

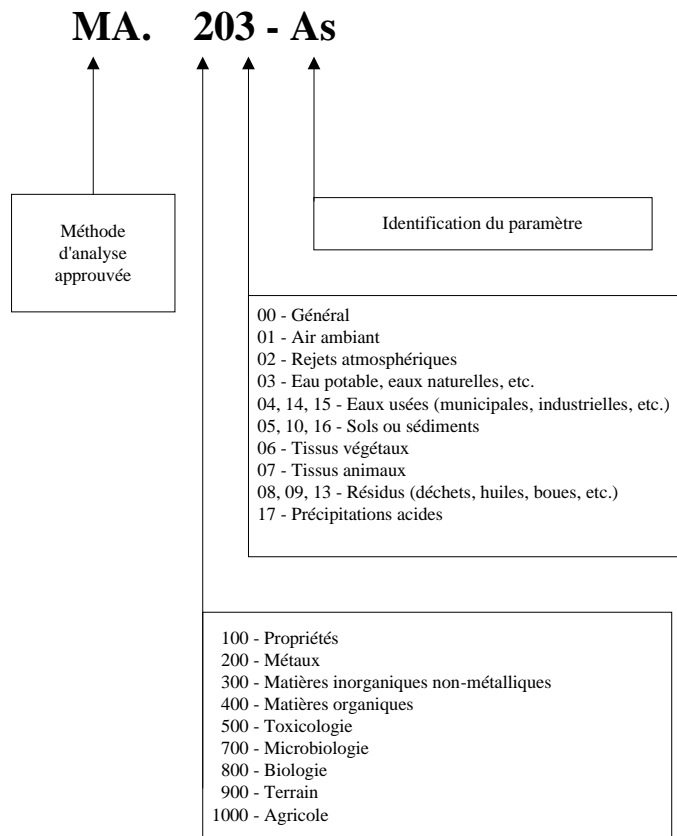
Méthode d'analyse



MA. 315 – DCO 1.1

Détermination de la demande chimique en oxygène :
méthode de reflux en système fermé suivi d'un dosage
par colorimétrie avec le bichromate de potassium

Comment fonctionne la codification?



Note – Les méthodes publiées avant le 14 janvier 2014 ont deux chiffres à la fin de la codification de la méthode (ex. : MA. 203 – As 3.4). Le premier chiffre désigne le numéro de la méthode (3) et le deuxième chiffre désigne le numéro de l'édition (4).

Référence à citer :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.
Détermination de la demande chimique en oxygène : méthode de reflux en système fermé suivi d'un dosage par colorimétrie avec le bichromate de potassium, MA. 315 – DCO 1.1, Rév. 4, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec, 2016, 12 p.

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec
2700, rue Einstein, bureau E.2.220
Québec (Québec) G1P 3W8

Téléphone : 418 643-1301
Télécopieur : 418 528-1091
Courriel : ceaeq@mddelcc.gouv.qc.ca

© Gouvernement du Québec, 2016

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	5
3. INTERFÉRENCE	5
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	6
5. APPAREILLAGE	6
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	6
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	8
7.1 Préparation de l'échantillon	9
7.1.1 Préparation de l'échantillon (tubes commerciaux)	9
7.1.2 Préparation de l'échantillon (tubes préparés au laboratoire)	9
7.2 Dosage	10
7.3 Préparation spéciale de la verrerie	10
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	11
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	11
10. BIBLIOGRAPHIE	12

INTRODUCTION

La demande chimique en oxygène (DCO) est la mesure de la quantité d'oxygène requise pour oxyder la matière organique et inorganique oxydable contenue dans un échantillon. Ce paramètre donne une estimation de la quantité de polluants présents dans un effluent industriel ou une eau usée.

Les substances organiques et inorganiques présentes dans les effluents industriels proviennent principalement des raffineries de métaux, de l'industrie alimentaire et des fabriques de pâtes et papiers.

Les eaux d'un effluent industriel dont la DCO est élevée peuvent provoquer des problèmes de diminution de la concentration d'oxygène dans des cours d'eau.

La valeur de la DCO peut également servir d'indicateur pour les dilutions nécessaires lors de la mesure de la demande biochimique en oxygène.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination de la demande chimique en oxygène dans les effluents industriels.

La limite de détection rapportée pour cette méthode est de 5 mg/l O₂. Cette méthode permet l'utilisation de tubes achetés commercialement et contenant la solution de digestion ou l'utilisation de tubes avec la solution de digestion préparée au laboratoire. Pour la méthode avec les tubes achetés commercialement, le domaine d'application se situe entre 5 et 1500 mg/l O₂. Pour la méthode avec la préparation au laboratoire de la solution de digestion, le domaine d'application se situe entre 5 et 100 mg/l O₂ pour la méthode à bas niveau et entre 80 et 800 mg/l O₂ pour la méthode à haut niveau. Des concentrations plus élevées peuvent être rapportées en appliquant des dilutions appropriées aux échantillons avant le dosage.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

La matière oxydable contenue dans un échantillon est oxydée par chauffage à reflux en milieu fortement acide avec une quantité connue de bichromate de potassium dans une éprouvette fermée.

