
Norme internationale



5666/3

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 3 : Méthode après minéralisation au brome**

Water quality — Determination of total mercury by flameless atomic absorption spectrometry — Part 3 : Method after digestion with bromine

(standards.iteh.ai)

Première édition — 1984-01-15

[ISO 5666-3:1984](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/bed406f6-f27f-44f8-b691-d5fae3cfaadc/iso-5666-3-1984)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/bed406f6-f27f-44f8-b691-d5fae3cfaadc/iso-5666-3-1984>

CDU 614.777 : 543.422 : 546.49

Réf. n° : ISO 5666/3-1984 (F)

Descripteurs : eau, qualité, analyse chimique, dosage, mercure, méthode spectroscopique d'absorption atomique.

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 5666/3 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 147, *Qualité de l'eau*, et a été soumise aux comités membres en février 1983.

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée : <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/bed406f6-f27f-44f8-b691-d5fae3cfaadc/iso-5666-3-1984>

Afrique du Sud, Rép. d'	Hongrie	Pologne
Allemagne, R. F.	Inde	Roumanie
Belgique	Iran	Royaume-Uni
Canada	Iraq	Suède
Chili	Italie	Suisse
Corée, Rép. de	Mexique	Tchécoslovaquie
Corée, Rép. dém. p. de	Norvège	URSS
Espagne	Nouvelle-Zélande	
France	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 3 : Méthode après minéralisation au brome

0 Introduction

Le présent document constitue la troisième 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 3) 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.

La partie 1 spécifie une méthode de dosage après minéralisation au permanganate-persulfate, 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.

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 douces, les eaux salines, les eaux potables et autres types d'eaux ayant une faible teneur en matières organiques.

La méthode permet de doser des teneurs en mercure supérieures à 0,2 µg/l. Cependant, en 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) il est possible d'obtenir une limite de détection de 0,05 µg/l.

La méthode n'est pas applicable si la quantité de brome ajoutée (voir note en 7.3.1) est insuffisante pour oxyder la matière organique présente dans l'échantillon.

2 Référence

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

3 Principe

Minéralisation de l'échantillon à l'aide de brome à 45 °C, afin d'amener tout le mercure présent à l'état de mercure(II).

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

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

4 Réactifs

NOTE — Des erreurs peuvent survenir aux faibles concentrations en mercure par absorption des vapeurs de mercure de l'atmosphère du laboratoire.

Au cours de l'analyse, utiliser uniquement de l'eau (4.1) et des réactifs de qualité analytique reconnue dont les teneurs en mercure sont aussi faibles que possible¹⁾.

4.1 Eau distillée déminéralisée, ou eau de pureté équivalente, exempte de mercure.

4.2 Acide nitrique, solution $c(\text{HNO}_3) = 10 \text{ mol/l}$.

Diluer 67 ml d'acide nitrique ($\rho_{20} = 1,42 \text{ g/ml}$) à 100 ml avec de l'eau.

4.3 Brome, solution à environ 15 g/l.

Diluer 0,5 ml de brome ($\rho_{20} = 3,12 \text{ g/ml}$) à 100 ml avec de l'eau. Généralement, cette solution peut être conservée une semaine en bouteille fermée.

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

4.4 Brome-acide nitrique, solution contenant 1,5 g de Br₂ par litre.

Ajouter 10 ml d'acide nitrique (4.2) à 10 ml de solution bromée (4.3) et diluer à 100 ml avec de l'eau.

4.5 Chlorhydrate d'hydroxylamine, solution à 10 gl.

Dissoudre 1 g de chlorhydrate d'hydroxylamine (NH₂OH Cl) dans de l'eau et amener à 100 ml avec de l'eau. Préparer cette solution le jour de l'emploi.

4.6 Chlorure d'étain(II), solution contenant 100 g de SnCl₂·2H₂O par litre.

Préparer cette solution le jour de l'emploi, de l'une des deux manières suivantes :

a) Dissoudre 25 g de chlorure d'étain(II) dihydraté (SnCl₂·2H₂O) dans 50 ml d'acide chlorhydrique (ρ₂₀ = 1,19 g/ml) chaud. S'il y a trouble, filtrer et ajouter un petit grain d'étain au filtrat. Refroidir. Transvaser quantitativement dans une fiole jaugée de 250 ml. Amener au volume avec de l'eau et homogénéiser.

b) Dissoudre (en chauffant dans un bain d'eau bouillante) 13,0 g d'étain dans 20 ml d'acide chlorhydrique (ρ₂₀ = 1,19 g/ml). Refroidir, transvaser quantitativement dans une fiole jaugée de 250 ml, diluer au volume avec de l'eau et homogénéiser.

Éliminer le mercure éventuellement présent dans cette solution par barbotage d'azote.

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

Sécher environ 2,5 g de chlorure de mercure(II) (HgCl₂) pendant environ 24 h sur du pentoxyde de phosphore (P₂O₅).

Peser 1,354 g de chlorure de mercure(II) séché à 0,001 g près. Les introduire dans une fiole jaugée de 1 000 ml et dissoudre dans environ 10 ml d'acide nitrique (4.2). Diluer au volume avec de l'eau et homogénéiser.

Cette solution peut être conservée en bouteilles en verre borosilicaté pendant 1 mois environ.

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

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

Diluer 10,0 ml de la solution étalon de mercure (4.7) dans 10 ml de solution d'acide nitrique (4.2). Diluer au volume avec de l'eau dans une fiole jaugée de 1 000 ml.

1 ml de cette solution étalon contient 10 µg de Hg.

Préparer cette solution le jour de l'emploi.

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

Diluer 10,0 ml de la solution étalon de mercure (4.8) dans 10 ml de solution d'acide nitrique (4.2). Diluer au volume avec de l'eau dans une fiole jaugée de 1 000 ml.

1 ml de cette solution étalon contient 0,1 µg de Hg.

Préparer cette solution le jour de l'emploi.

4.10 Gaz d'entraînement, air, azote ou argon.

4.11 Solution absorbante, à 2,5 g/l d'iode dans une solution d'iodure de potassium à 30 g/l, pour absorber la vapeur de mercure.

5 Appareillage

Avant toute utilisation, la verrerie doit être très soigneusement lavée à l'aide de la solution de brome-acide nitrique (4.4), puis rincée plusieurs fois avec de l'eau (4.1).

Ne jamais sécher la verrerie entre deux opérations et maintenir le flacon dégazeur (5.3) rempli d'eau (4.1). (Voir la note au chapitre 4.)

Un schéma de l'appareillage est représenté sur la figure.

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. Un analyseur de vapeur de mercure peut être utilisé en alternative.

Le spectromètre doit être installé et actionné suivant les instructions du fabricant.

NOTES

1 L'appareillage doit permettre de mesurer l'absorption produite par le bruit de fond. Ceci peut se faire soit de façon simultanée (par exemple avec une lampe au deutérium), auquel cas l'absorption enregistrée tient déjà compte de l'absorption produite par le bruit de fond, soit par analyse séparée d'un échantillon pour essai, le courant gazeux d'entraînement passant dans le flacon dégazeur, puis dans un piège à mercure contenant des feuilles d'or ou d'argent, ou du chlorure de palladium.

2 Il est possible d'utiliser un système d'entraînement en circuit fermé dans lequel la vapeur de mercure est recyclée 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 de déviation maximale. Le système d'entraînement décrit à la note 1 ne peut être utilisé dans ce cas.

5.2 Enregistreur.

5.3 Flacon dégazeur, de forme haute, de volume adapté à l'échantillon et compatible avec les autres parties de l'appareillage, portant un trait repère correspondant au niveau de remplissage optimal (le volume mort ayant été réduit au minimum) et tel que le courant gazeux barbote dans des conditions optimales. Pour cela, l'extrémité du tube de barbotage peut être une pointe effilée, une boule percée de trous ou du verre fritté (porosité entre 100 et 250 µm). Il convient de vérifier que les divers flacons successivement utilisés conduisent aux mêmes résultats.

Vérifier que le volume mort est le même en changeant les flacons.

Après chaque utilisation, traiter le flacon dégazeur avec la solution de brome-acide nitrique (4.4), de façon à oxyder les traces de Sn(II) qu'il pourrait contenir.

5.4 Cuves de mesure, à fenêtre (par exemple, en quartz) transparente aux ultraviolets (253,7 nm) dont l'épaisseur est adaptée au spectromètre utilisé et au moins égale à 10 cm.

