
**Qualité de l'eau — Dosage du mercure —
Méthode par spectrométrie d'absorption
atomique (SAA) avec et sans
enrichissement**

*Water quality — Determination of mercury — Method using atomic
absorption spectrometry (AAS) with and without enrichment*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 12846:2012

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5f5e9c50-c7db-4e1b-9bd3-b481bb08e687/iso-12846-2012>



iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

ISO 12846:2012

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5f5e9c50-c7db-4e1b-9bd3-b481bb08e687/iso-12846-2012>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2012

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'ISO à l'adresse ci-après ou du comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos.....	iv
Introduction.....	v
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	2
3 Principe	2
4 Interférences générales	3
5 Prélèvement des échantillons et prétraitement des échantillons d'eau potable, de surface, souterraine et de pluie	3
6 Dosage du mercure après réduction par du chlorure d'étain(II) et enrichissement par amalgame	4
6.1 Réactifs et étalons	4
6.2 Appareillage et instruments	7
6.3 Réglage des instruments	9
6.4 Mode opératoire	9
6.5 Calculs	10
7 Dosage du mercure après réduction par du chlorure d'étain(II) sans enrichissement	10
7.1 Réactifs et étalons	10
7.2 Appareillage et instruments	10
7.3 Prélèvement des échantillons et prétraitement des échantillons d'eau potable, de surface, souterraine et de pluie	11
7.4 Prélèvement des échantillons et prétraitement des échantillons d'eau résiduaire	11
7.5 Réglage des instruments	11
7.6 Mode opératoire	11
7.7 Calculs	12
8 Expression des résultats	12
9 Rapport d'essai	12
Annexe A (informative) Données de performance	13
Bibliographie	16

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 en général 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. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 2.

La tâche principale des comités techniques est d'élaborer les Normes internationales. Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence.

L'ISO 12846 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 147, *Qualité de l'eau*, sous-comité SC 2, *Méthodes physiques, chimiques et biochimiques*.

Cette première édition de l'ISO 12846 annule et remplace l'ISO 5666:1999 et l'ISO 16590:2000, qui ont fait l'objet d'une révision technique.

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

ISO 12846:2012

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5f5e9c50-c7db-4e1b-9bd3-b481bb08e687/iso-12846-2012>

Introduction

Dans les sources d'eau naturelles, les composés du mercure sont souvent présents à de très faibles concentrations de moins de 0,1 µg/l. Des concentrations plus élevées peuvent être observées, par exemple dans les eaux résiduaires industrielles. Des composés inorganiques et organiques du mercure peuvent être présents. Le mercure peut également s'accumuler dans les sédiments et les boues.

Pour que la décomposition de tous les composés du mercure en présence de matières en suspension dans l'échantillon soit totale, un mode opératoire supplémentaire de digestion est nécessaire. Cette digestion supplémentaire peut être omise uniquement si des données de comparaison antérieures suffisantes le prouvent clairement.

Pour que les mesurages dans la gamme de concentration basse soient fiables, il est essentiel d'utiliser des réactifs de pureté maximale, des récipients propres, de l'air exempt de mercure en laboratoire et un système de mesurage très stable.

La présente Norme internationale est une révision de l'état de l'art des normes existantes relatives au dosage du mercure par SAA avec et sans étape de pré-enrichissement combinant les avantages des méthodes existantes et les nouveaux développements et techniques. Les méthodes existantes suivantes sont prises en considération:

A) Méthodes sans enrichissement:

- ISO 5666:1999, *Qualité de l'eau — Dosage du mercure*;
- EN 1483:2007, *Qualité de l'eau — Dosage du mercure — Méthode par spectrométrie d'absorption atomique.*

B) Méthodes avec enrichissement:

- ISO 16590:2000, *Qualité de l'eau — Dosage du mercure — Méthodes après enrichissement par amalgame;*
- EN 12338:1998, *Qualité de l'eau — Dosage du mercure — Méthodes après enrichissement par amalgame.*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 12846:2012

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5f5e9c50-c7db-4e1b-9bd3-b481bb08e687/iso-12846-2012>

Qualité de l'eau — Dosage du mercure — Méthode par spectrométrie d'absorption atomique (SAA) avec et sans enrichissement

AVERTISSEMENT — Le bromate de potassium utilisé en grande quantité pour la conservation de l'échantillon dans la présente Norme internationale étant carcinogène, des précautions de sécurité appropriées doivent être prises. Avant d'éliminer le bromate résiduel, il convient de le détoxifier en le réduisant en bromure.