La matière oxydable dans l'échantillon qui réagit avec le bichromate de potassium provoque un changement de couleur dont l'absorbance est proportionnelle à la quantité de bichromate de potassium réduit et se mesure en équivalent d'oxygène.

3. INTERFÉRENCE

Les hydrocarbures aliphatiques à chaîne droite, la pyridine et ses dérivés ne sont pas complètement oxydés par cette méthode, ce qui peut sous-évaluer le résultat de la DCO. Également, une partie des composés organiques volatils peut s'évaporer avant de réagir avec l'oxydant.

Les chlorures en grande quantité peuvent interférer dans cette méthode car ceux-ci précipitent avec l'argent contenu dans le réactif **pour former une solution laiteuse**.

Pour les échantillons contenant une concentration de chlorures supérieure à 2 000 mg/l pour la méthode à haut niveau ou supérieure à 500 mg/l pour la méthode à bas niveau, la concentration de la DCO est déterminée en effectuant un ajout de sulfate mercurique avant l'ajout de la solution d'oxydant afin de faire précipiter les chlorures. **Pour les tubes achetés commercialement, diluer l'échantillon et refaire la digestion si l'échantillon devient laiteux après la digestion.**

4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

Les échantillons doivent être prélevés et conservés (en fonction de la matrice et du règlement) selon les recommandations décrites à la section [Échantillonnage à des fins d'analyse environnementale](#), accessible sur le site Web du CEAEQ.

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de plastique ou de verre.

Acidifier l'échantillon à $\text{pH} < 2$ en ajoutant une solution d'acide sulfurique. Conserver les échantillons en les réfrigérant entre $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $6\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours.

5. APPAREILLAGE

- 5.1. Spectrophotomètre
- 5.2. Agitateur rotatif permettant une rotation d'environ 60 tr/min
- 5.3. Centrifugeuse avec une vitesse de rotation d'environ 1800 tr/min
- 5.4. Bloc chauffant à une température de $150\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 5.5. Étuve à $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $120\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 5.6. Éprouvettes 16 x 125 mm en verre munies de bouchons avec joint de téflon
- 5.7. **Tubes de DCO avec réactifs de digestion et sulfate de mercure achetés commercialement dont la gamme de concentrations se situe entre 20 et 1500 mg/l O₂**
- 5.8. Burette automatique
- 5.9. Pipette automatique
- 5.10. Agitateur à vortex

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité ACS, à moins d'indication contraire.

L'eau utilisée pour la préparation des réactifs et des solutions étalons est de l'eau distillée ou déminéralisée.

À moins d'indication contraire, les solutions préparées peuvent être conservées indéfiniment à la température ambiante. Elles doivent cependant être refaites si un changement de couleur est noté ou s'il y a formation de précipité.

6.1. Acide sulfurique, H_2SO_4 (CAS n° 7664-93-9)

6.2. Bichromate de potassium, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (CAS n° 7778-50-9)

6.3. Sulfate mercurique, HgSO_4 (CAS n° 7783-35-9)

6.4. Sulfate d'argent, Ag_2SO_4 (CAS n° 10294-26-5)

6.5. Biphthalate de potassium, $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (CAS n° 877-24-7)

6.6. Solution de digestion pour la méthode à haut niveau

Peser exactement environ 10,20 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (cf. 6.2), préalablement séché à 105 °C pendant 2 heures, et dissoudre dans environ 500 ml d'eau. Ajouter doucement 167 ml de H_2SO_4 (cf. 6.1) et 33,30 g de HgSO_4 (cf. 6.3). Agiter jusqu'à dissolution complète, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.7. Solution de digestion pour la méthode à bas niveau

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml, verser 100 ml de la solution de digestion (cf. 6.6) pour la méthode à haut niveau dans 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.8. Réactif acide

Dans une bouteille d'acide sulfurique dont le poids d'acide est connu, verser 5,50 g d' Ag_2SO_4 (cf. 6.4) par kg d'acide sulfurique. Par exemple, pour une bouteille contenant 2,5 litres ou 4,6 kg d'acide sulfurique, un poids de 25,23 g d' Ag_2SO_4 est alors ajouté. Laisser reposer 1 à 2 jours pour que l' Ag_2SO_4 soit complètement dissous. **Inverser la bouteille 3 fois avant la première utilisation, pour s'assurer que la concentration de sulfate d'argent soit la même dans toute la bouteille.**

La solution doit être conservée à l'obscurité.

