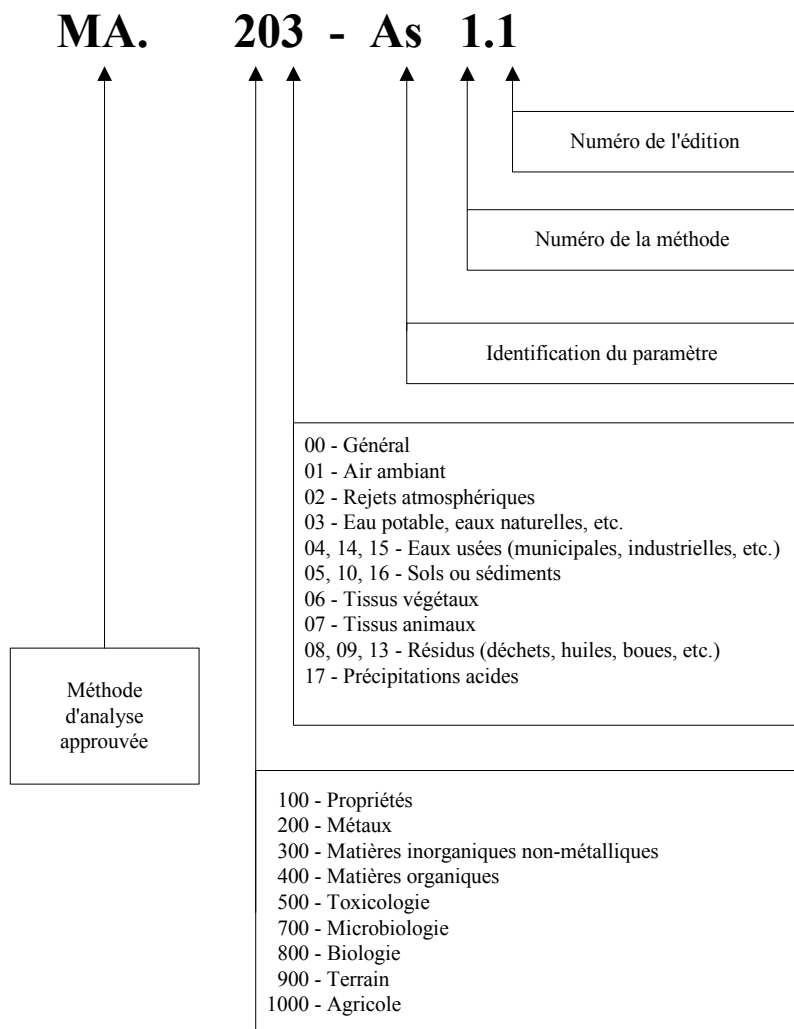


MA. 315 – DBO 1.0
Édition : 1999-03-02
Révision : 2004-12-21 (4)

Méthode d'analyse
Détermination de la demande biochimique en oxygène
dans les effluents : méthode électrométrique

Exemple de numérotation :



Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC,
Détermination de la demande biochimique en oxygène dans les effluents : méthode électrométrique. MA. 315 – DBO 1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, 2004, 12 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	5
3. FIABILITÉ	5
3.1. INTERFÉRENCE	6
3.2. Limite de détection	6
3.3. Limite de quantification	6
3.4. Sensibilité	6
3.5. Fidélité	6
3.6. Justesse	6
3.7. Pourcentage de récupération	6
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	6
5. APPAREILLAGE	7
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	7
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	9
7.1. Préparation et prétraitement des échantillons	9
7.2. Calibration de l'électrode à oxygène	9
7.3. Dosage	10
7.4. Préparation spéciale de la verrerie	11
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	11
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	12
10. BIBLIOGRAPHIE	12

INTRODUCTION

La demande biochimique en oxygène est la mesure de la quantité d'oxygène requise pour oxyder la matière organique (végétale, animale, etc.), de même que la matière inorganique (sulfures, sels ferreux, etc.) dans un échantillon aqueux. C'est un paramètre très utilisé dans le contrôle de la pollution organique provenant des effluents industriels et urbains ainsi que des rejets des fabriques de pâtes et papiers.

