

---

Norme internationale



5666/1

---

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION • МЕЖДУНАРОДНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ • ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

---

**Qualité de l'eau — Dosage du mercure total par spectrométrie d'absorption atomique sans flamme — Partie 1 : Méthode après minéralisation au permanganate-peroxodisulfate**

*Water quality — Determination of total mercury by flameless atomic absorption spectrometry — Part 1 : Method after digestion with permanganate-peroxodisulfate*

ITeH STANDARD PREVIEW  
(standards.iteh.ai)

Première édition — 1983-07-01

[ISO 5666-1:1983](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/83d9e976-2830-4aab-ab6e-c75037a476e9/iso-5666-1-1983)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/83d9e976-2830-4aab-ab6e-c75037a476e9/iso-5666-1-1983>

---

CDU 614.777 : 543.422 : 546.49

Réf. n° : ISO 5666/1-1983 (F)

Descripteurs : eau, qualité, essai, dosage, mercure, méthode d'absorption atomique, pollution de l'eau.

Prix basé sur 6 pages

## Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique correspondant. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO, participent également aux travaux.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour approbation, avant leur acceptation comme Normes internationales par le Conseil de l'ISO.

La Norme internationale ISO 5666/1 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 147, *Qualité de l'eau*, et a été soumise aux comités membres en décembre 1981.

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée : [ISO 5666-1:1983](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/83d9e976-2830-4aab-ab6e-c75037a47b08/iso-5666-1-1983)

Afrique du Sud, Rép. d'	Espagne	Pays-Bas
Allemagne, R.F.	Finlande	Pologne
Australie	France	Roumanie
Autriche	Hongrie	Royaume-Uni
Belgique	Inde	Suède
Brésil	Italie	Suisse
Canada	Japon	Tchécoslovaquie
Chili	Mexique	URSS
Chine	Norvège	
Égypte, Rép. arabe d'	Nouvelle-Zélande	

Aucun comité membre ne l'a désapprouvée.

# Qualité de l'eau — Dosage du mercure total par spectrométrie d'absorption atomique sans flamme — Partie 1 : Méthode après minéralisation au permanganate-peroxodisulfate

## 0 Introduction

Le présent document constitue la première partie d'une Norme internationale spécifiant des méthodes de dosage du mercure total dans les eaux par spectrométrie d'absorption atomique sans flamme.

Compte tenu de la variété des types d'eau dans lesquels peut être recherchée la présence de mercure, il est apparu opportun de normaliser plusieurs méthodes de dosage, qui, si elles sont toutes basées sur la même technique instrumentale (spectrométrie d'absorption atomique), présentent néanmoins des différences suffisamment importantes au niveau de leur mode opératoire pour que leurs domaines d'application respectifs diffèrent sensiblement.

Ainsi la présente partie (partie 1) spécifie une méthode de dosage après minéralisation au permanganate-peroxodisulfate applicable en particulier aux eaux de surface et aux eaux résiduaires domestiques et industrielles.

La partie 2 spécifie une méthode de dosage après minéralisation par irradiation aux rayons ultraviolets applicable aux eaux potables et aux eaux destinées à la production d'eau d'alimentation.

La partie 3, encore en cours d'étude, spécifie une méthode de dosage après minéralisation au brome applicable aux eaux douces et salées, aux eaux potables et autres eaux peu chargées en matières organiques.

Chacune de ces trois parties présente une méthode décrite dans son intégralité et peut donc être utilisée indépendamment des autres.

## 1 Objet et domaine d'application

La présente partie de l'ISO 5666 spécifie une méthode par spectrométrie d'absorption atomique sans flamme pour le dosage du mercure total dans les eaux, particulièrement les eaux de surface, les eaux résiduaires domestiques et industrielles.

La méthode permet de doser jusqu'à 0,05 µg de mercure dans la prise d'essai soumise au dosage, lorsque les conditions optimales (ligne de base de l'appareil à faible bruit de fond, lampe de grande pureté spectrale, réactifs à très faible teneur en mercure) sont réunies. À titre d'exemple pour une prise d'essai de 100 ml en totalité soumise au dosage, la teneur inférieure dosable sera de 0,5 µg/l.

La présente méthode n'est pas applicable si la teneur en matières organiques est telle que les quantités de permanganate de potassium prévues en 7.3.1 sont insuffisantes pour obtenir la persistance de la coloration violette intense.

