



Fisher
Bioblock Scientific

Parc d'innovation - BP 50111 - F67403 illkirch cedex

France

tél 03 88 67 14 14
fax 03 88 67 11 68
email infos@bioblock.fr
www.bioblock.com

Belgique / België

tél 056 260 260
fax 056 260 270
email belgium@bioblock.com
www.bioblock.be

España

tfno 91 515 92 34
fax 91 515 92 35
email ventas@bioblock.com
www.es.fishersci.com

Mode d'emploi

C.O.D. (Chemical Oxygen Demand) ou Demande Chimique d'Oxygène

Manuel d'instructions (Ref. 10119)

IMPORTANT:

LIRE LES INFORMATIONS CONTENUES DANS LE PRESENT MANUEL AVANT LA MISE EN FONCTION.

LA SOCIETE DECLINE TOUTE RESPONSABILITE SUR L'EMPLOI NON CONFORME AUX INSTRUCTIONS DE L'INSTRUMENT.

Les plaques appliquées sur l'appareil signalent à l'Usager les dangers auxquels il est exposé pendant l'utilisation ou l'entretien de celui-ci.

Elles doivent rester sur l'appareil et, si elles sont illisibles, être remplacées.



Avertissement de danger

Mise en fonction

Pour la prévention d'accidents qui pourraient être provoqués par l'appareil, ne pas mettre l'appareil en fonction avant d'avoir lu les instructions pour l'utilisation et l'entretien

NORMES DE SECURITE

- 1) Le bloc chauffant, s'il est programmé, peut atteindre la température de 200°C, cela se produit en chauffage avec le voyant vert allumé, mais aussi lorsqu'il est éteint dans la phase de refroidissement.
- 2) Le récipient et le matériel utilisés dans le travail doit être compatible avec la température établie sur l'instrument.

NETTOYAGE

Le nettoyage de l'instrument doit être effectué, après avoir coupé l'alimentation de secteur et avec la grosse éprouvette froide, avec un chiffon humecté avec des détergents non inflammables et non agressifs.

MOYENS DE PROTECTION INDIVIDUELLE

Les moyens de protection individuelle doivent être compatibles avec les températures atteintes et avec les risques dérivants du matériel en travail et des récipients de verre.

ENTRETIEN

En conformité aux lois sur la garantie des produits, les réparations de nos instruments doivent être effectuées auprès de notre Siège, sauf sur accord différents avec les distributeurs locaux.

GARANTIE

Elle part de la date du bulletin de livraison et du numéro de matricule de l'instrument. Elle expire immédiatement en cas de dommages causés par un tiers ou en cours de manipulations.

C.O.D. (Chemical Oxygen Demand) ou Demande Chimique d'Oxygène

(Méthode avec volumes réduits de réactifs pour thermoréacteurs).

Le sigle C.O.D. vient de l'anglais et signifie la demande chimique d'oxygène pour l'oxydation des substances dissoutes et en suspension dans l'eau (en anglais: Chemical Oxygen Demand).

1. Principe de la méthode

La détermination C.O.D. permet de doser des substances oxydables chimiquement avec des oxydants puissants, comme le dichromate de potassium, en solution fortement acide.

Le pH acide est obtenu par la présence d'acide sulfurique concentré.

Les composés inorganiques ou les substances organiques peuvent être oxydés.

Cette détermination permet même de doser des substances organiques difficilement détectables par la méthode biologique équivalente (B.O.D.= Biochemical Oxygen Demand), comme par exemple la cellulose. Pyridine, benzène et toluène ne peuvent pas être oxydés. Etant donné que l'oxydation se produit en conditions drastiques, elle est plus complète que l'oxydation biologique et par conséquent la valeur C.O.D. d'un échantillon donné est généralement plus élevée que la valeur B.O.D. correspondante.

Les substances sont plus ou moins facilement oxydables selon le type ou la concentration de l'oxydant utilisé, la concentration de l'acide et du catalyseur ou la valeur de la température; par conséquent les conditions d'analyse doivent être rigoureusement standardisées.

