

NORME INTERNATIONALE

ISO
10530

Première édition
1992-09-15

Qualité de l'eau — Dosage des sulfures dissous — Méthode photométrique au bleu de méthylène

iTeh STANDARD PREVIEW

(standards.iteh.ai)
*Water quality — Determination of dissolved sulfide — Photometric
method using methylene blue*

ISO 10530:1992

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/4124f286-d7c3-4932-a932-79f7edebd50e/iso-10530-1992>



Numéro de référence
ISO 10530:1992(F)

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 en général 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. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 10530 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 147, *Qualité de l'eau*, sous-comité SC 2, *Méthodes physiques, chimiques et biochimiques*.

L'annexe A fait partie intégrante de la présente Norme internationale.

© ISO 1992

Droits de reproduction réservés. Aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'éditeur.

Organisation internationale de normalisation
Case Postale 56 • CH-1211 Genève 20 • Suisse

Imprimé en Suisse

Qualité de l'eau — Dosage des sulfures dissous — Méthode photométrique au bleu de méthylène

1 Domaine d'application

1.1 Applicabilité

La présente Norme internationale prescrit une méthode photométrique au bleu de méthylène pour le dosage des sulfures dissous dans l'eau. La présente méthode s'applique au dosage des sulfures dissous dans une gamme de concentration en masse comprise entre 0,04 mg/l et 1,5 mg/l.

De plus fortes concentrations peuvent être déterminées en réduisant puis en diluant le volume de l'échantillon d'eau utilisé.

La présente méthode s'applique aux eaux résiduelles et aux eaux naturelles devant être filtrées.

1.2 Interférences

Les ions suivants n'interfèrent pas avec la méthode tant que les concentrations en masse spécifiées ci-après ne sont pas atteintes ou dépassées:

Cyanure	2 mg/l
Iodure	20 mg/l
Thiosulfate	900 mg/l
Thiocyanate	900 mg/l
Sulfite	700 mg/l

Le dosage de la proportion de sulfures à partir des polysulfures sera incomplet si l'on applique le présent mode opératoire.

Des concentrations en masse de sulfure de carbone < 10 mg/l et/ou d'éthylmercaptan < 1 mg/l n'interfèrent pas avec la méthode.

Les eaux qui ne peuvent être filtrées conformément à l'article 6 ne peuvent être analysées à l'aide de la présente méthode. Dans le cas de ces eaux, on détermine les sulfures susceptibles d'être aisément libérés à pH 4. (Une Norme internationale relative à un tel dosage est en cours d'élaboration.)

2 Référence normative

La norme suivante contient des dispositions qui, par suite de la référence qui en est faite, constituent des dispositions valables pour la présente Norme internationale. Au moment de la publication, l'édition indiquée était en vigueur. Toute norme est sujette à révision et les parties prenantes des accords fondés sur la présente Norme internationale sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer l'édition la plus récente de la norme indiquée ci-après. Les membres de la CEI et de l'ISO possèdent le registre des Normes internationales en vigueur à un moment donné.

ISO 5667-3:1985, *Qualité de l'eau — Échantillonnage — Partie 3: Guide général pour la conservation et la manipulation des échantillons.*

3 Principe

Filtration de l'échantillon d'eau afin de séparer les matières en suspension et les sulfures faiblement solubles. Conservation des sulfures dans le filtrat par addition d'une solution d'ascorbate. Entraînement gazeux à l'azote des sulfures contenus dans le filtrat et transvasement dans un flacon contenant une solution aqueuse d'acétate de zinc.

Formation de bleu de leucométhylène dans le flacon récepteur par addition d'une solution d'acide diméthyl-*p*-phénylènediamine, et oxydation en bleu de méthylène par addition d'ions fer(III). Mesurage de l'absorbance de ce complexe à une longueur d'onde de 665 nm.

4 Réactifs

Utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue, de l'eau distillée ou de l'eau de pureté équivalente dont l'oxygène doit avoir été éliminé par des procédés appropriés, tels qu'ébullition ou barbotage à l'azote.

4.1 Acide sulfurique, (H_2SO_4) $\rho = 1,84$ g/ml.

4.2 Hydroxyde de sodium (NaOH), solution à 32 % (m/m) $c(\text{NaOH}) \approx 10$ mol/l.

4.3 Solution d'acétate de zinc.

Dissoudre 20 g d'acétate de zinc dihydraté [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] dans de l'eau et compléter à 1 l.

Il peut y avoir apparition de turbidité, mais si c'est le cas, celle-ci n'interférera pas avec le dosage.

