
Norme internationale



6595

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

Qualité de l'eau — Dosage de l'arsenic total — Méthode spectrophotométrique au diéthylthiocarbamate d'argent

Water quality — Determination of total arsenic — Silver diethylthiocarbamate spectrophotometric method

Première édition — 1982-09-15

ITEH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 6595:1982](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/cc47623f-40ef-409d-b86a-ed941eb36c88/iso-6595-1982)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/cc47623f-40ef-409d-b86a-ed941eb36c88/iso-6595-1982>

CDU 614.777 : 543.42 : 546.19

Réf. n° : ISO 6595-1982 (F)

Descripteurs : eau, qualité, essai, dosage, arsenic, 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 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 6595 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 147, *Qualité de l'eau*, et a été soumise aux comités membres en novembre 1980.

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée :

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/cc47623f-40ef-409d-b86a-ed941eb1c430/iso-6595-1982>

Afrique du Sud, Rép. d'	Danemark	Pays-Bas
Allemagne, R.F.	Espagne	Pologne
Australie	Finlande	Royaume-Uni
Autriche	France	Suède
Belgique	Hongrie	Tchécoslovaquie
Brésil	Inde	URSS
Canada	Italie	USA
Corée, Rép. de	Mexique	

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

Japon
Suisse

Qualité de l'eau — Dosage de l'arsenic total — Méthode spectrophotométrique au diéthylthiocarbamate d'argent

Le mode opératoire spécifié dans la présente Norme internationale est destiné à être pratiqué par des chimistes qualifiés ou par d'autres personnes convenablement formées et/ou encadrées. L'attention est particulièrement attirée sur la nature toxique de l'arsenic et de ses solutions et d'autres réactifs utilisés dans la présente méthode d'analyses; un soin particulier doit être pris pour manipuler et préparer ces solutions. La pyridine et le chloroforme doivent être manipulés sous une hotte bien aérée. L'éphédrine est classée parmi les drogues et devrait par conséquent être manipulée selon les règles appropriées.

1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode spectrophotométrique au diéthylthiocarbamate d'argent pour le dosage de l'arsenic dans les eaux et les eaux résiduaires.

Elle est applicable au dosage de l'arsenic à des concentrations comprises entre 0,001 et 0,1 mg/l. Dans le cas de composés d'arsenic difficiles à décomposer, une méthode de déminéralisation est décrite dans l'annexe, chapitre A.1. Par des dilutions appropriées de la prise d'essai avec de l'eau exempte d'arsenic, de plus fortes concentrations d'arsenic peuvent également être dosées.

L'antimoine interfère dans le dosage (voir l'annexe, chapitre A.2). Le chrome, le cobalt, le molybdène, le nickel, le mercure, l'argent et le platine, aux concentrations inférieures à 5 mg/l, n'interfèrent pas dans le dosage.

2 Définition

Dans le cadre de la présente Norme internationale, la définition suivante est applicable.

arsenic total : Quantité totale en arsenic, sous forme élémentaire, ou sous forme de composés inorganiques ou organiques.

NOTE — Selon le potentiel redox et le pH de l'eau, l'arsenic peut être présent à l'état trivalent [par exemple, ions arsenite (AsO_3^{3-})], à l'état pentavalent [par exemple, ions arseniate (AsO_4^{3-})], ou se présenter sous forme d'arsenic lié organiquement.

3 Principe

3.1 Oxydation des composés organiques ou des sulfures par chauffage en présence de permanganate de potassium et peroxodisulfate de potassium.

3.2 Réduction de l'arsenic pentavalent à l'état trivalent.

3.3 Réduction de l'arsenic trivalent par de l'hydrogène naissant, en milieu acide, en trihydrure d'arsenic (arsine).

3.4 Absorption de l'arsine dans une solution de diéthylthiocarbamate d'argent soit dans le chloroforme soit dans la pyridine, et mesurage spectrophotométrique du complexe de coloration rouge-violet ainsi formé, à une longueur d'onde de 510 ou de 525 nm, respectivement, suivant le solvant utilisé.

