

## ARRETES, DECISIONS ET AVIS

### MINISTERE DU COMMERCE

**Arrêté du 5 Jomada Ethania 1439 correspondant au 21 février 2018 rendant obligatoire la méthode de dosage du phosphore dans l'eau par spectrométrie au molybdate d'ammonium.**

-----

Le ministre du commerce,

Vu le décret présidentiel n° 17-243 du 25 Dhou El Kaâda 1438 correspondant au 17 août 2017 portant nomination des membres du Gouvernement ;

Vu le décret exécutif n° 90-39 du 30 janvier 1990, modifié et complété, relatif au contrôle de la qualité et à la répression des fraudes ;

Vu le décret exécutif n° 02-453 du 17 Chaoual 1423 correspondant au 21 décembre 2002 fixant les attributions du ministre du commerce ;

Vu le décret exécutif n° 11-125 du 17 Rabie Ethani 1432 correspondant au 22 mars 2011 relatif à la qualité de l'eau de consommation humaine ;

Vu le décret exécutif n° 13-328 du 20 Dhou El Kaâda 1434 correspondant au 26 septembre 2013 fixant les conditions et les modalités d'agrément des laboratoires au titre de la protection du consommateur et de la répression des fraudes ;

Vu le décret exécutif n° 17-62 du 10 Jomada El Oula 1438 correspondant au 7 février 2017 relatif aux conditions et aux caractéristiques d'apposition de marquage de conformité aux règlements techniques ainsi que les procédures de certification de conformité ;

Vu l'arrête interministériel du 22 Dhou El Hidja 1426 correspondant au 22 janvier 2006, modifié et complété, fixant les proportions d'éléments contenus dans les eaux minérales naturelles et les eaux de sources ainsi que les conditions de leur traitement ou les adjonctions autorisées ;

**Arrête :**

Article 1er. — En application des dispositions de l'article 19 du décret exécutif n° 90-39 du 30 janvier 1990, modifié et complété, susvisé, le présent arrêté a pour objet de rendre obligatoire la méthode de dosage du phosphore dans l'eau par spectrométrie au molybdate d'ammonium.

Art. 2. — Pour le dosage du phosphore dans l'eau par spectrométrie au molybdate d'ammonium, les laboratoires du contrôle de la qualité et de la répression des fraudes et les laboratoires agréés à cet effet doivent employer la méthode jointe en annexe du présent arrêté.

Cette méthode doit être utilisée par le laboratoire lorsqu'une expertise est ordonnée.

Art. 3. — Le présent arrêté sera publié au *Journal officiel* de la République algérienne démocratique et populaire.

Fait à Alger, le 5 Jomada Ethania 1439 correspondant au 21 février 2018.

Mohamed BENMERADI.

-----

### ANNEXE

#### METHODE DE DOSAGE DU PHOSPHORE DANS L'EAU PAR SPECTROMETRIE AU MOLYBDATE D'AMMONIUM

##### 1. DOMAINE D'APPLICATION :

La présente méthode spécifie des techniques de dosage :

- des orthophosphates (4) ;
- des orthophosphates après extraction au solvant (5) ;
- des phosphates hydrolysables et des orthophosphates (6) ;
- du phosphore total après décomposition (7) et (8).

Ces techniques sont applicables à tous les types d'eau, y compris l'eau de mer et les effluents.

Des concentrations en phosphore comprises entre 0,005 mg/l et 0,8 mg/l peuvent être déterminées sans dilution des échantillons.

L'extraction au solvant permet de déterminer des concentrations en phosphore plus faibles avec une limite de détection d'environ 0,0005 mg/l.

##### 2. INTERFERENCES :

Il est recommandé de vérifier l'existence des interférences afin d'agir en conséquence pour les éliminer.

##### 2.1 Silicates :

Les concentrations en silicates jusqu'à 5 mg/l silice (Si) ne causent pas d'interférences. Des concentrations plus élevées peuvent toutefois augmenter l'absorbance.

Après un temps de réaction de 30 min, les valeurs indiquées au tableau ci après, ont été obtenues.

**Tableau - Influence des ions silicates sur le résultat de l'analyse**

Concentration en silicates, sous forme de silice (Si) (mg/l)	Concentration équivalente en phosphates, sous forme de phosphore (P) (mg/l)
10	0,005
25	0,015
50	0,025

### 2.2 Arséniates :

L'arséniate produit une couleur semblable à celle produite par l'orthophosphate. Cette interférence peut être éliminée par réduction de l'arséniate en arsénite (4.4.4.1.1) par le thiosulfate de sodium (4.1.9)

### 2.3 Soufre (S) sous forme de sulfure :

Des concentrations en soufre sous forme de sulfure jusqu'à 2 mg/l soufre (S) sont tolérées. Des concentrations plus élevées peuvent être ramenées à un niveau acceptable par passage d'azote gazeux à travers l'échantillon acidifié [acidification conformément à (6.4.1)].

### 2.4 Fluorures (F) :

Des concentrations en fluorures jusqu'à 70 mg/l sont tolérées. Des concentrations supérieures à 200 mg/l inhibent totalement le développement de la coloration.

### 2.5 Métaux de transition :

**2.5.1** Le fer influe sur l'intensité de la coloration. L'effet n'atteint pas 5 % à une concentration de 10 mg/l fer (Fe). L'augmentation de la coloration due au vanadate ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) est linéaire, elle représente environ 5 % pour une concentration de 10 mg/l de vanadium.