4.4 Solution tampon de phthalate, pH $4,0 \pm 0,1$.

Dissoudre 80 g d'hydrogénophthalate de potassium ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$) dans 920 ml d'eau. Vérifier le pH de la solution obtenue et, si nécessaire, ajuster à pH 4,0 par addition d'une solution diluée d'hydroxyde de sodium [par exemple $c(\text{NaOH}) = 1$ mol/l] ou d'acide chlorhydrique [$c(\text{HCl}) = 1$ mol/l].

4.5 Solution tampon d'ascorbate, pH $10 \pm 0,1$.

Dissoudre 10 g d'acide ascorbique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{KO}_6$) dans 90 ml d'eau et ajuster à pH 10 par addition d'une solution d'hydroxyde de sodium (4.2). Boucher le flacon immédiatement.

Cette solution doit être préparée juste avant emploi.

4.6 Solution de réactif pour la formation du complexe coloré.

Mettre 2 g de chlorure de N,N-diméthyl-1,4-phényl diammonium ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2$) en suspension dans 200 ml d'eau dans une fiole jaugée de 1 000 ml.

Ajouter avec précaution 200 ml d'acide sulfurique (4.1), laisser refroidir et compléter au volume avec de l'eau.

4.7 Sulfate double d'ammonium et de Fe(III), solution.

Introduire 50 g de sulfate double d'ammonium et de Fe(III) dodécahydraté, [$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$] dans une fiole jaugée de capacité égale à 500 ml. Ajouter 10 ml d'acide sulfurique (4.1). Avec précaution, compléter au volume avec de l'eau.

4.8 Solution mère de sulfure de sodium.

Introduire une quantité appropriée de sulfure de sodium hydraté [$\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, ($x = 7-9$)] correspondant à environ 0,5 g de soufre sous forme de sulfure et ayant une teneur en thiosulfate $< 0,5$ %, dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Dissoudre dans l'eau (article 4) et compléter au volume avec de l'eau.

Cette solution reste stable pendant 2 à 3 jours.

La concentration exacte est déterminée par une méthode iodométrique (voir annexe A) avant emploi.

4.9 Solution étalon de sulfure de sodium.

Introduire à l'aide d'une pipette 10 ml de solution mère de sulfure de sodium (4.8) dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Compléter au volume avec de l'eau.

1 ml de cette solution étalon contient environ 5 μg de sulfure. La concentration exacte est déterminée par une méthode iodométrique (voir annexe A).

Cette solution doit être préparée juste avant emploi.

5 Appareillage

5.1 Dispositif de filtration, tel que seringue à piston à trois anneaux, de 50 ml de capacité, comportant un filtre à une voie, de porosité égale à $0,45 \mu\text{m}$ (voir figure 1).

Ou, pour les eaux difficiles à filtrer, dispositif de filtration sous pression, comportant une membrane de porosité égale à $0,45 \mu\text{m}$ (voir figure 2).

5.2 Appareillage par entraînement gazeux, permettant de séparer les sulfures, tel que représenté à la figure 3. Il comprend les éléments suivants: ballon de réaction de 250 ml de capacité, comportant un joint rodé latéral pour connecter l'ampoule à brome de 100 ml de capacité, doté d'un tube de rentrée d'air plongeant au fond du ballon de réaction, un réfrigérant fixé verticalement ou une colonne montante, ainsi qu'un tube absorbeur.

Dimensions: voir figure 3.

5.3 Éprouvette graduée, ayant une capacité de 25 ml.

5.4 Fioles jaugées, de 50 ml, 100 ml, 500 ml et 1 000 ml de capacité.

5.5 Pipettes graduées, de 1 ml et 10 ml de capacité.

5.6 Pipettes à un trait, de 1 ml, 2 ml, 5 ml, 10 ml, 20 ml, 50 ml et 100 ml de capacité.

5.7 Distributeurs.

5.8 Microseringues.

5.9 Alimentation en azote, de haute pureté [99,996 % (m/m)].

5.10 Débitmètre, approprié pour un débit volume de 40 l/h.

5.11 pH-mètre, doté d'une électrode appropriée.

