

---

# Norme internationale



# 6333

---

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

---

## Qualité de l'eau — Dosage du manganèse — Méthode spectrométrique à la formaldoxime

*Water quality — Determination of manganese — Formaldoxime spectrometric method*

Première édition — 1986-03-15

Corrigée et réimprimée — 1986-07-15

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

[ISO 6333:1986](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b99df45e-ac67-43cb-a724-5a7aff835eaa/iso-6333-1986)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b99df45e-ac67-43cb-a724-5a7aff835eaa/iso-6333-1986>

---

CDU 543.33 : 543.42

Réf. n° : ISO 6333-1986 (F)

Descripteurs : eau, qualité, analyse chimique, dosage, manganèse, méthode spectrophotométrique.

## 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 6333 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 147, *Qualité de l'eau*.

[ISO 6333:1986](#)

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 — Dosage du manganèse — Méthode spectrométrique à la formaldoxime

## 0 Introduction

Si l'eau contient de l'oxygène, la plus grande partie du manganèse présent n'est pas dissoute et se présente sous des formes qui sont souvent associées à des micro-organismes et dans des complexes formés, par exemple, avec de l'acide humique. Si l'eau ne contient pas d'oxygène ou si elle est fortement acide, tout le manganèse se présente sous des formes dissoutes.

## 1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode spectrométrique à la formaldoxime pour le dosage du manganèse total (comprenant le manganèse dissous, en suspension et lié avec un composé organique) dans les eaux de surface et les eaux de boisson.

La méthode est applicable à la détermination de concentrations en manganèse situées entre 0,01 mg/l et 5 mg/l. Les concentrations en manganèse situées au-dessus de 5 mg/l peuvent être déterminées après avoir procédé à la dilution de l'échantillon.

En ce qui concerne les interférences connues, voir chapitre 8.

NOTE — Cette méthode n'est pas applicable aux eaux très contaminées telles que les eaux résiduaires industrielles.

## 2 Principe

Addition d'une solution de formaldoxime à une prise d'essai et mesurage spectrométrique du complexe rouge orangé obtenu à une longueur d'onde d'environ 450 nm.

Si du manganèse en suspension ou lié organiquement est présent, un traitement préalable est nécessaire pour mettre le manganèse sous une forme susceptible de réagir à la formaldoxime.

Le complexe manganèse-formaldoxime est stable dans l'intervalle de pH situé entre 9,5 à 10,5, et l'intensité de la coloration obtenue est proportionnelle à la quantité de manganèse présent. La relation entre la concentration et l'absorbance est linéaire jusqu'à la concentration de 5 mg/l. L'absorbance maximale se situe à 450 nm environ (coefficient d'absorbance spécifique molaire  $11 \times 10^3$  l/mol·cm).

## 3 Réactifs

**AVERTISSEMENT** — Les réactifs décrits en 3.4, 3.5.1 et 3.5.3 doivent être considérés comme extrêmement dangereux. Les manipulations dangereuses doivent être effectuées sous une hotte. Il faut prendre soin de ne pas

ingérer ou inhaler les vapeurs et de se protéger les mains, les yeux et la face. Il faut mettre des gants et des lunettes protectrices et toute région de la peau, susceptible d'avoir été atteinte par le produit ou les vapeurs, doit être lavée immédiatement. L'inhalation des vapeurs de formaldéhyde et de formaldoxime provoque une irritation sévère et l'œdème des voies respiratoires supérieures.

Au cours de l'analyse, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue, et uniquement de l'eau déionisée ou de l'eau distillée dans un appareil entièrement en verre, ayant une concentration en manganèse aussi faible que possible.

### 3.1 Réactif oxydant.

Peroxodisulfate de potassium ( $K_2S_2O_8$ ) ou peroxodisulfate de sodium ( $Na_2S_2O_8$ ).

### 3.2 Sulfite de sodium ( $Na_2SO_3$ ), anhydre.

EDTA, sel tétrasodique, solution,  
 $c(\text{EDTA}) = 0,24$  mol/l.

Dissoudre 90 g de sel dissodique de l'acide éthylènediamine-tétraacétique ( $Na_2\text{EDTA}$ ) dihydraté ( $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$ ) et 19 g d'hydroxyde de sodium (NaOH) dans de l'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Ou bien, dissoudre 109 g de sel tétrasodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique ( $Na_4\text{EDTA}$ ) tétrahydraté ( $C_{10}H_{14}N_2Na_4O_8 \cdot 4H_2O$ ) ou 100 g sa forme dihydratée ( $C_{10}H_{12}N_2Na_4O_8 \cdot 2H_2O$ ) dans de l'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

### 3.4 Formaldoxime, solution.

Dissoudre 10 g de chlorure d'hydroxylammonium ( $NH_3OHCl$ ) dans 50 ml environ d'eau. Ajouter 5 ml d'une solution à 35 % (m/m) de formaldéhyde (HCHO) ( $\rho = 1,08$  g/ml) et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Conserver la bouteille dans un lieu sombre et frais. La solution peut être conservée au moins un mois.

