

ALC.



Pêches
et Environnement
Canada

Fisheries
and Environment
Canada

Service de la
protection de
l'environnement

Environmental
Protection
Service

Nouvelle méthode de mesure de la teneur en phosphore des détergents

SPÉCIMEN / Pour consultation
Seulement / only

TD
182
R46
no. 4-WP-
74-2
1974

recherche technique
Rapport EPS 4-WP-74-2-F

Commission générale de la lutte contre la pollution des eaux
1974

LES RAPPORTS DU SERVICE DE LA PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

Les rapports sur la recherche technique décrivent l'équipement technique, les méthodes, ainsi que les résultats des études de laboratoire, des usines pilotes et des travaux de démonstration ou d'évaluation du matériel. Ils constituent une source centrale d'information sur la recherche et les activités de démonstration du Service de la protection de l'Environnement.

Le Service compte plusieurs autres catégories de rapports : Règlements ; Codes et méthodes d'analyse ; Politique et planification ; Analyse économique et technique ; Rapports de surveillance ; Exposés et mémoires présentés à des enquêtes publiques ; Évaluation et impacts environnementaux ; Guides de formation.

Pour tout renseignement, prière de s'adresser au Service de la protection de l'environnement, ministère de l'Environnement, Ottawa, Ontario, Canada, K1A 0H3.

#112920 (BIBHZ)

TD
182
R46
no 4-WP-74-2
1974

Nouvelle méthode de mesure de la teneur en phosphore des détergents

par
P.D. Goulden
Service de la gestion de l'environnement
et
M.C. Holton
Service de la protection de l'environnement

Rapport n° EPS 4-WP-74-2
Mars 1974

ENVIRONNEMENT CANADA

Publication distribuée par
le ministère des Pêches et de l'Environnement
Ottawa
K1A 0H3

Édition française de
*A modified procedure for the determination
of phosphorus in detergents*
préparée par le Module d'édition française
du ministère des Pêches et de l'Environnement

Numéro de catalogue : EN 43-4/74-2F
ISBN 0-662-01491-X

©
Ministre des Approvisionnements et Services
1978

RÉSUMÉ

Une étude de la méthode de dosage du phosphore contenu dans les détergents, proposée par l'American Society for Testing and Materials, a démontré qu'à une concentration (exprimée en P_2O_5) de 5 p. 100 en phosphore, cette méthode ne donne pas une mesure vraie de la concentration en phosphore. On a donc élaboré une méthode de titrage modifiée qui surmonte les difficultés que présente la méthode de l'ASTM pour de faibles concentrations en phosphore.

ABSTRACT

The procedure described by the American Society for Testing and Materials for the determination of phosphorus in detergents has been studied. It is concluded that, at 5% phosphorus as P_2O_5 , the method as written does not give a true measure of the phosphorus level. A modified titrimetric procedure has been developed which overcomes the difficulties experienced in the ASTM procedure at low phosphorus levels.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES ET TABLEAU		VI
1	Introduction	1
2	Données du problème	2
3	Réactifs	2
4	Méthodes	3
5	Calcul	4
6	Précision et exactitude	4
7	Conclusions et recommandations	4
RÉFÉRENCES		15

LISTE DES FIGURES ET TABLEAU**FIGURES**

1	Courbes de titrage du pH d'une solution de KH_2PO_4 en présence ou non d'un électrolyte à diverses concentrations	5
2	Courbe de titrage du détergent A	6
3	Courbe de titrage du détergent B	7
4	Courbe de titrage du détergent C	8
5	Courbe de titrage du détergent D	9
6	Courbe de titrage d'une solution étalon de phosphate, analysée selon la nouvelle méthode	10
7	Courbe de variation de pH d'une solution étalon de phosphate, tracée en ajoutant la solution de NaOH 0,25N, par portions de 0,25 ml	11
8	Courbe de variation de pH d'une solution du détergent E, tracée en ajoutant la solution de NaOH 0,25N, par portions de 0,25 ml	12
9	Dispositif automatisé de colorimétrie au bleu de molybdène	13

TABLEAU

Résultats des analyses faites selon différentes méthodes	14
--	----

1 INTRODUCTION

Les règlements adoptés en vertu de la Loi sur les ressources en eau du Canada limitent la quantité de phosphore présent dans les détergents de lessive fabriqués ou importés au Canada. Du 1^{er} août 1970 au 31 décembre 1972, la concentration maximale autorisée en vertu de ces règlements était de 20 p. 100, exprimée sous forme de pentoxyde de phosphore (P_2O_5). Depuis le 1^{er} janvier 1973, le maximum permis a été abaissé à 5 p. 100, exprimé sous forme de P_2O_5 . Ces règlements stipulent également qu'il faut utiliser les méthodes que recommande périodiquement l'*American Society for Testing and Materials* (ASTM) pour effectuer les analyses de contrôle nécessaires.

Des travaux antérieurs ¹, basés sur la méthode D820-58 de l'ASTM (confirmée en 1965), avaient démontré la nécessité d'ajouter une étape supplémentaire pour éliminer l'interférence des borates. Grâce à cette modification, la méthode fut jugée adéquate, semble-t-il, pour l'analyse des détergents jusqu'à la limite permise de 20 p. 100 de P_2O_5 . La dernière méthode recommandée officiellement par l'ASTM (ASTM, D820-72)² comportait une description encore plus spécifique du phénomène de déshydratation des silicates et incluait une étape destinée à éliminer l'interférence des borates. Les chercheurs du Service de la protection de l'environnement de même que ceux des laboratoires de la Direction de la qualité des eaux éprouvèrent pourtant des difficultés à reproduire les résultats obtenus grâce à cette méthode avec les échantillons à faible teneur en phosphate (5 p. 100 de P_2O_5). Cette lacune a, semble-t-il, été notée car le compte rendu préparé par l'ASTM mentionne : (traduction) « Cette méthode ne peut s'appliquer lorsque le niveau de phosphate présent est égal ou inférieur à 2 p. 100 de P_2O_5 ». Après étude, on en est venu à la conclusion que l'utilisation de cette méthode pose deux problèmes : 1^o En présence de l'électrolyte obtenu à partir du détergent et des opérations de digestion et de neutralisation, entre deux pH fixes, le titrage ne donne pas une idée exacte de la normalité d'une solution faiblement acide; et, 2^o il existe une possibilité d'interférence des carbonates entraînés avec l'hydroxyde de sodium.

Cette étude nous permet de conclure que la méthode prescrite par l'ASTM, telle qu'elle existe présentement, ne permet pas de déterminer d'une façon adéquate la teneur en phosphore des détergents proche de la limite de 5 p. 100 de P_2O_5 .

