gamme d'analyse plus élevée.

L'efficacité de la digestion peut être affectée par des échantillons d'eau ayant une valeur de demande chimique en oxygène (DCO) égale à plus de 10 fois la concentration la plus élevée des solutions d'étalonnage. Dans ce cas, il convient de diluer l'échantillon.



5. Conditionnement et conservation de l'échantillon

Prélever les échantillons dans des bouteilles en verre. Il convient de conserver les échantillons en ajoutant de l'acide sulfurique juste après l'échantillonnage afin de ramener le pH à une valeur < 2 . Temps de conservation maximal : 1 mois. Les échantillons contenant des particules supérieures à $100\mu\text{m}$ doivent être homogénéisés

6. Appareillages et matériels utilisés

Méthode d'analyse en flux

6.1. **Dispositif d'analyse avec injection de flux (FIA)**, comprenant généralement les composants suivants :

- Réservoirs à réactifs
- Pompe à faible pulsation
- Si nécessaire, tubes de pompage appropriés
- Injecteur d'échantillon de volume d'injection de 10 à $300\mu\text{l}$
- Tubes de circulation et bobines de mélange de 0,5 à 0,8 mm de diamètre intérieur, avec des raccords de tubes et pièces en T en matière plastique chimiquement inerte
- Détecteur photométrique à flux
- Unité enregistreuse (par exemple traceur, intégrateur ou imprimante). Généralement, les signaux de hauteur de pic sont évalués
- Si nécessaire un échantillonneur automatique

6.2. **Matériel de laboratoire courant**

6.3. **pH-mètre**

6.4. **Homogénéiseur**

6.5. **Fioles borosilicatées**

6.6. Pour le dosage du P total après digestion intégrée : **dispositif de digestion UV + thermostat**

Méthode d'analyse utilisant les tests en cuvettes

6.7. **Tests en cuve Phosphore total/ Phosphate ortho** (par exemple HACH Lange LCK 348, LCK349 ou LCK350).

6.8. **Spectrophotomètre** permettant la lecture des cuvettes.

6.9. **Matériel de laboratoire courant**

7. Réactifs utilisés

Méthode d'analyse en flux

Sauf indication contraire, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue. Dégazer toutes les solutions vecteurs et les solutions de réactifs pour les dosages FIA, par exemple par filtration sur membrane (sous vide) ou par purge à l'hélium pendant 1 minute .

7.1) **Eau** de qualité 1 (conformément à l'ISO 3696).

7.2) **Acide sulfurique concentré**, 98%



7.3) **Chlorure de sodium**, NaCl

7.4) **Acide ascorbique**, C₆H₈O₆

7.5) **Tartrate de potassium et d'antimoine hémihydraté**, K(SbO)C₄H₄O₆.1/2H₂O

7.6) **Heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté**, (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O

7.7) **Réactifs de molybdate et tartrate d'antimoine**

7.7.1) **Solution de molybdate**. Dissoudre 40g d'heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté (7.6) dans environ 800 ml d'eau (7.1) et compléter à 1000ml avec de l'eau (7.1). Cette solution est stable pendant 3 mois à température ambiante.

7.7.2) **Solution de tartrate de potassium et d'antimoine**. Dissoudre 3.0 g de tartrate de potassium et d'antimoine hémihydraté (7.6) dans environ 800 ml d'eau (7.1) et compléter à 1000ml avec de l'eau (7.1). Cette solution est stable pendant 3 mois à température ambiante.

7.7.3) **Réactif I de molybdate et de tartrate d'antimoine**. Ajouter 35 ml d'acide sulfurique (7.2) à environ 500 ml d'eau (7.1). Après refroidissement, ajouter 213 ml de solution de molybdate (7.7.1) et 72 ml de solution de tartrate de potassium et d'antimoine (7.7.2) et compléter à 1000ml avec de l'eau (7.1). Cette solution est stable pendant 2 semaines à température ambiante.

7.8) **Dodécylsulfate de sodium**, NaC₁₂H₂₅SO₄.

7.9) **Peroxodisulfate de potassium**, K₂S₂O₈.

