

---

# Norme internationale



# 5961

---

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

---

## Qualité de l'eau — Dosage du cadmium — Méthodes par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme

*Water quality — Determination of cadmium — Flame atomic absorption spectrometric methods*

**Première édition — 1985-02-15**

---

CDU 614.777 : 543.422 : 546.48

Réf. n° : ISO 5961-1985 (F)

**Descripteurs** : eau, qualité, analyse chimique, dosage, cadmium, méthode d'absorption atomique.

Prix basé sur 10 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 créé à cet effet. 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. Les Normes internationales sont approuvées conformément aux procédures de l'ISO qui requièrent l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 5961 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 147, *Qualité de l'eau*.

# Qualité de l'eau — Dosage du cadmium — Méthodes par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme

## 1 Objet et domaine d'application

1.1 La présente Norme internationale spécifie trois méthodes pour le dosage du cadmium dans l'eau et les eaux résiduaires :

— **méthode A**, par spectrométrie directe d'absorption atomique dans la flamme, laquelle est applicable pour le dosage du cadmium à des concentrations comprises dans une gamme de 0,05 à 5,0 mg/l;

— **méthode B**, par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme, après chélation avec le pyrrolidinocarbodithioate-1 d'ammonium (APCD) et extraction à la méthylisobutylcétone (MIBC), méthode applicable pour le dosage du cadmium à des concentrations comprises dans une gamme de 0,001 à 0,010 mg/l;

— **méthode C**, par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme, après chélation avec l'hexaméthylènedithiocarbamate d'hexaméthylène ammonium (HMA-HMDC), et extraction à la di-isopropylcétone (DIPC), méthode applicable pour le dosage du cadmium à des concentrations comprises dans une gamme de 0,000 5 à 0,050 mg/l.

Les limites supérieures de dosage pour ces méthodes peuvent être augmentées par dilution de l'échantillon ou par prélèvement d'un plus petit volume d'échantillon pour analyse.

1.2 La méthode A manque de sensibilité pour l'analyse de la plupart des eaux naturelles et son application se trouve donc limitée à l'analyse d'échantillons contenant du cadmium à des concentrations supérieures à 0,05 mg/l. Les échantillons contenant du cadmium à des concentrations inférieures doivent être analysés par l'une des autres méthodes. La méthode A n'est pas recommandée pour l'analyse des saumures ou des eaux résiduaires à haute teneur en calcium (par exemple, supérieure à 1 000 mg/l). Les méthodes avec extraction sont toujours préférables pour l'analyse d'échantillons à concentrations élevées en matières solides dissoutes.

1.3 Les méthodes B et C peuvent être utilisées pour doser le cadmium dans les échantillons de la plupart des eaux naturelles, à condition que les matières organiques ne soient pas présentes en grande quantité. L'une ou l'autre de ces méthodes peut être également utilisée pour doser le cadmium dans les saumures et les eaux saumâtres.

1.4 Les méthodes B et C sont pratiquement équivalentes et l'on peut s'attendre à ce qu'elles fournissent des résultats d'analyse ayant une fidélité acceptable.

## 2 Échantillonnage et échantillons

2.1 Seules les bouteilles soigneusement nettoyées doivent être utilisées pour prélever les échantillons à analyser. Des bouteilles en polyéthylène ou en verre borosilicaté donnent satisfaction. Les bouteilles doivent être immergées toute une nuit dans de l'acide nitrique dilué (1 + 1) puis rincées à l'eau.

2.2 Pour le dosage du cadmium total, les échantillons doivent être traités en ajoutant, au moment de leur prélèvement, de l'acide nitrique concentré ( $\rho = 1,41$  g/ml) jusqu'à l'obtention d'un pH de 1,5 ou moins. Dans le cas d'eaux douces, 2 ml d'acide nitrique concentré par litre d'échantillon sont généralement suffisants.

2.3 Pour le dosage uniquement de cadmium soluble, filtrer l'échantillon au moment du prélèvement, sur filtre à membrane de porosité 0,45  $\mu\text{m}$  ou son équivalent. Acidifier immédiatement le filtrat avec de l'acide nitrique concentré ( $\rho = 1,41$  g/ml), jusqu'à l'obtention d'un pH de 1,5 ou moins.

NOTE — Les filtres à membrane doivent être préalablement immergés dans une solution d'acide nitrique à 1 % (V/V) pendant 24 h, puis soigneusement rincés avec de l'eau.

## Section un : Méthode A — Méthode directe par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme

### 3 Applicabilité

Voir 1.1.

### 4 Principe

Aspiration directe d'une prise d'échantillon préparée, dans la flamme d'un spectromètre d'absorption atomique et comparaison de l'absorbance obtenue avec l'absorbance de solutions témoins.

Le cadmium dissous peut être dosé par aspiration directe du filtrat acidifié (3.3), sans aucun prétraitement.

Le cadmium total peut être dosé après minéralisation dans l'acide chlorhydrique-acide nitrique et filtration (voir 7.3.3 et 7.4.2).

### 5 Réactifs

Tous les réactifs doivent être de qualité analytique reconnue et doivent être contrôlés pour s'assurer qu'ils sont de pureté suffisante afin que leur emploi n'affecte pas la précision du dosage. Sauf mention contraire, l'eau utilisée doit être de l'eau déminéralisée ou de l'eau distillée, ne présentant aucune concentration détectable de cadmium lors de l'analyse d'un essai à blanc.

**5.1 Cadmium**, solution étalon correspondant à 1 000 g de Cd par litre.

**AVERTISSEMENT** — Le cadmium est très toxique. Éviter toute ingestion.

Dissoudre 1 000 g de cadmium dans 5 ml d'acide nitrique (5.4) en chauffant faiblement pour avoir une dissolution complète. Refroidir et transférer quantitativement dans une fiole jaugée de 1 000 ml et diluer avec de l'eau.

Un sel convenable de cadmium peut être également utilisé pour préparer les solutions étalons, sous réserve que la teneur en cadmium ait été établie indépendamment.

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

NOTE — La solution étalon est disponible dans le commerce.

**5.2 Cadmium**, solution étalon correspondant à 0,1 g de Cd par litre.

Diluer 100 ml de la solution étalon de cadmium (5.1) à 1 000 ml avec une solution d'acide nitrique (5.5).

1 ml de cette solution étalon contient 0,1 mg de cadmium.

Préparer cette solution le jour de l'emploi.

**5.3 Acide chlorhydrique**, concentré ( $\rho = 1,19$  g/ml).

**5.4 Acide nitrique**, concentré ( $\rho = 1,41$  g/ml).

**5.5 Acide nitrique**, dilué (1 + 499).

Ajouter 1 ml de l'acide nitrique concentré (5.4) à 400 ml d'eau et diluer à 500 ml.

### 6 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

**Spectromètre d'absorption atomique**, convenant pour effectuer des mesurages à 228,8 nm, avec correction automatique de fond continu, et équipé d'une lampe à cathode creuse au cadmium ou lampe à décharge sans électrode au cadmium (à excitation haute fréquence), avec flamme air-acétylène.

Les instructions du fabricant doivent être suivies pour régler tous les paramètres de l'appareil.

#### NOTE SUR LE LAVAGE DE LA VERRERIE

Laver toute la verrerie avec une solution chaude et diluée d'acide nitrique (1 + 1) et rincer avec de l'eau.

### 7 Mode opératoire

#### 7.1 Prise d'essai

Prélever à la pipette un volume d'échantillon pour laboratoire, acidifié et bien homogénéisé (voir chapitre 2), de façon que la concentration en cadmium soit inférieure à 0,5 mg (au maximum 100 ml de l'échantillon de laboratoire). L'introduire dans une fiole jaugée de 100 ml et compléter à 100 ml, si nécessaire, à l'aide d'une pipette.

#### 7.2 Essai à blanc

Effectuer un essai à blanc parallèlement au dosage, en utilisant les mêmes réactifs avec les mêmes quantités et en suivant le même mode opératoire, mais en remplaçant la prise d'essai par 100 ml d'eau.

#### 7.3 Établissement de la courbe d'étalonnage

##### 7.3.1 Préparation des solutions témoins

Préparer 100 ml d'au moins quatre solutions témoins de cadmium par dilution de la solution étalon de cadmium (5.2) avec de l'acide nitrique (5.5), de façon que les concentrations en cadmium soient également dispersées dans la gamme correspondant à la concentration en cadmium supposée de l'échantillon. Utiliser comme terme zéro, 100 ml de la solution d'acide nitrique (5.5).