La détermination C.O.D. est réalisée par "titrage en retour" de l'excès de dichromate, ajouté en quantité établie, une fois l'oxydation de la solution contenant des substances oxydables chimiquement terminée.

La quantité de substances oxydables présentes dans l'échantillon est proportionnelle à la quantité de dichromate consommée.

L'adjonction de sulfate d'argent comme catalyseur sert à accélérer l'oxydation des alcools et des acides en chaîne linéaire mais elle n'influe pas sur l'oxydation des hydrocarbures aromatiques.

La présence de concentrations élevées de iodures, bromures, et chlorures peut donner des résultats incorrects par excès. On peut sortir de cet inconvénient par l'adjonction de sulfate de mercure qui forme avec les halogènes des complexes insolubles.

2. Equipements

Le réacteur pour le chauffage à 150°C ECO 6, permet d'analyser par l'essai C.O.D. un échantillon de 20 ml. Les équipements nécessaires sont les suivantes:

Equipements	Réacteur ECO 6 échantillon de 20 ml
Pipette graduées double trait	5-10-20-30-100 ml
Matras à goulot large	500 ml
Ballons gradués	00-1000 ml
Burette	10 ml (graduée à 1/20)
Cylindres gradués	50-250ml

Dispositif de sécurité

L'appareil est doté des dispositifs électroniques de self-test pour les éléments les plus sollicités, sur l'affichage est indiqué la cause de possible mal fonctionnement.

Dans tous les cas de mal fonctionnement, l'appareil inactive automatiquement le cycle de travail, un signal sonore retentit et l'affichage indique la cause. Cette condition reste jusqu'à la réparation du problème.

La plaque de chauffe est équipée d'une sécurité surchauffe.

Un thermostat situé dans le bloc de chauffe permet de couper l'alimentation électrique dès que la température dépasse 220°C.

Cette interruption est maintenue même si la température retombe à des valeurs inférieures.

Si vous vous trouvez dans cette situation, veuillez prendre contact avec les services techniques.

3. Réactifs

3.1 - Solution standard de dichromate 0,250 N

Sécher à 150 °C 15-20 g de dichromate de potassium RPE-ACS ($K_2 Cr_2 O_7$) pendant deux heures. Refroidir dans le séchoir. Peser 12,259 g et dissoudre dans 400-500 ml d'eau distillée. Porter au volume de 1000 ml avec de l'eau distillée.

3.2 - Réactif à l'acide sulfurique

Ajouter 5,4 g de sulfate d'argent RPE ($Ag_2 SO_4$) dans 1 kg d'acide sulfurique concentré 96%

($H_2 SO_4$ d =1,835) correspondant à 545 ml. Pour la solution complète du sulfate d'argent, il faut attendre deux jours. Le réactif, en bouteille de couleur foncée et bien bouchée, se conserve indéfiniment.

3.3 - Solution standard de sulfate de fer ferreux et ammonium 0,125 N

Peser 49,02 g de sulfate hexahydrate de fer/ferreux et ammonium RPE-ACS ($Fe(NH_4)_2 (SO_4)_2 * 6 H_2O$). Dissoudre dans 0,5 l environ d'eau distillée.

Verser lentement dans la solution de sulfate de fer et ammonium, 20 ml d'acide sulfurique concentré RPE 96% et agiter.

(Ne pas ajouter cette solution à l'acide sulfurique concentré pour éviter des éclaboussures dangereuses). Porter le volume à 1000 ml avec de l'eau distillée. Garder en bouteille foncée. Le titre se réduit avec le temps et par conséquent il doit être contrôlé chaque fois que l'on réalise l'analyse par rapport à la solution standard de dichromate de potassium (voir le paragraphe 4.3)

3.4 - Solution d'indicateur ferroïne

Peser 1,48 g de 0-phénanthroline RPE-ACS (1,60 g de phénanthroline monohydraté) et 0,695 g de sulfate ferreux heptahydraté RPE-ACS ($FeSO_4 * 7 H_2O$). Dissoudre les deux réactifs avec 50 ml environ d'eau distillée et porter à 100ml.

