

## **E-I-8v1 : DETERMINATION DE L'INDICE DE DEMANDE CHIMIQUE EN OXYGENE (ST-DCO) METHODE A PETITE ECHELLE EN TUBE FERME**

### **1. Objet**

Cette procédure a pour objet de décrire la méthode pour la détermination de la demande chimique en oxygène (ST-DCO) au moyen de la méthode en tube fermé. Cette valeur de ST-DCO telle que déterminée par la présente méthode, peut être considérée comme une estimation de la demande théorique en oxygène, qui est la quantité d'oxygène consommé par l'oxydation chimique totale des constituants organiques présents dans l'eau.

### **2. Domaine d'application**

Méthode applicable à tous les types d'eau, pour des échantillons non dilués ayant une ST-DCO comprise entre 5 et 1000 mg/l et une concentration en chlorures ne dépassant pas 1000 mg/l. Les échantillons présentant des valeurs de ST-DCO supérieures requièrent d'être préalablement dilués. Les échantillons dont la concentration en chlorures est élevée auront besoin d'être préalablement dilués pour donner une concentration en chlorures d'environ 1000 mg/l ou moins, avant d'être analysés.

### **3. Définitions et abréviations**

**Demande Chimique en Oxygène ST-DCO** : 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 dans la présente méthode.

### **4. Interférence**

Des concentrations élevées en chlorure entraînent un écart positif dû à l'oxydation du chlorure en chlore. L'interférence des chlorures est réduite, mais pas totalement éliminée, par l'ajout de sulfate de mercure(II), ce qui conduit à la formation du chloromercurate(II) soluble.

Le manganèse peut entraîner un biais positif avec une détection photométrique à 600 nm (pour la gamme d'essai de 0 à 1000 mg/l). L'effet est moins important pour la gamme faible (de 0 à 150 mg/l) à 440 nm. A cette longueur d'onde, l'interférence est exprimée par un biais négatif.

Un grand nombre d'hydrocarbures aromatiques ainsi que la pyridine ne sont pas oxydés de façon significative. Certaines substances volatiles peuvent échapper à l'oxydation par évaporation.

Les ions ammonium ne sont pas oxydés (l'azote organique est normalement converti en ions ammonium).



## 5. Principe

Les échantillons sont oxydés de manière standard par digestion avec l'acide sulfurique et le dichromate de potassium en présence de sulfate d'argent et de sulfate de mercure (II). L'argent fait office de catalyseur pour oxyder les matières organiques les plus réfractaires. Le mercure réduit l'interférence causée par la présence d'ions chlorure. La quantité de dichromate utilisée lors de l'oxydation de l'échantillon est déterminée par mesurage de l'absorbance de Cr (III) formé à une longueur d'onde de  $600 \pm 20$  nm pour une gamme allant jusqu'à 1000 mg/L. Les mesures d'absorbance sont réalisées dans un tube de digestion qui fait office de cuve, et sont converties en valeur ST-DCO.

Pour la gamme d'étalonnage réduite allant jusqu'à 150 mg/l, une longueur d'onde alternative de  $440 \pm 20$  nm est utilisée. Pour une gamme d'étalonnage encore plus réduite, allant jusqu'à 40 mg/l, une longueur d'onde alternative de  $348 \pm 15$  nm est utilisée. A 348 et 440 nm, l'absorbance de l'excès de chrome (VI) est mesurée.

Pour les échantillons turbides ou présentant une couleur atypique après digestion, un titrage avec une solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium est utilisé (voir 10.4 ou la procédure « Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO) »).

Note : 1 mole de dichromate ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) est équivalente à 3 moles 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. Stocker à l'obscurité entre 2 et 8 °C. Analyser les échantillons dès que possible après le prélèvement.

Si l'échantillon doit être conservé avant l'analyse, ajouter  $10 \pm 0.1$  ml d'acide sulfurique dilué (8.4) par litre d'échantillon pour que le pH soit inférieur à 2.

L'échantillon est stable pendant 5 jours.

Après congélation à -20 °C, les échantillons sont stables pendant 1 mois.

## 7. Appareillages et matériels utilisés

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.

### 7.1. Matériel courant de laboratoire

#### *Phase de digestion*

**7.2. Bloc chauffant**, capable de maintenir une température de  $150 \pm 5$  °C sans provoquer de surchauffe locale du contenu des tubes soumis à l'essai. Le contenu des tubes doit atteindre l'ébullition dans les 10 minutes qui suivent l'ajout des tubes au bloc préchauffé.

