
**Qualité de l'eau — Dosage de l'oxygène
dissous — Méthode électrochimique à la sonde**

iTeh STANDARD PREVIEW
*Water quality — Determination of dissolved oxygen — Electrochemical
probe method*
(standards.iteh.ai)

ISO 5814:1990

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/109d1a54-8a57-4a67-b4b4-4d6878c848a0/iso-5814-1990>



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 en général 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. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 5814 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 147, *Qualité de l'eau*.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 5814:1984), dont elle constitue une révision mineure.

Les annexes A et B de la présente Norme internationale sont données uniquement à titre d'information.

© ISO 1990

Droits de reproduction réservés. Aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'éditeur.

Organisation Internationale de normalisation
Case Postale 56 • CH-1211 Genève 20 • Suisse

Imprimé en Suisse

Qualité de l'eau — Dosage de l'oxygène dissous — Méthode électrochimique à la sonde

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit une méthode électrochimique de dosage de l'oxygène dissous dans les eaux à l'aide d'une cellule électrochimique qui est isolée de l'échantillon par une membrane perméable aux gaz.

Selon le type de sonde employé, le mesurage peut être fait soit en tant que concentration d'oxygène, en milligrammes par litre, soit en tant que taux de saturation (% d'oxygène dissous) ou les deux. La méthode mesure l'oxygène dans l'eau correspondant à un taux de saturation de 0 % à 100 %. Cependant, la plupart des appareils permettent des mesurages de valeurs supérieures à 100 %, c'est-à-dire une supersaturation.

La méthode est utilisable pour les mesurages effectués sur le terrain et pour le contrôle permanent de l'oxygène dissous, ainsi que pour les dosages en laboratoire. C'est la méthode à préférer pour les eaux fortement colorées et troubles, ainsi que pour celles qui renferment des substances fixant le fer et l'iode, et susceptibles d'interférer avec la méthode iodométrique spécifiée dans l'ISO 5813. Les gaz et vapeurs, tels que le chlore, l'anhydride sulfureux, l'hydrogène sulfuré, les amines, l'ammoniac, l'anhydride carbonique, le brome et l'iode, éventuellement présents et diffusant à travers la membrane, peuvent fausser le résultat en influençant l'intensité de courant mesurée. D'autres substances présentes dans l'échantillon peuvent influencer l'intensité de courant mesurée en donnant lieu à un colmatage ou à une détérioration de la membrane, ou encore à une corrosion des électrodes; les solvants, les huiles, les sulfures, les carbonates et les algues figurent parmi ces substances.

La méthode est utilisable pour les eaux naturelles, résiduaires et salines. Si elle est utilisée pour des eaux salines telles que les eaux de mers, ou les eaux d'estuaires, une correction due à la salinité est essentielle.

2 Référence normative

La norme suivante contient des dispositions qui, par suite de la référence qui en est faite, constituent des dispositions valables pour la présente Norme internationale. Au moment de la publication, l'édition indiquée était en vigueur. Toute norme est sujette à révision et les parties prenantes des accords fondés sur la présente Norme internationale sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer l'édition la plus récente de la norme indiquée ci-après. Les membres de la CEI et de l'ISO possèdent le registre des Normes internationales en vigueur à un moment donné.

ISO 5813:1983, *Qualité de l'eau — Dosage de l'oxygène dissous — Méthode iodométrique.*

3 Principe

Immersion d'une sonde, constituée d'une cellule fermée par une membrane sélective et contenant l'électrolyte et deux électrodes métalliques, dans l'eau à analyser. (La membrane est pratiquement imperméable à l'eau et aux matières ioniques dissoutes, mais elle est perméable à l'oxygène et à un certain nombre d'autres gaz et de substances lyophyles.)

En raison de la différence de potentiel entre les deux électrodes provoquée par une action galvanique ou par une source de tension extérieure, l'oxygène qui passe à travers la membrane est réduit à la cathode, tandis que les ions métalliques passent en solution à l'anode.

Le courant ainsi engendré, directement proportionnel à la vitesse de passage de l'oxygène à travers la membrane et la couche d'électrolyte, est donc également proportionnel à la pression partielle de l'oxygène dans l'échantillon à une température donnée.

