





**Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement
Observatoire National de l'Environnement et du Développement Durable**

Laboratoire Régional Centre



STANDARD OPERATION PROCEDURE

DEMANDE CHIMIQUE EN OXYGENE

Procédures D'opérations Standards		ONEDD-LRC Laboratoire Régional de l'environnement	
Titre:			
Dosage de la DCO			
Normes internationales: ISO : 6060 ; 1989 (Qualité de l'eau)			
Dosage de la demande chimique en oxygène			
Domaine :		Réalisée par :	
Analyse de l'eau		M ^{me} TIBECHE	
Date de préparation		Responsable :	
Juillet 2006		Mme TIBECHE 	
Date d'approbation :		Approuvé par :	
octobre 2011		M. MOALI Mohamed 	
1. Paramètre analysé:			
La Demande Chimique en Oxygène (DCO) est la concentration en masse d'oxygène équivalente à la quantité de dichromate de potassium consommée par les matières organiques dissoutes et en suspension lorsqu'on traite un échantillon d'eau avec cet oxydant dans des conditions définies.			
Cette méthode est applicable aux échantillons d'eaux dont la DCO est comprise entre 30 et 700 mg/L dont la concentration en chlorures ne dépasse pas 1000 mg/l. Si la valeur de la DCO dépasse 700 mg/L, l'échantillon est dilué.			
2. Précautions de sécurité:			
La sécurité en laboratoire doit être réalisée pour la sécurité environnementale et la sécurité du personnel de laboratoire. Cette méthode implique la manipulation et l'ébullition de solutions d'acide sulfurique et de dichromate de potassium, il est recommandé de travailler sous la hotte aspirante à cause des émanations, et de porter des vêtements de protection, des gants et un masque.			
Ces mêmes précautions sont nécessaires pour la préparation et la manipulation des solutions contenant du sulfate d'argent et du sulfate de mercure(II) car ils sont toxiques. Le dichromate de potassium est carcinogène.			
3. Appareillage, Matériels, Produits Chimiques et Réactifs			
3.1 Appareillage			
Balance analytique: marque SARTORIUS model BP 221S max: 220g; d=0,1 mg.			
Plaque ou Mono bloc chauffant: marque BEHR Labortechnik model Behrotest type: LSB 12-E ; TRS 200P.			
Système de refroidissement avec agitation			
Hotte aspirante: marque KOTTERMANN Labortechnik			
Burette automatique de précision marque SCHOTT GERATE type: T80/10; de capacité de 10 ml, à graduation réglable.			
Agitateur pour tubes à réaction: marque BEHR Labortechnik type: HTI-1.			
<i>Modified: 2011/10/20</i>		<i>SOP No.LRC/DCO/1.01 30/177</i>	

Etuve de séchage réglable à 105°C marque MEMMERT.

NB : Respecter les instructions du constructeur pour le réglage des paramètres instrumentaux

3.2 Matériel :

- (1) Fioles jaugées : de capacité 50ml, 100ml.
- (2) Pipettes jaugées: de capacité 5ml, 10ml.
- (3) Pierres ponce
- (4) Tubes à réaction pour DCO.
- (5) Tubes à condensation.
- (6) Barreaux magnétiques de petite taille.

3.3 Produits chimiques et réactifs:

Pour cette analyse, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue

3.3.1 Liste des produits chimiques nécessaires:

N°	Réactifs	Formule chimique	N° CAS	Masse molaire	Pureté	Marque
1	Sulfate d'argent	Ag ₂ SO ₄	10294-26-5	311,79g/mol	99,50%	NORMAPUR
2	Dichromate de potassium	K ₂ Cr ₂ O ₇	7778-50-9	294,19g/mol	99,9 %	MERCK
3	sulfate de mercure(II)	HgSO ₄	7783-35-9	296,65 g/mol	99 -100%	MERCK
4	sulfate d'ammonium ferreux (II) hexa hydraté	(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ .6H ₂ O	7783-85-9	392,13g/mol	99%	MERCK
5	Hydrogenophthalate de potassium	KC ₈ H ₅ O ₄	877-24-7	204,23g/mol	99,9 - 100,1%	MERCK
6	Sulfate de fer (III) x-hydraté	Fe ₂ O ₁₂ S ₃ xH ₂ O	10028-22-5	399,87 g/mol	75% en Fe ₂ (SO ₄) ₃	PROLABO
7	Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	7664-93-9	98,08 g/mol	95-97%	FLUKA
8	1,10-phénanthroline monohydraté	C ₁₂ H ₈ N ₂ .H ₂ O	5144-89-8	198,23g/mol	99,5%	PROLABO

3.3.2 Préparation des solutions de réactifs:

(1) Solution de sulfate d'argent.

Dissoudre 10g de sulfate d'argent dans 35ml d'eau, ajouter par portion 965ml d'acide sulfurique (H₂SO₄) pur.

(2) Solution standard de référence de dichromate de potassium de 0,040mol/l, contenant du sulfate de mercure.

Dissoudre 80 g de sulfate de mercure (II) dans 800 ml d'eau et 100 ml d'acide sulfurique pur (d = 1,83). Après refroidissement, dissoudre 11,768g de dichromate de potassium (préalablement séché à 105 °C pendant 2 heures) dans la solution de sulfate de mercure et compléter à 1000 ml. Cette solution est stable durant 1 mois.

(3) Solution d'indicateur Ferroin

Modified: 2011/10/20

SOP No.LRC/DCO/1.01

31/177

Dissoudre 1,849g de sulfate de fer (III) x-ahydraté et 1g de sulfate d'ammonium de fer (II) hexa hydraté dans l'eau. Ajouter 1,50g de 1,10-phénanthroline monohydraté, mélanger et ajuster à 100ml.

Cette solution est stable pendant 1 mois si elle est conservée à l'obscurité.

(4) Préparation d'une solution d'acide sulfurique de 4 mol/l en ajoutant avec précaution, 220 ml d'acide sulfurique dans 550 ml d'eau distillée par portion, après refroidissement, ajuster à 1000 ml d'eau

(5) Solution standard volumétrique de sulfate d'ammonium ferreux (II) hexa hydraté d'environ 0,12mol/l (solution de sel de Mohr)

Dissoudre 47 g de l'ammonium ferreux (II) sulfate hexa hydraté dans l'eau, ajouter 20 ml d'acide sulfurique pur, après refroidissement compléter à 1000 ml.

REMARQUE IMPORTANTE:

La concentration de cette solution doit être vérifiée.

- Dans un tube à réaction, mettre 10 ml solution de dichromate de potassium.
- Ajouter, avec précaution, 100 ml solution d'acide sulfurique de 4 mol/l.
- Après refroidissement, ajouter quelques gouttes de solution d'indicateur Ferroin.
- Procéder à la titration avec la solution d'ammonium ferreux (II) sulfate hexa hydraté.
- Le virage se fait du bleu-vert au rouge- marron.

La concentration C, exprimée en mol/l, de la solution standard volumétrique sulfate d'ammonium ferreux (II) hexa hydraté est donnée par l'équation:

$$C = (10 \times 0,040 \times 6) / V$$

Ou:

C: est la concentration, exprimée en mol/l, de la solution standard volumétrique sulfate d'ammonium ferreux (II) hexa hydraté (sel de Mohr).

V: est le volume en millilitre du sulfate d'ammonium ferreux (II) consommé.

4. Echantillonnage et prétraitement de l'échantillon

4.1 Lavage de l'appareillage:

La verrerie utilisée doit être propre lavée avec une solution de lavage a 10% d'acide sulfurique et doit être conservée a l'abri de la poussière. Ne pas utiliser de détergents. Cette verrerie est réservée uniquement pour l'emploi pour les essais DCO.

4.2 Echantillonnage:

Il est préférable d'effectuer les prélèvements dans des récipients en verre mais il est possible d'utiliser des récipients en polyéthylène.

Procéder à l'analyse de l'échantillon rapidement et avant 5 jours à partir de la date d'échantillonnage. Pour conserver l'échantillon, avant l'analyse ajouter 10ml d'acide sulfurique (4 mol/l) par litre d'échantillon et conserver a 4°C.

4.3 Préparation de la solution standard et test de contrôle

Solution standard de référence de potassium hydrogenophthalate de 2,0824 mmol/l.

Dissoudre 0,4251g de potassium hydrogenophthalate (séché à 105°C pendant 2 heures) dans l'eau et compléter à 1000 ml. Cette solution à une DCO théorique de 500 mg/l, elle est stable pendant une semaine si elle est conservée à 4°C.

Le contrôle de la méthode d'analyse et de la pureté des réactifs est effectué par l'analyse de cette solution de référence à la place de l'échantillon d'eau (voir 5.1 mesure) La procédure expérimentale est satisfaisante si le test de contrôle est de 96% de cette valeur.

4.4 Solution à blanc

Pour cette mesure, on réalise deux (03) solutions à blanc. À l'aide d'une pipette, transférer 10 ml d'eau distillée dans deux (03) tubes à réaction de 100ml. Puis procéder comme décrit en : 5.1 mesure.

5. Evaluation et Mesure

5.1 Mesure

- 1-Laisser l'échantillon jusqu' à ce qu'il atteigne la température ambiante.
- 2-Prélever 10 ml d'échantillon d'eau a l'aide d'une pipette jaugée et les mettre dans le tube à réaction. Si l'échantillon est concentré faire une dilution.
- 3-Sous la hotte aspirante, ajouter 5,00 ml \pm 0,01ml de solution de dichromate de potassium dans le tube et agiter doucement.
- 4- Ajouter doucement 15ml de solution de sulfate d'argent dans le tube puis la pierre ponce.
- 5 -Mettre les tubes à réaction dans la plaque ou Mono bloc chauffant.
- 6- Mettre les Tubes à condensation sur chaque tube.
- 7- Mettre sous tension la plaque ou Mono bloc chauffant et l'allumer en appuyant sur un interrupteur à l'arrière du bloc de commande de l'appareil.
- 8-Porter la température de la réaction à (148 +/- 3°C) et chauffer pendant 120mn en appuyant sur le bouton "ENTER" sur le bloc de commande.
- 9-Après l'arrêt automatique du chauffage de l'appareil; faire sortir les tubes du bloc et laisser refroidir jusqu'à 60°C puis rincer les tubes a condensation avec un petit volume d'eau.
- 10-Enlever les tubes à condensation du bloc chauffant avec précaution.
- 11- Placer les tubes à réaction dans le système de refroidissement avec agitation jusqu'à refroidissement complet.
- 12-Ajuster les volumes des tubes à réaction à 100 ml avec de l'eau distillée.
- 13-Mettre un barreau magnétique et ajouter quelques gouttes de l'indicateur Ferroin.
- 14- Placer le tube à réaction sur l'agitateur pour tubes à réaction et le tube de la burette automatique dans le tube a réaction.
- 15- Titrer l'excès de dichromate de potassium avec la solution de sulfate de fer (II) ammonium .Le virage se fait du bleu-vert au rouge- marron.(entre chaque titration, rincer le tube de la burette automatique avec de l'eau distillée).
- 16- Noter le volume titrant du sulfate d'ammonium ferreux (II) en ml.

Remarque: la méthode est sensible certaines interférences notamment celles des chlorures. Celle-ci est réduite mais pas totalement éliminée par l'ajout 0,5g de sulfate de mercure (II) a la prise d'essai, ce qui conduit a la formation d'un complexe chloromercurate (II) soluble.

5.2 Evaluation

5.2.1 Calcul

La demande chimique en oxygène, exprimée en milligramme d'oxygène par litre est donnée par l'équation :

$$[DCO] = \frac{(V_0 - V_1) * C * 8000}{V_e}$$

Où:

C: concentration du sulfate d'ammonium ferreux (II) en mol/l

V_e : volume d'échantillon utilisé pour le dosage sans dilution en ml

V_0 : Volume consommé du sulfate d'ammonium ferreux (II) de l'échantillon témoin en ml

V_1 : Volume consommé du sulfate d'ammonium ferreux (II) de l'échantillon d'eau en ml

8000 : Masse molaire de $\frac{1}{2} O_2$ mg/l

5.2.2 Expression des résultats

Pour les résultats inférieurs à 30mg/L, écrire < 30 mg/L.

Arrondir à la valeur des dizaines la plus proche:

Exemples: 56 devient 60

477 devient 480

652 devient 650

Arrondir à la valeur des centaines la plus proche:

Exemples: 1125 devient 1100

1289 devient 1300

6. Gamme de mesure

La gamme de mesure est comprise entre 30 mg/l et 700 mg/l.

7. Contrôle qualité

Solution standard de contrôle à préparer et à contrôler avec chaque série d'échantillons à analyser. En veillant à identifier la solution, mettre la date de sa préparation et date limite de son utilisation.