Préparer les solutions le jour de l'emploi.

### 7.3.2 Cadmium dissous

Pour le dosage uniquement du cadmium dissous, effectuer directement les mesurages spectrométriques (7.3.4).

### 7.3.3 Cadmium total

Pour doser le cadmium total, traiter chaque solution témoin et le terme zéro de la manière suivante.

Ajouter 0,5 ml de l'acide nitrique concentré (5.4) et 5 ml de l'acide chlorhydrique concentré (5.3). Chauffer dans un bain de vapeur jusqu'à ce que le volume de chaque solution se réduise entre 15 et 20 ml, en prenant soin que les solutions n'entrent pas en ébullition.

Refroidir et filtrer les solutions à travers un papier filtre<sup>1)</sup> [préablement lavé avec de l'acide nitrique à 1 % (V/V)] et en recueillant celles-ci dans des fioles jaugées de 100 ml. Laver le papier filtre trois fois avec de l'eau, rassembler les eaux de lavage dans les fioles jaugées puis diluer les contenus des fioles jusqu'au trait repère avec de l'eau.

### 7.3.4 Mesurages spectrométriques

Aspirer chacune des solutions dans la flamme du spectromètre d'absorption atomique et mesurer leur absorbance. Aspirer la solution d'acide nitrique (5.5) dans la flamme après chaque mesurage.

NOTE — Toute absorption non spécifique ou continue dans la gamme de longueurs d'onde inférieures à 300 nm entraînerait des résultats erronés. L'existence ou l'absence de cette absorption continue devrait être vérifiée pour chaque échantillon en mesurant l'absorption à proximité immédiate de la longueur d'onde de résonance à laquelle l'absorption du cadmium est déterminée. L'absorbance du fond continu devrait alors être soustraite de l'absorbance observée à la longueur d'onde de résonance du cadmium, afin de déterminer l'absorbance vraie du cadmium. Des appareils modernes permettent de réaliser cela de façon simple, par correction automatique de la différence observée entre la longueur d'onde de résonance et le fond continu.

### 7.3.5 Tracé de la courbe

Tracer une courbe en portant, par exemple, les teneurs en cadmium, en milligrammes par litre des solutions témoins, y compris le terme zéro, en abscisses, et les valeurs correspondantes de l'absorbance, en ordonnées.

## 7.4 Dosage

### 7.4.1 Cadmium dissous

Pour le dosage uniquement du cadmium dissous, effectuer directement les mesurages spectrométriques (7.4.3) sur la prise d'essai (7.1) et l'essai à blanc (7.2).

### 7.4.2 Cadmium total

Pour doser le cadmium total, traiter la prise d'essai (7.1) et la solution d'essai à blanc (7.2) suivant les modes opératoires

décrits en 7.3.3, à partir du second paragraphe commençant par [«Ajouter 0,5 ml de l'acide nitrique concentré (5.4) ...»].

### 7.4.3 Mesurages spectrométriques

Aspirer la prise d'essai (7.1) et la solution d'essai à blanc (7.2), traitées comme décrit en 7.4.2 dans le cas du dosage du cadmium total, dans la flamme du spectromètre et mesurer leur absorbance. Aspirer la solution d'acide nitrique (5.5) dans la flamme après chaque mesurage.

Voir la note en 7.3.4.

## 8 Expression des résultats

Par référence à la courbe d'étalonnage (7.3.5), déterminer les teneurs en cadmium correspondant aux absorbances de la solution d'essai (7.1) et de la solution de l'essai à blanc (7.2).

### 8.1 Cadmium dissous

La concentration en cadmium dissous de l'échantillon (voir 7.4.1), exprimée en milligrammes par litre, est donnée par la formule :

$$(\rho_{Cd1} - \rho_{Cd2}) \times \frac{100}{V}$$

où

$\rho_{Cd1}$  est la concentration en cadmium, en milligrammes par litre, correspondant à l'absorbance de la prise d'essai;

$\rho_{Cd2}$  est la concentration en cadmium, en milligrammes par litre, correspondant à l'absorbance de la solution de l'essai à blanc.

$V$  est le volume, en millilitres, de l'échantillon pour laboratoire prélevé pour l'analyse (voir 7.1).

### 8.2 Cadmium total

La concentration en cadmium total de l'échantillon (voir 7.4.2), exprimée en milligrammes par litre, est donnée par la formule :

$$(\rho_{Cd3} - \rho_{Cd4}) \times \frac{100}{V}$$

où

$\rho_{Cd3}$  est la concentration en cadmium, en milligrammes par litre, correspondant à l'absorbance de la prise d'essai;

$\rho_{Cd4}$  est la concentration en cadmium, en milligrammes par litre, correspondant à l'absorbance de la solution de l'essai à blanc;

$V$  est le volume, en millilitres, de l'échantillon pour laboratoire prélevé pour l'analyse (voir 7.1).

1) Un papier filtre approprié, disponible commercialement, est le papier Whatman n° 41. Cette information est donnée pour aider les utilisateurs de la présente Norme internationale et ne signifie pas que l'ISO approuve ce produit.

## 9 Fidélité

L'analyse des échantillons, avec une moyenne de 0,05 mg/l, donne un coefficient de variation de reproductibilité de 8,2 %.<sup>1)</sup>

## 10 Notes concernant le mode opératoire

### 10.1 Contrôle de l'étalonnage

Il est essentiel qu'aucun changement ne se produise dans la courbe d'étalonnage à la suite des variations de l'appareillage. Il est conseillé que celle-ci soit contrôlée en mesurant l'absorbance des solutions témoins tous les cinq échantillons.

### 10.2 Interférences

**10.2.1** Les ions calcium, à des concentrations supérieures à 1 000 mg/l, diminuent l'absorption du cadmium. À une concentration de 2 000 mg/l, la diminution d'absorption est d'environ 20 %.

NOTE — Cette interférence peut être compensée par l'utilisation de la méthode des additions standard comme procédé d'étalonnage.

**10.2.2** Les ions suivants n'interfèrent pas de façon significative à des concentrations allant jusqu'aux valeurs indiquées :

- a) sodium, potassium, sulfate et chlorure, jusqu'à 9 000 mg/l chacun;

b) magnésium, jusqu'à 4 500 mg/l;

c) fer, jusqu'à 4 000 mg/l;

d) nickel, cuivre, plomb, cobalt, chrome, jusqu'à 10 mg/l chacun.

## 11 Procès-verbal d'essai

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

a) référence à la présente Norme internationale,

b) référence de la méthode utilisée;

c) identification de l'échantillon;

d) résultats, ainsi que la forme sous laquelle ils sont exprimés;

e) tous détails particuliers relevés au cours du dosage;

f) toutes opérations non spécifiées dans la présente Norme internationale ou considérées comme facultatives.

1) AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATERWORKS ASSOCIATION, WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION, JOINT EDITORIAL BOARD. *Standard Methods for the examination of water and Wastewater*, 15th ed., Denver, Colorado, USA, 1980.

## Section deux : Méthode B – Méthode spectrométrique d'absorption atomique dans la flamme après chélation avec l'APCD et extraction au MIBC

### 12 Applicabilité

**12.1** Cette méthode peut être utilisée pour analyser des échantillons contenant du cadmium dans un intervalle de concentration de 0,001 à 0,01 mg/l. Les échantillons contenant plus de 0,01 mg/l doivent être dilués préalablement à la chélation et à l'extraction. Si la concentration en cadmium dépasse 0,05 mg/l, utiliser la méthode A.

**12.2** Si la concentration en fer de l'échantillon dépasse 25 mg/l et si la concentration en cadmium est supérieure à 0,05 mg/l, utiliser la méthode A. Si la concentration en cadmium est inférieure à 0,05 mg/l, utiliser la méthode C, après séparation du fer interférant.

**12.3** Si le cadmium est susceptible d'être présent sous forme d'un complexe non extractible par l'APCD/MIBC, oxyder l'échantillon complètement avant extraction, par exemple, par évaporation après addition d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène.

**12.4** Un procédé de minéralisation (voir 7.3.3 et 7.4.2) peut être utilisé pour doser le cadmium total dans un échantillon acidifié non filtré.

**12.5** Il est recommandé d'analyser les échantillons contenant une forte concentration en solides dissous (saumures) par la méthode C, ou si la méthode B est utilisée, l'effet de la concentration en solides dissous sur la solubilité de MIBC dans l'eau doit être pris en compte pour l'établissement de la courbe d'étalonnage.

