
Norme internationale



5993

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

Hydroxyde de sodium à usage industriel — Dosage du mercure — Méthode par spectrométrie d'absorption atomique sans flamme

Sodium hydroxide for industrial use — Determination of mercury content — Flameless atomic absorption spectrometric method

Première édition — 1979-09-01

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 5993:1979](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3b1fcdc5-463d-4a22-97ec-2d4e5a722251/iso-5993-1979)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3b1fcdc5-463d-4a22-97ec-2d4e5a722251/iso-5993-1979>

CDU 661.322.1 : 543.422 : 546.49

Réf. n° : ISO 5993-1979 (F)

Descripteurs : hydroxyde de sodium, analyse chimique, dosage, mercure, méthode spectrophotométrique, 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 5993 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 47, *Chimie*, et a été soumise aux comités membres en septembre 1977.

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée : [ISO 5993:1979](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3b1fcdc5-463d-4a22-97ec-2d4e5a753751/iso-5993-1979)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3b1fcdc5-463d-4a22-97ec-2d4e5a753751/iso-5993-1979>

Afrique du Sud, Rép. d'	France	Philippines
Allemagne, R. F.	Hongrie	Pologne
Australie	Inde	Roumanie
Autriche	Israël	Royaume-Uni
Belgique	Italie	Suisse
Bulgarie	Kenya	Tchécoslovaquie
Chili	Mexique	Turquie
Corée, Rép. de	Nouvelle-Zélande	URSS
Égypte, Rép. arabe d'	Pays-Bas	Yougoslavie

Aucun comité membre ne l'a désapprouvée.

Cette Norme internationale a également été approuvée par l'Union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA).

Hydroxyde de sodium à usage industriel — Dosage du mercure — Méthode par spectrométrie d'absorption atomique sans flamme

1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode par spectrométrie d'absorption atomique sans flamme, pour le dosage du mercure dans l'hydroxyde de sodium à usage industriel.

La méthode est applicable aux produits, solides ou liquides, dont la teneur en mercure (Hg) est supérieure à 0,02 mg/kg.

NOTE — L'autre méthode de dosage du mercure par photométrie à la dithizone, spécifiée dans l'ISO 5992, est destinée aux laboratoires qui ne disposent pas de l'équipement nécessaire.

2 Références

ISO 3195, *Hydroxyde de sodium à usage industriel — Prélèvement — Échantillon pour essai — Préparation de la solution principale pour l'exécution de certains dosages.*

ISO 5790, *Produits chimiques inorganiques à usage industriel — Méthode générale de dosage des chlorures — Méthode mercurimétrique.*

ISO 5992, *Hydroxyde de sodium à usage industriel — Dosage du mercure — Méthode photométrique à la dithizone.*

3 Principe

Oxydation du mercure contenu dans une prise d'essai en ions mercure(II) par le permanganate de potassium en présence d'acide sulfurique. Réduction de l'excès d'oxydant par le chlorure d'hydroxylammonium. Réduction des ions mercure(II) en mercure par le chlorure d'étain(II). Entraînement du mercure par un courant d'air ou d'azote et passage du mélange gazeux à travers une cuve de mesure.

Mesurage de l'absorption à la longueur d'onde de 253,7 nm, à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique.

4 Réactifs

Au cours de l'analyse, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue dont la teneur en mercure est aussi faible que possible, et de l'eau distillée ou de l'eau de pureté équivalente.

4.1 Azote, en bouteille.

4.2 Acide sulfurique, solution à 490 g/l environ.

4.3 Permanganate de potassium, solution à 40 g/l.

4.4 Chlorure d'hydroxylammonium (NH₂OH.HCl), solution à 100 g/l.

4.5 Chlorure d'étain(II), solution chlorhydrique à 100 g/l.

Dissoudre 25 g de chlorure d'étain(II) dihydraté (SnCl₂·2H₂O) dans 50 ml d'une solution d'acide chlorhydrique, ρ ≈ 1,19 g/ml, chaude. Transvaser quantitativement la solution dans une fiole jaugée de 250 ml, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser. Transvaser cette solution dans un flacon en verre et l'épurer par barbotage de l'azote (4.1) durant 5 min, puis y ajouter quelques grains d'étain métallique en vue de sa conservation. La rejeter lorsqu'elle devient trouble.