3.5 - Sulfate de mercure

Cristaux fins de sulfate mercurique RPE ($Hg SO_4$).

3.6 - Solution standard de phtalate acide de potassium

En utilisant du phtalate acide de potassium RPE ($H_5 C_8 O_4 K$) séché à 120 °C jusqu'à poids constant, on peut préparer une solution contenant 425 mg en 1000 ml. Cette solution a un COD de 500 $\mu g O_2$ par ml. Gardée en réfrigérateur à + 4 °C elle se conserve pendant 3-4 mois.

4. Procédé

4.1 - Digestion de l'échantillon

Introduire les réactifs et l'échantillon à analyser au moyen de pipettes graduées dans les éprouvettes de digestion propres, en suivant l'ordre et la quantité définis dans la table suivante.

Réacteur	Mercure sulfate mg	Dichromate 0,25 N (sol.3.1) ml	Acide sulfurique (sol.3.2) ml	Echantillon ml
ECO6	400	10	30	20

La quantité de sulfate de mercure, seul réactif solide, peut être mesurée par une petite cuillère graduée, en tenant compte que 100 mg de sulfate de mercure sont suffisants à complexer 100 mg de ions CL.

Si dans l'échantillon il y a des chlorures en concentration plus élevée, on peut augmenter la quantité de sulfate de mercure en essayant de maintenir le rapport en poids entre le sulfate mercurique et l'ion chlorure à la valeur 10:1 environ. Si un précipité se forme après avoir ajouté les réactifs, il ne faut pas se préoccuper car cela n'influe pas sur les résultats.

On installe les réfrigérants à air avec les cloches antigiclées.

Les échantillons blancs préparés ont tendance à surchauffer et bouillir violemment. Pour éviter cet inconvénient il suffit d'introduire dans les éprouvettes quelques bouilleurs (petites sphères ou capillaires ou petits morceaux de verre; petits morceaux de ponce).

Introduire les éprouvettes dans le réacteur; "voir instructions d'emploi"

Après un temps de chauffage de 120 min. à 150 °C (*), signalé acoustiquement, enlever les éprouvettes et laisser refroidir (dans un porte-éprouvettes métallique approprié).

(*) 150 °C représentent le point d'ébullition de la solution d'acide sulfurique utilisée à 50%.

4.2 -Titrage de l'échantillon

Transvaser le contenu de chaque éprouvette en matras à goulot large, rincer avec de l'eau distillée 3 ou 4 fois.

Ajouter 5 ou 6 gouttes d'indicateur à la ferroïne (sol.3.5). Après le refroidissement, titrer avec une solution standard de sulfate de fer ferreux et ammonium (sol.3.4) jusqu'au moment où la couleur de la solution change de vert bleu à orangé. Les millilitres de solution de sulfate de fer ferreux et ammonium servent à calculer le COD de la solution examinée.

4.3 - Contrôle du titre de la solution 3.3

Le titre de la solution de fer ferreux et ammonium doit être contrôlé chaque jour de l'analyse puisqu'il change avec le temps. Dans le calcul du COD, il faut tenir compte de cette modification. Pour cela, introduire dans un matras de capacité appropriée, les quantités exactes de réactifs indiqués dans la table suivante:

Normalité sol. 3.4	Dichromate 0,25 N ml	Eau distillée ml	Acide sulfurique conc. ml
0,125	10	100	30

Après le refroidissement, titrer avec une solution de sulfate de fer ferreux et ammonium jusqu'au moment où la couleur de la solution change en orangé. Le volume en ml utilisé sert pour le calcul du facteur de correction.