2 DONNÉES DU PROBLÈME

La mesure du taux de phosphate dans un détergent, lorsqu'elle est effectuée selon la méthode D820-72 de l'ASTM, commence par une transformation des phosphates en orthophosphates, par ébullition en présence d'acide chlorhydrique. On procède ensuite à un titrage des orthophosphates au moyen d'un acide faible dont le pH se situe entre 4,3 et 8,8. Or il appert qu'en ajoutant un électrolyte à la solution (du NaCl, par exemple), on modifie la forme de la courbe de titrage du pH obtenue lorsqu'un orthophosphate est titré en présence d'une solution d'hydroxyde de sodium. La figure 1, où sont superposées les différentes courbes de titrage du pH de la solution de KH_2PO_4 en présence de NaOH d'une part, et de trois concentrations de NaCl, d'autre part; illustre ce comportement. On a observé les mêmes résultats en utilisant du Na_2SO_4 . Il semble donc que, mis à part le cas où aucun électrolyte n'est ajouté à la solution, les points d'inflexion des courbes de titrage ne correspondent pas aux deux valeurs mentionnées dans la méthode de l'ASTM et indiquées à la figure 1. Les figures 2 à 5 donnent les courbes de titrage pour quatre détergents différents. La figure 6 représente le titrage d'une solution étalon de phosphate analysée par la méthode modifiée que nous décrivons plus loin. On doit donc conclure, à l'examen des figures 1 à 6 que le seul moyen satisfaisant de déterminer les points de virage des titrages est de tracer une courbe pour chaque dosage. Les points d'inflexion seront encore mieux définis si l'on trace la courbe de ΔpH en fonction du volume de la solution titrante ajoutée (figures 7 et 8).

La présence d'autres acides faibles, comme les silicates, borates, carbonates, etc., influe sur le dosage des orthophosphates et ces substances contenues dans le détergent sont éliminées au cours de l'application de la méthode de l'ASTM. L'acide chlorhydrique dont on se sert pour hydrolyser les phosphates doit toutefois être neutralisé avec de l'hydroxyde de sodium concentré. Le procédé D820-72 rend difficile la préparation d'hydroxyde de sodium totalement exempt de carbonate, puisqu'il consiste à décanter la solution d'hydroxyde de sodium à 50 p. 100 laissée derrière le carbonate précipité. Des précautions supplémentaires sont d'ailleurs nécessaires pour éviter l'absorption subséquente de CO_2 provenant de l'atmosphère. La méthode de l'ASTM assimilerait l'élément carbonate aux phosphates, faussant ainsi sensiblement les résultats obtenus dans les cas de faible teneur en phosphate. La méthode que nous décrivons ici élimine cette possibilité d'interférence et permet de calibrer le dosage du phosphate et de tous les réactifs.

3 RÉACTIFS

3.1 Hydroxyde de sodium. Environ 0,25 N (non normalisé), préparé par dilution à partir d'une solution d'hydroxyde de sodium (1 + 1) exempt de carbonate.

3.2 Solution d'hydroxyde de sodium (1 + 1). Dissoudre l'hydroxyde de sodium (NaOH) dans un poids égal d'eau. Au moment de l'emploi, décanter la solution, retenant le carbonate qui s'est déposé. On peut se servir aussi d'une solution plus diluée. On doit empêcher la contamination du NaOH par l'anhydride carbonique (CO_2).

3.3 Orthophosphate monopotassique (KH_2PO_4). Réactif séché au four à 105 °C.

3.4 Acide chlorhydrique. Réactif, poids spécifique de 1,19.

3.5 Alcool méthylique. Au moins 90 p. 100 de CH_3OH .

4 MÉTHODES

4.1 Peser $2,5 \pm 0,1$ g de détergent au millième de gramme près. Enregistrer le poids (W).

4.2 Placer l'échantillon dans un bécher en pyrex de type «Berzelius» d'une capacité de 250 ml. Déposer le tout à l'intérieur d'un four à moufle éteint. Faire chauffer à $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 30 minutes. Laisser refroidir à la température ambiante, puis ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique avec prudence. Couvrir la solution d'un verre de montre «Speedyvap» Fisher, puis laisser évaporer complètement. Laisser refroidir, puis répéter ce procédé d'addition de HCl et d'évaporation deux autres fois. Après la troisième évaporation, chauffer encore pendant 20 minutes pour assurer une déshydratation complète du SiO_2 . Laisser refroidir. Passer ensuite à la section 4.4 si l'échantillon ne contient pas de borate ou de perborate.

4.3 Si on suspecte la présence de borate ou de perborate, préparer une solution de 90 ml d'alcool méthylique et de 10 ml d'acide chlorhydrique. Ajouter 10 ml de cette solution à l'échantillon, chauffer le tout en utilisant une plaque chauffante ou un bain-marie, équipés d'agitateurs, et brûler ensuite les vapeurs d'alcool méthylique. Une flamme verte est alors une indication de la présence de borate, lequel doit être éliminé avant d'aller plus loin. Si on n'observe pas de flamme verte, laisser évaporer la solution complètement puis passer à la section 4.4. Pour éliminer le borate et le perborate, ajouter 200 ml d'alcool méthylique, 10 ml d'acide chlorhydrique et 3 ou 4 billes de verre creuses. Couvrir le bécher avec un verre de montre («Speedyvap» de Fisher), puis amener à ébullition à l'aide d'un bain-marie et laisser réduire jusqu'à 20 ml. (Le temps d'ébullition doit être d'au moins 30 minutes.) Faire alors passer un courant d'azote ou d'air sec purifié au-dessus du bécher et poursuivre la réduction jusqu'à moins de 10 ml.

4.4 Ajouter à l'échantillon 90 ml d'eau déionisée et 10 ml d'acide chlorhydrique (au moyen d'une pipette). Recouvrir d'un verre de montre et laisser bouillir doucement de 30 à 60 minutes. Tout le phosphate doit être sous forme d'orthophosphate. Laisser refroidir à la température ambiante.

4.5 Diluer pour obtenir 200 ml de solution, placer le tout sur un ensemble à titrage électrométrique et neutraliser la solution jusqu'à un pH d'environ 3 avec du NaOH (1 + 1) au moyen d'une burette (une burette de polypropylène convient très bien). Enregistrer le volume (V) de NaOH (1 + 1) utilisé. Au besoin, refroidir le bécher durant la neutralisation afin de garder la température au-dessous de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.6 Ajouter la solution de NaOH, 0,25N, par portions de 0,25 ml, en enregistrant les changements de pH et de volume après chaque addition. Incrire les différentes valeurs de changement de pH (ΔpH) en fonction du volume de NaOH ajouté et déterminer où se situe le titre entre les points de virage (T). Les figures 7 et 8 montrent 2 courbes typiques de cette méthode.

4.7 Si on analyse un certain nombre de détergents en même temps, calculer le volume moyen de NaOH (1 + 1) ajouté (V moyen).

4.8 Méthode de calibrage du NaOH, 0,25N, et des autres réactifs : Prendre une quantité de KH_2PO_4 pouvant peser $0,24 + 0,01$ g et la peser avec une précision de 0,0001 g ; placer dans un bécher de 250 ml, puis ajouter 200 ml d'eau, 8 ml d'acide chlorhydrique et faire bouillir doucement pendant 30 minutes. Laisser refroidir à la température ambiante puis ajouter le volume moyen de NaOH (1 + 1) nécessaire pour neutraliser ces détergents (V moyen). Laisser refroidir, puis placer le tout sur un ensemble à titrage électrométrique ; ajouter du HCl jusqu'à un pH d'environ 3. Répéter l'opération une seconde fois.

