

E-II-3V3 – DOSAGE DU CHROME (VI) DANS LES EAUX

1. Objet

La présente norme prescrit trois méthodes de dosage du chrome (VI) dans les eaux avec détection spectrophotométrique. La méthode d'analyse pouvant être la spectrométrie d'absorption moléculaire (méthode A et B), l'analyse séquentielle ou l'utilisation de kits (tests en cuvette).

2. Domaine d'application

La méthode A et la méthode en kits sont utilisées pour les analyses d'eaux usées. La méthode B et la méthode séquentielle seront plus appropriées pour les analyses d'eaux faiblement polluées.

Méthode à utiliser	Concentration en CrVI	Types d'eau
Méthode A	0.05 mg/l et 3 mg/l	eaux usées
Tests en cuvettes	0.03 mg/l et 1 mg/l	
Méthode B	2 µg/l et 50 µg/l	eaux faiblement polluées
Analyse séquentielle	0.002 mg/l et 1 mg/l	tous types d'eau

Dans tous les cas, la gamme d'application peut être étendue par dilution de l'échantillon.

3. Interférence

Méthode A

En présence des ions plomb, baryum et argent (sels), des chromates peu solubles sont susceptibles de se former; le chrome(VI) qu'ils contiennent n'est pas dosé.

Le fer (III) forme une couleur jaune à des concentrations excédant 1 mg/l; le vanadium forme une couleur jaune pâle.

Le chrome(III) et d'autres ions métalliques interférant sont précipités par du sulfate d'aluminium dans une solution tamponnée de phosphate et sont éliminés par filtration.

Les changements de valence du chrome dus à la présence de substances oxydantes ou réductrices peuvent être évités par addition de sulfite à l'échantillon neutralisé. Le sulfite en excès et les autres substances réductrices sont ensuite oxydés par de l'hypochlorite. L'hypochlorite en excès et les chloramines formés sont détruits dans la solution acide par addition de chlorure de sodium.

L'azote ammoniacal ne provoque pas d'interférences à des concentrations inférieures à 500 mg/l.

Les nitrites interfèrent avec la formation du complexe rouge-violet de chrome (VI)-1,5-diphénylcarbazone à des concentrations excédant 20 mg/l.

Le vanadium excédant 4 mg/l, le molybdène et le mercure excédant 200 mg/l respectivement sont également susceptibles d'interférer.



Méthode B

Les agents réducteurs peuvent générer un biais négatif pour la concentration en Cr (VI).
Des concentrations en sulfures inférieures à 0.2 mg/l n'interfère pas.

Les agents oxydants utilisés pour la désinfection de l'eau (chlore, dioxyde de chlore, peroxyde d'hydrogène, ozone) peuvent interférer.

Méthode d'analyse séquentielle

Les interférences sont identiques à celles décrites pour les méthodes A et B mais elles sont réduites par l'utilisation de réactifs prêts à l'emploi prévus pour limiter l'influence des interférents.

Méthode d'analyse utilisant les tests en cuvettes

Se référer au mode d'emploi fourni avec les kits.

4. Principe

Le chrome (VI), s'il est présent, réagit avec le 1,5-diphénylcarbazine pour former un complexe rouge-violet de chrome-1,5-diphénylcarbazine. L'absorbance de ce complexe est mesurée à une longueur d'onde comprise entre 540 nm et 550 nm, la longueur d'onde exacte étant indiquée dans le rapport d'essai.

5. Appareillages et matériels utilisés

Pour les méthodes A et B

- 5.1. Photomètre ou spectromètre, équipé de cellules de trajet optique compris entre 10 mm et 50 mm
- 5.2. Dispositif de filtration à membrane, équipé de membrane, dont la taille moyenne des pores est de 0.45 µm
- 5.3. Contrôle du débit de gaz
- 5.4. Matériel courant de laboratoire

Pour la méthode d'analyse séquentielle

5.5. Analyseur séquentiel se composant des éléments suivants :

- Un plateau de prélèvement pouvant contenir un nombre variable de godets dans lesquels les échantillons à analyser sont placés.
- Un plateau réactionnel composé de cuvettes transparentes qui reçoivent la prise d'essai de l'échantillon à analyser et le ou les réactifs nécessaires. Ces cuvettes sont maintenues à température constante dans un bain thermostaté et permettent une lecture colorimétrique.
- Un plateau de réactifs supportant les réservoirs des réactifs pour réaliser les dosages souhaités.
- Un ou des bras de prélèvement permettant de prélever, à l'aide d'un système de seringue automatique, les échantillons sur le plateau de prélèvement et les réactifs sur le plateau des réactifs et de les placer successivement dans la cuvette réactionnelle.
- Un lecteur optique permettant une mesure colorimétrique des différentes cuvettes réactionnelles.