Par ailleurs, en présence d'ions iodures, la fidélité de la méthode peut sensiblement diminuer (voir chapitre 9).

## 2 Référence

ISO 5725, *Fidélité des méthodes d'essai — Détermination de la répétabilité et de la reproductibilité par essais interlaboratoires.*

## 3 Principe

Minéralisation d'une prise d'essai à l'aide de permanganate de potassium puis de peroxodisulfate de potassium à 95 °C, afin d'amener tout le mercure à l'état de mercure(II).

Réduction de l'excès d'oxydant par le chlorure d'hydroxylammonium et réduction du mercure(II) à l'état de métal par le chlorure d'étain(II).

Entraînement du mercure par un courant gazeux, à température ambiante, et dosage, à l'état de vapeur monoatomique, par spectrométrie d'absorption atomique sans flamme, à la longueur d'onde de 253,7 nm.

## 4 Réactifs

Au cours de l'analyse, utiliser uniquement de l'eau (4.1) et des réactifs de qualité analytique reconnue, dont la teneur en mercure est aussi faible que possible<sup>1)</sup>.

**4.1 Eau déminéralisée puis distillée**, ou eau de pureté au moins équivalente, exempte de mercure.

**4.2 Acide sulfurique**,  $\rho_{20} = 1,84$  g/ml.

**4.2.1 Acide sulfurique (4.2) dilué 1 + 1.**

**ATTENTION — Ajouter l'acide à l'eau lentement et en agitant constamment pour éviter les éclaboussures d'acide concentré.**

1) Si les réactifs utilisés conduisent à des blancs élevés, il convient d'employer des produits de qualité supérieure.

**4.3 Acide nitrique**,  $\rho_{20} = 1,42$  g/ml.

**4.4 Acide chlorhydrique**,  $\rho_{20} = 1,19$  g/ml.

**4.5 Acide chlorhydrique**, solution à environ 0,3 mol/l.

Diluer 10 ml d'acide chlorhydrique (4.4) à 1 litre avec de l'eau.

**4.6 Permanganate de potassium**, solution à 50 g/l.

Dissoudre 50 g de permanganate de potassium dans de l'eau et diluer à 1 litre.

Préparer et manipuler cette solution avec soin, de façon à éviter que des particules ne restent ou ne soient mises en suspension.

Conserver cette solution dans un flacon en verre brun avec bouchon en verre.

**4.7 Peroxodisulfate de potassium**, solution à 50 g/l.

Dissoudre 5 g de peroxodisulfate de potassium ( $K_2S_2O_8$ ) dans 100 ml d'eau.

Préparer cette solution extemporanément.

**4.8 Chlorure d'hydroxylammonium**, solution à 100 g/l.

Dissoudre 10 g de chlorure d'hydroxylammonium ( $NH_2OH.HCl$ ) dans de l'eau et compléter à 100 ml.

**4.9 Chlorure d'étain(II)**, solution à 100 g de  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  par litre.

Préparer cette solution le jour même de son utilisation de l'une des deux manières suivantes :

a) Dissoudre 25 g de chlorure d'étain(II) dihydraté dans 50 ml d'acide chlorhydrique (4.4) chaud. S'il y a trouble, filtrer et ajouter un petit grain d'étain au filtrat. Refroidir et transférer quantitativement dans une fiole jaugée à un trait de 250 ml. Compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

b) Dissoudre, en chauffant dans un bain d'eau bouillante, 13 g d'étain dans 50 ml d'acide chlorhydrique (4.4). Refroidir, transvaser quantitativement la solution dans une fiole jaugée à un trait de 250 ml, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

Éliminer le mercure éventuel de cette solution par barbotage d'azote (par exemple durant 30 min).

**4.10 Dichromate de potassium**, solution acide à 4 g/l.

Dissoudre 4 g de dichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ) dans 500 ml d'eau et ajouter avec précaution soit 500 ml d'acide sulfurique ( $\rho_{20} = 1,84$  g/ml), soit 500 ml d'acide nitrique (4.3).

**4.11 Iode**, solution à 2,5 g/l dans une solution d'iodure de potassium à 30 g/l, pour l'absorption des vapeurs de mercure.

