

E-I-7v1 : DÉTERMINATION DE LA DEMANDE CHIMIQUE EN OXYGÈNE (DCO)

1. Objet

La présente méthode de référence a pour objet de décrire le mode opératoire permettant de déterminer la demande chimique en oxygène (DCO).

2. Domaine d'application

Méthode applicable aux échantillons d'eau dont la DCO est comprise entre 30 et 700 mg/l et dont la concentration en chlorures, exprimée en ion chlorure, est inférieure à 1000 mg/l. Si la valeur de la DCO dépasse 700 mg/l, l'échantillon d'eau est dilué.

3. Définitions et abréviations

DCO : Demande Chimique en Oxygène : concentration en masse d'oxygène équivalente à la quantité de dichromate consommée par les matières dissoutes et en suspension lorsqu'on traite l'échantillon d'eau avec cet oxydant dans des conditions définies.

4. Interférence

La méthode est sensible à certaines interférences notamment aux chlorures. Des agents réducteurs inorganiques, tels que les nitrites, sulfures et fer (II) contribuent à accroître le résultat. Une pratique acceptable consiste à inclure la demande en oxygène de tels agents comme partie de la valeur de la DCO globale de l'échantillon.

L'interférence des chlorures est réduite, mais pas totalement éliminée, par l'ajout de sulfate de mercure (II) à la prise d'essai, ce qui conduit à la formation du chloromercurate (II) soluble.

Les hydrocarbures aromatiques et la pyridine ne sont pas oxydés de façon complète. Certaines substances organiques très volatiles peuvent échapper à l'oxydation par évaporation.

5. Principe

Ebullition à reflux, en présence de sulfate de mercure (II), d'une prise d'essai en présence d'une quantité connue de dichromate de potassium et d'un catalyseur à l'argent en milieu fortement acidifié par l'acide sulfurique, pendant une période de temps donnée durant laquelle une partie du dichromate est réduite par les matières oxydables présentes.

Titration de l'excès de dichromate avec une solution titrée de sulfate de fer(II) et d'ammonium hexahydraté (sel de Mohr).

Calcul de la DCO à partir de la quantité de dichromate réduite. La DCO est la concentration, exprimée en milligramme par litre, d'oxygène équivalente à la quantité de dichromate de potassium consommée par les matières dissoutes et en suspension.

Note : 1 mole de dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) est équivalente à 1,5 mole d'oxygène.

6. Conditionnement et conservation de l'échantillon

Les échantillons pour laboratoire doivent être prélevés de préférence dans des bouteilles en verre, des bouteilles en polyéthylène pouvant également convenir. Analyser les échantillons dès que possible après le prélèvement.

Si l'échantillon doit être conservé avant l'analyse, ajouter 2 ml d'acide sulfurique concentré (8.1) par litre d'échantillon et stocker à l'obscurité entre 2 et 8 °C. Agiter les bouteilles utilisées pour la conservation et s'assurer que leurs contenus sont bien homogénéisés avant de prélever une prise d'essai pour l'analyse.

L'analyse doit s'effectuer dans les 5 jours.

7. Appareillages et matériels utilisés

7.1. Appareillage à reflux constitué d'une fiole ou d'un tube avec col de verre fritté connecté à un réfrigérant de façon à éviter toute perte importante de matériau volatil. Le réfrigérant peut être refroidi avec de l'eau froide ou un courant d'air froid.

Nettoyer l'appareil par ébullition à reflux en faisant un essai à blanc (10.2). Nettoyer l'appareil utilisé pour la détermination de la DCO en rinçant avec de l'eau distillée après chaque titrage. Ne pas utiliser de détergents.

Il est conseillé de réserver cet appareillage à la seule détermination de la DCO.

7.2 Manchon chauffant, plaque chauffante ou tout équipement chauffant permettant de porter l'échantillon à ébullition en moins de 10 minutes. S'assurer que le dispositif utilisé ne provoque pas de surchauffe locale

7.3 Système de titrage

7.4. Régulateurs d'ébullition : billes de verre rugueuses, de 2 à 3 mm de diamètre, ou autres régulateurs d'ébullition, nettoyés comme indiqué en 7.1.

7.5. Burette pour le titrage manuel : 10 ml avec une précision de 0.02 ml et conforme aux spécifications de la norme ISO 385.

7.6. Matériel courant de laboratoire

Remarque : Avant toute utilisation, il est obligatoire de vérifier le bon état de l'appareillage utilisé.



La verrerie utilisée doit être d'une propreté absolue et doit être conservée à l'abri de la poussière. Ceci est réservé uniquement pour l'emploi pour les essais DCO.

8. Réactifs utilisés

Au cours de l'analyse, sauf indications différentes, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue et de l'eau désionisée de pureté équivalente. Contrôler la qualité de l'eau et des réactifs en effectuant des essais à blanc (voir 10.2.) et des essais témoins (voir 10.3.)

8.1. Acide sulfurique concentré ($d = 1.84$ g/ml).

8.2. Dichromate de potassium : solution étalon de référence (0.02 mol/l), contenant un sel de mercure(II) : Dissoudre 80 g de sulfate de mercure ($HgSO_4$) dans 800 ml d'eau. Ajouter avec précaution, 100 ml d'acide sulfurique (8.1). Laisser refroidir et dissoudre 5.88 g de dichromate de potassium pesé précisément, préalablement séché à 105 °C pendant deux heures, dans la solution. Transvaser la solution quantitativement dans une fiole jaugée et diluer à 1000 ml. La solution est stable pendant au moins un mois.

Cette solution est disponible dans le commerce.

Remarque : Si demandé, la solution peut être préparée sans sel de mercure. Dans ce cas, ajouter 0,4 g de sulfate de mercure(II) à la prise d'essai **avant** l'addition de la solution de dichromate (8.2) en 10.1 et agiter soigneusement.

8.3. Sulfate de fer (II) et d'ammonium hexahydraté : (sel de Mohr), solution titrée

$[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O] \approx 0.12$ mol/l :

Préparation : Dissoudre 47 g de sulfate de fer (II) et d'ammonium hexahydraté dans de l'eau. Ajouter 20 ml d'acide sulfurique (8.1.), refroidir et diluer à 1000 ml.

Étalonnage : Cette solution doit être étalonnée journalièrement de la manière suivante : prélever 10 ml de la solution étalon de dichromate de potassium (8.2), ajouter 15 ml de la solution acide sulfurique-sulfate d'argent (8.4) et amener à environ 100 ml avec de l'eau désionisée. Faire refroidir et titrer en présence de 2 à 3 gouttes de la solution d'indicateur ferroïne (8.7) ou par potentiométrie (10.3) avec la solution de sulfate de fer(II) et d'ammonium hexahydraté (8.3). La concentration, C, exprimée en moles par litre de la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium hexahydraté est donnée par la formule suivante :

$$C = 10 * 0,02 * 6 / V$$

$$C = 1,2 / V$$

V est le volume, en millilitres, de solution de sulfate de fer(II) et d'ammonium consommé.

10 est le volume de la solution de dichromate de potassium en ml

0,02 est la concentration de la solution de dichromate de potassium en mol/l

6 est le facteur : 1 mole de dichromate est équivalente à 6 moles de sulfate de fer(II) et d'ammonium hexahydraté.

8.4. Acide sulfurique-sulfate d'argent : ajouter 10 g de sulfate d'argent à 35 ml d'eau. Ajouter, par portion, 965 ml d'acide sulfurique ($d = 1.84$ g/l) et laisser reposer 1 ou 2 jours pour dissolution. La dissolution est favorisée par agitation.

Cette solution est disponible dans le commerce.



8.5. Hydrogénophthalate de potassium, solution étalon de référence $[\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4] \approx 1.044$ mmol/l : Dissoudre 0.213 g d'hydrogénophthalate de potassium préalablement séché à 105 °C pendant 2 h dans de l'eau désionisée et diluer à 1000 ml dans un ballon jaugé. Cette solution à préparer journalièrement a une valeur théorique de DCO de 250 mgO₂/l.

8.6. Solution de sulfate de mercure : Dissoudre 200 g de sulfate de mercure (HgSO₄) dans 800 ml d'eau. Ajouter avec précaution, 100 ml d'acide sulfurique (8.1). Laisser refroidir et diluer à 1000 ml.

Cette solution est disponible dans le commerce.

8.7. Solution d'indicateur à la ferroïne : Dissoudre 0.7 g de sulfate de fer(II) FeSO₄.7H₂O ou 1 g de sulfate de fer(II) et d'ammonium hexahydraté (NH₄)₂Fe(SO₄)₂.6H₂O dans de l'eau. Ajouter 1.50 g de phénanthroline-1,10 monohydraté C₁₂H₈N₈.H₂O et agiter jusqu'à dissolution. Diluer à 100 ml. Cette solution reste stable pendant quelques mois si elle est conservée à l'obscurité.

Cette solution est disponible dans le commerce.

8.8. Solution de contrôle : Matériau de référence certifié

9. Préparation de l'échantillon

Agiter les flacons et s'assurer que leur contenu est bien homogénéisé avant de prélever la prise d'essai ou d'effectuer les dilutions éventuelles.