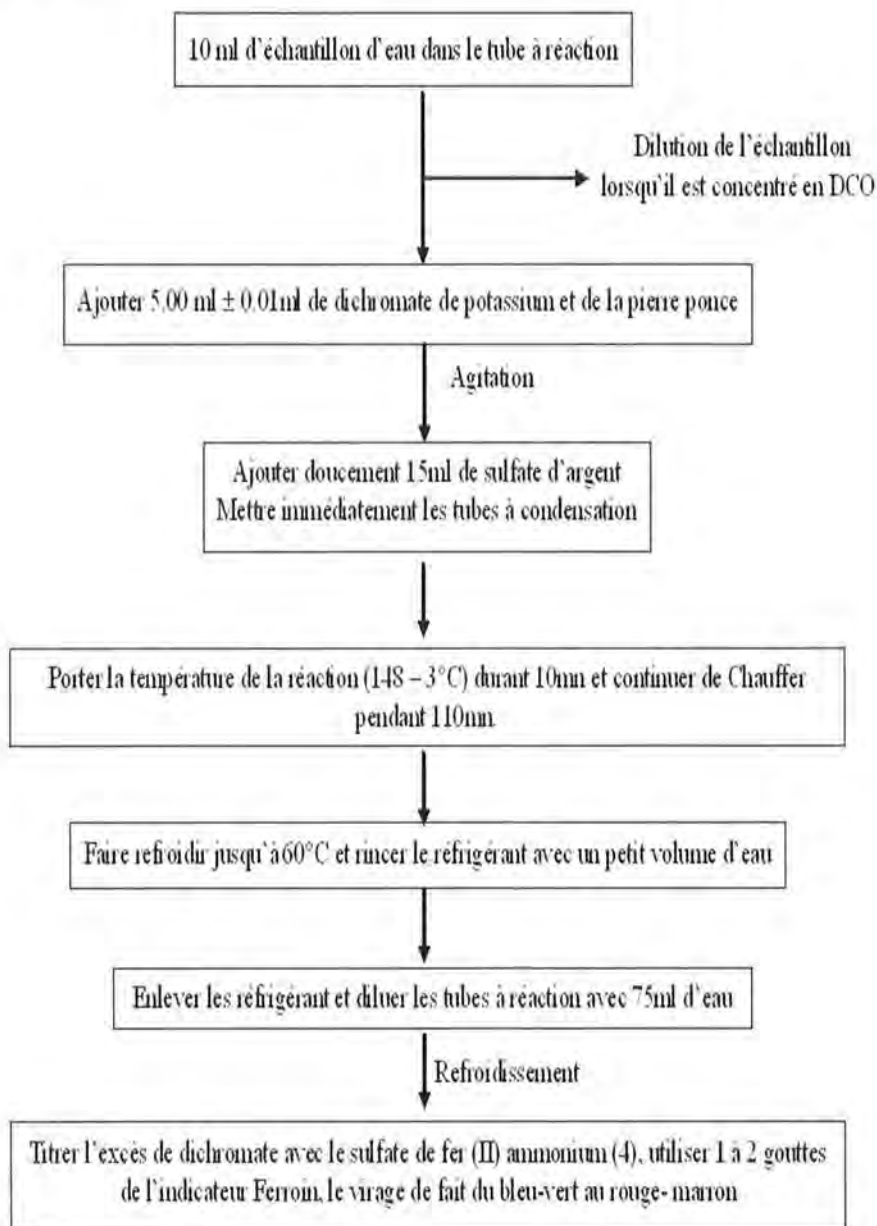
8. Gestion des déchets

Les déchets générés par cette méthode sont conservés dans un fût en plastique, identifié, en mettant la date de début d'utilisation.

9. Référence

Norme Algérienne: 1134

Norme internationale : ISO: 6060; 1989

10. Schémas de procédure au niveau de laboratoire

11. Enregistrement et révisions des modes opératoires normalisés

Octobre, 2010: première révision faite par : M^{me} TIBECHE et M^{me} DAOUADJI.



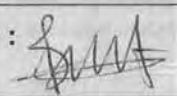

**Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement
Observatoire National de l'Environnement et du Développement Durable**

Laboratoire Régional Centre



STANDARD OPERATION PROCEDURE

DEMANDE BIOLOGIQUE EN OXYGENE PENDANT CINQ JOURS

Procédures D'operations Standards		ONEDD-LRC Laboratoire Régional de l'environnement
Titre : Dosage de la Demande Biochimique Oxygène (DBO5)		
Normes internationales: ISO :5815 – 1989(F) Qualité de l'eau		
Les objectifs: Analyse de l'eau	Réalisée par : M ^{me} Djoglaf	
Date De La préparation Novembre2007	Responsables par : M ^{me} Bensouilah 	
Date d'approbation octobre 2011	Approuvé par : M. Mohamed MOALI 	
<p>1. Paramètre analyse: La Demande biochimique en oxygène est la concentration de l'oxygène dissout consommée dans des conditions définies par l'oxydation biologique des matières organiques et/ou inorganiques contenues dans l'eau.</p> <p>2. Précautions de sécurité La sécurité en laboratoire doit être réalisée pour la sécurité environnementale et la sécurité du personnel de laboratoire.</p> <p>3. Appareillage, Matériels, Produits Chimiques et Réactifs</p> <p>3.1 Appareillage</p> <p>(1) Incubateur réglable à 20°C ± 1°C de type FOC 225 E Refrigéated incubator VELP Scientifica .</p> <p>(2) Oxymètre de Type WTW- Inolab-Oxi 730 .</p> <p>(3) Equipement pour l'aération (compresseur à Air)</p> <p>(4) Réfrigérateur de 0à 4C°</p> <p>(5) Agitateur de type :Agitateur magnétique stirrer VELP Scientifica .</p> <p>(6) Balance analytique _marque :Sartorius-Modèle :BP221S-Max :220g-d=0,1mg .</p> <p>NB : Respecter les instructions du constructeur pour le réglage des paramètres instrumentaux</p> <p>3.2 Materiel :</p> <p>(1) Fioles jaugées : de capacité 100ml.</p> <p>(2) Pipettes jaugées: de capacité 2ml, 5ml, 10ml.</p> <p>(3) Fioles Spéciales DBO5 De 250 ml.</p> <p>(4) Barreaux magnétiques</p>		
<i>Modified: 2011/10/20</i>	<i>SOP No.LRC/DBO/1.01</i>	<i>37/177</i>

NB : La verrerie utilisée doit être rigoureusement propre, exempte de matières toxiques ou biodégradables absorbées et doit être conservée à l'abri des contaminations.

3.3 Produits Chimiques et Réactifs:

Utiliser des réactifs de qualité analytique reconnue.

3. 3.1 - Liste des produits chimiques :

N°	Réactifs	Formule chimique	N° de CAS	Masse molaire	Pureté	Marque
1	Dihydrogénophosphate de potassium	KH_2PO_4	7778-77-0	136,09	99,5%	Merck
2	Dihydrogénophosphate dipotassique	K_2HPO_4	7758-11-4	174,18	99%	Riedel-de Haen
3	Dihydrogénophosphate iodique héptahydraté	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	7758-79-4	358,14	99,0 à 102,0%	Normapur AR analytical remangent prolabo
4	chlorure d'ammonium	NH_4Cl	12125-02-9	53,49	99,0 à 100,5%	R.P Normapur
5	Solution de magnésium sulfate héptahydrate	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	10034-99-8	246,48	98,0 à 102%	PA Panreac
6	chlorure de fer III hexahydraté	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10025-77-1	270,0	99,0%	Fluka-chemika
7	acide chloridrique	HCl	7647-01-	36,5	37%	Biochem Chemopharma
8	sodium hydroxyde	NaOH	1310-73-2	40,00	98%	Normapur Prolabo

3.3.2-Préparation des réactifs :

Solution étalon de phosphate :

dissoudre 8,5g de Dihydrogénophosphate de potassium KH_2PO_4 de marque Merck 4873.1000A64567 et 21,27g Dihydrogénophosphate dipotassique K_2HPO_4 de marque Riedel-de Haen.0.4248.

Et 33,4g de Dihydrogénophosphate disodique héptahydraté $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ de marque R.p.Normapur AR analytical reagent prolabo et 1,7g de chlorure d'ammonium NH_4Cl de marque R.P Normapur 21 236.291 prolabo dans l'eau et ajuster à 1L.

Remarque : Ajuster le pH de la solution phosphate à 7,2

Solution de magnésium sulfate héptahydrate : Dissoudre 22,5g de sulfate de magnésium héptahydraté de marque PA Panreac 131404.1210 (102%) $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans l'eau et ajuster à 1L.

Solution Iron III chloride Hexa hydraté : dissoudre 0,25g de chlorure de fer III hexahydraté de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de marque Fluka-chemika 44944- 99,0% dans l'eau et ajuster à 1L.

Solution HCl : acide chloridrique de marque Biochem Chemopharma C.A.S :7647-01-0 EINECS :231-595-7(37%) à 0,5 mole / L ou acide sulfurique H_2SO_4 de marque Biochem Chemopharma C.A.S :7664-93-9 EINECS :231-639-5(96-98%) à 0,25 mole/L.

Solution de soduim hydroxyde à 20 g/L : dissoudre 20g de sodium hydroxyde de marque R.P Normapur TM AR Prolabo dans l'eau et compléter à 1L.

4. Echantillonnage et Prétraitement de L'Echantillon

Conserver l'échantillon dans un flacon rempli et hermétiquement fermé à une température comprise entre 0 et 4 °C .Commencer le plus rapidement possible l'analyse dans les 24 h qui suivent le prélèvement.

4.1 Préparation de la solution Standard

4.2 Solution à blanc

Lors de l'analyse de la DBO5 le blanc est considéré comme un témoin.

5. Evaluation et Mesure

5.1 Mesure

5.1.1 Préparation de l'eau de dilution :

Pour chaque litre d'eau de dilution on doit ajouter et ce respectivement 1 ml de la solution tampon, 1ml de la solution de chlorure de fer III hexa hydraté et 1ml de solution de sulfate de magnésium heptahydrate ;

Puis enrichir ou saturer cette dernière avec l'oxygène par barbotage a laide du compresseur à air et ce pendant 10 mn .

5.1.2 Mesure

-Laissez l'échantillon jusqu' à ce qu'il atteigne la température ambiante.

-Ajuster son pH entre 6 et 8 (dans le cas contraire le neutraliser avec le HCl ou le NaOH)

-Prélever 10 ml de l'échantillon a l'aide d'une Pipettes jaugées et les mettre dans une fiole de 100ml puis ajuster (dilution de 1/10)

- Prélever respectivement de la fiole 7,15 et 30 ml de l'échantillon dilué et les mettre dans les fioles spéciales DBO₅.

- préparer parallèlement deux fioles de DBO pour les blancs

- transvaser 350ml de l'eau de dilution dans une éprouvette d'un litre agiter 20 secondes Puis remplir respectivement les fioles des blancs ainsi que les autres fioles contenant les différentes dilutions de l'échantillon (7, 15, et 30ml). Doser l oxygène dissout dans ces dernieres sous agitation. La valeur indiquée par l'oxymètre est DBO₁

-Mettre les fioles dans l'incubateur à 20 C° pendant 5 jour puis mesurer la DBO₅ une deuxième fois, cette valeur est la DBO₂.

NB

-le facteur de dilution varie selon la nature de l'échantillon (voir la norme)

-Avant l'analyse de la DBO₂ on doit éliminer l'excès de l'eau au niveau des couvercles des fioles.

5.2 Calcul

La demande biochimique en oxygène, exprimée en milligramme d'oxygène par litre est donnée par l'équation suivante :

$$DBO_5 = [(DBO_1 - DBO_2) \times F \times V_t / V_e] \quad (\text{mg / l})$$

DBO₁ : concentration initial de l'O₂ dissous (mg / L)

DBO₂ : concentration de l'O₂ dissous après 5 jours (mg / L)

V_t : Volume total de l'échantillon

V_e : Volume Prélevé de l'échantillon.

F: facteur de dilution

6. CONDITIONS DE MESURE :

-Choisir le facteur de dilution le plus significatif possible (voir le tableau (1) de la norme ISO).

-Etalonner l'oxymètre avant l'analyse.

7. Contrôle de qualité

- Utiliser une eau fraîchement distillée.
- Lancer l'analyse de deux blancs.
- Après incubation et analyse la différence entre les résultats des blancs ne doit pas dépasser un(1).
- Lancer l'analyse de l'une des trois dilutions de l'échantillon en double puis comparer les résultats.

8. limite de détection



La limite de détection est comprise entre 3 mg/l et 6 000 mg/l.

9. Référence

ISO : 5815 – 1989 (F)

10. Enregistrement et Révisions du Mode Opérateur Normalisé :

Première révision faite par M^{me} BENSOUILAH et M^{lle} DJOGHLAF –Octobre,2010

Procédures D'operations Standards		ONEDD-LRC Laboratoire Régional de l'environnement
Titre		
Dosage des Sulfides (S)		
Normes internationales:		
ISO : 13358; 1^{ère} édition 1997, 1986 Qualité de l'eau		
(Dosage des sulfures aisément libérables –méthode spectrométrique)		
Les objectifs:	Réalisée par :	
Analyse de l'eau	M^{me} Djoghla	
Date de préparation	Responsable :	
Juin 2008	M^{me} Bensouilah 	
Date d'approbation:	Approuver par:	
octobre 2011	M. MOALI Mohamed 	
1. Paramètre analysé:		
Détermination des sulfures dans les eaux et les eaux usées		
2. Précautions de sécurité:		
La sécurité au laboratoire doit être réalisée pour la sécurité environnementale et la sécurité du personnel de laboratoire. Dans la mesure des éléments dangereux il est demandé de porter des lunettes et/ou un appareil respiratoire si des solvants organiques sont utilisés dans le processus de mesure.		
3. Appareillage, Matériel, Produits Chimiques et Réactifs		
3.1 Appareillage		
(1) Distillateur des sulfures KTC 22501-0016 behr labo- Technic . avec un ballon de distillation à 3 cols de 500ml		
(2) Spectromètre de marque Aquamate.		
(3)PH mètre : 3510 PH Meter.		
(4) Balance analytique _marque :Sartorius-Modèle :BP221S. Max : 220g-d=0,1mg		
(5) Gaz nitrogène 40L/h		
(6) Débitmètres		
(7) Distillateur d'eau		
(8) Absorbeur		
(9) cuve en verre 10mm		
NB: Respecter les instructions du constructeur pour le réglage des paramètres instrumentaux		
3.2 Matériel :		
(1) Fioles jaugées : de capacité 100ml, 500, 1000ml.		
(2) Pipettes jaugées : de capacité 1ml, 5ml, 10ml, 15, 20ml, 25ml.		
<i>Modified: 2011/10/20</i>	<i>SOP No.LRC/SUL/1.01</i>	<i>41/177</i>

NB : Immédiatement avant utilisation, laver soigneusement toute la verrerie à l'acide nitrique à 10% Puis rincer abondamment à l'eau.