**4.12 Mercure**, solution étalon correspondant à 1 g de Hg par litre.

Peser, à 0,001 g près, 1,354 g de chlorure de mercure(II) ( $HgCl_2$ ), l'introduire dans une fiole jaugée à un trait de 1 000 ml et le dissoudre dans environ 25 ml d'acide chlorhydrique (4.4). Compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

Cette solution peut être conservée dans des flacons en verre borosilicaté pendant environ 1 mois.

1 ml de cette solution étalon contient 1 mg de Hg.

NOTE — Cette solution peut être stabilisée par addition de 50 ml de la solution acide de dichromate de potassium (4.10) avant de compléter au volume avec de l'eau.

**4.13 Mercure**, solution étalon correspondant à 10 mg de Hg par litre.

Diluer 10,0 ml de la solution étalon de mercure (4.12) avec de la solution d'acide chlorhydrique (4.5) et compléter à 1 000 ml avec cette solution.

1 ml de cette solution étalon contient 10  $\mu$ g de Hg.

Préparer cette solution le jour même de son utilisation.

**4.14 Mercure**, solution étalon correspondant à 0,1 mg de Hg par litre.

Diluer 10,0 ml de la solution étalon de mercure (4.13) avec de la solution d'acide chlorhydrique (4.5) et compléter à 1 000 ml avec cette solution.

1 ml de cette solution étalon contient 0,1  $\mu$ g de Hg.

Préparer cette solution le jour même de son utilisation.

**4.15 Air comprimé ou gaz inerte**, en bouteille d'acier.

## 5 Appareillage

Avant toute utilisation, la verrerie doit être très soigneusement lavée à l'aide de la solution acide de dichromate de potassium (4.10), puis rincée plusieurs fois à l'eau (4.1).

Ne jamais sécher la verrerie entre deux opérations et maintenir le flacon dégazeur (5.3) rempli d'eau (4.1).

Dans le cas de verrerie nouvellement utilisée, on peut appliquer le traitement préalable suivant :

- laver à l'acide nitrique concentré;
- laver avec un mélange, préparé dans le récipient au moment de l'emploi, formé de 4 volumes d'acide sulfurique (4.2) et de 1 volume de la solution de permanganate de potassium (4.6);
- laver avec la solution de chlorure d'hydroxylammonium (4.8) pour éliminer tout dépôt de dioxyde de manganèse;

- terminer par plusieurs lavages à l'eau (4.1).

Matériel courant de laboratoire, et

**5.1 Spectromètre d'absorption atomique**, muni d'une lampe à vapeur de mercure basse pression (ou d'une lampe à cathode creuse au mercure), ou **analyseur de vapeur de mercure**.

**5.2 Enregistreur**, muni d'un indicateur à maximum de déviation ou d'un intégrateur de surface (voir la note de 5.7).

**5.3 Flacons dégazeurs**, de forme haute, de volume adapté à la prise d'essai et au restant de l'appareillage, portant un trait repère correspondant au niveau de remplissage optimal, de géométrie telle que le volume mort soit réduit le plus possible et que le courant gazeux barbote dans des conditions optimales. Pour cela, le tube de barbotage doit être terminé par une pointe effilée, une boule percée de trous ou une extrémité frittée (pores de 100 à 250  $\mu\text{m}$ ). Il convient de vérifier que les divers flacons successivement utilisés conduisent aux mêmes résultats.

Après chaque utilisation, traiter le flacon dégazeur au moyen de la solution acide de dichromate de potassium (4.10), pour oxyder les traces d'étain(II) qu'il pourrait contenir.

**5.4 Cuve de mesure**, à fenêtre en quartz ou autre matériau transparent à l'ultraviolet (autour de 253,7 nm) dont la longueur est adaptée à l'appareil de spectrométrie utilisé.

**5.5 Dispositif** permettant d'éviter, si nécessaire, toute condensation de vapeur d'eau à l'intérieur de la cuve de mesure. Pour cela, adopter un système approprié (lampe à infrarouge, ampoule électrique noircie, épiradiateur, piège dessiccateur, etc.).

**5.6 Dispositif d'absorption des vapeurs de mercure**, à la sortie de la cuve de mesure (voir la figure à titre d'exemple).

**5.7 Dispositifs annexes.**

La figure illustre, à titre d'exemple, le montage des divers éléments et le principe de fonctionnement de l'appareillage dans le cas d'un système de mesure à circuit ouvert (voir la note).