4 Réactifs

Sauf indication contraire, tous les réactifs doivent être de qualité analytique reconnue et l'eau utilisée doit être de l'eau distillée ou de l'eau déionisée. La teneur en arsenic des réactifs et de l'eau devrait être négligeable.

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

4.2 Solution d'acide sulfurique, $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 2$ mol/l.

4.3 Solution d'hydroxyde de sodium, $c(\text{NaOH}) = 2$ mol/l.

Conserver dans une bouteille en polyéthylène.

4.4 Permanganate de potassium, solution à 50 g/l.

Dissoudre 50 g de permanganate de potassium dans de l'eau et diluer à 1 000 ml.

Prendre soin d'assurer une dissolution totale du réactif.

Conserver dans une bouteille en verre foncé.

4.5 Peroxodisulfate de potassium, solution à 40 g/l.

Dissoudre 40 g de peroxodisulfate de potassium dans de l'eau et diluer à 1 000 ml.

4.6 Chlorure d'hydroxylamine, solution à 100 g/l.

Dissoudre 10 g de chlorure d'hydroxylamine dans de l'eau et diluer à 100 ml.

La solution est stable pendant au moins 1 mois.

4.7 Iodure de potassium, solution à 150 g/l.

Dissoudre 15 g d'iodure de potassium dans de l'eau et diluer à 100 ml.

Conserver dans une bouteille en verre foncé.

La solution est stable pendant au moins 1 mois.

4.8 Solution de chlorure d'étain(II).

Dissoudre 55 g de chlorure d'étain(II) dihydraté dans 25 ml d'acide chlorhydrique concentré ($\rho = 1,19$ g/ml) et diluer à 100 ml avec de l'eau.

La solution est stable si elle est conservée au réfrigérateur.

4.9 Solution absorbante A.

Dissoudre 0,500 g de diéthylthiocarbamate d'argent et 0,330 g d'éphédrine-1 dans du chloroforme et diluer à 200 ml avec le chloroforme.

Cette solution est stable pendant au moins 1 mois si elle est conservée dans une bouteille en verre foncé hermétiquement bouchée.

4.10 Solution absorbante B.

Dissoudre 1,000 g de diéthylthiocarbamate d'argent dans de la pyridine et diluer à 200 ml avec la pyridine.

Conserver dans une bouteille en verre foncé.

4.11 Zinc, granulaire, de dimensions d'environ 0,5 à 1 mm.

4.12 Solution de sulfate de cuivre(II).

Dissoudre 15 g de sulfate de cuivre(II) pentahydraté dans de l'eau et diluer à 100 ml.

4.13 Arsenic, solution étalon correspondant à 350 mg de As par litre.

Dissoudre exactement 0,462 0 g d'oxyde d'arsenic(III) (As_2O_3), préalablement séché sur gel de silice jusqu'à masse constante, dans 12 ml de la solution d'hydroxyde de sodium (4.3). Neutraliser avec la solution d'acide sulfurique (4.2) et diluer à 1 000 ml avec de l'eau.

1 ml de cette solution étalon contient 0,35 mg d'arsenic.

4.14 Arsenic, solution étalon correspondant à 3,5 mg de As par litre.

Diluer 10 ml de la solution étalon d'arsenic (4.13) à 1 000 ml avec de l'eau.

1 ml de cette solution étalon contient 3,5 μ g d'arsenic.

La solution n'est stable que pendant quelques jours.

Préparer la solution juste avant emploi.

4.15 Arsenic, solution étalon correspondant à 0,35 mg de As par litre.

Diluer 1 ml de la solution étalon d'arsenic (4.13) à 1 000 ml avec de l'eau.

1 ml de cette solution étalon contient 0,35 μ g d'arsenic.

Préparer la solution juste avant emploi.

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

5.1 Spectrophotomètre, équipé de cuves de parcours optique de 10 à 50 mm [pour des parcours optiques à 10 mm, utiliser des microcuves de petite capacité (maximum 5 ml)].

5.2 Appareil de réaction (tel que représenté à la figure, ou appareillage équivalent) comprenant

- une fiole conique, de capacité 500 ml, avec joint rodé en verre conforme aux spécifications de l'ISO 383;
- deux tubes absorbeurs, avec joints rodés en verre conformes aux spécifications de l'ISO 383.

5.3 Fiole jaugée, de capacité 1 000 ml.

5.4 Pipettes, de capacités 1, 2, 5, 10 et 20 ml.

5.5 Éprouvettes graduées, de capacités 25, 100 et 500 ml.

6 Mode opératoire

6.1 Prise d'essai

Transvaser 350 ml de l'échantillon pour essai dans une éprouvette graduée. Si la teneur en arsenic est supposée être supérieure à 0,1 mg/l, prélever une plus petite prise d'essai et diluer à 350 ml avec de l'eau.

6.2 Essai à blanc

Effectuer un essai à blanc en ajoutant les mêmes réactifs utilisés dans les mêmes quantités que dans le dosage et en suivant le même mode opératoire, y compris le prétraitement, mais en remplaçant la prise d'essai par 350 ml d'eau exempte d'arsenic.

6.3 Choix de la solution absorbante

Le choix de la solution absorbante [A (4.9) ou B (4.10)] est laissé à l'appréciation de l'analyste. La pyridine a une odeur désagréable; elle est néanmoins moins volatile que le chloroforme et le volume de la solution absorbante B est moins susceptible de nécessiter un réajustement durant l'analyse. Le coefficient d'absorbance molaire, lorsqu'on utilise la solution absorbante B, est d'environ 30 % plus élevé que lorsqu'on utilise la solution absorbante A. La même solution absorbante doit donc être utilisée pour le dosage, l'essai à blanc et l'établissement des courbes d'étalonnage.

6.4 Établissement des courbes d'étalonnage

6.4.1 Préparation des solutions témoins

6.4.1.1 Dans chacune des deux séries de fioles coniques (voir 5.2), introduire à l'aide d'une pipette les volumes des solutions étalons d'arsenic (4.14 et 4.15) indiqués dans le tableau suivant, et compléter le volume dans chaque fiole à 350 ml avec de l'eau.

Volume de la solution étalon d'arsenic (4.14)	Teneur correspondante d'arsenic
ml	µg/l
0*	0
1,0	10
2,0	20
5,0	50
10,0	100
Volume de la solution étalon d'arsenic (4.15)	
ml	
0*	0
1,0	1
2,0	2
5,0	5
10,0	10
20,0	20

* Essai à blanc des réactifs pour l'étalonnage.

6.4.1.2 Ajouter, dans chaque fiole, 25 ml d'acide sulfurique (4.1).

6.4.1.3 Ajouter 10 ml de la solution d'iodure de potassium (4.7) et 1 ml de la solution de chlorure d'étain(II) (4.8).

6.4.1.4 Introduire 5 ml de la solution absorbante A (4.9) ou de la solution absorbante B (4.10), comme choisi (voir 6.3), dans le tube absorbeur.

Ajouter, dans chaque fiole, 1 ml de la solution de sulfate de cuivre(II) (4.12) et 15 g de zinc (4.11). Connecter immédiatement le tube absorbeur à la fiole. Afin de s'assurer que l'appareil de réaction est étanche, une petite quantité de graisse exempte d'arsenic peut être appliquée sur les joints rodés en verre.

Laisser reposer pendant 2 h pour permettre le dégagement complet de l'arsine. Ajuster le volume de réactif absorbant à 5 ml pour compenser les pertes par évaporation en ajoutant du chloroforme (dans le cas de la solution absorbante A) ou de la pyridine (dans le cas de la solution absorbante B).

Agiter légèrement les fioles de temps en temps, afin d'éviter la formation de précipités au niveau de l'entrée de la solution absorbante.

Le complexe coloré étant stable à l'abri de la lumière pendant 2 h environ après dégagement complet de l'arsine, effectuer les mesurages photométriques pendant cette période.

6.4.2 Mesurages spectrophotométriques

Pour chacune des solutions témoins (6.4.1.1), remplir une cuve avec la solution provenant du tube absorbeur correspondant, ainsi qu'une cuve de référence avec le solvant choisi (respectivement chloroforme ou pyridine).

Mesurer l'absorbance de chaque solution au moyen du spectrophotomètre (5.1), à une longueur d'onde de 510 nm pour la solution absorbante A (4.9) ou de 540 nm pour la solution absorbante B (4.10).

6.4.3 Tracé des courbes

Corriger les absorbances mesurées des solutions d'essai provenant des tubes absorbeurs (voir 6.4.2) correspondant à chaque solution témoin (6.4.1.1) par soustraction de l'absorbance de l'essai à blanc.

Pour chaque série de solutions témoins correspondant aux solutions étalons d'arsenic (4.14 et 4.15), tracer une courbe en portant, en ordonnées, les absorbances corrigées et, en abscisses, les teneurs correspondantes en arsenic, en milligrammes par litre.

Les deux courbes doivent être linéaires.

Établir de nouvelles courbes d'étalonnage fréquemment et au moins à chaque fois qu'on utilise un nouveau réactif.

6.5 Dosage

6.5.1 Prétraitement

Transvaser la prise d'essai dans une fiole conique (voir 5.2) et ajouter 20 ml de l'acide sulfurique (4.1), 5 ml de la solution de permanganate de potassium (4.4) et 50 ml de la solution de peroxodisulfate de potassium (4.5). Chauffer à 90 °C pendant 2 h (par exemple, sur une plaque chauffante ou dans un bain d'eau). Laisser refroidir à température ambiante et ajouter 20 ml de la solution de chlorure d'hydroxylamine (4.6).

NOTE — La quantité d'agent oxydant est suffisante pour des valeurs de la demande chimique en oxygène inférieures à 100 mg/l.

6.5.2 Développement de la coloration

Procéder comme décrit en 6.4.1.3 et 6.4.1.4.

6.5.3 Mesurage spectrophotométrique

Procéder comme décrit en 6.4.2.

7 Expression des résultats

À partir de la courbe d'étalonnage, déterminer les concentrations en arsenic correspondant aux absorbances de la solution d'essai et de la solution d'essai à blanc. Prendre en considération toute dilution de la prise d'essai (voir 6.1).

La teneur en arsenic, exprimée en milligrammes par litre, est donnée par la formule

$$\frac{(A_2 - A_1) \times f}{l}$$

où

A_1 est l'absorbance de la solution d'essai à blanc;

A_2 est l'absorbance de la solution d'essai;

f est un facteur d'étalonnage, en millimètres milligrammes par litre;

l est le parcours optique de la cuve, en millimètres.

Exprimer la teneur en arsenic, en milligrammes par litre, en arrondissant les valeurs inférieures à 0,1 mg/l à 0,001 mg/l près, et les valeurs supérieures à 0,1 mg/l à 0,01 mg/l près. (Par exemple, teneur en arsenic de 0,42 mg/l.) En alternative, exprimer la teneur en millimoles par litre (pour l'arsenic, 1 mmol = 74,9 mg).

8 Procès-verbal d'essai

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

- référence de la présente Norme internationale;
- identification de l'échantillon;
- résultats, ainsi que la forme sous laquelle ils sont exprimés;
- compte rendu de tous détails particuliers éventuels relevés au cours d'essai;

e) compte rendu de toutes opérations non prévues dans la présente Norme internationale, ou de toutes opérations facultatives.

Dimensions en millimètres

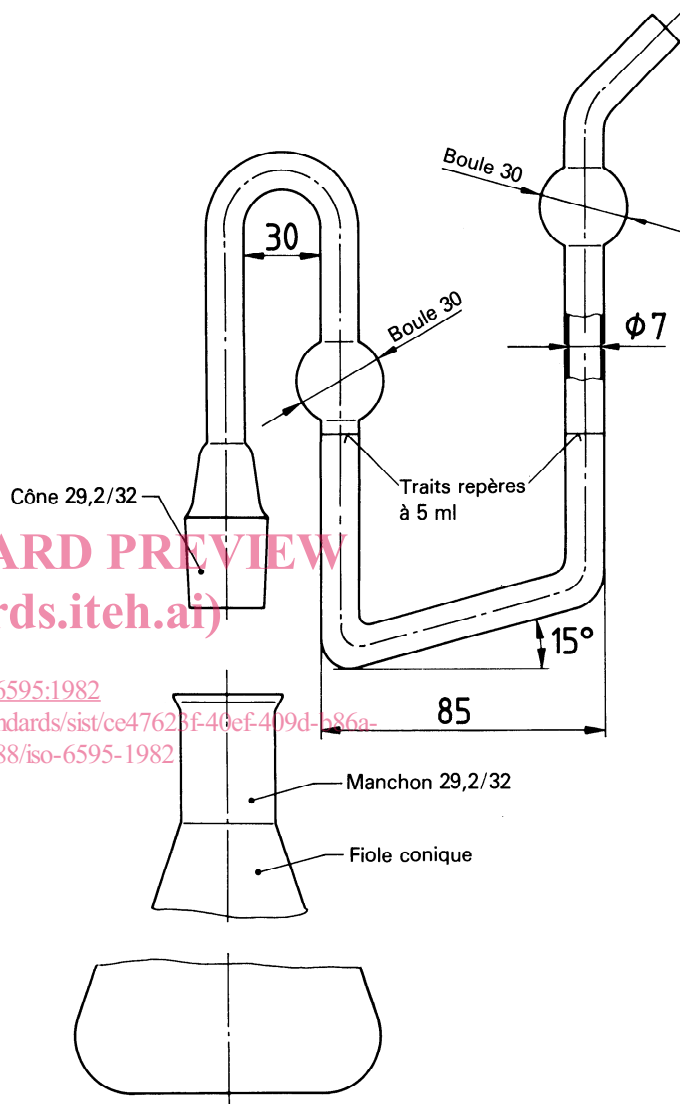


Figure — Exemple d'appareil de réaction

Annexe

Cas particuliers et interférences

A.1 Composés d'arsenic difficiles à décomposer

Pour le dosage de l'arsenic total dans des eaux contenant du fluorure de silicium (par exemple, effluents d'industries de gravure du verre), ou dans des eaux contenant des composés organiques d'arsenic difficiles à décomposer, il est nécessaire d'appliquer une méthode de minéralisation par addition d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène. Dans ce cas, chauffer l'échantillon, en milieu acide sulfurique, avec des additions successives de peroxyde d'hydrogène. Poursuivre ce mode opératoire jusqu'à apparition de fumées de trioxyde de soufre, diluer alors l'échantillon avec de l'eau et continuer comme spécifié en 6.4.2.

A.2 Antimoine

Les sels d'antimoine sont réduits, dans les conditions de l'essai, en stibine (SbH_3), qui réagit avec la solution absorbante en produisant un complexe rouge. Lorsque des cuves de 10 mm de parcours optique sont utilisées, une concentration en antimoine de 0,5 mg/l provoque une variation de 0,015 % de l'absorbance. On considère que ces problèmes d'interférence ne sont importants que lorsqu'on analyse des eaux résiduaires et des courants récepteurs particuliers. Dans le cas de plus grandes quantités d'antimoine, cette interférence rend la méthode inapplicable.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 6595:1982](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/ce47623f-40ef-409d-b86a-ed941eb36c88/iso-6595-1982)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/ce47623f-40ef-409d-b86a-ed941eb36c88/iso-6595-1982>

Page blanche

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 6595:1982

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/ce47623f-40ef-409d-b86a-ed941eb36c88/iso-6595-1982>