Pour la détermination de ce paramètre dans le cadre du calcul de la taxe sur les eaux de rejet en région wallonne, l'analyse se réalise sur l'échantillon décanté 2 heures.

10. Mode opératoire

10.1. Détermination

- Transvaser 10 ml de l'échantillon pour l'analyse (dilué, si nécessaire) dans la fiole de l'appareil à reflux (7.1).
- Ajouter 10 ml de solution de dichromate de potassium (8.2) et quelques régulateurs d'ébullition (7.4) à la prise d'essai et homogénéiser soigneusement.
- Ajouter lentement et avec précaution 15 ml d'acide sulfurique-sulfate d'argent (8.4) en agitant prudemment le tube.
- Si le mélange vire immédiatement du jaune au vert clair, il faut recommencer en diluant l'échantillon.
- S'il apparaît un précipité blanc, l'échantillon contient beaucoup de chlorures et il faut recommencer l'échantillon en ajoutant avant la solution acide sulfurique-sulfate d'argent (8.4), une quantité suffisante de sulfate de mercure (8.6) jusqu'à disparition du précipité (pas plus de 5 ml). On ajoute la même quantité de la solution de sulfate de mercure dans le blanc (10.2).
- Placer le tube dans le bloc chauffant, relier le réfrigérant au tube et porter à (148 ± 3) °C pendant 110 min.



- Si le mélange a viré au vert clair après l'étape de chauffage, il faudra également recommencer et effectuer une dilution de l'échantillon.
- Laisser refroidir et laver la paroi interne du réfrigérant avec de l'eau désionisée en recueillant les eaux de lavage dans le tube.
- Débrancher le réfrigérant du tube, compléter à environ 100 ml avec de l'eau désionisée et refroidir à température ambiante.
- Titrer l'excès de dichromate avec la solution de sulfate de fer(II) et d'ammonium (8.3) en présence d'une ou deux gouttes de solution d'indicateur à la ferroïne (8.7) ou par potentiométrie (10.3).
- Remarque : Bien que la quantité de ferroïne ne soit pas critique, elle doit demeurer aussi constante que possible. Noter comme point de virage le changement brusque de couleur du bleu-vert au brun-rouge, même si le bleu-vert réapparaît au bout de quelques minutes.

Attention : Le mélange réactionnel doit bouillir doucement, sans soubresauts. Des soubresauts indiquent une surchauffe locale, ce qui peut conduire à des résultats erronés. Ils peuvent être dus à un chauffage trop intense ou à des granules régulateurs d'ébullition inefficaces.

Effectuer deux essais par échantillon et réaliser un 3^{ème} essai si le biais est supérieur à 5 %

10.2. Essai à blanc

Effectuer deux essais à blanc parallèlement à la détermination, en suivant le même mode opératoire que pour l'essai, mais en remplaçant la prise d'essai par 10 ml d'eau désionisée.

Contrôler la qualité de l'eau en effectuant des essais à blanc et des essais parallèles identiques sans aucune ébullition et, par ailleurs, exactement comme spécifié. Relever la consommation en sulfate de fer(II) et d'ammonium (8.3) dans les deux cas. La différence de volume consommé ne doit pas être de plus de 0.5 ml en général et 0.2 ml pour la détermination de DCO inférieur à 100 mg/l.

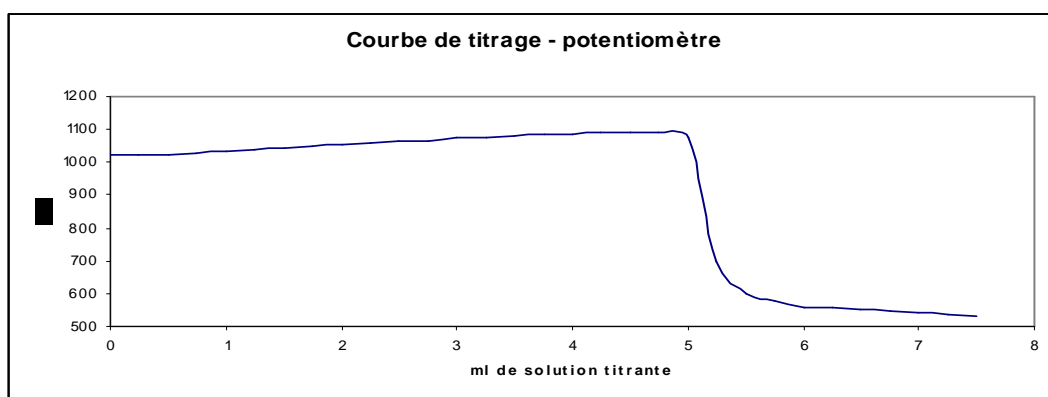
10.3 Titrage potentiométrique

10.3.1. Remarque sur les courbes de titrage

Lors du titrage potentiométrique de l'excès de dichromate dans l'échantillon, la consommation en réactif titrant (8.3) doit se situer entre 1 et 9 ml (10 à 90 % de la quantité de dichromate utilisé pour la détermination).