- Un module électronique-informatique qui assure le pilotage du système et les calculs nécessaires pour obtenir le résultat recherché.

- 5.6. Dispositif de filtration à membrane, équipé de membrane, dont la taille moyenne des pores est de 0.45 μm
- 5.7. Matériel de laboratoire courant

Pour la méthode d'analyse utilisant les tests en cuvettes

- 5.8. Tests en cuve Chrome total/ Chrome VI (par exemple HACH Lange LCK 313).
- 5.9. Spectrophotomètre permettant la lecture des cuvettes.
- 5.10. Dispositif de filtration à membrane, équipé de membrane, dont la taille moyenne des pores est de 0.45 μm
- 5.11. Matériel de laboratoire courant

6. Réactifs utilisés

Utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue et de l'eau distillée ou de pureté équivalente.

Les réactifs disponibles dans le commerce de concentration garantie peuvent également être utilisés.

Pour les méthodes A et B

- 6.1. Eau ultrapure (conductivité $\leq 0.1 \mu\text{S/cm}$).
- 6.2. Acide sulfurique, $\rho = 1.81 \text{ g/ml}$.
- 6.3. Acide orthophosphorique, $\rho = 1,71 \text{ g/ml}$.
- 6.4. Mélange acide $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$: dans un jaugé de 500 ml, introduire environ 200 ml d'eau (6.1). Ajouter 27 ml H_2SO_4 (6.3) et 33ml H_3PO_4 (6.4), mélanger et amener au volume avec de l'eau (6.1).
- 6.5. Solution d'acide phosphorique – Solution B : diluer 700 ml d'acide phosphorique (6.5) avec de l'eau, à 1000 ml.
- 6.6. Solution de 1,5-diphénylcarbazide : dissoudre 1 g de 1,5-diphénylcarbazide ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$) dans 100 ml d'acétone, et acidifier avec une goutte d'acide acétique glacial. Conservée dans une bouteille en verre fumé, dans un réfrigérateur à 1°C, cette solution est stable pendant deux semaines. Jeter la solution si elle est décolorée.
- 6.7. Solution étalon mère de chrome(VI)
Attention : Le bichromate de potassium peut être carcinogène.
Dissoudre dans de l'eau 2.829 g de bichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) dans une fiole jaugée de 1000 ml et diluer avec de l'eau à 1000 ml. Cette solution reste stable indéfiniment. 1 ml de cette solution contient 1 mg de Cr.
- 6.8. Solution étalon de chrome(VI) : transvaser 5 ml de solution mère de chrome (VI) (6.7) dans une fiole jaugée de 1000ml et diluer avec de l'eau à 1000 ml. Préparer cette solution le jour même de son utilisation. 1 ml de cette solution contient 5 μg de Cr.

Pour la méthode d'analyse séquentielle

- 6.9. Eau ultrapure (conductivité $\leq 0.1 \mu\text{S/cm}$).
- 6.10. Solution prête à l'emploi pour le dosage du CrVI par analyseur séquentiel (disponible chez le fournisseur de l'appareil).



6.11. Solution de rinçage**6.12. Solution étalon mère de chrome(VI)**

Dissoudre dans de l'eau 2.829 g de bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) dans une fiole jaugée de 1000 ml et diluer avec de l'eau (6.1) à 1000 ml. 1 ml de cette solution contient 1 mg de Cr.

7. Préparation de l'échantillon**7.1. Méthode A**

Analyser les échantillons aussi vite que possible après prélèvement.

N.B. : Si les eaux à analyser sont susceptibles de contenir les substances interférentes mentionnées au point 6 en concentrations élevées, il faudra effectuer des étapes de prétraitement immédiatement après le prélèvement de l'échantillon (cf. ISO 11083 : 1994).

7.2. Méthode B

Les eaux faiblement contaminées ne demandent pas de préparation particulière. Conserver les échantillons au réfrigérateur et analyser dans les 4 jours suivant le prélèvement.