4.6 Iode, solution à 2,5 g/l.

Dissoudre 2,5 g d'iode et 30 g d'iodure de potassium dans de l'eau, compléter le volume à 1 000 ml en fiole jaugée et homogénéiser.

4.7 Mercure, solution étalon correspondant à 1,000 g de Hg par litre.

Dissoudre 1,354 g de chlorure de mercure(II) (HgCl₂) dans 25 ml de solution d'acide chlorhydrique, ρ ≈ 1,19 g/ml, solution à 38 % (m/m). Transvaser quantitativement la solution dans une fiole jaugée de 1 000 ml, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

Conserver cette solution à l'obscurité, dans un endroit frais, et la renouveler après 2 mois.

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

4.8 Mercure, solutions étalons correspondant respectivement à 1 et 0,1 mg de Hg par litre.

Préparer ces solutions le jour de l'emploi par dilutions successives de la solution étalon (4.7) au moyen d'une solution d'acide chlorhydrique à 11 g/l environ. Ces solutions doivent être préparées fraîchement étant donné que leur concentration risque de varier par évaporation ou par adsorption sur les parois.

1 ml de ces solutions étalons contient respectivement 1 µg et 0,1 µg de Hg.

NOTE — Afin d'éviter la pollution des eaux de rejet, recueillir les solutions contenant des sels de mercure et les démercurer suivant les instructions données dans l'annexe B de l'ISO 5790.

5 Appareillage

Toute la verrerie nouvellement utilisée, y compris les flacons à réactifs et d'échantillonnage, doit être lavée de la façon suivante, en rinçant à l'eau après chaque opération :

- à la brosse et au savon si les parois sont supposées grasses;
- avec une solution d'acide nitrique, $\rho \approx 1,42$ g/ml;
- avec un mélange, préparé au moment du lavage, formé de 4 volumes d'une solution d'acide sulfurique à 100 g/l environ et de 1 volume de la solution de permanganate de potassium (4.3).

Conditionner la verrerie ainsi lavée en effectuant plusieurs dosages préliminaires de mercure, à partir de solutions étalons de mercure, jusqu'à l'obtention de résultats satisfaisants, avant de l'utiliser pour des dosages réels. Par la suite, réserver cette verrerie au dosage du mercure *exclusivement*.

Un appareil type, incorporant un système de mesure à circuit ouvert (voir 9.1), est représenté à la figure.

Il comprend les éléments suivants.

5.1 Spectromètre d'absorption atomique, muni d'une lampe à décharge à vapeur de mercure basse pression ou d'une lampe à cathode creuse.

NOTE

1 La lampe à cathode creuse au mercure a une durée relativement brève si elle est utilisée fréquemment. Pour cette raison, mais uniquement avec les appareils non munis d'une source électrique modulée, elle peut être remplacée par une lampe à décharge à vapeur de mercure basse pression, en tant que variante moins coûteuse.

2 Un détecteur de vapeurs de mercure convenable peut être utilisé comme variante du spectromètre d'absorption atomique.

5.2 Enregistreur à réponse rapide, ou indicateur à maximum de déviation.

5.3 Cuve de mesure, à fenêtres transparentes dans l'ultra-violet (aux environs de 253,7 nm), dont la longueur est adaptée à l'appareil de spectrométrie utilisé (par exemple 1 ou 10 cm).

L'enceinte contenant la cuve peut être chauffée légèrement (au moyen d'une ampoule électrique ou d'un épiradiateur sous-volté, etc.) afin d'éviter les condensations.

5.4 Barboteurs, de capacité 100 ml environ, avec tube plongeant à pointe effilée et trait repère indiquant un volume de 60 ml. Vérifier que les divers flacons conduisent à la même courbe d'étalonnage.

5.5 Flacon de garde, de capacité 100 ml environ. L'emploi de ce flacon est facultatif.

5.6 Robinet à quatre voies.

5.7 Vanne à pointeau.

5.8 Détendeur à fuite.

5.9 Débitmètre, pour mesures de 0 à 150 l/h.

5.10 Absorbeur, contenant la solution d'iode (4.6), pour le traitement du gaz d'échappement contenant les vapeurs de mercure.

6 Échantillonnage

Suivre le mode opératoire spécifié dans l'ISO 3195, en observant, en outre, les précautions spécifiées en 6.1 et 6.2.

6.1 Produits liquides

Étant donné que les produits liquides peuvent contenir de petites particules de mercure métallique, il convient de prélever 1 litre environ d'échantillon pour laboratoire à un endroit où la turbulence est suffisamment élevée afin d'assurer, dans toute la mesure du possible, un échantillon représentatif.

Prélever l'échantillon pour essai immédiatement dans cet échantillon pour laboratoire et l'oxyder *aussitôt* suivant les modalités spécifiées en 7.1.1 et 7.4.1.1, afin d'éviter les pertes de mercure par évaporation ou par adsorption.

6.2 Produits solides

L'échantillonnage des produits solides ne pose pas de difficulté particulière, étant donné qu'ils sont obtenus par l'évaporation de solutions d'hydroxyde de sodium qui entraîne le mercure volatil. La seule précaution nécessaire est l'oxydation immédiate de la solution d'essai préparée en vue de l'analyse, afin d'éviter les pertes de mercure.

Effectuer le prélèvement et le traitement de la prise d'essai suivant les modalités spécifiées en 7.1.2 et 7.4.1.2.

7 Mode opératoire

AVERTISSEMENT — Par mesure de sécurité, les gaz sortant de la cuve de mesure (5.3) doivent passer à travers l'absorbeur (5.10) contenant la solution d'iode (4.6).

7.1 Prise d'essai

7.1.1 Échantillons liquides

Peser, à 0,1 g près, un flacon en polyéthylène, de capacité 100 ml, contenant 10 ml de la solution de permanganate de potassium (4.3). Immédiatement après sa préparation (voir 6.1), transférer 50 ml environ de l'échantillon pour essai dans le flacon, et peser le flacon et son contenu à 0,1 g près. Suivre immédiatement les modalités spécifiées en 7.4.1.1 (voir 9.3).

7.1.2 Échantillons solides

Dans un bécher de 400 ml, peser, à 0,1 g près, 20 g environ de l'échantillon pour essai. Suivre immédiatement les modalités spécifiées en 7.4.1.2.

7.2 Essai à blanc

Effectuer, parallèlement au dosage et en suivant le même mode opératoire, un essai à blanc en employant les mêmes quantités de tous les réactifs que celles utilisées pour l'échantillonnage et le dosage, mais en omettant la prise d'essai.

7.3 Établissement des courbes d'étalonnage

Établir deux courbes d'étalonnage pour deux séries de solutions témoins contenant

- de 0 à 1 µg de mercure;
- de 0 à 10 µg de mercure.

7.3.1 Préparation des solutions témoins

Dans une série de douze béchers de 100 ml, introduire 40 ml d'eau, 1 ml de la solution d'acide sulfurique (4.2), 1 ml de la solution de permanganate de potassium (4.3) et les volumes des solutions étalons de mercure (4.8) indiqués dans le tableau suivant.

Courbe d'étalonnage	Solution étalon de mercure (4.8)		Masse correspondante de mercure
	concentration, mg/l	ml	µg
0 à 1,0	0,1	0*	0
	0,1	2,0	0,2
	0,1	4,0	0,4
	0,1	6,0	0,6
	0,1	8,0	0,8
	0,1	10,0	1,0
0 à 10,0	1,0	0*	0
	1,0	2,0	2,0
	1,0	4,0	4,0
	1,0	6,0	6,0
	1,0	8,0	8,0
	1,0	10,0	10,0

* Essai à blanc de la courbe d'étalonnage.

Couvrir chaque bécher d'un verre de montre, faire bouillir durant quelques secondes et laisser refroidir.

7.3.2 Mesurages spectrométriques

Placer, dans le circuit, l'un des barboteurs (5.4) contenant 60 ml d'eau. Régler le fonctionnement de l'appareil en s'assurant, en particulier, que le débit du gaz d'entraînement [air ou azote (4.1)] reste sensiblement constant et égal à 60 l/h environ.

Traiter chaque solution témoin, séparément et sans interruption, de la façon suivante.

Réduire l'excès de permanganate en ajoutant, goutte à goutte, de la solution de chlorure d'hydroxylammonium (4.4) jusqu'à décoloration. Transvaser la solution dans l'un des autres barboteurs (5.4) et diluer à 60 ml. Dévier le courant gazeux et remplacer le barboteur rempli d'eau par le barboteur contenant la solu-

tion témoin. Ajouter 2,0 ml de la solution de chlorure d'étain(II) (4.5), fermer aussitôt le barboteur, l'agiter pour homogénéiser son contenu, et rétablir le passage du gaz 30 s exactement après l'introduction du chlorure d'étain(II). Mesurer la hauteur des pics sur le diagramme d'enregistrement, ou noter la déviation maximale indiquée, et convertir les valeurs en absorbances, si nécessaire.

7.3.3 Tracés des courbes

Tracer deux graphiques correspondant aux masses de mercure comprises entre 0 et 0,1 µg et entre 0 et 10 µg, en portant, par exemple, sur l'axe des abscisses, les masses, exprimées en microgrammes, de mercure contenues dans les solutions témoins et, sur l'axe des ordonnées, les valeurs correspondantes des absorbances mesurées, diminuées de la valeur mesurée sur la solution de l'essai à blanc de la courbe d'étalonnage (7.3.1 — terme 0).

7.4 Dosage

7.4.1 Préparation de la solution d'essai

7.4.1.1 Échantillons liquides

Transvaser la prise d'essai (7.1.1) dans un bécher de 600 ml, ajouter 150 ml environ d'eau et laisser refroidir. Rincer le flacon ayant contenu la prise d'essai au moyen de 25 ml de la solution d'acide sulfurique (4.2) additionnés de 2 gouttes de la solution de chlorure d'hydroxylammonium (4.4), afin de dissoudre le précipité éventuel d'hydroxyde de manganèse adhérent aux parois du flacon. Verser, lentement et avec précaution, cette solution de rinçage dans le bécher de 600 ml, en agitant continuellement.

Ajouter ensuite, lentement et avec précaution, en agitant continuellement, 150 ml de la solution d'acide sulfurique (4.2), couvrir le bécher d'un verre de montre et faire bouillir durant 10 min environ.

Laisser refroidir jusqu'à la température ambiante, puis ajouter, goutte à goutte, de la solution de chlorure d'hydroxylammonium (4.4) jusqu'à décoloration du permanganate plus un excès de 0,5 ml de cette solution. Transvaser quantitativement le contenu du bécher dans une fiole jaugée de 500 ml, compléter au volume, homogénéiser et suivre immédiatement les modalités spécifiées en 7.4.2.

7.4.1.2 Échantillons solides

Traiter la prise d'essai (7.1.2), contenue dans le bécher, de la façon suivante.

Dissoudre dans 100 ml d'eau, laisser refroidir jusqu'à la température ambiante, puis ajouter 5 ml de la solution de permanganate de potassium (4.3) et, lentement et avec précaution, en agitant continuellement, 85 ml de la solution d'acide sulfurique (4.2). Couvrir le bécher d'un verre de montre et faire bouillir durant 10 min.

Laisser refroidir jusqu'à la température ambiante, puis ajouter, goutte à goutte, de la solution de chlorure d'hydroxylammo-

nium (4.4) jusqu'à décoloration du permanganate plus un excès de 0,25 ml de cette solution afin de dissoudre le précipité éventuel d'hydroxyde de manganèse adhérent aux parois du bécher. Transvaser quantitativement le contenu du bécher dans une fiole jaugée de 250 ml, compléter au volume, homogénéiser et suivre immédiatement les modalités spécifiées en 7.4.2.

7.4.2 Mesurage spectrométrique

Introduire, dans l'un des barboteurs (5.4), une partie aliquote de la solution d'essai (7.4.1) ne dépassant pas 60 ml et contenant au maximum 10 µg de mercure. Diluer à 60 ml si nécessaire.