3.3 Produits Chimiques et Réactifs:

Utiliser des réactifs de qualité analytique reconnue

3.3 Produits Chimiques et Réactifs:

Utiliser des réactifs de qualité analytique reconnue

3.3.1- Liste des produits chimiques :

N°	Réactifs	Formule chimique	N° de CAS	Masse molaire	Pureté	Marque
1	Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	7 82-00-0	98,07	96 à 98%	Biochem Chemopharma
2	Sodium hydroxyde	NaOH	1310-73-2	40,00	98%	Normapur Prolabo
3	Acétate de Zinc	[Zn (CH ₃ COO) ₂ . 2 H ₂ O]	557-34-6	219,50	99%	Fluka Chemika
4	phénolphthaléine		77-09-8	318,33	99%	ucb 1518
5	Ethanol		64-17-5	46,07	95%	
6	EDTA	(C ₁₀ H ₁₄ N ₂ Na ₂ O ₈ 2H ₂ O)	60-00-4	372,23	99%	Biochem-Chemopharma
7	Sodium sulfide	Na ₂ S X H ₂ O	60-00-4	78,04	32,38%	Merck
8	N-N diméthyle – 1,4 – phenylenediamine dihydrochloride	(C ₈ H ₁₄ Cl ₂ N ₂)	536-46-9	209,12	99%	Fluka.Chemika
9	Ammonium iron(III) sulphate	(NH ₄ Fe (SO ₄) ₂ 12 H ₂ O)	10138-04-2,	482,19	99%	Fluka.Chemika
10	Potassium-2-carboxybenzoate	(C ₈ H ₅ KO ₄)	88-99-3	204 ,23	99,9 à 100,1%	Merck

3.3.2-Préparation des réactifs :

Eau distillée azoté : enrichir un volume d'eau distillé avec le gaz nitrogène N₂ (barbotage pendant 10 à15 min)

Acide sulfurique :

H₂ SO₄ = 1,84 g/ml de marque Biochem Chemopharma C.A.S :7664-93-9
EINECS :231-639-5(96-98%) à 0,25 mole/L.

Solution hydroxyde

de sodium (NaOH) 2 mol/l Dissoudre 80 g d'hydroxyde de sodium de marque R.P Normapur TM AR Prolabo dans l'eau et compléter à 1L.

Solution acétate de Zinc [Zn (CH₃ COO)₂ . 2 H₂O]

Dissoudre 20 g de [Zn (CH₃ COO)₂ .2 H₂O] de marque Fluka Chemika 96458 dans l'eau et ajuster à 1 L.

Solution de phénolphthaléine 0,1% dans l'éthanol.

Ajouter 0,1g de phénolphthaléine de marque ucb 1518 dans 10 ml d'éthanol et ajuster avec l'eau distillée jusqu'à 100 ml.

Solution EDTA (C₁₀H₁₄ N₂ Na₂ O₈ 2H₂O)

Modified: 2011/10/20

SOP No.LRC/SUL/1.01

42/177

Dissoudre 100 g de $(C_{10}H_{14} N_2 Na_2 O_8 \cdot 2H_2O)$ de marque Biochem-Chemopharma à 99% dans 940 ml d'eau tiède.

Solution phtalate (solution tampon) $C_8 H_5 KO_4$ (pH = 4,0 ± 0,1)

Dissoudre 80g de hydrogène phtalate de potassium ($C_8 H_5 KO_4$) de marque Merck 4874.1000 D 6100 dans 920 ml d'eau ; le pH de la solution doit être mesuré PH= 4,0 en utilisant soit le NaOH (1mol/l) ou HCl (1 mol/l).

Solution colour-forming ($C_8 H_{14} Cl_2 N_2$)

Dissoudre 1g de N-N diméthyle - 1,4 - phénylènediamine dihydrochloride ($C_8 H_{14} Cl_2 N_2$) dans 100 ml d'eau et ajouter 100 ml de $H_2 SO_4$, en ajustant à 500 ml avec de l'eau distillée.

Ammonium iron(III) sulfate ($NH_4 Fe (SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$)

Dissoudre 50g de $NH_4 Fe (SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ de marque Fluka.Chemika 09730 dans l'eau + 10 ml acide sulfurique $H_2 SO_4$ et ajuster avec de l'eau jusqu'à 500 ml.

Sulfid stock solution

Dissoudre 0,5 g de $Na_2S \cdot X H_2O$ de marque Chemika 71975 à 32,38% dans l'eau et ajuster à 1000ml.

Solution sulfure standard

Dissoudre 10 ml de Sulfid stock solution et ajuster avec de l'eau à 1000ml

4. Echantillonnage et Prétraitement de L'Echantillon

4.1 Echantillonnage

Le prélèvement doit être fait dans des flacons de verre de 250 ml .

4.2 Prétraitement de L'Echantillon

on ajoute 10 ml de l'acétate de zinc, quelques gouttes de phénolphtaléine et de NaOH jusqu'à l'apparition de la couleur rose et d'un précipité blanc. Analyser l'échantillon dans les 72 h qui suivent le prélèvement et le conserver à 4C° L'échantillon traité doit subir une distillation avant l'analyse.

4.3 Lavage de la verrerie :

Laver la verrerie avec de l'acide nitrique dilué à 10%

4.4 Préparation de la solution standard :

4.4.1 Solution mère de 0.5g/l :

Dissoudre dans une fiole jaugée de 1000ml 0,5 de $Na_2S \cdot X H_2O$ ajuster avec de l'eau azotée. cette solution conservée dans des bouteilles en verre marron, restera stable de 2 à 3 jours.

4.4.2 Solution étalon de sulfures à 0,005mg/l

Pipeter 10ml de la solution étalon mère de sulfures à 0,5g/l dans une fiole de 1000ml, compléter au volume avec de l'eau azotée. Cette solution doit être préparée extemporément.

4.5 Distillation de L'échantillon :

à 250ml de l'échantillon prétraité, ajouter 25ml de la solution tampon phthalate et 5ml de la solution EDTA, faire barboter au gaz nitrogène (40l/h) pendant 30mn puis récupérer le distillat de l'échantillon dans l'absorbant qui contenait au paravent 20ml d'acétate de zinc ; transvaser ensuite le distillat dans une fiole de 100ml

NB :le volume du distillat analysé varie selon la charge et la concentration de l'échantillon

4.6 Solution à blanc

Effectuer un essai à blanc parallèlement au dosage en utilisant une prise d'essai de 100ml d'eau distillée.

4.7 Préparation de la courbe d'étalonnage :

Préparer une série de solutions étalons dans quarts fioles jaugées de 100ml et qui contiennent respectivement 5ml, 10ml et 15ml de la solution étalon à 0,005g/l, y ajouter respectivement : 10ml de la solution color-forming ; 1ml d'iron III et ajuster à 100 avec l'eau azotée, laisser agir 10mn puis mesurer au spectromètre à une longueur d'onde de 665nm dans des cuves en verre.

5. Evaluation et Mesure**5.1 Mesure**

Avant d'effectuer les mesures, régler les paramètres du spectromètre selon les instructions du fabricant et la norme iso:

- (1) insérer les concentrations des standards et la longueur d'onde spécifique au paramètre.
- (2) Régler le zéro de l'appareil : faire passer au spectrophotomètre la cuve remplie d'eau distillée.
- (3) Etalonnage : pour établir la courbe d'étalonnage faire passer successivement les standards par ordre croissant de concentration.
- (4) Après calibration du spectrophotomètre, analyser l'échantillon traité dans les mêmes conditions que les standards .

5.2 Evaluation**5.2.1 Calcul**

- Etablir la fonction d'étalonnage par régression linéaire en utilisant les données obtenues à partir des mesures des solutions d'étalonnage.

La concentration en sulfures est donnée par la relation suivante:

$$S = \frac{\left[\left(Abs_E - Abs_{bk} \right) * pente * 1000 \right]}{V_E}$$

Ou :

S: concentration des sulfures en mg/l.

Abs_E : Absorbance de l'échantillon.

Abs_{bk} : absorbance du blanc.

V_E : Volume de l'échantillon utilisé en ml.

6. Conditions de mesure

- Etalonner le spectrophotometre en faisant le zéro de base avec l'eau distillée
- Régler la longueur d'onde de l'appareil à 460nm

7. Contrôle de qualité

- Analyser le blanc à plusieurs reprises (la différence des absorbances doit tendre vers zéro)
- Analyser un échantillon dont la concentration est connue
- Faire passer un blanc entre l'analyse de deux ou trois échantillons .l'absorbance de ce dernier doit rester stable

8. limite de détection

La présente norme permet l'analyse des sulfures dans les eaux de surface et les eaux usées de 0.04 mg/l à 1.5mg/l

9. Référence :

ISO 13358;1^{ere} édition 15-10-1997 1986 Qualité de l'eau

10. Enregistrement et Révisions des Modes Opératoires Normalisés

Octobre 2010: première révision faite par M^{lle} Djoghlaif



Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement
Observatoire National de l'Environnement et du Développement Durable

Laboratoire Régional Centre



STANDARD OPERATION PROCEDURE

CYANURES

Procédures D'operations Standards

ONEDD-LRC
Laboratoire Régional de l'environnement**Titre:****Dosage des cyanures totaux****Normes internationales**

ISO 6703-1 ; 1984

Qualité de l'eau - Dosage des cyanures totaux

Méthode : spectrométrie à la pyridine / acide barbiturique

Les objectifs:

Analyse de l'eau

Réalisé par

M^{me} ANANE Radhia*Anane*

Date de préparation

Juin 2007

Responsable

M^{me} ANANE Radhia*Anane*

Date d'approbation

Juin 2007

Approuvé par

M. MOALI Mohamed

*M. Moali***1. Élément analysé**

Dosage des cyanures totaux dans les rejets industriels.

2. Domaine d'application

Gamme de mesure est de 0 à 0,2 mg/L.

3. Mesure de sécurité

La manipulation de produits dangereux nécessite de porter des gants et des lunettes de protection. sous la hotte.

4. Appareillage, Matériel, Produits Chimiques et Réactifs**4.1. Appareillage**

- (1) Système de distillation pour les cyanure (Behr.labor - technik)
- (2) Spectromètre (Aquamate)
- (3) Pompe a air (Dr.Bruno Lange typ : Nr-EXK004 220)

4.2. Matériel

- (1) Fioles jaugées (25, 50, 100, 250,500 ml)
- (2) Ballon à distiller à 3 cols de 500 ml
- (3) Réfrigérant à reflux (Réfrigérant de Liebig)
- (4) Absorbent (Protéger contre le refoulement)
- (5) Cuvettes 10 mm
- (6) Pipettes (1, 2, 5,10 ml)

Modified: 2011/10/20

SOP No.LRC/CN/1.01

46/177

4.3. Produits Chimiques et Réactifs

- (1) Hydroxyde de sodium (NaOH)
- (2) Chloramine- T Trihydrateé ($C_7H_7ClNNaO_2S, 3H_2O$)
- (3) Acide succinique ($C_4H_6O_4$)
- (4) Acide chlorhydrique (HCl)
- (5) Acide barbiturique ($C_4H_4N_2O_3$)
- (6) Pyridine (C_5H_5N)
- (7) Standard
- (8) Chlorure d'étain (II) ($SnCl_2, 2H_2O$)
- (9) Sulfate de cuivre (II) ($CuSO_4, 5H_2O$)

Nom du produit	Marque	Formule chimique	Pureté %	N° de CAS
Hydroxyde de sodium	PROLABO	NaOH	98	1310-78-2
Chloramine-T Trihydrateé	Panreac	$C_7H_7ClNNaO_2S,$ $3H_2O$	98-103	204-854-7
Acide succinique	PROLABO	$C_4H_6O_4$	99,5	10-15-6
Acide chlorhydrique	Panreac	HCl		7647-01-0
Acide barbiturique	PROLABO	$C_4H_4N_2O_3$	99	67-52-7
Pyridine	MERCK	C_5H_5N	99,5	110-86-1
Cyanures (Standart) 1000mg/CN	MERCK	CN	$\beta(CN)=1$ 00 $2\pm 5mg/l$	1.19533 0500
Chlorure d'étain (II)	Fluka	$SnCl_2, 2H_2O$	99	
Sulfate de cuivre (II)	MERCK	$CuSO_4, 5H_2O$	99	7758-99-8

5. Echantillonnage et Prétraitement de L'échantillon

Le prélèvement doit être effectué dans des flacons transparents. Immédiatement après le prélèvement ajouter quelque pastilles de NaOH, si nécessaire stockez le au frigo et à l'obscurité.

6. Préparation des réactifs

(1) Sulfate de cuivre (II)

Dissoudre 20g de sulfate de cuivre (II) pentahydraté ($CuSO_4, 5H_2O$) dans 100 ml avec H_2O .

(2) Solution tampon pH 5,4

Dissoudre 3g d'hydroxyde de sodium NaOH dans 25 ml H_2O , ajouter 5,9 g d'acide Succinique ($C_4H_6O_4$) et diluer à 50ml avec H_2O .

(3) Chloramine-T Trihydrateé

Modified: 2011/10/20

SOP No. LRC/CN/1.01

47/177

Dissoudre, dans une fiole jaugée de 50ml. 0,5g de Chloramine-T trihydratée ($C_7H_7ClNNaO_2S, 3H_2O$) ajuster avec H_2O (chaque semaine).

(4) Solution d'acide barbiturique/pyridine

Dissoudre 3 g acide barbiturique dans une fiole de 50 ml avec un peu H_2O + 15 ml pyridine agiter + 3ml de HCL pure. Ajuster avec H_2O

(5) Solution de HCL 1 mol/L

Diluer 8,35 ml d'HCL avec H_2O dans 100 ml

(6) Solution de NaOH 1 mol/L

Diluer 10g de NaOH avec H_2O dans 250 ml

(7) Solution de NaOH 0,4 mol/L

Diluer 8 g de NaOH avec H_2O dans 500 ml

(8) Chlorure d'étain (II) solution.