**2.5.2** Le chrome (III) et le chrome (VI) jusqu'à des concentrations de 10 mg/l n'interfèrent pas, mais une concentration d'environ 50 mg/l chrome (Cr) augmente l'absorbance d'environ 5 %.

**2.5.3** Le cuivre jusqu'à des concentrations de 10 mg/l n'interfère pas.

### 2.6 Eau de mer :

Les variations de la salinité ont une influence négligeable sur l'intensité de la coloration.

### 2.7 Nitrites :

Il peut se produire une décoloration si la concentration en nitrites dépasse 3,29 mg/l. Un léger excès d'acide sulfamique ( $\text{H}_3\text{NSO}_3$ ) décompose efficacement les nitrites, 100 mg de cet acide suffisent pour traiter une concentration en nitrites de 32,9 mg/l.

### 3. PRINCIPE :

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

Réduction de ce complexe par l'acide ascorbique pour former un complexe de bleu de molybdène de couleur vive. 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 à l'aide d'acide nitrique et d'acide sulfurique est utilisée lorsqu'un traitement plus énergétique est nécessaire.

### 4. DOSAGE DES ORTHOPHOSPHATES :

#### 4.1 Réactifs :

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

Pour les faibles teneurs en phosphates, il est recommandé d'utiliser de l'eau bidistillée dans un appareillage entièrement en verre.

#### 4.1.1 Solution d'acide sulfurique, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 9 \text{ mol/l}$ .

Introduire 500 ml  $\pm$  5 ml d'eau dans un bécher de 2 l. Ajouter avec précaution sous agitation et refroidissement continu 500 ml  $\pm$  5 ml d'acide sulfurique,  $\rho = 1,84 \text{ g/ml}$ . Bien mélanger et laisser la solution refroidir à température ambiante.

#### 4.1.2 Solution d'acide sulfurique, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 4,5 \text{ mol/l}$ .

Introduire 500 ml  $\pm$  5 ml d'eau dans un bécher de 2 l. Avec précaution, ajouter sous agitation et refroidissement continu 500 ml  $\pm$  5 ml d'acide sulfurique (4.1.1). Bien mélanger et laisser la solution refroidir à température ambiante.

#### 4.1.3 Solution d'acide sulfurique, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 2 \text{ mol/l}$ .

Introduire 300 ml  $\pm$  3 ml d'eau dans un bécher de 1 l. Avec précaution, ajouter sous agitation et refroidissement continu 110 ml  $\pm$  2 ml de la solution d'acide sulfurique (4.1.1). Dans une fiole jaugée, diluer à 500 ml  $\pm$  2 ml avec de l'eau et bien mélanger.

**4.1.4 Solution d'hydroxyde de sodium,**  
 $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/l}$  :

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

**4.1.5 Solution d'acide ascorbique,**

$$\rho(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 100 \text{ g/l} :$$

Dissoudre 10 g  $\pm$  0,5 g d'acide ascorbique dans 100 ml  $\pm$  5 ml d'eau.

**NOTE :**

La solution reste stable pendant deux semaines si elle est conservée au réfrigérateur dans un flacon en verre ambré, elle peut être utilisée tant qu'aucune coloration n'apparaît.

**4.1.6 Molybdate acide, Solution I :**

Dissoudre 13 g  $\pm$  0,5 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  $\pm$  5 ml d'eau. Dissoudre 0,35 g  $\pm$  0,05 g de tartrate de potassium et d'antimoine hemihydraté  $[\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}]$  dans 100 ml  $\pm$  5 ml d'eau.

Ajouter la solution de molybdate à 300 ml  $\pm$  5 ml d'acide sulfurique (4.1.1) sous agitation continue.

Ajouter la solution de tartrate et bien mélanger.

**NOTE :**

Ce réactif reste stable pendant au moins deux (2) mois s'il est conservé dans un flacon en verre ambré.

**4.1.7 Molybdate acide, solution II :**

Ajouter avec précaution 230 ml  $\pm$  0,5 ml d'acide sulfurique (4.1.1) à 70 ml  $\pm$  5 ml d'eau, puis refroidir. Dissoudre 13 g  $\pm$  0,5 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  $\pm$  5 ml d'eau. L'ajouter à la solution acide et bien mélanger. Dissoudre 0,35 g  $\pm$  0,05 g de tartrate de potassium et d'antimoine hémihydraté  $[\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}]$  dans 100 ml  $\pm$  5 ml d'eau. L'ajouter à la solution de molybdate acide et bien mélanger.

Ce réactif est utilisé quand l'échantillon est acidifié à l'aide d'acide sulfurique (4.1.2) (points 6, 7 et 8).

**NOTE :**

Ce réactif reste stable pendant au moins deux (2) mois s'il est conservé dans un flacon en verre ambré.

**4.1.8 Réactif de compensation de la turbidité et de la coloration :**

Mélanger deux parties en volume d'acide sulfurique (4.1.2) et une partie en volume d'acide ascorbique (4.1.5).

**NOTE :**

Ce réactif reste stable plusieurs semaines s'il est conservé au réfrigérateur, dans un flacon en verre ambré.

**4.1.9 Solution de thiosulfate de sodium pentahydraté,**  
 $\rho(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 12 \text{ g/l}$  :

Dissoudre 1,20 g  $\pm$  0,05 g de thiosulfate de sodium pentahydraté dans 100 ml  $\pm$  5 ml d'eau. Ajouter 0,05 g  $\pm$  0,005 g de carbonate de sodium anhydre ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) comme agent conservateur.