7.10) **Pyrophosphate de potassium**, K₄P₂O₇

7.11) **Composés organophosphorés**, pour contrôler la digestion

7.11.1) **Pyridoxal-5-phosphate monohydraté**, C₈H₁₀NO₆P.H₂O ou bien

7.11.2) **Phénylphosphate disodique**, C₆H₅Na₂PO₄

7.12) **Solution d'acide ascorbique**. Dissoudre 6.0 g d'acide ascorbique (7.4) dans environ 80 ml d'eau (7.1), ajouter 0.1g de dodécylsulfate de sodium (7.8) et compléter à 100 ml avec de l'eau (7.1). Cette solution est à préparer chaque jour avant utilisation.

7.13) **Solution vecteur pour le dosage du phosphore total après digestion manuelle**. Ajouter 5 ml d'acide sulfurique (7.2) à 1000 ml d'eau (7.1) et mélanger.

7.14) **Solution vecteur pour le dosage du phosphore total après digestion UV intégrée**. Ajouter soigneusement 37,8 ml d'acide sulfurique (7.2) à environ 800 ml d'eau (7.1) en mélangeant. Laisse refroidir et ajouter 5 g de chlorure de sodium (7.3) et 1.0 g de dodécylsulfate de sodium (7.8). Compléter à 1000 ml avec de l'eau (7.1).

7.15) **Réactifs de digestion** pour le dosage du phosphore total après digestion UV intégrée.

7.15.1) **Solution de digestion I**. Ajouter soigneusement 106,5 ml d'acide sulfurique (7.2) à environ 800 ml d'eau (7.1) en mélangeant.

NB. : Cette solution devient très chaude, laisser refroidir et compléter à 1000ml avec de l'eau (7.1).

7.15.2) **Solution de digestion II**. Dissoudre 26 g de peroxodisulfate de potassium (7.9) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1000ml avec de l'eau (7.1).

7.16) **Solution étalon d'orthophosphate** à 1000 mg/l.

7.17) **Etalons pour vérifier l'efficacité de l'hydrolyse et de la digestion**

7.17.1) **Solution mère de pyrophosphate de potassium**, ρ = 100 mg/l

Dissoudre (533 ± 3) mg de pyrophosphate de potassium (7.10) dans environ 800 ml d'eau (7.1), puis compléter à 1000 ml. Conserver dans un récipient en verre hermétique à (4 ± 2)°C. La solution est stable 6 mois.

7.17.2) **Solution mère d'organophosphorés**, ρ = 100 mg/l

Dissoudre (856 ± 4) mg de pyridoxal-5-phosphate monohydraté (7.11.1) dans environ 800 ml d'eau (7.1), puis compléter à 1000 ml. La solution est stable 6 mois si elle est conservée dans un récipient en verre hermétique à (4 ± 2)°C.

Ou bien :



Dissoudre (704 ± 3) mg de phénylphosphate disodique (7.11.2) dans environ 800 ml d'eau (7.1), acidifier avec de l'acide sulfurique 2.45 mol/l à $\text{pH} \cong 2$, puis compléter à 1000 ml avec de l'eau (7.1). La solution est stable 3 mois si elle est conservée à l'abri de la lumière à (4 ± 2)°C.

8. Préparation de l'échantillon

Si l'échantillon contient des matières particulaires dont la granulométrie est supérieure à 0,1 mm, une filtration de l'échantillon est nécessaire.

9. Mode opératoire

Méthode d'analyse en flux

9.1. Préparation pour l'analyse

Avant de procéder aux mesures, faire passer sans interruption pendant 10 minutes les réactifs à travers le dispositif en flux.

Le dispositif est prêt à fonctionner dès que la ligne de base n'indique plus de dérive. Il convient d'atteindre une relation signal/bruit satisfaisante.

9.2. Contrôle du réactif à blanc

Atteindre la stabilisation de la ligne de base.

Au lieu de la solution de réactif I (7.7.3) et de la solution du réactif, faire passer de l'eau dans tous les tubes et noter le changement d'absorbance.

Si l'absorbance par cm diminue de plus de 0,01 cm^{-1} , il est possible que l'eau utilisée ou les réactifs soient contaminés. Prendre des mesures appropriées pour éliminer ces interférences avant de commencer l'analyse.

Ensuite, faire passer de nouveau les réactifs.

