
Norme internationale



6778

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

Qualité de l'eau — Dosage de l'ammonium — Méthode potentiométrique

Water quality — Determination of ammonium — Potentiometric method

Première édition — 1984-06-01

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 6778:1984](#)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/15d9e79b-ae1b-4280-8cfl-ca199c7c2039/iso-6778-1984>

CDU 543.342 : 543.257.1

Réf. n° : ISO 6778-1984 (F)

Descripteurs : eau, qualité, analyse chimique, dosage, azote ammoniacal, ion ammonium, méthode potentiométrique.

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 6778 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 147, *Qualité de l'eau*, et a été soumise aux comités membres en décembre 1982.

iTeh STANDARD PREVIEW

(standards.iteh.ai)

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée :

[ISO 6778:1984](#)

Afrique du Sud, Rép. d'	Hongrie	https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/15d9e79b-ae1b-4280-8cfl-ca199c700e0-6778-1984
Allemagne, R.F.	Inde	Pologne
Autriche	Iran	Roumanie
Belgique	Iraq	Royaume-Uni
Brésil	Italie	Suède
Canada	Japon	Suisse
Chine	Mexique	Tchécoslovaquie
Corée, Rép. dém. p. de	Norvège	Thaïlande
Égypte, Rép. arabe d'	Nouvelle-Zélande	URSS
Espagne	Pays-Bas	

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

Australie
France

Qualité de l'eau — Dosage de l'ammonium — Méthode potentiométrique

1 Objet

La présente Norme internationale spécifie une méthode potentiométrique de dosage de l'ammonium dans les eaux brutes, les eaux résiduaires et les eaux usées, à l'aide d'une sonde à membrane sensible à l'ammoniac.

2 Domaine d'application

2.1 Étendue du dosage

La méthode est applicable, sans dilution de la prise d'essai, à la détermination de concentrations d'azote jusqu'à $\rho_N = 50$ mg/l.

2.2 Limite de détection

La limite de détection est définie comme étant la limite de la réponse nernstienne (voir chapitre 3) dans les conditions spécifiées et elle a une valeur correspondant à environ $\rho_N = 0,02$ mg/l.

2.3 Sensibilité

Le potentiel de la sonde varie d'environ 60 mV pour une variation d'un facteur 10 de la concentration d'ammonium, selon l'équation de Nernst (voir chapitre 3).

2.4 Interférences

La sonde à membrane sensible à l'ammoniac ne répond pas de manière satisfaisante si elle est utilisée de façon continue pour des dosages sur des eaux dont la concentration d'ammonium dépasse $\rho_N = 50$ mg/l; pour de telles eaux, il est recommandé de procéder à une dilution des prises d'essai afin de ramener les concentrations en dessous de cette valeur.

La réponse de la sonde est affectée par le transfert de vapeur d'eau à travers la membrane semi-perméable si cette membrane est soumise à une différence de pression osmotique. Il est donc nécessaire de s'assurer que la pression osmotique d'un échantillon, après traitement par la solution alcaline tampon, est très proche de la solution qui se trouve normalement à l'intérieur de la sonde. C'est pourquoi les échantillons non tamponnés ayant une concentration totale d'éléments dissous (c'est-à-dire la

somme des concentrations de tous les ions et autres éléments en solution, en moles par litre) supérieure à 0,1 mol/l doivent être dilués avant mesurage sous réserve que cette dilution n'abaisse pas la concentration d'ammonium au-dessous de $\rho_N = 0,2$ mg/l.

Les amines peuvent donner des interférences positives; les interférences énumérées dans le tableau 1 ont été observées.

Tableau 1

Substance interférente	Concentration de la substance interférente mg/l	Accroissement apparent d'une concentration d'ammonium de $\rho_N = 1$ mg/l mg/l
Hydrazine	4	0,06
Cyclohexylamine	1	0,03
Morpholine	10	0,03
Octadécylamine	0,4	0,14
Méthanolamine	3,4	0,15*
Urée	11	0,01

* Accroissement apparent pour une concentration d'ammonium de $\rho_N = 0,5$ mg/l.

