
Norme internationale



7393/3

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

Qualité de l'eau — Dosage du chlore libre et du chlore total —

Partie 3: Méthode par titrage iodométrique pour le dosage du chlore total

Water quality — Determination of free chlorine and total chlorine — Part 3: Iodometric titration method for the determination of total chlorine

Première édition — 1986-12-15

Corrigée et réimprimée — 1987-03-01

CDU 543.361 : 543.13

Réf. n° : ISO 7393/3-1986 (F)

Descripteurs : eau, qualité, analyse chimique, dosage, chlore, méthode volumétrique.

Prix basé sur 7 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 normalement 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 7393/3 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 — Dosage du chlore libre et du chlore total —

Partie 3: Méthode par titrage iodométrique pour le dosage du chlore total

0 Introduction

L'ISO 7393 comprend les parties suivantes:

Partie 1: Méthode titrimétrique à la *N,N*-diéthyl-phénylène-1,4 diamine.

Partie 2: Méthode colorimétrique à la *N,N*-diéthyl-phénylène-1,4 diamine destinée aux contrôles de routine.

Partie 3: Méthode par titrage iodométrique pour le dosage du chlore total.

1 Objet et domaine d'application

La présente partie de l'ISO 7393 spécifie une méthode par titrage iodométrique, pour le dosage du chlore total dans l'eau.

La méthode est applicable à des concentrations, exprimées en chlore (Cl_2), de 0,01 à 0,21 mmol/l (0,71 à 15 mg/l).

Plusieurs composés interfèrent dans le dosage (voir chapitre 10).

Une méthode par titrage direct est spécifiée dans l'annexe B. La méthode par titrage direct est en général applicable à la détermination de concentrations de chlore supérieures à 7 $\mu\text{mol/l}$ (0,5 mg/l) dans l'eau de boisson traitée.

2 Références

ISO 5667, *Qualité de l'eau — Échantillonnage*

— *Partie 1: Guide général pour l'établissement des programmes d'échantillonnage.*

— *Partie 2: Guide général sur les techniques d'échantillonnage.*

3 Définitions (voir tableau 1)

Dans le cadre de la présente partie de l'ISO 7393, les définitions suivantes sont applicables.

3.1 chlore libre: Chlore présent sous la forme d'acide hypochloreux, d'ion hypochlorite ou de chlore élémentaire dissous.

3.2 chlore combiné: Fraction du chlore total présente sous la forme de chloramines et de chloramines organiques.

3.3 chlore total: Chlore présent sous la forme de chlore libre ou de chlore combiné ou l'ensemble des deux.

3.4 chloramines: Dérivés de l'ammoniac par substitution d'un, deux ou trois atomes d'hydrogène par des atomes de chlore (monochloramine NH_2Cl , dichloramine NHCl_2 , trichlorure d'azote NCl_3) et tous les dérivés chlorés des composés organiques azotés.

Tableau 1 — Termes et synonymes en relation avec les composés présents dans la solution

Terme	Synonyme		Composés
Chlore libre	Chlore libre	Chlore libre actif	Chlore élémentaire et acide hypochloreux
		Chlore libre potentiel	Hypochlorite
Chlore total	Chlore résiduel total		Chlore élémentaire, acide hypochloreux, hypochlorite et chloramines

4 Principe

Réaction en milieu acide du chlore total avec l'iodure de potassium pour libérer de l'iode. Réduction instantanée de l'iode par un excès connu d'une solution titrée de thiosulfate de sodium préalablement ajoutée au milieu. Titrage du thiosulfate non consommé avec une solution étalon d'iodate de potassium.

5 Réactifs

Au cours de l'analyse, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue, et de l'eau telle que spécifiée en 5.1.

5.1 Eau, exempte de chlore et de substances réductrices.

Eau déminéralisée ou distillée dont la qualité est contrôlée de la manière suivante.

Dans deux fioles coniques de 250 ml, sans demande en chlore (voir chapitre 6), placer, dans l'ordre,

a) dans la première: 100 ml d'eau à contrôler, environ 1 g d'iode de potassium (5.2), 2 ml d'acide phosphorique (5.3) et 1 ml de solution d'amidon (5.6);

b) dans la seconde: 100 ml d'eau à contrôler, environ 1 g d'iode de potassium (5.2), 2 ml d'acide phosphorique (5.3) et 1 ml de solution d'amidon (5.6). Ajouter 10 gouttes de solution d'hypochlorite de sodium à 0,1 g/l (obtenue par dilution d'une solution d'hypochlorite de sodium concentrée commerciale, dont la concentration est déterminée iodométriquement).

