

147

Norme internationale



6332

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

**Analyse de l'eau — Dosage du fer — Méthode spectrométrique à la phénanthroline-1,10**

*Water analysis — Determination of iron — 1,10-phenanthroline photometric method*

Première édition — 1982-12-15

CDU 614.777 : 543.42 : 546.72

Réf. n° : ISO 6332-1982 (F)

Descripteurs : eau, essai des eaux, dosage, fer, méthode spectrophotométrique, échantillonnage, préparation de spécimen d'essai.

Prix basé sur 5 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 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 6332 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 147, *Qualité de l'eau*, et a été soumise aux comités membres en avril 1981.

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée :

Afrique du Sud, Rép. d'	Finlande	Nouvelle-Zélande
Allemagne, R.F.	France	Philippines
Australie	Hongrie	Pologne
Autriche	Inde	Roumanie
Belgique	Iran	Royaume-Uni
Bésil	Iraq	Suède
Corée, Rép. de	Italie	Tchécoslovaquie
Corée, Rép. dém. p. de	Japon	URSS
Égypte, Rép. arabe d'	Mexique	USA
Espagne	Norvège	

Les comités membres des pays suivants l'ont désapprouvée pour des raisons techniques :

Pays-Bas  
Suisse

# Analyse de l'eau — Dosage du fer — Méthode spectrométrique à la phénanthroline-1,10

## 1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode spectrométrique à la phénanthroline-1,10, pour le dosage du fer dans l'eau et les eaux usées. Les modes opératoires sont décrits pour le dosage du fer total, du fer total soluble dans l'acide et, le cas échéant, du fer(II) soluble dans l'acide et dissous, et du fer(III).

La méthode est applicable pour la détermination de concentrations en fer comprises entre 0,01 et 5 mg/l. Les concentrations plus élevées peuvent être déterminées après dilution appropriée de l'échantillon.

## 2 Référence

ISO 5667/1, *Qualité de l'eau — Échantillonnage — Partie 1 : Guide général pour l'établissement des programmes d'échantillonnage.*

## 3 Principe<sup>1)</sup>

Addition d'une solution de phénanthroline-1,10 à une prise d'essai et mesurage photométrique du complexe rouge-orange à une longueur d'onde d'environ 510 nm.

Pour le dosage du fer total soluble dans l'acide et du fer total dissous, du chlorhydrate d'hydroxylamine est ajouté pour réduire le fer(III) en fer(II). Si du fer non dissous, des oxydes de fer ou des complexes du fer sont présents, un prétraitement est nécessaire pour mettre ces composés en solution.

Le complexe fer(II)-phénanthroline-1,10 est stable dans l'intervalle de pH de 2,5 à 9 et l'intensité de la coloration est proportionnelle à la quantité de fer(II) présent. La relation entre la concentration et l'absorbance est linéaire jusqu'à une concentra-

tion de 5,0 mg de fer par litre. Le maximum d'absorbance se situe à environ 510 nm [coefficient d'absorption molaire  $11 \times 10^3$  l/(mol.cm)].

## 4 Réactifs

Utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue.

L'eau utilisée doit avoir une concentration en fer aussi faible que possible; des concentrations mesurables en fer dans les réactifs sont toutefois tolérées, à condition que la concentration la plus faible à déterminer soit au moins égale à trois fois l'écart-type des résultats prédéterminé de l'essai à blanc. De l'eau déionisée, ou de l'eau distillée dans un appareil entièrement en verre a été trouvée appropriée.

### 4.1 Tampon acétate.

Dissoudre 40 g d'acétate d'ammonium ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) dans l'eau, ajouter 50 ml d'acide acétique cristallisable ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) ( $\rho = 1,06$  g/ml) et compléter à 100 ml avec de l'eau.

**4.2 Éther di-isopropylique** [ $(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{O} - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ] ( $\rho = 0,72$  g/ml), sans alcool, ayant un point d'ébullition compris entre 67 et 69 °C.