Les agents de surface et certains solvants organiques réduisent la durée de vie de la membrane de la sonde et augmentent ainsi la fréquence de remplacement de la sonde. Cette action peut être importante, conduisant rapidement à la détérioration des sondes pour échantillons ayant de fortes concentrations de ces substances interférentes.

3 Principe

Traitement d'une prise d'essai par une solution alcaline contenant de l'hydroxyde de sodium et un agent complexant de façon à atteindre un pH de 12 et à séquestrer les métaux qui, sans cela, complexeraient l'ammonium. (Dans le milieu alcalin, les ions ammonium sont transformés en ammoniac aqueuse.) Détermination de la teneur en ammoniac à l'aide d'une sonde à membrane sensible à l'ammoniac, dont l'électrode mesure la pression partielle de l'ammoniac dans la solution.

Le potentiel de la sonde varie d'environ 60 mV pour une variation d'un facteur 10 de la concentration d'ammonium, selon l'équation de Nernst:

$$E_p = E_o - 2,3 \frac{RT}{F} \log_{10} c(\text{NH}_4^+)$$

où

E_p est le potentiel, en millivolts, de la sonde;

E_o est le potentiel étalon conditionnel, en millivolts, dépendant de la sonde et de l'électrode de référence;

R est la constante molaire des gaz;

T est la température thermodynamique, en kelvins;

F est la constante de Faraday;

$c(\text{NH}_4^+)$ est la concentration d'ion ammonium, exprimée en moles par litre.

4 Réactifs

Au cours de l'analyse, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue, et de l'eau préparée comme décrit en 4.1.

4.1 Eau, exempte d'ammonium, préparée selon l'une des méthodes suivantes.

4.1.1 Méthode par échange d'ions

Faire passer de l'eau distillée à travers une colonne de résine fortement acide, échangeuse de cations (forme hydrogène) et recueillir l'éluat dans une bouteille en verre munie d'un bouchon en verre rodé. Ajouter, pour chaque litre d'éluat, environ 10 g de cette même résine pour les besoins de la conservation.

4.1.2 Méthode par distillation

Ajouter $0,10 \pm 0,01$ ml d'acide sulfurique concentré ($\rho = 1,84$ g/ml) à $1\,000 \pm 10$ ml d'eau distillée et distiller à nouveau dans un appareillage entièrement en verre. Rejeter les premiers 50 ml du distillat et recueillir le reste dans une bouteille en verre munie d'un bouchon en verre rodé. Ajouter, pour chaque litre de distillat, environ 10 g d'une résine fortement acide, échangeuse de cations (forme hydrogène).

4.2 Solution alcaline tampon, contenant, par litre, 1 mol d'hydroxyde de sodium et 0,1 mol d'(éthylène diamine)tétraacétate disodique.

Dissoudre $40 \pm 0,2$ g d'hydroxyde de sodium et $37,2 \pm 0,2$ g d'(éthylène diamine)tétraacétate disodique (EDTA, sel disodique) dans environ 800 ml d'eau et diluer à 1 litre.

Conserver la solution dans une bouteille en polyéthylène.

Pour la détermination de faibles concentrations d'ammonium ($\rho_N < 0,5$ mg/l), cette solution tampon doit bouillir durant au moins 20 min puis être refroidie avant dilution.

4.3 Chlorure d'ammonium, solution à environ 0,1 mol/l.

Dissoudre $5,4 \pm 0,1$ g de chlorure d'ammonium dans environ 800 ml d'eau et diluer à 1 litre.

4.4 Ammonium, solution étalon, $\rho_N = 1\,000$ mg/l.

Dissoudre $3,819 \pm 0,004$ g de chlorure d'ammonium (séché à 105 °C durant au moins 2 h) dans environ 800 ml d'eau et diluer à 1 000 ml dans une fiole jaugée.

1 ml de cette solution étalon correspond à 1 mg de N.

Conserver la solution dans une bouteille en verre bouchée. Elle est stable pendant au moins 1 mois.

4.5 Ammonium, solution étalon, $\rho_N = 100$ mg/l.

Prélever, à l'aide d'une pipette, 100 ml de la solution étalon d'ammonium (4.4), les introduire dans une fiole jaugée de 1 000 ml et compléter au volume avec de l'eau.