Il convient que le bloc chauffant contienne au moins 10 tubes. Il convient que les orifices du bloc chauffant aient un diamètre tel que la paroi du tube de verre soit en contact étroit avec le bloc métallique et que la profondeur des orifices soit telle qu'il se produise un chauffage adéquat du contenu.



**7.3. Tubes de digestion**, composés de verre résistant aux acides et capables de résister à une pression de 600 kPa à 150 °C (par exemple, longueur de 185 mm, diamètre externe de 14 mm, épaisseur de paroi 1 mm).

Les tubes de verre doivent s'emboîter dans le bloc chauffant de telle sorte que la paroi soit en contact étroit avec le bloc métallique. Avant leur utilisation, il est recommandé de contrôler qu'ils ne sont pas endommagés ou fissurés et de les jeter s'ils présentent un léger défaut. Les tubes de verre sont fournis avec les bouchons correspondants.

Si les tubes fermés doivent être utilisés comme cuves pour mesurer l'absorbance, il est alors essentiel que la partie extérieure des tubes soit scrupuleusement nettoyée avant leur introduction dans le photomètre.

#### *Détection photométrique*

**7.4. Spectrophotomètre UV-Visible**, capable de mesure à  $600 \pm 20$  nm.

Il est fortement recommandé que le photomètre soit capable de mesurer l'absorbance de l'échantillon digéré directement dans le tube fermé, ce qui permet ainsi d'éviter de transvaser la solution dans une cuve séparée.

**7.5. Centrifugeuse**, adaptée pour contenir les tubes de digestion (7.3).

**7.6. Dispositifs de stockage appropriés**, pour les tubes de digestions fermés utilisés. Les tubes de digestion fermés utilisés ainsi que leur contenu doivent être éliminés en conformité avec les spécifications nationales.

#### *Détection titrimétrique*

**7.7. Système de titrage** : burette, par exemple de 10 ml de capacité avec des graduations de 0,02 ml ou titrateur numérique, par exemple avec une résolution de 0,02 ml ou mieux.

## **8. Réactifs utilisés**

Au cours de l'analyse, sauf indications différentes, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue.

**8.1. Eau déminéralisée**, conforme à la qualité 3 de la norme ISO 3696 : 1987.

#### *Phase de digestion*

**8.2. Tubes fermés de ST-DCO** : Des tubes de ST-DCO achetés prêts à l'emploi sont utilisés. Ceci minimise la manipulation de substances chimiques toxiques.

La gamme de concentration en ST-DCO des tubes commerciaux est spécifiée par le fabricant et ne doit pas être dépassée (gamme allant de 0 jusqu'à 50 mg/l, 160 mg/l, 1000 mg/l). Si cela se produit, il convient de diluer l'échantillon dans la gamme de concentrations spécifiées.

Il est important de s'assurer que les tubes fermés achetés contiennent du sulfate de mercure(II) pour éliminer l'interférence des chlorures.

Si les tubes ne peuvent être achetés prêts à l'emploi, les préparer dans le laboratoire comme décrit au point 8.9 pour une gamme analytique allant jusqu'à 1000 mg/l. Dans ce cas, s'assurer de la reproductibilité de la transmission optique des tubes ou transvaser le contenu après digestion dans une cuve de verre de 10 mm de trajet optique.

### 8.3. Acide sulfurique concentré ( $d = 1.84 \text{ g/ml}$ )

**8.4. Acide sulfurique dilué** [ $\text{H}_2\text{SO}_4$ ] = 4 mol/l : Ajouter à environ 500 ml d'eau dans un bécher, 220 ml  $\pm$  10 ml d'acide sulfurique concentré (8.3) tout en agitant soigneusement. Laisser refroidir et diluer à 1000 ml dans une éprouvette graduée. Transvaser dans une bouteille en verre. Cette solution est stable pendant 12 mois.

**8.5. Acide sulfurique dilué** [ $\text{H}_2\text{SO}_4$ ] = 1.8 mol/l : Ajouter avec précaution, tout en agitant, 20 ml  $\pm$  1 ml d'acide sulfurique concentré (8.3) à 180  $\pm$  2 ml d'eau. Cette solution est stable pendant 12 mois.

