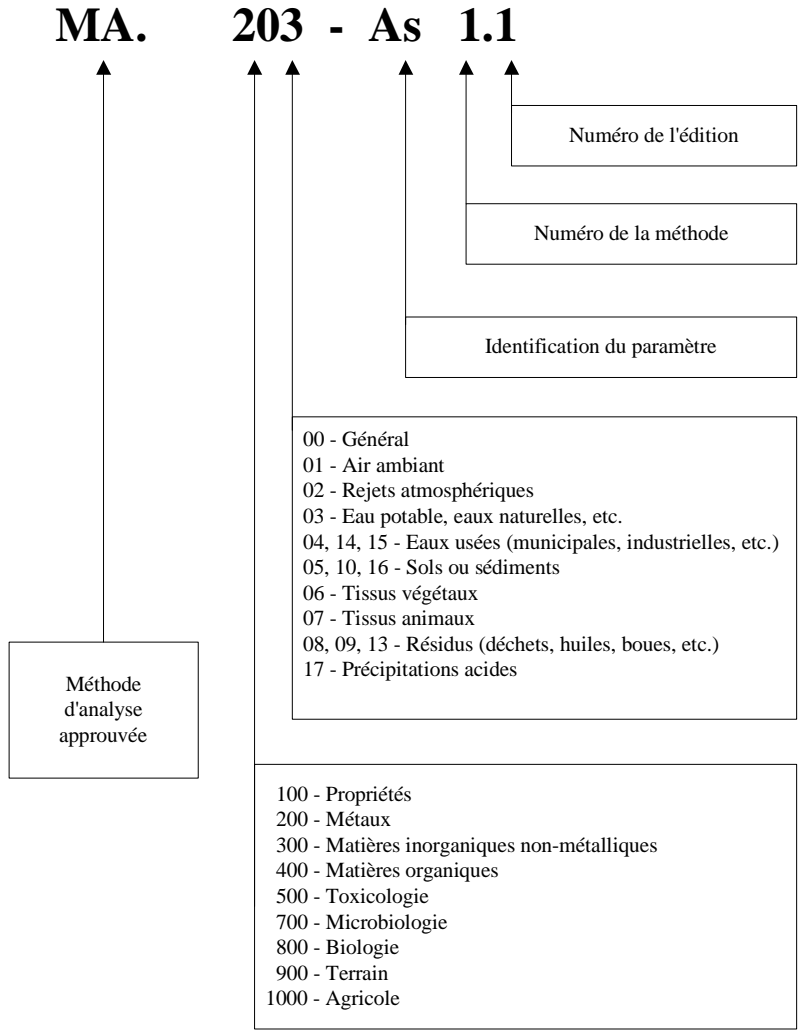


**MA. 315 – DCO 1.0**  
Édition : 1999-03-02  
Révision : 2003-10-28 (2)

### **Méthode d'analyse**

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

# Exemple de numérotation :



**ÉDITION APPROUVÉE LE :** 2 mars 1999

### Historique de la méthode

Cette méthode a été écrite pour la détermination de la demande chimique en oxygène. Elle est basée sur la méthode « Closed Reflux, Colorimetric method » de Standard Method for the Examination of water and wastewater.

**Reproduction et traduction, même partielles, interdites sans l'autorisation du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, ministère de l'Environnement du Québec.**

Ce document doit être cité de la façon suivante :

**CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC,**  
Détermination de la demande chimique en oxygène dans les effluents : méthode de reflux en système fermé suivi d'un dosage par colorimétrie avec le bichromate de potassium. MA. 315 – DCO 1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, 2003, 14 p.



## TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
1. DOMAINE D'APPLICATION	7
2. PRINCIPE ET THÉORIE	7
3. FIABILITÉ	7
3.1. Interférence	7
3.2. Limites de détection	7
3.3. Limites de quantification	8
3.4. Sensibilité	8
3.5. Fidélité	8
3.6. Justesse	8
3.7. Pourcentage de récupération	9
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	9
5. APPAREILLAGE	9
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	9
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	12
7.1. Préparation de l'échantillon	12
7.2. Dosage	13
7.3. Préparation spéciale de la verrerie	13
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	13
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	14
10. BIBLIOGRAPHIE	14



## **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.

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

Les eaux dont la DCO est élevée peuvent ne pas convenir à l'irrigation. Elles peuvent également avoir des répercussions néfastes pour certaines industries.