4.9 Répéter l'opération 4.6 avec les 2 séries de réactifs standardisés à la section 4.8 et calculer le titrage moyen de 0,240 g de KH_2PO_4 (mesuré exactement). Le chiffre trouvé est la valeur de l'inconnue T'' .

5 CALCUL

$$\text{P}_2\text{O}_5 \text{ présent} = \frac{T}{T''} \times \frac{0,24}{W} \times 52,17 \%$$

6 PRÉCISION ET EXACTITUDE

6.1 Neuf échantillons de détergents variant de 3,3 à 4,7 p. 100 de P_2O_5 ont été analysés à quatre reprises au moyen de cette méthode. On peut voir les résultats obtenus au tableau 1 (en annexe). L'écart type combiné était de 0,10 p. 100 (P_2O_5) et le coefficient de variation combiné de 2,5 p. 100.

6.2 La teneur en phosphore de ces neuf détergents a été déterminée en utilisant la solution résultant du titrage décrit plus haut. L'ayant diluée jusqu'à 500 ml, on lui appliqua ensuite la méthode colorimétrique automatisée au bleu de molybdène telle qu'exposée dans *The Determination of the Phosphorus Content of detergents*¹. Le dispositif utilisé est illustré à la figure 9. Chacune des solutions a été analysée deux fois. Les résultats sont donnés au tableau 1. L'écart type combiné était de 0,08 p. 100 (P_2O_5) et le coefficient de variation combiné, de 20 p. 100.

6.3 La différence observée entre les résultats obtenus à partir de ces deux méthodes a été, en moyenne, de 0,10 p. 100 (P_2O_5), la méthode par titrage donnant les plus hauts résultats. On a aussi calculé l'erreur type de la différence moyenne en considérant les 18 moyennes obtenues par les deux méthodes comme des observations jumelées. Ce calcul montre que cette différence de 0,10 p. 100 (P_2O_5) est significative du point de vue statistique à un niveau de confiance de 95 p. 100. On croit que le procédé colorimétrique constitue un meilleur instrument d'analyse pour trouver la teneur «exacte» en phosphore d'un détergent et que, par conséquent, il existe un écart de + 0,10 p. 100 (P_2O_5) environ au niveau des résultats obtenus par titrage. Cependant, vu l'écart type de 0,10 p. 100 (P_2O_5) obtenu par la méthode de titrage d'échantillons mesurés à quatre reprises, la valeur «exacte» se situe à l'intérieur des limites de précision de cette méthode.

6.4 La teneur en phosphore d'un échantillon de détergent a été calculée à quatre reprises au moyen de la méthode prescrite par l'ASTM. On peut voir ces résultats au tableau 1. Dans tous les cas, cette méthode donne des résultats supérieurs à la valeur «exacte».

7 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

7.1 La méthode par titrage décrite plus haut est adéquate pour mesurer la teneur en phosphore des détergents jusqu'à 5 p. 100 de P_2O_5 . Cette méthode exige beaucoup de temps, mais ne demande que très peu de matériel. On se sert en effet de ce qu'on trouve normalement dans un petit laboratoire de chimie.

7.2 On peut obtenir une valeur précise et plus exacte de la teneur en phosphore en utilisant une méthode colorimétrique automatisée; cependant, cette méthode exige un matériel relativement coûteux. C'est pour cette raison qu'on recommande d'utiliser le procédé par titrage comme méthode étalon pour déterminer la teneur en phosphore des détergents.

FIGURE 1 Courbes de titrage du pH d'une solution de KH_2PO_4 en présence ou non d'un électrolyte à diverses concentrations