Dissoudre 42 g de chlorure d'étain (II) dihydraté ($SnCl_2, 2H_2O$) dans 40ml de solution d'acide chlorhydrique 1mol /l et diluer à 100ml avec du H_2O (préparé chaque semaine)

6.1. Préparation des solutions standard.

6.1.1. Solution mère 1g/l cyanure.

C'est un standard certifié par MERCK pouvant rester stable 1 an, si il est conservé dans un frigo à l'obscurité.

6.1.2. Solution étalon fille de 100mg/l.

Pipetter 10 ml de la solution étalon mère des cyanure dans une fiole de 100ml ajuster et avec du NaOH à 0,4 mol/l.

6.1.3 Solution étalon fille de 1mg/l

Pipetter 1 ml de la solution étalon 100mg/l des cyanure dans une fiole de 100ml et ajuster avec du NaOH à 0,4 mol/l.

6.1.4 Solution étalon fille de 0,02mg/l. 0,05mg/l. 0,1 mg/l. 0,2 mg/l.

Les solutions étalons de la courbe de calibration sont préparés à partir de la solution étalon fille de 1mg/l. À l'aide d'une pipette, transfère respectivement dans des fioles. 1ml, 2, 5ml, 10 ml. Ajuster à 25ml. avec du NaOH à 0,4 mol/l. Ces solutions étalons sont utilisées dans le dosage des cyanures totaux.

À l'aide d'une pipette, transfère 10ml de chaque précédente solutions filles dans d'autres fioles de 25 ml doser avec 2ml de la solution tampon pH 5, 4. 4ml d'acide chlorhydrique à 1mol/l, 1ml de la solution chloramine-T, agiter et laisser 5 mn puis 3ml de la solution pyridine/acide barbiturique Ajuster et avec du NaOH à 0,4 mol/l. mesurer après 20mn dans des cuvettes de 10mm d'une longueur d'onde 578 nm

7. Evaluation et Mesure

7.1. Mesure

Mettez dans le ballon à distiller à l'aide d'une éprouvette 100 ml échantillon, 30 ml d'eau distiller. Pipette 10ml de sulfate de cuivre, 2ml de chlorure d'étain 10 ml acide chlorhydrique pipette 10ml de NaOH dans l'absorbeur allumer la pompe en ajustant le débit puis, chauffer pendant 1h thermostat n°5. Recupérer dans une fiole de 25ml le distillat qui se trouve dans l'absorbeur ajuster avec de l'eau distiller

Après de cette solution en prélever 10 ml que l'on dose avec, 2 ml de solution tampon pH 5,4. 4 ml Acide chlorhydrique (1mol/l), 1 ml de la solution de Chloramine-T, agiter et laisser 5 minutes. 3 ml solution pyridine/acide barbiturique. Ajuster dans une fiole de 25 ml avec NaOH 0,4 mol/l Mesurer après 20min dans des cuvette 1cm. Longueur d'onde 578 nm

7.2. Evaluation

$$\frac{(ma - mb) \times 1000}{V_s}$$

ma : est la teneur en cyanures, en milligrammes de la solution d'essai lue sur la courbe d'étalonnage

mb : est la teneur en cyanures en milligrammes de la solution d'essai à blanc

V_s : est le volume en millilitre d'échantillon

8. Contrôle de qualité

Dû à l'instabilité de quelques solutions (Chlorure d'étain (II) et Chloramine-T Trihydrateé) il est préférable de les préparer chaque semaine.

9. Limite de détection

0,02 à 2mg/L

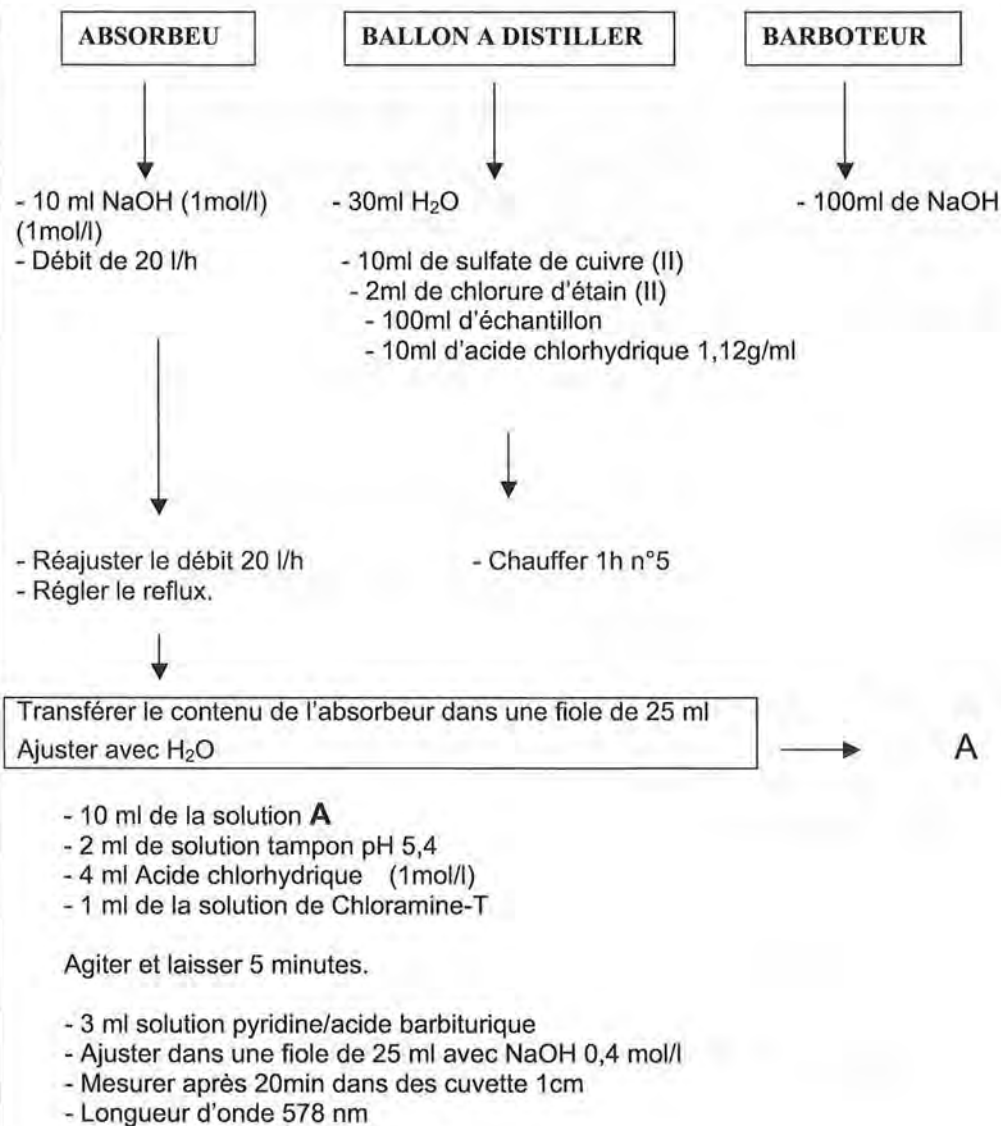
10. Référence

ISO 6703-1 ; 1984

11. Enregistrement et les révisions des modes opératoires normalisés

Mai, 2011: première révision faite par M^{me} ANANE Radhia

12. Schéma de Procédure au Niveau du Laboratoire







**Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement
Observatoire National de l'Environnement et du Développement Durable**

Laboratoire Régional Centre



STANDARD OPERATION PROCEDURE

Fluorures

Procédures D'operations Standards		ONEDD-LRC Laboratoire Régional de l'environnement
Titre: Dosage des Fluorures		
Normes internationales: ISO : 10359-2 ; 1994 Qualité de l'eau (Dosages fluorures totaux liés inorganiquement après distillation)		
Domaine : Analyse de l'eau	Réalisée par : M ^{me} . TIBECHE	
Date de préparation Juin 2006	Responsable : M ^{me} . TIBECHE 	
Date d'approbation: octobre 2011	Approuvé par : M. MOALI Mohamed 	
1. Élément analysé: La présente méthode est destinée à la détermination des fluorures totaux inorganiques. La méthode est applicable dans les eaux usées dont la concentration inorganique en ions Fluorure est supérieure à 0,2 mg /L. La séparation du Fluor se fait par distillation en présence d'un mélange d'acides phosphorique et sulfurique.		
2. Précautions de sécurité: La sécurité en laboratoire doit être réalisée pour la sécurité environnementale et la sécurité du personnel de laboratoire. Cette méthode implique la manipulation et l'ébullition de solutions d'acide sulfurique et phosphorique, il est recommandé de travailler sous la hotte aspirante à cause des émanations, et de porter des vêtements de protection, des gants et un masque.		
3. Appareillage, matériel, produits chimiques et réactifs		
3.1 Appareillage		
1 Millivoltmètre: 654 pH meter , de marquée Metrohm Herisau, type: 1.654.00		
2 Electrode de fluorure: IONALYZER combinaison fluorure 96-09-00 de marquée Orion Research Incorporated USA.		
3 Chauffe Ballon de marque Wittmann, modele: Heraeus, type: 42/250.		
4 Appareillage de distillation pour dosage des fluorures totaux (Bestimmung Gesamtfluorid FBA), de marquée Labor-Technik.		
5 Thermomètre		
6 Balance analytique. marquée SARTORIUS model BP 221S max: 220g; d=0.1 mg.		
7 Etuve de séchage, réglable à 105 ±2 °C, de marquée MEMMERT		
8 Agitateur magnétique de marquée HEIDOLPH, type MR 1000.		
9 Dessiccateur.		
<i>Modified: 2011/10/20</i>		<i>SOP No.LRC/FLU/1.01 51/177</i>

3.2 Matériel :

- 1 Fioles jaugées : de capacité, 100ml, 500ml.
- 2 Pipettes à un trait : de capacité 1ml, 2ml, 5ml, 10ml, 20ml, 25ml.
- 3 Becher en polyéthylène de 80ml.
- 4 Becher de 100 ml.
- 5 Becher d'un litre (1L).
- 6 Ampoule a décantier de 250 ml munie d'un robinet.
- 7 Ballon a distillé de 250 ml.
- 8 Eprouvette graduée de 25 et 50 ml.
- 9 Bouteille jaugée.
- 10 Barreaux magnétiques.

3.3 Produits chimiques et réactifs:

Utiliser des réactifs de qualité analytique reconnue

N°	réactifs		CAS	Masse	pureté	marque
1	Sulfate d'argent	AgSO ₄	10294-26-5	311,79g/mol	99,50%	NORMAPUR
2	Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	7664-93-9	98,07g/mol	95-97%	FLUKA.
3	Acide chlorhydrique	HCl	7647-01-0	36,46g/mol	36,5%	Merck
4	Acide phosphorique	H ₃ PO ₄	7664-38-2	1,68g/l	98%	NORMAPUR
5	Hydroxyde de sodium	NaOH	1310-73-2	40g/mol	98%	CHEMINOVA
6	Rouge de méthyle	C ₁₅ H ₁₄ N ₃ NaO ₂	493-52-7	269,31 g/mol	pH = 4,5-6,2	MERCK
7	Ethanol	C ₂ H ₅ OH	64-17-5	46,07 g/mol	99,8%;	MERCK
8	Acide acétique	CH ₃ COOH	64-19-7	60,05 g/mol	100%;	NORMAPUR
9	CDTA (trans-1,2-diaminocyclohexane /N,N',N',N'-tetraacetic acid	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₈ · H ₂ O	125572-95-4	0,79 g/ml	98%	MERCK
10	Fluorure de sodium	NaF	7681-49-4	41,99 g/mol	98%	FLUKA.
11	Chlorure de sodium	NaCl	7647-14-5	58,44g/mol	99,50%	MERCK

3.4 Préparation des réactifs :

Solution rouge de méthyle :

Dissoudre 0,2g de rouge de méthyle dans 500 ml d'éthanol.

Solution hydroxyde de sodium 5mol/L :

Dissoudre 100g d'hydroxyde de sodium dans 500 ml d'eau distillée.

Solution TISAB :(TOTAL IONIC STRENGTH ADJUSTMENT BUFFER)

Modified: 2011/10/20

SOP No.LRC/FLU/1.01

52/177

Dans un bécher d'un litre (1l), dissoudre 58g de NaCl dans 57 ml d'acide acétique glacial (1,05g /L) et 500 ml d'eau distillée.
Ajouter 150 ml de solution hydroxyde de sodium 5mol/L et 4g de TITRIPLEX® IV.
Agiter, puis ajuster le pH à 5,2 avec la solution de solution hydroxyde de sodium.
Transférer le mélange dans une fiole de 1000 ml et compléter avec de l'eau distillée.
Transvaser dans une bouteille jaugée.

4. Echantillonnage et prétraitement de l'échantillon

Le prélèvement doit être effectué dans des flacons transparents en polyéthylène, rincés préalablement à l'eau distillée.

La conservation des échantillons ne peut avoir lieu. De ce fait, l'analyse doit être effectuée le jour même ou dans les 3 jours qui suivent le prélèvement.

4.1 Lavage de l'appareillage:

Réactivation de l'électrode de fluor :

Laver la paroi externe de l'électrode avec de l'eau distillée,

Remplir l'électrode (à l'intérieur) avec une solution électrolyte de chlorure de potassium 3 mol/l (KCl).

Plonger l'électrode dans de l'eau distillée.

Laver le distillateur avec de l'eau distillée (faire une distillation avec volume d'eau distillée)

4.2 Préparation de la solution standard

4.2.1 Solution mère 1 g/l de fluorure de sodium :

Dessécher au préalable le fluorure de sodium (NaF) dans l'étuve à 150° C pendant 4 h. et refroidir dans un dessiccateur.

Peser 2,210 g de NaF desséché et dissoudre dans 1000 ml d'eau distillée.

