



## 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 correspondant. 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.

La Norme internationale ISO 5813 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 147, *Qualité de l'eau*, et a été soumise aux comités membres en juillet 1982.

iTeh STANDARD PREVIEW  
(standards.iteh.ai)

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée :

Afrique du Sud, Rép. d'	Espagne	<a href="https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e0e24954-065f-40e6-ac90-efb803e28d75/iso-5813-1983">https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e0e24954-065f-40e6-ac90-efb803e28d75/iso-5813-1983</a>
Allemagne, R.F.	Finlande	Pays-Bas
Australie	France	Pologne
Autriche	Hongrie	Roumanie
Belgique	Inde	Royaume-Uni
Canada	Iran	Suède
Chili	Iraq	Suisse
Chine	Italie	Tchécoslovaquie
Corée, Rép. de	Japon	Thaïlande
Danemark	Mexique	URSS
Égypte, Rép. arabe d'	Norvège	USA

Aucun comité membre ne l'a désapprouvée.

# Qualité de l'eau — Dosage de l'oxygène dissous — Méthode iodométrique

## 1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode iodométrique pour le dosage de l'oxygène dissous dans les eaux selon le procédé dit de Winkler, modifié afin de tenir compte de certaines interférences.

La méthode iodométrique est la méthode de référence pour le dosage de l'oxygène dissous dans les eaux. Elle est applicable à tout type d'eau ayant une concentration en oxygène dissous supérieure à 0,2 mg/l jusqu'à la double saturation en oxygène (environ 20 mg/l) et exempt de substances interférentes. Les substances organiques facilement oxydables — comme les tanins, les acides humiques, les lignines — interfèrent. Des substances sulfuriques oxydables — comme les sulfures, la thiourée — interfèrent, ainsi que les systèmes respirant activement qui consomment de l'oxygène. En présence de telles substances, il est préférable d'utiliser la méthode électrochimique à la sonde spécifiée dans l'ISO 5814.

Les nitrites jusqu'à une concentration de 15 mg/l n'interfèrent pas dans le dosage étant donné qu'ils sont détruits par l'addition de nitrure de sodium.

En présence de substances oxydantes ou de substances réductrices, il est nécessaire de faire des modifications à la méthode; celles-ci sont décrites dans le chapitre 9.

En présence de matières en suspension susceptibles de fixer ou de consommer de l'iode, la méthode peut être utilisée avec la modification décrite dans l'annexe, mais il est préférable d'utiliser la méthode électrochimique à la sonde.

## 2 Référence

ISO 5814, *Qualité de l'eau — Dosage de l'oxygène dissous — Méthode électrochimique à la sonde.*<sup>1)</sup>

## 3 Principe

Réaction de l'oxygène dissous de l'échantillon sur de l'hydroxyde de manganèse(II) fraîchement précipité [formé par

l'addition de l'hydroxyde de sodium ou de potassium au sulfate de manganèse(II)]. Acidification, et oxydation de l'iodure par le composé de manganèse de valence supérieure formé, avec libération d'une quantité équivalente d'iode. Dosage de la quantité d'iode libérée par titrage au thiosulfate de sodium.

## 4 Réactifs

Au cours de l'analyse, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue et de l'eau distillée ou de l'eau de pureté équivalente.

### 4.1 Acide sulfurique, solution.<sup>2)</sup>

Avec précaution, ajouter 500 ml d'acide sulfurique concentré ( $\rho = 1,84$  g/ml) à 500 ml d'eau, et mélanger.

### 4.2 Acide sulfurique, solution, $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 2$ mol/l.

### 4.3 Réactif alcalin d'iodure et de nitrure.

**AVERTISSEMENT** — Le nitrure de sodium est un poison extrêmement violent. Lorsque l'absence de nitrite est connue, ce réactif peut être omis.

Dissoudre 35 g d'hydroxyde de sodium (NaOH) [ou 50 g d'hydroxyde de potassium (KOH)] et 30 g d'iodure de potassium (KI) [ou 27 g d'iodure de sodium (NaI)] dans environ 50 ml d'eau.

Dissoudre séparément 1 g de nitrure de sodium ( $\text{NaN}_3$ ) dans quelques millilitres d'eau.

Mélanger ces deux solutions et diluer à 100 ml.

Conserver la solution obtenue dans un flacon en verre brun, bouché.

Ce réactif ne doit pas, après dilution et acidification, produire de coloration en présence de la solution d'indicateur (4.7).

