

147

Norme internationale



6878/1

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION • МЕЖДУНАРОДНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ • ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

**Qualité de l'eau — Dosage du phosphore —
Partie 1 : Dosage spectrométrique à l'aide du molybdate
d'ammonium**

Water quality — Determination of phosphorus — Part 1: Ammonium molybdate spectrometric method

Première édition — 1986-02-01

ITeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 6878-1:1986

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1c779b31-4322-44a5-ba9d-d1fbb25629b/iso-6878-1-1986>

CDU 543.3 : 543.42 : 546.185

Réf. n° : ISO 6878/1-1986 (F)

Descripteurs : eau, qualité, analyse chimique, dosage, phosphore, méthode spectrométrique.

Prix basé sur 11 pages

Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO, participent également aux travaux.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour approbation, avant leur acceptation comme Normes internationales par le Conseil de l'ISO. Les Normes internationales sont approuvées conformément aux procédures de l'ISO qui requièrent l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 6878/1 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 147, *Qualité de l'eau*.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
ISO 6878-1:1986
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1c779b31-4322-44a5-ba9d-d1fbb25629b/iso-6878-1-1986>

Sommaire

	Page
0 Introduction	1
1 Objet et domaine d'application	1
2 Principe	1
Section un : Dosage des orthophosphates	2
3 Réactifs	2
4 Appareillage	3
5 Échantillonnage et échantillons	3
6 Mode opératoire	3
7 Expression des résultats	4
8 Procès-verbal d'essai	5
Section deux : Dosage des orthophosphates par extraction	5
9 Réactifs	5
10 Échantillonnage et échantillons	5
11 Mode opératoire	5
12 Expression des résultats	6
13 Procès-verbal d'essai	6
Section trois : Dosage des phosphates hydrolysables et des orthophosphates	6
14 Réactifs	6
15 Appareillage	6
16 Échantillonnage et échantillons	6
17 Mode opératoire	6
18 Expression des résultats	7
19 Procès-verbal d'essai	7

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sis/1c779b31-4322-44a5-ba9d-d1fb2562f9b/iso-6878-1-1986>

Section quatre : Dosage du phosphore total	8
20 Réactifs	8
21 Appareillage	8
22 Échantillonnage et échantillons	8
23 Mode opératoire	8
24 Expression des résultats	9
25 Procès-verbal d'essai	10
Bibliographie	11
Annexe : Interférences	12

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 6878-1:1986

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1c779b31-4322-44a5-ba9d-d1fbb25629b/iso-6878-1-1986>

Qualité de l'eau — Dosage du phosphore — Partie 1: Dosage spectrométrique à l'aide du molybdate d'ammonium

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

0 Introduction

La présente partie de l'ISO 6878 est relative au dosage des composés phosphorés présents dans les eaux souterraines, de surface et résiduares à des concentrations variables, à l'état dissous et non dissous.

Une méthode spectrométrique après minéralisation à l'acide sulfurique et à l'acide perchlorique, pour des eaux résiduares fortement polluées, fera l'objet de l'ISO 6878/2.

1 Objet et domaine d'application

La présente partie de l'ISO 6878 spécifie des méthodes de dosage

- des orthophosphates (**section un**);
- des orthophosphates par extraction (**section deux**);
- des orthophosphates et des phosphates hydrolysables (**section trois**);
- du phosphore soluble et du phosphore total par décomposition (**section quatre**).

Les méthodes peuvent être appliquées à toutes les eaux. Les teneurs en phosphate peuvent être déterminées sans dilution pour des échantillons dont les concentrations se situent entre 0,005 et 0,8 mg de P par litre.

Une procédure d'extraction permet de déterminer des concentrations en phosphore plus faibles avec une limite de détection d'environ 0,000 5 mg/l.

Voir l'annexe pour certaines interférences connues. Il peut y en avoir d'autres et il est nécessaire de vérifier s'il en existe et d'agir en conséquence pour les supprimer.

2 Principe

Réaction des ions orthophosphates avec une solution acide contenant des ions de molybdate et d'antimoine pour former un complexe d'antimonyl-phosphomolybdate.

Réduction du complexe par l'acide ascorbique pour former un complexe de molybdène fortement coloré en bleu. Mesurage de l'absorbance de ce complexe pour déterminer la concentration en orthophosphates présents. Les polyphosphates et certains composés organophosphorés sont dosés après transformation, par hydrolyse par l'acide sulfurique, en orthophosphates réagissant au molybdate.