Les membranes présentent une grande variation de perméabilité en fonction de la température, ce qui

rend nécessaire une compensation pour mesurages à différentes températures (par exemple utilisation d'un nomogramme ou d'un programme d'ordinateur). La plupart des appareils modernes réalisent automatiquement une compensation de température par incorporation d'éléments thermosensibles dans le circuit électronique. Toutefois, des appareils à lecture directe du pourcentage de la solubilité comportant un transducteur de pression dans le circuit pour compenser les différences de pression, affichent le pourcentage observé. Il s'agit là d'une lecture faite par rapport à la pression atmosphérique et non pas de la valeur réelle si la pression diffère de la pression atmosphérique.

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 Sulfite de sodium, anhydre (Na_2SO_3) ou heptahydraté ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

4.2 Sel de cobalt(II), par exemple chlorure de cobalt(II) hexahydraté ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

5 Appareillage

5.1 Appareil de mesure, comprenant les éléments suivants:

5.1.1 Sonde de mesure, soit de type galvanique (par exemple plomb/argent), soit de type polarographique (par exemple argent, or), avec, si nécessaire, un dispositif de compensation thermosensible.

5.1.2 Échelle de mesure, graduée soit directement en concentration d'oxygène dissous et/ou en pourcentage de saturation en oxygène, soit en courant électrique en microampères.

5.2 Thermomètre, permettant la lecture à 0,5 °C près.

5.3 Baromètre, permettant la lecture à 10 Pa près.

6 Mode opératoire

Lorsqu'on utilise l'instrumentation de mesure, il convient de se conformer aux instructions du constructeur.

6.1 Technique des mesurages et précautions à prendre

6.1.1 Il ne faut jamais toucher la surface active de la membrane avec les doigts.

6.1.2 Après un changement d'électrolyte ou de membrane, ou si la membrane est devenue sèche, il faut humidifier cette dernière et attendre la stabilisation de la lecture avant de procéder à l'étalonnage (voir 6.2). Ce délai dépend du temps nécessaire à la consommation de l'oxygène dissous dans l'électrolyte.

6.1.3 Veiller à ce que des bulles d'air ne restent pas emprisonnées dans la sonde lorsque celle-ci est plongée dans l'échantillon.

6.1.4 Il est essentiel que l'échantillon s'écoule de façon continue devant la membrane pour exclure l'éventualité d'une mesure erronée qui serait due à l'épuisement de l'oxygène dans la zone directement en contact avec la membrane. Régler le débit de façon à éviter toute variation de la lecture; à cet effet, se conformer aux instructions du fabricant.

6.1.5 Dans le cas des échantillons isolés, effectuer le dosage dans un récipient rempli jusqu'à déborder, hermétiquement fermé et équipé d'un agitateur (par exemple magnétique). Régler le régime d'agitation de façon à obtenir une lecture stable lorsque l'état d'équilibre se trouve atteint, en veillant à ce que l'air ne soit pas emprisonné dans l'échantillon.

6.1.6 Dans le cas des mesurages effectués dans l'eau courante, par exemple dans une veine d'eau, il est nécessaire de s'assurer que la vitesse du courant est suffisante. Si ce n'est pas le cas, agiter la sonde dans la veine d'eau ou prélever un échantillon pour procéder au dosage comme indiqué en 6.1.5.

6.2 Étalonnage

Le mode opératoire est décrit de 6.2.1 à 6.2.3; il est toutefois nécessaire de se conformer aux instructions du fabricant.

6.2.1 Réglage

Le cas échéant, ajuster le zéro électrique de l'appareil.

NOTE 1 Certains appareils comportent une compensation du point zéro et n'ont donc pas besoin d'être ajustés.

6.2.2 Vérification du zéro

Contrôler et, si possible, ajuster le zéro de l'appareil en plongeant la sonde dans 1 litre d'eau distillée, additionnée d'environ 1 g de sulfite de sodium (4.1) et 1 mg de sel de cobalt(II) (4.2) pour rendre l'eau exempte d'oxygène.

NOTE 2 Des sondes modernes donnent des valeurs stables après 2 min à 3 min. Toutefois, des sondes diffé-

rentes peuvent présenter des temps de réponse différents et il y aura lieu de se conformer aux instructions du fabricant.

6.2.3 Étalonnage à une valeur proche de la saturation

Faire barboter de l'air dans de l'eau à température constante pour amener sa teneur en oxygène sinon à saturation du moins au voisinage de celle-ci. Laisser reposer environ 15 min à cette température et déterminer la concentration de l'oxygène dissous en utilisant par exemple la méthode iodométrique prescrite dans l'ISO 5813.

Procéder au réglage de l'appareil.

