

NORME INTERNATIONALE

ISO
8245

Première édition
1987-06-15



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

Qualité de l'eau — Guide pour le dosage du carbone organique total (COT)

Water quality — Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC)

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 8245 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 — Guide pour le dosage du carbone organique total (COT)

0 Introduction

Le carbone organique total (COT) est une mesure de la teneur en carbone des matières organiques, dissoutes et non dissoutes, présentes dans l'eau. Il ne donne pas d'indication sur la nature de la substance organique. Le carbone inorganique doit être éliminé avant analyse, ou être déterminé conjointement avec le COT et retranché ultérieurement. La méthode est instrumentale et le choix d'un analyseur doit tenir compte de la teneur en carbone des échantillons à analyser. La teneur en carbone des substances organiques peut varier dans une large mesure.

1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale donne des conseils pour le mesurage des concentrations en COT applicables à tous types d'eau. Elle inclut des définitions, porte sur les interférences, les réactifs et le prétraitement des échantillons d'eau contenant de 0,1 à 1 000 mg/l de carbone organique. Des concentrations plus élevées peuvent être déterminées après dilution appropriée. Dans certaines circonstances, il peut s'avérer nécessaire de prétraiter l'échantillon, par exemple, par séparation des plus grosses particules contenues dans l'eau, en vue d'éviter le colmatage de l'appareil.

La présente Norme internationale ne concerne pas l'aspect instrumental du dosage.

Outre le carbone organique, l'échantillon peut contenir du dioxyde de carbone ou des ions d'acide carbonique. Avant la détermination du COT, ce carbone inorganique doit être éliminé, en purgeant l'échantillon acidifié avec du gaz exempt de CO₂ ou de composés organiques. Une autre méthode consiste à déterminer à la fois le carbone total (CT) et le dioxyde de carbone total, puis à calculer la teneur en carbone organique (COT) en soustrayant le dioxyde de carbone total du CT. Cette méthode ne convient que pour les échantillons dont le dioxyde de carbone total est inférieur au COT.

Il se peut que des substances organiques volatiles telles que le benzène, le toluène, le cyclohexane, le chloroforme

s'échappent pendant le stripping du CO₂. Le COT de ces substances doit donc être déterminé séparément ou selon la méthode différentielle.

La présence éventuelle de particules de carbone élémentaire (suie), de cyanates, de cyanures et d'isocyanates est déterminée parallèlement au carbone organique.

NOTE — La référence bibliographique 11.2 donne une comparaison des différentes méthodes d'oxydation. Cette référence indique également les différents niveaux de COT pour différents types d'eaux.

2 Référence

ISO 5667-3, *Qualité de l'eau — Échantillonnage — Partie 3: Guide général pour la conservation et la manipulation des échantillons.*

3 Définitions

Dans le cadre de la présente Norme internationale, les définitions suivantes sont applicables.

3.1 carbone total (CT): Quantité de carbone contenue dans l'eau sous forme de carbone organique, inorganique ou élémentaire.

3.2 carbone inorganique total (CIT): Quantité de carbone contenue dans l'eau sous forme de carbone élémentaire, de dioxyde de carbone total, de monoxyde de carbone, de carbures, de cyanates, de cyanures et de thiocyanates.

3.3 carbone organique total (COT): Quantité de carbone contenue dans l'eau, dans les matières organiques dissoutes ou en suspension dans l'eau.

3.4 carbone organique dissous (COD): Quantité de carbone contenue dans l'eau, dans les matières organiques passant, durant filtration, à travers une membrane filtrante de pores de 0,45 µm.

4 Principe

Oxydation par combustion, adjonction d'oxydants appropriés ou irradiation aux ultraviolets du carbone organique de l'eau en dioxyde de carbone.

L'application de la méthode aux ultraviolets où l'oxygène est l'unique oxydant, est limitée à des eaux non polluées, exemptes de matières particulaires. Le carbone inorganique est éliminé par acidification et purge ou déterminé séparément.

Le dioxyde de carbone se formant par oxydation peut être déterminé soit directement, soit après réduction en méthane (CH_4).

Les principes suivants s'appliquent, entre autres, au dosage final du CO_2 : spectrométrie infrarouge, titrage (de préférence, en solution non aqueuse), conductivité thermique (TCD), conductimétrie, coulométrie, électrodes spécifiques du CO_2 et, après réduction du CO_2 en CH_4 , ionisation à la flamme (FID).