De nombreux composés organophosphorés sont transformés en orthophosphates par minéralisation à l'aide de persulfate. Une minéralisation sulfo-nitrique est utilisée lorsqu'un traitement plus énergique est nécessaire.

Section un : Dosage des orthophosphates

3 Réactifs

Au cours de l'analyse, sauf indication contraire, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue, et de l'eau distillée ayant une teneur en phosphates négligeable par rapport à la plus faible concentration devant être déterminée dans les échantillons.

Une eau de robinet ordinaire bien distillée dans un appareillage entièrement en verre est généralement satisfaisante; de l'eau déionisée peut être utilisée, mais sa teneur en phosphates et en phosphore total doit être vérifiée conformément aux procédures indiquées dans la bibliographie.

3.1 Acide sulfurique, solution, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 9 \text{ mol/l}$.

Introduire $500 \pm 5 \text{ ml}$ d'eau dans un bécher de 2 l. Ajouter avec précaution, sous agitation continue, $500 \pm 5 \text{ ml}$ d'acide sulfurique ($\rho = 1,84 \text{ g/ml}$).

3.2 Acide sulfurique, solution, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4,5 \text{ mol/l}$.

Introduire $500 \pm 5 \text{ ml}$ d'eau dans un bécher de 2 l. Ajouter avec précaution, sous agitation continue, $500 \pm 5 \text{ ml}$ d'acide sulfurique (3.1) et bien mélanger.

3.3 Acide sulfurique, solution, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol/l}$.

Introduire $300 \pm 3 \text{ ml}$ d'eau dans un bécher de 1 l. Ajouter avec précaution $110 \pm 2 \text{ ml}$ de solution d'acide sulfurique (3.1), sous agitation continue avec refroidissement. Diluer à $500 \pm 2 \text{ ml}$ avec de l'eau et bien mélanger.

3.4 Hydroxyde de sodium, solution, $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/l}$.

Dissoudre 80 g d'hydroxyde de sodium en pastilles dans l'eau, refroidir et diluer à 1 litre avec de l'eau.

3.5 Acide ascorbique, solution à 100 g/l.

Dissoudre 10 g d'acide ascorbique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) dans 100 ml d'eau.

Conserver dans une bouteille en verre foncé au réfrigérateur, auquel cas le réactif reste stable pendant 2 semaines; il peut être utilisé tant qu'aucune coloration n'apparaît.

3.6 Molybdate acide, solution I.

Dissoudre 13 g d'heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ dans 100 ml d'eau. Dissoudre 0,35 g de tartrate de potassium et d'antimoine hémi-hydraté $[\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}]$ dans 100 ml d'eau.

Ajouter, tout en agitant, la solution de molybdate à 300 ml d'une solution d'acide sulfurique (3.1). Ajouter la solution de tartrate et bien mélanger.

Conservé dans une bouteille en verre inactinique, ce réactif est stable pendant au moins 2 mois.

3.7 Molybdate acide, solution II.

Ajouter 230 ml d'acide sulfurique à 9 mol/l (3.1) à 70 ml d'eau. Refroidir, puis ajouter les solutions de molybdate et de tartrate comme indiqué en 3.6. Ce réactif est utilisé lorsque les échantillons ont été acidifiés avec 1 ml d'acide sulfurique à 4,5 mol/l (3.2) par 100 ml d'échantillon (voir sections trois et quatre).

Ce réactif est stable pendant au moins 2 mois.

3.8 Réactif de compensation de la turbidité et de la coloration.

Mélanger deux parties en volume de la solution d'acide sulfurique à 9 mol/l (3.1) et une partie en volume de la solution d'acide ascorbique (3.5).

Conservé dans une bouteille en verre inactinique et au réfrigérateur, ce réactif est stable pendant plusieurs semaines.

3.9 Thiosulfate de sodium pentahydraté, solution à 12,0 g/l.

Dissoudre 12 g de thiosulfate de sodium pentahydraté ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) dans 100 ml d'eau, puis ajouter environ 50 mg de carbonate de sodium (Na_2CO_3) anhydre, comme agent conservateur.

Conservé dans une bouteille en verre inactinique, ce réactif est stable pendant plusieurs semaines.

3.10 Orthophosphate, solution mère correspondant à 50 mg de P par litre.

Sécher quelques grammes de dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4) jusqu'à masse constante à 105 °C. Dissoudre 0,219 7 g de KH_2PO_4 dans 800 ml environ d'eau contenus dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Ajouter 10 ml de solution d'acide sulfurique à 4,5 mol/l (3.2) et compléter au volume avec de l'eau.

Conservée dans un flacon en verre bien bouché, cette solution est stable pendant au moins 1 semaine. Une réfrigération est recommandée.