5.12 Spectromètre ou photomètre à filtre, permettant de mesurer l'absorbance à 665 nm.

5.13 Cuves optiques, de parcours optique de 1 cm.

Dimensions en millimètres

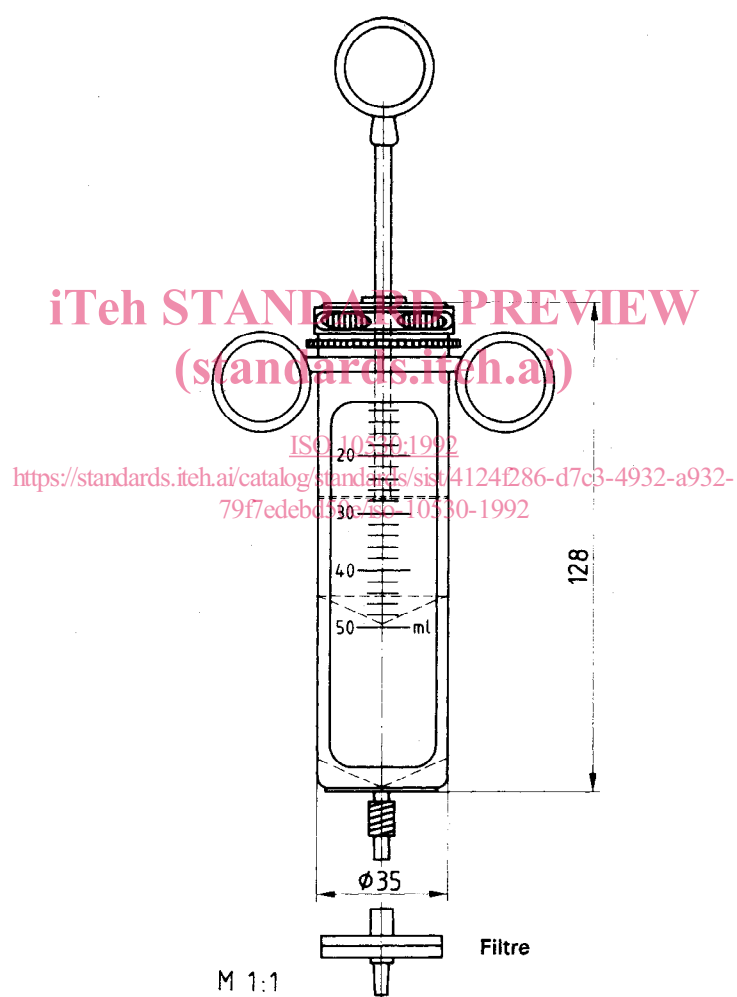


Figure 1 — Seringue à piston à trois anneaux

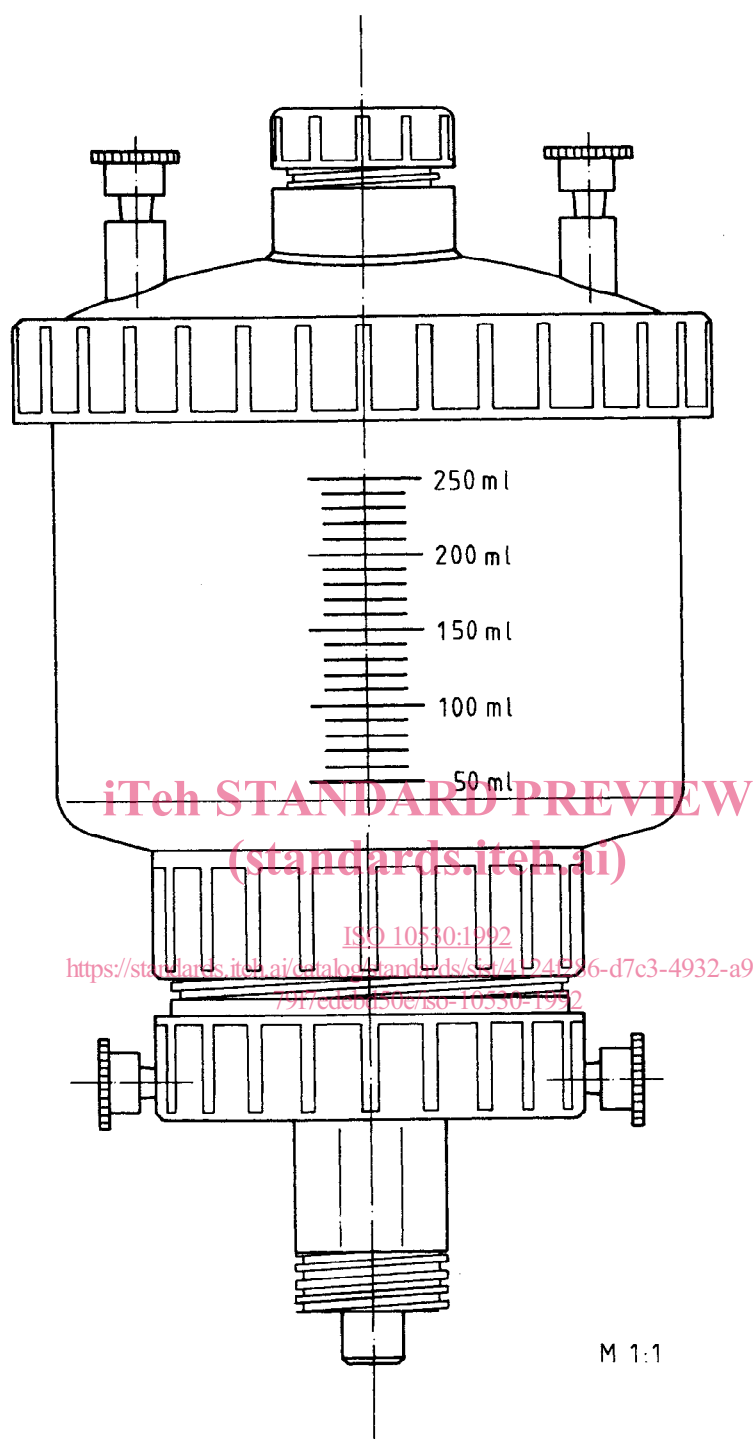


Figure 2 — Dispositif de filtration à membrane



Fixer un filtre à une voie (voir 5.1); filtrer l'eau dans la fiole jaugée jusqu'au trait.

6.2 Échantillonnage des eaux plus difficiles à filtrer

Introduire, à l'aide d'une pipette, 5 ml de solution tampon d'ascorbate (4.5) dans une fiole jaugée de 50 ml.

Balayer la fiole jaugée ainsi que l'appareillage de filtration sous pression avec de l'azote pendant environ 10 min.

Remplir complètement le récipient de réserve avec l'échantillon d'eau devant être analysé et filtrer celui-ci dans une fiole jaugée jusqu'au trait, la pression de l'azote s'élevant jusqu'à 2 bar.

Le raccordement entre le dispositif de filtration sous pression et la fiole jaugée doit être conçu de telle sorte que la pénétration d'air soit réduite au maximum.

La durée de filtration ne doit pas excéder 5 min (voir 1.2).

7 Mode opératoire

7.1 Dosage

Verser 25 ml de solution étalon de phthalate (4.4) dans le ballon de réaction (voir figure 3).

Verser 20 ml d'acétate de zinc en solution (4.3) dans le tube absorbeur.

Monter l'appareillage et faire barboter à travers la solution un courant d'azote à un débit de 40 l/h pendant 2 min.

Transvaser le filtrat, obtenu conformément à l'article 6, dans le ballon de réaction en le faisant préalablement passer dans l'ampoule à brome.

Rincer avec un peu d'eau (article 4) et faire barboter à travers la solution un courant d'azote à un débit de 40 l/h pendant 30 min.