### **1. DOMAINE D'APPLICATION**

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

Le domaine d'étalonnage se situe entre 80 et 800 mg/l O<sub>2</sub> pour la méthode à haut niveau et de 10 et 100 mg/l O<sub>2</sub> pour la méthode à bas niveau.

### **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 consommation d'oxygène par l'échantillon 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. FIABILITÉ**

Les termes suivants sont définis dans le document DR-12-VMC, intitulé « Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie ».

#### **3.1. INTERFÉRENCE**

Les hydrocarbures aliphatiques à chaîne droite ne sont pas complètement oxydés. La méthode ne s'applique pas aux échantillons qui contiennent plus de 2 000 mg/l de chlorures.

#### **3.2. LIMITES DE DÉTECTION**

La limite de détection est de 3 mg/l O<sub>2</sub> pour la basse courbe d'étalonnage et de 13 mg/l O<sub>2</sub> pour la haute courbe.

### 3.3. LIMITES DE QUANTIFICATION

La limite de quantification est de 8 mg/l O<sub>2</sub> pour la basse courbe d'étalonnage et de 42 mg/l O<sub>2</sub> pour la haute courbe.

### 3.4. SENSIBILITÉ

La transmittance obtenue pour une solution étalon de 30 mg/l est d'environ 66 % sur la courbe à bas niveau et d'environ 48 % pour une solution étalon de 800 mg/l.

### 3.5. FIDÉLITÉ

#### 3.5.1. Réplicabilité

Les réplicabilités d'une série de mesure sont de :

Méthode	Réplicabilité (mg/l O <sub>2</sub> )	Nombre d'essais
Bas niveau	33 ± 2	10
	79 ± 2	10
Haut niveau	522 ± 4	10
	4990 ± 60	10

#### 3.5.2. Répétabilité

Les répétabilités d'une série de mesure sont de :

Méthode	Réplicabilité (mg/l O <sub>2</sub> )	Nombre d'essais
Bas niveau	20 ± 2	10
	46 ± 4	10
Haut niveau	250 ± 2	10
	422 ± 10	10

### 3.6. JUSTESSE

La justesse d'une série de mesures a été de :

Méthode	Concentration (mg/l O <sub>2</sub> )	Justesse (%)	Nombre d'essais
Bas niveau	20	98,5	10
Haut niveau	420	100,1	10

### 3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Lors d'essais, le taux de récupération pour ces procédures de dosage sont :

Méthode	Récupération (%)	Nombre d'essais
Bas niveau	98	10
Haut niveau	99	10

## 4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

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

Acidifier l'échantillon à  $\text{pH} < 2$  à l'aide d'une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Pour la DCO dissoute, filtrer l'échantillon avant de l'acidifier. Conserver les échantillons à  $4\text{ }^\circ\text{C}$ . Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours.

## 5. APPAREILLAGE

- 5.1. Spectrophotomètre
- 5.2. Bloc chauffant à une température de  $150\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$
- 5.3. Éprouvettes 16 x 125 mm en verre munies de bouchons avec joint de téflon
- 5.4. Burette automatique
- 5.5. Pipette automatique
- 5.6. Agitateur Vortex

## 6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

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

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

- 6.1. Acide sulfurique,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (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,  $\text{HgSO}_4$  (CAS n° 7783-35-9)
- 6.4. Sulfate d'argent,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (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

Dissoudre 10,2 g de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (cf. 6.2), préalablement séché à 105 °C pendant 2 heures, dans environ 500 ml d'eau. Ajouter doucement 167 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (cf. 6.1) et 33,3 g de  $\text{HgSO}_4$  (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

Verser 23,4 g de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (cf. 6.4) dans une bouteille de 4,25 kg de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2,5 l) (cf. 6.1). Laisser reposer 1 à 2 jours afin que le  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  soit complètement dissous. La solution peut également être préparée dans une quantité moindre d'acide sulfurique. Cependant, la quantité de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  ajoutée doit représenter 5,5 g de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  par kg d'acide sulfurique.

La solution doit être conservée à l'obscurité.