### 3.5 Chlorure d'hydroxylammonium/ammoniaque, solution.

3.5.1 Chlorure d'hydroxylammonium, solution,  
 $c(NH_3OHCl) = 6$  mol/l.

Dissoudre 42 g de chlorure d'hydroxylammonium dans de l'eau et compléter à 100 ml avec de l'eau.

**3.5.2 Ammoniaque**, solution,  $c(\text{NH}_3) = 4,7 \text{ mol/l}$ .

Diluer 70 ml d'ammoniaque concentré ( $\rho = 0,91 \text{ g/ml}$ ), et compléter à 200 ml avec de l'eau.

**3.5.3 Préparation**

Mélanger à volumes égaux la solution ammoniacale (3.5.2) avec la solution de chlorure d'hydroxylammonium (3.5.1).

**3.6 Sulfate de fer(II) et d'ammonium hexahydraté**,  $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ , 700 mg/l.

**3.6.1 Acide sulfurique**,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 3 \text{ mol/l}$ .

Ajouter avec précaution 170 ml d'acide sulfurique concentré ( $\rho = 1,84 \text{ g/ml}$ ) à 750 ml d'eau distillée. Laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution est disponible dans le commerce ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\rho = 1,19 \text{ ml}$ ).

**3.6.2 Préparation**

Dissoudre 700 mg de sulfate de fer(II) et d'ammonium hexahydraté dans l'eau, ajouter 1 ml d'acide sulfurique (3.6.1) et compléter à 1 000 ml.

**3.7 Hydroxyde de sodium**, solution,  $c(\text{NaOH}) = 4 \text{ mol/l}$ .

Dissoudre 160 g d'hydroxyde de sodium dans de l'eau et compléter à 1 000 ml.

**3.8 Manganèse**, solution étalon, correspondant à 100 mg de Mn par litre.

Dissoudre 308 mg de sulfate de manganèse monohydraté ( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) dans de l'eau, ajouter 10 ml d'acide sulfurique (3.6.1) et compléter à 1 000 ml dans une fiole jaugée.

1 ml de cette solution contient 0,1 mg de Mn.

On peut également utiliser des solutions étalons disponibles dans le commerce.

**4 Appareillage**

Matériel courant de laboratoire, et

**4.1 Spectromètre**, à sélecteur de radiations à variation continue (à prisme ou à réseau) ou à variation discontinue (filtre optique à bande passante étroite), convenant pour effectuer des mesurages à 450 nm environ, équipé de cuves d'épaisseur allant jusqu'à 100 mm (pour les concentrations en manganèse inférieures à 0,3 mg/l et de 10 mm (pour les concentrations en manganèse supérieures à 0,3 mg/l).

**4.2 Flacons en verre**, de 100 ml de capacité, munis de bouchons en verre dépoli avec mors de serrage métalliques ou bien de bouchons à vis en plastique incolore (pour le passage à l'autoclave).

**4.3 Autoclave ou appareil de cuisson à pression**, capable de maintenir une température de 120 °C et une pression de 200 KPa.

NOTE SUR LA PRÉPARATION DE LA VERRERIE

Toute la verrerie et les flacons doivent être lavés avec de l'acide chlorhydrique (HCL)  $\approx 1 \text{ mol/l}$  et rincés avec de l'eau avant l'emploi.

**5 Échantillonnage et échantillons**

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

Recueillir l'échantillon dans un récipient en polyéthylène, en chlorure de polyvinyle ou en verre et acidifier l'échantillon à l'aide d'acide sulfurique (3.6.1) jusqu'à ce que le pH soit approximativement égal à 1, mais toutefois non inférieur à 1. Cette acidification réduit l'adsorption du manganèse sur les parois du récipient et favorise également la dissolution du manganèse présent sous forme colloïdale ou de particules.

**6 Mode opératoire**

**6.1 Prise d'essai**

Prélever une prise d'essai de 50 ml, ou une partie aliquote diluée à 50 ml, mesurée avec précision, de l'échantillon pour essai acidifié contenant moins de 0,25 mg de manganèse (5 mg/l).