**8.6. Solution étalon de référence de dichromate de potassium** [ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ] = 0.1 mol/l (gamme allant jusqu'à environ 1000 mg/l de ST-DCO) : Dissoudre 29.418  $\pm$  0.005 g de dichromate de potassium, préalablement séché à 105 °C pendant 120  $\pm$  10 minutes, dans 600 ml d'eau. Ajouter avec précaution 160 ml d'acide sulfurique (8.3) en agitant. Laisser refroidir, transvaser la solution quantitativement dans une fiole jaugée et diluer à 1000 ml. La solution est stable pendant 6 mois.

Pour une gamme allant jusqu'à 150 mg/l de ST-DCO, utiliser plutôt une solution de [ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ] = 0.015 mol/l pour rendre la méthode plus sensible : Dans environ 500 ml d'eau, ajouter 4.413 g de dichromate de potassium, séché à 105 °C pendant 2  $\pm$  10 min pesé précisément, et 160 ml d'acide sulfurique concentré (8.3). Dissoudre, laisser refroidir à température ambiante et compléter à 1000 ml dans une fiole jaugée.

**8.7. Solution de sulfate de mercure(II)** [ $\text{HgSO}_4$ ] = 1.35 mg/l : Dissoudre 80  $\pm$  1 g de sulfate de mercure de qualité pour laboratoire ( $\text{HgSO}_4$ ) pesé précisément dans 200  $\pm$  2 ml d'acide sulfurique (8.5). La solution est stable pendant 12 mois.

**8.8. Sulfate d'argent dans l'acide sulfurique** [ $\text{AgSO}_4$ ] = 0.0385 mol/l : ajouter 24 g de sulfate d'argent pesé précisément à 2 l d'acide sulfurique (8.3). Agiter puis laisser reposer 1 nuit et agiter de nouveau pour la dissolution de tout le sulfate d'argent. Conserver dans une bouteille en verre brun foncé à l'abri de la lumière directe. Cette solution est stable pendant 12 mois.

**8.9. Réactif prémélangé transvasé** (gamme ST-DCO allant jusqu'à 1000 mg/l) : Transvaser 0.5  $\pm$  0,01 ml de solution étalon de dichromate de potassium (8.6) (tenir compte de la gamme de concentrations dans laquelle on travaille) dans des tubes individuelles de digestion (Références). Ajouter avec précaution 0,2  $\pm$  0,01 ml de solution de sulfate de mercure(II) (8.7) puis 2,5  $\pm$  0,01 ml de sulfate d'argent dans l'acide sulfurique (8.8). Agiter avec précaution pour mélanger, placer un bouchon sur les tubes. Laisser refroidir une nuit. Agiter de nouveau avant utilisation. Ce réactif est stable pendant 1 an s'il est conservé à l'obscurité à température ambiante.



### Détection photométrique

**8.10. Solution mère d'étalonnage d'hydrogénophthalate de potassium**  $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$  (KHP), ST-DCO = 10 000 mg/l : Dissoudre  $4.251 \pm 0.002$  g d'hydrogénophthalate de potassium, préalablement séché à  $105^\circ\text{C}$  pendant  $2\text{ h} \pm 10$  minutes, dans environ 350 ml d'eau et diluer à 500 ml dans une fiole jaugée. Conserver la solution dans un réfrigérateur entre  $2$  et  $8^\circ\text{C}$  et la préparer une fois par mois.

Une solution alternative à la réfrigération consiste à ajouter 2 ml d'acide sulfurique dilué (8.4) avant la dilution à 500 ml, afin d'inhiber la dégradation microbiologique.

**8.11. Solutions d'étalonnage des instruments**, ST-DCO de 200 mg/l, 400 mg/l, 600 mg/l, 800 mg/l et 1000 mg/l : Diluer séparément 20 ml, 40 ml, 60 ml, 80 ml et 100 ml de la solution mère d'étalonnage de 10 000 mg/l (8.10) avec 4 ml d'acide sulfurique dilué (8.4). Compléter avec de l'eau à 1000 ml. Conserver ces solutions entre  $2$  et  $8^\circ\text{C}$  et les préparer une fois par mois.

Pour une gamme de concentrations plus faibles, adapter la concentration des étalons (par exemple pour une gamme allant jusqu'à une ST-DCO de 150 mg/l, diluer séparément 3, 6, 9, 12 et 15 ml, avec 4 ml d'acide sulfurique dilué (8.4), à 1000 ml pour obtenir des étalons de ST-DCO de 30 mg/l, 60 mg/l, 90 mg/l, 120 mg et 150 mg/l).