Régler le fonctionnement de l'appareil comme spécifié dans le premier alinéa de 7.3.2. Dévier le courant gazeux et remplacer le barboteur rempli d'eau par le barboteur contenant la solution d'essai. Ajouter 2,0 ml de la solution de chlorure d'étain(II) (4.5), fermer aussitôt le barboteur, l'agiter pour homogénéiser son contenu, et rétablir le passage du gaz 30 s exactement après l'introduction du chlorure d'étain(II). Mesurer la hauteur des pics sur le diagramme d'enregistrement, ou noter la déviation maximale indiquée, et convertir la valeur en absorbance, si nécessaire. Déterminer la teneur en mercure de la partie aliquote utilisée pour le dosage par référence à la courbe d'étalonnage et en tenant compte de l'essai à blanc.

7.4.3 Essai de contrôle

Vérifier l'absence d'interférence en répétant les opérations décrites en 7.4.2 sur une nouvelle partie aliquote de la solution d'essai (7.4.1) additionnée d'une quantité connue de la solution étalon de mercure (4.8). Si des interférences sont observées utiliser le reste de la solution d'essai (7.4.1) pour recommencer l'étalonnage selon la méthode des ajouts dosés. S'assurer, dans ce cas, que l'on opère bien dans la partie rectiligne de la courbe d'étalonnage.

8 Expression des résultats

8.1 Calcul

La teneur en mercure, exprimée en milligrammes de mercure (Hg) par kilogramme, est donnée par les formules

— produits liquides

$$m_1 \times \frac{1}{1\ 000} \times \frac{500}{V} \times \frac{1\ 000}{m_0}$$

$$= \frac{500\ m_1}{V \times m_0}$$

— produits solides

$$m_1 \times \frac{1}{1\ 000} \times \frac{250}{V} \times \frac{1\ 000}{m_0}$$

$$= \frac{250\ m_1}{V \times m_0}$$

où

m_0 est la masse, en grammes, de la prise d'essai (7.1);

m_1 est la masse, en microgrammes, de mercure trouvée dans la partie aliquote de la solution d'essai (7.4.1) utilisée pour le dosage;

V est le volume, en millilitres, de cette partie aliquote de la solution d'essai.

8.2 Répétabilité et reproductibilité

Des analyses comparatives, exécutées sur 2 échantillons respectivement par 27 et 16 laboratoires, ont donné les renseignements statistiques suivants.

Caractéristique	Échantillon		
	1	2	
Moyenne, mg/kg	0,021	0,201	
Écart-type {	de répétabilité, σ_r	0,001 7	0,011
	de reproductibilité, σ_R	0,004 8	0,038

STANDARD PREVIEW
(standardsite.com)

9 Remarques sur le mode opératoire

9.1 Il est possible d'employer un système de mesure à circuit fermé dans lequel le mercure est recyclé au moyen d'une pompe. Dans ce cas, il est souhaitable de remplacer le dispositif de chauffage (voir 5.3) par un tube desséchant contenant du perchlorate de magnésium, que l'on intercale entre le barboteur (5.4) et la cuve (5.3).

9.2 S'il n'est pas possible d'effectuer immédiatement le prélèvement de l'échantillon pour essai, procéder de la façon suivante.

Noter la masse de l'échantillon pour laboratoire. Agiter vigoureusement l'échantillon pour laboratoire et prélever alors l'échantillon pour essai. Vider le flacon qui contient l'échantillon pour laboratoire et récupérer le mercure pouvant adhérer aux parois en l'agitant mécaniquement durant 1 h en présence d'un mélange formé de la solution de permanganate (4.3) et de la solution d'acide sulfurique (4.2). Doser le mercure dans ce mélange et corriger le résultat (8.1) en conséquence.

9.3 Si le dosage n'a pas pu être poursuivi immédiatement, du mercure peut avoir été adsorbé sur les parois du flacon. Dans un tel cas, appliquer une correction suivant les modalités spécifiées en 9.2.

10 Procès-verbal d'essai

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

- a) identification de l'échantillon;
- b) référence de la méthode utilisée;

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

d) compte rendu de tous détails particuliers éventuels relevés au cours de l'essai;

e) compte rendu de toutes opérations non prévues dans la présente Norme internationale ou dans les Normes internationales auxquelles il est fait référence, ou de toutes opérations facultatives.