6.9. Solution d'acide sulfurique 9 N

Diluer 250 ml de H_2SO_4 (cf. 6.1) dans environ 600 ml d'eau. Laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.10. Solution mère de 10 000 mg/l O_2

Sécher le biphthalate de potassium (cf. 6.5) au four à 120 °C pendant 2 heures et laisser refroidir au dessiccateur.

Peser exactement environ 2,125 g de biphthalate de potassium et dissoudre dans environ 200 ml d'eau. Compléter à 250 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve 2 ans à environ 4 °C.

6.11. Solution intermédiaire de 1 000 mg/l O₂

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire, à l'aide d'une pipette, 10 ml de la solution étalon de 10 000 mg/l O₂ dans environ 80 ml d'eau. Ajouter 0,5 ml d'acide sulfurique 9 N (cf. 6.9) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution se conserve 6 mois à la température ambiante.

6.12. Solutions étalons de 0, 100, 300, 800 et 1500 mg/l O₂ (méthode avec tubes achetés commercialement)

Dans une série de fioles jaugées de 100 ml, introduire à l'aide de pipettes 0, 1, 3, 8 et 15 ml de la solution mère de 10 000 mg/l O₂ (cf. 6.10) dans environ 80 ml d'eau. Ajouter 0,5 ml de H₂SO₄ 9 N (cf. 6.9) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Ces solutions se conservent 6 mois à température ambiante.

6.13. Solutions étalons de 0, 100, 300, 500 et 800 mg/l O₂ (méthode haut niveau de concentration avec tubes préparés au laboratoire)

Dans une série de fioles jaugées de 100 ml, introduire à l'aide de pipettes 0, 1, 3, 5, 8 et 15 ml de la solution mère de 10 000 mg/l O₂ (cf. 6.10) dans environ 80 ml d'eau. Ajouter 0,5 ml de H₂SO₄ 9 N (cf. 6.9) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Ces solutions se conservent 6 mois à la température ambiante.

6.14. Solutions étalons de 0, 10, 30, 70 et 100 mg/l O₂ (méthode bas niveau de concentration avec tubes préparés au laboratoire)

Dans une série de fioles jaugées de 100 ml, introduire à l'aide de pipettes 0, 1, 3, 7 et 10 ml de la solution intermédiaire de 1 000 mg/l O₂ (cf. 6.11) dans environ 80 ml d'eau, ajouter 0,5 ml de la solution d'acide sulfurique 9 N (cf. 6.9) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Ces solutions se conservent 6 mois à la température ambiante.

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des *Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en chimie*, DR-12-SCA-01, sont suivies pour s'assurer d'une fréquence d'insertion adéquate en ce qui concerne les éléments de contrôle et d'assurance de la qualité (blanc, matériaux de référence, duplicata, etc.). Tous ces éléments d'assurance et de contrôle de la qualité suivent les mêmes étapes du protocole analytique que les échantillons.

7.1 PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Selon l'utilisation de tubes achetés commercialement ou de tubes où la solution de digestion est préparée au laboratoire, suivre la section 7.1.1 ou 7.1.2. Pour la détermination de la DCO dissoute, filtrer sur un filtre Millex de 0,45 µm une portion de l'échantillon non acidifié.

7.1.1 Préparation de l'échantillon (tubes commerciaux)

Les solutions étalons (cf. 6.12) et les échantillons sont traités de la même façon.

- Homogénéiser l'échantillon.
- Prélever à l'aide d'une pipette 2,0 ml d'échantillon et l'introduire dans le tube.
- Visser fermement le bouchon et mélanger par la suite avec l'agitateur à vortex. Lors du mélange, la chaleur dégagée est très grande.
- Porter à reflux dans un bloc chauffant à une température de $150\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ pendant une période de 2 heures.
- Laisser refroidir dans le bloc pendant un minimum de 30 minutes.
- Agiter le tube par inversion ou avec l'agitateur à vortex. Centrifuger pendant 15 minutes à une vitesse d'environ 1800 tr/min.
- Si l'échantillon devient laiteux après la digestion, reprendre la digestion en diluant l'échantillon.

7.1.2 Préparation de l'échantillon (tubes préparés au laboratoire)

Les solutions étalons (cf. 6.13) et (cf. 6.14) et les échantillons sont traités de la même façon.

- Homogénéiser l'échantillon.

NOTE – S'il y a présence connue d'une grande quantité de chlorures dans l'échantillon ou que la solution devienne laiteuse, ajouter 1,00 g de sulfate mercurique (cf. 6.3) par 25 ml d'échantillon. Agiter avec un agitateur rotatif environ 5 minutes à une vitesse de 60 tr/min. Par la suite, laisser décanter. Ajouter également du sulfate mercurique dans le blanc et les matériaux de référence.