5 Réactifs

Utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue et uniquement de l'eau distillée ou de pureté équivalente. La présente Norme internationale ne mentionne que les produits chimiques utilisés dans la plupart des méthodes de mesure du COT. D'autres produits chimiques peuvent être utilisés et, si nécessaire, prétraités conformément aux instructions du fabricant.

Le COT de l'eau servant aux dilutions et à la préparation des étalons doit être négligeable par rapport au COT de l'échantillon.

La méthode de prétraitement de l'eau dépend de l'intervalle de concentration à mesurer. Les méthodes de prétraitement à utiliser en fonction du COT de l'échantillon sont indiquées au tableau 1.

NOTE — On ne peut stocker de l'eau d'une teneur en COT < 0,5 mg/l.

5.1 Hydrogénophthalate de potassium, solution mère, $\rho(\text{C organique}) = 1\ 000\ \text{mg/l}$.

Dissoudre dans une fiole jaugée de 1 000 ml 2,125 g d'hydrogénophthalate de potassium ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$) (séché à une température ne dépassant pas 120 °C pendant 2 h), dans environ 700 ml d'eau et compléter avec de l'eau jusqu'au trait repère.

Cette solution reste stable 2 mois environ, si elle est conservée dans un flacon hermétiquement fermé, dans un réfrigérateur.

5.2 Hydrogénophthalate de potassium, solution étalon, $\rho(\text{C organique}) = 100\ \text{mg/l}$.

Introduire à la pipette 100 ml de la solution mère d'hydrogénophthalate de potassium (5.1) dans une fiole jaugée de 1 000 ml, compléter avec de l'eau jusqu'au trait repère et mélanger.

Cette solution reste stable une semaine environ, si elle est conservée dans un flacon hermétiquement fermé, dans un réfrigérateur.

5.3 Solution étalon, pour la détermination du carbone inorganique, $\rho(\text{C inorganique}) = 1\ 000\ \text{mg/l}$.

Dissoudre dans une fiole jaugée de 1 000 ml 4,41 g de carbonate de sodium (Na_2CO_3) (séché à 285 °C pendant 1 h) dans environ 500 ml d'eau. Ajouter 3,50 g d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3) (séché sur gel de silice) puis compléter avec de l'eau jusqu'au trait repère.

Cette solution mère reste stable à la température ambiante.

5.4 Autres réactifs

5.4.1 Les réactifs 5.1 et 5.2 peuvent être remplacés par d'autres solutions de composés stables, dès lors qu'elles satisfont aux exigences des substances de titrage.

5.4.2 Acide non volatil, pour l'élimination du dioxyde de carbone, par exemple, de l'acide phosphorique, $c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,5\ \text{mol/l}$.

5.5 Gaz

Air, azote, oxygène, exempts de dioxyde de carbone et d'impuretés organiques.

6 Appareillage

Matériel courant de laboratoire et

6.1 Appareillage de dosage du COT.

Tableau 1 — Méthodes de préparation de l'eau

COT de l'échantillon (mg/l de carbone)	COT maximum admissible de l'eau de dilution (mg/l de carbone)	Exemple de méthode de traitement de l'eau
< 10	0,1	— traitement par UV — méthode à la vapeur — condensation
10 à 100	0,5	— double distillation au $\text{KMnO}_4/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
> 100	1	— eau distillée

6.2 Dispositif d'homogénéisation, par exemple, un appareil à ultrasons ou agitateur magnétique d'une efficacité suffisante pour homogénéiser les matières dispersées.

7 Prélèvement et échantillons

7.1 Prélèvement

Voir également ISO 5667-3.

En cours de prélèvement, s'assurer que des échantillons représentatifs sont recueillis (cette préoccupation est essentielle en présence de substances non dissoutes) et veiller à ne pas contaminer les échantillons par des substances organiques. Les échantillons d'eau doivent être recueillis dans des bouteilles propres en verre qui doivent être remplies complètement. Si un stockage est nécessaire, effectuer celui-ci à 4 °C dans un réfrigérateur. Si l'on s'attend à une activité bactériologique, acidifier l'échantillon en portant son pH à 2 [par exemple avec de l'acide phosphorique (5.4.2)] en cas de stockage.

Analyser les échantillons dans la semaine.