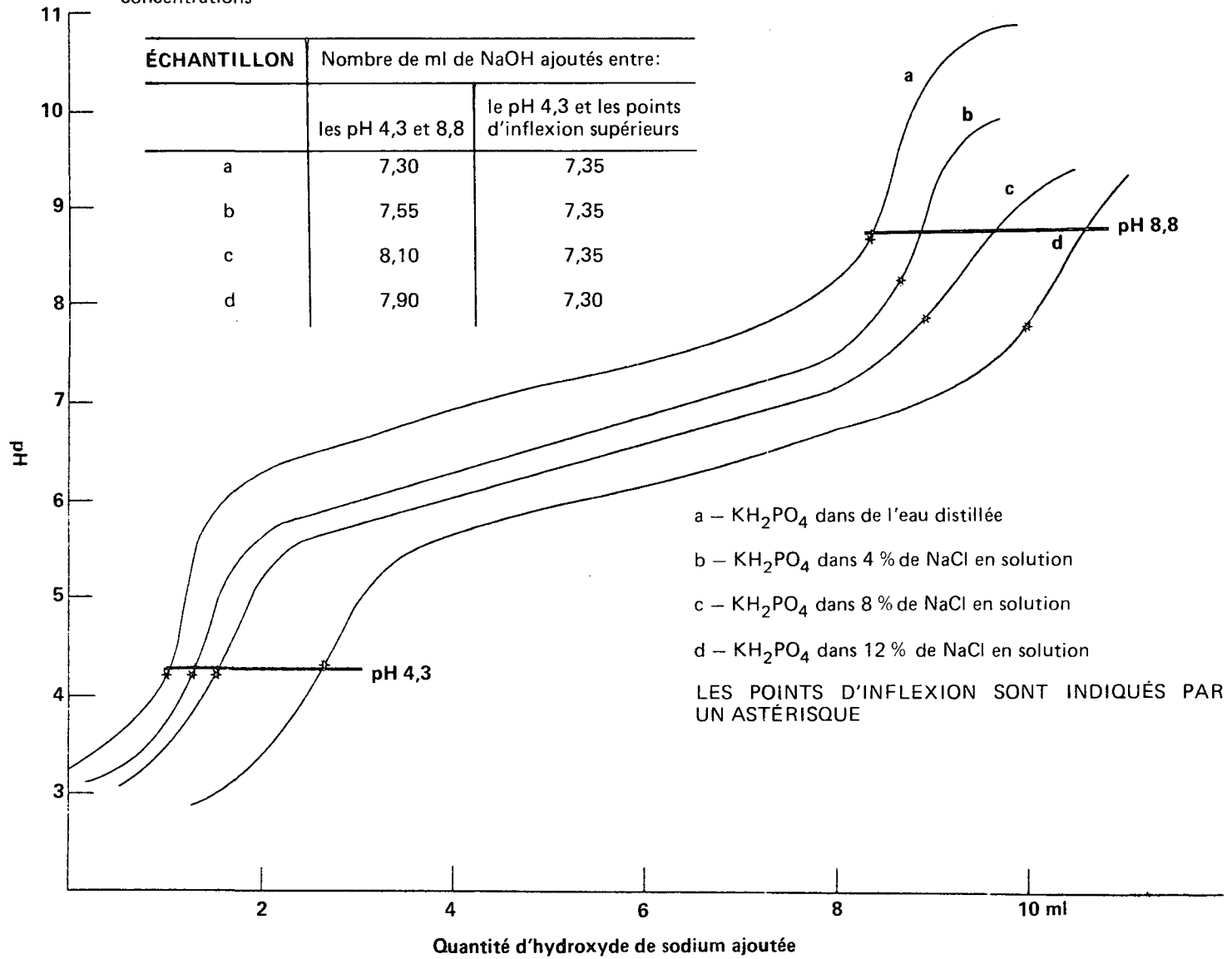


FIGURE 2 Courbe de titrage du détergent A

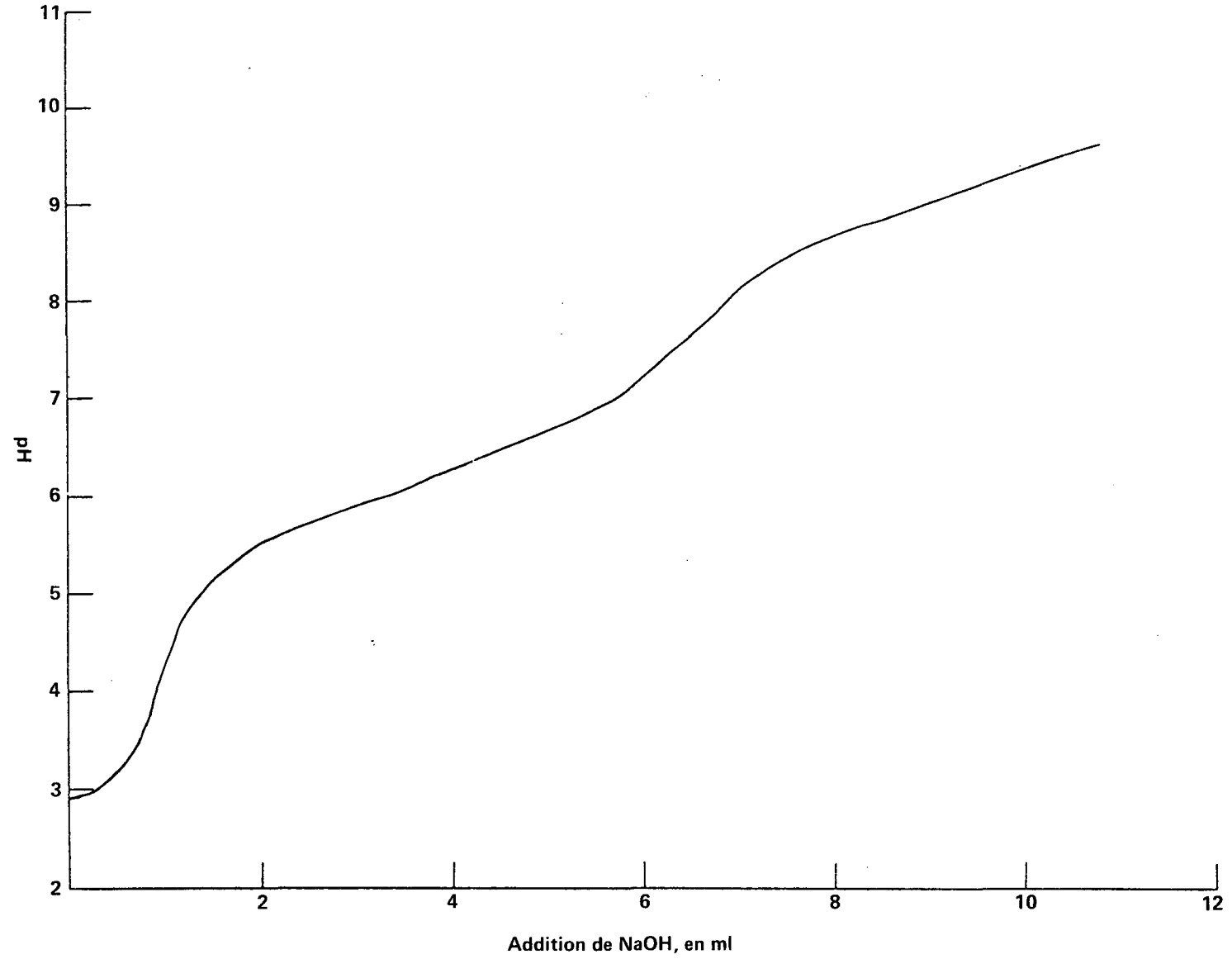


FIGURE 3 Courbe de titrage du détergent B

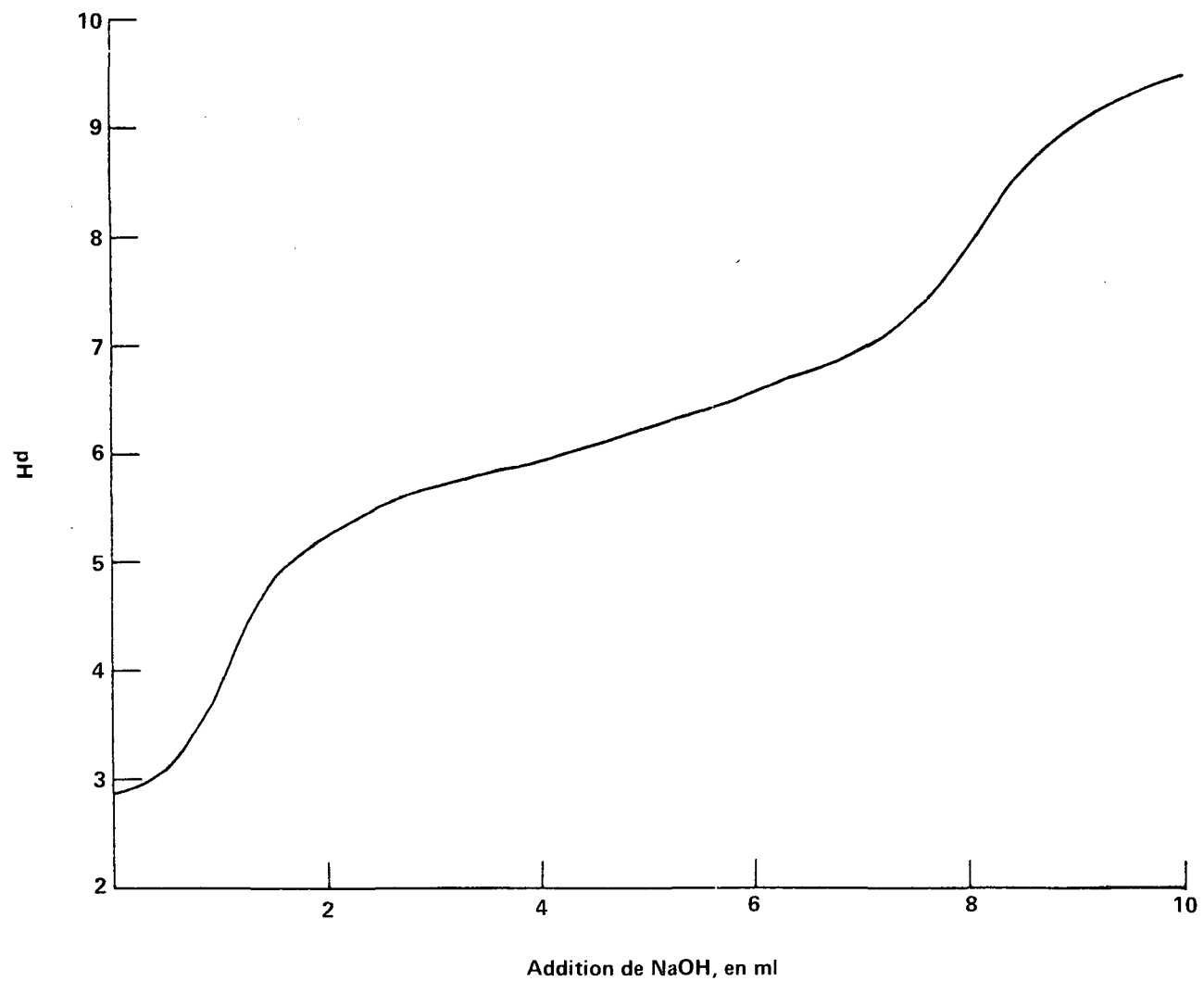


FIGURE 4 Courbe de titrage du détergent C

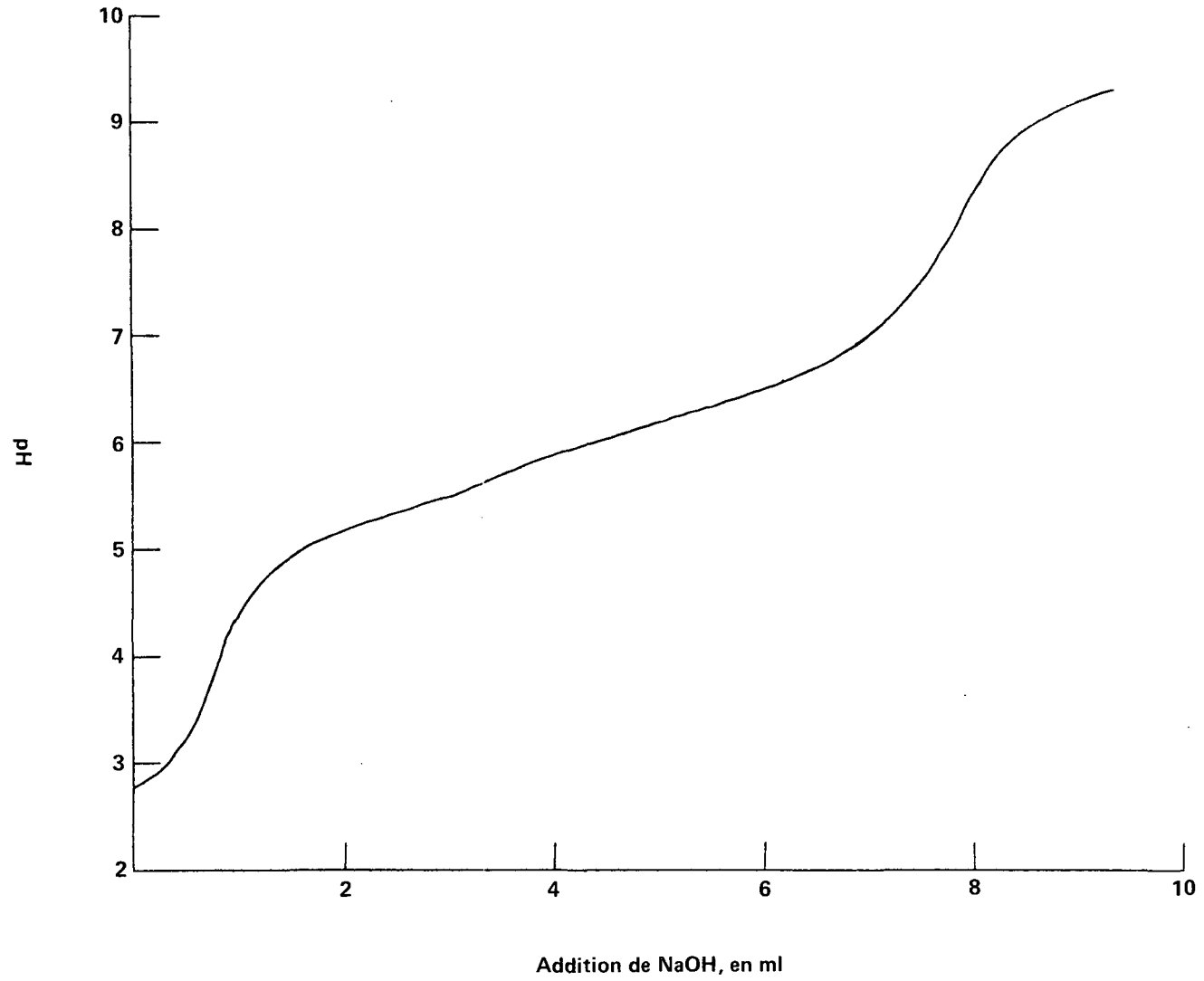


FIGURE 5 Courbe de titrage du détergent D

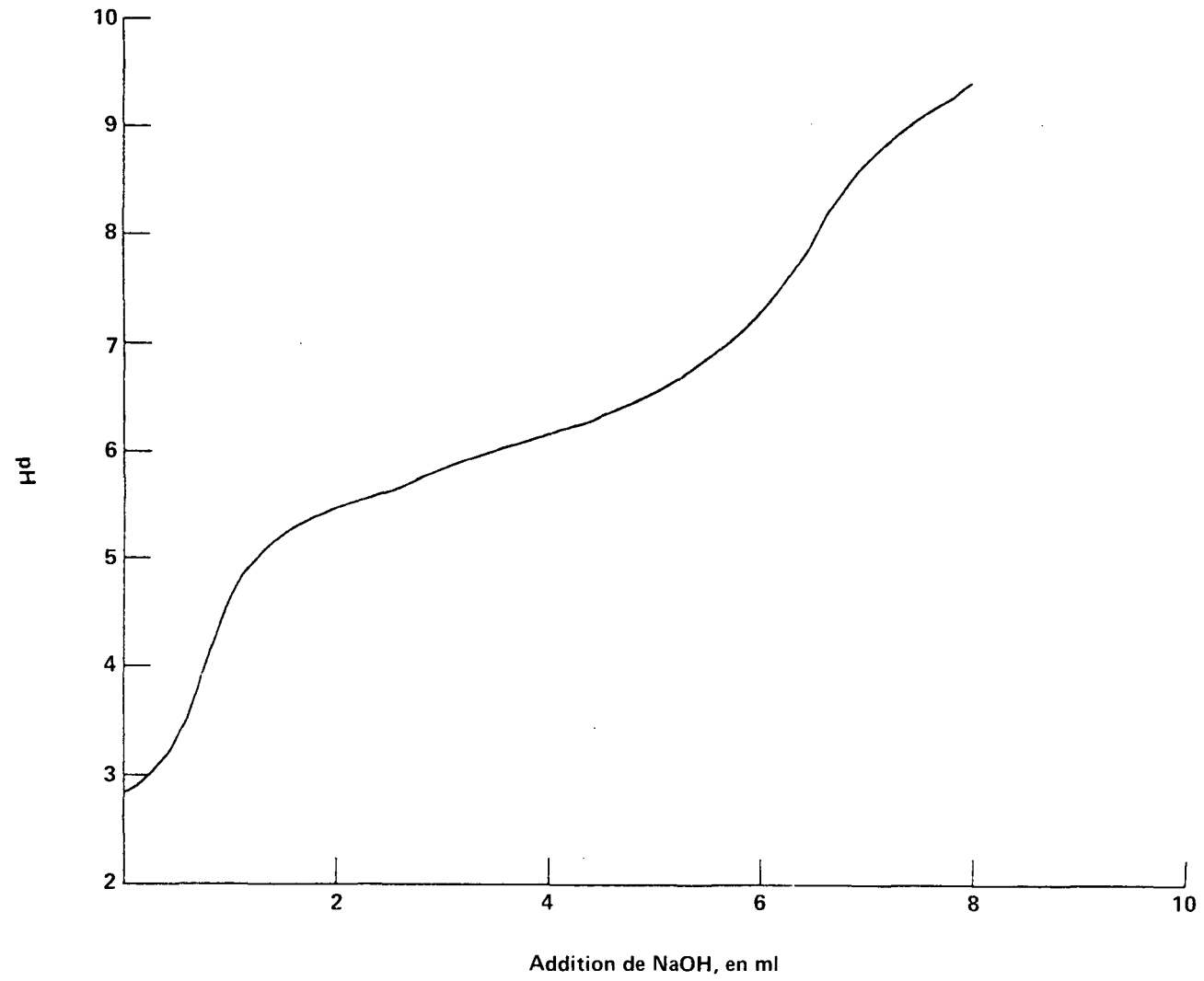


FIGURE 6 Courbe de titrage d'une solution étalon de phosphate, analysée selon la nouvelle méthode

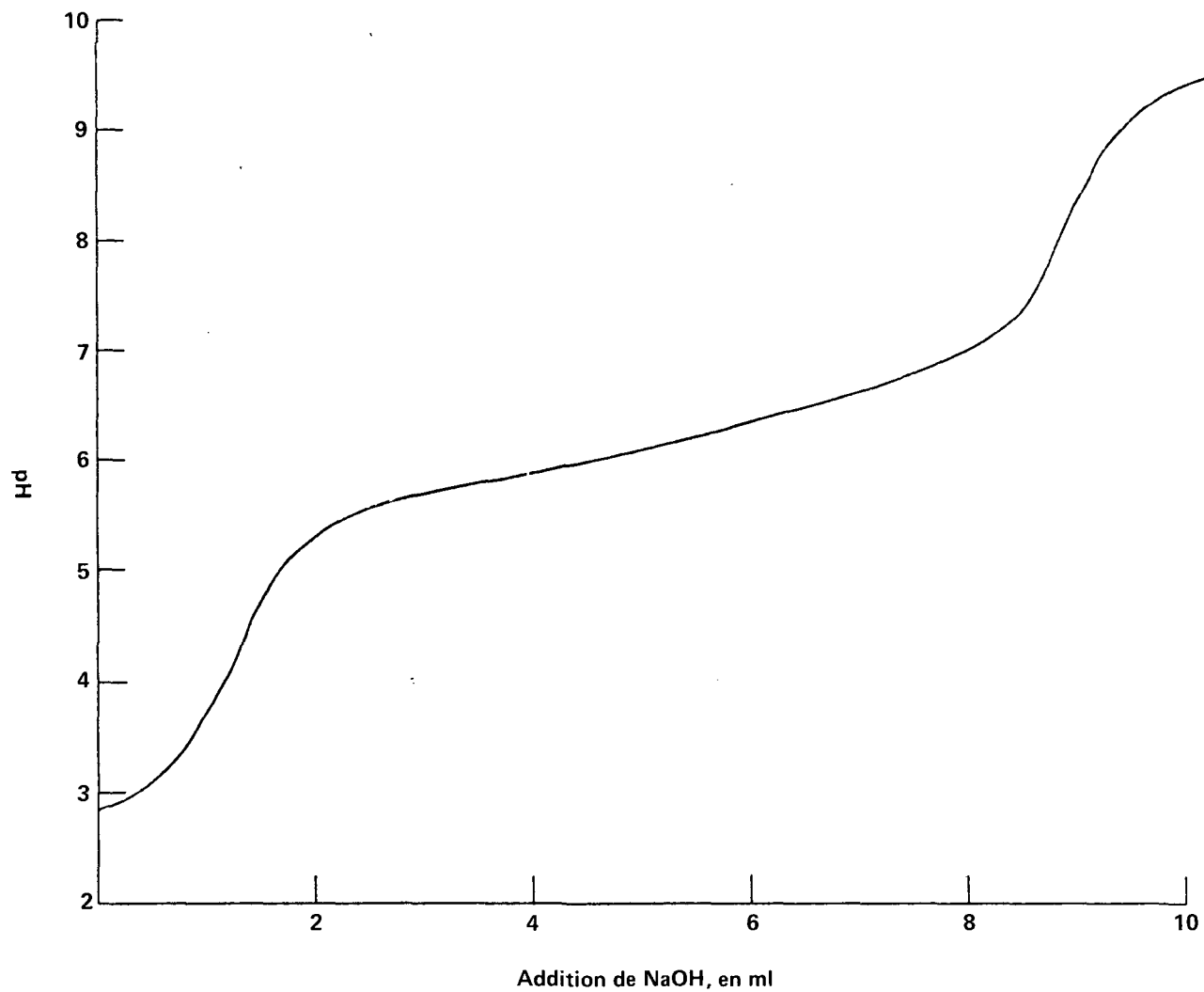


FIGURE 7 Courbe de variation de pH d'une solution étalon de phosphate tracée en ajoutant la solution de NaOH 0,25N, par portions de 0,25 ml