Retirer le tube absorbeur et, par le joint rodé latéral, ajouter 10 ml de solution de réactif pour la formation du complexe coloré (4.6), puis 1 ml de solution de sulfate double d'ammonium et de Fe(III) (4.7).

Remplir complètement le tube absorbeur avec de l'eau (article 4), le boucher, l'agiter et attendre 10 min.

Verser la solution dans une fiole jaugée de 100 ml de capacité, rincer soigneusement le tube d'absorption avec un peu d'eau (article 4) et ajouter les produits de lavage à la solution contenue dans la fiole jaugée.

Compléter au volume avec de l'eau (article 4) et mesurer l'absorbance à 665 nm par rapport à l'eau.

Si les concentrations en masse excèdent 1,5 mg/l de sulfure, le dosage doit être répété en utilisant une plus faible proportion de filtrat conservé.

7.2 Essai à blanc

De la même façon, réaliser un essai à blanc en remplaçant toutefois l'échantillon par un volume égal d'eau (article 4).

La réponse obtenue avec l'essai à blanc ne doit pas dévier de manière significative par rapport à la valeur de calcul A_{so} (voir article 8).

8 Établissement de la courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage, obtenue à partir de mesurages effectués en utilisant une cuve optique de 1 cm, n'est pas toujours linéaire sur la totalité de la gamme de concentrations. Il est nécessaire d'utiliser une partie linéaire de la courbe d'étalonnage pour effectuer l'évaluation.

Diluer la solution étalon de sulfure de sodium (4.9) pour obtenir des solutions d'étalonnage couvrant la concentration en sulfure supposée dans l'échantillon d'eau soumis à l'analyse.

Il convient que les concentrations en masse des sulfures dans ces solutions d'étalonnage soient espacées suivant des intervalles égaux dans les limites de la gamme de mesure supposée.