Plonger la sonde dans un flacon complètement rempli d'un échantillon préparé comme décrit pour la solution d'étalonnage. Laisser la sonde pendant 10 min dans la solution agitée pour permettre la stabilisation de la lecture (voir la note de 6.2.2) et ajuster, au besoin, l'indication de l'appareil sur la concentration connue de l'échantillon.

Remplacer l'électrolyte et la membrane lorsque l'appareil ne permet plus un étalonnage précis ou lorsque la réponse devient instable ou inerte; se conformer aux instructions du fabricant.

L'électrolyte et la membrane doivent être renouvelés lorsque les réglages de l'appareil ne permettent plus d'effectuer l'étalonnage.

NOTES

3 Si des expériences antérieures ont montré que la durée du barbotage et le débit d'air utilisés fournissent un échantillon saturé d'air, le dosage iodométrique peut être remplacé par la consultation des tableau A.1 et tableau A.2.

4 De nombreux appareils permettent un étalonnage au contact de l'air.

6.2.4 Courbe de linéarité

Vérifier la linéarité avant d'utiliser l'appareil pour des usages courants et effectuer des vérifications à intervalles réguliers.

Effectuer ces vérifications en préparant une série d'échantillons d'eau distillée de concentrations intermédiaires en oxygène. Remplir complètement d'eau distillée trois ou quatre flacons à col étroit de 250 ml et désoxygéner à des degrés variables en faisant barboter doucement à travers chacun des flacons, un courant d'argon ou d'azote exempt d'oxygène pendant un temps approprié. Effectuer des lectures de temps à autre avec la sonde soumise à l'essai, jusqu'à ce qu'approximativement la

concentration requise en oxygène dissous soit atteinte. Déterminer ensuite la teneur en oxygène dissous en utilisant la sonde, et immédiatement après, déterminer la concentration en oxygène dissous, suivant la méthode iodométrique prescrite dans l'ISO 5813.

S'il y a accord entre les deux méthodes, sur toute la gamme des concentrations en oxygène dissous, on peut dire que la sonde présente une réponse linéaire. Contrôler tout écart par rapport à la linéarité et consulter, si nécessaire, le fabricant de la sonde.

NOTE 5 La lecture de l'appareil est généralement linéaire pour des taux de saturation en oxygène dissous de 0 % à 100 %.

6.3 Dosage

Effectuer le dosage sur l'eau à analyser en se conformant aux instructions du fabricant de l'appareil.

Après avoir plongé la sonde dans l'échantillon, lui laisser le temps nécessaire pour atteindre la température de l'eau et fournir une réponse stable. Suivant la nature de l'appareil utilisé et du résultat recherché, contrôler au besoin la température de l'eau et/ou la pression atmosphérique.

7 Calcul et expression des résultats

7.1 Concentration de l'oxygène dissous

Exprimer la concentration de l'oxygène dissous en milligrammes d'oxygène par litre, en noter le résultat à la première décimale.

Si la lecture sur l'échantillon a été effectuée à une température différente de celle à laquelle l'appareil a été étalonné, corriger la valeur indiquée par l'appareil pour tenir compte de cela. Certains appareils font cette correction automatiquement. Cette correction tient compte de la différence de solubilité de l'oxygène pour les deux températures. Calculer la valeur réelle en multipliant la valeur observée à la température à laquelle le mesurage a été effectué par le rapport

$$\frac{\rho(\text{O})_m}{\rho(\text{O})_c}$$

où

$\rho(\text{O})_m$ est la solubilité à la température de mesure;

$\rho(\text{O})_c$ est la solubilité à la température d'étalonnage.

Exemple:

Température d'étalonnage	25 °C
Solubilité à 25 °C	8,3 mg/l
Température au moment du mesurage	10 °C
Valeur lue sur l'appareil	7 mg/l
Solubilité à 10 °C	11,3 mg/l
Valeur réelle à 10 °C ..	$11,3/8,3 \times 7,0 = 9,5$ mg/l

NOTES

6 Dans l'exemple indiqué, les valeurs de $\rho(O)_n$ et $\rho(O)_c$, exprimées en milligrammes par litre, peuvent être relevées, pour la température correspondante, dans le tableau A.1.

7 Pour des informations relatives à la solubilité de l'oxygène en fonction de la température, de la pression et de la salinité, voir annexe A.