3.11 Orthophosphate, solution étalon correspondant à 2 mg de P par litre.

Ajouter à la pipette 20 ml de la solution mère d'orthophosphate (3.10) dans une fiole jaugée de 500 ml. Compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

Préparer cette solution le jour de l'emploi.

1 ml de cette solution étalon contient 2 µg de P.

4 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

4.1 Spectromètre, du type à prisme ou à réseau, ou du type à filtre, susceptible de recevoir des cuves optiques de 10 à 50 mm d'épaisseur.

Le spectromètre choisi doit convenir pour la mesure de l'absorbance dans les régions du spectre visible et proches de l'infrarouge. La longueur d'onde la plus sensible est 880 nm, mais si une perte de sensibilité est admissible, l'absorbance peut être mesurée à 700 nm.

NOTE — La limite de détection de la méthode est abaissée si l'on peut disposer d'un spectromètre susceptible de recevoir des cuves de 100 mm d'épaisseur.

4.2 Ensemble filtrant, pouvant recevoir une membrane filtrante de porosité 0,45 μm .

NOTE SUR LA PRÉPARATION DE LA VERRERIE

Toute la verrerie doit être lavée avec une solution chaude d'acide chlorhydrique (environ 2 mol/l) et rincée soigneusement avec de l'eau avant utilisation. Ne pas utiliser de détergents contenant des phosphates.

Il est préférable de n'utiliser cette verrerie que pour le dosage du phosphore. Après usage, elle doit être lavée comme indiqué ci-dessus et conservée fermée jusqu'à réemploi.

La verrerie utilisée pour la phase de développement de la coloration doit être rincée de temps en temps avec une solution d'hydroxyde de sodium (3.4) afin d'enlever les dépôts de complexe coloré qui ont tendance à adhérer en fines couches aux parois du verre.

5 Échantillonnage et échantillons

5.1 Échantillonnage

Recueillir des échantillons pour laboratoire dans des bouteilles en polyéthylène, polychlorure de vinyle ou, de préférence, en verre. En cas de faible concentration de phosphate, l'emploi des bouteilles en verre est indispensable.

5.2 Préparation de l'échantillon pour essai

Filtrer l'échantillon pour laboratoire (5.1) dans les 4 h après l'échantillonnage. Si l'échantillon a été conservé au froid entre-temps, l'amener à la température ambiante avant de le filtrer.

Filtrer l'échantillon de préférence sur une membrane filtrante de porosité 0,45 μm (voir notes 1 et 2), préalablement rincée pour être rendue exempte de phosphates par passage de 200 ml d'eau chauffée à 30 à 40 °C. Éliminer les eaux de rinçage. Éliminer les premiers 10 ml du filtrat de l'échantillon et recueillir le reste dans une bouteille en verre propre et sèche pour le dosage immédiat des orthophosphates comme indiqué au chapitre 6.

Si le pH du filtrat n'est pas situé entre 3 et 10, l'ajuster avec une solution d'hydroxyde de sodium (3.4) ou une solution d'acide sulfurique à 2 mol/l (3.3).

NOTES

1 Le temps de filtration ne doit pas excéder 10 min. Si nécessaire, prendre un filtre de plus grand diamètre.

2 La membrane filtrante doit être contrôlée au point de vue teneur en phosphore. Des membranes filtrantes exemptes de phosphore sont disponibles dans le commerce.

6 Mode opératoire

6.1 Prise d'essai

Le volume maximum de la prise d'essai à utiliser est de 40 ml. Ceci convient pour le dosage de concentrations d'orthophosphate allant jusqu'à $\rho_P = 0,8$ mg/l en utilisant une cuve optique de 10 mm d'épaisseur, pour mesurer l'absorbance du complexe coloré formé par réaction avec le molybdate acide. De plus petites prises d'essai peuvent être utilisées, selon le cas, afin de se conformer à des concentrations plus élevées en phosphates, comme indiqué au tableau 1. Des concentrations en phosphates aux valeurs inférieures des gammes d'étalonnage sont déterminées au mieux dans une cuve optique de 40 ou 50 mm d'épaisseur.

Tableau 1

Concentration en orthophosphate mg/l	Volume de prise d'essai ml	Épaisseur de la cuve optique mm
0,0 à 0,8	40,0	10
0,0 à 1,6	20,0	10
0,0 à 3,2	10,0	10
0,0 à 6,4	5,0	10
0,0 à 0,2	40,0	40 ou 50

6.2 Essai à blanc

Effectuer, parallèlement au dosage, un essai à blanc, en suivant le même mode opératoire et en utilisant les mêmes quantités de réactifs que dans le dosage, mais en employant le volume approprié d'eau à la place de la prise d'essai.