Aucune coloration ne doit apparaître dans la première fiole lorsque l'eau est exempte de chlore. Dans la seconde fiole, une légère coloration bleue doit apparaître.

Dans le cas où l'eau déminéralisée ou distillée n'a pas la qualité désirée, elle doit être chlorée. Après une période de contact suivie d'une déchloration, sa qualité finale doit être vérifiée.

Un mode opératoire d'une chloration suivie d'une déchloration est donné dans l'annexe A.

5.2 Iodure de potassium (KI), cristallisé.

5.3 Acide phosphorique (H_3PO_4), solution à environ 0,87 mol/l.

Dissoudre 64 ml d'acide phosphorique ($\rho = 1,69$ g/ml) dans de l'eau, refroidir et diluer à 1 000 ml.

5.4 Iodate de potassium, solution étalon, $c(1/6 KIO_3) \approx 10$ mmol/l.

Peser, à 1 mg près, environ 0,36 g d'iodate de potassium anhydre. Dissoudre dans de l'eau, compléter à 1 000 ml dans une fiole jaugée et mélanger.

5.5 Thiosulfate de sodium, solution titrée, $c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 10$ mmol/l.

5.5.1 Préparation

Dissoudre 2,48 g de thiosulfate de sodium dans environ 250 ml d'eau, compléter à 1 000 ml dans une fiole jaugée et mélanger.

5.5.2 Étalonnage

Étalonner la solution chaque jour ou immédiatement avant l'emploi, de la manière suivante.

Placer 200 ml d'eau (5.1) dans une fiole conique de 500 ml. Ajouter environ 1 g d'iode de potassium (5.2) puis introduire, à l'aide d'une pipette, 10,0 ml (V_1) de solution de thiosulfate de sodium (5.5.1), 2 ml d'acide phosphorique (5.3) et 1 ml de solution d'amidon (5.6). Titrer immédiatement avec la solution éta-

lon d'iodate de potassium (5.4) jusqu'à l'apparition d'une coloration bleue persistant au moins 30 s. Noter le volume (V_2) de solution d'iodate de potassium utilisé.

La concentration réelle, c_1 , exprimée en millimoles par litre, de la solution de thiosulfate de sodium est donnée par l'équation

$$c_1 = \frac{V_2 c_2}{V_1}$$

où

c_2 est la concentration réelle, exprimée en millimoles par litre, de la solution étalon d'iodate de potassium (5.4) [$c(1/6 KIO_3) \approx 10$ mmol/l];

V_1 est le volume, en millilitres, de solution de thiosulfate de sodium (5.5.1) introduit pour l'étalonnage ($V_1 = 10$ ml);

V_2 est le volume, en millilitres, de solution étalon d'iodate de potassium (5.4) utilisé pour le titrage.

5.6 Amidon, solution à 5 g/l, ou indicateur commercial similaire.

6 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

Burette, à embout fin, permettant de délivrer environ 30 gouttes/ml, mesurant jusqu'à 25 ml, graduée en 0,05 ml.

NOTE SUR LA PRÉPARATION DE LA VERRERIE

Une verrerie sans demande en chlore est obtenue par remplissage avec une solution d'hypochlorite de sodium à 0,1 g/l, puis, après 1 h, par rinçage à l'eau distillée et à l'eau sans demande en chlore.

7 Échantillonnage et échantillons

Voir ISO 5667/1 et ISO 5667/2.

8 Mode opératoire

8.1 Prise d'essai

Effectuer les dosages immédiatement après le prélèvement des échantillons. Éviter la lumière vive, l'agitation et la chaleur.

Prélever une prise d'essai d'un volume ne dépassant pas 200 ml et ne contenant pas plus de 0,21 mmol/l (15 mg/l) de chlore total. Si l'on suppose que la quantité de chlore total dépasse cette concentration, diluer l'échantillon avec de l'eau (5.1) et prélever une prise d'essai d'un volume ne dépassant pas 200 ml.