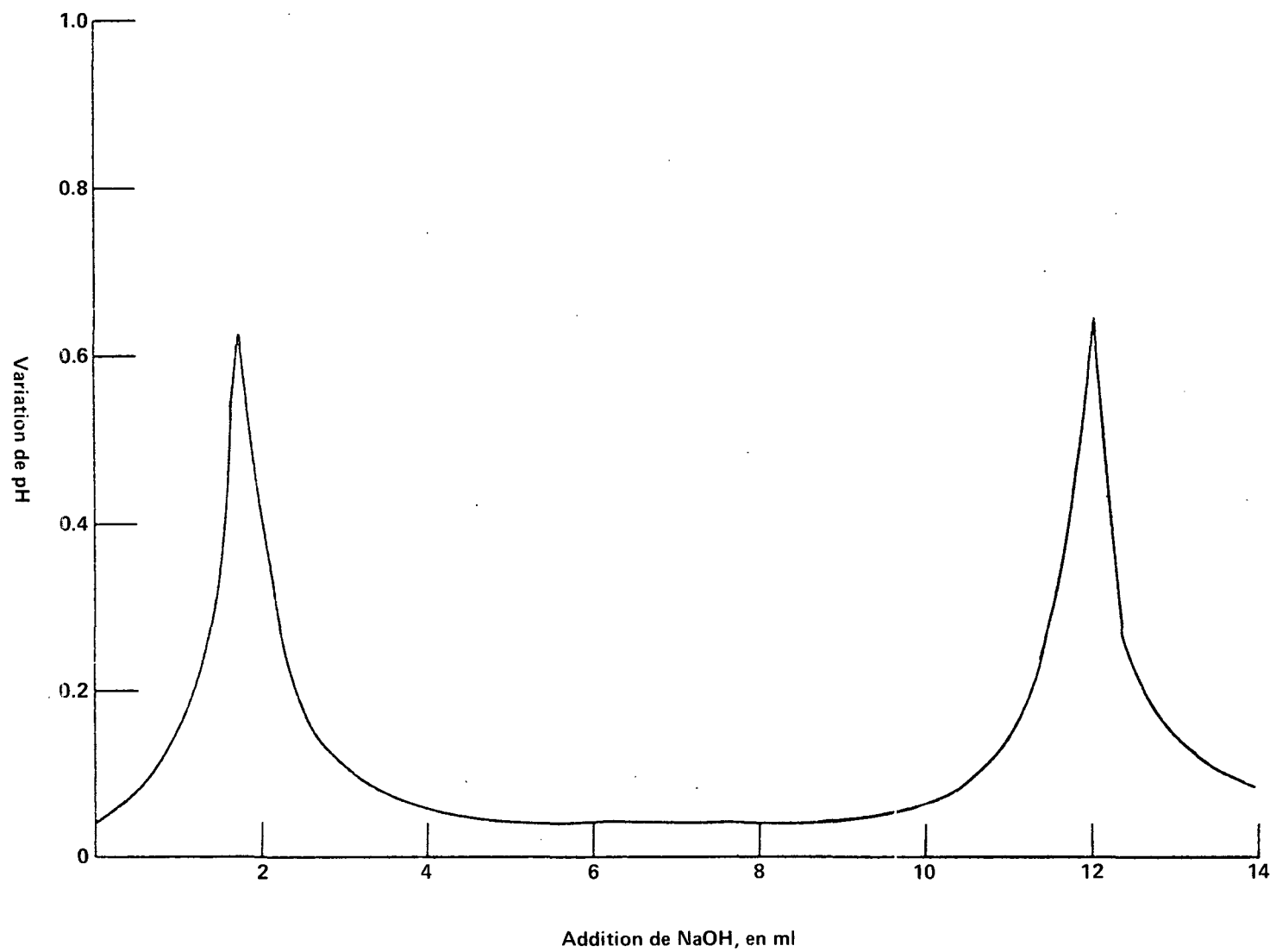
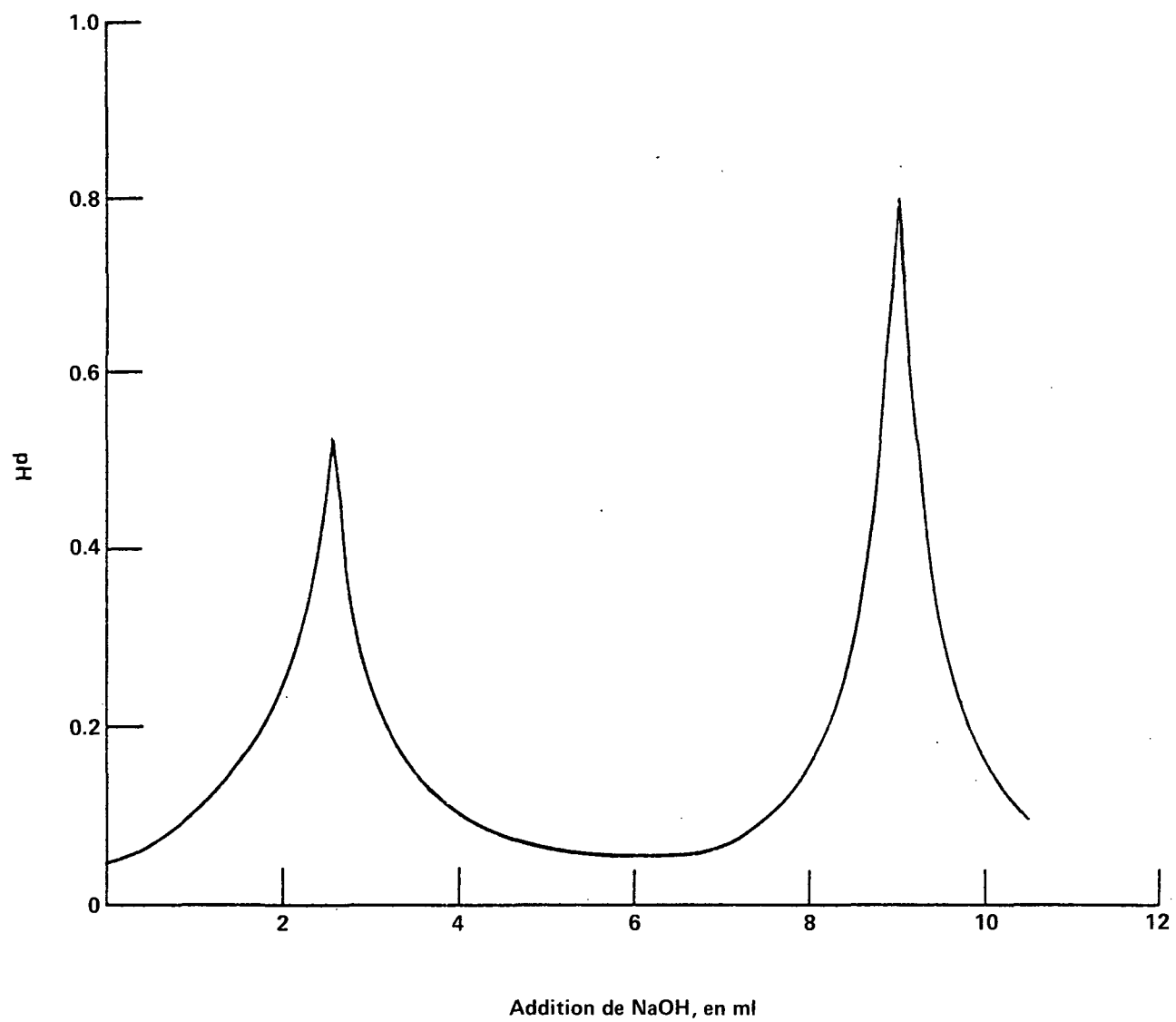