**4.3 Solution d'acide chlorhydrique**,  $\rho = 1,125$  g/ml,  $c(\text{HCl}) \approx 7,7$  mol/l.

**4.4 Chlorhydrate d'hydroxylamine**, solution à 100 g/l.

Dissoudre 10 g de chlorhydrate d'hydroxylamine ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ) dans l'eau et compléter à 100 ml.

Cette solution est stable pendant 1 semaine au moins.

1) Pour les sources éventuelles d'interférences et les méthodes pour les éliminer, voir 7.2.1.2 et chapitre 10.

**4.5 Acide nitrique**, concentré,  $\rho = 1,40$  g/ml.

**4.6 Solution de phénanthroline-1,10.**

Dissoudre 0,5 g de chlorure de phénanthroline-1,10 monohydraté ( $C_{12}H_9ClN_2 \cdot H_2O$ ) dans l'eau et compléter à 100 ml.

Alternativement, dissoudre 0,42 g de phénanthroline-1,10 monohydratée ( $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ ) dans 100 ml d'eau contenant 2 gouttes de la solution d'acide chlorhydrique (3.3).

Cette solution est stable pendant 1 semaine si elle est conservée à l'obscurité.

**4.7 Peroxodisulfate de potassium**, solution à 40 g/l.

Dissoudre 4 g de peroxodisulfate de potassium ( $K_2S_2O_8$ ) dans l'eau et compléter à 100 ml.

Cette solution est stable pendant plusieurs semaines si elle est conservée à température ambiante dans une bouteille en verre foncé.

**4.8 Fer**, solution étalon correspondant à 0,10 g de fer par litre.

Peser 50,0 mg de fil de fer (pureté 99,99 %) dans une fiole jaugée de 500 ml. Ajouter 20 ml d'eau, 5 ml de la solution d'acide chlorhydrique (4.3) et chauffer légèrement pour dissoudre. Refroidir et compléter au volume avec de l'eau.

1 ml de cette solution étalon contient 0,10 mg de fer.

Cette solution est stable pendant au moins 1 mois si elle est conservée dans une bouteille en verre ou en plastique.

Des solutions étalons de fer commerciales peuvent être utilisées.

**4.9 Acide sulfurique**,  $\rho = 1,84$  g/ml.

**4.10 Solution d'acide sulfurique**,  
 $c(1/2 H_2SO_4) \approx 4,5$  mol/l.

Ajouter lentement et en agitant énergiquement, 1 volume d'acide sulfurique (4.9) à 3 volumes d'eau, tout en refroidissant.

## 5 Appareillage

Toute la verrerie et flacons de prélèvement doivent être lavés à l'acide chlorhydrique et rincés avec de l'eau avant l'emploi.

Matériel courant de laboratoire, et

**5.1 Spectromètre**, à prisme ou à réseau, convenant pour effectuer des mesurages à 510 nm, ou **photomètre**, équipé d'un filtre à étroite bande optique, ayant un maximum de transmission dans la zone de 510 nm.

**5.2 Cuves photométriques**, de parcours optique d'au moins 10 mm et convenant pour l'absorbance prévue de la solution d'essai.

NOTE — Des cuves de plus grand parcours optique sont préférables pour le dosage du fer à des concentrations inférieures à 1,0 mg/l.

**5.3 Filtre à membrane**, de dimension de pore moyenne de 0,45  $\mu$ m.

## 6 Échantillonnage et préparation d'échantillons pour essai

**AVERTISSEMENT** — Des précautions de sécurité appropriées doivent être prises en acidifiant les échantillons, en raison du dégagement éventuel de gaz toxiques.

### 6.1 Échantillon

Prélever l'échantillon conformément à l'ISO 5667/1 et à toute recommandation spécifique pour le type d'eau examinée. Des récipients appropriés, tels qu'en polyéthylène, doivent être employés.

### 6.2. Fer total

Acidifier l'échantillon, immédiatement après la prise, à pH 1. En général, 1 ml d'acide sulfurique concentré (4.9) est suffisant pour 100 ml d'échantillon. Si nécessaire, ajuster le pH en ajoutant de l'acide sulfurique concentré (4.10) et tenir compte de toute dilution lors des calculs finals.

