

Norme internationale



6060

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

Qualité de l'eau — Détermination de la demande chimique en oxygène

Water quality — Determination of the chemical oxygen demand

Première édition — 1986-06-15

CDU 543.3 : 546.21

Réf. n° : ISO 6060-1986 (F)

Descripteurs : eau, qualité, essai, détermination, demande chimique en oxygène.

Prix basé sur 4 pages

Avant-propos

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

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

La Norme internationale ISO 6060 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 147, *Qualité de l'eau*.

L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que toutes les Normes internationales sont de temps en temps soumises à révision et que toute référence faite à une autre Norme internationale dans le présent document implique qu'il s'agit, sauf indication contraire, de la dernière édition.

Qualité de l'eau — Détermination de la demande chimique en oxygène

0 Introduction

La demande chimique en oxygène, DCO, d'une eau, telle que déterminée par la méthode au dichromate, peut être considérée comme une mesure approximative de la demande théorique en oxygène, qui est la quantité d'oxygène consommée par l'oxydation chimique totale des constituants organiques en produits minéraux (voir également chapitre 10). Le niveau auquel les résultats expérimentaux approchent la valeur théorique dépend en premier lieu de l'importance de l'oxydation. Un grand nombre de composés organiques sont oxydés dans une mesure comprise entre 90 % et 100 % et, dans le cas d'eaux pour lesquelles ces composés sont en majorité, telles que les effluents urbains, la valeur de la DCO constitue une assez bonne approximation de la demande théorique en oxygène. Dans le cas d'eaux qui contiennent de grandes quantités de substances difficilement oxydables dans les conditions de l'essai (voir chapitre 10), la valeur de la DCO constitue une mauvaise approximation de la demande théorique en oxygène. Ce peut être le cas pour certains effluents industriels.

La signification de la valeur de la DCO dépend donc de la composition de l'eau étudiée. Ceci doit être présent à l'esprit lors de l'interprétation des résultats obtenus selon la méthode spécifiée dans la présente Norme internationale.

1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode pour la détermination de la demande chimique en oxygène, DCO.

La méthode est applicable à la plupart des eaux dont la DCO est supérieure à 30 mg/l (voir également la note dans le chapitre 10). La valeur maximale de DCO pouvant être déterminée sur un échantillon non dilué est de 700 mg/l. La méthode n'est pas applicable aux eaux à fortes teneurs en sels, contenant (après dilution) plus de 2 000 mg/l de chlorure, telles que l'eau de mer et les eaux des champs pétrolifères.

NOTE — Une Norme internationale relative à une gamme couvrant des teneurs inférieures est à l'étude.

Pour les interférences, voir chapitre 10.

2 Références

ISO 385/1, *Verrerie de laboratoire — Burettes — Partie 1: Spécifications générales.*

ISO 5790, *Produits chimiques inorganiques à usage industriel — Méthode générale de dosage des chlorures — Méthode mercurimétrique.*

3 Définition

demande chimique en oxygène (DCO): Concentration en masse d'oxygène équivalente à la quantité de dichromate consommée par les matières dissoutes et en suspension lorsqu'on traite un échantillon d'eau avec cet oxydant dans des conditions définies.

4 Principe

Ébullition à reflux, en présence de sulfate de mercure(II), d'une prise d'essai en présence d'une quantité connue de dichromate de potassium et d'un catalyseur à l'argent au milieu fortement acidifié par l'acide sulfurique, pendant une période de temps donnée durant laquelle une partie du dichromate est réduite par les matières oxydables présentes. Titration de l'excès de dichromate avec une solution titrée de sulfate de fer(II) et d'ammmonium. Calcul de la DCO à partir de la quantité de dichromate réduite.

1 mole de dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) est équivalente à 1,5 mole d'oxygène (O_2).

5 Réactifs et produits

AVERTISSEMENT — La méthode implique la manipulation et l'ébullition de solutions fortes d'acide sulfurique et de dichromate. Des vêtements de protection, des gants et une protection de la face sont nécessaires. Dans le cas d'éclaboussures, un lavage abondant immédiat avec de l'eau claire constitue le remède le plus simple et le plus efficace.

L'ajout d'acide sulfurique concentré à l'eau doit toujours être effectué avec précaution et en agitant doucement le contenu des flacons.

Des précautions sont nécessaires pour la préparation et la manipulation de solutions contenant du sulfate d'argent et du sulfate de mercure(II) car ils sont toxiques.