Si le titre de la solution 3.3 est exact il en faut 20 ml pour titrer la quantité de dichromate introduite; dans le cas où le titre de cette solution aurait baissé, il faut utiliser un volume supérieur. Par conséquent le facteur de correction sera donné par la formule $F = 20/n$ où "n" est le nombre de ml effectivement utilisés.

4.4 - Evaluation du blanc

Par le même procédé décrit au point 4.3, on détermine la quantité de solution de sulfate de fer ferreux et ammonium nécessaire pour obtenir le changement de couleur dans un volume d'eau distillée.

4.5 - Calcul du C.O.D.

La valeur du C.O.D. de l'échantillon examiné est calculée par la formule suivante:

$$C.O.D. \text{ mg/l} = (b-a) \cdot \frac{800 \cdot N}{X} \cdot F_c$$

où

b = ml de solution de sulfate de fer ferreux et ammonium utilisés pour le titrage du blanc.

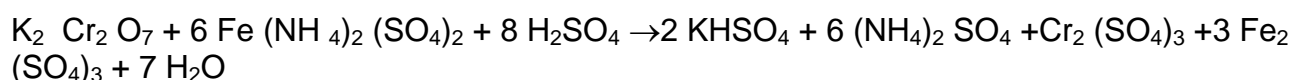
a = ml de solution de sulfate de fer ferreux et ammonium utilisés pour le titrage de l'échantillon examiné.

N = Normalité de la solution de sulfate de fer ferreux et ammonium

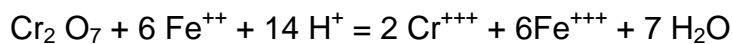
X = ml de l'échantillon examiné

F_c = Facteur de correction obtenu comme indiqué au point 4.3

Les réactions intéressées à l'analyse sont les suivantes:



ou bien



5. Instructions d'emploi

Installation

Connecter l'appareil à une alimentation électrique suivant les valeurs inscrites sur l'étiquette.

Description des commandes

Le bouton-poussoir Shift (A, déplacer): déplace le messenger sous tous les paramètres à régler pendant la programmation.

Le bouton-poussoir Increase (B, augmenter): décale la valeur du paramètre correspondant à la position du messenger.

Le bouton-poussoir Enter (C, entrée): mémorise les valeurs indiquées sur l'affichage.

Le bouton-poussoir Start (D, démarrer): démarre le cycle de travail

Programmation

Mettre en marche avec le commutateur principal sur le panneau de commande (**E**). L'appareil effectue en quelques secondes un "test automatique", après lequel apparaît:

BIOBLOCK 10119
20°C *READY* ("prêt")

où 20°C est la température du bloc de chauffe. En appuyant sur le bouton-poussoir **Shift** (déplacer), l'affichage indique deux valeurs contenues en mémoire (température et durée):

SET	Temp.	Time
	100°C	30'

où **Temp.** (100°C) est le réglage de température:

Gamme de 0 à 200°C pour ECO6 et ECO29

Gamme de 0 à 150°C pour ECO 16

Time (durée 30') est la durée du maintien à la température réglée.

Le temps démarre à partir du moment où la température réglée est atteinte.

Gamme de 001 à 199 minutes.

Un fonctionnement en continu peut être réglé par une valeur de la durée de 200, 300... Un symbole === est affiché dans ce cas.

Les paramètres modifiés d'un programme sont mémorisés en appuyant sur **Enter (C, entrée)**. Lorsque l'appareil est éteint, les valeurs réglées sont conservées en mémoire.

Cycle de travail

Il est lancé en appuyant sur le bouton-poussoir **Start** (démarrer) et l'affichage indique:

Working
20°C 60'

où:

Working (en cours) indique le fonctionnement du cycle de travail

20°C est la durée de maintien à la température réglée.

60' est la durée de maintien à la température

Lorsque la valeur de température réglée est atteinte, la valeur du temps affichée commence à diminuer avec une résolution de une seconde.

A la fin du cycle de travail, un signal sonore retentit et l'affichage indique: *END* (fin).