8.2 Dosage

Placer la prise d'essai (8.1) dans une fiole conique de 500 ml. Ajouter, à l'aide d'une pipette, 10,0 ml (V_4) de solution titrée de thiosulfate de sodium (5.5), puis, dans l'ordre, environ 1 g d'iode de potassium (5.2), 2 ml d'acide phosphorique (5.3) et 1 ml de solution d'amidon (5.6).

Titrer immédiatement avec la solution étalon d'iodate de potassium (5.4) jusqu'à l'apparition d'une couleur bleue persistant au moins 30 s. Noter le volume (V_3) de solution d'iodate de potassium utilisé.

9 Expression des résultats

9.1 Mode de calcul

La concentration de chlore total, $c(\text{Cl}_2)$, exprimée en millimoles par litre, est donnée par l'équation

$$c(\text{Cl}_2) = \frac{V_4 c_1 - V_3 c_2}{2V_0}$$

où

c_1 est la concentration réelle, exprimée en millimoles par litre, de la solution titrée de thiosulfate de sodium (5.5);

V_0 est le volume, en millilitres, avant dilution (éventuelle) de la prise d'essai (8.1);

V_3 est le volume, en millilitres, de solution étalon d'iodate de potassium (5.4) utilisé pour le titrage (8.2);

V_4 est le volume, en millilitres, de solution titrée de thiosulfate de sodium (5.5) introduit pour le titrage (8.2) ($V_4 = 10$ ml).

La concentration en quantité de matière peut être convertie en concentration en masse, $\rho(\text{Cl}_2)$, exprimée en milligrammes par litre, à l'aide de l'équation

$$\rho(\text{Cl}_2) = M c(\text{Cl}_2)$$

où M est la masse molaire, exprimée en grammes par mole, du chlore ($M = 70,91$ g/mol).

9.2 Répétabilité et reproductibilité

Seules des valeurs provenant de la méthode par titrage direct sont données ci-après.

L'«USA-EPA Environmental Monitoring and Support Laboratory»^[1] a évalué la répétabilité de la méthode par titrage iodométrique direct utilisant l'oxyde de phénylarsine comme agent réducteur étalon au lieu du thiosulfate de sodium.

Pour des échantillons d'eau distillée aux concentrations de chlore total $c(\text{Cl}_2) = 3,5$ et $56,7$ $\mu\text{mol/l}$ [$\rho(\text{Cl}_2) = 0,25$ et $4,02$ mg/l], les coefficients de variation ont été respectivement de $0,23$ % et $0,76$ %. Pour l'eau de boisson à une concentration de chlore total $c(\text{Cl}_2) = 9,6$ $\mu\text{mol/l}$ [$\rho(\text{Cl}_2) = 0,68$ mg/l], le coefficient de variation a été de $5,2$ %. Pour les eaux polluées, une fidélité plus faible a été obtenue. Par exemple, pour

l'eau de rivière à une concentration de chlore total $c(\text{Cl}_2) = 4,2$ $\mu\text{mol/l}$ [$\rho(\text{Cl}_2) = 0,30$ mg/l], le coefficient de variation a été de $9,7$ %.

Les résultats de titrages directs publiés par le «Department of the Environment»^[2] sont basés sur des données obtenues à partir d'une solution étalon d'iodate de potassium équivalente aux concentrations de chlore indiquées. Ces données montrent, pour une concentration équivalente de chlore total $c(\text{Cl}_2) = 28,2$ $\mu\text{mol/l}$ [$\rho(\text{Cl}_2) = 2$ mg/l], un coefficient de variation de $2,2$ % à $3,7$ % et, pour $c(\text{Cl}_2) = 282$ $\mu\text{mol/l}$ [$\rho(\text{Cl}_2) = 20$ mg/l], un coefficient de variation de $0,39$ % à $0,65$ %.

Les résultats présentés ci-dessus traduisent des dosages répétés dans le même laboratoire, fournissant ainsi une mesure de la répétabilité de la méthode. Dans tous les cas, la méthode par titrage direct a été utilisée (voir annexe B). Les tentatives dans le passé pour quantifier la reproductibilité de la méthode par la distribution d'échantillons à différents laboratoires ont donné des résultats non exploitables, du fait de l'instabilité générale des solutions contenant du chlore libre et du chlore combiné. Plus récemment, il a été trouvé par la «Quality Assurance Branch of EMSL-Cincinnati»^[4] qu'une ampoule scellée d'hypochlorite de sodium dans de l'eau très pure est remarquablement stable quand elle est stockée à l'obscurité dans un tube d'expédition. Une évaluation ultérieure par différents laboratoires fédéraux et d'État des USA a donné les paramètres analytiques indiqués dans le tableau 2 pour les méthodes couramment utilisées.