1) Actuellement au stade de projet.

2) Si la présence de fer trivalent est à craindre, utiliser de l'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ),  $\rho = 1,70$  g/ml.

**4.4 Sulfate de manganèse(II) anhydre**, solution à 340 g/l (ou **sulfate de manganèse monohydraté**, solution à 380 g/l).

En variante, utiliser une solution de chlorure de manganèse(II) tétrahydraté à 450 g/l.

Filtrer les solutions qui ne sont pas claires.

**4.5 Iodate de potassium**, solution étalon  $c(1/6 \text{ KIO}_3) = 10 \text{ mmol/l}$ .

Sécher quelques grammes d'iodate de potassium ( $\text{KIO}_3$ ) à 180 °C. Peser  $3,567 \pm 0,003 \text{ g}$  et les dissoudre dans de l'eau. Diluer à 1 000 ml.

Prélever 100 ml et diluer avec de l'eau à 1 000 ml dans une fiole jaugée.

**4.6 Thiosulfate de sodium**, solution titrée,  $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \approx 10 \text{ mmol/l}$ .

#### 4.6.1 Préparation

Dissoudre 2,5 g de thiosulfate de sodium pentahydraté ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) dans de l'eau fraîchement bouillie et refroidie. Ajouter 0,4 g d'hydroxyde de sodium (NaOH) et diluer à 1 000 ml.

Conserver la solution dans un flacon en verre brun.

#### 4.6.2 Étalonnage

Dissoudre, dans une fiole conique, environ 0,5 g d'iodure de potassium (KI) ou d'iodure de sodium (NaI) dans 100 à 150 ml d'eau. Ajouter 5 ml de la solution d'acide sulfurique (4.2).

Mélanger et ajouter 20,00 ml de la solution étalon d'iodate de potassium (4.5). Diluer à environ 200 ml et titrer immédiatement l'iode libéré avec la solution de thiosulfate de sodium en ajoutant de la solution d'indicateur (4.7) vers la fin du titrage quand la coloration de la solution devient pâle, puis en titrant jusqu'à décoloration complète.

La concentration  $c$ , exprimée en millimoles par litre, est donnée par la formule

$$\frac{6 \times 20 \times 1,66}{V}$$

où  $V$  est le volume, en millilitres, de solution de thiosulfate de sodium utilisé pour le tirage.

Effectuer un étalonnage chaque jour.

**4.7 Empois d'amidon**, solution à 10 g/l fraîchement préparée.

NOTE — D'autres indicateurs appropriés peuvent être utilisés.

**4.8 Phénolphtaléine**, solution éthanolique à 1 g/l.

**4.9 Iode**, solution à environ 0,005 mol/l.

Dissoudre 4 à 5 g d'iodure de potassium ou d'iodure de sodium dans un peu d'eau et ajouter environ 130 mg d'iode. Après la dissolution de l'iode, diluer à 100 ml.

**4.10 Iodure de potassium ou iodure de sodium**.

## 5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

**5.1 Fioles en verre à goulot étroit**, de 130 à 350 ml de capacité, jaugées à 1 ml près, munies de bouchons (flacon de Winkler, ou toute autre fiole adéquate, de préférence à épaulements droits). Chaque fiole et son bouchon doivent porter le même numéro d'identification. Le volume peut être déterminé par pesée.

## 6 Mode opératoire

**6.1** En présence de matières en suspension susceptibles de fixer ou de consommer de l'iode ou en cas de doute sur la présence de telles matières, procéder selon le mode opératoire décrit dans l'annexe ou, de préférence, déterminer la teneur en oxygène dissous par la méthode électrochimique à la sonde spécifiée dans l'ISO 5814.

### 6.2 Vérification de la présence de substances oxydantes ou réductrices

Si l'on suspecte la présence de substances oxydantes ou réductrices interférantes, prélever 50 ml de l'eau à analyser et la neutraliser en présence de 2 gouttes de la solution de phénolphthaléine (4.8). Ajouter 0,5 ml de la solution d'acide sulfurique (4.2), quelques cristaux (environ 0,5 g) d'iodure de potassium ou d'iodure de sodium (4.10) et quelques gouttes de la solution d'indicateur (4.7).

Si la solution se colore en bleu, des substances oxydantes sont présentes.