5.5 Dispositif, permettant d'éviter toute condensation de vapeur d'eau à l'intérieur de la cuve de mesure. Pour cela, tout système approprié peut être employé (lampe à infrarouge, ampoule électrique noircie, épiradiateur et dessiccateur).

NOTE — Lorsqu'il est difficile ou impossible d'installer un dispositif de chauffage, il peut être utile d'utiliser un dispositif permettant de séparer le flux du gaz d'entraînement (2,8 l/min) en deux parties. Un flux de débit d'environ 2,1 l/min traverse le flacon dégazeur (5.3) et se mélange avec le flux résiduel (d'environ 0,7 l/min) avant d'atteindre la cuve de mesure (voir la figure).

5.6 Dispositif d'absorption des vapeurs de mercure, à la sortie de la cuve de mesure.

5.7 Agitateur magnétique, équipé d'un barreau en matériau inerte.

L'agitateur magnétique doit être capable d'agiter vigoureusement la solution d'essai (7.3.2) dans le flacon dégazeur, de façon que l'air surmontant le liquide puisse atteindre le fond.

6 Échantillons

Immédiatement après le prélèvement, le pH de chaque échantillon doit être ajusté à un pH égal ou inférieur à 1 par ajout de solution d'acide nitrique (4.2) (voir note 1). Si le dosage ne peut être effectué immédiatement après le prélèvement, ajouter 10 ml de la solution bromée (4.3) par litre d'échantillon.

Conserver les échantillons dans des flacons en verre borosilicaté ayant été lavés selon le protocole décrit au chapitre 5.

NOTES

1 Si l'on désire doser séparément le mercure soluble et le mercure insoluble, effectuer une séparation appropriée (filtration sur membrane filtrante de 0,45 µm ou centrifugation) sur l'échantillon immédiatement après son prélèvement, puis ajouter l'acide nitrique et la solution de brome-acide nitrique (4.4) à la partie claire du liquide.

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

Après homogénéisation, prélever une prise d'essai de l'échantillon préalablement homogénéisé (chapitre 6) de 100 ml ne contenant pas plus de 0,5 µg de mercure. Si nécessaire prélever un volume plus petit et diluer à 100 ml avec de l'eau.

7.2 Étalonnage

Préparer au moment de l'emploi, en utilisant les solutions étalons de mercure (4.8 et 4.9), au moins cinq solutions d'étalonnage de façon à couvrir la gamme des concentrations dosables avec l'appareillage utilisé (selon les cas, cette gamme peut couvrir tout ou partie de l'intervalle 0,05 µg/l à 5,0 µg/l de mercure par litre).

Traiter chacune de ces solutions aussitôt après leur préparation, exactement de la même manière que la prise d'essai soumise au dosage (voir 7.3.1 et 7.3.2). Opérer également de la même manière sur une solution (terme zéro) dans laquelle la solution étalon de mercure est remplacée par de l'eau (4.1).

Exprimer les hauteurs des pics en centimètres ou les surfaces des pics en centimètres carrés et tracer la courbe d'étalonnage.

7.3 Dosage

7.3.1 Minéralisation

Introduire la prise d'essai (7.1) de l'échantillon ou une prise d'essai connue diluée à 100 ml dans une fiole jaugée. Ajouter 1 ml de solution bromée (4.3), à moins que la solution bromée n'ait été déjà ajoutée directement après le prélèvement (voir chapitre 6). Fermer la fiole et agiter. Chauffer à 45 °C pendant au moins 4 h (par exemple, dans un incubateur). Homogénéiser et amener à température ambiante.

Si nécessaire, laisser décanter les matières en suspension.

NOTE — À cet instant, la solution devrait contenir du brome libre, ce qui peut être vérifié au vu de la couleur de la solution ou si cela est difficile du fait de la couleur d'origine de l'échantillon avec du papier iodo-amidonné. S'il n'y a pas de brome libre, un autre type de minéralisation doit être envisagé (par exemple, minéralisation au permanganate-persulfate de potassium, voir ISO 5666/1).

7.3.2 Entraînement et dosage

Transvaser 50 ml de la solution minéralisée (7.3.1) dans le flacon dégazeur (5.3) contenant un barreau agitateur magnétique (5.7) et 1 ml de la solution de chlorhydrate d'hydroxylamine (4.5). Conserver l'autre portion de 50 ml pour un deuxième essai si nécessaire.