À titre d'exemple, pour une gamme de concentrations de 0,2 mg/l à 0,7 mg/l (qui correspond à une valeur comprise entre 0,01 mg et 0,03 mg de sulfure), procéder de la manière suivante.

Verser 20 ml d'acétate de zinc en solution (4.3) dans sept fioles jaugées de 100 ml de capacité.

Dans six de ces fioles, introduire respectivement 4 ml, 6 ml, 8 ml, 10 ml, 12 ml et 14 ml de solution étalon de sulfure (4.9) au moyen d'une pipette. Utiliser la septième fiole pour l'essai à blanc.

Ajouter à la solution contenue dans chaque fiole, 10 ml de réactif pour la formation du complexe coloré (4.6) et 1 ml de solution de sulfate double d'ammonium et de Fe(III) (4.7), puis diluer avec de l'eau à environ 40 ml.

Boucher les fioles, les agiter et compléter au volume avec de l'eau (article 4).

Au bout de 10 min à 20 min, mesurer l'absorbance à 665 nm par rapport à l'eau de la cuve de référence.

Les concentrations en masse de sulfures des solutions d'étalonnage sont approximativement égales à:

0 (essai à blanc), 0,2 mg/l, 0,3 mg/l, 0,4 mg/l, 0,5 mg/l, 0,6 mg/l et 0,7 mg/l.

Déterminer la concentration exacte en sulfures des solutions d'étalonnage par une méthode iodométrique (voir annexe A).

Sur l'axe des abscisses d'un système de coordonnées, porter les concentrations en masse de sulfures des solutions d'étalonnage.

Sur l'axe des ordonnées, porter les valeurs d'absorbance correspondantes.

Ajuster une droite de régression à travers les séries de mesurages ainsi obtenues.

La fonction d'étalonnage peut également être établie par le biais d'une analyse de régression statistique utilisant les concentrations en masse des solutions d'étalonnage et leurs valeurs d'absorbance correspondantes.

La pente de la droite représente une mesure de la sensibilité b en l/mg. Le point d'interception avec l'ordonnée donne l'absorbance A_{s0} de l'échantillon avant d'avoir ajouté la solution étalon de sulfure. Le point d'interception avec l'ordonnée et la pente de la fonction analytique doivent être vérifiés à intervalles réguliers afin de détecter d'éventuels écarts significatifs. Ces contrôles s'avèrent particulièrement appropriés en cas d'utilisation d'un nouveau lot de réactif.

Chaque spectromètre et chaque parcours optique des cuves nécessitent leur propre courbe ou fonction d'étalonnage, respectivement.

9 Calcul

La concentration de masse de sulfures dissous dans l'échantillon d'eau, exprimée en milligrammes par litre, est calculée en appliquant l'équation:

$$\frac{(A_l - A_{l,0})f}{b \cdot V}$$

où

A_l est l'absorbance de l'échantillon (voir 7.1);

$A_{l,0}$ est l'absorbance calculée de l'essai à blanc (voir 7.2);

l est l'indice qui indique le parcours optique de la cuve optique;

f est le facteur de conversion, ici $f = 100$ ml;

b est une mesure de la sensibilité, exprimée en litres par milligramme, obtenue conformément à l'article 8;

V est le volume de filtrat utilisé pour effectuer l'analyse, ici $V = 45$ ml.

Toute opération de dilution doit être prise en compte lors du calcul des résultats.

10 Expression des résultats

La concentration en masse de sulfures dissous dans un échantillon d'eau doit être arrondie au 0,01 mg le plus proche, tout en ne notant pas plus de deux chiffres significatifs.

Exemple:

Sulfure dissous: 0,55 mg/l

11 Caractéristiques de performances

Du fait que la filtration de l'échantillon non stabilisé fait partie intégrante de la présente Norme internationale, et qu'en raison de l'instabilité du sulfure dissous, il n'a pas été possible de procéder à l'envoi des échantillons comme on le fait habituellement, une étude comparative a été réalisée au lieu des essais interlaboratoires. Cette étude a été effectuée dans un seul laboratoire par des opérateurs issus de divers instituts.

Pour effectuer le dosage, on a utilisé une solution de sulfure contenant 1 mg/l de sulfure.

La fonction d'étalonnage suivante a été établie par le laboratoire d'accueil avant la réunion:

$$y = 0,010\,79x + 0,022\,8$$

Les caractéristiques de performances sont données au tableau 1.

NOTE 1 Pour tous les participants ayant noté plus de quatre valeurs à blanc, les quatre premières valeurs étaient incluses dans l'évaluation.

12 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir les indications suivantes:

- référence à la présente Norme internationale;
- identification de l'échantillon;