Lorsque le cycle de travail démarre, si la température du bloc de chauffe est supérieure à la valeur réglée, l'affichage indique:

BIOBLOCK 10119
200°C NOT READY

où 200°C est la température actuelle du bloc de chauffe et NOT READY indique l'inactivité de l'appareil.

En appuyant sur le bouton-poussoir **Start** (démarrer) le cycle de travail ne démarre pas et l'affichage indique:

NOT ACTIVE Temp. too high
(Inactif - Temp. trop élevée)

Pour interrompre un cycle de travail, appuyer simultanément sur les boutons-poussoirs **(B)** et **(C)**.

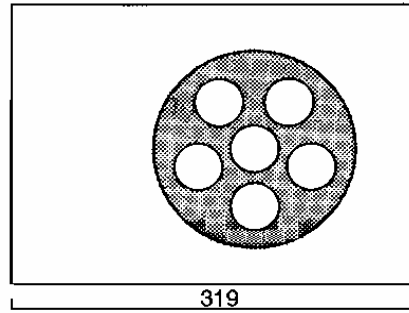
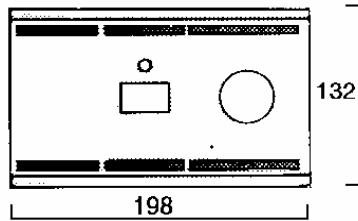
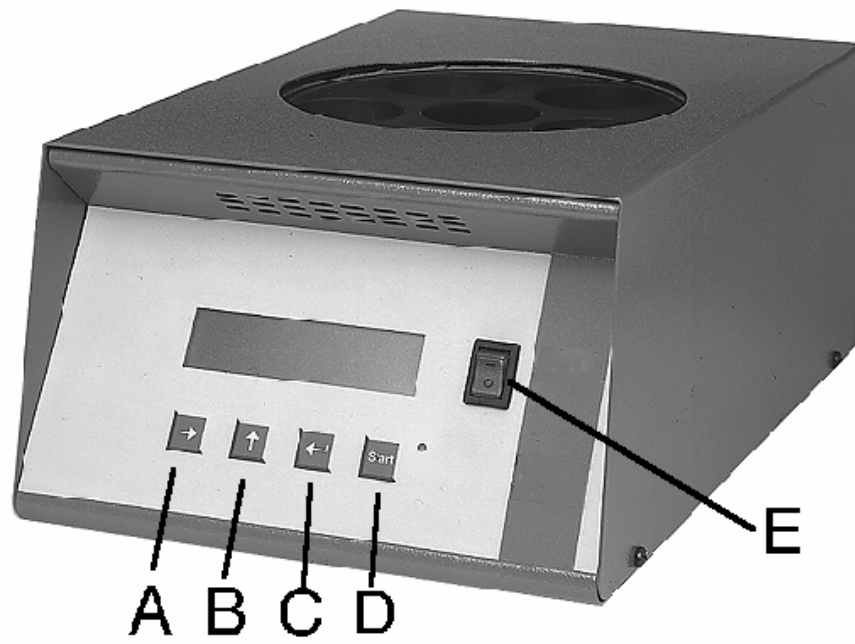
Comment vérifier la température du bloc de chauffe

La température est contrôlée par microprocesseur assurant une précision de régulation optimale autour du point de consigne et évitant tout risque de surchauffe. La sonde de température de type PT100 contrôle en continu la température du bloc.

Néanmoins, si un contrôle externe doit être effectué, il est possible d'introduire un thermomètre directement dans l'un des trous du bloc de chauffe.