Il convient que l'utilisateur de la présente Norme internationale connaisse bien les pratiques courantes de laboratoire. La présente Norme internationale n'a pas pour but de traiter tous les problèmes de sécurité qui sont, le cas échéant, liés à son utilisation. Il incombe à l'utilisateur d'établir des pratiques appropriées en matière d'hygiène et de sécurité, et de s'assurer de la conformité à la réglementation nationale en vigueur.

IMPORTANT — Il est absolument essentiel que les essais réalisés conformément à la présente Norme internationale soient exécutés par un personnel ayant reçu une formation adéquate. Le mercure et les composés du mercure sont très toxiques. Il convient de manipuler les échantillons et les solutions contenant ou susceptibles de contenir du mercure avec la plus grande prudence.

iTeh STANDARD PREVIEW

1 Domaine d'application (standards.iteh.ai)

La présente Norme internationale spécifie deux méthodes de dosage du mercure dans les eaux potables, de surface, souterraines, de pluie et résiduelles après prédigestion appropriée. Pour la première méthode (décrite à l'Article 6), une étape d'enrichissement par amalgame du Hg sur un adsorbant en or/platine, par exemple, est utilisée. Pour la méthode donnée à l'Article 7, l'étape d'enrichissement est omise.

Le choix de la méthode dépend de l'équipement disponible, de la matrice et de la gamme de concentration à l'étude. Les deux méthodes sont appropriées pour doser le mercure dans l'eau. La méthode avec enrichissement (voir l'Article 6) a, en général, une plage de travail pratique de 0,01 µg/l à 1 µg/l. La limite de quantification (LOQ) moyenne rapportée par les participants de l'essai de validation (voir l'Annexe A) était de 0,008 µg/l. Ces informations sur la LOQ donnent à l'utilisateur de la présente Norme internationale une orientation et ne remplacent pas l'estimation des données de performances à partir de données spécifiques de laboratoire. Il doit être considéré qu'il est possible d'atteindre de plus faibles LOQ avec des instruments spécifiques (par exemple des analyseurs de mercure simples).

La méthode sans enrichissement (à l'Article 7) a, en général, une plage de travail pratique commençant à 0,05 µg/l. La LOQ rapportée par les participants de l'essai de validation (voir l'Annexe A) était de 0,024 µg/l. Il incombe à l'utilisateur, suivant l'application spécifique, de décider si des concentrations supérieures sont déterminées en omettant l'étape d'enrichissement et/ou en diluant l'échantillon ou les échantillons. La sensibilité des deux méthodes dépend des conditions opératoires sélectionnées.

Il est également possible de déterminer des concentrations en Hg extrêmement basses jusqu'à 0,002 µg/l sans préconcentration en appliquant la spectrométrie de fluorescence atomique (voir l'ISO 17852). Les analyseurs de mercure à absorption atomique spécifique permettent de déterminer une concentration descendant jusqu'à 0,010 µg/l sans préconcentration.

En général, la détermination des concentrations en traces de Hg par SAA (ou SFA) dépend des conditions de propreté du laboratoire et de l'utilisation de produits chimiques de pureté élevée ayant des blancs Hg négligeables.

NOTE La présente Norme internationale peut être appliquée aux eaux résiduelles industrielles et domestiques après une étape de digestion supplémentaire dans des conditions appropriées et après validation de la méthode adéquate (voir 7.4). Un risque potentiel lié à la stabilité de l'échantillon (perte de mercure) pour les effluents industriels anaérobies réducteurs doit être examiné soigneusement.

2 Références normatives

Les documents suivants, en totalité ou en partie, sont des références normatives dans ce document et sont indispensables pour son application. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence (y compris les éventuels amendements) s'applique.