7.2 Préparation de l'échantillon pour essai

Si, en cas de non-homogénéité, la récupération d'un échantillon représentatif n'est pas possible, même après avoir bien agité, les échantillons doivent être homogénéisés, par exemple, par un traitement aux ultrasons d'une efficacité suffisante. L'homogénéité doit être contrôlée.

Si l'on ne doit considérer que les substances organiques dissoutes (COD = carbone organique dissous), procéder à un filtrage en utilisant une membrane filtrante de pores de 0,45 µm, préalablement lavée à l'eau chaude jusqu'à ce que plus de substance organique ne soit relarguée.

8 Mode opératoire

8.1 Étalonnage

Une courbe d'étalonnage est essentielle lorsqu'on fait appel à des méthodes comparatives; dans le cas de méthodes absolues, par exemple, acidimétrie ou coulométrie, il est utile de contrôler le système par recouvrements.

Établir la courbe d'étalonnage en utilisant la solution mère ou une solution d'hydrogénéphthalate de potassium de concentration appropriée.

Pour un intervalle de concentration en COT de 10 à 100 mg/l, par exemple, procéder comme suit.

Préparer à partir de la solution mère d'hydrogénéphthalate de potassium (5.1) une série d'au moins cinq solutions d'étalonnage. Introduire à la pipette dans une fiole jaugée de 100 ml, par exemple, 1; 2,5; 10 et 25 ml de solution d'hydrogénéphthalate de potassium (5.1). Compléter au volume avec de l'eau. Analyser chacune des solutions et le blanc selon les instructions données par le fournisseur. Préparer une courbe d'étalonnage en portant les concentrations en masse, en milligrammes

par litre, par rapport aux valeurs spécifiques de l'instrument. La pente de la droite obtenue est le facteur d'étalonnage f , en milligrammes par litre.

8.2 Essais de contrôle

S'assurer que la méthode appliquée donne des résultats corrects, en effectuant, au moins quotidiennement, des essais avec les solutions étalons 5.1 à 5.3. Selon la concentration de la solution d'essai, on peut admettre les écarts suivants par rapport à la valeur vraie :

1 à 10 mg/l $\pm 10 \%$

> 10 mg/l $\pm 5 \%$

Si on note des écarts supérieurs, examiner les sources d'erreurs suivantes :

- interférences au niveau du dispositif instrumental (par exemple, au sein du système d'oxydation ou de détection, fuites, erreurs de régulation de température ou des gaz);
- changements de concentration de la solution d'essai;
- contamination du système.

Afin de confirmer l'efficacité du système d'oxydation, il est souhaitable de choisir des solutions d'essai (5.4) aussi semblables que possible à l'échantillon, du point de vue de l'oxydabilité.

L'intervalle de mesure doit être contrôlé en totalité une fois par semaine.

Ces essais de contrôle s'ajoutent aux essais de contrôle des instruments tels qu'ils sont décrits dans les guides d'utilisation fournis par le fabricant.

8.3 Détermination

Déterminer la valeur du COT conformément aux instructions du fabricant. En cas de détermination directe du COT, éliminer le dioxyde de carbone avant l'analyse. S'assurer que la perte de substances organiques volatiles est minime.

Le COT de l'échantillon devrait être compris dans l'intervalle de mesure de l'instrument. Ceci peut être obtenu en diluant un volume (V_p) de l'échantillon à 100 ml (V). Avant la détermination du COT, s'assurer que les essais de contrôle sont au moins effectués à la fréquence recommandée par le fabricant.

L'absence de fuite doit être régulièrement vérifiée pour l'ensemble du système.

9 Expression des résultats

9.1 Calcul

Selon l'appareil COT employé, différentes valeurs de mesures sont obtenues, dont on doit déduire les concentrations en COT. En cas de mesurages discontinus, ces valeurs peuvent représenter, par exemple, des hauteurs de pic, des surfaces de

pic ou le volume de la base utilisée pour le titrage. Utiliser normalement les surfaces de pic. Les hauteurs de pic ne peuvent être exploitées que si elles sont proportionnelles aux concentrations.

En cas de mesurage continu du COT, les concentrations en CO₂ sont enregistrées, par exemple, sous la forme d'une ligne sur une bande d'enregistrement. La distance séparant cette ligne de la ligne zéro est proportionnelle à la concentration en COT. Calculer la concentration en COT [$\rho(\text{COT})$] à l'aide de la courbe d'étalonnage.