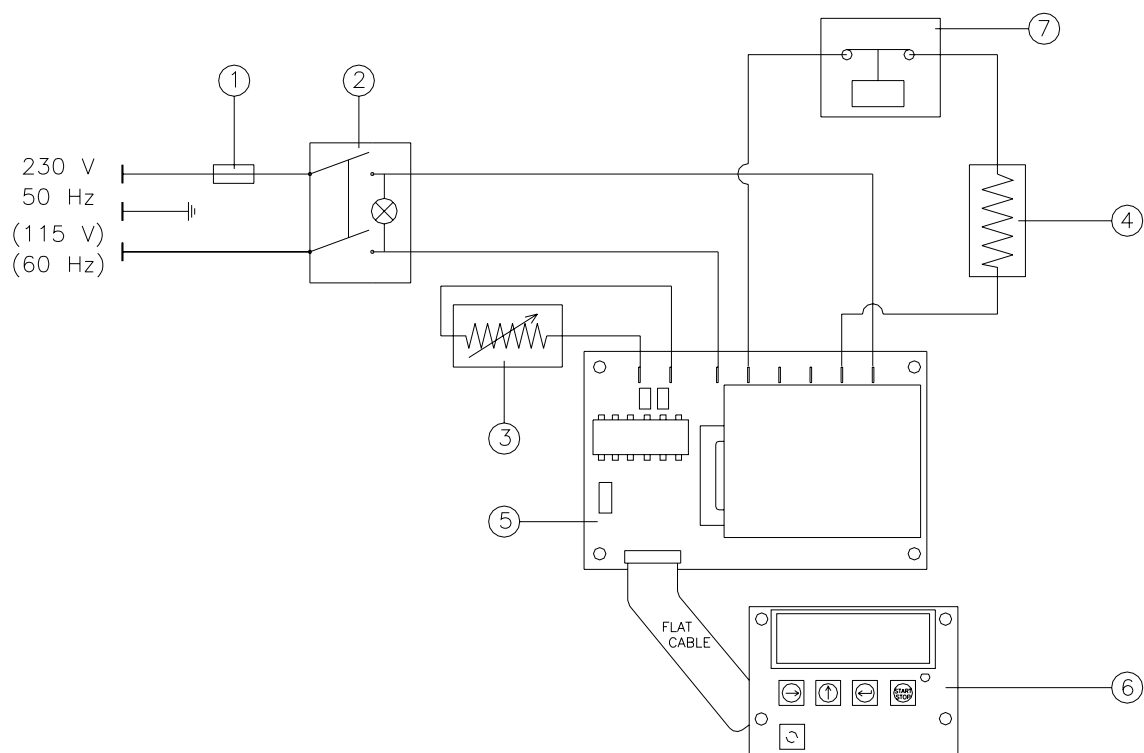
Remplacement du fusible

- * Le réacteur est équipé de deux fusibles (un de rechange) connectés à la prise placée sur le côté postérieur.
- * Pour le remplacement du fusible, enlever la prise de connexion et à l'aide d'un tournevis, faire levier dans la fente de la porte porte-fusibles; le fusible de rechange sera accessible.
- * Pour le nettoyage de l'appareil, après le débranchement , utiliser un chiffon humide imbibé d'alcool.
- * L'appareil a été conçu et réalisé conformément aux normes de sécurité en vigueur: **IEC 1010 (1990) + modification 1 (1991)**.



6. Schéma électrique 230V/50Hz (115V/60Hz)

- 1 - Fusible retardé 5x20 5A (10 A)
- 2 - Interrupteur bipolaire lumineux
- 3 - Sonde Pt 100
- 4 - Résistance
- 5 - Fiche électronique de puissance
- 6 - Fiche électronique de commande
- 7 - Thermostat de sûreté 220°C



Déclaration de conformité

Nous

adresse du fabricant Fisher Bioblock Scientific
Boulevard Sébastien Brant
Parc d'Innovation
B.P. 111
67403 Illkirch Cedex

Déclarons sous notre responsabilité que ce produit est conforme aux normes obligatoires de sécurité et d'hygiène pour les machines de la directive 89/392/CEE, de la directive basse tension 73/23/CEE, de la directive de compatibilité électromagnétique 89/336/CEE y compris les modifications, et que les documents énumérés dans l'annexe V sont disponibles suivant la directive sur les machines.