ISO 3696, *Eau pour laboratoire à usage analytique — Spécification et méthodes d'essai*

ISO 5667-1, *Qualité de l'eau — Échantillonnage — Partie 1: Lignes directrices pour la conception des programmes et des techniques d'échantillonnage*

ISO 5667-3, *Qualité de l'eau — Échantillonnage — Partie 3: Conservation et manipulation des échantillons d'eau*

ISO 8466-1, *Qualité de l'eau — Étalonnage et évaluation des méthodes d'analyse et estimation des caractères de performance — Partie 1: Évaluation statistique de la fonction linéaire d'étalonnage*

ISO 8466-2, *Qualité de l'eau — Étalonnage et évaluation des méthodes d'analyse et estimation des caractères de performance — Partie 2: Stratégie d'étalonnage pour fonctions d'étalonnage non linéaires du second degré*

INTERNATIONAL STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

3 Principe

ISO 12846:2012

Les composés du mercure mono ou divalent ainsi que les composés organo-mercuriels sont convertis en mercure divalent par oxydation avec KBrO_3 - KBr puis réduits sous la forme élémentaire par du chlorure d'étain(II) en milieu acide.

Le mercure élémentaire est ensuite extrait de la solution à l'aide d'un flux de gaz inerte ou d'air exempt de mercure.

Les échantillons peuvent également être conservés avec du dichromate/ HNO_3 et digérés dans des conditions appropriées (par exemple en utilisant du permanganate de potassium/peroxodisulfate de potassium). Cette technique ne fait pas partie de la présente Norme internationale et doit donc être validée de manière adéquate par l'utilisateur.

Si l'étape d'enrichissement est appliquée, le mercure (sous forme de vapeur atomique) est transporté dans un flux de gaz inerte ayant une teneur en mercure négligeable, vers un tube à quartz convenablement chauffé et comprenant un adsorbant (par exemple mousse or/platine) sur lequel le mercure est adsorbé.

D'autres adsorbants basés sur le principe de l'amalgame sont autorisés à condition que l'utilisateur prouve qu'ils sont en adéquation avec les objectifs.

Le mercure est ensuite libéré par chauffage rapide de l'adsorbant (désorption à 600 °C au moins) puis transporté dans un courant de gaz vecteur vers la cellule d'absorption où l'absorbance est mesurée à 253,7 nm dans le faisceau de rayonnement d'un spectromètre d'absorption atomique. Les concentrations sont calculées en utilisant une courbe d'étalonnage ou la méthode des ajouts dosés.

Si l'étape d'enrichissement est omise, le mercure est transporté directement dans une cuve. Les absorbances sont également mesurées à une longueur d'onde de 253,7 nm.

4 Interférences générales

Avec le mercure, il existe un risque de réactions d'échange, c'est-à-dire d'adsorption et de désorption, sur les parois des récipients d'échantillonnage et de réaction. Il convient donc de suivre exactement les instructions données en 6.2.5.2.

De la vapeur de mercure peut diffuser à travers les différents plastiques; ce phénomène doit être pris en compte lors du choix du matériau constituant les tubes. Il convient d'utiliser des tubes en verre ou en plastique spécial, par exemple des tubes en FEP (FEP = éthylène-propylène perfluoré). Les tubes en silicone sont par exemple inadaptés.

Les éléments facilement réductibles, tels que l'or, l'argent et le platine, s'amalgament avec le mercure élémentaire et peuvent donc provoquer une suppression. Par ailleurs, l'iode est un interférent significatif entraînant une grave suppression du signal du mercure.

Les substances organiques volatiles peuvent absorber dans la gamme des UV et, bien que la correction automatique du signal de fond soit utilisée pour compenser ce phénomène, elle provoque tout de même une dégradation du rapport signal sur bruit.

Il convient de porter toutes les solutions à la même température (< 25 °C) avant réduction et extraction de la vapeur de mercure. La condensation d'eau sur la fenêtre de la cuve doit être évitée, par exemple en chauffant la cuve avec une lampe à infrarouge, par exemple.

NOTE Le chlorure d'étain(II) entraîne une contamination importante de l'appareil par l'étain. Des interférences considérables se produisent si l'étain doit être dosé ensuite sur le même système.

Le Tableau 1 répertorie les concentrations maximales autorisées de certains éléments de la matrice dans la solution de mesurage qui ne provoquent pas d'interférences. Au-delà des concentrations indiquées, les éléments répertoriés peuvent provoquer des interférences significatives, réduisant de plus de 10 % le signal d'origine. Les effets des interférences ont été soumis à essai avec un étalon de 100 ng/l.