### 6.3 Fer total soluble dans l'acide et fer(II) soluble dans l'acide

Filtrer l'échantillon acidifié (6.2) sur le filtre à membrane (5.3).

Si l'on doit doser le fer(II), ce filtrage devrait être effectué en atmosphère inerte, par exemple en atmosphère d'azote ou de dioxyde de carbone, afin d'éliminer le plus d'air possible et éviter ainsi l'oxydation du fer(II).

Remplir un flacon d'échantillonnage en verre avec le filtrat et continuer jusqu'à ce que le volume ait débordé au moins cinq fois. Fermer immédiatement le flacon avec un bouchon en verre rodé.

### 6.4 Fer total dissous

Pour séparer le fer dissous du fer non dissous, filtrer l'échantillon (6.1) immédiatement après la prise, sur le filtre à membrane (5.3), puis acidifier à pH 1 (voir 6.2).

## 7 Mode opératoire

### 7.1 Prise d'essai

Prendre 50,0 ml de l'échantillon acidifié (chapitre 6) comme prise d'essai.

## 7.2 Préparation de la solution d'essai

### 7.2.1 Fer total

Si l'on se trouve en présence de fer non dissous, d'oxydes de fer ou de complexes du fer, transvaser la prise d'essai (7.1) dans un ballon de 100 ml et effectuer le prétraitement suivant.

#### 7.2.1.1 Oxydation

Ajouter 5 ml de la solution de peroxydisulfate de potassium (4.7) et maintenir à douce ébullition durant environ 40 min, en s'assurant que le volume ne descende pas en dessous de 20 ml. Refroidir et transvaser dans une fiole jaugée de 50 ml et compléter au volume avec de l'eau.

NOTE — Le mélange peut également être passé à l'autoclave dans un flacon de 100 ml bouché, pendant 30 min, puis refroidi et dilué à 100 ml. On doit tenir compte de cette dilution dans le calcul du résultat, en multipliant celui-ci par 2.

Si la solution est trouble après oxydation et avant dilution, la filtrer immédiatement sur le filtre à membrane (5.3) et la recueillir dans une fiole jaugée. Rincer le filtre avec une petite quantité d'eau, en ajoutant les eaux de lavage au filtrat et compléter au volume avec de l'eau.

#### 7.2.1.2 Élimination des interférences

Si l'élimination des interférences est nécessaire (voir chapitre 10), procéder comme suit.

Introduire exactement 10 ml de la solution oxydée (7.2.1.1) dans une ampoule à décanter de 100 ml et ajouter 15 ml de la solution d'acide chlorhydrique (4.3). Refroidir et extraire trois fois respectivement, avec 25, 10 et 10 ml d'éther di-isopropylique (4.2). Rassembler les phases d'éther dans une seconde ampoule à décanter et extraire deux fois, respectivement, avec 25 et 10 ml d'eau. Rassembler les phases aqueuses et chauffer avec précaution pour éliminer le résidu d'éther. Refroidir, ajouter 0,5 ml de la solution d'acide sulfurique (4.10) et diluer à 50 ml avec de l'eau.

#### 7.2.1.3 Réduction du fer(III)

Transvaser la totalité de la solution de 7.2.1.1 ou 7.2.1.2 dans une fiole de 100 ml, ajouter 1 ml de la solution de chlorhydrate d'hydroxylamine (4.4) et mélanger soigneusement. Ajouter 2 ml de tampon acétate (4.1) pour obtenir un pH compris entre 3,5 et 5,5, de préférence 4,5.

NOTE — La réduction du fer(III) en fer(II) a lieu le plus efficacement au pH 1. La solution tampon devrait donc être ajoutée la dernière.

### 7.2.2 Fer total soluble dans l'acide et fer total dissous

Traiter l'échantillon de 6.2 ou 6.3 conformément au procédé spécifié en 7.2.1. Si l'on sait que l'échantillon contient seulement du fer sous forme de fer(III), l'oxydation peut être omise.

### 7.2.3 Fer(II) soluble dans l'acide et fer(II) dissous

Transvaser la prise d'essai (7.1) dans une fiole de 100 ml, ajouter 2 ml de tampon acétate et mélanger soigneusement. Le pH du mélange devrait être compris entre 3,5 et 5,5, de préférence 4,5.