**NOTE :**

Ce réactif reste stable pendant, au moins, quatre semaines s'il est conservé dans un flacon en verre ambré.

**4.1.10 Solution mère étalon d'orthophosphate,**  
 $\rho_P = 50 \text{ mg/l}$  :

Sécher quelques grammes de dihydrogénophosphate ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) de potassium jusqu'à masse constante à 105 °C.

Dissoudre 0,2197 g  $\pm$  0,0002 g de ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) dans 800 ml  $\pm$  10 ml d'eau dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Ajouter 10 ml  $\pm$  0,5 ml d'acide sulfurique (4.1.2) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Il est également possible d'utiliser une solution mère disponible dans le commerce.

**NOTE :**

Cette solution reste stable pendant, au moins, trois mois si elle est conservée dans un flacon en verre bien bouché. Une réfrigération à environ 4 °C est recommandée.

**4.1.11 Solution étalon d'orthophosphate,  $\rho_P = 2 \text{ mg/l}$  :**

A l'aide d'une pipette, introduire 20 ml  $\pm$  0,01 ml de solution mère étalon d'orthophosphate (4.1.10) dans une fiole jaugée de 500 ml. Compléter au volume avec de l'eau et bien mélanger.

Préparer et utiliser cette solution le jour de l'emploi.

**NOTE :**

1 ml de cette solution étalon contient 2  $\mu\text{g}$  d'orthophosphate.

**4.1.12 Acide chlorhydrique,  $\rho(\text{HCl}) = 1,19 \text{ g/ml}$ .**

**4.1.13 Acide chlorhydrique,  $c(\text{HCl}) = 2,5 \text{ mol/l}$  :**

Ajouter avec précaution 200 ml  $\pm$  10 ml d'acide chlorhydrique (4.1.12) dans 500 ml  $\pm$  10 ml d'eau. Mélanger et laisser refroidir à température ambiante. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

**4.2 Appareillage :**

**4.2.1 Spectromètre** de type à prisme, à réseau ou à filtre, capable de recevoir des cuves optiques de 10 mm à 50 mm d'épaisseur.

Le spectromètre choisi, doit, convenir pour la mesure de l'absorbance dans les régions du spectre visible et proche de l'infrarouge. La longueur d'onde la plus sensible est 880 nanomètres (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 s'il est possible de disposer d'un spectromètre capable de recevoir des cuves optiques de 100 mm d'épaisseur.

**4.2.2 Ensemble filtrant** pouvant recevoir une membrane filtrante de porosité nominale 0,45  $\mu\text{m}$ .

#### 4.2.3 Verrerie :

Avant utilisation, laver toute la verrerie avec une solution d'acide chlorhydrique (4.1.13) à environ 40 °C à 50 °C par exemple, puis rincer soigneusement à l'eau. Ne pas utiliser de détergents contenant des phosphates.

Il convient d'utiliser cette verrerie uniquement pour le dosage du phosphore. La nettoyer comme indiqué ci-dessus, après utilisation et la maintenir fermée jusqu'à réemploi.

Rincer de temps en temps la verrerie utilisée pour l'étape de développement de la coloration à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium (4.1.4), puis rincer soigneusement avec de l'eau (4.1), afin d'éliminer les dépôts de complexe coloré qui ont tendance à adhérer en fine couche aux parois de la verrerie.

#### 4.3 Prélèvement des échantillons :

##### 4.3.1 Prélèvement :

Recueillir les échantillons pour laboratoire dans des flacons en verre de préférence ou en polyéthylène ou polychlorure de vinyle.

En cas de faibles concentrations en phosphates, utiliser des flacons en verre.

Il convient d'éviter d'utiliser des flacons d'échantillonnage munis de couvercles car ces derniers peuvent contenir du phosphore.

##### 4.3.2 Préparation de l'échantillon pour essai :

Filtrer l'échantillon pour laboratoire (4.3.1) dans les 4 h qui suivent le prélèvement. Si entre temps l'échantillon a été conservé au frais, l'amener à température ambiante avant filtration.

Afin d'en éliminer les phosphates, laver une membrane filtrante de porosité nominale 0,45  $\mu\text{m}$  avec 200 ml d'eau préalablement chauffée entre 30 °C et 40 °C environ. Éliminer ces eaux de rinçage. Filtrer l'échantillon et rejeter les 10 premiers millilitres de filtrat. Recueillir le reste dans un flacon en verre propre et sec pour procéder immédiatement au dosage des orthophosphates (4.4.4).

Si le pH du filtrat n'est pas compris entre 3 et 10, l'ajuster avec une solution d'hydroxyde de sodium (4.1.4) ou d'acide sulfurique (4.1.3).

Il convient que la durée de filtration ne dépasse pas 10 min. Si nécessaire, il convient d'utiliser un filtre de plus grand diamètre.

Il convient soit de contrôler la teneur en phosphore de la membrane filtrante soit de la laver selon la technique décrite ci-dessus. Egalement de laver selon cette technique, les membranes filtrantes commercialisées comme étant exemptes de phosphore.

#### 4.4 Mode opératoire :

##### 4.4.1 Prise d'essai :

Prélever une prise d'essai inférieure ou égale à 40 ml. Ce volume maximal convient pour déterminer des concentrations en orthophosphates allant jusqu'à  $\rho_P = 0,8$  mg/l, en utilisant une cuve optique de 10 mm d'épaisseur. Des prises d'essai de plus faible volume doivent être utilisées pour des concentrations en phosphates plus élevées, comme le montre le tableau ci-dessous. De la même manière, les faibles concentrations en phosphates peuvent être déterminées en mesurant l'absorbance dans une cuve optique de 40 mm ou 50 mm d'épaisseur.

**Tableau - Volumes et concentrations de l'échantillon**

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

##### 4.4.2 Essai à blanc :

Parallèlement au dosage, effectuer un essai à blanc en suivant le même mode opératoire et en utilisant les mêmes quantités de réactifs du dosage, mais en remplaçant la prise d'essai par le volume d'eau approprié.

##### 4.4.3 Etalonnage :

###### 4.4.3.1 Préparation des solutions d'étalonnage :

A l'aide d'une pipette volumétrique, transférer dans des fioles jaugées de 50 ml des volumes appropriés de la solution étalon d'orthophosphate (4.1.11), par exemple 1 ml, 2 ml, 3 ml, 4 ml, 5 ml, 6 ml, 7 ml, 8 ml, 9 ml et 10 ml. Diluer avec de l'eau à environ 40 ml. Ces solutions représentent des concentrations en orthophosphates  $\rho_P = 0,04$  mg/l à 0,4 mg/l.

Procéder en conséquence pour les autres gammes de concentration en phosphates indiquées au tableau ci-dessus.

###### 4.4.3.2 Développement de la coloration :

Tout en agitant, introduire dans chaque fiole 1 ml d'acide ascorbique (4.1.5), puis 2 ml de solution 1 de molybdate acide (4.1.6). Compléter au volume avec de l'eau et bien mélanger.

##### NOTE :

Le mesurage de l'absorbance à 700 nm provoque une perte d'environ 30 % de la sensibilité obtenue à 880 nm.

#### 4.4.3.3 Mesurages spectrométriques :

A l'aide du spectromètre (4.2.1), mesurer l'absorbance de chaque solution à 880 nm au bout d'une durée comprise entre 10 min et 30 min, ou à 700 nm si une perte de sensibilité est admissible. Utiliser de l'eau dans la cuve de référence.

#### 4.4.3.4 Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Représenter graphiquement l'absorbance (en ordonnée) en fonction de la teneur en phosphore (en abscisse), exprimée en milligrammes de phosphore par litre (mg/l), des solutions d'étalonnage. La relation entre l'absorbance et la concentration est linéaire. Déterminer la pente de la courbe.

Vérifier de temps en temps la linéarité de la courbe, en particulier lors de l'utilisation de nouveaux lots de réactifs chimiques.

#### 4.4.4 Dosage :

##### 4.4.4.1 Développement de la coloration :

###### 4.4.4.1.1 Mode opératoire normal :

A l'aide d'une pipette, introduire le volume choisi de prise d'essai (4.4.1),  $V_s$ , dans une fiole jaugée à un trait de 50 ml et, si nécessaire, diluer à environ 40 ml  $\pm$  2 ml avec de l'eau. Procéder comme indiqué en (4.4.3.2).

Si l'échantillon pour essai contient de l'arséniate, il convient de réduire ce dernier en arsénite par du thiosulfate en milieu acide. La réduction en arsénite est quantitative pour des concentrations en arséniate allant jusqu'à, au moins, 2 mg/l Arsenic (As), comme décrit ci-dessous.

A l'aide d'une pipette volumétrique, transférer au maximum 40 ml de l'échantillon pour essai dans une fiole jaugée de 50 ml. Ajouter 0,4 ml d'acide sulfurique (4.1.2), 1 ml de solution d'acide ascorbique (4.1.5) et 1 ml de solution de thiosulfate (4.1.9). Mélanger et laisser la réduction se dérouler pendant 10 min  $\pm$  1 min. Ajouter 2 ml de la solution II de molybdate acide (4.1.7). Compléter au volume avec de l'eau et bien mélanger.

Procéder comme indiqué en (4.4.3.3).

###### 4.4.4.1.2 Mode opératoire en cas d'échantillons troubles :

Si l'échantillon pour essai est trouble et/ou coloré, procéder comme indiqué ci-dessous.

Ajouter 3 ml du réactif de compensation de la turbidité et de la coloration (4.1.8) au volume de prise d'essai choisi. Diluer à 50 ml et mesurer l'absorbance.

Retrancher l'absorbance de cette solution de la valeur mesurée conformément à (4.4.3.3).

#### 4.4.4.2 Mesurages spectrométriques :

Procéder comme indiqué en (4.4.3.3).

Si la prise d'essai a été traitée au thiosulfate en raison d'interférences dues à l'arséniate, il convient d'effectuer les mesurages dans les 10 min, avant que la coloration s'atténue.

#### 4.5 Expression des résultats :

##### 4.5.1 Calcul :

Calculer la concentration en orthophosphates,  $\rho_p$ , exprimée en milligrammes par litre (mg/l), à l'aide de l'équation suivante :

$$\rho_p = \frac{(A - A_0) V_{max}}{f \times V_s}$$

Où :

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

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

$f$  : est la pente de la courbe d'étalonnage (4.4.3.4), exprimée en litres par milligramme (l/mg) ;

$V_{max}$  : est le volume de la fiole jaugée (50 ml), exprimé en millilitres (ml).