Selon le Règlement sur les déchets solides, la concentration maximale en DBO_5 dans les eaux de lixiviation ne doit pas dépasser 40 mg/l O_2 . Selon le Règlement des eaux usées de résidences, la concentration maximale en DBO_5 dans les effluents ne doit pas dépasser 40 mg/l O_2 . Selon le Règlement sur les fabriques de pâtes et papiers, la concentration maximale en DBO_5 dans un effluent liquide ne doit pas dépasser entre 5 et 31 kg par tonne de pâtes produites selon le type de production.

Cette méthode est tirée de la méthode « 5-Day BOD test » de *Standard Methods for the examination of water and wastewater*.

1. DOMAINE D'APPLICATION

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

Le domaine d'application de cette méthode n'a pas de limite supérieure.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

La méthode consiste à déterminer la quantité d'oxygène consommée par la matière oxydable à l'aide de bactéries acclimatées pendant une période de 5 jours d'incubation à une température de 20 °C. Une étude a démontré qu'un ensemencement commercial (ex. : Polyseed) ne peut être utilisé avec des échantillons qui ont été congelés. Dans ce cas, l'ensemencement naturel composé de l'affluent décanté d'une usine d'épuration doit être utilisé.

Afin d'équilibrer la quantité de matières oxydables et d'oxygène disponible, un volume approprié d'échantillon est placé dans une bouteille en verre de 300 ml en présence de bactéries et de substances nutritives. La concentration de l'oxygène dissous est mesurée par électrométrie au début et à la fin de la période d'incubation. La quantité d'oxygène consommée est proportionnelle à la concentration de matières oxydables.

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

La présence d'une grande quantité de certains métaux (chrome, cuivre, mercure, nickel, plomb, zinc), de bactéricides (phénols, formaldéhyde, chlore, cyanures) ou de chlore résiduel conduisent à une sous-estimation de la DBO₅.

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

La limite de détection est de 0,7 mg/l O₂. Sur les certificats, la limite de détection rapportée est de 1 mg/l O₂.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification est de 2,5 mg/l O₂.

3.4. SENSIBILITÉ

Sans objet.

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Réplicabilité

La réplicabilité d'une série de mesures (n = 10) a été de $\pm 0,2$ mg/l O₂ à une concentration de 3,2 mg/l O₂.

3.5.2. Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesures (n = 10) a été de ± 21 mg/l O₂ à une concentration de 330 mg/l O₂.

3.6. JUSTESSE

Lors d'essais (n = 10), l'erreur relative a été de 0,4 % à une concentration de 330 mg/l O₂.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Lors d'essais, le taux de récupération de la demande biochimique en oxygène par cette procédure de dosage a été de 92 %.

4. **PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION**

Prélever un volume d'un litre d'échantillon représentatif dans un contenant de plastique.

L'échantillon se conserve pendant 48 heures à 4 °C ou pendant 6 mois à - 15 °C.

5. APPAREILLAGE

- 5.1. Incubateur pourvu d'un régulateur thermostatique réglé à une température de 20 °C ± 1 °C
- 5.2. Bouteilles à D.B.O. d'une capacité de 300 ml, munies d'un bouchon à joint rodé
- 5.3. Électromètre à oxygène avec une électrode à oxygène
- 5.4. Plaque magnétique agitatrice
- 5.5. Aérateur

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.

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

- 6.1. acide sulfurique, H₂SO₄ (CAS no 7664-93-9)
- 6.2. Chlorure d'ammonium, NH₄Cl (CAS no 12125-02-9)
- 6.3. Chlorure de calcium anhydre, CaCl₂ (CAS no 10043-52-4)
- 6.4. Chlorure ferrique, FeCl₃•6H₂O (CAS no 10025-77-1)
- 6.5. Hydroxyde de sodium, NaOH (CAS no 1310-73-2)
- 6.6. Phosphate de potassium monobasique, KH₂PO₄ (CAS no 7778-77-0)
- 6.7. Phosphate de potassium dibasique, K₂HPO₄ (CAS no 7758-11-4)
- 6.8. Phosphate de sodium dibasique, Na₂HPO₄•7 H₂O (CAS n° 7782-85-6)
- 6.9. Sulfate de magnésium, MgSO₄•7H₂O (CAS no 10034-99-8)
- 6.10. Sulfite de sodium, Na₂SO₃ (CAS no 7757-83-7)
- 6.11. 1-allyl-2-thiourée (ATU) (CAS no 109-57-9)
- 6.12. Affluent d'une usine d'épuration (semence bactérienne)

Cet affluent se conserve environ un mois à 4 °C. Filtrer lors de l'utilisation.