Les courbes de titrage correspondant aux titrages potentiométriques doivent présenter l'allure suivante :





Le point d'équivalence se situe aux alentours de 800 mV.

S'il y a un doute sur le point d'équivalence, il faudra recourir au titrage manuel :

- Préparer, en plus de l'échantillon à analyser, 2 standards (8.5) et 2 essais à blanc (10.2) en suivant les mêmes instructions opératoires que précédemment.
- Remplir une burette graduée de 10 ml avec la solution de sulfate de fer(II) et d'ammonium (8.3).
- Ajouter quelques gouttes de la solution d'indicateur (8.7) et titrer l'excès de dichromate jusqu'au virage du rouge-brun au bleu-vert.

10.3.2. Stockage de l'électrode

Après analyse, l'électrode sera placée dans un tube contenant de l'eau désionisée. Si l'électrode doit rester inutilisée pendant un long moment, on la placera dans un tube rempli d'une solution de KCl 3 M.

10.4 Essai de contrôle

Lors de chaque détermination de la DCO, un essai de contrôle est effectué avec une solution traçable (8.8) ou avec la solution de référence (8.5) pour vérifier la technique ou la pureté des réactifs.

Pour ce faire, suivre les mêmes instructions opératoires (10.1).

La valeur de la concentration est satisfaisante si on obtient au moins 96 % de la valeur théorique attendue. Sinon, identifier le problème éventuel et recommencer l'étalonnage.

Dans ce cas également, un essai à blanc doit être effectué en parallèle comme indiqué en 10.2.

11. Calcul

La demande chimique en oxygène DCO, exprimée en mgO₂/l est donnée par la formule suivante :

$$DCO = \frac{8000 \times C \times (V_1 - V_2)}{V_0}$$



C est la concentration exprimée en moles par litre de la solution de sulfate de fer(II) et d'ammonium calculée selon 8.3.

V_0 est le volume, en ml, de la prise d'essai avant dilution éventuelle

V_1 est le volume, en ml, de la solution de sulfate de fer(II) et d'ammonium (8.3) pour l'essai à blanc

V_2 est le volume, en ml, de la solution de sulfate de fer(II) et d'ammonium (8.3), utilisé pour la détermination

8000 est la masse molaire, en milligrammes par litre, de $1/2 O_2$.

Exprimer le résultat au mg/l le plus proche. Les valeurs inférieures à 30 mg/l doivent être notées « < 30 mg/l »

12. Avertissement

- La méthode implique la manipulation et l'ébullition de solutions fortes d'acide sulfurique et de dichromate. Des vêtements de protection, des gants et une protection de la face sont nécessaires. Dans les cas d'éclaboussures, un lavage abondant immédiat avec de l'eau claire constitue le remède le plus simple et le plus efficace.
- L'ajout d'acide sulfurique concentré à l'eau doit toujours être effectué avec précaution et en agitant doucement le contenu des flacons.
- Des précautions sont nécessaires pour la préparation et la manipulation de solutions contenant du sulfate d'argent et du sulfate de mercure(II) car ils sont toxiques.
- Les réactifs utilisés contiennent des sels de mercure, d'argent et de chrome. Les réactifs utilisés doivent être manipulés ou traités avant leur rejet, conformément aux réglementations nationales ou locales (voir également la norme ISO 5790 Annexe B).

13. Rapport d'essai

Le rapport doit contenir au minimum :

- Une référence à la présente méthode de la Région wallonne ;
- 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 11 ;
- Les détails opératoires non prévus dans la présente méthode, ainsi que tout facteur ayant pu affecter les résultats.

14. Références

ISO 6060 :1989 – Qualité de l'eau – Détermination de la demande chimique en oxygène

NBN T 91-052 – Echantillonnage des eaux – Recommandations générales pour la conservation et la manipulation des échantillons

ISO 385 :2005 – Verrerie de laboratoire – Burettes

ISO 5790 – Produits chimiques inorganiques à usage industriel – méthodes générale de dosage des chlorures – Méthode mercurimétrique

ORIGINAL 2014