- Prélever à l'aide d'une pipette 2,5 ml d'échantillon et l'introduire dans une éprouvette.
- Ajouter lentement 1,5 ml de la solution de digestion (cf. 6.6 ou 6.7) à l'aide d'une burette automatique dans chaque éprouvette. **Utiliser d'abord la solution de digestion pour la méthode à haut niveau. Si la concentration obtenue pour un échantillon est inférieure à 80 mg/l O₂, refaire la digestion en utilisant la méthode à bas niveau.**

NOTE – La solution de digestion et l'acide sulfurique étant très oxydants et corrosifs, il faut manipuler ces solutions avec précaution et éviter tout contact avec la peau. Utiliser des gants et des lunettes de sécurité.

- Ajouter lentement 3,5 ml du réactif acide (cf. 6.8) à l'aide d'une burette automatique dans chaque éprouvette et visser fermement le bouchon. Mélanger par la suite à l'agitateur à vortex. Lors du mélange, la chaleur dégagée est très grande.

NOTE – S'il y a présence d'une phase laiteuse, qui est un indicateur d'une grande quantité de chlorures dans l'échantillon, recommencer en ajoutant du sulfate mercurique tel qu'indiqué dans la note au début de la section 7.1.

- Porter à reflux dans un bloc chauffant à une température de $150\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant une période de 2 heures.
- Laisser refroidir à la température ambiante.
- Agiter le tube par inversion ou avec l'agitateur à vortex avant le dosage. Si l'échantillon contenu dans l'éprouvette est trouble, centrifuger pendant 15 minutes à une vitesse d'environ 1800 tr/min.

7.2 DOSAGE

L'étalonnage du spectrophotomètre est fait chaque journée d'utilisation.

Méthode à haut niveau **ou par tubes préparés commercialement**

- Ajuster la longueur d'onde du spectrophotomètre à 600 nm.
- Essuyer l'extérieur des éprouvettes avant de faire les lectures de transmittance.
- Ajuster le 100 % de transmittance avec la solution témoin. Tourner le tube de façon à obtenir la transmittance maximale.
- Noter la lecture de la transmittance des solutions étalons et des échantillons. Tourner le tube de façon à obtenir la transmittance maximale.

Méthode à bas niveau

- Ajuster la longueur d'onde du spectrophotomètre à 420 nm.
- Essuyer l'extérieur des éprouvettes avant de faire les lectures de transmittance.
- Ajuster le 100 % de transmittance avec la solution étalon de 100 mg/l O₂. Tourner le tube de façon à obtenir la transmittance maximale.
- Noter la lecture de la transmittance des solutions étalons et des échantillons. Tourner le tube de façon à obtenir la transmittance maximale.

7.3 PRÉPARATION SPÉCIALE DE LA VERRERIE

Aucun soin autre que le lavage et le séchage de la verrerie n'est nécessaire pour la détermination de la DCO.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats d'analyse sont obtenus à l'aide d'un système informatisé de traitement de données qui convertit les mesures de transmittance en absorbance. Une courbe d'étalonnage (linéaire) est tracée à partir des mesures d'absorbance et de la concentration des solutions étalons.

Pour les échantillons pour lesquels il n'y a pas eu d'ajout de sulfate mercurique, le témoin est utilisé pour tracer la courbe. La concentration de la demande chimique en oxygène est exprimée en mg/l O₂ selon l'équation suivante :

$$C = A \times F$$

où

- C : concentration de la demande chimique en oxygène dans l'échantillon (mg/l O₂);
- A : concentration de la demande chimique en oxygène dans la solution dosée (mg/l O₂);
- F : facteur de dilution, si nécessaire.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les critères d'acceptabilité sont définis dans le document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit :

- La courbe d'étalonnage est considérée comme acceptable si le facteur de corrélation est supérieur à 0,995.
- Pour les échantillons nécessitant l'ajout de sulfate mercurique, le blanc de méthode analytique ne doit pas avoir une concentration supérieure à 20 mg/l O₂. Pour les autres blancs, il n'y a pas de critère car ils sont utilisés comme étalon dans la courbe d'étalonnage.
- Les résultats obtenus pour l'analyse de duplicatas ou de répliqués ne doivent pas différer de plus de 10 % entre eux lorsqu'ils sont supérieurs à au moins dix fois la limite de quantification.
- En ce qui concerne les matériaux de référence et les matériaux de référence certifiés, les résultats doivent se situer dans l'intervalle défini par le responsable désigné.
- Les ajouts dosés doivent permettre un recouvrement entre 80 % et 120 %.

10. BIBLIOGRAPHIE

NOTE - Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER ENVIRONMENT FEDERATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22nd Edition, 2012.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01_lignes_dir_chimie.pdf]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie*, DR-12-VMC. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf]