

147

Norme internationale



5666/2

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 2 : Méthode après minéralisation par irradiation aux rayons ultraviolets

Water quality — Determination of total mercury by flameless atomic absorption spectrometry — Part 2 : Method after pretreatment with ultraviolet radiation

ITeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Première édition — 1983-07-01

[ISO 5666-2:1983](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5d1897da-09c2-4b84-87cf-356ea184ed5d/iso-5666-2-1983)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5d1897da-09c2-4b84-87cf-356ea184ed5d/iso-5666-2-1983>

CDU 614.777 : 543.422 : 546.49

Réf. n° : ISO 5666/2-1983 (F)

Descripteurs : eau, qualité, essai, dosage, mercure, essai au rayonnement ultraviolet, pollution de l'eau.

Prix basé sur 8 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 5666/2 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 5666-2:1983](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5d1897da-09c2-4b84-87cf-356ea184c092/iso-5666-2-1983)

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

Le comité membre du pays suivant l'a désapprouvée pour des raisons techniques :

Japon

Qualité de l'eau — Dosage du mercure total par spectrométrie d'absorption atomique sans flamme — Partie 2 : Méthode après minéralisation par irradiation aux rayons ultraviolets

0 Introduction

Le présent document constitue la deuxième 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 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 1 spécifie une méthode de dosage après minéralisation au permanganate-peroxodisulfate applicable en particulier aux eaux de surface et aux eaux résiduelles domestiques et industrielles.

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 potables et les eaux destinées à la production d'eau alimentaire.

La méthode permet de doser jusqu'à 0,02 µg de mercure dans la prise d'essai soumise au dosage; pour une prise d'essai de 100 ml, la teneur inférieure dosable sera de 0,2 µg/l.

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 par irradiation aux rayons ultraviolets, durant 10 min, afin de détruire la matière organique et les composés organomercuriques et d'amener tout le mercure à l'état de mercure(II).

Réduction du mercure(II) à l'état de métal par le chlorure d'étain(II).

Entraînement du mercure par un courant gazeux 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 possible¹⁾.

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.

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

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

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

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 Chlorure d'étain(II), solution à 100 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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).

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

Dissoudre 4 g de dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) dans 500 ml d'eau et ajouter avec précaution soit 500 ml d'acide sulfurique (4.2), soit 500 ml d'acide nitrique (4.3).

4.8 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 (4.7) avant de compléter au volume avec de l'eau.

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

Diluer 10,0 ml de la solution étalon de mercure (4.8) 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 µg de Hg.

Préparer cette solution le jour même de son utilisation.

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

Diluer 10,0 ml de la solution étalon de mercure (4.9) 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 µg de Hg.

Préparer cette solution le jour même de son utilisation.

5 Appareillage

Avant toute utilisation, la verrerie doit être très soigneusement lavée à l'aide de la solution acide de dichromate de potassium (4.7), puis rincée plusieurs fois à l'eau (4.1).

Ne jamais sécher la verrerie entre deux opérations.

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 5.9).

5.3 Lampe à ultraviolet (UV), du type à immersion, à moyenne ou basse pression.¹⁾

NOTES

1 Avec les lampes à moyenne pression, il est indispensable de prévoir le refroidissement de l'échantillon, soit dans un bain de glace, soit en équipant le récipient d'irradiation d'une chemise de circulation d'eau froide. De plus, certaines lampes requièrent un refroidissement au gaz comme spécifié par le fabricant.

D'autres ne se rallument pas, même 20 min après la coupure du courant. Il est alors préférable de les laisser continuellement allumées pendant les essais.

2 Le rayonnement UV est dangereux pour la peau et tout particulièrement pour les yeux. N'allumer les lampes que lorsqu'elles sont voilées d'un écran en verre brun.

5.4 Vases d'irradiation, en verre, pouvant contenir au moins 100 ml d'échantillon et adaptés à la lampe UV utilisée. Des exemples de dispositifs d'irradiation sont représentés aux figures 1, 2 et 3.

NOTE — Les vases d'irradiation doivent être conçus de manière que la solution couvre toute la fenêtre en quartz de la lampe.

Le rendement de l'exposition dépend étroitement de l'efficacité de l'agitation.

Ainsi le rendement obtenu en éprouvette graduée de 250 ml (récipient convenant le mieux aux lampes Hanau) est considérablement augmenté en prévoyant une boucle entre le fond de l'éprouvette et la sur-

1) Les lampes à moyenne pression Hanau TQ 150 et TQ 150/Z3, Hanovia PCR1L et la lampe à basse pression Hanau TNN 15/32 donnent satisfaction.

face du liquide, permettant à l'agitateur magnétique d'agir comme une pompe de circulation. Les lampes Hanovia nécessitent des vases d'irradiation spécifiques, mais les mêmes principes sont applicables.

Il est indispensable de vérifier, avant toute utilisation, que le dispositif d'irradiation détruit bien les composés organomercuriques en un temps raisonnablement court. Au cours du vieillissement de la lampe, procéder à des contrôles destinés à vérifier que la durée d'irradiation établie initialement reste toujours valable (une méthode de contrôle est décrite dans l'annexe B).

5.5 Flacons dégazeurs.

Le barbotage du mercure peut être effectué à partir du vase d'irradiation lui-même s'il est de forme convenable.

Sinon, transvaser la solution irradiée dans un flacon dégazeur 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 μm). 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 (4.7), pour oxyder les traces d'étain(II) qu'il pourrait contenir.

5.6 Agitateurs magnétiques, munis d'un barreau long pour le bain de glace et d'un barreau court pour le vase d'irradiation.

5.7 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.

5.8 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.).

5.9 Dispositif d'absorption des vapeurs de mercure, à la sortie de la cuve de mesure, contenant par exemple une solution d'iode à 2,5 g/l dans une solution d'iodure de potassium à 30 g/l.

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, traiter chaque échantillon à l'aide de la solution acide de dichromate de potassium (4.7) en tant que réactif de préservation, à raison de 50 ml par litre d'échantillon.

7 Mode opératoire

7.1 Prise d'essai

Prélever une prise d'essai de 100 ml de l'échantillon (chapitre 6) préalablement homogénéisé.

7.2 Étalonnage

Préparer au moment de l'emploi, à partir des solutions étalons de mercure (4.9 et 4.10), 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 μg de mercure par litre à 10 μg 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 par irradiation aux rayons ultraviolets

Monter le réacteur photochimique et, si le cas est prévu, admettre l'azote d'entraînement. Allumer la lampe (5.3), et la laisser chauffer quelques minutes avant de commencer l'irradiation.

Introduire la prise d'essai (7.1) dans un vase d'irradiation (5.4), de même que le barreau court de l'agitateur magnétique (5.6).

Assembler tout le dispositif d'irradiation et l'entourer d'un bain de glace. Irradier la prise d'essai durant 10 min, sous agitation continue.

7.3.2 Entraînement et dosage

Séparer le vase d'irradiation du dispositif d'irradiation. S'il n'est pas de forme convenable, verser son contenu dans un flacon dégazeur (5.5). Ajuster la température à $20 \pm 0,5$ °C [à moins que le spectromètre (5.1) ne soit muni d'un tube desséchant] et ajouter 2 ml de la solution de chlorure d'étain(II) (4.6). Raccorder immédiatement le flacon dégazeur au dispositif de dégazage, agiter et commencer le barbotage du gaz 30 s après l'addition de la solution de chlorure d'étain(II).

L'entraînement du mercure dans la cuve de mesure (5.7) 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 un 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.

NOTE — 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 chapitre 6).

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

7.5 Essai de contrôle

Dans le cas des eaux potables ou des eaux à usage alimentaire, des interférences sont peu probables. En cas de doute, une indication des interférences possibles peut être obtenue en répétant les opérations spécifiées en 7.3.1 et 7.3.2 sur une nouvelle prise d'essai de l'échantillon (chapitre 6), ou sur une partie aliquote de celui-ci, additionnée d'une quantité connue de la solution étalon de mercure (4.10).

8 Expression des résultats

La teneur en mercure total, exprimé en microgrammes par litre, est donnée par la formule

$$(m_1 - m_0) \times 10 \times 1,05$$

où

m_0 est la masse, en microgrammes, de mercure trouvée lors de l'essai à blanc (7.4);

m_1 est la masse, en grammes, de mercure trouvée lors du dosage (7.3.2);

1,05 est un facteur qui tient compte de la dilution de l'échantillon produite par l'ajout du réactif de préservation (4.7) (voir chapitre 6).

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.

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.

Échantillon	Nombre de laboratoires participants	Nombre de laboratoires éliminés	Moyenne µg/l	Écart-type			
				Répétabilité		Reproductibilité	
				Absolu	Relatif	Absolu	Relatif
A	25	0	0,568 7	0,033	5,8 %	0,170	29,9 %
B	25	2	0,643 9	0,040	6,3 %	0,208	32,2 %

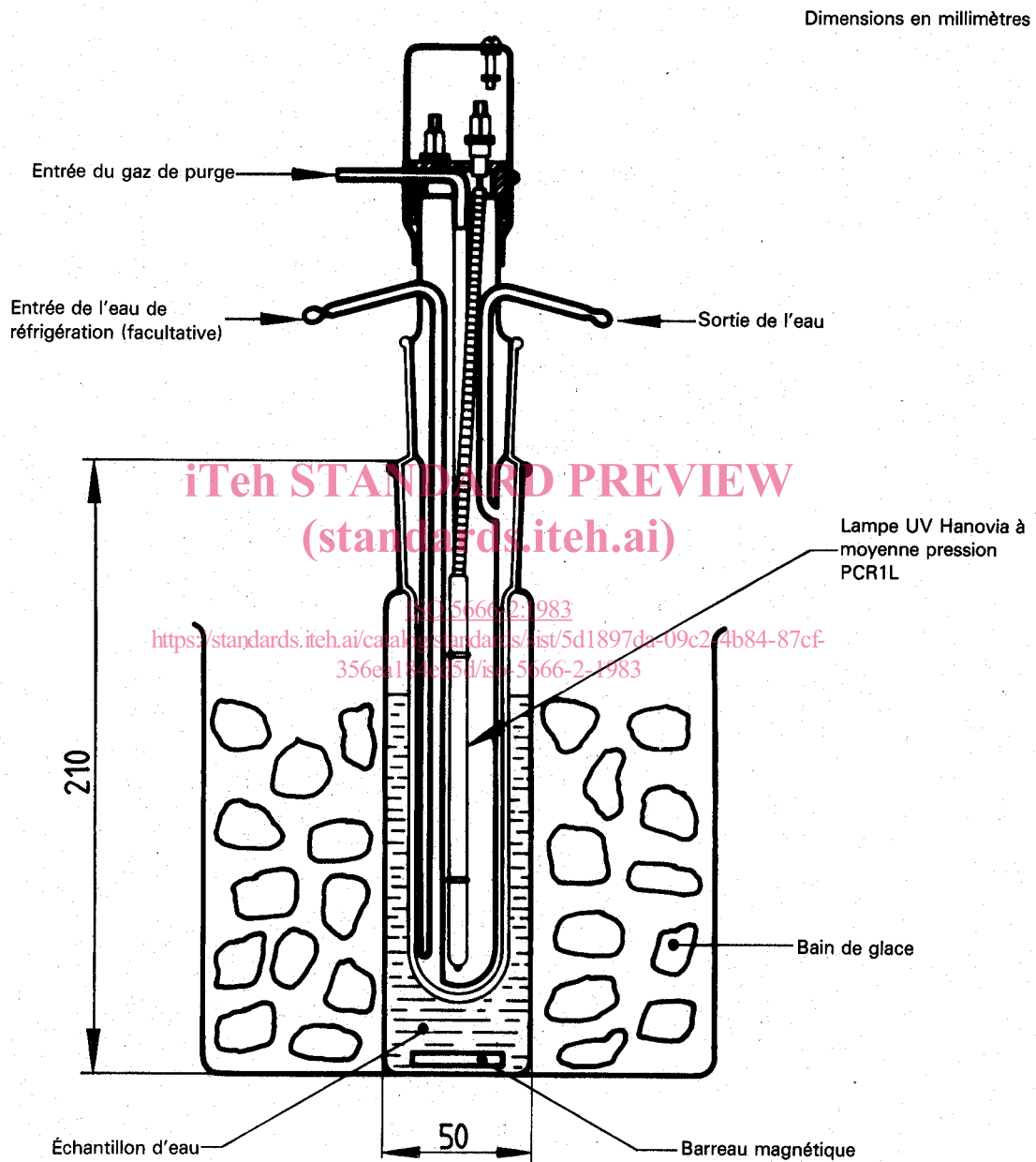


Figure 1 — Dispositif d'irradiation aux rayons ultraviolets (capacité 100 ml)