1 ml de cette solution étalon correspond à 0,1 mg de N.

Conserver la solution dans une bouteille en verre bouchée. Elle est stable pendant 1 semaine.

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

5.1 Sonde à membrane sensible à l'ammoniac.

5.2 Potentiomètre, précis à 0,2 mV.

5.3 Agitateur magnétique, muni de barreaux agitateurs enrobés de polytétrafluoréthylène (PTFE) ou polypropylène.

5.4 Fioles coniques, de 100 ml de capacité.

6 Échantillonnage et échantillons

Les échantillons pour laboratoire doivent être prélevés dans des bouteilles en polyéthylène ou en verre. Ils doivent être analysés aussi vite que possible ou conservés entre 2 et 5 °C jusqu'à leur analyse. L'acidification avec l'acide sulfurique à $\text{pH} < 2$ peut également être appliquée pour faciliter la conservation, à condition qu'une contamination de l'échantillon acidifié par absorption d'ammoniac atmosphérique soit évitée.

Éviter néanmoins d'ajouter un excès d'acide tel que la valeur correcte du pH ne puisse être atteinte lors de l'addition de la solution alcaline tampon (4.2).

7 Mode opératoire

7.1 Établissement de la courbe d'étalonnage

7.1.1 Préparer au moins trois solutions témoins d'ammonium dont les concentrations encadrent la gamme de concentrations présumée des échantillons.

Si la gamme de concentrations présumée est étendue, préparer trois solutions témoins correspondant à des concentrations d'ammonium de $\rho_N = 50; 5$ et $0,5$ mg/l, en diluant, respectivement, 500; 50 et 5 ml de la solution étalon d'ammonium (4.5) à 1 000 ml dans des fioles jaugées. Si la gamme est étroite, il est néanmoins préférable de préparer des solutions témoins dont les concentrations encadrent la gamme d'aussi près que possible, en diluant convenablement la solution étalon d'ammonium (4.5); il peut alors être nécessaire de préparer des solutions témoins de concentrations intermédiaires.

7.1.2 Prélever, à l'aide d'une pipette, 50 ml de la solution témoin la moins concentrée et les introduire dans une fiole conique sèche de 100 ml (5.4). (Voir note 1.)

Agiter doucement avec l'agitateur magnétique (5.3). (Une fréquence de rotation de $300 \pm 50 \text{ min}^{-1}$ convient.) Afin d'éviter le chauffage de la prise d'essai par le moteur de l'agitateur, placer une mince feuille de matériau isolant entre la fiole et l'agitateur. Immerger l'extrémité de la sonde dans la solution, en prenant soin d'éviter l'emprisonnement de bulles d'air à cette extrémité, et ajouter, à l'aide d'une pipette, 5 ml de la solution alcaline tampon (4.2).

Mesurer et noter le potentiel, en millivolts, de la sonde lorsque celui-ci est devenu constant à $0,1 \text{ mV}$ près en 30 s. Retirer la sonde de la solution et la rincer avec de l'eau.

Répéter ces opérations avec les autres solutions témoins dans l'ordre croissant des concentrations.

NOTES

1 On peut utiliser un bêcher de 100 ml, mais il est préférable d'utiliser une fiole conique dont l'ouverture est juste suffisante pour que l'on puisse introduire la sonde, car ainsi les pertes d'ammoniac sont réduites.

2 Les solutions témoins qui ont été rendues alcalines doivent être rejetées après emploi, car elles peuvent libérer suffisamment d'ammoniac après 5 à 10 min pour devenir imprécises. De nouvelles portions des solutions témoins doivent être utilisées pour les étalonnages ultérieurs.

3 Vérifier l'étalonnage de la sonde en utilisant au moins une solution témoin, mais de préférence deux solutions témoins toutes les 3 h. La température des solutions témoins doit être celle des prises d'essai à $1 \text{ }^\circ\text{C}$ près.

7.1.3 Tracer une courbe du potentiel de la sonde, en millivolts, en fonction des logarithmes décimaux des concentrations d'ammonium, exprimées en milligrammes de N par litre de solution témoin.