6.3 Étalonnage

6.3.1 Préparation de la gamme d'étalonnage

Transférer à l'aide d'une pipette, 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 et 10,0 ml de la solution étalon d'orthophosphate (3.11) dans des fioles jaugées de 50 ml. Diluer avec de l'eau à environ 40 ml. Procéder en conséquence pour un autre domaine de concentration en phosphate.

6.3.2 Développement de la coloration

Ajouter dans chaque fiole, tout en agitant, 1 ml d'acide ascorbique (3.5), puis 2 ml de solution I de molybdate acide (3.6). Compléter au volume avec de l'eau et bien mélanger.

6.3.3 Mesurages spectrométriques

Mesurer l'absorbance de chaque solution entre 10 et 30 min, à 880 nm, ou à 700 nm, si une perte de sensibilité est admissible. Utiliser de l'eau dans la cuve de référence.

6.3.4 Établissement de la courbe d'étalonnage

Tracer une courbe d'absorbance en fonction de la concentration en phosphore, exprimée en milligrammes de P par litre, des solutions étalons. La relation entre la concentration et l'absorbance est linéaire. Déterminer l'inverse de la pente de la courbe.

Contrôler la courbe d'étalonnage de temps en temps, en particulier chaque fois que l'on utilise de nouveaux lots de réactifs chimiques. Effectuer une mesure sur une solution d'étalonnage pour chaque série d'échantillons.

6.4 Dosage

6.4.1 Développement de la coloration

Introduire à la pipette le volume choisi de la prise d'essai dans une fiole jaugée de 50 ml et diluer si nécessaire à 40 ± 2 ml avec de l'eau. Procéder comme indiqué en 6.3.2.

NOTES

1 Si l'échantillon pour essai contient de l'arséniate(V), il doit être réduit en arsénite par le thiosulfate. La réduction en arsénite est quantitative jusqu'à une concentration en arséniate d'au moins 2 mg d'As par litre.

Transférer, avec une pipette, 40 ml au maximum de l'échantillon pour essai dans une fiole jaugée de 50 ml. Ajouter 1 ml d'acide ascorbique (3.5) et 1 ml de la solution de thiosulfate (3.9). Homogénéiser et laisser se produire la réduction pendant 10 ± 1 min, puis ajouter 2 ml de la solution II de molybdate acide (3.7) et compléter avec de l'eau.

2 Si l'échantillon pour essai est trouble ou coloré, mesurer l'absorbance du filtrat de l'échantillon, auquel sont ajoutés 3 ml du réactif de compensation de la turbidité et de la coloration (3.8). L'absorbance de cette solution est retranchée de la valeur mesurée conformément à 6.4.2.

3 Une absorbance mesurée à 700 nm représente une perte d'environ 30 % de la sensibilité à 880 nm.

6.4.2 Mesurages spectrométriques

Voir 6.3.3.

NOTE — Si la prise d'essai a été traitée au thiosulfate, en raison d'une interférence par l'arséniate, effectuer les mesurages après 10 min au plus tard, du fait que la solution pourrait se décolorer.

7 Expression des résultats

7.1 Mode de calcul

La concentration en orthophosphate, ρ_P , exprimée en milligrammes par litre, est donnée par l'équation

$$\rho_P = \frac{(A - A_0)fV_{\max}}{V_s}$$

où

A est l'absorbance de la prise d'essai;

A_0 est l'absorbance de l'essai à blanc;

f est l'inverse de la pente de la courbe d'étalonnage (6.4);

V_{\max} est le volume maximal de la prise d'essai (40 ml);

V_s est le volume, en millilitres, de la prise d'essai.

Ramener les concentrations en masse de phosphore aux valeurs arrondies suivantes, selon la gamme de concentration, mais pas à plus de trois chiffres significatifs:

$\rho_P < 0,1$ mg/l à 0,001 mg/l près;

$0,1 \leq \rho_P < 10$ mg/l à 0,01 mg/l près;

$\rho_P \geq 10$ mg/l à 0,1 mg/l près.

7.2 Fidélité

Un essai interlaboratoire, faisant intervenir 16 laboratoires, a fourni les valeurs données dans le tableau 2.

NOTE — Pour les interférences, voir l'annexe.