8. Mode opératoire**8.1. Méthode A**

Transférer 50ml d'échantillon dans une fiole jaugée de 100 ml. Ajouter 2 ml de solution B d'acide phosphorique (6.5) et 2 ml de solution de diphénylcarbazide (6.6) et diluer à 100 ml avec de l'eau.

Mesurer l'absorbance après 5 à 15 min à une longueur d'onde comprise entre 540 nm et 550 nm, en utilisant de l'eau dans la cellule de référence (absorbance A_s), et des cellules de trajet optique de 50mm pour des concentrations inférieures à 0,5 mg/l et de 10 mm pour des concentrations comprises entre 0,5 mg/l et 3 mg/l.

Si la concentration est supérieure à 3 mg/l, répéter le dosage, en utilisant une plus petite aliquote du filtrat.

Pour la valeur du blanc, répéter la procédure en utilisant de l'eau à la place du filtrat (absorbance A_b).

N.B. : En présence de substances oxydantes ou réductrices interférentes, le mode opératoire doit être modifié comme mentionné dans le point 7.2 de la norme ISO 11083 : 1994.

8.2. Méthode B

Pipeter 40 ml d'eau dans un jaugé de 50 ml. Ajouter 4 ml de mélange acide (6.4) et agiter. Ajouter 500 μ l du réactif (6.6) et agiter de nouveau. Diluer au volume avec de l'eau (6.1).



Mesurer l'absorbance après 5 à 15 min à une longueur d'onde comprise entre 540 nm et 550 nm, en utilisant de l'eau dans la cellule de référence (absorbance A_s).

Pour la valeur du blanc, répéter la procédure en utilisant de l'eau à la place de l'échantillon (absorbance A_b).

8.3. Remarques

La valeur du blanc ne tient pas compte de la concentration en chrome des réactifs de précipitation, estimée négligeable.

Si la valeur à blanc mesurée diffère de manière significative de la valeur à blanc de la fonction d'étalonnage, vérifier cette dernière.

Si le filtrat (méthode A) ou l'eau faiblement contaminée (méthode B) est coloré ou trouble, prendre une autre aliquote et la traiter comme indiqué ci-dessus, sans utiliser la solution de 1,5-diphénylcarbazide (6.6) Utiliser l'absorbance mesurée pour corriger la couleur (absorbance A_t).

8.4. Étalonnage

8.4.1. Méthode A (0.05 mg/l – 3 mg/l)

Prélever à l'aide d'une pipette, par exemple, 0 ml ; 0.5 ml ; 1.0 ml ; 2.0 ml ; 3.0 ml ; 4.0 ml et 5.0 ml de la solution étalon de chrome(VI) (6.8), et transférer dans une série de fioles jaugées de 100 ml. Diluer à environ 40 ml avec de l'eau. Ajouter 2ml de solution B d'acide phosphorique (6.5) et 2ml de solution de 1,5-diphénylcarbazide (6.6) et diluer à 100ml avec de l'eau.

Ces solutions d'étalonnage ont des concentrations respectives de 0 mg/l ; 0.025 mg/l ; 0.05 mg/l ; 0.10 mg/l ; 0.15 mg/l ; 0.20 mg/l ; 0.25 mg/l.

Mesurer l'absorbance après 5 min à 15min à une longueur d'onde comprise entre 540 nm et 550 nm (absorbance A_c), dans des cellules de trajet optique de 50 mm, en utilisant de l'eau dans la cellule de référence.

Rapporter la concentration en chrome (VI) aux valeurs d'absorbance pour établir la courbe d'étalonnage. La courbe d'étalonnage peut également être calculée par régression linéaire.

La pente de la courbe d'étalonnage donne la mesure de la sensibilité de la méthode. L'intersection avec l'axe des ordonnées indique la valeur à blanc. Vérifier régulièrement la pente et la valeur à blanc, notamment lorsque de nouveaux lots de réactifs sont utilisés.

En ce qui concerne la gamme de concentrations élevées, des cellules de trajet optique de 10mm peuvent également être utilisées.

Établir des fonctions d'étalonnage séparées pour des cellules de trajet optique différent.

8.4.2. Méthode B (2 µg/l – 50 µg/l)

Dans des jaugés de 50 ml, préparer différentes solutions pour couvrir la gamme de concentration (2 à 50 µg/l). Ajouter à chaque jaugé, 4ml de mélange acide (6.4) et agiter. Ajouter 500 µl de la solution de 1,5-diphénylcarbazide (6.6) et agiter de nouveau. Diluer au volume avec de l'eau (6.1).