Si la solution reste incolore, ajouter 0,2 ml de la solution d'iode (4.9) et agiter. Laisser reposer durant 30 s. Si aucune coloration bleue n'apparaît, des substances réductrices sont présentes.<sup>1)</sup>

En présence de substances oxydantes, opérer comme spécifié en 9.1.

En présence de substances réductrices, opérer comme spécifié en 9.2.

En l'absence de substances oxydantes ou réductrices, opérer comme spécifié en 6.3, 6.4 et 6.5.

1) L'addition supplémentaire de solution d'iode permet d'évaluer le volume de la solution d'hypochlorite de sodium qu'il convient d'ajouter selon 9.2.3.

### 6.3 Prélèvement des échantillons

Prélever l'échantillon, sauf raisons impérieuses contraires, dans la fiole (5.1) dans laquelle doit être effectué le dosage.

L'échantillon pour essai est constitué par la totalité du contenu de la fiole remplie.

NOTE — En présence de substances oxydantes ou réductrices, il est nécessaire de prélever un second échantillon pour essai (voir 9.1.2.1 et 9.2.3.1).

#### 6.3.1 Prélèvement d'eaux de surface

Remplir la fiole (5.1) jusqu'à débordement en évitant toute modification de la concentration en oxygène dissous.

Pour les eaux peu profondes, il est préférable d'utiliser la méthode électrochimique à la sonde.

Après l'élimination des éventuelles bulles d'air adhérant aux parois, fixer immédiatement l'oxygène dissous (voir 6.4).

#### 6.3.2 Prélèvement d'eaux dans des conduits de distribution

Raccorder un tube en matériau inerte au point de prélèvement. L'autre extrémité du tube doit arriver jusqu'au fond de la fiole (5.1).

Remplir la fiole en y faisant passer un volume d'eau à échantillonner égal à environ dix fois le volume de la fiole. Après l'élimination des éventuelles bulles d'air adhérant aux parois, fixer immédiatement l'oxygène dissous (voir 6.4).

#### 6.3.3 Prélèvement d'eaux à des profondeurs variables

Utiliser un échantillonneur spécial, contenant la fiole (5.1), équipé d'un tube en caoutchouc qui arrive jusqu'au fond de la fiole.

L'eau à échantillonner remplit la fiole par déplacement d'air. Éviter toute turbulence. Certains types d'échantillonneurs permettent de remplir plusieurs fioles en une seule opération.

### 6.4 Fixation d'oxygène

Immédiatement après le prélèvement et, de préférence, sur les lieux mêmes de celui-ci, introduire dans la fiole, contenant l'échantillon, 1 ml de la solution de sulfate de manganèse(II) (4.4) et 2 ml de réactif alcalin (4.3). Ajouter les réactifs sous la surface en utilisant des pipettes étroites et minces. Remettre le bouchon avec précaution en évitant l'inclusion d'air dans la fiole.

Si un autre système est utilisé, prendre toutes les précautions nécessaires afin d'éviter une modification de la teneur en oxygène de l'échantillon.

Retourner plusieurs fois la fiole pour homogénéiser son contenu. Laisser le précipité qui se forme se déposer durant au moins 5 min et mélanger en retournant à nouveau la fiole pour obtenir une bonne homogénéisation.

La fiole peut alors être transportée au laboratoire.

S'il est protégé de la lumière, l'échantillon peut être conservé jusqu'à 24 h.

### 6.5 Libération d'iode

Vérifier que le précipité formé est suffisamment décanté pour se trouver dans le tiers inférieur de la fiole.

Introduire lentement 1,5 ml de la solution d'acide sulfurique (4.1) [ou le volume correspondant d'acide phosphorique (voir la note de bas de page relative à 4.1)], boucher la fiole, puis agiter pour dissoudre tout le précipité et jusqu'à ce que l'iode soit bien réparti.

NOTE — Si le titrage est exécuté directement dans la fiole, prélever avec précaution une portion correspondante du liquide clair surnageant par siphonnage sans soulever le précipité.

### 6.6 Titration

Transvaser le contenu de la fiole ou une partie aliquote (volume  $V_1$ ) dans une fiole conique.

Titrer avec la solution de thiosulfate de sodium (4.6) en présence, soit d'empois d'amidon (4.7) ajouté vers la fin du titrage, soit d'un autre indicateur approprié.