FIGURE 8 Courbe de variation de pH d'une solution du détergent E tracée en ajoutant la solution de NaOH 0,25N, par portions de 0,25 ml



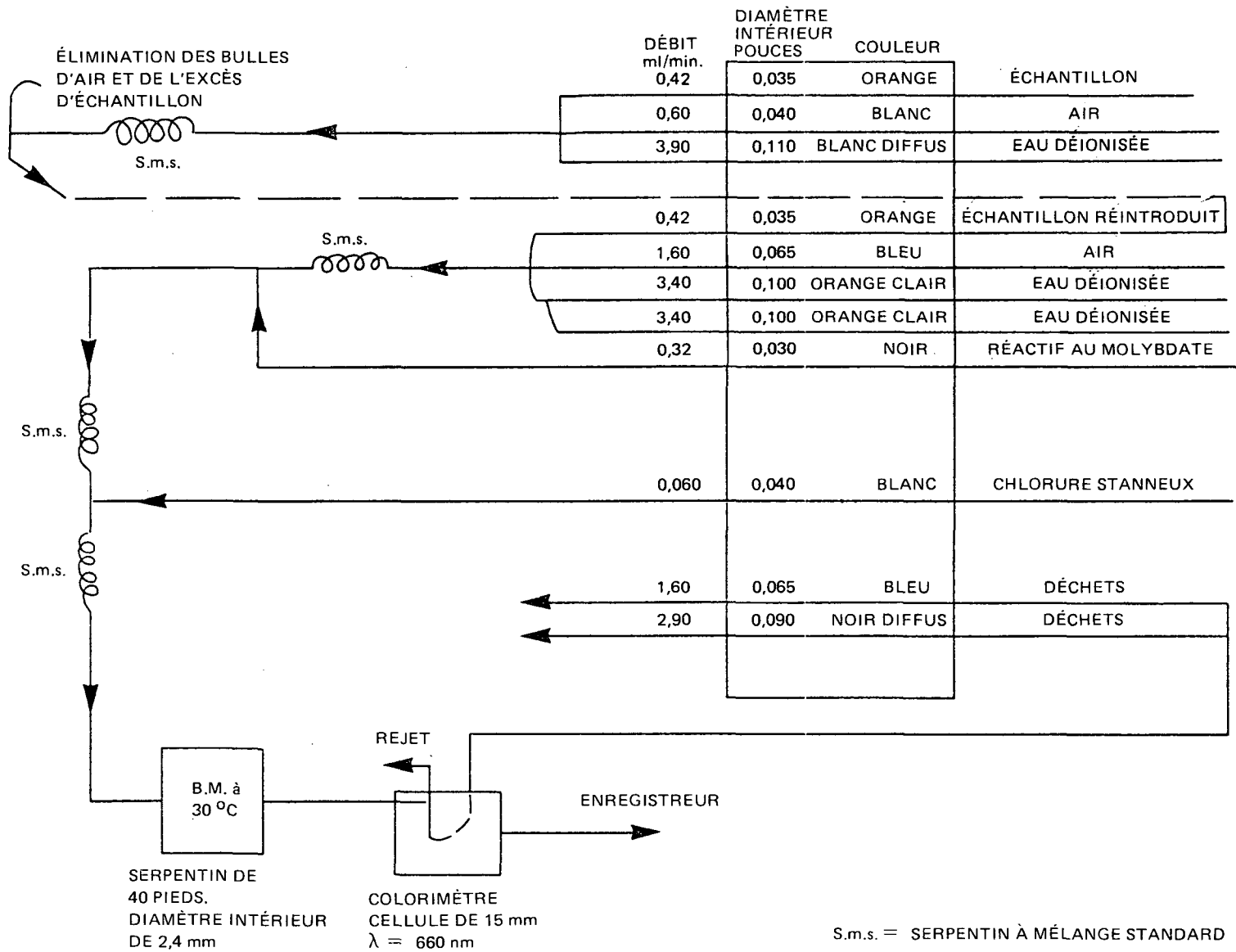


FIGURE 9 Dispositif automatisé de colorimétrie au bleu de molybdène

TABLEAU I
RÉSULTATS DES ANALYSES FAITES SELON DIFFÉRENTES MÉTHODES

Détergent	Méthode modifiée de titrage (% P ₂ O ₅)		Méthode colorimétrique automatisée de titrage (% P ₂ O ₅)		Méthode prescrite par l'ASTM (% P ₂ O ₅)	
	Résultats	Moyenne	Résultats	Moyenne	Résultats	Moyenne
A	3,48	3,33	3,14	3,18	3,16	3,71
	3,26		3,20	3,20		3,56
	3,22		3,10	3,18		3,68
	3,36		3,14	3,14		3,87
B	4,51	4,52	4,60	4,56	4,53	5,10
	4,40		4,50	4,50		4,94
	4,61		4,54	4,58		5,23
	4,57		4,54	4,46		4,82
C	4,73	4,59	4,58	4,62	4,51	4,74
	4,51		4,42	4,46		5,32
	4,62		4,50	4,50		5,22
	4,50		4,46	4,54		5,04
D	3,56	3,70	3,60	3,60	3,61	4,21
	3,64		3,54	3,66		4,42
	3,80		3,58	3,62		3,74
	3,80		3,62	3,66		4,61
E	4,34	4,39	4,40	4,40	4,40	5,12
	4,48		4,40	4,40		4,86
	4,38		4,34	4,34		5,28
	4,36		4,44	4,46		5,63
F	3,92	4,02	3,88	3,76	3,90	4,11
	4,15		3,96	3,86		4,61
	3,95		3,92	3,86		4,39
	4,05		4,00	3,96		4,43
G	3,59	3,70	3,54	3,40	3,56	3,95
	3,82		3,70	3,60		4,19
	3,72		3,50	3,40		4,06
	3,67		3,74	3,60		3,96
H	4,68	4,71	4,44	4,44	4,52	5,08
	4,75		4,70	4,60		5,44
	4,70		4,58	4,52		5,23
	4,70		4,44	4,44		5,36
I	4,44	4,53	4,25	4,20	4,32	5,05
	4,53		4,40	4,44		4,87
	4,61		4,40	4,44		5,10
	4,54		4,25	4,20		5,10
moyenne		4,16		4,06		4,67

RÉFÉRENCES

- 1 Goulden, P.D., W.J. Traversy et M. Comba, *The Determination of the Phosphorus Content of Detergents*. Bulletin technique n° 45, ministère de l'Environnement, Canada (1971).
- 2 American Society of Testing and Materials, *Book of Standards*, 22^e partie, p. 144 – 146, (1972).