D'autres dispositifs donnant satisfaction peuvent être utilisés. Le gaz d'entraînement peut, par exemple, être de l'air, de l'azote ou de l'argon, et une autre solution absorbante que celle du dispositif J peut convenir pour le dispositif (5.6).

NOTE — Il est possible d'employer un système d'entraînement à circuit fermé dans lequel le mercure est recyclé au moyen d'une pompe. Dans ce cas, un enregistreur n'est plus nécessaire et l'on peut utiliser un appareillage à lecture directe ou à indicateur à maximum de déviation.

## 6 Échantillons

Immédiatement après leur prélèvement, ajuster le pH de chaque échantillon à une valeur inférieure ou égale à 1 par addition d'acide nitrique (4.3) (voir note 1).

Si le dosage ne peut pas être effectué immédiatement à la suite du prélèvement, en plus de l'acide nitrique, ajouter 4 ml de la

solution de permanganate de potassium (4.6) par litre d'échantillon et, si nécessaire, une quantité supplémentaire jusqu'à coloration rose persistante (voir note 2). Conserver les échantillons dans des flacons en verre borosilicaté.

## NOTES

1 Si l'on désire doser séparément le mercure soluble et le mercure insoluble, effectuer une séparation appropriée (filtration sur maille de 0,45  $\mu\text{m}$  ou centrifugation) sur l'échantillon immédiatement après son prélèvement, puis ajouter, à la partie soluble, l'acide nitrique et la solution de permanganate de potassium. Si la filtration est utilisée pour la séparation, employer un filtre en fibre de verre de façon à réduire les pertes possibles par adsorption.

2 Noter le volume de l'échantillon ainsi que celui des réactifs ajoutés, afin d'en tenir compte dans l'essai à blanc et dans le calcul des résultats. Veiller à utiliser les mêmes réactifs pour l'échantillon et pour l'essai à blanc.

## 7 Mode opératoire

### 7.1 Prise d'essai

Traiter la totalité de l'échantillon (chapitre 6) par la solution de chlorure d'hydroxylammonium (4.8) jusqu'à dissolution du dioxyde de manganèse, puis, sans attendre, prélever deux prises d'essai de 100 ml représentatives des parties solubles et insolubles de l'échantillon, et poursuivre immédiatement le dosage selon 7.3, la deuxième prise d'essai étant destinée à l'essai de contrôle (7.5).

NOTE — Le volume des prises d'essai peut être diminué lorsque l'échantillon a des teneurs en mercure et matières organiques relativement élevées.

### 7.2 Étalonnage

Préparer au moment de l'emploi, à partir des solutions étalons de mercure (4.13 et 4.14), au moins cinq solutions témoins couvrant la gamme des teneurs dosables avec l'appareillage utilisé (suivant les cas, cette gamme peut couvrir tout ou partie de l'intervalle 0,1  $\mu\text{g}$  de mercure par litre à 10  $\mu\text{g}$  de mercure par litre).

Traiter chacune de ces solutions aussitôt après leur préparation, exactement de la même manière que la prise d'essai (voir 7.3.1 et 7.3.2).

Opérer également de la même manière en remplaçant la prise d'essai par de l'eau (4.1) (terme zéro).

Selon les cas, mesurer les hauteurs des pics obtenus en centimètres ou les aires des pics en centimètres carrés, et tracer la courbe d'étalonnage.

### 7.3 Dosage

#### 7.3.1 Minéralisation

Introduire les prises d'essai (7.1) ou des parties aliquotes diluées à 100 ml, ne contenant pas plus de 1  $\mu\text{g}$  de mercure, dans des fioles coniques à bouchons rodés. Ajouter avec précaution 10 ml d'acide sulfurique (4.2) et 2,5 ml d'acide nitrique (4.3) en homogénéisant après chaque addition.

Ajouter 15 ml de la solution de permanganate de potassium (4.6). Si la coloration violette intense ne persiste pas au moins 15 min, agiter et ajouter à nouveau 15 ml de la solution de permanganate de potassium (4.6) afin d'obtenir la persistance de la coloration. Ajouter alors 8 ml de la solution de peroxydisulfate de potassium (4.7) et chauffer durant 2 h dans un bain d'eau réglé à 95 °C, puis laisser refroidir à la température ambiante.