4.2.2 Préparation du standard de 50 mg/l :

Prélever 5 ml de la solution mère à l'aide d'une pipette jaugée et les mettre dans une fiole jaugée de 100 ml et compléter le volume avec de l'eau distillée. Le standard doit être préparé le jour même de l'analyse

4.2.3 Préparation des standard 0,2 - 0,5 - 1,0 - 5,0 et 10 mg/l:

À partir de la solution standard 50 mg/l; prélever les volumes indiqués dans le tableau 1 correspondant à chaque concentration et compléter à 100 ml avec de l'eau distillée.

(Tableau: 1)

mg/l	10	5	1	0,5	0,2
ml	20	10	2	1	0,4

4.3 Prétraitement de L'Echantillon

A l'aide du dispositif de distillation, procéder a la distillation de l'échantillon comme suit:

- Dans la fiole de récupération de 500 ml, mettre 20 ml de la solution d'hydroxyde de sodium a 5 mol/L.
 - Dans le ballon a distillé mettre 50 ml de l'échantillon, et le placer sur le chauffe ballon du distillateur.
 - Avec précautions, mettre dans l'ampoule a décanté, 60 ml d'acide sulfurique et 10 ml d'acide phosphorique.
 - Placer l'ampoule au dessus du ballon de distillation et la vider goutte a goutte dans ce dernier
 - Remplir le générateur de vapeur avec de l'eau distillée et démarrer la distillation.
 - des le démarrage de l'ébullition du contenu du ballon a distille, ajuster le flux de vapeur a 10ml/min.
 - continuer à chauffer jusqu'à 155°C et la température doit rester approximativement constante.
 - Arrêter la distillation lorsque le volume du distillat atteint 450 ml environ.
 - Rincer le condensateur avec une petite portion d'eau distillée.
- Voir le schéma du distillateur en 11.2.

4.4 Solution à blanc

Procéder comme décrit en 4.3 en remplaçant l'échantillon par 50 ml d'eau distillée.

5. Evaluation et Mesure

5.1 Préparation de la mesure et Calibration:

5.1.1 Conditionnement de l'électrode :

Afin d'améliorer la réponse de l'électrode, avant les mesures mettre la solution 1 dans le bécher dont la composition est décrite dans le tableau : 2 sur un agitateur magnétiques règle sur une faible agitation, immerger l'électrode pendant 1h.

(Tableau: 2)

N° de solution	[F](mg/l)	solutions standard (ml)	TISAB (ml)
1	0,2	25	25
2	0,5	25	25
3	1	25	25
4	5	25	25
5	10	25	25

5.1.2 Calibration :

Après le conditionnement de l'électrode, procéder a l'établissement de la courbe d'étalonnage comme suit.

Les solutions standards de calibration sont préparées suivant le tableau: 2 dans des béchers.

Rincer et immerger l'électrode dans la solution 1 pendant 10mn, afin d'effectuer la lecture des millivolts correspondants. Porter les valeurs obtenues sur un papier logarithmique millimétré, en fonction de la concentration des solutions titrée

5.2 Mesure

- Neutraliser le distillat avec la solution de rouge de méthyle goutte à goutte jusqu'à obtention d'une coloration jaunâtre.
- Neutraliser le distillat avec l'acide sulfurique goutte à goutte pour obtenir une coloration rose à rouge.
- Ajuster le volume du distillat à 500 ml avec de l'eau distillée.
- Dans un bécher de 80ml mettre ; à l'aide d'une pipette: 25 ml du distillat et 25 ml de la solution TISAB.
- s'assurer que le pH est de $5,2 \pm 0,2$, ajuster si nécessaire avec la solution d'hydroxyde de sodium 5mol/L ou de l'acide chlorhydrique.
- Mettre le bécher sur un agitateur magnétique réglé sur une faible agitation.
- immerger l'électrode en la laissant fixe.
- Après 10 min de stabilisation de la valeur, noter la lecture.

5.2 Evaluation

5.2.1 Calcul

La concentration en Fluorures, exprimée en milligramme de fluorure par litre est donnée par l'équation:

$$P [F] = \frac{VD (PF, D - PF, 0)}{V}$$

Où:

P [F] : Concentration en milligrammes par litre en ion fluorure dans l'Echantillon

PF, D : Concentration en milligrammes par litre en ion fluorure dans la distillation de l'échantillon

PF, 0 : Concentration en milligrammes par litre en ion fluorure dans la distillation du blanc

VD : Volume en millilitre du distillat

V : Volume en millilitre de l'échantillon d'eau à analyser

5.2.2 Expression des résultats :

Arrondir les résultats à la valeur 0.01 mg/l la plus proche.

6. Condition de mesure

Lavée l'appareillage de distillation avant chaque distillation d'un échantillon

7. Contrôle qualité

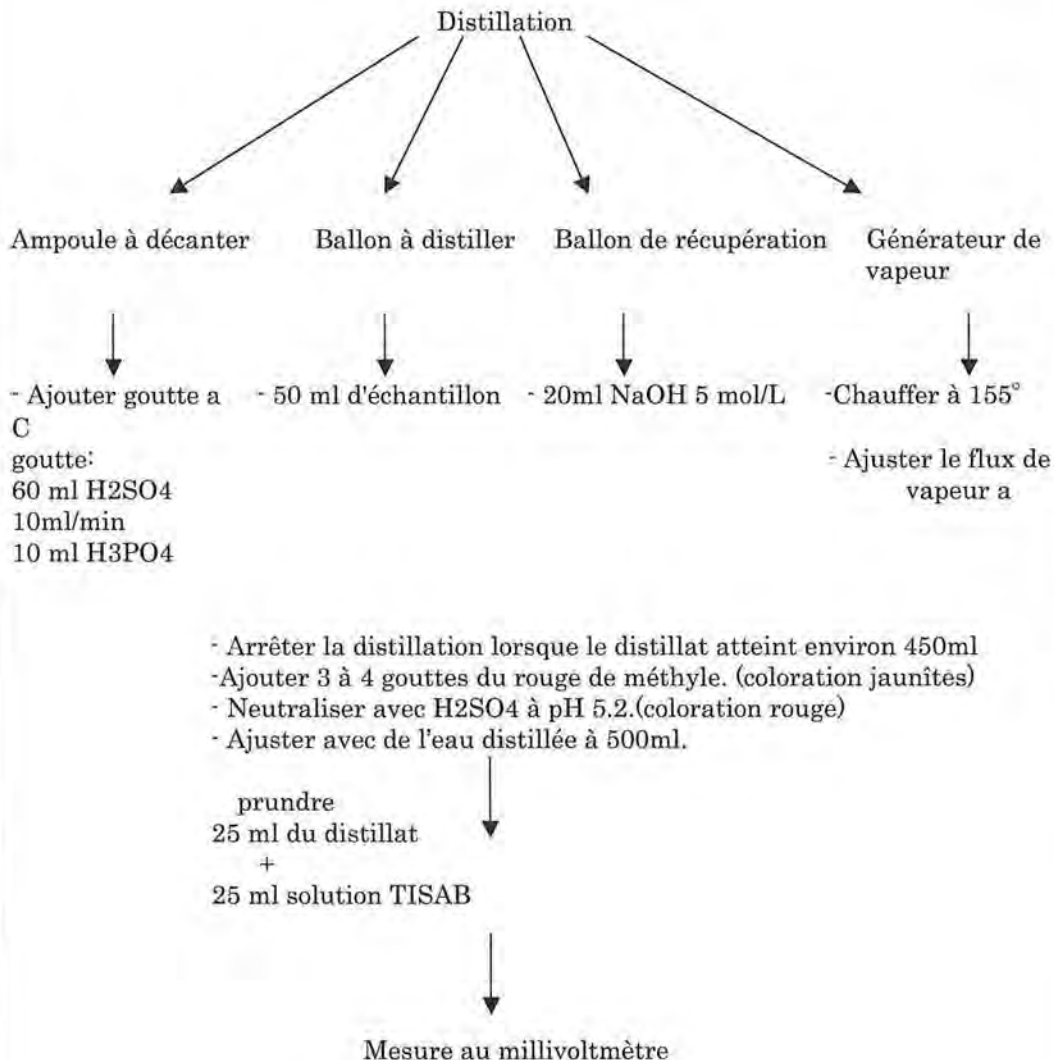
- Refaire la mesure d'un standard en fin de mesure des échantillons.

8. Limite de détection

Limite inférieure est de 0.2mg/L

9. Référence

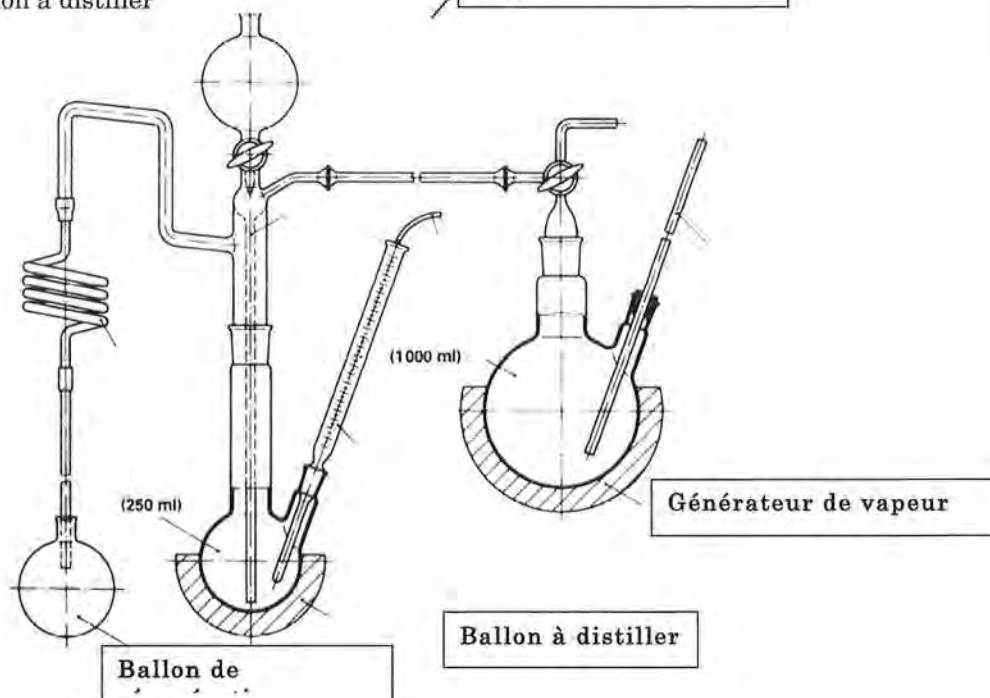
Norme internationale : ISO : 10359-2 ; 1994

10. Schémas de procédure au niveau de laboratoire :**10.1 Schéma de la procédure de distillation:**

10.2 Schéma du distillateur :

Ballon à distiller

Ampoule à décanter



Ballon de

Ballon à distiller

11. Enregistrement et révisions des modes opératoires normalisésOctobre, 2010: première révision faite par : M^{me} TIBECHE et M^{me} DAOUADJI

Modified: 2011/10/20

SOP No.LRC/FLU/1.01

58/177

Procédures D'operations Standards		ONEDD-LRC Laboratoire Régional de l'environnement	
Titre: Dosage de l'Indice de Phenols			
Norme internationale: ISO : 6439; 1994 Qualité de l'eau Dosage De l'indice de phénols à l'Amino -4 antipyrine, (Méthode spectrométrique).			
Les objectifs: Analyse de l'eau		Réalisée par : M ^{lle} . GUERAINI Chaneze	
Date de préparation Juillet 2006		Responsable du paramètre M ^{me} Bensouilah 	
Date d'approbation: octobre 2011		Approuvé par: M. Mohamed MOALI 	
1. Paramètre analysé Analyser L'indice phénols dans l'eau environnementale.			
2. Précautions de sécurité La sécurité au laboratoire doit être réalisée pour la sécurité environnementale et la sécurité du personnel de laboratoire. Dans la mesure des éléments dangereux il est demandé de porter des lunettes et/ou un appareil respiratoire si des solvants organiques sont utilisés dans le processus de mesure.			
3. Appareillage, Matériel, Produits Chimiques et Réactifs			
3.1 Appareillage (1) Spectromètre de marque Aquamate permettant de travailler à 510nm et des cuves en verre de 10mm. (2) Distillateur de type Julabo.F12 avec un ballon de distillation d'un litre (3) Refroidisseur de type (4) pH-mètre de type 3510 NB : Respecter les instructions du constructeur pour le réglage des paramètres instrumentaux			
3.2 Matériel : (1) Fioles jaugées : de capacité 100ml, 1000ml. (2) Pipettes jaugées: de 2ml, 5ml, 10ml, 20ml, 25ml, 50ml . (3) Eprouvette. (4) Bêchers. NB : Immédiatement avant utilisation, laver soigneusement toute la verrerie à l'acide nitrique tiède, dilué, à environ 2mol/l (par exemple, en laissant tremper 24h). Puis, rincer abondamment à l'eau.			
Modified: 2011/10/20		SOP No.LRC/PHE/1.01 59/177	

3.3 Produits Chimiques et Réactifs:

Utiliser des réactifs de qualité analytique reconnue.