Les réactifs utilisés contiennent des sels de mercure, d'argent et de chrome. Les sels de mercure déchargés dans des courants récepteurs peuvent être transformés,

sous l'action des bactéries, en composés de méthylmercure très toxiques. Les réactifs utilisés doivent être manipulés ou traités avant leur rejet, conformément aux réglementations nationales ou locales. (Voir également ISO 5790, annexe B.)

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.

NOTE — La qualité de l'eau est d'une grande importance pour la fidélité des résultats. Contrôler la qualité de l'eau en effectuant des essais à blanc (décrits en 8.2 et en 8.4) et des essais parallèles identiques sans aucune ébullition et, par ailleurs, exactement comme spécifié. Relever la consommation en solution de sulfate de fer(II) et d'ammonium (5.3) dans les deux cas. Une différence de plus de 0,5 ml indique une médiocre qualité de l'eau. Pour la détermination de valeurs de la DCO inférieures à 100 mg/l, la différence ne doit pas dépasser 0,2 ml. La qualité de l'eau distillée peut souvent être améliorée en la redistillant à partir d'une solution acidifiée de dichromate de potassium ou de permanganate de potassium, en utilisant un appareillage de distillation entièrement en verre.

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

Ajouter à environ 500 ml d'eau, par portions et avec précaution, 220 ml d'acide sulfurique ($\rho = 1,84 \text{ g/ml}$). Laisser refroidir et diluer à 1 000 ml.

5.2 Acide sulfurique - sulfate d'argent

Ajouter 10 g de sulfate d'argent (Ag_2SO_4) à 35 ml d'eau. Ajouter par portions, 965 ml d'acide sulfurique ($\rho = 1,84 \text{ g/ml}$). Laisser reposer 1 ou 2 jours pour dissolution. La dissolution est favorisée par agitation.

5.3 Sulfate de fer(II) et d'ammonium, solution titrée, $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \approx 0,12 \text{ mol/l}$.

Dissoudre 47,0 g de sulfate de fer(II) et d'ammonium hexahydraté dans de l'eau. Ajouter 20 ml d'acide sulfurique ($\rho = 1,84 \text{ g/ml}$), refroidir et diluer avec de l'eau à 1 000 ml.

Cette solution doit être étalonnée chaque jour de la manière suivante:

Diluer 10,0 ml de la solution étalon de référence de dichromate de potassium (5.4) à environ 100 ml avec de l'acide sulfurique à 4 mol/l. Titrer avec la solution de sulfate de fer(II) et d'ammonium (5.4.1), en présence de 2 à 3 gouttes de la solution d'indicateur ferroïne (5.6).

La concentration en quantité de matière, c , exprimées en moles par litre de la solution de sulfate de fer(II) et d'ammonium est donnée par la formule

$$\frac{10,0 \times 0,040 \times 6}{V} = \frac{2,4}{V}$$

où V est le volume, en millilitres, de solution de sulfate de fer(II) et d'ammonium consommé.

5.4 Dichromate de potassium, solution étalon de référence, $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,040 \text{ mol/l}$, contenant un sel de

mercure(II). Dissoudre 80 g de sulfate de mercure (HgSO_4) dans 800 ml d'eau. Ajouter avec précaution, 100 ml d'acide sulfurique ($\rho = 1,84 \text{ g/ml}$). Laisser refroidir et dissoudre 11,768 g de dichromate de potassium, préalablement séché à 105 °C pendant 2 h, dans la solution. Transvaser la solution quantitativement dans une fiole jaugée et diluer à 1 000 ml.

La solution est stable pendant au moins 1 mois.

NOTE — Afin de minimiser l'utilisation du sulfate de mercure(II), excepté dans les cas d'absolue nécessité, la solution de dichromate peut être préparée sans sel de mercure. Dans ce cas, ajouter 0,4 g de sulfate de mercure(II) à la prise d'essai avant l'addition du dichromate (5.4) en 8.4 et agiter soigneusement.

5.5 Hydrogénophthalate de potassium, solution étalon de référence, $c(\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4) = 2,0824 \text{ mmol/l}$.

Dissoudre 0,4251 g d'hydrogénophthalate de potassium, préalablement séché à 105 °C, dans de l'eau et diluer à 1 000 ml avec de l'eau.

La solution a une valeur théorique de DCO de 500 mg/l.

La solution reste stable au moins 1 semaine si elle est conservée à 4 °C.