NOTE — La pente de la partie linéaire de la courbe d'étalonnage doit être de $58,5 \pm 2 \text{ mV}$ par variation d'un facteur 10 de la concentration d'ammonium aux températures normales de laboratoire. Si tel n'est pas le cas, il faut se reporter au manuel d'instructions d'emploi de la sonde.

7.2 Échelle pour lecture directe de la concentration

NOTE — Cette méthode ne doit pas être utilisée si les concentrations d'ammonium, ρ_N , dans les solutions témoins ou dans les échantillons sont inférieures à $0,2 \text{ mg/l}$, car la relation n'est plus linéaire à de telles concentrations.

Préparer des solutions témoins appropriées comme décrit en 7.1. Étalonner le pH-mètre comme indiqué dans son manuel d'instructions d'emploi en procédant comme décrit en 7.1 et en n'effectuant les lectures qu'après que les indications de mesures seront devenues constantes.

7.3 Dosage

Laisser les échantillons pour laboratoire atteindre la température ambiante avant de procéder au dosage. La température des prises d'essai doit être celle des solutions témoins à $1 \text{ }^\circ\text{C}$ près.

Prélever, à l'aide d'une pipette, 50 ml de l'échantillon pour laboratoire comme prise d'essai, les introduire dans une fiole conique sèche de 100 ml (5.4) et procéder comme décrit en 7.1.2.

7.4 Entretien de la sonde

Entre des dosages successifs, conserver la sonde dans l'une des solutions témoins qui ont été traitées avec la solution alcaline tampon.

Pour de plus longues périodes de conservation (par exemple du soir au matin), conserver la sonde en immergeant son extrémité dans la solution de chlorure d'ammonium (4.3). Rincer soigneusement l'extrémité de la sonde avant son emploi.

8 Expression des résultats

8.1 Méthode de calcul

Déterminer à partir de la courbe d'étalonnage les concentrations d'ammonium, exprimées en milligrammes de N par litre, correspondant aux potentiels mesurés de la sonde.

Le résultat peut être exprimé en tant que concentration en masse d'azote, ρ_N , ou d'ammoniac, ρ_{NH_3} , ou d'ion ammonium, $\rho_{\text{NH}_4^+}$, en milligrammes par litre; ou en tant que concentration en quantité de matière d'ion ammonium, $c(\text{NH}_4^+)$, en micromoles par litre. Les facteurs de conversion appropriés sont donnés dans le tableau 2.

Tableau 2

	ρ_N	ρ_{NH_3}	$\rho_{\text{NH}_4^+}$	$c(\text{NH}_4^+)$
	mg/l	mg/l	mg/l	$\mu\text{mol/l}$
$\rho_N = 1 \text{ mg/l}$	1	1,216	1,288	71,4
$\rho_{\text{NH}_3} = 1 \text{ mg/l}$	0,823	1	1,059	58,7
$\rho_{\text{NH}_4^+} = 1 \text{ mg/l}$	0,777	0,944	1	55,4
$c(\text{NH}_4^+) = 1 \text{ } \mu\text{mol/l}$	0,014	0,017	0,018	1

Exemple:

Une concentration d'ion ammonium $\rho_{\text{NH}_4^+} = 1 \text{ mg/l}$ correspond à une concentration d'azote $\rho_N = 0,777 \text{ mg/l}$.

8.2 Fidélité

Les écarts-types de répétabilité et de reproductibilité ont été déterminés comme indiqué dans le tableau 3.

9 Cas particuliers

9.1 Introduction

L'analyse de certains échantillons d'eaux résiduelles selon le mode opératoire décrit dans le chapitre 7 peut être affectée par les effets de matrice dans l'échantillon. Afin de minimiser l'importance de ces effets et pour vérifier la valeur des résultats, la technique des ajouts dosés décrite dans le présent chapitre peut être utilisée. Si les effets sont sévères, par exemple dans des échantillons contenant les substances interférentes mentionnées en 2.4, l'échantillon doit être distillé avant le dosage.

9.2 Principe

Après mesurage du potentiel de la sonde dans la prise d'essai, addition de solution étalon d'ammonium à la prise d'essai et mesurage du nouveau potentiel de la sonde.