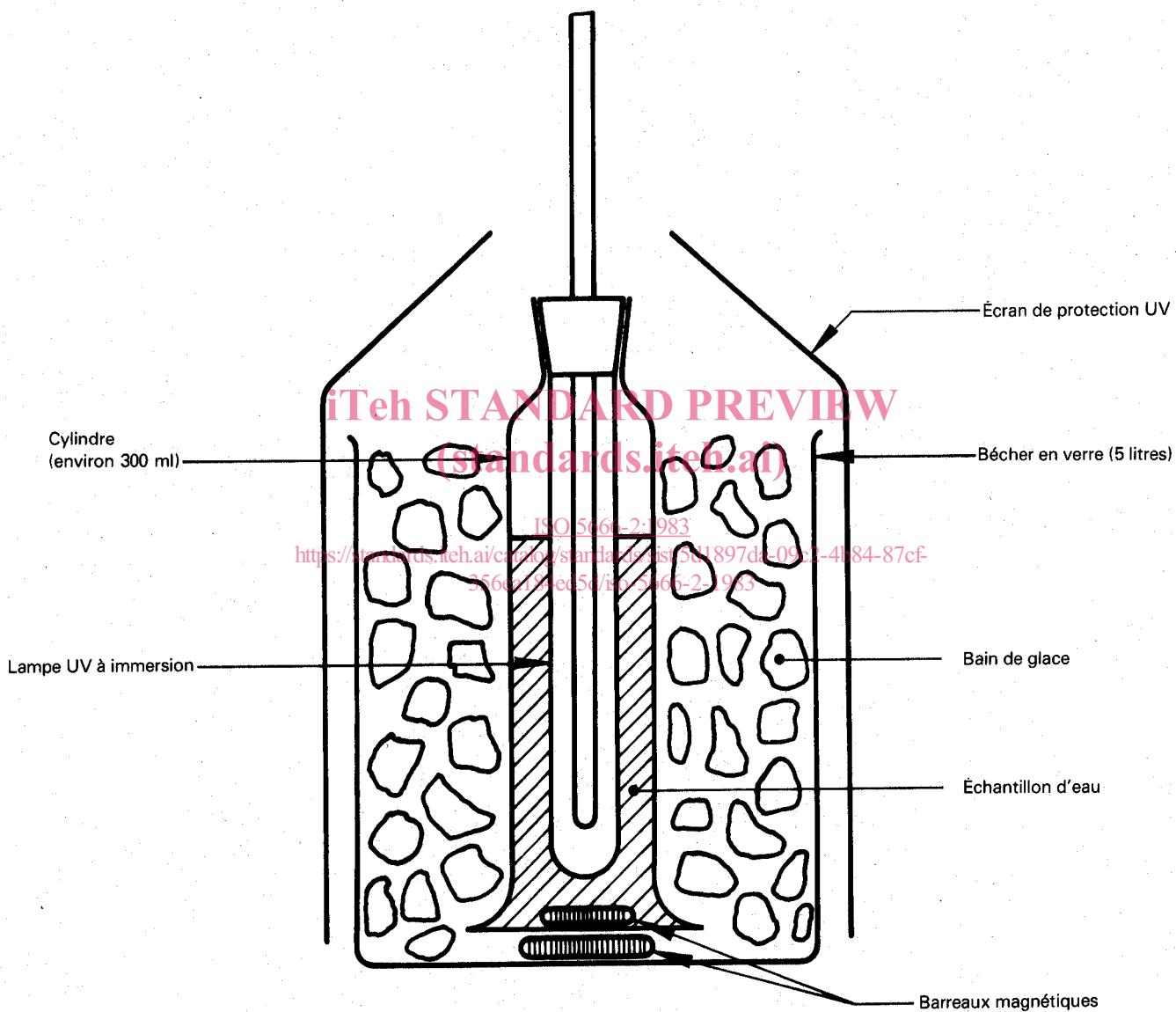


Figure 2 — Dispositif d'irradiation aux rayons ultraviolets (capacité 100 ml, type Winkler)