3.3.1-Liste des produits chimiques :

N°	Réactif	Formule chimique	N° de CAS	Masse molaire	Pureté	Marque
1	Amino-4 antipyrine	(C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O)	83-07-8	107,5	98%	Aldrich F. W
2	Hexacyanoferrate (III) de potassium	C ₆ FeK ₃ N ₆	13746-66-2	329,26	98%	Fluka Chemika
3	d'ammonium chloride	NH ₄ Cl	12125-02-9	53,49	99,5%	Normapur
4	tartrate double de potassium et de sodium	(NaKC ₄ H ₄ O ₆)	6381-59-5	282,23	99%	Merck
5	d'hydroxyde d'ammonium	NH ₄ OH	215-647-6	17,03	25%	Fluka Chemika
6	Sulfate de cuivre (II) pentahydrate	(CuSO ₄ 5H ₂ O)	7758-99-8	249,8	99 à 100,5%	Merck
7	cristaux de phénols	C ₆ H ₅ OH	108-95-2]	94,12	99 à 100,5%	Zeer Zuiver
8	Hydroxyde de sodium	NaOH	1310-73-2	40,00	98%	Normapur
9	Acide chlorhydrique	(HCl)	64-19-7	36,46	37%	Biochem
10	Acide phosphorique	H ₂ SO ₄	7664-38-2	98,07	96 à 98%	Biochem
11	Pierres ponce		08/09/1332	158,03	-	Wako
12	Méthyl orange	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S	547-58-0;	327,3	-	Nemtech LTD

- **Amino-4 antipyrine** (C₁₁ H₁₃ N₃O) solution à 20g/l: Dissoudre 1g de 4 amino antipyrine(C₁₁ H₁₃ N₃O) de marque Aldrich F. W. 203. 25 .m,p 10 à 98 % dans l'eau et diluer à 50ml, préparer ce réactif extemporanément

- **Hexacyanoferrate (III) de potassium** , solution à 80 g/l : Dissoudre 4 g d'hexacyanoferrate (III) de potassium produit de marque Fluka Chemika 60310: 98,0% dans l'eau et ajuster à 50 ml

- Solution tampon pH=10

Dissoudre 8,5 g d'ammonium chloride NH₄Cl de marque R.P Normapur 21 236.291 prolabo, 50g de tartrate double de potassium et de sodium (NaKC₄ H₄O₆)de marque Merck 8087.0500 (99%) , dans 175ml d'eau .ajouter 37,5ml d'hydroxyde d'ammonium NH₄OH de marque Fluka C hemika 09860 et diluer avec de l'eau à 250ml.

-**Sulfate de cuivre (II) pentahydrate** (CuSO₄ 5H₂O) solution à 100g/l: Dissoudre 19 g de sulfate de cuivre pentahydraté(CuSO₄ 5H₂O) produit de marque Merck .2790.0250 à (99,0%) dans de l'eau et diluer a 100ml.

-**Phénol solution mère** à 1 g/l : Dissoudre 1,00g de cristaux de phénolsC₆H₅OH Produit de marque Zeer Zuiver_ heigt purity reinst 7726 Ph. EUR dans de l'eau et compléter à 1000ml.

-**Phénol solution étalon** à 0,01 g/l de C₆H₅OH

Diluer 10,0 ml de solution mère de phénol dans une fiole et ajuster à 1000ml, 1 ml de cette solution étalon contient 0.01 mg de C₆H₅OH préparez cette solution le jour même

-Hydroxyde de sodium solution à 2,5mol/l Dissoudre 10g de NaOH de marque R.P Normapur TM AR Prolabo dans l'eau et compléter à 100 ml.

-Acide chloridrique (HCl) ρ :1.19 g/ml

-Acide phosphorique ρ : 1,70 g/ml

-Acide phosphorique, solution 1 +9

Mélanger 1 volume d'acide phosphorique avec 9 volumes d'eau

-Méthyle orange (indicateur coloré) : Nemtech LTD : Dissoudre 0,05 g de méthyle orange dans l'eau et diluer à 100ml.

- Pierres ponce

4. Echantonnage et Prétraitement de L'Echantillon

4.1 Washingmethod (lavage of appareillage):

4.2 Préparation de la solution Standard

4.2.1 Solution mère de phénol à 1.0g/l :

Dissoudre dans une fiole jaugée de 1000ml, 1gr de cristaux de phénol puis ajuster. Cette solution se conserve une semaine à 4°C.

4.2.2 Solution étalon de phénol à 0,01g/l de phénol :

Pipeter 10ml de la solution étalon mère de phénol dans une fiole de 1000ml ajuster au trait de jauge puis agiter. Cette solution est préparée extemporément.

4.3 Prétraitement de L'Echantillon

Les échantillons sont recueillir dans des bouteilles en verre. si les échantillons ne seront pas analysés dans les 4h qui suivent l'analyse ;ils doivent être conservés de la manière suivante : Acidifier l'échantillon à un pH 4 avec l'acide phosphorique(solution 1+9) y ajouter 1g/l de sulfate de cuivre , le conserver à 5=°c puis l'analyser dans les 24h qui suivent.

4.3.1 Distillation de L'échantillon :

a. Transvaser 500ml de l'échantillon déjà conservé dans la fiole de distillation de un litre

b. Ajouter 3 à 4 gouttes de méthyle orange et quelques boules de pierres ponce.

c. Ajuster le pH entre 1 et 2 avec la solution d'acide phosphorique (1+9).

d. placer le dispositif de distillation avec précaution.

e. allumer le distillateur ainsi que le refroidisseur.

f. Régler le distillateur au thermostat 10 puis le baisser à 8 dès l'apparition des premières gouttes de distillation.

g. quand le volume de l'échantillon distillé atteint les400ml,etidre le système de distillation puis rajouter au ballon de distillation 100ml d'eau distillé ,remonter le système de distillation à nouveau ,régler le thermostat à 10, puis à 9 des l'apparition des premières gouttes de distillation.

h. Quand le volume du distillat atteint les 500ml,éteigner le distillateur ,puis rincer le dispositif avec un petit volume d'eau distillé .

NB : Si le distillat est trouble une deuxième distillation s'avère nécessaire (voir l'article 4.5.2 de la norme ISO).

4.4 Solution à blanc

Effectuer un essai à blanc parallèlement au dosage en utilisant une prise d'essai de 100ml d'eau distillée.

4.5 Solution d'étalonnage de Phénols :

Préparer une série de solutions étalons dans quarts fioles jaugées de 100ml et qui contiennent respectivement 0ml, 2ml, 5ml et 10ml de la solution étalon à 0,01g/l ,ajouter respectivement : 5ml de la solution tampon ,2ml de la solution d'amino -4 antipyrine et 2ml de la solution d'hexacyanoferrate, puis ajuster à 100ml avec l'eau distillée et laisser reposer 10mn , passer au spectromètre à une longueur d'onde de 510nm dans des cuves en verre de 10 x 10 mm.

5. Evaluation et Mesure**5.1 Mesure**

Avant d'effectuer les mesures, régler les paramètres du spectromètre selon les instructions du fabricant et la norme ISO en question:

- 1) Allumer l'appareil
- 2) Insérer les concentrations des standards.
- 3) Etalonnage : étalonner l'appareil en faisant le zéro de base avec l'eau distillée.
- 4) Faire passer les standards, puis établir la courbe de calibration et noter les absorbances.
- 5) analyser le distillat de l'échantillon. Ce dernier doit subir les mêmes étapes de traitement que les standards.

Remarque :

- 1) Etablir une nouvelle courbe d'étalonnage à chaque analyse.
- 2) Le volume du distillat de l'échantillon prélevé varie selon la nature et la charge de ce dernier (10, 20, 25, 50 ou 100ml).

5.2 Evaluation**5.2.1 Calcul**

- Etablir la fonction d'étalonnage par régression linéaire en utilisant les données obtenues à partir des mesures des solutions d'étalonnage.

L'indice de phénol exprimé en milligramme par litre est donné par la formule suivante :

$$I_p = (Abs_e - BK) \times \text{pente} \times V_t / V_e \times 1000 / V_t \text{ (mg / l)}$$

- I_p : Indice phénol
 Abs : Absorbance de l'échantillon
 BK : Absorbance du Blanc
 V_t : Volume Total du distillat
 V_e : Volume de l'échantillon prélevé

6. Conditions de mesure:

- Etalonner le spectrophotometre en faisant le zéro de base avec l'eau distillée.
- Régler la longueur d'onde de l'appareil à 510nm.

7. Contrôle de qualité:

- Analyser le blanc à plusieurs reprises (la différence des absorbances doit tendre vers zéro).
- Analyser un échantillon dont la concentration est connue
- Faire passer un blanc entre l'analyse de deux ou trois échantillons .l'absorbance de ce dernier doit rester stable.

8. Limite de détection:

La présente norme permet l'analyse de l'indice de phénols dans les eaux de surface et les eaux résiduaires.

La limite de détection : Indice de phénols > 0.10 mg/l

9. Reference

Norme ISO 6439 – NA 2065 – Première édition : 1994 .

10. Enregistrement et Révisions du Mode Opérateur Normalisé :

Novembre, 2010 : Première révision faite par M^{me} Bensouilah et M^{lle} Djoghlaif



**Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement
Observatoire National de l'Environnement et du Développement Durable**

Laboratoire Régional Centre



STANDARD OPERATION PROCEDURE

Huiles et Graisses

Procédures D'operations Standards

ONEDD-LRC
Laboratoire Régional de l'environnement**Titre:**

Dosage des Huiles et Graisses

Normes internationales:**Méthode JIS 0102.24.2 - Qualité de l'eau****(Dosage des matières extractibles par l'Hexane (huiles et graisses))****Domaine :**

Analyse de l'eau

Réalisée par :

Mme. DAOUADJI

Date de préparation

Juillet 2006

Responsable :M. TIBECHE **Date d'approbation:**

octobre 2011

Approuvée par :M. MOALI Mohamed **1. Paramètre analysé :**

Par la méthode d'extraction liquide-liquide dans les eaux environnementales, les huiles et graisses sont extraites de l'échantillon, acidifié à pH environ 4 par l'hexane et dosées après évaporation du solvant organique.

2. Précautions de sécurité:

La sécurité en laboratoire doit être réalisée pour la sécurité environnementale et la sécurité du personnel de laboratoire. Dans cette mesure; il est demandé de porter des lunettes et un appareil respiratoire à cartouche chimique car des solvants organiques sont utilisés durant la mesure ; et la manipulation doit s'effectuer sous la hotte aspirante.

3. Appareillage, matériel, produits chimiques et réactifs**3.1 Appareillage**

- (1) Etuve de séchage, réglable à 75°C marque MEMMERT.
- (2) Bain marie.
- (3) Balance analytique: marque SARTORIUS model BP 221S max: 220g; d=0.1
- (4) Centrifugeuse marque HETTICH Universal 2S type :1200.

NB : Respecter les instructions du constructeur pour le réglage des paramètres instrumentaux.

3.2 Matériel :

- (1) Ampoules à décantation avec robinet et munies de bouchons ; d'une capacité de 1000ml et 250 ml.
- (2) Supports pour ampoules à décantation.
- (3) Dessiccateur.

Modified: 2011/10/20

SOP No.LRC/HUG/1.01

64/177

- (4) Eprouvette de capacité de 1000 ml.
- (5) Capsules en verre.
- (6) Spatule.
- (7) Entonnoirs.
- (8) papier filtre standard marque FIORONI, référence: 0122A0006 ; Dim:100 mm.

3.3 Produits chimiques et réactifs:

Utiliser des réactifs de qualité analytique reconnue

N°	Réactifs		CAS	Masse	pureté	marque
1	Acide chlorhydrique	HCl	7647-01-0	36,46g/mol	36,5-38 %	Merck
2	Sulfate de sodium anhydre	NaSO ₄	7757-82-6	142,04g/mol	99%	Merck
3	Hexane	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	110-54-3	86,18g/mol	99%	Pancreac

4. Echantillonnage et prétraitement de l'échantillon

Le volume d'échantillon a prélevé est de 1000 ml dans une bouteille en verre marron et conservation l'échantillon dans un pH < 4 en ajoutant de d'acide chlorhydrique.

4.1 Lavage de l'appareillage:

Avant utilisation, laver soigneusement toute la verrerie abondamment à l'eau savonneuse.

Bien la rincer a l'eau de robinet et puis a l'eau distillée.

Rincer a l'hexane.

Mettre à sécher les capsules dans l'étuve.

Après séchage, mettre les capsules dans le dessiccateur.

4.2 Solution à blanc

Le blanc est réalisé avec 50 ml d' hexane passé à travers un filtre contenant un peu de sulfate de sodium dans une capsule préalablement pesée.

5. Evaluation et Mesure

5.1 Mesure

Le volume de l'échantillon est vérifié à l'aide d'une balance.

Et on doit calculer le volume de l'échantillon a analysé comme suit :

La pesée de la bouteille d'échantillon pleine (p2) ;

La pesée de la bouteille d'échantillon vide (p1) ;

$$p2 - p1 = V_e \text{ (ml) ;}$$

V_e : est le volume de l'échantillon en ml ; en considérant sa masse volumique égale a 1g/ml.

Mettre l'échantillon dans l'ampoule a décanté de 1000ml

Acidifier avec HCl (pH inférieur à 4) pour casser les émulsions.

-Première extraction: ajouter de l'hexane

Agitation de l'ampoule environ 5 mn en faisant attention de dégager les gaz plusieurs fois.

Remettre l'ampoule sur le support et attendre la séparation des 2 phases.

Remettre la partie "eau" dans le flacon d'échantillonnage et transférer la partie "solvant" dans l'ampoule à 250 ml.

Mettre l'ampoule de 1000ml au dessus de celle de 250 ml et bien rincer ses parois avec de l'eau distillée.

-Deuxième extraction: remettre l'échantillon dans l'ampoule de 1000ml et rincer le flacon vide avec de l'hexane et le mettre dans l'ampoule.

Agitation de l'ampoule environ 5 mn en faisant attention de dégager les gaz plusieurs fois

Remettre l'ampoule sur le support et attendre la séparation des 2 phases.

Remettre la partie "eau" dans le flacon d'échantillonnage et transférer la partie "solvant" dans l'ampoule à 250 ml.

Mettre l'ampoule de 1000ml au dessus de celle de 250 ml et bien rincer ses parois avec de l'eau distillée.

Le volume total de l'hexane ne doit pas dépasser 50 ml.

Rincer plusieurs fois l'hexane avec de l'eau distillée afin d'enlever les impuretés.

L'hexane doit être clair et sans impuretés. Si c'est le cas (présence d'impuretés), centrifuger et récupérer l'hexane dans l'ampoule de 250 ml.

Rajouter le sulfate de sodium (NaSO₄) sur les parois internes de l'ampoule et faire tourner lentement l'hexane dessus pour enlever d'éventuelles traces d'eau.