7.2 Concentration de l'oxygène dissous, exprimée par le taux de saturation (%)

Si nécessaire, calculer le taux de saturation d'oxygène dissous dans l'eau comme suit:

$$\frac{\rho(O)}{\rho(O)_s} \times 100$$

où

$\rho(O)$ est la concentration réelle en oxygène dissous, en milligrammes par litre, mesurée dans une échantillon d'eau sous

une pression p , en kilopascals, et à une température t , en degrés Celsius;

$\rho(O)_s$ est la concentration théorique en oxygène dissous, en milligrammes par litre, pour cet échantillon sous pression p , en kilopascals, et à une température t , en degrés Celsius, si l'échantillon est saturé avec de l'air humide (voir annexe A).

8 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir les indications suivantes:

- a) la référence de la présente Norme internationale;
- b) le résultat, ainsi que le mode d'expression utilisé;
- c) la température de l'eau lorsque l'échantillon a été prélevé et lorsque le mesurage a été effectué;
- d) la pression atmosphérique lorsque l'échantillon a été prélevé et lorsque le mesurage a été effectué;
- e) la salinité de l'eau;
- f) le type d'appareil utilisé;
- g) tous détails particuliers éventuels relevés au cours de l'essai;
- h) toutes opérations non prévues dans la présente Norme internationale, ou facultatives.

iTech STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
ISO 5814:1990
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/109d1a54-8a57-4a67-b4b4-4d6878c848a0/iso-5814-1990>

Annexe A (informative)

Solubilité de l'oxygène dans l'eau en fonction de la température, de la pression et de la salinité

A.1 Généralités

La solubilité de l'oxygène dans l'eau, sous une pression donnée, varie avec la température et, de façon analogue, la solubilité à une température donnée varie avec la pression. De plus, la solubilité diminue lorsque la salinité augmente.

A.2 Solubilité de l'oxygène dans l'eau en fonction de la température et de la salinité

A.2.1 Effet de la température

La colonne 2 du tableau A.1 donne la solubilité, $\rho(O)_s$, de l'oxygène, exprimée en milligrammes par litre, dans l'eau pure, lorsque celle-ci est en présence d'air saturé de vapeur d'eau et contenant 20,94 % (V/V) d'oxygène, sous une pression totale de 101,325 kPa. Les valeurs données en colonne 2 sont celles publiées par Mortimer^[1].

A.2.2 Effet de la salinité

La colonne 3 du tableau A.1 donne la correction à retrancher, $\Delta\rho(O)_s$, pour chaque degré de salinité exprimée en grammes par kilogramme de sels totaux dans l'eau. On obtient la solubilité de l'oxygène dans l'eau de salinité $w(NbCl)$, en grammes par kilogramme, en soustrayant la valeur $w(NaCl) \cdot \Delta\rho(O)_s$, de la solubilité de l'oxygène dans l'eau pure, à la même température, donnée en colonne 2 du tableau A.1. Ces corrections de salinité proviennent des tables publiées par l'UNESCO^[2] et sont applicables à l'eau de mer et aux eaux d'estuaires.

Pour l'usage dans la pratique, la correction de salinité est linéaire jusqu'à une salinité de 35 g/kg. Toutefois, l'utilisation de ces valeurs pour des corrections peut donner lieu à des erreurs allant jusqu'à environ 1 % des valeurs calculées pour la solubilité de l'oxygène dans des eaux salines, donnée par l'UNESCO^[2]. Si des valeurs précises sont requises, elles peuvent être trouvées facilement dans les tables de solubilité de l'oxygène, exprimée en milligrammes par litre, calculées par Gardener et Hughes^[3].

A.3 Correction de pression atmosphérique ou d'altitude (voir tableau A.2)

A.3.1 Pression atmosphérique

Si la pression atmosphérique, p , au moment de l'échantillonnage, est différente de 101,325 kPa, la solubilité, $\rho(O)_s$, pour la pression p , en kilopascals, est donnée par l'équation

$$\rho'(O)_s = \rho(O)_s \times \frac{p - p_w}{101,325 - p_w}$$

où $\rho'(O)_s$ est la solubilité de l'oxygène dans l'eau, en milligrammes par litre, à la pression p , en kilopascals, et à la température t , en degrés Celsius;

$\rho(O)_s$ est la solubilité théorique de l'oxygène dans l'eau, en milligrammes par litre, à 101,325 kPa et à la température t , en degrés Celsius;

p_w est la pression de vapeur à saturation de l'eau, en kilopascals, en contact avec l'air à la température t , en degrés Celsius, (voir [4]).