6.13. Solution de sulfate de magnésium

Dissoudre 22,5 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (cf. 6.9) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.14. Solution de chlorure de calcium

Dissoudre 27,5 g de CaCl_2 (cf. 6.3) anhydre dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.15. Solution de chlorure ferrique

Dissoudre 0,25 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (cf. 6.4) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.16. Solution tampon de phosphate

Dissoudre 8,5 g de KH_2PO_4 (cf. 6.6), 21,75 g de K_2HPO_4 (cf. 6.6), 33,4 g de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (cf. 6.8) et 1,7 g de NH_4Cl (cf. 6.2) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Le pH de ce tampon doit se situer aux environs de 7,2.

6.17. Solution de sulfite de sodium

Dissoudre 1,575 g de Na_2SO_3 (cf. 6.10) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve 24 heures.

6.18. Solution d'ATU 0,1 %

Dissoudre 0,1 g d'ATU (cf. 6.11) dans environ 80 ml d'eau et compléter à 100 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve 14 jours.

6.19. Eau de dilution

Incuber une cruche contenant de l'eau distillée, à 20 °C, pendant 24 heures; ensuite introduire l'équivalent de 1 ml/litre d'eau de chacune des solutions suivantes : solution tampon de phosphate (cf. 6.16), solution de sulfate de magnésium (cf. 6.13), solution de chlorure de calcium (cf. 6.14) et solution de chlorure ferrique (cf. 6.15). Saturer cette eau en oxygène en y faisant barboter de l'air à grand débit avec un aérateur pendant l'équivalent de 5 min/litre d'eau.

Cette solution doit être préparée à chaque utilisation.

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 ET PRÉTRAITEMENT DES ÉCHANTILLONS

7.1.1. Acides ou bases

Homogénéiser l'échantillon et ajuster le pH d'une portion de chaque échantillon à 7 ± 1 au moyen d'une solution de NaOH ou de H₂SO₄ de concentration appropriée.

7.1.2. Chlore résiduel

Lorsque l'on soupçonne la présence de chlore dans l'échantillon, celui-ci est traité en ajoutant du sulfite de sodium.

Homogénéiser l'échantillon et ajouter 1 ml de la solution de sulfite de sodium (*cf.* 6.17) par 250 ml d'échantillon. Vérifier la présence de chlore. Ajouter, si nécessaire, la solution de sulfite de sodium jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de chlore.

7.1.3. Filtration pour DBO₅ dissous

Lors de la demande de la DBO₅ dissous, filtrer une portion de l'échantillon.

7.1.4. Ajout d'ATU pour DBO₅ carbonée

Pour l'analyse de la DBO₅ carbonée, ajouter 0,75 ml de la solution d'ATU 0,1 % (*cf.* 6.18) dans chacune des bouteilles (incluant les bouteillesensemencées avec la semence bactérienne (*cf.* 6.12) et les bouteilles d'échantillons de contrôle).

7.2. CALIBRATION DE L'ÉLECTRODE À OXYGÈNE

Effectuer la calibration de l'électrode à chaque utilisation en plaçant celle-ci dans une bouteille contenant quelques millilitres d'eau distillée et en suivant les indications fournies par le fabricant.

7.3. DOSAGE

Le volume d'échantillon à ajouter dans les bouteilles est évalué à partir du résultat de la demande chimique en oxygène (DCO) obtenu avec la méthode MA. 315 – DCO 1.0 intitulée *Effluent - Détermination de la demande chimique en oxygène : méthode colorimétrique avec le bichromate de potassium*. Le tableau suivant précise le volume approximatif d'échantillon qui doit être utilisé en fonction du résultat de la DCO.