$V_s$  : est le volume réel de la prise d'essai, exprimé en millilitres (ml).

Consigner comme suit, les concentrations en masse de phosphore, sans toutefois dépasser trois chiffres significatifs :

–  $\rho_p < 0,1$  mg/l à 0,001 mg/l près.

–  $\rho_p < 10$  mg/l à 0,01 mg/l près.

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

##### NOTE :

Pour les interférences, il convient de se conformer au point 2. de la présente méthode.

#### 5. DOSAGE DES ORTHOPHOSPHATES APRES EXTRACTION AU SOLVANT :

##### 5.1 Applicabilité :

La présente technique n'est applicable que lorsque la concentration en phosphates de l'échantillon est inférieure à 0,01 mg/l phosphore (P). Elle est particulièrement appropriée dans le cas de l'eau de mer.

##### 5.2 Réactifs :

Utiliser les réactifs spécifiés en (4.1.5), (4.1.6) et (4.1.10), ainsi que :

**5.2.1 Hexan-1-ol** ( $C_6H_{13}OH$ ).

**5.2.2 Ethanol** ( $C_2H_5OH$ ).

**5.2.3 Orthophosphate, solution étalon**,  $\rho_p = 0,5$  mg/l phosphore (P).

A l'aide d'une pipette, transférer 5 ml  $\pm$  0,01 ml de la solution mère étalon d'orthophosphate (4.1.10) dans une fiole jaugée à un trait de 500 ml. Compléter au volume avec de l'eau et bien mélanger.

Préparer et utiliser cette solution le jour de l'emploi.

### 5.3 Prélèvement des échantillons :

Procéder comme indiqué en (4.3).

### 5.4 Mode opératoire :

#### 5.4.1 Prise d'essai :

A l'aide d'une éprouvette graduée, introduire 350 ml  $\pm$  5 ml de l'échantillon pour essai (4.3) dans une ampoule à décanter de 500 ml.

#### 5.4.2 Essai à blanc :

Parallèlement au dosage, effectuer un essai à blanc en suivant le même mode opératoire et en utilisant les mêmes quantités de réactifs du dosage, mais en remplaçant la prise d'essai par 350 ml d'eau.

#### 5.4.3 Etalonnage :

##### 5.4.3.1 Préparation des solutions d'étalonnage :

Ajouter 300 ml  $\pm$  10 ml d'eau dans cinq (5) ampoules à décanter. A l'aide d'une microburette, ajouter 1,4 ml, 2,8 ml, 4,2 ml, 5,6 ml et 7 ml de solution étalon d'orthophosphate (5.2.3) dans chaque ampoule à décanter de 500 ml. Diluer chaque solution à 350 ml  $\pm$  10 ml avec de l'eau, boucher les ampoules, agiter et mélanger. Ces solutions représentent des concentrations en orthophosphates,  $\rho_p$ , égales à 0,002 mg/l, 0,004 mg/l, 0,006 mg/l, 0,008 mg/l et 0,01 mg/l respectivement.

##### 5.4.3.2 Développement de la coloration :

Tout en agitant, introduire dans chaque ampoule à décanter 7 ml  $\pm$  0,1 ml de solution d'acide ascorbique (4.1.5) et 14 ml  $\pm$  0,1 ml de solution I de molybdate acide (4.1.6).

Au bout de 15 min, ajouter 40 ml  $\pm$  0,1 ml d'hexan-1-ol (5.2.1) dans chaque ampoule à décanter. Boucher les ampoules et agiter vigoureusement pendant 1 min. Laisser les phases se séparer et introduire à l'aide d'une pipette 30 ml  $\pm$  0,01 ml de chacun des extraits supérieurs d'hexan-1-ol dans une série de fioles jaugées à un trait de 50 ml. Ajouter 1 ml  $\pm$  0,2 ml d'éthanol (5.2.2) dans chaque fiole et compléter chaque solution au volume avec de l'hexan-1-ol.

##### 5.4.3.3 Mesurages spectrométriques :

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

##### 5.4.3.4 Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Représenter graphiquement l'absorbance (en ordonnée) en fonction de la teneur en phosphore (en abscisse), exprimée en milligrammes de phosphore par litre, des solutions d'étalonnage. Déterminer la pente de la courbe.

Vérifier régulièrement la linéarité de la courbe, en particulier lors de l'utilisation de nouveaux lots de réactifs chimiques.

### 5.4.4 Dosage :

#### 5.4.4.1 Développement de la coloration :

Traiter les prises d'essai (5.4.1) comme spécifié en (5.4.3.2) pour les solutions d'étalonnage.

#### 5.4.4.2 Mesurages spectrométriques :

Procéder comme indiqué en (5.4.3.3).

### 5.5 Expression des résultats

Calculer la concentration en orthophosphates,  $\rho_p$ , exprimée en milligrammes par litre (mg/l), à l'aide de l'équation suivante :

$$\rho_p = \frac{A - A_0}{f}$$

Où :

$A$  : est l'absorbance de la prise d'essai.

$A_0$  : est l'absorbance de l'essai à blanc.

$f$  : est la pente de la courbe d'étalonnage (5.4.3.4), exprimée en litres par milligramme (l/mg).

Consigner le résultat à 0,001 mg/l près, mais exprimer les valeurs inférieures à 0,000 5 mg/l sous la forme  $\rho_p < 0,000 5$  mg/l.