**8.12. Solution de contrôle** : Matériau de référence certifié

### Détection titrimétrique

**8.13. Solution d'indicateur à la ferroïne** : Dissoudre 3.5 g de sulfate de fer(II)  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  dans 500 ml d'eau et ajouter 7.4 g de phénanthroline-1,10 monohydraté  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et agiter jusque dissolution. Cette solution est stable pendant au moins 1 mois.

**8.14. Sulfate de fer (II) et d'ammonium hexahydraté FAS** (sel de Mohr), solution titrée  $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \approx 0.075$  mol/l :

*Préparation* : Dissoudre  $30 \pm 0,5$  g de sulfate de fer (II) et d'ammonium hexahydraté dans environ 200 ml d'eau. Ajouter  $20 \pm 0,5$  ml d'acide sulfurique (8.3.), refroidir et diluer à 1000 ml dans une fiole jaugée. A préparer chaque semaine.

*Etalonnage* : Cette solution doit être étalonnée le jour de l'utilisation de la manière suivante : diluer  $0.5 \text{ ml} \pm 0,01$  ml de la solution étalon de dichromate de potassium (8.6) à 5 ml avec de l'acide sulfurique dilué (8.4). Titrer en présence d'une goutte de la solution d'indicateur ferroïne (8.13) avec la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium hexahydraté (8.14).

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 :

$$C = (0.5 * 0.1 * 6) / V$$

$$C = 0.3 / V$$

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

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

0.1 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.



Pour une gamme allant jusqu'à 150 mg/l de ST-DCO, utiliser plutôt une solution de  $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \approx 0.012 \text{ mol/l}$  pour rendre la méthode plus sensible :

*Préparation* : Dissoudre  $4.8 \pm 0,1 \text{ g}$  de sulfate de fer (II) et d'ammonium hexahydraté dans environ 200 ml d'eau. Ajouter  $20 \pm 0,5 \text{ ml}$  d'acide sulfurique (8.3.), refroidir et diluer à 1000 ml dans une fiole jaugée. A préparer chaque semaine.

*Etalonnage* : Cette solution doit être étalonnée le jour de l'utilisation de la manière suivante : diluer  $0.5 \pm 0,01 \text{ ml}$  de la solution étalon de dichromate de potassium à  $0.015 \text{ mol/l}$  (8.6) à 5 ml avec de l'acide sulfurique dilué (8.4). Titrer en présence d'une goutte de la solution d'indicateur ferroïne (8.13) avec la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium hexahydraté (8.14).

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 :

$$C = (0.5 * 0.015 * 6) / V$$

$$C = 0.045 / V$$

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

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

0.015 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.

**8.15. Solution de nitrate d'argent**  $[\text{AgNO}_3] = 0.1 \text{ mol/l}$  : Dissoudre  $17 \pm 0,1 \text{ g}$  de nitrate d'argent dans 1000 ml d'eau. Conserver dans une bouteille en verre brun. Cette solution est stable pendant 6 mois.

**8.16. Solution de chromate de potassium**  $[\text{K}_2\text{CrO}_4] = 5 \%$  (en masse volumique) : Dissoudre  $5 \pm 0.1 \text{ g}$  de chromate de potassium dans 100 ml d'eau. Ajouter le nitrate d'argent (8.15) goutte à goutte pour produire un précipité légèrement rouge de chromate d'argent. Filtrer cette solution. Cette solution est stable pendant un an.

## 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. Analyses préliminaires

#### Détermination de la concentration en ions chlorure

Pour déterminer si la concentration en ions chlorure dans l'échantillon ne dépasse pas 1000 mg/l, effectuer l'essai de criblage décrit ci-dessous. Il est également possible d'effectuer le dosage des ions chlorure à l'aide de bandelettes analytiques, ce qui donnera une idée plus précise du facteur de dilution à appliquer si la concentration en ions chlorure est supérieure à 1000 mg/l.

Il est conseillé de vérifier la concentration maximale en chlorure acceptable pour votre système, par exemple en dopant une solution étalon de ST-DCO de 20 mg/l (8.11) avec Du chlorure de sodium NaCl.

Essai de criblage :

- Ajouter deux gouttes de chromate de potassium (8.16) à  $2 \pm 0.1$  ml d'échantillon dans un récipient fermé.
- Enlever le bouchon, ajouter  $0.5 \pm 0.01$  ml de nitrate d'argent 0.1 mol/l (8.15), puis mélanger soigneusement.

Si la solution vire au rouge, la concentration en chlorure est inférieure à 1000 mg/l.