Volume d'échantillon dilué à 300 ml	DCO mg/l O ₂	Volume d'échantillon dilué à 300 ml	DCO mg/l O ₂
0,03	20 000 - 70 000	0,02	30 000 - 150 000
0,06	10 000 - 35 000	0,05	12 000 - 42 000
0,15	4 000 - 14 000	0,10	6 000 - 21 000
0,30	2 000 - 7 000	0,20	3 000 - 10 000
0,60	1 000 - 3 500	0,50	1 200 - 4 200
1,5	400 - 1 400	1,0	600 - 2 100
3,0	200 - 700	2,0	300 - 1 050
6,0	100 - 350	5,0	120 - 420
15	40 - 140	10	60 - 210
30	20 - 70	20	30 - 105
60	10 - 35	50	12 - 42
150	4 - 14	100	6 - 21
300	0 - 7		

- Homogénéiser l'échantillon qui a été préparé selon les étapes 7.1.1 à 7.1.3 et effectuer les dilutions nécessaires. S'il faut mesurer 3 ml ou moins, faire une dilution 1/10, 1/100, etc., et mesurer en conséquence; par exemple, prendre 30 ml d'une dilution par 100, au lieu de pipetter 0,3 ml de l'échantillon nature.
- Ajouter 2 ml de la solution de semence bactérienne (cf. 6.12) et compléter à 300 ml avec de l'eau de dilution. De la même façon, préparer des solutions témoins contenant uniquement de l'eau de dilution ainsi que des solutions témoins contenant de l'eau de dilution et 2 ml de la solution de semence bactérienne.
- Attendre 10 minutes avant de prendre la première lecture.
- Mesurer l'oxygène dissous avec l'électrode en suivant les instructions du fabricant.
- Boucher hermétiquement la bouteille avec le bouchon de verre à joint rodé. S'assurer qu'il y ait un surplus d'eau dans le goulot évasé de la bouteille.
- Presser un capuchon de polyéthylène sur le goulot de la bouteille afin de prévenir l'évaporation pendant l'incubation.
- Vider complètement la cruche d'eau de dilution et la rincer 2 à 3 fois à l'eau distillée et la ranger à l'envers. Aussi, rincer la tige de verre de l'aérateur avant de la ranger.

- Rincer soigneusement la vaisselle utilisée pour la semence bactérienne.
- Après cinq jours, sortir les échantillons, les solutions témoins et la solution étalon de l'incubateur.
- Enlever les capuchons de polyéthylène, retenir fermement le bouchon de verre en place et inverser la bouteille pour se débarrasser du surplus d'eau qui a résidé dans le goulot pendant l'incubation.
- Enlever le bouchon à joint rodé immédiatement avant chaque lecture et lire la quantité d'oxygène dissous final avec l'électrode en suivant les instructions du manufacturier.

Les résultats sont valides lorsque la concentration résiduelle d'oxygène est d'au moins 1 mg/l O₂ et lorsque au moins 1 mg/l O₂ a réagi durant la période d'incubation.

7.4. 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 DBO₅.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

$$E: \frac{(D_1 - D_2) - (B_1 - B_2)}{V} \times 300$$

où

- E : demande biochimique en oxygène de l'échantillon (mg/l O₂);
- D₁ : concentration d'oxygène dissous initial de l'échantillon dilué (mg/l);
- D₂ : concentration d'oxygène dissous final de l'échantillon dilué (mg/l);
- V : volume de l'échantillon utilisé (ml);
- 300 : volume de la bouteille à DBO (ml);
- B₁ : concentration d'oxygène dissous initial contenu dans le témoin du milieu bactérien;
- B₂ : Concentration d'oxygène dissous final contenu dans le témoin de milieu bactérien (mg/l).

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 10 mg/l O₂ si la DBO est inférieure à 10 fois la limite de quantification de la méthode et de 20 % si la concentration est supérieure à 10 fois la limite de quantification de la méthode.

Le blanc d'eau de dilution avec l'ensemencement ne doit pas excéder une consommation de 0,5 mg/l O₂ après 5 jours d'incubation.

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.

ASSOCIATION CANADIENNE DES LABORATOIRES D'ESSAIS, COMMUNAUTÉ URBAINE DE MONTRÉAL, MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT ET DE LA FAUNE DU QUÉBEC, Effets de la préservation des échantillons et de l'inhibiteur de la nitrification sur la DBO₅ des eaux municipales, Décembre 1996.

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.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Détermination de la demande chimique en oxygène dans les effluents : méthode colorimétrique avec le bichromate de potassium, MA. 315 – DCO 1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

ORION, Instruction Manual for Model 97-08 Oxygen Electrode, 1989.