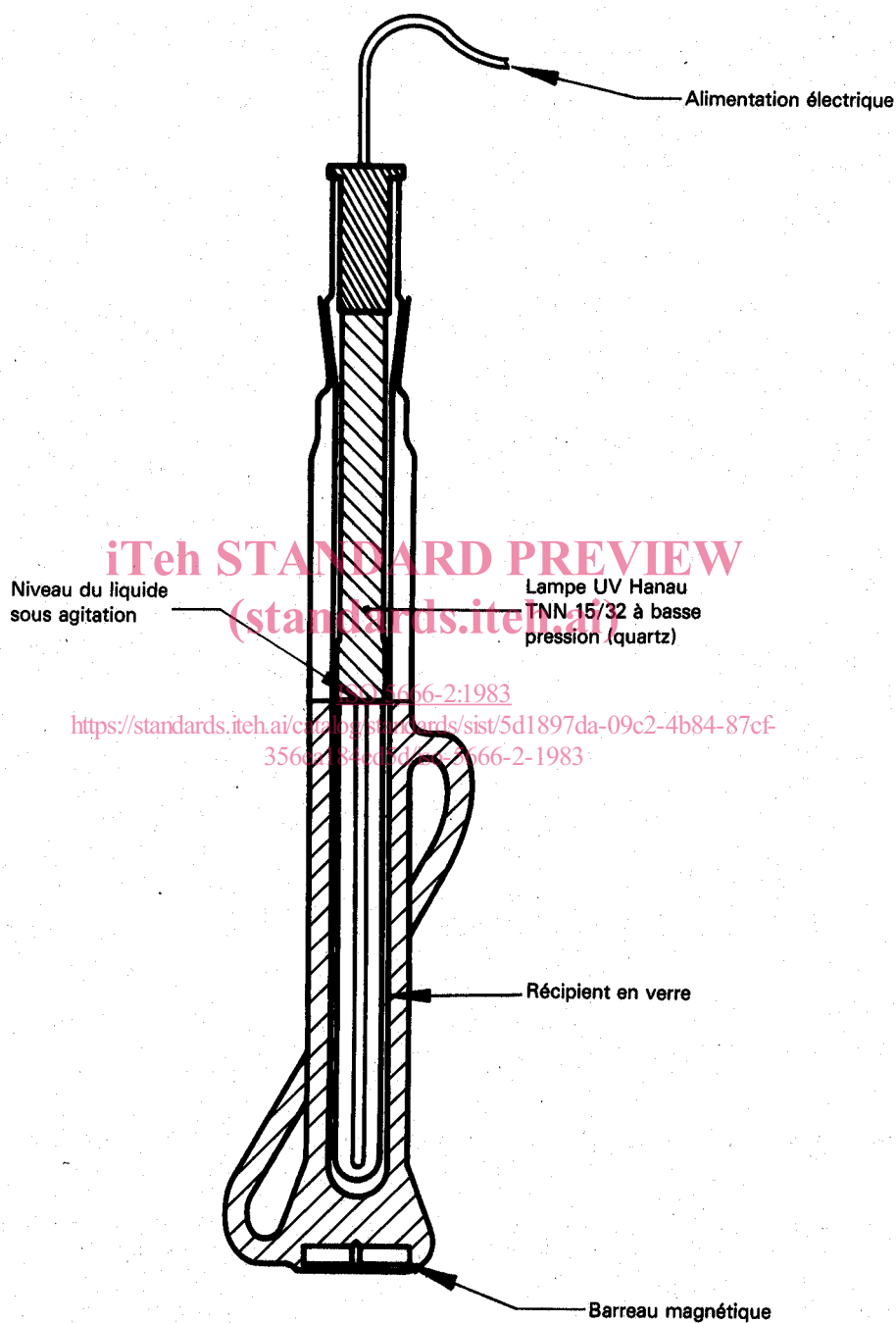


Figure 3 — Dispositif d'irradiation aux rayons ultraviolets (capacité 170 ml)