Réserver la deuxième prise d'essai pour l'essai de contrôle (7.5) et poursuivre le dosage sur la première prise d'essai.

Réduire l'excès d'oxydant en ajoutant, jusqu'à décoloration et dissolution complète des oxydes de manganèse, la solution de chlorure d'hydroxylammonium (4.8), transvaser dans l'un des flacons (5.3) et ajouter, si nécessaire, de l'eau distillée pour que le volume total soit celui correspondant au trait repère marqué sur le flacon.

NOTE — Si les 30 ml de solution de permanganate de potassium ne suffisent pas à obtenir la persistance de la coloration, les prises d'essai doivent être réduites ou un autre type de minéralisation doit être envisagé et, dans ce cas, la présente méthode n'est plus applicable.

### 7.3.2 Entraînement et dosage

Régler le fonctionnement de l'appareillage et notamment le débit du gaz d'entraînement (par exemple à 1 l/min) en opérant avec un flacon (5.3) rempli d'eau (4.1) jusqu'au trait repère. Attendre que l'appareillage et le débit du gaz se stabilisent.

Dévier le courant gazeux et remplacer le flacon rempli d'eau par celui contenant la solution d'essai (7.3.1) à laquelle auront été ajoutés, immédiatement avant, 2 ml de la solution de chlorure d'étain(II) (4.9) (voir note 1). Agiter, attendre 30 s, puis rétablir le passage du gaz dans le flacon. L'entraînement du mercure dans la cuve de mesure (5.4) se traduit par l'enregistrement d'un pic qui atteint rapidement son maximum.

Si l'on se réfère à la hauteur des pics, purger le circuit gazeux en remettant en place le flacon rempli d'eau dès que l'absorbance commence à décroître. Si le mesurage est effectué au moyen de l'aire des pics, n'interrompre le tracé de la courbe qu'après retour du traceur à la valeur de l'absorbance initiale.

Après chaque essai, purger le flacon dégazeur comme indiqué en 5.3.

### NOTES

1 L'addition de chlorure d'étain(II) peut avantageusement être faite après que le flacon aura été mis en place, si celui-ci est équipé d'un dispositif permettant d'opérer ainsi.

2 Lorsque le pic obtenu lors du dosage ne présente pas la même forme que celui obtenu avec un étalon, il est recommandé de mesurer l'aire des pics et non leur hauteur. De toute façon, vérifier l'absence de perturbations par l'essai de contrôle (7.5).

### 7.4 Essai à blanc

Effectuer un essai à blanc en opérant comme spécifié en 7.3.1 et 7.3.2, en remplaçant la prise d'essai par de l'eau (4.1) et en utilisant la même quantité de réactifs que pour l'essai. Tenir compte des volumes de réactifs versés lors du prélèvement des échantillons (voir note 2 du chapitre 6).

Contrôler la valeur de l'essai à blanc à chaque série d'échantillons (voir l'annexe).

### 7.5 Essai de contrôle

Une indication des interférences possibles peut être obtenue en répétant les opérations spécifiées dans le dernier alinéa de 7.3.1 et en 7.3.2 sur la deuxième prise d'essai réservée en 7.3.1 additionnée d'une quantité connue de la solution étalon de mercure (4.13). Si la teneur en mercure est trop élevée, opérer sur une partie aliquote.

## 8 Expression des résultats

À partir de la hauteur ou de l'aire du pic (en centimètres ou en centimètres carrés selon le cas) correspondant au dosage, déterminer par référence à la courbe d'étalonnage et en tenant compte de l'essai à blanc, la teneur en mercure de la prise d'essai.

Dans le cas de l'emploi d'un appareillage à lecture digitale ou à indicateur de déviation, porter sur un graphique la masse de mercure en fonction des indications correspondantes observées.

Calculer, à partir de cette valeur, la teneur en mercure total de l'échantillon, en tenant compte des volumes de réactifs introduits au moment du prélèvement et du traitement de l'échantillon (voir 7.1), et exprimer cette teneur en microgrammes par litre.

## 9 Fidélité

Un essai interlaboratoire conjoint à l'ISO et au BITC (Bureau international technique du chlore) a été réalisé en novembre 1977, d'une part sur un échantillon A contenant 0,58 µg de mercure par litre, d'autre part sur un échantillon B contenant 0,67 µg de mercure par litre et 1,5 mg d'ions iodures par litre.