Il est également possible d'injecter de l'eau distillée (7.1) exempte de phosphates.

9.3. Etalonnage

Sélectionner le domaine de travail souhaité et au moins 5 solutions d'étalonnage appropriées.

Préparer les solutions d'étalonnage pour le domaine choisi.

Procéder à un étalonnage par domaine de travail.

Avant de commencer l'étalonnage, régler la ligne de base selon les instructions du fabricant.

Déterminer les valeurs mesurées correspondant aux solutions d'étalonnage utilisées.



Les conditions d'analyse utilisées pour les étalons et les échantillons sont identiques. Le signal obtenu est proportionnel à la concentration en phosphore total.

L'équation générale suivante est appliquée :

$$y = b * \rho + a$$

où

y est la valeur mesurée, en unités correspondant à l'instrument

b est la pente de la courbe d'étalonnage, en unités correspondant à l'appareil

ρ est la concentration en masse du phosphore total, en milligrammes par litre

a est l'ordonnée à l'origine de la fonction d'étalonnage, en unités correspondant à l'instrument

9.4. Vérification de l'efficacité de la digestion pour le dosage du phosphore total

Préparer une solution de pyrophosphate de potassium et une solution d'organophosphorés à une concentration de 50% du domaine de travail à partir des solutions mères (7.17.1) et (7.17.2). Ces solutions doivent présenter un rendement d'au moins 90%.

9.5. Mesurage des échantillons

Analyser les échantillons de la même manière que les solutions d'étalonnage avec le dispositif en flux.

Si la concentration en masse de l'échantillon dépasse le domaine de validité du domaine de travail choisi, diluer l'échantillon ou l'analyser dans un autre domaine de travail.

Après chaque série d'échantillons, mais au plus tard après 10 à 20 mesurages, contrôler la validité de la fonction d'étalonnage du domaine de travail, en utilisant une solution d'étalonnage dans le premier et dans le dernier tiers du domaine de travail. Etalonner de nouveau le dispositif si nécessaire.

Méthode d'analyse utilisant les tests en cuvettes

Remarque : Sans hydrolyse, seul l'orthophosphate dissous est détecté. Avec hydrolyse, c'est principalement le phosphore total qui est détecté.

Se référer au mode d'emploi fourni avec les kits.

10. Calcul

Méthode d'analyse en flux

Déterminer la concentration en masse du composé à analyser dans la solution de mesurage à partir de la valeur mesurée obtenue selon 9.4, par la fonction d'étalonnage.



Pour l'évaluation, utiliser la fonction d'étalonnage appropriée. Ne pas extrapoler celle-ci au-delà du domaine de travail choisi.

Calculer ρ selon l'équation :

$$\rho = \frac{y - a}{b}$$

où les symboles sont tels que définis en 9.3.

Consigner les résultats avec deux chiffres significatifs au plus.

Méthode d'analyse utilisant les tests en cuvettes

La concentration en phosphore total apparaît directement sur l'écran du spectrophotomètre lors de la lecture de la cuvette.

11. Rapport d'essai

Le rapport doit contenir au minimum :

- Une référence à la présente méthode de la Région wallonne ;
- L'identification complète de l'échantillon ;
- La spécification de la méthode utilisée (analyse en flux, kits) ;
- Les précisions relatives au traitement préalable auquel l'échantillon a éventuellement été soumis ;
- Une description du type d'appareillage utilisé ou des conditions de flux ;
- Les résultats du dosage conformément au point 10 ;
- La fidélité et la justesse des résultats, si disponibles ;
- Les détails opératoires non prévus dans la présente méthode, ainsi que tout facteur ayant pu affecter les résultats.

12. Référence

NBN EN ISO 15681-1 : 2003 - Qualité de l'eau – Dosage des orthophosphates et du phosphore total par analyse en flux (FIA et CFA)

ISO 15681-1 : 2013 - Qualité de l'eau – Détermination de paramètres sélectionnés par des systèmes d'analyse discrète – Partie 1 : ammonium, nitrate, nitrite, chlorure, orthophosphate, sulfate et silicate par détection photométrique.

ISO 6878 : 2004 - Qualité de l'eau - Dosage du phosphore – Méthode spectrométrique au molybdate d'ammonium.