Puisque p_w est généralement faible, comparativement à p , une approximation convenable, $\rho''(O)_s$, pour $\rho'(O)_s$, pour l'usage dans la pratique, est donnée par l'équation

$$\rho''(O)_s = \rho(O)_s \times \frac{p}{101,325}$$

Certaines des valeurs pour $\rho'(O)_s$, en milligrammes par litre d'oxygène pour une gamme de pression comprise entre 111,5 kPa (1,1 atm) et 50,7 kPa (0,5 atm) et une gamme de température comprise entre 0 °C et 40 °C, sont données au tableau A.2. Ces valeurs proviennent de l'équation

$$\rho'(O)_s = \rho''(O)_s W$$

où la valeur du facteur W est fournie par Mortimer^[1] et est utilisée pour corriger l'effet de la pression d'eau, p_w .

A.3.2 Altitude

$$\log_{10} p_h = \log_{10} 101,3 - \frac{h}{18400}$$

La pression atmosphérique moyenne en fonction de l'altitude peut être calculée par l'équation de Schmassmann

où p_h est la pression atmosphérique moyenne, en kilopascals, à l'altitude h , en mètres.

Tableau A.1 — Solubilité de l'oxygène dans l'eau en fonction de la température et de la salinité

Température °C	Solubilité de l'oxygène dans l'eau en équilibre avec l'air à 101,325 kPa [$\rho(O)_s$] mg/l	Correction à soustraire pour chaque degré de salinité, exprimée en grammes par kilogramme de sels totaux dans l'eau [$\Delta\rho(O)_s$] mg/l
0	14,62	0,087 5
1	14,22	0,084 3
2	13,83	0,081 8
3	13,46	0,078 9
4	13,11	0,076 0
5	12,77	0,073 9
6	12,45	0,071 4
7	12,14	0,069 3
8	11,84	0,067 1
9	11,56	0,065 0
10	11,29	0,063 2
11	11,03	0,061 4
12	10,78	0,059 3
13	10,54	0,058 2
14	10,31	0,056 1
15	10,08	0,054 5
16	9,87	0,053 2
17	9,66	0,051 4
18	9,47	0,050 0
19	9,28	0,048 9
20	9,09	0,047 5
21	8,91	0,046 4
22	8,74	0,045 3
23	8,58	0,044 3
24	8,42	0,043 2
25	8,26	0,042 1
26	8,11	0,040 7
27	7,97	0,040 3
28	7,83	0,038 9
29	7,69	0,038 2
30	7,56	0,037 1

iTeh STANDARD PREVIEW
standards.iteh.ai)

ISO 5814:1990
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/109d1a54-8a57-4a67-b44d6878c848a0/iso-5814-1990>

Tableau A.2 — Solubilité, $\rho'(O)_s$, de l'oxygène dans l'eau en fonction de la température et de la pression

Température °C	Pression [kPa (atm) ¹⁾]						
	111,5 (1,1)	101,3 (1,0)	91,2 (0,9)	81,1 (0,8)	70,9 (0,7)	60,8 (0,6)	50,7 (0,5)
	Solubilité, $\rho'(O)_s$ (mg/l)						
0,0	16,09	14,62	13,14	11,69	10,21	8,74	7,27
5,0	14,06	12,77	11,48	10,20	8,91	7,62	6,34
10,0	12,43	11,29	10,15	9,00	7,86	6,71	5,58
15,0	11,10	10,08	9,05	8,03	7,01	5,98	4,96
20,0	10,02	9,09	8,14	7,23	6,30	5,37	4,44
25,0	9,12	8,26	7,40	6,56	5,70	4,84	4,00
30,0	8,35	7,56	6,76	5,99	5,19	4,60	3,62
35,0	7,69	6,95	6,22	5,47	4,75	4,01	3,28
40,0	7,10	6,41	5,72	5,03	4,34	3,65	2,96

1) Unités de pression barométrique normale (pression atmosphérique au niveau de la mer): 101,325 kPa
= 101,325 kN/m² = 1 atm = 760 mmHg.

Tableau A.3 — Variation de la pression atmosphérique en fonction de l'altitude

Altitude, h m	Pression atmosphérique moyenne, p_h kPa	Altitude, h m	Pression atmosphérique moyenne, p_h kPa
0	101,3	1 100	88,3
100	100,1	1 200	87,2
200	98,8	1 300	86,1
300	97,6	1 400	85,0
400	96,4	1 500	84,0
500	95,2	1 600	82,9
600	94,0	1 700	81,9
700	92,8	1 800	80,9
800	91,7	1 900	79,9
900	90,5	2 000	78,9
1000	89,4	2 100	77,9