Mesurer l'absorbance après 5 min à 15min à une longueur d'onde comprise entre 540 nm et 550 nm (absorbance A_c), dans des cellules de trajet optique de 50mm, en utilisant de l'eau dans la cellule de référence.

Rapporter la concentration en chrome(VI) aux valeurs d'absorbance pour établir la courbe d'étalonnage. La courbe d'étalonnage peut également être calculée par régression linéaire.

La pente de la courbe d'étalonnage donne la mesure de la sensibilité de la méthode. L'intersection avec l'axe des ordonnées indique la valeur à blanc. Vérifier régulièrement la pente et la valeur à blanc, notamment lorsque de nouveaux lots de réactifs sont utilisés.

8.5. Méthode d'analyse séquentielle

Se référer aux instructions du fabricant de l'analyseur séquentiel.

8.5.1. Etalonnage et préparation des solutions standards

Etablir la droite d'étalonnage en préparant une série de solutions d'étalonnage incluant une solution de concentration zéro à partir de la solution (6.12).

8.5.2. Analyse des échantillons

Remplir le chariot de l'appareil avec les réactifs, l'eau, la solution étalon (6.21) et des godets vides pour permettre à l'appareil de réaliser les standards nécessaires à l'établissement de la courbe d'étalonnage.

Dans le rack à échantillons, mettre les échantillons à analyser puis démarrer l'analyse.

Pour la méthode d'analyse utilisant les tests en cuvettes

Se référer au mode d'emploi fourni avec les kits.

9. Calcul

9.1. Méthode A

Calculer la concentration en chrome(VI), $\rho_{(CRVI)}$, en milligrammes par litre, à l'aide de l'équation :

$$\rho_{(CRVI)} = \frac{f(A_s - A_b)}{b}$$

ou

$$\rho_{(CRVI)} = \frac{f(A_s - A_r - A_b)}{b}$$

(si une correction a été faite pour des solutions colorées et troubles)



où

- A_s est l'absorbance de l'échantillon
- A_b est l'absorbance de la solution à blanc
- A_t est l'absorbance de la solution colorée (correction)
- f est le facteur de dilution (pour $V=50\text{ml}$, $f=2$; pour d'autres aliquotes, $f = 100/V$)
- b est la sensibilité (pente de la courbe d'étalonnage)

Reporter les résultats au dixième de milligramme le plus proche pour des valeurs supérieures à 10 mg/l, au centième de milligramme le plus proche pour des valeurs inférieures à 10 mg/l.

9.2. Méthode B

Calculer la concentration en chrome(VI), $\rho_{(CRVI)}$, en microgrammes par litre, à l'aide de l'équation :

$$\rho_{(CRVI)} = \frac{(A_s - A_t - A_b)}{b}$$

(si une correction a été faite pour des solutions colorées et troubles)

- où
- A_s est l'absorbance de l'échantillon
 - A_b est l'absorbance de la solution à blanc
 - A_t est l'absorbance de la solution colorée (correction)
 - b est la sensibilité (pente de la courbe d'étalonnage)

Méthode d'analyse séquentielle

Les concentrations en chrome(VI) des échantillons sont directement calculées par le logiciel de l'appareil.

Méthode d'analyse utilisant les tests en cuvettes

La concentration en chrome(VI) apparaît directement sur l'écran du spectrophotomètre lors de la lecture de la cuvette.

10. Sécurité

Le bichromate de potassium peut être carcinogène.



11. Rapport d'essai

Le rapport doit contenir au minimum :

- une référence à la présente méthode de la Région wallonne;
- la méthode d'analyse utilisée;
- l'identification complète de l'échantillon;
- les précisions relatives au traitement préalable auquel l'échantillon a éventuellement été soumis;
- les résultats du dosage conformément au point 9;
- les détails opératoires non prévus dans la présente méthode, ainsi que tout facteur ayant pu affecter les résultats.

12. Référence

ISO 11083 : 1994 - Qualité de l'eau – Dosage du chrome(VI) – Méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire avec la 1,5-diphénylcarbazide.

NBN EN ISO 18412 : 2006 - Qualité de l'eau – Dosage du chrome(VI) – Méthode photométrique pour des eaux faiblement contaminées.

ORIGINAL 2014