### NOTE :

Pour les interférences, il convient de se conformer au point 2. de la présente méthode.

## 6. DOSAGE DES PHOSPHATES HYDROLYSABLES ET DES ORTHOPHOSPHATES :

### 6.1 Réactifs :

Utiliser les réactifs spécifiés en [(4.1.2), (4.1.4), (4.1.5), (4.1.7) et (4.1.11)].

### 6.2 Appareillage :

Procéder comme indiqué en (4.2).

### 6.3 Prélèvement des échantillons :

#### 6.3.1 Prélèvement :

Procéder comme indiqué en (4.3.1).

### 6.3.2 Préparation de l'échantillon pour essai :

Filtrer l'échantillon (4.3.1) comme décrit en (4.3.2) et effectuer l'analyse dès que possible après prélèvement. Si l'échantillon a été conservé au frais (entre 5 °C et 10 °C) entre temps, l'amener à température ambiante avant filtration.

Ajouter 1 ml d'acide sulfurique (4.1.2) par 100 ml d'échantillon pour essai filtré, pour obtenir un pH  $\approx$  1. Conserver le filtrat au frais et à l'abri de la lumière jusqu'à l'analyse.

### 6.4 Mode opératoire :

#### 6.4.1 Prise d'essai :

Suivant la concentration en phosphates attendue dans l'échantillon (voir tableau), transférer, à l'aide d'une pipette volumétrique, au maximum 40 ml de l'échantillon pour essai (6.3.2) dans une fiole conique. Si nécessaire, diluer à environ 40 ml  $\pm$  2 ml avec de l'eau. Acidifier avec de l'acide sulfurique (4.1.2) jusqu'à un pH < 1 et faire bouillir doucement pendant environ 30 mn.

Ajouter de temps à autre une quantité suffisante d'eau pour maintenir le volume entre 25 ml et 35 ml. Refroidir, ajuster le pH à une valeur comprise entre 3 et 10 avec la solution d'hydroxyde de sodium (4.1.4) et transférer dans une fiole jaugée de 50 ml, diluer avec de l'eau jusqu'à environ 40 ml.

Il est également possible de minéraliser le filtrat acidifié dans un flacon fermé en le plaçant, pendant environ 30 min, dans un autoclave à une température comprise entre 115 °C et 120 °C.

#### 6.4.2 Essai à blanc :

Parallèlement au dosage, effectuer un essai à blanc en suivant le même mode opératoire et en utilisant les mêmes quantités de réactifs du dosage, mais en remplaçant la prise d'essai par de l'eau acidifiée d'une manière identique.

#### 6.4.3 Etalonnage :

##### 6.4.3.1 Préparation de la solution d'étalonnage :

A l'aide d'une pipette volumétrique, transférer dans des fioles coniques de 50 ml des volumes appropriés de la solution étalon d'orthophosphate (4.1.11), par exemple 1 ml, 2 ml, 3 ml, 4 ml, 5 ml, 6 ml, 7 ml, 8 ml, 9 ml et 10 ml. Diluer à 40 ml  $\pm$  2 ml avec de l'eau. Ces solutions représentent des concentrations en orthophosphates  $\rho_p$  allant de 0,04 mg/l à 0,4 mg/l. Procéder en conséquence pour les autres gammes de concentration en phosphates indiquées au tableau ci-dessus, relatif aux volumes et concentrations de l'échantillon (4.4.1). Acidifier avec de l'acide sulfurique (4.1.2) jusqu'à un pH < 1 et faire bouillir doucement pendant environ 30 min, poursuivre l'opération, conformément à (6.4.1).

##### 6.4.3.2 Développement de la coloration :

Tout en agitant, introduire dans chaque fiole 1 ml de solution d'acide ascorbique (4.1.5), puis 2 ml de solution II de molybdate acide (4.1.7). Compléter au volume avec de l'eau.

##### 6.4.3.3 Mesurages spectrométriques :

Procéder comme indiqué en (4.4.3.3).

##### 6.4.3.4 Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Procéder comme indiqué en (4.4.3.4).

#### 6.4.4 Dosage :

##### 6.4.4.1 Développement de la coloration :

Procéder conformément à (6.4.3.2), en utilisant la prise d'essai (6.4.1).

##### 6.4.4.2 Mesurages spectrométriques :

Procéder comme indiqué en (4.4.3.3).

#### 6.5 Expression des résultats :

Calculer la concentration en orthophosphates et phosphates hydrolysables,  $\rho_p$ , exprimée en milligrammes par litre (mg/l), à l'aide de l'équation suivante :

$$\rho_p = \frac{(A - A_0) V_{max}}{f \times V_s}$$

Où :

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

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

$f$  : la pente de la courbe d'étalonnage (4.4.3.4), exprimée en litres par milligramme (l/mg) ;

$V_{max}$  : est le volume de la fiole jaugée (50 ml), exprimé en millilitres (ml) ;

$V_s$  : est le volume réel de la prise d'essai, exprimé en millilitres (ml).

Tenir compte de toutes les étapes de dilution éventuelles, y compris celles dues à l'ajout d'acide sulfurique.

Consigner comme suit, les concentrations en masse de phosphore, sans toutefois dépasser trois chiffres significatifs :

—  $\rho_p < 0,1$  mg/l à 0,001 mg/l près.

—  $\rho_p < 10$  mg/l à 0,01 mg/l près.

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

#### NOTE :

Pour les interférences, il convient de se conformer au point 2. de la présente méthode.

## 7. DOSAGE DU PHOSPHORE TOTAL APRES OXYDATION AU PERSULFATE :

### 7.1 Réactifs :

Utiliser les réactifs spécifiés en [ (4.1.2), (4.1.3), (4.1.4), (4.1.5), (4.1.7), (4.1.8), (4.1.9) et (4.1.11) ], ainsi que :

#### 7.1.1 Solution de persulfate de potassium :

Ajouter 5 g  $\pm$  0,1 g de persulfate de potassium ( $K_2S_2O_8$ ) à 100 ml  $\pm$  5 ml d'eau et agiter pour dissoudre.

#### NOTE :

La solution reste stable pendant, au moins, deux semaines si la solution super saturée est conservée à température ambiante et à l'abri de la lumière directe du soleil dans un flacon en verre ambré borosilicaté.

### 7.2 Appareillage :

Procéder comme indiqué en (4.2) et ce qui suit :

Flacons en verre borosilicaté de 100 ml avec bouchons en verre, fermés hermétiquement à l'aide de pinces métalliques (pour le dosage du phosphore total par la technique au persulfate en autoclave), des flacons en polypropylène ou des fioles coniques (avec bouchons à vis) conviennent également.

Avant l'emploi, nettoyer le flacon ou les fioles en ajoutant environ 50 ml d'eau et 2 ml d'acide sulfurique (8.1.1). Les placer dans un autoclave pendant 30 min, à une température de fonctionnement comprise entre 115 °C et 120 °C, refroidir puis rincer à l'eau.

Répéter ce mode opératoire plusieurs fois et conserver les récipients fermés.

### 7.3 Prélèvement des échantillons :

#### 7.3.1 Prélèvement :

Procéder comme indiqué en (4.3.1).

#### 7.3.2 Préparation de l'échantillon pour essai :

Ajouter 1 ml d'acide sulfurique (4.1.2) par 100 ml d'échantillon pour essai non filtré. Il convient que l'acidité se situe autour d'un pH  $\approx$  1. Si cela n'est pas le cas, l'ajuster avec une solution d'hydroxyde de sodium (4.1.4) ou d'acide sulfurique (4.1.3).

Conserver au frais et à l'abri de la lumière jusqu'à l'analyse.

Si le phosphore total dissous doit être déterminé, filtrer l'échantillon conformément à (6.3.2).

### 7.4 Mode opératoire :

#### 7.4.1 Prise d'essai :

L'oxydation au persulfate n'a pas un bon rendement en présence de quantités élevées de matière organique, dans ce cas, il est nécessaire de procéder à une oxydation à l'acide nitrique-acide sulfurique (8).

A l'aide d'une pipette, introduire au maximum 40 ml de l'échantillon pour essai (7.3.2) dans une fiole conique de 100 ml. Si nécessaire, diluer avec de l'eau jusqu'à 40 ml  $\pm$  2 ml. Ajouter 4 ml de solution de persulfate de potassium (7.1.1) et faire bouillir doucement pendant 30 min, environ. Ajouter de temps à autre une quantité suffisante d'eau pour maintenir le volume entre 25 ml et 35 ml. Refroidir, ajuster le pH à une valeur comprise entre 3 et 10 avec une solution d'hydroxyde de sodium (4.1.4) ou de l'acide sulfurique (4.1.3), et transférer dans une fiole jaugée de 50 ml, diluer à 40 ml environ avec de l'eau.

Il est également possible de minéraliser pendant environ 30 min dans un autoclave à une température comprise entre 115 °C et 120 °C.

#### NOTE :

— trente (30) minutes suffisent généralement pour minéraliser les composés du phosphore, l'hydrolyse de certains acides polyphosphoriques nécessite jusqu'à 90 min.

— tout arséniate présent interfère. Tout arsenic présent à l'origine sera oxydé en arséniate dans les conditions décrites dans le présent paragraphe et entraînera donc également des interférences.

— En cas de présence avérée ou suspectée d'arsenic dans l'échantillon, il est nécessaire d'éliminer les interférences. Traiter la solution avec la solution de thiosulfate de sodium (4.1.9) immédiatement après l'étape de minéralisation. S'il s'agit d'eau de mer minéralisée en autoclave, éliminer le chlore libre par une ébullition de 2 min environ, avant la réduction de l'arséniate par le thiosulfate.

#### 7.4.2 Essai à blanc :

Parallèlement au dosage, effectuer un essai à blanc en suivant le même mode opératoire et en utilisant les mêmes quantités de réactifs du dosage, mais en remplaçant la prise d'essai par de l'eau.

#### 7.4.3 Etalonnage :

##### 7.4.3.1 Préparation des solutions d'étalonnage :

A l'aide d'une pipette volumétrique, transférer dans des fioles coniques de 100 ml des volumes appropriés de la solution étalon d'orthophosphate (4.1.11), par exemple 1 ml, 2 ml, 3 ml, 4 ml, 5 ml, 6 ml, 7 ml, 8 ml, 9 ml et 10 ml. Diluer avec de l'eau jusqu'à 40 ml environ. Ces solutions représentent des concentrations en orthophosphates  $\rho_p$  allant de 0,04 mg/l à 0,4 mg/l. Procéder conformément à (7.4.1) à partir de la phrase «Ajouter 4 ml de solution de persulfate de potassium (7.1.1) et faire bouillir doucement pendant 30 min, environ ».