5.6 Ferroïne, solution d'indicateur.

Dissoudre 0,7 g de sulfate de fer(II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) dans de l'eau. Ajouter 1,50 g de phénanthroline-1,10 monohydratée, et agiter jusqu'à dissolution. Diluer à 100 ml.

Cette solution est disponible dans le commerce.

5.7 Granules régulateurs d'ébullition

Nettoyer les granules comme décrit en 6.1.

6 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

6.1 Appareil à reflux, constitué d'une fiole ou d'un tube avec col de verre fritté connecté à un réfrigérant de façon à éviter toute perte importante de matériau volatil.

Nettoyer l'appareil par ébullition à reflux à plusieurs reprises, avec des mélanges fraîchement préparés de 5 ml de dichromate de potassium (5.4), 15 ml d'acide sulfurique - sulfate d'argent (5.2) et 10 ml d'eau, jusqu'à ce qu'on obtienne des valeurs d'essai à blanc (8.2) faibles et constantes.

Réserver cet appareil uniquement à l'emploi pour l'essai DCO.

6.2 Manchon chauffant, plaque chauffante ou tout autre équipement chauffant qui permet de porter l'échantillon à ébullition en moins de 10 min. S'assurer que le dispositif fonctionne sans provoquer de surchauffe locale aux solutions qui sont chauffées.

6.3 Burette de précision, de 10 ml de capacité, graduée en 0,02 ml, et conforme aux spécifications de l'ISO 385/1.

NOTE SUR LA PRÉPARATION DE LA VERRERIE

La verrerie utilisée doit être d'une propreté absolue et doit être conservée à l'abri de la poussière. Cela est particulièrement important dans le cas de faibles valeurs de DCO.

7 Échantillonnage et échantillons

Les échantillons pour laboratoire doivent être prélevés de préférence en bouteilles de verre, des bouteilles en polyéthylène pouvant également convenir. Analyser les échantillons dès que possible et, au plus tard, dans les 5 jours qui suivent le prélèvement. Si l'échantillon doit être conservé avant l'analyse, ajouter 10 ml d'acide sulfurique (5.1) par litre d'échantillon. Le conserver entre 0 et 5 °C. Agiter les bouteilles utilisées pour la conservation et s'assurer que leurs contenus sont bien homogénéisés avant de prélever une prise d'essai pour l'analyse.

8 Mode opératoire

8.1 Prise d'essai

Introduire, dans la fiole de l'appareil à reflux (6.1), 10,0 ml de l'échantillon pour analyse (chapitre 7). Si la valeur de la DCO de l'échantillon est supposée excéder 700 mg/l, procéder à une dilution de l'échantillon originale, de manière à obtenir une valeur de la DCO comprise entre 350 et 700 mg/l.

8.2 Essai à blanc

Effectuer un essai à blanc en même temps que la détermination, en suivant le même mode opératoire, mais en remplaçant la prise d'essai par 10 ml d'eau.

8.3 Essai témoin

Vérifier la technique, de même que la pureté des réactifs par analyse de 10,0 ml de la solution étalon de référence (5.5.) en suivant le même mode opératoire que pour la prise d'essai.

La demande théorique en oxygène de cette solution est de 500 mg/l; le procédé expérimental est satisfaisant si au moins 96 % de cette valeur est obtenu.

Dans ce cas également, un essai à blanc doit être effectué en parallèle comme indiqué en 8.2.

8.4 Détermination

Ajouter 5,0 ml de la solution de dichromate de potassium (5.4) et quelques granules régulateurs d'ébullition (5.7) à la prise d'essai et homogénéiser soigneusement.

Ajouter, lentement et avec précaution, 15 ml d'acide sulfurique - sulfate d'argent (5.2) en agitant soigneusement la fiole d'un mouvement circulaire et en la refroidissant sous l'eau courante froide ou dans un bain de glace fondante de façon à éviter toute perte de substances organiques volatiles. (Sans une agitation adéquate, un échauffement local peut se produire au bas de la fiole, et le mélange peut être expulsé de la fiole.)

Relier le réfrigérant à la fiole, et faire bouillir à reflux pendant 2 h. Laisser refroidir et laver la paroi interne du réfrigérant à l'eau en recueillant les eaux de lavage dans la fiole. Débrancher le réfrigérant de la fiole, à environ 75 ml avec de l'eau et refroidir à température ambiante.

Titre l'excès de dichromate avec la solution de sulfate de fer(II) et d'ammonium (5.3), en présence de 1 ou 2 gouttes de la solution d'indicateur à la ferroïne (5.6).