La concentration en masse, en milligrammes par litre, peut également être calculée à partir de l'équation suivante :

$$\rho(\text{COT}) = \frac{I \times f \times V}{V_p}$$

où

$\rho(\text{COT})$ est la concentration de COT, en milligrammes par litre;

I est la réponse dépendant de l'instrument;

f est le facteur d'étalonnage évalué en 8.1, en milligrammes par litre;

V est le volume d'échantillon maximal (100 ml);

V_p est le volume d'échantillon dilué à V , en millilitres.

9.2 Fidélité

Les résultats sont exprimés en milligrammes de carbone par litre. L'expression des résultats dépend de l'erreur aléatoire (de fidélité) du mesurage. Noter les valeurs avec deux ou trois chiffres significatifs. Relever l'écart-type selon les degrés de liberté ou les intervalles de confiance obtenus au laboratoire ayant procédé au mesurage.

Exemple :

$$\rho(\text{COT}) = 0,76 \text{ mg/l ou}$$

$$\rho(\text{COT}) = 530 \text{ mg/l}$$

$$\rho(\text{COT}) = 6.32 \times 10^3 \text{ mg/l}$$

Mentionner si l'échantillon a été filtré ou centrifugé avant analyse ou si on l'a laissé reposer préalablement (méthode de prétraitement de l'échantillon, durée de repos, filtre employé etc.).

Des informations relatives à la répétabilité et à la reproductibilité, obtenues à partir des résultats d'un essai interlaboratoire sont données dans l'annexe.

10 Procès-verbal d'essai

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

- une référence à la présente Norme internationale;
- tous les détails nécessaires à une identification complète de l'échantillon;
- des détails concernant le stockage des échantillons de laboratoire avant analyse;
- le COT de l'échantillon, exprimé en milligrammes de carbone par litre;
- des détails concernant tout écart par rapport au mode opératoire établi dans la présente Norme internationale ou toute autre circonstance ayant pu influencer sur les résultats.

11 Bibliographie

11.1 DÜRR, W. and MERZ, W., Evaluation of the TOC — ISO inter-laboratory trial and discussion of results. *Vom Wasser* 55, 287-294 (1980).

11.2 *Methods for the examination of waters and associated materials. The instrumental determination of total organic carbon, total oxygen demand and related determinants.* Her Majesty's Stationery Office, London, 1979.

Annexe

Résultats d'un essai interlaboratoire de détermination du COT [11.1]

(Cette annexe ne fait pas partie intégrante de la norme.)

Tableau 2 — Résumé d'un essai interlaboratoire de détermination du COT

Échantillon	Valeur vraie	Moyenne arithmétique	Écart par rapport à la valeur vraie %	Écarts-types				Nombre de participants		Nombre d'éliminations	
				Répétabilité		Reproductibilité		total	valable	<i>a priori</i>	Cochran D1
				abs.	rel. (%)	abs.	rel. (%)				
4	1,63	1,260	-22,73	0,165	13,06	0,577	45,80	77	52	4	20
1	1,71	1,718	0,47	0,190	11,04	0,434	25,24	77	59	4	14
7/1	1,71	1,678	- 1,90	0,141	8,40	0,289	17,22	20	12	2	4
5	16,3	15,233	- 6,55	0,624	4,10	2,935	19,27	79	64	2	13
2	23,1	22,948	- 0,66	0,946	4,12	2,141	9,33	80	69	2	8
7/2	23,1	22,286	- 3,53	0,649	2,91	1,560	7,00	38	36	0	1
6	493	474,329	- 3,79	21,721	4,58	86,154	18,16	79	68	3	7
3	468	447,027	- 4,48	7,957	1,78	27,425	6,14	80	64	2	13
7/3	468	444,239	- 5,08	6,049	1,36	31,175	7,02	21	15	2	3

Échantillons n^{os} 1 à 3 : Hydrogénophthalate de potassiumÉchantillon n^o 4 : Tétrapropylbenzène sulfonateÉchantillon n^o 5 : Cupro-phthalocyanineÉchantillon n^o 6 : Urée/hydrogénocarbonate de potassiumÉchantillon n^o 7 : Préparé en ajoutant des parties aliquotes des échantillons n^{os} 1, 2 et 3 à un échantillon type d'eau dont le laboratoire s'occupe la plupart du temps