L'analyse statistique des résultats selon l'ISO 5725 a fourni les indications ci-dessous :

Échantillon	Nombre de laboratoires participants	Nombre de laboratoires éliminés	Moyenne µg/l	Écart-type			
				Répétabilité		Reproductibilité	
				Absolu	Relatif	Absolu	Relatif
A	47	3	0,580 3	0,050	8,6 %	0,166	28,6 %
B	47	5	0,560 9	0,057	10,2 %	0,326	58,0 %

## 10 Procès-verbal d'essai

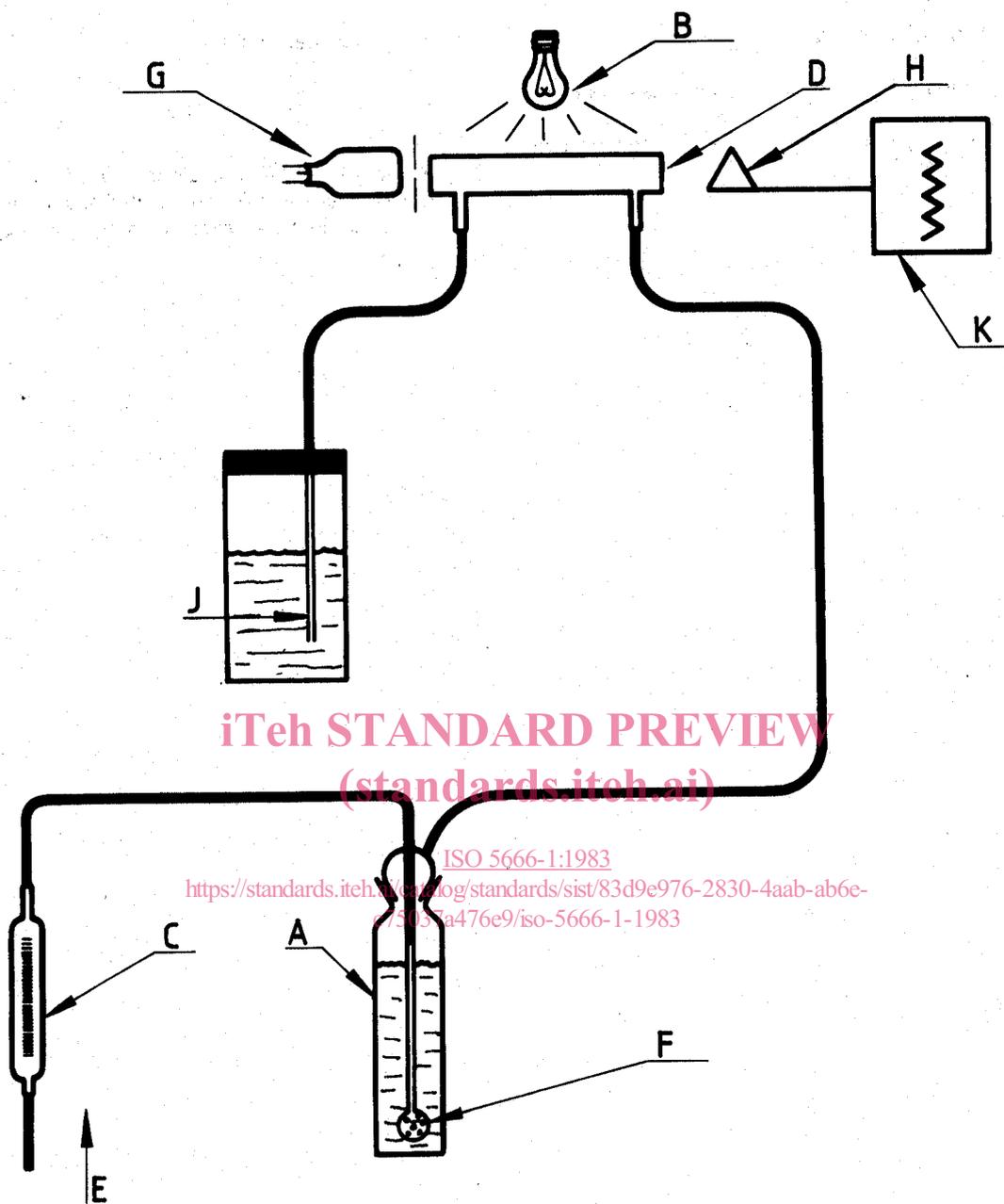
Le procès-verbal d'essai doit contenir les indications suivantes :