10 Interférences

L'oxydation de l'iodure en iode n'est pas due spécifiquement au chlore. Suivant la concentration et le potentiel chimique, l'oxydation est affectée par tous les agents oxydants. En conséquence, la méthode n'est applicable qu'en l'absence d'autres substances oxydantes en particulier les substances suivantes: brome, iode, bromoamines, iodoamines, ozone, peroxyde d'hydrogène, permanganate, iodate, bromate, chromate, dioxyde de chlore, chlorite, manganate oxydé, nitrite, ions fer(III), ions cuivre(II) et ions manganèse(III).

11 Procès-verbal d'essai

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

- la référence à la présente partie de l'ISO 7393;
- tous les renseignements nécessaires à l'identification complète de l'échantillon;
- les résultats obtenus, ainsi que la forme sous laquelle ils sont exprimés;
- tous les détails opératoires non prévus dans la présente partie de l'ISO 7393 ou facultatifs, ainsi que tous les incidents susceptibles d'avoir eu une influence sur les résultats.

Tableau 2 – Paramètres analytiques d'une analyse interlaboratoire du chlore libre

Valeur vraie		Méthode ¹⁾	Nombre de laboratoires (observations)	Moyenne		Écart-type	
c(Cl ₂) µmol/l	ρ(Cl ₂) mg/l			µmol/l	mg/l	µmol/l	mg/l
7	0,50	A	3	9,2	0,65	5,1	0,36
		B	6	6,2	0,44	1,3	0,09
		C	7	6,8	0,48	1,8	0,13
		D	2	6,2	0,44	2,7	0,19
11,3	0,80	A	4	11,8	0,84	1,4	0,10
		B	10	10,9	0,77	1,1	0,08
		C	14	11,1	0,79	4,1	0,29
		D	6	11,6	0,82	1,3	0,09
15,5	1,10	A	4	15,9	1,13	1,6	0,11
		B	10	15,5	1,10	2,0	0,14
		C	14	16,2	1,15	5,5	0,39
		D	6	16,5	1,17	1,1	0,08
18,2	1,29	A	4	18,8	1,33	10,2	0,72
		B	6	18,6	1,32	1,3	0,09
		C	7	19,9	1,41	5,4	0,38
		D	2	20,0	1,42	0,6	0,04

1) A: titrage iodométrique (indicateur amidon)

B: titrage iodométrique par ampérométrie

C: colorimétrie DPD

D: titrimétrie DPD

Bibliographie

- [1] BENDER D.F. *Comparison of methods for the determination of total available residual chlorine in various sample matrices*, Report No. EPA-600/4-78-019. Cincinnati, Ohio 45268, USA, US Environmental Protection Agency, 1978.
- [2] Department of the Environment. *Chemical Disinfecting Agents in Waters and Effluents, and Chlorine Demand, Methods for the Examination of Waters and Associated Materials*. London, UK, HMSO, 1980.
- [3] HALLINAN F.J. Thiosulphate titration for determining chlorine residuals. *J. Am. Chem. Soc.* **61** 1939: 265.
- [4] Studies WS007 and WS008, Cincinnati, Ohio 45268, USA, Quality Assurance Branch, Environmental Monitoring and Support Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency, 1980.
- [5] WILSON V.A. Determination of available chlorine in hypochlorite solution by direct titration with sodium thiosulphate. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **7** 1935: 44.

Annexe A

Préparation d'une eau sans demande en chlore

(Cette annexe fait partie intégrante de la norme.)

Pour obtenir de l'eau de dilution de la qualité désirée, l'eau déminéralisée ou distillée est dans un premier temps chlorée jusqu'à un niveau d'environ 10 mg/l, et emmagasinée dans une tourie bien bouchée pendant au moins 16 h. L'eau est ensuite déchlorée par exposition aux radiations UV pendant au moins une demi-heure, ou à la lumière solaire directe pendant plusieurs heures. Pour finir, contrôler la qualité de l'eau selon le mode opératoire spécifié en 5.1.