### 7.2.4 Fer(III) soluble dans l'acide et fer(III) dissous

La concentration en fer(III) soluble dans l'acide ou en fer(III) dissous est déduite de la différence entre la concentration appropriée en fer déterminée en 7.2.2 et la concentration appropriée en fer(II) déterminée en 7.2.3.

## 7.3 Essai à blanc

Préparer une solution pour l'essai à blanc, en suivant exactement le même mode opératoire que pour l'échantillon pour essai, mais en remplaçant les 50 ml de la prise d'essai par 50 ml d'eau.

## 7.4 Étalonnage

### 7.4.1 Préparation des solutions étalons

Préparer une série de solutions étalons de fer pour couvrir une gamme de concentrations correspondant à la concentration présumée en fer de l'échantillon, en transvasant des volumes exactement connus appropriés de la solution étalon (4.8) dans une série de fioles jaugées de 50 ml de capacité. Ajouter 0,5 ml de la solution d'acide sulfurique (4.10) à chaque fiole et compléter au volume avec de l'eau.

Traiter une série de solutions étalons d'une façon similaire aux solutions d'essai, suivant le mode opératoire approprié pour chaque forme de fer à doser (voir 7.2).

### 7.4.2 Développement de la coloration

Ajouter 2 ml de la solution de phénanthroline-1,10 (4.6) à chacune des solutions (7.4.1) et conserver à l'obscurité pendant 15 min.

### 7.4.3 Mesurages spectrométriques

À l'aide du spectromètre ou du photomètre (5.1), mesurer les absorbances des solutions de 7.4.2 à 510 nm, en utilisant de l'eau dans la cuve de référence.

### 7.4.4 Tracé des courbes d'étalonnage

Pour chaque série de solutions étalons, établir une courbe d'étalonnage en portant la concentration en fer de la solution d'essai, en milligrammes par litre, en abscisse, et l'absorbance mesurée correspondante, en ordonnée.

Une courbe d'étalonnage séparée doit être établie pour chaque forme de fer, pour chaque appareil et pour chaque longueur de parcours optique des cuves.

### 7.4.5 Fréquence de l'étalonnage

Contrôler périodiquement la courbe d'étalonnage, notamment lorsque de nouveaux réactifs sont utilisés.

## 7.5 Dosage

### 7.5.1 Développement de la coloration

Ajouter 2 ml de la solution de phénantroline-1,10 (4.6) à la solution d'essai (7.2) et à la solution d'essai à blanc (7.3), et conserver à l'obscurité pendant 15 min.

### 7.5.2 Mesurages spectrométriques

À l'aide du spectromètre ou du photomètre (5.1), mesurer les absorbances des solutions de 7.5.1 à 510 nm, en utilisant de l'eau dans la cuve de référence.

NOTE — Le coefficient d'absorption molaire est  $11 \times 10^3$  l/(mol.cm).

## 8 Expression des résultats

### 8.1 Calcul

La concentration en fer de l'échantillon,  $\rho$ , exprimée en milligrammes par litre, de l'échantillon, est donnée par l'équation

$$\rho = f(A_1 - A_0)$$

où

$f$  est la pente de la courbe d'étalonnage appropriée (7.4.4);

$A_1$  est l'absorbance de la solution d'essai (7.5.2);

$A_0$  est l'absorbance de la solution d'essai à blanc (7.5.2).

NOTE — Il y a lieu de tenir compte, dans le calcul, du volume d'acide sulfurique ajouté à l'échantillon.

### 8.2 Présentation des résultats

Reporter les résultats en indiquant la forme de fer déterminée

a) à 0,001 mg/l près, pour des concentrations en fer comprises entre 0,010 et 0,100 mg/l;

b) à 0,01 mg/l près, pour des concentrations en fer supérieures à 0,100 mg/l et jusqu'à 10 mg/l;

c) à 0,1 mg/l près, pour des concentrations en fer supérieures à 10 mg/l.

## 9 Fidélité

Voir le tableau.