### 13 Principe

Chélation avec le pyrrolidinocarbodithioate-1 d'ammonium (APCD)<sup>1)</sup>, extraction avec la méthyl-*isobutyl*cétone (MIBC) et dosage par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme.

En raison de l'instabilité de l'extrait APCD-MIBC, l'analyse ne doit pas être interrompue pendant plus de 1 h.

### 14 Réactifs (voir chapitre 5)

**14.1 Pyrrolidinocarbodithioate-1 d'ammonium<sup>1)</sup>**, solution à 25 g/l.

Dissoudre 2,5 g d'APCD dans 100 ml d'eau. Filtrer avant l'emploi. Extraire la solution avec la MIBC au moins une fois avant l'emploi jusqu'à ce que la MIBC reste incolore.

Préparer cette solution le jour de l'emploi.

**14.2 Bleu de bromophénol**, solution d'indicateur à 1 g/l.

Dissoudre 0,1 g de bleu de bromophénol dans 100 ml d'éthanol ou de propanol-2 à 50 % (V/V).

**14.3 Cadmium**, solutions étalons.

Voir 5.1 et 5.2.

NOTE — Pour de faibles concentrations en cadmium, préparer une autre solution étalon en diluant 10 ml de la solution étalon (5.2) à 1 000 ml, avec une solution d'acide nitrique (5.5).

1 ml de cette solution étalon contient 0,001 mg de Cd.

Préparer cette solution le jour de l'emploi.

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

Mélanger 25 ml d'acide chlorhydrique concentré ( $\rho = 1,19$  g/ml) avec de l'eau et diluer à 1 litre.

**14.5 Méthyl-*isobutyl*cétone (MIBC)**.

Certains réactifs contiennent du zinc et éventuellement du cadmium; de tels réactifs doivent être distillés avant emploi.

**14.6 Hydroxyde de sodium**, solution à 2,5 mol/l environ.

Dissoudre 10 g d'hydroxyde de sodium dans l'eau et diluer à 100 ml.

### 15 Appareillage

Voir chapitre 6.

### 16 Mode opératoire

#### 16.1 Prise d'essai

##### 16.1.1 Cadmium dissous

Prélever à la pipette un volume d'échantillon pour laboratoire bien mélangé, acidifié et filtré (voir chapitre 2), de façon que la concentration en cadmium soit inférieure à 0,001 mg/l (80 ml au maximum d'échantillon pour laboratoire). Transférer dans une fiole jaugée de 100 ml et compléter éventuellement à 80 ml, à l'aide d'une pipette.

1) L'appellation pyrrolidinodithiocarbamate d'ammonium (APDC) est communément employée, mais elle est ambiguë et devrait être remplacée par la désignation pyrrolidinocarbodithioate-1 d'ammonium (APCD), plus correcte, conformément au système de nomenclature de l'IUPAC.

### 16.1.2 Cadmium total

Introduire un volume approprié de l'échantillon pour laboratoire acidifié et non filtré, dans un bécher ou une fiole conique et effectuer la minéralisation acide comme décrit en 7.3.3 dans le second paragraphe à partir de [«Ajouter 0,5 ml de l'acide nitrique concentré (5.4) ...»].

Prélever à la pipette un volume du filtrat ainsi obtenu ayant une concentration en cadmium inférieure à 0,01 mg. L'introduire dans une fiole jaugée de 80 ml et diluer si nécessaire à l'aide d'une pipette.

### 16.2 Essai à blanc

Voir 7.2, mais en remplaçant la prise d'essai par 80 ml d'eau.

### 16.3 Établissement de la courbe d'étalonnage

#### 16.3.1 Préparation des solutions témoins

Préparer un terme zéro et au moins trois solutions témoins par dilution de la solution étalon (14.3) à 100 ml, de façon que les concentrations en cadmium se trouvent dans une gamme comprise entre 0 et 0,01 mg/l.

#### 16.3.2 Chélation et extraction

Ajouter deux gouttes de la solution d'indicateur au bleu de bromophénol (14.2) à chaque 80 ml de solution témoin dans une fiole jaugée.

Ajuster le pH par addition, goutte à goutte, de la solution d'hydroxyde de sodium (14.6) jusqu'à persistance d'une coloration bleue. Ajouter ensuite la solution d'acide chlorhydrique (14.4), goutte à goutte, jusqu'à disparition de la coloration bleue, puis ajouter 2,0 ml en excès. Le pH de la solution devrait alors être d'environ 2,4.