ISO 12846:2012

Tableau 1 — Concentrations autorisées de certains éléments de la matrice dans une solution de mesurage

Valeurs en mg/l

Agent réducteur	SnCl ₂ (6.1.8)
Milieu	HCl à 0,5 mol/l
Élément	
Cu(II)	500
Ni(II)	500
Ag(I)	1
I(-I)	0,1
As(V)	0,5
Bi(III)	0,5
Sb(III)	0,5
Se(IV)	0,05

5 Prélèvement des échantillons et prétraitement des échantillons d'eau potable, de surface, souterraine et de pluie

Effectuer le prélèvement conformément à l'ISO 5667-1 et l'ISO 5667-3, mais en utilisant uniquement des récipients d'échantillonnage tels que spécifiés en 6.2.5.2.

S'assurer que le récipient d'échantillonnage ne contient pas de mercure et ne provoque pas de perte de mercure par adsorption ou diffusion.

Avec l'approche suivante, une étape combinée de conservation et de digestion est effectuée dès que le laboratoire reçoit les échantillons.

Stabiliser les échantillons en ajoutant 1,0 ml d'acide chlorhydrique (6.1.7) pour 100 ml d'échantillon, de préférence pendant l'échantillonnage sur le site. Pour éviter de manipuler l'acide pendant l'échantillonnage sur le site et pour réduire au minimum le risque de contamination, il est recommandé de placer l'acide chlorhydrique (6.1.7) dans le flacon en laboratoire avant de procéder à l'échantillonnage. Dans ce cas, le flacon doit être rempli sans le rincer avec l'échantillon. Dès réception par le laboratoire, ajouter 2 ml de réactif bromure de potassium/bromate de potassium (6.1.4) pour 100 ml d'échantillon. Les échantillons doivent être conservés pendant les 48 h suivant le prélèvement. La durée admissible maximale pour ajouter le réactif bromure de potassium/bromate de potassium est de six jours après le prélèvement. Laisser reposer les échantillons pendant au moins 30 min. Si la coloration jaune due à la présence de brome libre ne persiste pas après 30 min, ajouter encore 1 ml de réactif bromure de potassium/bromate de potassium (6.1.4) et laisser reposer les échantillons pendant 30 min supplémentaires.

NOTE Pour le calcul du facteur de dilution de l'échantillon provoqué par l'ajout du réactif, le volume de l'échantillon peut, par exemple, être déterminé en pesant le flacon d'échantillon plein et le flacon d'échantillon vide et sec.

AVERTISSEMENT — Il convient d'ajouter le réactif bromure/bromate en laboratoire en raison des dangers sanitaires et de sécurité potentiels pour les personnes chargées de l'échantillonnage.

Noter qu'une correction du volume est nécessaire.

Préparer un blanc de réactif (6.1.9) contenant les mêmes quantités de réactifs et analyser avec l'échantillon correspondant. Si une quantité supplémentaire de réactif bromure de potassium/bromate de potassium (6.1.4) est ajoutée aux échantillons, les mêmes quantités doivent être ajoutées aux étalons utilisés pour l'étalonnage.

Si des échantillons doivent être conservés, les analyser dans les deux semaines suivant le prélèvement. Le temps de stockage maximal est de quatre semaines après le prélèvement. Une indication d'insuffisance de la stabilité de l'échantillon est la décoloration provoquée par la consommation progressive de brome libre.

Pour tous les échantillons aqueux, préparer un blanc de site et analyser comme requis. Utiliser le même type de récipient et la même quantité de réactifs que ceux utilisés pour le prélèvement des échantillons. Traiter le blanc de site comme un échantillon.

Si des eaux résiduelles doivent être analysées, voir 7.4 relativement au prétraitement des échantillons.

6 Dosage du mercure après réduction par du chlorure d'étain(II) et enrichissement par amalgame

6.1 Réactifs et étalons

Les réactifs et l'eau peuvent contenir du mercure, considéré comme une impureté. Pour une sensibilité élevée, utiliser des réactifs ultra-purs ou des réactifs ayant une teneur en mercure particulièrement faible par rapport à la concentration en analyte minimale.

6.1.1 Eau, ayant une pureté conforme aux exigences de qualité 1, comme spécifié dans l'ISO 3696 pour toutes les préparations et dilutions d'échantillons.

6.1.2 Solution de bromate de potassium, $c(\text{KBrO}_3) = 0,033\ 3\ \text{mol/l}$.

Dissoudre 1,39 g de bromate de potassium dans 250 ml d'eau (6.1.1). Le bromate de potassium peut être purifié, si nécessaire, par chauffage dans un four à moufle pendant toute une nuit à $250\ ^\circ\text{C} \pm 20\ ^\circ\text{C}$.