## 7 Expression des résultats

La teneur en oxygène dissous, exprimée en milligrammes d'oxygène par litre, est donnée par la formule

$$\frac{M_r V_2 c f_1}{4 V_1}$$

où

$M_r$  est la masse moléculaire relative de l'oxygène ( $M_r = 32$ );

$V_1$  est le volume, en millilitres, de l'échantillon ou de la partie aliquote ( $V_1 = V_0$  si le contenu total de la fiole est titré);

$V_2$  est le volume, en millilitres, de la solution de thiosulfate de sodium (4.6) utilisé pour le tirage du contenu de la fiole ou de la partie aliquote;

$c$  est la concentration réelle, exprimée en millimoles par litre, de la solution de thiosulfate de sodium (4.6);

$$f_1 = \frac{V_0}{V_0 - V'}$$

où

$V_0$  est le volume, en millilitres, de la fiole (5.1),

$V'$  est la somme des volumes de la solution de sulfate de manganèse(II) (4.4) (1 ml) et du réactif alcalin (4.3) (2 ml).

Exprimer le résultat avec une décimale.

## 8 Reproductibilité

Des dosages en double, avec 10 degrés de liberté, de l'oxygène dissous dans de l'eau saturée d'air (concentration 8,5 à 9 mg/l), effectués dans quatre laboratoires indépendants, ont donné des écarts-types de reproductibilité compris entre 0,03 et 0,05 mg d'oxygène dissous par litre.

## 9 Cas particuliers

### 9.1 Présence de substances oxydantes

#### 9.1.1 Principe

Détermination par titrage de la teneur en substances oxydantes autres que l'oxygène dissous sur un second échantillon pour essai. Correction du résultat obtenu selon le chapitre 7.

#### 9.1.2 Mode opératoire

9.1.2.1 Prélever deux échantillons pour essai comme spécifié en 6.3.

9.1.2.2 Effectuer le dosage de l'oxygène dissous sur le premier échantillon pour essai en suivant le mode opératoire spécifié en 6.4, 6.5 et 6.6.

9.1.2.3 Transvaser quantitativement le second échantillon pour essai dans une fiole conique de volume approprié. Ajouter 1,5 ml de la solution d'acide sulfurique (4.1) [ou le volume correspondant d'acide phosphorique (voir la note de bas de page relative à 4.1)], 2 ml de réactif alcalin (4.3) et 1 ml de la solution de sulfate de manganèse(II) (4.4). Laisser reposer durant 5 min. Titrer avec la solution de thiosulfate de sodium (4.6) en présence, soit d'empois d'amidon (4.7) ajouté vers la fin du titrage, soit d'un autre indicateur approprié.

#### 9.1.3 Expression des résultats

La teneur en oxygène dissous, exprimée en milligrammes d'oxygène par litre, est donnée par la formule

$$\frac{M_r V_2 c f_1}{4 V_1} - \frac{M_r V_4 c}{4 V_3}$$

où

$M_r$ ,  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $c$  et  $f_1$  ont la même signification que dans le chapitre 7;

$V_3$  est le volume, en millilitres, de la fiole contenant le second échantillon pour essai;

$V_4$  est le volume, en millilitres, de la solution de thiosulfate de sodium (4.6) utilisé pour le titrage du second échantillon pour essai.

### 9.2 Présence de substances réductrices

#### 9.2.1 Principe

Oxydation des substances réductrices dans le premier et le second échantillon pour essai par l'addition d'un excès de solution d'hypochlorite de sodium.

Détermination de la teneur en oxygène dissous dans l'un des deux échantillons pour essai.

Détermination de l'excès d'hypochlorite de sodium dans l'autre échantillon pour essai.

#### 9.2.2 Réactifs

Réactifs spécifiés dans le chapitre 4, et

9.2.2.1 Hypochlorite de sodium, solution contenant environ 4 g de chlore libre par litre, obtenue par dilution d'une solution concentrée d'hypochlorite de sodium commercial dont le titre est déterminé par iodométrie.

#### 9.2.3 Mode opératoire

9.2.3.1 Prélever deux échantillons pour essai comme spécifié en 6.3.

9.2.3.2 Aux deux échantillons pour essai, ajouter 1,00 ml (ou, si nécessaire, un volume plus grand mesuré exactement), de la solution d'hypochlorite de sodium (9.2.2.1) (voir la note de bas de page relative à 6.2). Boucher les fioles et mélanger.

Procéder sur l'un des échantillons pour essai comme spécifié en 6.4, 6.5 et 6.6, et sur l'autre comme spécifié en 9.1.2.3.