#### NOTES

1 En variante, utiliser un pH-mètre.

2 L'ajustement du pH n'est pas fondamental, un intervalle de pH de 1 à 5 étant suffisant si le cadmium est dosé seul. Le pH doit être compris entre 2 et 4 si le plomb et le cadmium sont dosés simultanément.

Ajouter 1 ml de la solution d'APCD (14.1) et homogénéiser. Le pH doit être alors d'environ 2,8. Ajouter 10,0 ml de MIBC (14.5) et agiter vigoureusement manuellement pendant 1 min ou mécaniquement pendant 10 min.

Laisser les phases se séparer et ajouter de l'eau jusqu'à ce que la phase organique se trouve entièrement dans le col de la fiole jaugée.

#### 16.3.3 Mesurage spectrométrique

Régler l'absorbance du spectromètre au zéro en utilisant la solution d'extraction (14.5).

Aspirer chacune des phases organiques deux fois dans la flamme du spectromètre d'absorption atomique et relever la

moyenne des absorbances (voir la note relative à 7.3.4). Aspirer de la MIBC dans la flamme après chaque mesurage.

NOTE — Des précautions sont nécessaires en aspirant des solutions organiques.

### 16.3.4 Tracé de la courbe

Tracer une courbe en portant par exemple, en abscisses, les concentrations en cadmium, en milligrammes par litre, des solutions témoins et, en ordonnées, les valeurs correspondantes de l'absorbance.

Tracer la meilleure droite possible sur la partie linéaire de la courbe.

### 16.4 Dosage

#### 16.4.1 Chélation et extraction

Procéder comme décrit en 16.3.2 sur la prise d'essai (16.1.1 ou 16.1.2).

#### 16.4.2 Mesurages spectrométriques

Aspirer la phase organique deux fois dans la flamme du spectromètre d'absorption atomique et relever l'absorbance moyenne. Aspirer de la MIBC dans la flamme après chaque mesurage.

## 17 Expression des résultats

Par référence à la courbe d'étalonnage (16.3), déterminer la teneur en cadmium correspondant aux absorbances de la prise d'essai (16.4) et de la solution de l'essai à blanc (16.2). La concentration en cadmium de l'échantillon, exprimée en milligrammes par litre, est donnée par la formule

$$(e_{Cd5} - e_{Cd6}) \times \frac{80}{V}$$

où

$e_{Cd5}$  est la concentration en cadmium, exprimée en milligrammes par litre, correspondant à l'absorbance de la prise d'essai;

$e_{Cd6}$  est la concentration en cadmium, exprimée en milligrammes par litre, correspondant à l'absorbance de l'essai à blanc;

$V$  est le volume, en millilitres, de l'échantillon pour laboratoire prélevé pour l'analyse (voir 16.1.1).

NOTE — Une exacte répétabilité n'étant pas assurée, une courbe d'étalonnage devra être établie pour chaque série d'échantillons.

## 18 Fidélité

Une analyse de deux échantillons effectuée par 11 et 13 laboratoires a fourni les résultats moyens de 0,004 et 0,30 mg/l avec un coefficient de variation de reproductibilité respectivement de 7,5 et de 4,3 %.

## 19 Interférences

**19.1** Le fer à des concentrations supérieures à 25 mg/l interfère, par combinaison avec l'APCD, en produisant un composé qui rend l'extraction du cadmium non quantitative (voir 12.2).

**19.2** D'autres sources possibles d'interférence sont éliminées par extraction avec la MIBC qui isole le cadmium.

## 20 Procès-verbal d'essai

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

a) référence de la présente Norme internationale;

b) référence de la méthode utilisée;

c) identification de l'échantillon;

d) résultats, ainsi que la forme sous laquelle ils sont exprimés;

e) tous détails particuliers relevés au cours du dosage.

f) toutes opérations non spécifiées dans la présente Norme internationale ou considérées comme facultatives.

## Section trois : Méthode C — Méthode par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme après chélation avec HMA-HMDC et extraction à la DIPC-xylène

### 21 Applicabilité

**21.1** Si le rapport du volume de l'échantillon au volume de la solution d'extraction (23.7) est de 20 à 1, des concentrations en cadmium de 0,000 5 à 0,05 mg/l peuvent être dosées.