Filtration de l'hexane à travers un papier filtre plié en forme de cône mit dans un entonnoir au dessus d'une capsule en verre préalablement pesée.

Disposer sur un bain mairé à 85 ° jusqu'à évaporation totale de l'hexane (sous la hotte)

Mettre les capsules à l'étuve à 75 ° C durant environ 30 mn

Pesée des capsules

5.2 Evaluation

5.2.1 Calcul

La concentration en masse ρ [HetG] Huiles et graisses exprimée en milligrammes par litre, dans l'échantillon d'eau à l'aide de l'équation :

$$\rho[\text{HetG}] = \frac{(P_e - P_0) * 1000}{V_e}$$

Où

$$P_e = P_{p_e} - P_{v_e}$$

P_{p_e} : Le poids de la capsule pleine de l'échantillon

PV_a: Le poids de la capsule vide de l'échantillon

$$P_0 = Pp_0 - Pv_0$$

Pp₀: Le poids de la capsule pleine du blanc

PV₀: Le poids de la capsule vide du blanc

Ve: Le volume de l'échantillon.

7. Expression des résultats

Arrondir a deux chiffres significatifs.

8. Contrôle de qualité:

- S'assurer de la calibration des balances.
- Mesurer le volume de l'échantillon (2fois) par pesée.

9. Limites de dosage:

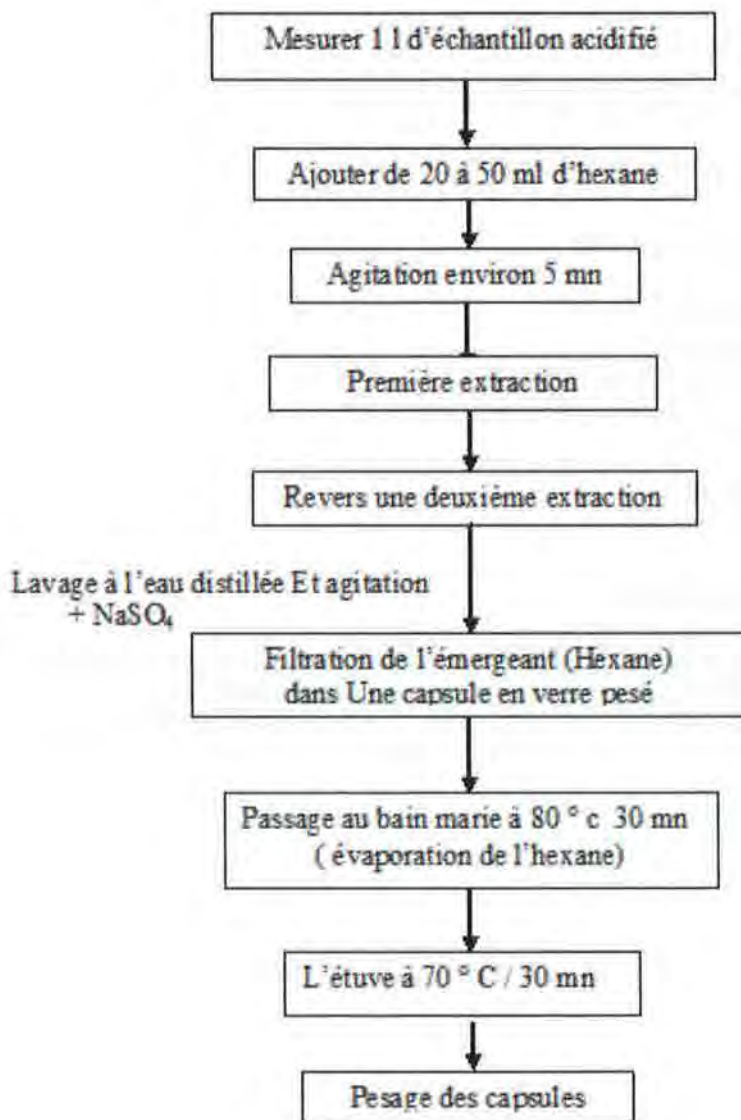
La limite inférieure de dosage est d'environ 2 mg/L.

10. Gestion des déchets



Les déchets de l'hexane sont récupérés et disposés dans un jerrycan spécifique.
Les filtres usagés sont jetés avec les déchets solides de laboratoire.
L'échantillon est neutralisé avec NaOH et jeté dans le réseau d'assainissement.

11. Référence

Norme Japonaise : JIS K 0102.24.2

12. Schéma de la procédure au niveau du laboratoire :**13. Enregistrement et révisions des modes opératoires normalisés**

Octobre, 2010: première révision faite par : Mme TIBECHE et Mme. DAOUADJI.

Procédures D'operations Standards		ONEDD-LRC Laboratoire Régional de l'environnement
Titre: Dosage du Chrome Hexavalent (Cr VI)		
Normes internationales: ISO : 11083 ; 1994 Qualité de l'eau (Dosage du Chrome hexa valent - Méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire avec le 1,5-diphenylcarbazide)		
Domaine : Analyse de l'eau	Réalisée par : M^{me} DAOUADJI	
Date de préparation Juillet 2006	Responsable : M^{me} TIBECHE 	
Date d'approbation: octobre 2011	Approuvé par : M. MOALI Mohamed 	
<p>1. Élément analysé: Chrome hexavalent dissous est recherché dans les échantillons d'eau dans une gamme de détection de 0,05 à 3 mg/l. Cette méthode s'applique en l'absence de substances oxydantes ou réductrices responsables des changements de valences du chrome. Après le prétraitement de l'échantillon; il y a formation d'un complexe chrome-1,5-diphenylcarbazone rouge- violet. L'absorbance de ce complexe est alors mesurée à une longueur d'onde de 550 nm.</p> <p>2. Précautions de sécurité: La sécurité en laboratoire doit être réalisée pour la sécurité environnementale et la sécurité du personnel de laboratoire. Cette méthode implique la manipulation de solutions d'acide phosphorique, il est recommandé de travailler sous la hotte aspirante à et de porter des vêtements de protection, des gants et un masque. Le dichromate de potassium est carcinogène.</p> <p>3. Appareillage, matériel, produits chimiques et réactifs</p> <p>3.1 Appareillage (1) Spectromètre de marque THERMO Electron Corporation ; model : Helios Aquamate permettant de travailler à 550nm de longueur d'onde avec des cuves en verre de 10mm. (2) PH-mètre de marque JENWAY; type 3510. (3) Balance analytique: marque SARTORIUS model BP 221S max: 220g; d=0.1 mg.</p> <p>NB : Respecter les instructions du constructeur pour le réglage des paramètres instrumentaux</p> <p>3.2 Materiel : (1) Fioles jaugées de capacité:100ml,1000ml (2) Pipettes à un trait de capacité 1ml,2ml,5ml,10ml,50ml.</p>		
Modified: 2011/10/20 SOP No.LRC/CR6/1.01 69/177		

- (3) Erlenmeyer de capacité 1000ml.
 (4) Dispositif de filtration à membrane avec filtres : de diamètre de pores 0.45 µm.
 NB : Immédiatement avant utilisation, laver soigneusement toute la verrerie.

3.3 Produits chimiques et réactifs:

Utiliser des réactifs de qualité analytique reconnue

3.3.1 Liste des produits chimiques nécessaires:

N°	réactifs		CAS	Masse	pureté	marque
1	Dichromate de potassium	$K_2Cr_2O_7$	7778-50-9	294,19g/mol		MERCK
2	Acide phosphorique	H_3PO_4	7664-38-2	1,68g/l	98%	NORMAPUR
3	Acide acétique	CH_3COOH	64-19-7	60,05 g/mol	100%	NORMAPUR
4	Sulfate d'aluminium	$Al_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$	7784-31-8	342,15g/mol	54-59%	MERCK.
5	1,5-diphenylcarbazine	$C_{13}H_{14}N_4O$	140-22-7	242,02g/mol	98%	PROLABO
6	Dipotassium hydrogénophosphate anhydre	K_2HPO_4	7758-11-4	174,18g/mol	99%	PANREAC
7	Hydroxyde de sodium	NaOH	1310-73-2	40g/mol	98%	CHEMINOVA
8	Acétone	C_3H_6O	67-64-1	0,792g/ml		RIEDEL DE HAEN

3.3.2 Préparation des solutions de réactifs:

- (1) Solution tampon de phosphate, pH = 9,0+/-0,2
 Dissoudre 456 g de Dipotassium hydrogénophosphate anhydre dans 1000 ml d'eau distillée.
- (2) Solution d'hydroxyde de sodium
 Dissoudre 20 g d'hydroxyde de sodium dans 100 ml d'eau distillée.
- (3) Solution d'acide phosphorique A
 Diluer 10 ml d'acide phosphorique dans 100ml d'eau distillée.
- (4) Solution d'acide phosphorique B
 Diluer 700ml d'acide phosphorique dans 1000ml d'eau distillée.
- (5) Solution de sulfate d'aluminium
 Dissoudre 247 g de sulfate d'aluminium dans 1000 ml d'eau distillée.
- (6) Solution de 1,5-diphenylcarbazine.
 Dissoudre 1g de 1,5-diphenylcarbazine dans 100 ml d'acétone et une goutte d'acide acétique glacial. Entreposer dans une bouteille en verre brune au réfrigérateur à 4°C.

Cette solution est stable durant deux semaines.

4. Echantillonnage et prétraitement de l'échantillon

4.1 Lavage l'appareillage:

lavage usuel de la verrerie de laboratoire.

4.2 Préparation des solutions standard

4.2.1 Solution mère standard de chrome VI:

Dissoudre 2,829 g de dichromate de potassium dans 1000 ml d'eau distillée. Cette solution est stable indéfiniment. Cette solution contient 1,0g/L de Cr.

4.2.2 : Solution étalon de chrome VI:

Transférer 5,0 ml de la solution mère standard de chrome VI dans 1000 ml d'eau distillée. Préparer cette solution le jour même de l'utilisation. Cette solution contient 5,0 mg /L de Cr.

4.3 Prétraitement de l'échantillon

Les échantillons doivent être recueillis dans des récipients en verre.

Effectuer les étapes de prétraitement de l'échantillon immédiatement après la collecte de celui-ci et procéder à l'analyse le plus tôt possible.

Pour le prétraitement de l'échantillon:

- Mettre 1 l de l'échantillon à analyser dans un erlenmeyer de cette capacité.
- Ajouter 10 ml de la solution tampon de phosphate .Mélanger.
- Ajuster le pH de ce mélange entre 7,5 et 8 à l'aide de la solution d'hydroxyde de sodium ou d'acide phosphorique A.
- Ajouter 1 ml de la solution de sulfate d'aluminium. Mélanger.
- Ajuster le pH entre 7,0 et 7,2 à l'aide de la solution d'acide phosphorique A.
- Laisser reposer et décanter durant 2 h.
- Eliminer les premiers 50ml de la surface du surnageant, en les prenant à l'aide d'une pipette.
- Filtrer les 200 ml suivants du surnageant, en les prenant à l'aide d'une pipette.

4.4 Solution à blanc

La solution à blanc se réalise uniquement avec de l'eau distillée sans ajouter la solution standard.

Dans une fiole de 100 ml:

- Mettre un peu d'eau distillée.
- Ajouter 2 ml de solution d'acide phosphorique B; 2 ml de solution de 1,5-diphénylcarbazide et compléter à 100 ml avec de l'eau distillée.

4.5 Solution d'étalonnage de Chrome VI:

Préparer dans des fioles de 100 ml; une série de solutions de standard à partir de la solution étalon de chrome de 5µg/l comme suit:

ml	1	2	3	5
mg/l	0,05	0,1	0,15	0,25

- Ajouter un peu d'eau distillée.
- Ajouter 2 ml de solution d'acide phosphorique B; 2 ml de solution de 1,5-diphénylcarbazine et compléter à 100 ml avec de l'eau distillée.

5. Evaluation et Mesure

5.1 Mesure

Avant d'effectuer les mesures, régler les paramètres du spectromètre (entrer le nom de l'opérateur, nom de la méthode, la longueur d'onde,...)

- Après le prétraitement de l'échantillon, transférer 50 ml du surnageant filtré dans une fiole de 100 ml.
- Ajouter 2 ml de la solution d'acide phosphorique B.
- Ajouter 2 ml de la solution de 1,5- diphénylcarbazine
- Compléter à 100 ml avec de l'eau distillée.
- Laisser reposer 5 à 15 min.
- Mesurer l'absorbance à une longueur d'onde de 550 nm.

5.2 Evaluation

5.2.1 Calcul

- Établir la courbe d'étalonnage à partir des mesures des solutions d'étalonnage et calculer la pente.
- La concentration de Chrome VI, exprimée en milligrammes par litre, dans l'échantillon d'eau est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$P [Cr VI] = f (A_s - A_b) b$$

Où

- As : est l'absorbance de l'échantillon;
- Ab : est l'absorbance de la solution à blanc ;
- b : est la pente de la courbe d'étalonnage;
- f : est le facteur de dilution (pour V=50 ml, il est de 2; si d'autres parties aliquotes sont prises, il est de 100/V)

5.2.2 Expression des résultats :

Arrondir les résultats à la valeur 0.01 mg/l la plus proche.

6. Condition de mesure

- Calibrage du pH-mètre avec les solutions étalons de pH 4 et pH7.
- Réglage de la longueur d'onde du spectrophotomètre à 550nm et faire le zéro de base avec de l'eau distillée.

7. Contrôle Qualité

Réaliser deux (2) fois la mesure d'un même échantillon, ou remesurer l'absorbance d'une solution standard a la fin de l'analyse.

8. Gamme de détection

- Gamme de mesure de la norme: de 0,05 à 3mg/L.
- Gamme de mesure réalisée au laboratoire: de 0,05 à 0.25mg/L.

9. Gestion des déchets

Les déchets générés par cette méthode d'analyse sont jetés dans le fut attribué aux déchets de la DCO.