- a) tous les renseignements nécessaires à l'identification complète de l'échantillon;
- b) la méthode utilisée;
- c) les résultats obtenus;
- d) les conditions de l'essai;
- e) tous les détails opératoires non prévus dans la présente Norme internationale, ou facultatifs, ainsi que tous les incidents susceptibles d'avoir eu une influence sur les résultats.

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

ISO 5666-1:1983

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/83d9e976-2830-4aab-ab6e-c75037a476e9/iso-5666-1-1983>



iTeh STANDARD PREVIEW  
(standards.itech.ai)

ISO 5666-1:1983

<https://standards.itech.ai/log/standards/sist/83d9e976-2830-4aab-ab6e-73057a476e9/iso-5666-1-1983>

- A — Flaçon dégazeur (5.3)
- B — Dispositif (5.5) de chauffage de la cuve
- C — Rotamètre, environ 1 litre d'air par minute
- D — Cuve de mesure (5.4) en quartz
- E — Air comprimé ou gaz inerte (4.15), 1 l/min
- F — Tube barboteur en verre terminé par une boule percée de trous (voir 5.3)
- G — Lampe à cathode creuse au mercure ou autre lampe appropriée (voir 5.1)
- H — Dispositif de réception du spectromètre (5.1) (photomultiplicateur et monochromateur)
- J — Dispositif d'absorption des vapeurs de mercure (5.6) contenant de la solution d'iode (4.11)
- K — Enregistreur (5.2)

Figure — Exemple d'appareillage pour mesurage en circuit ouvert

## Annexe

### Contrôle de la valeur des blancs

#### A.1 Généralités

Lors de dosages effectués à des niveaux de concentrations proches de la limite inférieure de détection, il est essentiel de bien maîtriser les valeurs des blancs. Les résultats y gagnent en signification, et une limite de détection réaliste peut être établie par chaque laboratoire sur la base des résultats obtenus pour ses propres blancs.

#### A.2 Évaluation et contrôle des blancs

Diverses techniques, basées sur une approche statistique, peuvent être appliquées pour contrôler les blancs.

La technique suivante est donnée à titre indicatif.

Effectuer une série de 10 essais à blanc relatifs à la méthode d'analyse appliquée en suivant le mode opératoire correspondant (7.4).

Calculer l'écart-type et utiliser la valeur obtenue pour calculer l'intervalle de confiance (IC) à l'aide de l'équation

$$IC = \bar{x} \pm s \frac{t_{(P, f)}}{\sqrt{n}}$$

où

$\bar{x}$  est la moyenne des valeurs des blancs;

$s$  est l'écart-type;

$t$  est le coefficient de Student (2,26 dans le cas présent);

$P$  est le niveau de confiance bilatéral choisi (95 % dans le cas présent);

$f$  est le degré de liberté (9 dans le cas présent);

$n$  est le nombre d'essais réalisés (10 dans le cas présent).

Procéder journellement à un essai à blanc. La teneur obtenue devrait se trouver dans l'intervalle de confiance IC. Si elle est nettement supérieure à  $\bar{x} + st(n-1/2)$ , vérifier les réactifs utilisés et remplacer ceux qui sont trop riches en mercure. Si la nouvelle valeur du blanc demeure supérieure à la limite supérieure, ou si elle est nettement inférieure à  $\bar{x} - st(n-1/2)$ , déterminer à nouveau l'intervalle de confiance IC et en déduire la limite de détection.

A titre indicatif, la valeur moyenne et l'intervalle de confiance IC (au niveau de confiance 95 %) des blancs obtenus à la suite d'un essai interlaboratoire conjoint à l'ISO et au BITC (Bureau international technique du chlore), réalisé en novembre 1977 et auquel 45 laboratoires ont participé, est de

$$IC = 0,025 \pm 0,006 \mu\text{g de mercure}$$

(pour un essai à blanc de 100 ml)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/83d9e976-2830-4aab-ab6e-c75037a476e9/iso-5666-1-1983>

ISO 5666-1:1983