Des concentrations inférieures peuvent être dosées en choisissant un rapport plus élevé du volume de l'échantillon au volume de la solution d'extraction. Des rapports en volume de 50 à 1 sont possibles, du fait que le mélange de solvant organique n'est que très peu soluble dans l'eau.

**21.2** Un procédé de minéralisation (voir 7.3.3 et 7.4.2) peut être utilisé afin de doser le cadmium total dans un échantillon acidifié non filtré.

### 22 Principe

Chélation avec l'hexaméthylènedithiocarbamate d'hexaméthylène ammonium et extraction avec un mélange de di-*isopropylcétone* et de xylène, et dosage par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme.

### 23 Réactifs (voir chapitre 5)

#### 23.1 Cadmium, solutions étalons.

Voir 5.1 et 5.2.

**23.2 Cadmium**, solution étalon correspondant à 50 mg de cadmium par litre en solvant organique.

Prélever à la pipette 5 ml de la solution étalon de cadmium (5.1) et les introduire dans une fiole jaugée sèche de 100 ml. Ajouter 50 ml d'acide formique ( $\rho = 1,22$  g/ml) et compléter au trait repère avec la di-*isopropylcétone* ayant un point d'ébullition de 124,5 °C.

1 ml de cette solution étalon contient 0,05 mg de Cd.

NOTE — Préserver toutes les solutions organiques de la lumière solaire directe. Si ces solutions sont conservées dans un réfrigérateur à 5 °C, elles sont stables plusieurs jours.

#### 23.3 Solution tampon, pH = 4,0.

Dissoudre 368 g d'acide formique et 14 g d'acide citrique monohydraté dans 350 ml d'eau. Ajouter lentement, en refroidissant et en agitant constamment, 243 g d'hydroxyde de sodium. Ajouter 50 mg de *m*-crésolsulfonephthaléine (rouge de métacrésol), et diluer avec de l'eau à 1 000 ml.

Extraire deux fois cette solution avec 50 ml de la solution d'extraction (23.5), afin d'éliminer toute trace de cadmium extractible.

#### 23.4 Hexaméthylènedithiocarbamate d'hexaméthylène ammonium (HMA-HMDC).

**ATTENTION** — Le disulfure de carbone et l'oxyde diéthylique sont très inflammables.

À une solution distillée de 224 ml d'hexaméthylène-imine (point d'ébullition compris entre 136 et 138 °C) dans 300 ml de xylène refroidi par un bain de glace, ajouter en 30 min et sous agitation et refroidissement constants, 60 ml de disulfure de carbone (point d'ébullition 46,2 °C). Recueillir le précipité blanc et floconneux sur un filtre, laver trois fois avec de l'oxyde diéthylique et sécher entre des papiers filtres.

NOTE — Le réactif est disponible dans le commerce.

#### 23.5 Solution d'extraction.

Dans une fiole jaugée sèche de 250 ml, dissoudre 1,7 g de HMA-HMDC (23.4) dans 75 ml de xylène, en chauffant légèrement si nécessaire, et compléter au volume avec de la di-*isopropylcétone*.

Préparer cette solution le jour de l'emploi.

#### 23.6 HMA-HMDC, solution à 0,2 mol/l dans le méthanol.

Dans une fiole jaugée sèche de 100 ml, dissoudre 5,5 g de HMA-HMDC (23.4) dans du méthanol en chauffant légèrement si nécessaire. Refroidir à température ambiante et compléter au volume avec du méthanol.

#### 23.7 Mélange de solvant.

Introduire 30 ml de xylène dans une fiole jaugée de 100 ml et compléter au volume avec de la di-*isopropylcétone*.

### 24 Appareillage

Appareillage spécifié au chapitre 6, et

#### Micropipettes.

Laver les extrémités en plastique des micropipettes par immersion dans une solution d'acide nitrique diluée (5.5) pendant plusieurs heures. Éviter des températures supérieures à 40 °C. Rincer à l'eau avant l'emploi.

NOTE — Les extrémités en plastique sont fréquemment contaminées, notamment par le cadmium et le zinc. L'usage d'extrémités incolores est recommandé.

### 25 Mode opératoire

#### 25.1 Prise d'essai

Transvaser au moyen d'une éprouvette graduée, 400 ml de l'échantillon (voir chapitre 2) dans une fiole jaugée de 500 ml.