NOTES

1 Le mélange réactionnel doit bouillir doucement, sans soubresauts. Des soubresauts seraient l'indice d'une surchauffe locale de la solution, ce qui pourrait conduire à des résultats erronés. Les soubresauts peuvent être dus à un chauffage trop intense ou à des granules régulateurs d'ébullition inefficaces.

2 La consommation de la solution de sulfate de fer(II) et d'ammonium doit être inférieure ou égale à 10 ml à condition que la solution n'ait pas été altérée. Le dispositif de titrage (6.3) doit être suffisamment précis pour éviter de dépasser le point de virage.

3 Bien que la quantité de ferroïne ne soit pas critique, elle doit demeurer aussi constante que possible. Noter comme point de virage le changement brusque de couleur du bleu-vert au brun-rouge, même si le bleu-vert réapparaît au bout de quelques minutes.

9 Expression des résultats

9.1 Mode de calcul

La demande chimique en oxygène, DCO, exprimée en milligrammes par litre, est donnée par la formule

$$\frac{8\,000\ c(V_1 - V_2)}{V_0}$$

où

c est la concentration en quantité de matière, exprimée en moles par litre, de la solution de sulfate de fer(II) et d'ammonium (5.4), calculé selon 5.3;

V_0 est le volume, en millilitres, de la prise d'essai avant dilution (s'il y a lieu);

V_1 est le volume, en millilitres, de la solution de sulfate de fer(II) et d'ammonium (5.4), utilisé pour l'essai à blanc;

V_2 est le volume, en millilitres, de la solution de sulfate de fer(II) et d'ammonium (5.4), utilisé pour la détermination;

8 000 est la masse molaire, en milligrammes par litre, de $1/2\ O_2$.

Exprimer le résultat au milligramme par litre le plus proche. Les valeurs inférieures à 30 mg/l doivent être notées « < 30 mg/l ».

9.2 Reproductibilité

Les données obtenues avec un mode opératoire très semblable¹⁾ indiquent que l'écart-type obtenu par la comparaison d'un même effluent, par différents laboratoires, est inférieur à 10 mg/l.

1) *Chemical Oxygen Demand of Polluted and Waste Waters*. London, Her Majesty's Stationery Office, 1978.

Environ 40 laboratoires différents ont analysé des échantillons à une valeur de DCO = 500 mg/l. L'écart-type était de 20 mg/l pour une solution d'hydrogénophthalate de potassium, et de 25 mg/l pour un effluent industriel provenant d'une fabrique de pâte à papier et de papier. À la valeur de 50 mg/l, l'écart-type était d'environ 10 mg/l pour un effluent similaire.

Lors d'une autre étude, deux échantillons d'un effluent industriel furent analysés par 32 laboratoires. Les valeurs de DCO étaient respectivement de 140 et de 160 mg/l, et l'écart-type interlaboratoire était voisin de 14 mg/l pour les deux échantillons.

10 Interférences

La méthode est sensible à certaines interférences, notamment aux chlorures. Des agents réducteurs inorganiques, tels que nitrites, sulfures et fer(II) contribuent à accroître le résultat. Une pratique acceptable consiste à inclure la demande en oxygène de tels agents comme partie de la valeur de la DCO globale de l'échantillon.

L'interférence des chlorures est réduite, mais pas totalement éliminée, par l'ajout de sulfate de mercure(II) à la prise d'essai avant l'ébullition à reflux, ce qui conduit à la formation du chloromercurate(II) soluble (voir 8.4).

NOTE — Lorsque la teneur en chlorure dépasse 1 000 mg/l, la valeur minimale de la DCO acceptable est de 250 mg/l. Les résultats inférieurs à cette limite sont sujets à caution.

Les hydrocarbures aromatiques et la pyridine ne sont pas oxydés de façon complète. Certaines substances organiques très volatiles peuvent échapper à l'oxydation par évaporation. Les composés aliphatiques à chaîne non ramifiée sont efficacement oxydés en présence d'acide sulfurique - sulfate d'argent (5.2).

11 Procès-verbal d'essai

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

- a) référence à la présente Norme internationale;
- b) identification précise de l'échantillon;
- c) les résultats, exprimés en milligrammes d'oxygène par litre;
- d) toute modification apportée au mode opératoire spécifié ou tout autre incident ayant pu agir sur les résultats.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 6060:1986

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c364613c-6f8f-41ee-9860-51cffd56a59/iso-6060-1986>