Ajouter 1 ml de solution de chlorure d'étain(II) (4.6) et boucher immédiatement le flacon. Agiter vigoureusement pendant 3 min. L'extrémité du verre fritté du tube de barbotage doit rester immergée dans le liquide durant l'agitation.

Brancher le distributeur de gaz d'entraînement (4.10) et laisser la vapeur de mercure pénétrer dans la cuve de mesure et déterminer la réponse de l'instrument.

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

NOTES

1 Lorsque le pic obtenu lors du dosage ne présente pas la même forme que ceux obtenus avec les solutions d'étalonnage, il est recommandé de mesurer la surface des pics et non leur hauteur. De la même façon, l'absence de perturbations peut être vérifiée par l'essai de contrôle (7.5).

2 Si le bruit de fond est déterminé de façon séparée (voir note 1 en 5.1) le signal de la prise d'essai doit être corrigé par soustraction du signal produit par le bruit de fond.

7.4 Essai à blanc

Effectuer un essai à blanc après chaque série d'échantillon en opérant comme indiqué en 7.3.1 et 7.3.2, en remplaçant la prise d'essai par de l'eau (4.1) et en utilisant les mêmes volumes de réactifs que pour l'essai. Tenir compte des volumes de réactifs versés lors du prélèvement des échantillons (voir note 2 au chapitre 6).

Contrôler la valeur de l'essai à blanc (voir l'annexe).

7.5 Essai de contrôle

Dans le cas d'eaux ayant une faible teneur en matières organiques, des interférences sont peu probables. Si cela est nécessaire, effectuer un essai de contrôle 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 en utilisant une aliquote de celle-ci, à laquelle sera ajoutée une quantité connue de solution étalon de mercure (4.9).

Veiller à opérer dans la partie linéaire de la courbe d'étalonnage.

8 Expression des résultats

À partir de la hauteur, en centimètres, ou de la surface, en centimètres carrés, du pic, obtenue pour la prise d'essai, 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 d'un appareillage à lecture digitale ou à indicateur de déviation maximale, porter sur un graphique la masse de mercure en fonction des indications correspondantes observées.

Calculer à partir de ces valeurs, la teneur en mercure total de l'échantillon, en tenant compte des valeurs de réactifs intro-

duits au moment du prélèvement de l'échantillon et du traitement (7.1) de l'échantillon. Exprimer cette teneur en microgrammes par litre.

9 Fidélité

Un essai interlaboratoire ISO a été effectué en janvier 1979 sur trois échantillons :

- échantillon A contenant 2,272 µg/l de mercure sous forme de chlorure de mercure(II) (HgCl₂);
- échantillon B contenant 2,033 µg/l de mercure sous forme d'acétate de phényl mercure(II) (HgC₆H₅O₂);
- échantillon C contenant 2,168 µg/l de mercure sous forme d'acétate de phényl mercure(II) (HgC₆H₅O₂) et 150 mg/l d'ions iodure.

L'analyse statistique des résultats selon l'ISO 5725 a fourni les renseignements statistiques indiqués dans le tableau.

10 Procès-verbal d'essai

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

- a) tous 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 partie de l'ISO 5666 ou facultatifs, ainsi que tous les incidents susceptibles d'avoir eu une influence sur les résultats.

Tableau

Échan- tillon	Nombre de laboratoires participants	Nombre de laboratoires éliminés	Moyenne µg/l	Écart-type			
				Répétabilité		Reproductibilité	
				Absolu	Relatif %	Absolu	Relatif %
A	47	5	2,418	0,121	5,0	0,259	10,7
B	48	6	2,018	0,097	4,8	0,231	11,5
C	48	7	2,205	0,077	3,5	0,235	10,7

Annexe

Contrôle de la valeur des blancs

A.1 Généralités

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

A.2 Évaluation et contrôle de la valeur 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);