#### 9.2.4 Expression des résultats

La teneur en oxygène dissous, exprimée en milligrammes d'oxygène par litre, est donnée par la formule

$$\frac{M_r V_2 c f_2}{4 V_1} - \frac{M_r V_4 c}{4(V_3 - V_5)}$$

où

$M_r$ ,  $V_1$ ,  $V_2$  et  $c$  ont la même signification que dans le chapitre 7;

$V_3$  et  $V_4$  ont la même signification qu'en 9.1.3;

$V_5$  est le volume, en millilitres, de la solution d'hypochlorite de sodium ajouté à l'échantillon pour essai (habituellement  $V_5 = 1,00$  ml);

$$f_2 = \frac{V_0}{V_0 - V_5 - V'}$$

où

$V'$  a la même signification que dans le chapitre 7,

$V_0$  est le volume, en millilitres, de la fiole contenant le premier échantillon pour essai.

## 10 Procès-verbal d'essai

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

- a) identification de l'échantillon ;
- b) référence de la méthode utilisée ;
- c) résultats, ainsi que la forme sous laquelle ils sont exprimés ;
- d) température ambiante et pression atmosphérique ;
- e) compte rendu de tous détails particuliers éventuels relevés au cours de l'essai ;
- f) compte rendu de toutes opérations non prévues dans la présente Norme internationale, ou de toutes opérations facultatives.

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

[ISO 5813:1983](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e0e24954-065f-40e6-ac90-efb803eae847/iso-5813-1983)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e0e24954-065f-40e6-ac90-efb803eae847/iso-5813-1983>

## Annexe

### Mode opératoire modifié en cas de présence de matières en suspension susceptibles de fixer ou de consommer de l'iode<sup>1)</sup>

#### A.1 Principe

Floculation des matières en suspension et séparation par entraînement à l'hydroxyde d'aluminium.

Boucher la fiole et mélanger soigneusement en la retournant plusieurs fois. Laisser le précipité se déposer.

Prélever le liquide clair surnageant par siphonnage et l'introduire dans deux fioles (5.1).

#### A.2 Réactifs

Réactifs spécifiés dans le chapitre 4, et

Vérifier la présence de substances oxydantes ou réductrices comme spécifié en 6.2, et procéder comme spécifié en 6.4, 6.5 et 6.6 ou 9.1 ou 9.2 selon le cas.

**A.2.1 Sulfate d'aluminium et de potassium dodécahydraté**  $[\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ , solution à 10 % (m/m).

#### A.4 Expression des résultats

**A.2.2 Ammoniaque**, solution,  $c(\text{NH}_3) = 13 \text{ mol/l}$ ,  $\rho = 0,91 \text{ g/ml}$ .

Multiplier la formule appropriée, donnée dans le chapitre 7, en 9.1.3 ou 9.2.4 selon le cas, par le facteur de correction suivant :

#### A.3 Mode opératoire

Remplir jusqu'à débordement avec de l'eau à analyser une fiole à bouchon rodé d'environ 1 000 ml de capacité, en prenant les précautions données en 6.3.

En utilisant une pipette, introduire sous le niveau du liquide 20 ml de la solution de sulfate d'aluminium et de potassium (A.2.1) et 4 ml de la solution d'ammoniaque (A.2.2).

$$\frac{V_6}{V_6 - V''_6}$$

où  $V_6$  est le volume, en millilitres, de la fiole utilisée dans le chapitre A.3 pour le prélèvement de l'échantillon ;

$V''_6$  est la somme des volumes de la solution de sulfate d'aluminium et de potassium (A.2.1) (20 ml) et de la solution d'ammoniaque (A.2.2) (4 ml).

## Bibliographie

- [1] MONTGOMERY, H.A.C., THOM, N.S., et COCKBURN, A. Determination of dissolved oxygen by the Winkler method and the solubility of oxygen in pure and sea water. *J. Appl. Chem.* **14** 1964 : 280-295.
- [2] CARPENTER, J.H. The accuracy of the Winkler method for dissolved oxygen analysis. *Limnol. Oceanogr.* **10** 1965 : 135-140.
- [3] CARPENTER, J.H. New measurements of oxygen solubility in pure and natural water. *Limnol. Oceanogr.* **11** 1966 : 264-277.

1) Dans ce cas, la méthode spécifiée dans l'ISO 5814 est également recommandée.