6.9. Solution d'acide sulfurique 9 N

Diluer 250 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (cf. 6.1) dans environ 500 ml d'eau. Laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.10. Solution étalon de 10 000 mg/l  $\text{O}_2$

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

Dissoudre 2,125 g de biphthalate de potassium dans environ 200 ml d'eau et compléter à 250 ml avec de l'eau.

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

6.11. Solutions étalons pour la méthode à haut niveau

Préparer une série de solutions étalons aux concentrations suivantes :

Solution étalon	Concentration (mg/l $\text{O}_2$ )
1	100
2	300
3	500
4	800

Ces solutions se conserve 3 mois à température ambiante.

Voici un exemple pour la préparation de ces solutions étalons :

Solutions étalons de 800, 500 et 300 mg/l O<sub>2</sub>

Dans une série de fioles jaugées de 100 ml, introduire à l'aide de pipettes 8, 5 et 3 ml de la solution étalon de 10 000 mg/l O<sub>2</sub> (cf. 6.10) dans environ 80 ml d'eau. Ajouter 0,5 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 9 N (cf. 6.9) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Solution étalon de 100 mg/l O<sub>2</sub>

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire à l'aide d'une pipette 10 ml de la solution étalon de 1 000 mg/l O<sub>2</sub> dans environ 80 ml d'eau. Ajouter 0,5 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 9 N et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.12. Solutions étalons pour la méthode à bas niveau

Préparer une série de solutions étalons aux concentrations suivantes :

Solution étalon	Concentration (mg/l O <sub>2</sub> )
1	10
2	30
3	70
4	100

Ces solutions se conserve 3 mois à température ambiante.

Voici un exemple pour la préparation de ces solutions étalons :

Solution étalon de 1 000 mg/l O<sub>2</sub>

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 O<sub>2</sub> (cf. 6.10) 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 3 mois à température ambiante.

Solutions étalons de 30, 70 et 100 mg/l O<sub>2</sub>

Dans une série de fioles jaugées de 100 ml, introduire à l'aide de pipettes 3, 7 et 10 ml de la solution étalon de 1 000 mg/l O<sub>2</sub> dans environ 80 ml d'eau, ajouter 0,5 ml de la solution d'acide sulfurique 9 N et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

## Solutions étalons de 10 mg/l O<sub>2</sub>

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire à l'aide d'une pipette 10 ml de la solution étalon de 100 mg/l O<sub>2</sub> dans environ 80 ml d'eau, ajouter 0,5 ml de la solution d'acide sulfurique 9 N et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

## 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 afin de 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

Les solutions étalons et les échantillons sont traités de la même façon.

- Homogénéiser l'échantillon.
- 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 O<sub>2</sub>, refaire la digestion en utilisant la méthode à bas niveau.**

**NOTE – Pour la détermination de la DCO dissoute, filtrer une portion de l'échantillon non acidifié.**

**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), visser fermement le bouchon. Par la suite mélanger à l'agitateur. Lors du mélange, la chaleur dégagée est très grande.
- Porter à reflux dans un bloc chauffant à une température de 150 °C pendant une période de 2 heures.
- Retirer de l'étuve et laisser refroidir à la température ambiante.

## 7.2. DOSAGE

### 7.2.1. Méthode à haut niveau

- 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.

### 7.2.2. 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 O<sub>2</sub>. 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 est tracée à partir des mesures d'absorbance et de la concentration des solutions étalons.

La concentration de la demande chimique en oxygène est exprimée en mg/l O<sub>2</sub> selon l'équation suivante :

$$1C = A \times F$$

où

C : concentration de la demande chimique en oxygène dans l'échantillon (mg/l O<sub>2</sub>);

- A : concentration de la demande chimique en oxygène dans la solution dosée (mg/l O<sub>2</sub>);  
F : facteur de dilution, si nécessaire.

## 9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les termes utilisés dans cette section sont définis au document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit :

Pour les matériaux de référence et les matériaux de référence certifiés, les critères sont définis par le responsable désigné.

Les résultats des duplicata et des replica ne doivent pas varier de plus de 8 mg/l si la concentration de la DCO est inférieure à 10 fois la limite de quantification de la méthode et de 10 % si la concentration est supérieure à 10 fois la limite de quantification.

Le pourcentage de récupération des ajouts dosés doit être entre 70 % et 130 %.

## 10. BIBLIOGRAPHIE

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, 1998.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en chimie, DR-12-SCA-01, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie, DR-12-VMC, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.