10. Référence

Norme internationale ISO : 11083, édition 1994

11. Schémas de procédure au niveau de laboratoire :

1000 ml d'échantillon

+10 ml de solution tampon phosphate

Mélanger et ajuster le pH entre 7,5 et 8
avec NaOH ou H₃PO₄ solution A

+1 ml de solution de sulfate d'aluminium

Mélanger et ajuster le pH entre 7,0 et 7,2
avec H₃PO₄ solution A

Laisser reposer et décanter 2h.

Eliminer les premiers 50ml de la surface du surnageant

Filtrer 200 ml du surnageant
Transférer 50 ml du filtrat dans une fiole de 100 ml+2 ml de solution H₃PO₄ solution B
+2 ml de solution 1,5-diphenylcarbazine


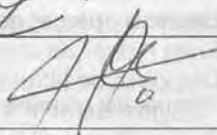
Ajuster avec de l'eau distillée et laisser reposer 5-15 minutes.

Mesurer l'absorbance a une longueur d'onde de 550 nm.

12. Enregistrement et révisions des modes opératoires normalisésOctobre1, 2010: première révision faite par M^{me} TIBECHE et M^{me} DAOUADJI.

Procédures D'opérations Standards

ONEDD-LRC
Laboratoire Régional de l'environnement**Titre:****Dosage du Manganèse (Mn)****Normes internationales:****Qualité de l'eau****(Dosage Manganèse - Méthodes par spectrométrie d'absorption atomique avec flamme)**

Objectifs: Analyse de L'eau	Réalisé par M. HOUAS Omar
Date de préparation Juillet 2006	Responsable par M. HOUAS Omar 
Date d'Approuvé octobre 2011	Approuvé par: M. MOALI Mohamed 

1. Élément Cible: détermination du Manganèse dans les eaux environnementales et industriels**1.1 Domaine d'application:**

La présente norme internationale décrit une méthode de détermination du manganèse dans les eaux et des eaux usées industriels pour des concentrations de 1,0mg/l à 2,0mg/l, par la spectrométrie d'absorption atomique dans une flamme d'air / acétylène,

1.2 Principe:

Lorsque un échantillon acidifié est aspiré dans une flamme air /acétylène d'un spectromètre d'absorption atomique, un faisceau lumineux d'une longueur d'onde donnée, traverse la solution, une fraction de la lumière incidente est absorbée en fonction de la concentration du composé à déterminer

2. Précaution de sécurité:

Les mesures de sécurité au laboratoire devraient être réalisées pour la santé et l'environnement dans les analyses des éléments.

Le port de lunettes et de masques doit être envisagé pour éviter tout contact par projection de produits corrosifs toxiques, irritants, ou infectieux.

Les réactifs dangereux doivent être manipulés avec précaution.

Il est indispensable d'appliquer en permanence les mesures appropriées, Afin d'éviter d'éventuels accidents.

Il est important de manipuler tous les réactifs comme des produits potentiellement dangereux, et de respecter les procédures préventives.

Modified: 2011/10/20

SOP No.LRC/Mn/1.01

75/177

3. Appareillage, Matériel, Produits Chimiques et Réactifs

3.1 Appareillage

(1) Spectromètre d'absorption atomique : Perkin Elmer Analyst 700
 Equipé de lampes à cathode creuse de Manganèse, d'un dispositif (Lampe Deutérium) permettant la correction de l'absorbance non spécifique et d'un ensemble «nébuliseur brûleur de 100mm» à flamme d'air /acétylène.

(2) Digesteur à micro onde speed micro wave Berghof

(3) Bain du sable Gerhard

NB : Respecter les instructions du constructeur pour le réglage des paramètres instrumentaux (voir les manuels d'instructions pour les conditions opérationnelles).

3.2 Matériel :

(1) Fioles jaugées : de capacité, (100 +/- 0,1ml), (1000 +/- 0,4ml).

(2) Pipettes à un trait : de capacité 2ml, (10ml+/- 0,02ml)

(3) Micropipettes (0,1 – 1,0 ml) RSD = 0,28%

(4) Micropipettes (1,0 – 5,0 ml)

(4) Bêchers : de capacité 250ml.

(5) Erlen mayer de capacité 250 à 300ml

(6) Dispositif de filtration à membrane avec filtres : de diamètre de pores 0.45 µm, lavé soigneusement à l'acide nitrique dilué et rincé à l'eau

(7) Papier filtre standard FIORONI 100mm

(8) Epruvette de 100ml

3.3 Produits Chimiques et Réactifs:

Réactifs	Marque	Formule chimique	Degré de pureté	N° Cas
Acide chlorhydrique	Biochim.	HCl	Min 37%	7647-01-0
Acide nitrique	Biochim.	HNO ₃	68 – 70%	7697-37-2
Peroxyde d'hydrogène	Panreac	H ₂ O ₂	30%	7722-84-1
Standard de Manganèse	Perkin Elmer	Mn	1000µg/ml	7439-96-5

NB : Utiliser les produits chimiques de qualité analytique reconnue

3.4 Préparation des Réactifs:

(1) Acide nitrique, C (HNO₃) = 1,5mol/l

Ajouter 100ml d'acide nitrique concentré à 600ml d'eau et diluer à 1000ml.

(2) Acide nitrique, C (HNO₃) = 0,03mol/l

Ajouter 1ml d'acide nitrique concentré à 400ml d'eau et diluer à 500ml avec de l'eau.

4. Echantillonnage et Prétraitement de L'Echantillon

4.1 Lavage et nettoyage du matériel:

Toute la verrerie doit être lavé soigneusement à l'acide nitrique tiède, dilué, à environ 2mol/l (par exemple, en laissant tremper 24h). Puis, rincer abondamment à l'eau, avant l'utilisation.

4.2 Préparation des solutions Standards

4.2.1 Solution étalon mère du Manganèse 1,0g/l : solution étalon certifier Perkin Elmer,

fourni par HTDS, La solution reste stable pendant 1 an, si elle est conservée dans des Conditions appropriées.

4.2.2 Solution fille étalon de Manganèse 100mg/l:

Pipeter 10ml de la solution étalon mère de cadmium. Dans une fiole de 100ml, ajouter 10ml d'acide nitrique et compléter au volume avec de l'eau distillée. La solution reste stable pendant au moins un mois lorsqu'elle est conservée dans des flacons en polyéthylène à température ambiante.

4.2.3 Solution d'étalonnage de Manganèse:

Préparer au mois cinq solutions d'étalonnage en respectant les concentrations en cadmium attendues. Par exemple procéder de façon suivante pour la gamme de travail de 0,2mg/l à 2,0mg/l. A l'aide d'une pipette transférer dans des fioles jaugées de 100ml respectivement, 0,2ml, 0,5ml, 1,0ml, 1,5ml, et 2,0ml de la solution étalon de manganèse de 100mg/l.

Ajouter 0,5ml d'acide nitrique à chacune de ces solutions. Compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

Les solutions d'étalonnage contiennent respectivement 0,2mg/l, 0,5mg/l, 1,0mg/l, 1,5mg/l, et 2,0mg/l du manganèse.

4.2.4 Solution à blanc

A l'aide d'une pipette, transférer dans une fiole jaugée de 100ml, 0,5ml d'acide nitrique et compléter au volume avec de l'eau distillée.

Si l'échantillon nécessite un prétraitement par digestion, procéder à la même opération pour la solution à blanc (voir traitement et digestion des échantillons).

4.3 Prétraitement de L'Echantillon

Les échantillons sont recueillir dans des récipients en verre borosilicaté ou en polyéthylène préalablement lavés à l'acide nitrique et à l'eau.

4.3.1 Prétraitement pour le dosage des métaux dissout :

Filtrer l'échantillon d'eau dès que possible après l'échantillonnage sur une membrane de diamètre de pore 0,45µm. pour stabiliser le filtrat, ajouter par exemple 10ml d'acide nitrique par litre d'échantillon pour obtenir un pH inférieur à 2, si nécessaire, rajouter de l'acide jusqu'à obtention du pH voulu.

4.3.2 Prétraitement pour le dosage des métaux après minéralisation :

- Acidifier l'échantillon dès que possible après l'échantillonnage en ajoutant 1ml d'acide nitrique par litre d'échantillon, si nécessaire, rajouter de l'acide pour assurer un pH inférieur à 2.
- Homogénéiser l'échantillon, par exemple, en le secouant énergiquement.
- Introduire 100ml de l'échantillon homogénéisé dans un bécher de 250ml. Ajouter 2 à 5ml d'acide nitrique et 1 à 2ml de peroxyde d'hydrogène.
- Chauffer le bécher sur une plaque chauffante afin de concentrer le mélange, jusqu'à environ 0,5ml.
- Il est essentiel que l'échantillon ne soit pas réduit à sec
- En cas d'importante contamination organique de l'échantillon d'eau, rajouter du peroxyde d'hydrogène avec précaution.

- g. Dissoudre le résidu dans 1ml d'acide nitrique et un peu d'eau
 h. Transférer dans une fiole jaugée de 100ml après filtration sur le papier filtre standard (FIORONI 100mm) et compléter au volume avec de l'eau.

4.3.3 Essai à blanc

Effectuer, parallèlement au dosage, un essai à blanc (témoin), en utilisant la même procédure et les mêmes quantités de réactifs que pour l'échantillonnages et le dosage, mais en remplaçant la prise d'essai par de l'eau distillée.

5. Evaluation et Mesure

5.1 Mesure

Avant d'effectuer les mesures, régler les paramètres du spectromètre d'absorption atomique selon les instructions du fabricant :

- 1) Optimiser les conditions de flamme
- 2) Régler le zéro de l'appareil en pulvérisant dans la flamme la solution de réglage du zéro de l'appareil (pour plus de détail voir en pratique).
- 3) Etalonnage : pour établir la courbe d'étalonnage, pulvériser successivement dans la flamme les solutions d'étalonnage par ordre croissant de concentration et noter l'absorbance.
- 4) Vérifier le réglage du zéro de l'appareil avec la solution du point zéro après la mesure de chaque solution d'étalonnage.
- 5) Essais de contrôle : poursuivre en mesurant la solution à blanc (les Témoins) et les solutions de mesures (les échantillons) et noter les absorbances.
- 6) Après chaque série de mesures, mais au moins après 10 à 20 mesures, utiliser la solution d'essai à blanc et une solution d'étalonnage à mi-gamme pour vérifier si la courbe d'étalonnage est toujours valable.
- 7) Lorsque la quantité du Manganèse de la solution de mesure dépasse la zone de validité de la courbe d'étalonnage, diluer la solution de mesure avec la solution d'essai à blanc.

5.2 Evaluation

5.2.1 Calcul

Etablir la fonction d'étalonnage par régression linéaire en utilisant les données obtenues à partir des mesures des solutions d'étalonnage.

Calculer la concentration en masse $\rho(\text{Mn})$ du Manganèse, exprimée en milligrammes par litre, dans l'échantillon d'eau à l'aide de l'équation :

$$\rho(M) = \frac{(A_1 - A_0) * V_1}{B * V_2}$$

Où

- A_0 : est l'absorbance de la solution d'essai à blanc ;
 A_1 : est l'absorbance de la solution de mesure ;
 B : est la pente de la courbe d'étalonnage, en litres par milligramme,
 V_1 : est le volume, en millilitres, de la solution de mesure ;
 V_2 : est le volume, en millilitres, de l'échantillon d'eau utilisé pour la préparation de la solution de mesure.

Les paliers de dilution qui diffèrent de ceux indiqués ci-dessus doivent être pris en compte pour le calcul.

5.2.2 Expression des résultats :

Arrondir les résultats à la valeur 0,01 mg/l la plus proche.

Exemples: Manganèse (Mn): 0, 07 mg/l
Manganèse (Mn): 0, 41 mg/l
Manganèse (Mn): 1, 40 mg/l

6. Conditions opératoires d'analyse :

Longueur d'onde : 279,5nm

Type de la flamme : Air / C2H2

Largeur de la fente : 0,2 nm

Débit de gaz : Air 17 L/min C2H2 2L/min

Pureté du gaz : 99,99

Intensité du courant de la lampe H.C.L : Max 30, OPERATE 20

Bruit de fond : AA /BG

7. Contrôle de la qualité

Après chaque série de mesures, mais au mois après 10 à 20 mesures, utiliser la solution d'essai à blanc et une solution d'étalonnage à mi-gamme pour vérifier si la courbe d'étalonnage est toujours valable ;

La mesure d'un blanc après chaque échantillon assure la fiabilité de la mesure.

Entre chaque série d'analyse, un échantillon de référence est analysé pour vérifier la qualité de la mesure.

8. Les déchets Liquides :

Les déchets liquides qui s'écoulent lors de la mesure ou du prétraitement doivent être manipulés de manière différente en fonction des caractéristiques propres aux solvants et solutés qu'ils contiennent.

Les déchets chimiques liquides non toxiques pourront être rejetés par le biais des lavabos et éviers dans le réseau d'égout après neutralisation.

Les autres déchets inorganiques toxiques qui ne peuvent pas être traités au laboratoire ou qui nécessitent un traitement spécifique. Il sera nécessaire pour ces déchets de procéder à une collecte dans des bidons séparés en évitant de les mélanger entre eux. Et qui seront clairement identifiables par une étiquette.

9. Gamme de détection du paramètre :

Elément	Manganèse (Mn)	Observation
Gamme de mesure (mg/L)	1 - 30	US EPA 3111B
	0,20 à 2,0	Réalisé au laboratoire LRC
Limite de détection (mg/L)	0,01	
Limite de détermination (mg/L)	0,03	
Nombre de témoin utilisé	04	

10. Référence

Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrometry Perkin Elmer
US EPA 3111B

11. Enregistrement et les Révisions des Modes

Opérateurs Normalisés

October 1, 2010: la première révision faite par Mr HOUAS Omar.

12. Schémas de Procédure au Niveau De Laboratoire :