Si la solution reste jaune, la concentration en chlorure est supérieure à 1000 mg/l, l'échantillon doit être dilué avant analyse.

### 10.2 Etape et digestion

- Contrôler soigneusement tous les tubes de digestion pour s'assurer qu'ils n'ont pas de défaut. Vérifier si la solution dans le tube est devenue verte, si c'est le cas, rejeter le tube.
- La méthode est applicable aux concentrations en chlorures allant jusqu'à 1000 mg/l.
- Mettre sous tension le bloc chauffant et préchauffer à 150 °C.
- Enlever le bouchon d'un tube de digestion (7.3).
- Agiter le contenu avec précaution, homogénéiser l'échantillon (sauf dans le cas spécifié au point 9), puis introduire immédiatement à l'aide d'une pipette  $2 \text{ ml} \pm 0,02 \text{ ml}$  de l'échantillon dans le tube de digestion. Pour tout échantillon dont la valeur de ST-DCO est présumée supérieure à 1000 mg/l, introduire à l'aide d'une pipette dans le tube digesteur 2 ml d'une prise d'essai de l'échantillon dilué de façon appropriée.
- Effectuer un essai à blanc avec de l'eau (8.1) pour chaque série d'analyses.
- Replacer fermement le bouchon sur le tube et mélanger bien le contenu en renversant doucement le tube à plusieurs reprises.
- Essuyer l'extérieur du tube à l'aide d'un papier absorbant et placer le tube dans le bloc chauffant. Porter le contenu à ébullition sous reflux à 150 °C pendant  $2\text{h} \pm 10 \text{ min}$ .
- Enlever les tubes du bloc chauffant et laisser refroidir à 60°C ou moins. Mélanger le contenu en renversant avec précaution chaque tube encore chaud, à plusieurs reprises. Puis laisser refroidir les tubes à température ambiante et essuyer l'extérieur de ceux-ci avec du papier absorbant avant de mesurer l'absorbance.

### 10.3. Détection photométrique

#### 10.3.1. Mode opératoire

- Si les échantillons digérés refroidis se révèlent clairs (c'est à dire absence de toute turbidité visible), mesurer l'absorbance à 600 nm, 440 nm ou 348 nm selon la gamme choisie à l'aide du photomètre. Les résultats sont obtenus directement par la lecture de l'instrument ou par comparaison avec une courbe d'étalonnage (10.5.2).
- Si les échantillons digérés refroidis se révèlent turbides, centrifuger les tubes de digestion pendant  $5,0 \text{ min} \pm 0,5 \text{ min}$ . Si la solution n'est plus turbide, mesurer l'absorbance à l'aide du photomètre.
- Si après la phase de digestion et le traitement par centrifugation, la solution est encore turbide ou présente une couleur atypique, la DCO sera déterminée par titrage (voir 10.4 ou voir la procédure « Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO) »).

Remarque : Vérifier à nouveau l'état des tubes après l'étape de digestion car un tube abîmé ne peut en aucun cas être introduit dans le spectrophotomètre.

#### 10.3.2. Essai de contrôle

Lors de chaque détermination de la DCO, un essai de contrôle est effectué avec une solution traçable (8.12). Pour ce faire, suivre les mêmes instructions opératoires qu'en 10.3.1.

Les valeurs mesurées ne doivent pas s'écarter de plus de 10 % de la valeur théorique. Sinon, identifier le problème éventuel et recommencer l'analyse.

#### 10.3.3. Vérification de l'analyse

Réaliser un dopage sur un échantillon de chaque matrice pour détecter un éventuel effet de matrice sur les résultats obtenus.

Un ajout de dopage par rapport au dosage d'origine doit avoir un rendement de 80 à 120%.

### 10.4 Détection titrimétrique

- Enlever avec précaution le bouchon d'un tube contenant l'échantillon digéré. Rincer les parois internes avec moins d'1 ml d'eau ou, en alternative, transvaser quantitativement dans un autre récipient approprié.
- Tout en agitant, ajouter une goutte de solution d'indicateur ferroïne (8.13). Si la couleur de la solution vire brusquement du bleu-vert à l'orange-marron, la valeur de ST-DCO de l'échantillon d'origine est supérieure à la gamme de la méthode. L'échantillon doit alors être dilué et la digestion doit être répétée.
- Si la couleur reste vert citron, titrer tout en agitant avec la solution de sulfate de fer(II) et d'ammonium (8.14) jusqu'à ce que la couleur de l'échantillon vire brusquement du bleu verdâtre au orange-marron. Noter le volume nécessaire ( $V_2 \text{ ml}$ ) de la solution de sulfate de fer(II) et d'ammonium.
- Titrer également un essai à blanc digéré, utilisant de l'eau à la place de l'échantillon d'essai et noter le volume de solution de sulfate de fer(II) et d'ammonium requis ( $V_1 \text{ ml}$ ).
- Transvaser l'échantillon dans le tube de digestion. Replacer le bouchon et éliminer conformément aux règlements nationaux ou locaux.