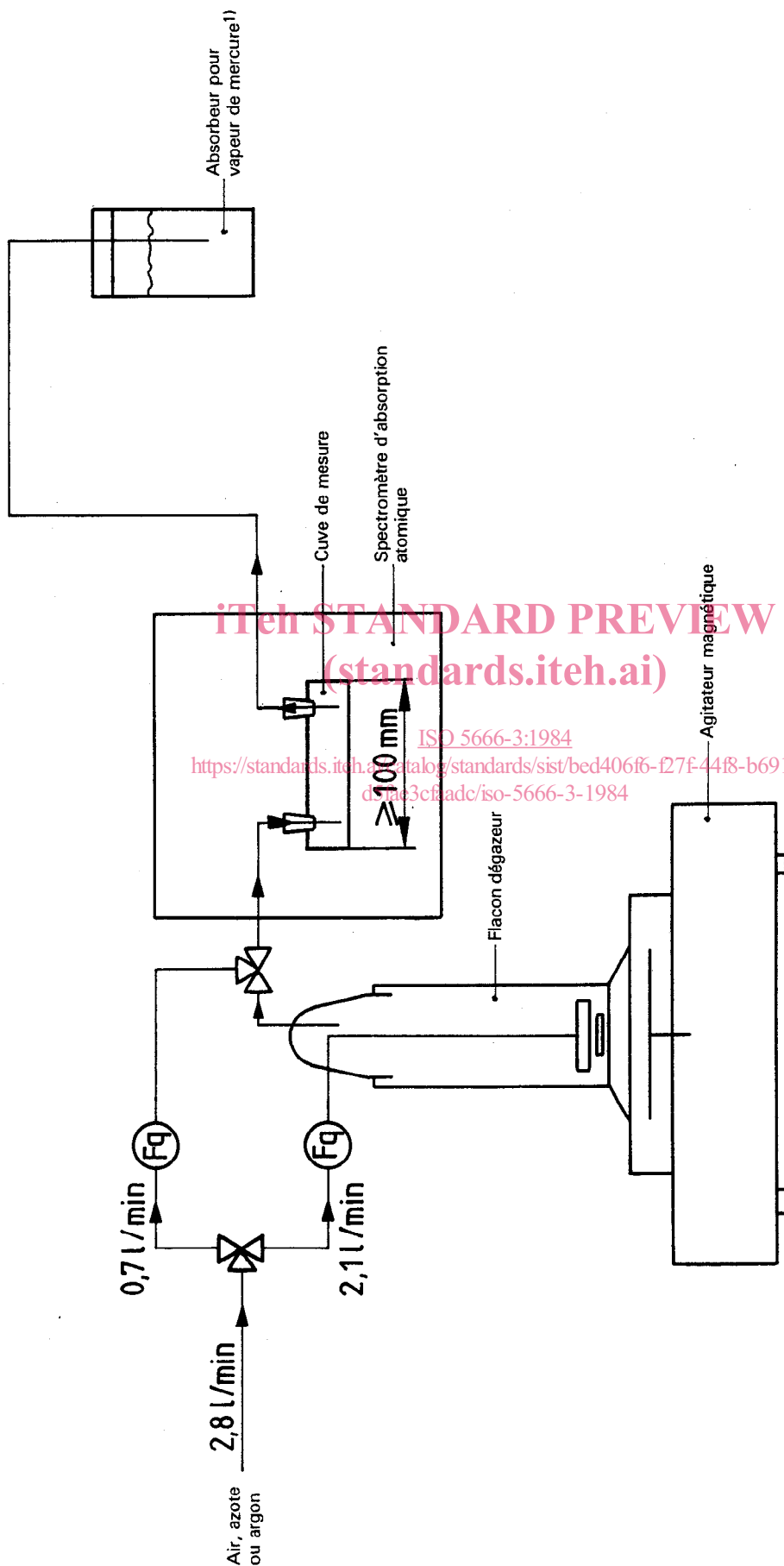
n est le nombre d'essais réalisés (10 dans le cas présent).

Procéder journallement 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.

À 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 ISO réalisé en janvier 1979 et auquel 41 laboratoires ont participé est

$IC = 0,0042 \pm 0,0002 \mu\text{g}$ de mercure (pour un essai à blanc de 50 ml)

ISO 5666-3:1984
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/bed406f6-f27f-44f8-b691-d5fae3cfaadc/iso-5666-3-1984>



1) Contenant une solution d'iode iodurée (2,5 g/l d'iode dans une solution d'iodure de potassium à 30 g/l).

Figure — Schéma du système d'entraînement gazeux pour le dosage de mercure