Tableau 2

Échantillon	Nombre d'échantillons n	Moyenne $\mu\text{g/l}$	Écart-type		
			répétabilité		reproductibilité relatif (%)
			absolu ($\mu\text{g/l}$)	absolu ($\mu\text{g/l}$)	
Orthophosphate en présence de polyphosphate	70	57,6	2,20	10,8	18,8
Orthophosphate	69	312,7	4,81	32,4	10,4
Orthophosphate en présence d'arséniate et de polyphosphate	78	192,0	4,01	34,8	17,6
Orthophosphate en présence d'arséniate	78	101,3	5,77	22,1	21,8

8 Procès-verbal d'essai

Le procès-verbal d'essai doit contenir les indications suivantes :

- a) tous les renseignements nécessaires à l'identification complète de l'échantillon ;
- b) la référence à la présente partie de l'ISO 6878 ;

- c) une référence à la méthode utilisée ;
- d) les résultats obtenus ;
- e) les conditions de l'essai ;
- f) tous les détails opératoires non prévus dans la présente section ou facultatifs, ainsi que tous les incidents susceptibles d'avoir eu une influence sur les résultats.

Section deux : Dosage des orthophosphates par extraction

Ce mode opératoire n'est pas applicable lorsque la concentration en phosphates de l'échantillon est inférieure à 10 µg/l.

9 Réactifs

Réactifs spécifiés en 3.5 et 3.6, et

9.1 Hexanol-1 (C₆H₁₃OH).

9.2 Éthanol (C₂H₅OH).

9.3 Orthophosphate, solution étalon, correspondant à 0,5 mg de P par litre.

Transférer à la pipette 5,0 ml de la solution mère d'orthophosphate (3.10.1) dans une fiole jaugée de 500 ml. Compléter au volume avec de l'eau et bien mélanger.

Préparer cette solution le jour de l'emploi.

10 Échantillonnage et échantillons

Voir chapitre 5.

11 Mode opératoire

11.1 Prise d'essai

À l'aide d'une éprouvette graduée, introduire 350 ml de l'échantillon pour essai (5.2) dans une ampoule à décanter de 500 ml.

11.2 Essai à blanc

Effectuer, parallèlement au dosage, un essai à blanc, en suivant le même mode opératoire, et en utilisant les mêmes quantités de réactifs que dans le dosage, mais en prenant 350 ml d'eau à la place de la prise d'essai.

11.3 Étalonage

11.3.1 Préparation de la gamme d'étalonnage

Transférer, à l'aide d'une microburette, 1,4 ; 2,8 ; 4,2 ; 5,6 et 7,0 ml de solution étalon d'orthophosphate (9.3) dans une

série de cinq ampoules à décanter de 500 ml. Diluer chaque solution à 350 ± 10 ml avec de l'eau et agiter pour mélanger. Ces solutions représentent des concentrations d'orthophosphate, ρ_P , respectivement de 2 ; 4 ; 6 ; 8 et 10 µg/l.

11.3.2 Développement de la coloration

Introduire dans chaque fiole, tout en agitant, 7,0 ± 0,1 ml de solution d'acide ascorbique (3.5) et 14,0 ± 0,1 ml de solution I de molybdate acide (3.6).

Après 15 min, ajouter 40,0 ± 0,1 ml d'hexanol-1 (9.1) dans chaque fiole ; boucher puis agiter les fioles vigoureusement pendant 1 min. Laisser les phases se séparer et introduire à la pipette 30,0 ml de chacun des extraits d'hexanol-1 de la couche supérieure, dans une série de fioles jaugées de 50 ml, sèches. Ajouter 1,0 ± 0,2 ml d'éthanol (9.2) dans chaque fiole et diluer chaque solution au volume avec de l'hexanol-1 (9.1). Éliminer la phase aqueuse inférieure des ampoules à décanter.

11.3.3 Mesurages spectrométriques

Mesurer l'absorbance de chaque solution à 680 nm dans des cuves optiques de 40 ou 50 mm d'épaisseur par rapport à l'hexanol-1 dans la cuve de référence.

11.3.4 Établissement de la courbe d'étalonnage

Tracer une courbe d'absorbance en fonction de la concentration en phosphore, exprimée en microgrammes par litre, des solutions d'étalonnage. Déterminer l'inverse de la pente de la courbe.

Contrôler la courbe d'étalonnage de temps en temps, en particulier chaque fois que l'on utilise de nouveaux lots de réactifs chimiques.

11.4 Dosage

11.4.1 Développement de la coloration

Traiter la prise d'essai (11.1) comme spécifié en 11.3.2 pour les solutions d'étalonnage.

11.4.2 Mesurages spectrométriques

Voir 11.3.3.