## 10.5. Contrôle des tubes et des instruments

10.5.1. Contrôle de la performance optique des tubes (lorsque l'absorbance est mesurée directement dans le tube de digestion)

- Prélever au hasard un échantillon de tubes vides (5 à 10) d'un lot avant préparation. Ajouter 5 ml d'eau dans chaque tube.
- Remettre les bouchons et s'assurer qu'aucune bulles d'air n'est visible (taper doucement pour éliminer les bulles d'air).
- Mesurer les valeurs d'absorbance à 600 nm en utilisant le photomètre. Ces valeurs ne doivent pas être différentes entre elles de plus de  $\pm 0.005$  unités d'absorbance.

10.5.2. Contrôle d'étalonnage/ Sensibilité des instruments

Pour vérifier la sensibilité de l'instrument, préparer les solutions d'étalonnage comme indiqué en 8.11.

Procéder à la digestion et au mesurage comme pour les échantillons selon 10.2 et 10.3.

Enregistrer ces résultats et vérifier qu'il n'y a pas de détérioration de la sensibilité de l'instrument et qu'une réponse linéaire de l'absorbance par rapport à la concentration de ST-DCO est obtenue en traçant une courbe d'étalonnage manuelle à l'aide de la valeur mesurée  $Y$ , en unités du système (absorbance), des solutions d'étalonnage d'hydrogénophthalate de potassium par rapport à  $X$ , demande chimique nominale en oxygène (ST-DCO).

Si l'étalonnage de l'instrument est en dehors des tolérances définies par le laboratoire, effectuer des mesures d'absorbances manuelles des solutions d'étalonnage et appliquer un nouveau facteur d'étalonnage conformément aux instructions du fabricant.

## 11. Calcul

### Détection photométrique

Les résultats sont obtenus directement par la lecture de l'instrument en milligrammes d'oxygène par litre ou par comparaison avec une courbe d'étalonnage (Références).

Si des résultats se situent en dehors du domaine de mesure, répéter l'analyse par dilution de l'échantillon d'origine.

Reporter les valeurs de ST-DCO, exprimée en  $\text{mg O}_2/\text{l}$ , avec un maximum de 3 chiffres significatifs, en fonction de la concentration trouvée.

### Détection titrimétrique

La demande chimique en oxygène ST-DCO, exprimée en  $\text{mgO}_2/\text{l}$  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 8.14.

$V_0$  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 (8.14) pour l'essai à blanc

$V_2$  est le volume, en ml, de la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium (8.14), utilisé pour la détermination

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

Exprimer le résultat avec un maximum de trois chiffres significatifs.

La méthode s'applique aux échantillons d'eau dont la concentration en mercure total est comprise entre  $0,2 \mu\text{g/l}$  et  $20 \mu\text{g/l}$ . Un dosage à de plus forte concentration est possible par dilution de l'échantillon

## 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. Il est nécessaire que le personnel soit bien formé en ce qui concerne l'ensemble des risques associés à cette méthode.
- Les tubes de digestion sont sous pression pendant et immédiatement après la phase de chauffage. Il convient que les tubes soient soigneusement contrôlés avant utilisation. Il convient que tout tube présentant des fissures, des défauts ou des signes de contamination soit rejeté. Il convient que les tubes fermés utilisés ne soient pas ouverts. Il convient que les tubes soient rejetés conformément aux exigences internationales.
- Attention : Des gaz toxiques peuvent être émis par les échantillons lors de l'acidification (10.2), par conséquent, il est recommandé que les échantillons non connus soient acidifiés sous une hotte de laboratoire en raison de l'éventuelle émission de gaz toxiques tels que HCN et H<sub>2</sub>S.
- 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. Référence**

ISO 15705 : 2002 – Qualité de l'eau – Détermination de l'indice de demande chimique en oxygène (ST-DCO) – Méthode à petite échelle en tube fermé

ISO 3696 : 1987 – Eau pour laboratoire à usage analytique – spécification et méthodes d'essai

ORIGINAL 2014