Tableau — Données statistiques sur la répétabilité de la méthode

Concentration en fer mg/l	Laboratoire	Parcours optique <sup>1)</sup> mm	Valeur moyenne de 30 résultats mg/l	Écart-type mg/l
0,010	1	100	0,010	0,002
	2	—	0,010	0
	3	50	0,010	0,001
	4	10	0,010	0,011
	5	—	0,010	0,000
0,040	5	—	0,041	0,002
0,050	1	100	0,046	0,005
	2	—	0,048	0,004
	3	—	0,045	0,004 6
	4	10	0,048	0,011
0,100	1	50	0,104	0,015
	2	—	0,102	0,004
	3	—	0,096	0,006
	4	10	0,101	0,014
	5	—	0,099	0,006
0,500	1	50	0,48	0,025
	2	—	0,500	0,012
	3	—	0,494	0,005
	4	10	0,498	0,016
1,000	1	10	0,97	0,05
	2	—	1,003	0,008
	3	—	1,009	0,006
	4	10	1,004	0,019
	5	—	1,018	0,004
2,000	1	10	2,05	0,07
	3	—	2,016	0,008
	4	10	1,994	0,017
4,000	1	10	4,02	0,08
	3	—	3,989	0,013
	4	10	3,968	0,033
	5	—	4,003	0,019
5,000	1	10	5,01	0,07
	5	—	5,032	0,015

1) Si le parcours optique n'est pas indiqué, c'est que le parcours optique n'a pas été spécifié par le laboratoire.

## 10 Interférences

Comparativement à d'autres méthodes utilisant différents réactifs, le dosage du fer à l'aide de la phénanthroline-1,10 est relativement exempt d'interférences. Il y a lieu de noter ce qui suit.

Le cuivre, le cobalt, le chrome et le zinc interfèrent s'ils sont présents à des concentrations égales à dix fois celle du fer. Le nickel interfère s'il est présent à des concentrations supérieures à 2 mg/l. Ces interférences sont évitées en ajustant le pH entre 3,5 et 5,5.

Le bismuth et l'argent donnent un précipité avec la phénanthroline-1,10 et la solution d'essai doit être complètement exempte de leurs ions. Le cadmium et le mercure forment également des précipités mais, s'ils sont présents à de faibles concentrations, une forte interférence est éliminée en ajoutant un excès de phénanthroline-1,10.

Les cyanures interfèrent, mais sont généralement éliminés par acidification de l'échantillon, sauf dans le cas de certains cyanures complexes.

**AVERTISSEMENT** — L'acidification d'échantillons contenant des ions cyanures ou sulfures doit se faire avec précaution, en raison de la formation de vapeurs excessivement toxiques.

L'acidification de l'échantillon transforme également les pyrophosphates et les polyphosphates qui n'interfèrent pas si la concentration en  $\text{PO}_4^{3-}$  est inférieure à dix fois celle du fer. À de plus fortes concentrations, l'extraction du fer, comme décrit en 7.2.1.2, est nécessaire.

Du nitrate d'aluminium peut être ajouté afin de libérer le fer des complexes qu'il forme avec certains autres anions, tels que les phosphates, cas dans lequel le fer réagit lentement.

Les interférences sont généralement éliminées selon les méthodes décrites en 7.2.1.2.

NOTE — Il n'entre pas dans l'objet de cette méthode d'inclure tous les détails permettant d'éviter toutes les interférences possibles qui peuvent se présenter, en particulier dans le cas d'eaux très polluées et d'eaux résiduaires industrielles. La méthode doit être adaptée aux types d'échantillons. Dans certains cas, selon la composition de l'échantillon, une calcination appropriée peut être nécessaire, par exemple une calcination par voie humide avec les acides sulfurique et nitrique, ou par voie sèche, par exemple, dans un four à une température ne dépassant pas 700 °C. À des concentrations plus élevées en chlorures, des pertes en fer peuvent se produire.

## 11 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) méthode utilisée pour l'élimination des interférences;
- e) tous détails particuliers éventuels relevés au cours du dosage;
- f) toutes opérations non prévues dans la présente Norme internationale ou considérées comme facultatives.