##### 7.4.3.2 Développement de la coloration :

Ajouter dans chaque fiole de 50 ml, tout en agitant, 1 ml d'acide ascorbique (4.1.5), puis au bout de 30 s, 2 ml de solution II de molybdate acide (4.1.7). Compléter au volume avec de l'eau et bien mélanger.

#### 7.4.3.3 Mesurages spectrométriques :

Procéder comme indiqué en (4.4.3.3).

#### 7.4.3.4 Établissement de la courbe d'étalonnage :

Procéder comme indiqué en (4.4.3.4).

#### 7.4.4 Dosage :

##### 7.4.4.1 Développement de la coloration :

Préparer la prise d'essai selon (7.4.1) et procéder conformément à (7.4.3.2).

Si l'échantillon est trouble et/ou coloré, il est recommandé de procéder comme suit :

Ajouter 3 ml du réactif de compensation de la turbidité et de la coloration (4.1.8) au volume choisi de prise d'essai minéralisé au persulfate. Diluer à 50 ml avec de l'eau et mesurer l'absorbance. Retrancher l'absorbance de cette solution de la valeur mesurée conformément à (4.4.3.3).

##### 7.4.4.2 Mesurages spectrométriques :

Procéder comme indiqué en (4.4.3.3).

#### 7.5 Expression des résultats:

Calculer la concentration en phosphore total,  $\rho_p$ , exprimée en milligrammes par litre (mg/l), à l'aide de l'équation :

$$\rho_p = \frac{(A - A_0) V_{max}}{f \times V_s}$$

Où :

$A$  : est l'absorbance de la prise d'essai.

$A_0$  : est l'absorbance de l'essai à blanc.

$f$  : est la pente de la courbe d'étalonnage (4.4.3.4), exprimé en litres par milligramme (l/mg).

$V_{max}$  : est le volume de la fiole jaugée (50 ml), exprimé en millilitres (ml).

$V_s$  : est le volume réel de la prise d'essai, exprimé en millilitres (ml).

Tenir compte de toutes les étapes de dilution éventuelles, y compris celles dues à l'ajout d'acide sulfurique.

Consigner comme suit les concentrations en masse de phosphore, sans toutefois dépasser trois chiffres significatifs :

—  $\rho_p < 0,1$  mg/l à 0,001 mg/l près.

—  $\rho_p < 10$  mg/l à 0,01 mg/l près.

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

#### NOTE :

Pour les interférences, il convient de se conformer au point 2. de la présente méthode.

## 8. DOSAGE DU PHOSPHORE TOTAL APRES DIGESTION A L'ACIDE NITRIQUE-ACIDE SULFURIQUE :

### 8.1 Réactifs :

Utiliser les réactifs spécifiés en [ (4.1.2), (4.1.5), (4.1.7) et (4.1.9) ], ainsi que :

**8.1.1 Acide sulfurique**,  $\rho$  ( $H_2SO_4$ ) = 1,84 g/ml.

**8.1.2 Acide nitrique**,  $\rho$  ( $HNO_3$ ) = 1,40 g/ml.

**8.1.3 Hydroxyde de sodium**, solution  $c$  ( $NaOH$ ) = 8 mol/l.

Dissoudre 64 g  $\pm$  1 g d'hydroxyde de sodium en pastilles dans 150 ml  $\pm$  10 ml d'eau, refroidir et diluer à 200 ml  $\pm$  10 ml avec de l'eau. Conserver dans un flacon en polyéthylène.

### 8.2 Appareillage :

Outre l'appareillage indiqué en (4.2), utiliser ce qui suit :

**8.2.1 Ballon de Kjeldahl, 200 ml.**

### 8.3 Prélèvement des échantillons :

#### 8.3.1 Prélèvement :

Procéder comme indiqué en (4.3.1).

#### 8.3.2 Préparation de l'échantillon pour essai :

Ajouter 1 ml d'acide sulfurique (4.1.2) par 100 ml d'échantillon pour essai non filtré. Il convient que l'acidité se situe autour d'un pH  $\approx$  1. Si cela n'est pas le cas, l'ajuster avec une solution d'hydroxyde de sodium (4.1.4) ou d'acide sulfurique (4.1.3). Conserver au frais et à l'abri de la lumière jusqu'à l'analyse.

Si le phosphore total dissous doit être déterminé, filtrer l'échantillon conformément à (6.3.2).

### 8.4 Mode opératoire :

#### 8.4.1 Prise d'essai :

Il est nécessaire d'exécuter ce mode opératoire sous une hotte bien ventilée.

A l'aide d'une pipette, introduire au maximum 40 ml de l'échantillon pour essai (8.3.2) dans un ballon de Kjeldahl (8.2.1).

Ajouter avec précaution 2 ml d'acide sulfurique (8.1.1) et agiter pour mélanger. Ajouter des régulateurs d'ébullition et chauffer doucement jusqu'à l'apparition de fumées blanches. Après refroidissement, ajouter goutte à goutte et avec précaution 0,5 ml d'acide nitrique (8.1.2), sous agitation continue. Chauffer jusqu'à ce que les fumées rousses disparaissent. Après refroidissement, continuer de traiter si nécessaire en ajoutant de l'acide nitrique goutte à goutte, tout en agitant et ce, jusqu'à obtention d'une solution limpide et incolore.