La solution est stable pendant environ un mois.

6.1.3 Solution de bromure de potassium, $c(\text{KBr}) = 0,2 \text{ mol/l}$.

Dissoudre 5,95 g de bromure de potassium dans 250 ml d'eau (6.1.1). Le bromure de potassium peut être purifié, si nécessaire, par chauffage dans un four à moufle pendant toute une nuit à $300 \text{ °C} \pm 20 \text{ °C}$.

La solution est stable pendant environ un mois.

6.1.4 Réactif bromure de potassium/bromate de potassium.

Mélanger des volumes identiques de solution de bromate de potassium (6.1.2) et de solution de bromure de potassium (6.1.3). Un volume total de 200 ml permet de digérer 100 échantillons.

NOTE Des ampoules pré-mélangées de solution mère de bromate/bromure de potassium sont disponibles dans le commerce. Ce réactif s'est révélé contenir des concentrations en mercure négligeables.

Le réactif peut être stable pendant quelques jours à plusieurs semaines. Ce point doit être vérifié. Il convient que la solution soit incolore.

6.1.5 Solution de chlorure d'hydroxylammonium, $\rho(\text{NH}_4\text{ClOH}) = 120 \text{ g/l}$.

Dissoudre 6,0 g de chlorure d'hydroxylammonium dans de l'eau (6.1.1) dans une fiole jaugée de 50 ml et compléter au volume.

Cette solution peut être purifiée en ajoutant 1,0 ml de solution de SnCl_2 (6.1.8) et en la purgeant toute une nuit à 500 ml/min avec du N_2 exempt de Hg. Il est possible que les systèmes d'injection à flux continu nécessitent moins de SnCl_2 pour purifier cette solution.

La solution est stable pendant environ un mois.

NOTE L'utilisation d'une solution d'acide ascorbique (acide L-ascorbique, 100 g/l) est également autorisée. Il incombe à l'utilisateur de la présente Norme internationale de démontrer que ce mode opératoire de réduction est en adéquation avec les objectifs.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5f5e9c50-c7db-4e1b-9bd3-b481bb08e687/iso-12846-2012>

6.1.6 Acide nitrique, $\rho(\text{HNO}_3) = 1,4 \text{ g/ml}$.

NOTE L'acide nitrique est disponible sous deux formes: $\rho(\text{HNO}_3) = 1,40 \text{ g/ml}$ [$w(\text{HNO}_3) = 650 \text{ g/kg}$] et $\rho(\text{HNO}_3) = 1,42 \text{ g/ml}$ [$w(\text{HNO}_3) = 690 \text{ g/kg}$]. Toutes deux peuvent être utilisées dans la présente méthode, à condition que la teneur en mercure soit négligeable.

6.1.7 Acide chlorhydrique, (HCl), $w(\text{HCl}) = 360 \text{ g/kg}$ [$\rho(\text{HCl}) = 1,19 \text{ g/ml}$].

Selon la plage de travail de la méthode, l'acide chlorhydrique utilisé pour stabiliser l'échantillon et les étalons peut être encore purifié suivant le mode opératoire qui suit.

Ajouter 1 ml de solution de chlorure d'étain(II) (6.1.8) à 1 l d'acide. Faire bouillir la solution avec de l'argon, de l'azote ou de l'air, par exemple à un débit de 2 l/min pendant 15 min. La concentration initiale en SnCl_2 dans le HCl est de 0,002 %.

6.1.8 Solution de chlorure d'étain(II), $\rho(\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}) = 20 \text{ g/l}$.

Ajouter 10,0 g de chlorure d'étain(II) dihydraté dans 50 ml d'acide chlorhydrique (6.1.7). Chauffer jusqu'à dissolution. Diluer à 500 ml avec de l'eau (6.1.1). Pour éliminer les traces de mercure, faire bouillir la solution avec de l'argon ou de l'azote, par exemple à un débit de 2 l/min pendant 15 min.

NOTE L'acide chlorhydrique utilisé pour préparer cette solution peut être de qualité analytique car le mercure présent est éliminé au moment de l'ébullition.

6.1.9 Blanc de réactif.

Pour chaque volume de 100 ml, préparer une solution contenant 1,0 ml d'acide chlorhydrique (6.1.7) et 2 ml de réactif bromure de potassium/bromate de potassium (6.1.4). Il est essentiel d'utiliser les mêmes réactifs pour la