**6.2 Préparation de la solution pour essai**

Si l'on se trouve en présence de manganèse lié organiquement ou en suspension, ajouter à la prise d'essai (6.1),  $225 \pm 25 \text{ mg}$  du réactif oxydant (3.1). L'oxydation peut être obtenue selon l'une des deux manières suivantes :

- a) passer le mélange à l'autoclave pendant 30 min dans un flacon (4.2); laisser refroidir et ajouter 0,5 g environ de sulfite de sodium (3.2) afin de réduire les substances oxydantes;
- b) faire bouillir le mélange dans une fiole conique ou un bécher pendant 40 min environ; laisser refroidir et transvaser le mélange dans une fiole jaugée de 50 ml, compléter au trait avec de l'eau et ajouter 0,5 g environ de sulfite de sodium (3.2) afin de réduire les substances oxydantes.

Le passage à l'autoclave est préférable dans le cas d'échantillons contenant des acides humiques.

Au cas où le dosage ne doit pas être poursuivi immédiatement, l'échantillon prétraité peut être conservé jusqu'au lendemain.

NOTE — Toute opacité et toute couleur disparaissent au cours du prétraitement. Si l'expérience a montré que ce stade de prétraitement n'est pas nécessaire, par exemple, dans la plupart des cas pour l'eau potable, ce prétraitement peut être évité.

**6.3 Essai à blanc**

Effectuer un essai à blanc en parallèle avec le dosage en remplaçant la prise d'essai par 50 ml d'eau (voir point 3). Si l'absor-

bance de l'essai à blanc présente une différence significative par rapport au blanc calculé (6.5.2), les raisons de cette différence doivent être recherchées.

## 6.4 Étalonage

### 6.4.1 Préparation de la série de solutions étalons

*Gamme A:* 0, à 0,5 mg/l de manganèse

Diluer  $5 \pm 0,05$  ml de solution étalon de manganèse (3.8) à 1 000 ml avec de l'eau, dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Dans une série de cinq fioles jaugées de 50 ml, introduire 0, 10, 20, 30 et 40 ml de cette solution de manganèse diluée, et compléter au volume avec de l'eau. Ceci donne des solutions étalons de 0; 0,1; 0,2; 0,3 et 0,4 mg/l de manganèse.

*Gamme B:* 0 à 5 mg/l de manganèse

Diluer  $50 \pm 0,5$  ml de solution étalon de manganèse (3.8) à 1 000 ml avec de l'eau, dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Dans une série de cinq fioles jaugées de 50 ml, introduire 0, 10, 20, 30 et 40 ml de cette solution de manganèse diluée, et compléter au volume avec de l'eau. Ceci donne des solutions étalons de 0, 1, 2, 3 et 4 mg/l de manganèse.

### 6.4.2 Développement de la coloration

Ajouter 1 ml de la solution de sulfate de fer(II) et d'ammonium hexahydraté (3.6) et 2 ml de la solution d'EDTA (3.3) à chacune des deux solutions. Après avoir mélangé, ajouter 1 ml de la solution de formaldoxime (3.4) et, immédiatement après, ajouter 2 ml de la solution d'hydroxyde de sodium (3.7).

Bien mélanger les solutions et laisser reposer pendant 5 à 10 min, puis ajouter, tout en remuant, 3 ml de la solution de chlorure d'hydroxylammonium et d'ammoniaque (3.5) et laisser reposer pendant au moins 1 h.

### 6.4.3 Mesurages spectrométriques

1 à 4 h après le développement de la coloration, mesurer les absorbances des solutions à l'aide d'un spectromètre à une longueur d'onde de 450 nm, par rapport à l'eau comme référence. Pour les solutions étalons de la gamme A (0 à 0,5 mg/l de manganèse), utiliser des cuves de parcours optique de 100 mm et, pour la gamme B (0 à 5 mg/l de manganèse), utiliser des cuves de parcours optique de 10 mm.

### 6.4.4 Tracé de la courbe d'étalonnage

Pour chaque série de solutions étalons, tracer une courbe d'étalonnage en portant, en abscisse, la concentration en manganèse, en milligrammes par litre, de la solution et l'absorbance correspondante en ordonnée. Il est essentiel d'obtenir une courbe d'étalonnage linéaire. Le facteur d'étalonnage,  $f$ , est l'inverse de la pente de la courbe d'étalonnage.

Le terme zéro de la série des solutions étalons est représenté par le point d'intersection de la courbe d'étalonnage sur l'axe des ordonnées.

Le facteur d'étalonnage peut également être calculé par régression linéaire.

### 6.4.5 Fréquence de l'étalonnage

Chaque courbe doit être vérifiée périodiquement et en particulier lorsqu'on utilise de nouveaux réactifs, afin d'assurer la répétabilité.

## 6.5 Dosage

### 6.5.1 Développement de la coloration

Opérer conformément à 6.4.2, mais en utilisant la solution pour essai (6.2) à la place des solutions étalons.

Si la solution d'essai a été prétraitée (voir 6.2), augmenter la quantité de solution d'hydroxyde de sodium (3.7) en passant de 2 à 2,5 ml.

### 6.5.2 Mesurages spectrométriques

Voir 6.4.3.

## 7 Expression des résultats

### 7.1 Calcul

La concentration en manganèse,  $Q_{Mn}$ , exprimée en milligrammes par litre, de l'échantillon est donnée par la formule

$$Q_{Mn} = f(A_1 - A_0)g$$

où  $f$  est le facteur d'étalonnage approprié pour la courbe d'étalonnage particulière choisie et établie comme indiqué en 6.4.4, exprimé en milligrammes par litre;

$A_1$  est l'absorbance de la solution d'essai (6.5.2);

$A_0$  est l'absorbance extrapolée du terme zéro (6.4.4);

$g$  est un facteur donné par la formule

$$g = \frac{V_1}{V_2}$$

$V_1$  étant le volume, en millilitres, de la prise d'essai (ici 50 ml);

$V_2$  étant le volume, en millilitres, de la prise d'essai, dans le cas où l'on a prélevé une quantité aliquote.

NOTE — Le volume de l'acide ajouté (chapitre 5) à l'échantillon doit être pris en considération dans le calcul.

Reporter les résultats:

a) à 0,01 mg/l près, pour les concentrations en manganèse situées entre 0,01 et 1 mg/l,

b) à 0,1 mg/l près, pour les concentrations supérieures à 1 mg/l.

### 7.2 Fidélité

Voir le tableau.

## 8 Interférences

**8.1** Les ions de fer(II) forment un complexe violet avec la formaldoxime, lequel interfère avec le dosage du manganèse. L'addition d'EDTA (3.3) et du mélange ammoniacal/chlorure d'hydroxylammonium (3.5) réduit l'interférence; toutefois, il a été montré que la meilleure manière de surmonter cette difficulté est d'ajouter une quantité constante connue de fer(II), sous forme de sulfate de fer(II) et d'ammonium, à chaque solution étalon, solution d'essai à blanc et solution d'essai.

**8.2** La présence de 1 mg de cobalt (Co) par litre donne une réponse qui correspond à celle que donnent 40 µg de manganèse par litre.

**8.3** Si l'on est en présence de calcium, les concentrations en orthophosphate supérieures à 2 mg de phosphore (P) par litre donnent des résultats faibles.

**8.4** La présence de calcium et de magnésium à des concentrations combinées supérieures à 300 mg/l donne des résultats élevés.

**8.5** Si une certaine turbidité est présente après la formation du complexe coloré, centrifuger la solution avant de mesurer l'absorbance (6.4.3).

## 9 Procès-verbal d'essai

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

- la référence à la présente Norme internationale;
- l'identification de l'échantillon;
- la référence à la méthode utilisée;
- les résultats ainsi que la méthode utilisée pour l'élimination des interférences;
- tous les détails particuliers inhabituels notés au cours du dosage;
- toutes les opérations non prévues dans la présente Norme internationale ou considérées comme facultatives.

## iTeh STANDARD PREVIEW

**Tableau — Reproductibilité de la méthode**  
(résultats provenant d'un essai interlaboratoire effectué en 1982)

Concentration en manganèse (mg/l)	Laboratoire	Nombre de résultats	Valeur moyenne (mg/l)	Écart-type (mg/l)
0,050	B	30	0,049	0,003 5
0,100	A	30	0,12	0,025
0,100	B	30	0,099	0,002 1
0,500	B	30	0,497	0,008 5
1,000	A	30	1,01	0,04
1,000	B	30	1,001	0,009 1
2,000	A	30	1,99	0,035
2,000	B	30	2,055	0,011 1
4,000	A	30	4,02	0,047
4,000	B	30	4,198	0,133 3

Page blanche

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

ISO 6333:1986

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b99df45e-ac67-43cb-a724-5a7aff835eaa/iso-6333-1986>

Page blanche

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

ISO 6333:1986

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b99df45e-ac67-43cb-a724-5a7aff835eaa/iso-6333-1986>