Calcul de la concentration d'ammonium dans l'échantillon à partir de la variation du potentiel et de la pente de la courbe d'étalonnage.

9.3 Mode opératoire

Procéder comme décrit en 7.3 mais, après le mesurage du potentiel, laisser l'extrémité de la sonde dans la prise d'essai.

Ajouter un volume de la solution étalon d'ammonium (4.4 ou 4.5) à la prise d'essai de façon à accroître la concentration présumée d'ammonium dans la prise d'essai de 50 % à 100 %. Noter le nouveau potentiel et noter le volume de la solution étalon d'ammonium ajouté. Rincer soigneusement la sonde avec de l'eau avant d'analyser l'échantillon suivant.

NOTES

1 Si l'on ne peut prévoir quelle sera la concentration d'ammonium dans l'échantillon, il faut ajouter un volume suffisant de solution étalon d'ammonium pour obtenir une variation du potentiel d'au moins 20 mV.

2 Il importe que le volume de solution étalon d'ammonium ajouté soit le plus petit possible afin de minimiser l'importance de la dilution de la prise d'essai.

3 Ce mode opératoire est applicable uniquement dans la partie linéaire de la courbe de réponse de la sonde.

9.4 Expression des résultats

La concentration d'ammonium, ρ_{N1} , exprimée en milligrammes par litre, est donnée par l'équation

$$\rho_{N1} = \frac{k \rho_{N2}}{\text{antilog} [(E_1 - E_2)/S] (k + 1) - 1}$$

où

ρ_{N2} est la concentration d'ammonium, exprimée en milligrammes par litre, de la solution étalon d'ammonium ajoutée;

E_1 est le potentiel initial, en millivolts, de la sonde;

E_2 est le potentiel final, en millivolts, de la sonde;

S est la pente, en millivolts par variation d'un facteur 10 de la concentration d'ammonium (voir chapitre 3), de la courbe d'étalonnage (voir 7.1);

$$k = \frac{V_1}{V_0}$$

V_0 étant le volume, en millilitres, de la prise d'essai,

V_1 étant le volume, en millilitres, de la solution étalon utilisée pour l'addition.

(standards.intl.ai)

10 Procès-verbal d'essai

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

- la référence de la présente Norme internationale;
- tous les renseignements nécessaires à l'identification complète de l'échantillon;
- des informations détaillées concernant le stockage et la conservation de l'échantillon pour laboratoire avant l'analyse;
- l'indication de la répétabilité obtenue par le laboratoire en utilisant cette méthode;
- le résultat et le mode d'expression utilisé;
- toute modification du mode opératoire spécifié dans la présente Norme internationale, ou tout autre incident susceptible d'avoir agi sur le résultat.

Tableau 3*

Échantillon	Concentration d'ammonium, ρ_N mg/l	Écart-type** (mg/l)	
		Répétabilité	Reproductibilité
Solution étalon	0,5	0,010	0,012
Solution étalon	2	0,030	0,050
Solution étalon	25	0,06 à 0,52 ***	0,24 à 1,29 ***
Eau de rivière	3	0,016 à 0,217***	0,048 à 0,391***
Eau usée traitée	3	0,036 à 0,205***	0,045 à 0,476***
Eau usée traitée	8	0,035 à 0,310***	0,085 à 0,562***

* Données provenant du Royaume-Uni.

** Toutes les estimations ont 9 degrés de liberté.

*** Les valeurs les plus élevées et les plus faibles ont été fournies par un essai interlaboratoire comprenant trois participants.

Bibliographie

MIDGELEY, D. and TORRANCE, K. *Analyst*, **97** 1972: 626.

MIDGELEY, D. and TORRANCE, K. *Potentiometric Water Analysis*. Wiley, Chichester, 1979.

BAILEY, P.L. *Analysis with Ion-selective electrodes* (2nd edition). Heyden, London, 1980.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 6778:1984](#)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/15d9e79b-ae1b-4280-8cfl-ca199c7c2039/iso-6778-1984>

Page blanche

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 6778:1984

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/15d9e79b-ae1b-4280-8cfl-ca199c7c2039/iso-6778-1984>