11 Bibliographie

BITC Standardization of methods for the determination of traces of mercury — Part 1 : Determination of total inorganic mercury in inorganic samples. *Anal. Chem. Acta* (1974), pp. 37-48.

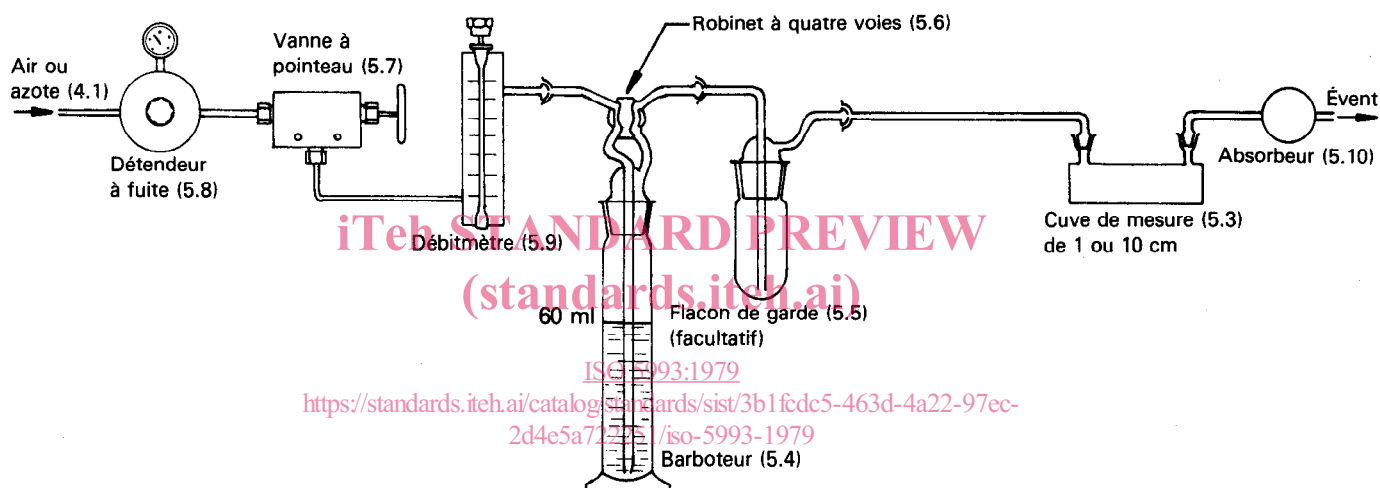


Figure — Appareil type pour le dosage du mercure par spectrométrie d'absorption atomique

Annexe

Publications ISO relatives à l'hydroxyde de sodium à usage industriel

- ISO 979 — Détermination du titre.
- ISO 980 — Dosage des carbonates — Méthode gazométrique.
- ISO 981 — Dosage des chlorures — Méthode mercurimétrique.
- ISO 982 — Dosage des sulfates — Méthode gravimétrique à l'état de sulfate de baryum.
- ISO 983 — Dosage du fer — Méthode photométrique à la 1,10-phénanthroline.
- ISO 984 — Dosage de la silice — Méthode photométrique au complexe silicomolybdique réduit.
- ISO 985 — Dosage de la silice — Méthode gravimétrique par précipitation du molybdosilicate de quinoléine.
- ISO 986 — Dosage du calcium — Méthode complexométrique à l'EDTA (sel disodique).
- ISO 3195 — Prélèvement — Échantillon pour essai — Préparation de la solution principale pour l'exécution de certains dosages.
- ISO 3196 — Dosage des carbonates — Méthode titrimétrique.
- ISO 3197 — Dosage des chlorures — Méthode photométrique.
- ISO 3198 — Dosage des composés soufrés — Méthode par réduction et titrimétrie.
- ISO 3697 — Dosage du calcium et du magnésium — Méthode par absorption atomique dans la flamme.
- ISO 5992 — Dosage du mercure — Méthode photométrique à la dithizone.
- ISO 5993 — Dosage du mercure — Méthode par spectrométrie d'absorption atomique sans flamme.