



Peintures et vernis — Détermination de la teneur en métaux «solubles» —

Partie 7 : Détermination de la teneur en mercure contenu dans le pigment et dans la fraction liquide des peintures hydrodiluable — Méthode par spectrométrie d'absorption atomique sans flamme

Paints and varnishes — Determination of "soluble" metal content — Part 7 : Determination of mercury content of the pigment portion of the paint and of the liquid portion of water-dilutable paints — Flameless atomic absorption spectrometric method

Première édition — 1984-12-15

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 3856/7 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 35, *Peintures et vernis*.

Peintures et vernis — Détermination de la teneur en métaux «solubles» —

Partie 7: Détermination de la teneur en mercure contenu dans le pigment et dans la fraction liquide des peintures hydrodiluables — Méthode par spectrométrie d'absorption atomique sans flamme

0 Introduction

Cette Norme internationale est une partie de l'ISO 3856, *Peintures et vernis — Détermination de la teneur en métaux «solubles»*.

1 Objet et domaine d'application

La présente partie de l'ISO 3856 décrit une méthode par spectrométrie d'absorption atomique sans flamme (AAS), pour la détermination de la teneur en mercure des solutions d'essai préparées selon l'ISO 6713 ou selon d'autres Normes internationales appropriées.

La méthode est applicable aux peintures présentant des teneurs en mercure «soluble» comprises entre environ 0,005 et 0,05 % (*m/m*), mais la partie de cette méthode concernant l'examen de la fraction liquide de la peinture est limitée aux peintures hydrodiluables.

ATTENTION — Les modes opératoires décrits dans la présente partie de l'ISO 3856 sont prévus pour être effectués par des chimistes qualifiés ou par un personnel convenablement entraîné et/ou dirigé. Les substances et les modes opératoires utilisés dans cette méthode peuvent être dangereux pour la santé si des précautions adéquates ne sont pas prises. L'attention est attirée dans le texte (voir 4.6 et 4.7) sur certains risques spécifiques. La présente partie de l'ISO 3856 ne concerne que l'aptitude technique et ne dispense pas l'utilisateur des obligations statutaires relatives à la santé et à la sécurité.

2 Références

ISO 385/1, *Verrerie de laboratoire — Burettes — Partie 1: Spécifications générales*.¹⁾

ISO 648, *Verrerie de laboratoire — Pipettes à un trait*.

ISO 1042, *Verrerie de laboratoire — Fioles jaugées à un trait*.

ISO 3696, *Eau à usage de laboratoire — Spécifications*.²⁾

ISO 6713, *Peintures et vernis — Préparation des extraits acides des peintures liquides ou en poudre*.

3 Principe

Oxydation des composés du mercure contenu dans la solution d'essai obtenue à partir du pigment, ou combustion avec de l'oxygène, dans un système clos, du résidu d'évaporation de la solution d'essai obtenue à partir de la fraction liquide des peintures hydrodiluables.

Réduction des composés de mercure(II), contenus dans les solutions résultantes, jusqu'à obtention du mercure élémentaire. Entraînement du mercure dans un flux gazeux à la température ambiante et mesurage de l'absorption spectrale de la vapeur de mercure comme vapeur monoatomique à une longueur d'onde dans la région de 253,7 nm par spectrométrie d'absorption atomique sans flamme (vapeur froide).

4 Réactifs et produits

Au cours de l'analyse, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue, et de l'eau d'une pureté d'au moins qualité 3 selon l'ISO 3696.

4.1 Oxygène, de qualité commerciale, dans une bouteille en acier.

4.2 Chlorure d'étain(II) dihydraté, solution à 100 g/l.

Dissoudre 25 g de chlorure d'étain(II) dihydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans 50 ml d'acide chlorhydrique à 35 % (*m/m*) (ρ approximativement 1,18 g/ml) et diluer à 250 ml avec de l'eau. Ajouter quelques granules d'étain métallique et chauffer

1) Actuellement au stade de projet. (Révision partielle de l'ISO/R 385-1964.)

2) Actuellement au stade de projet.

jusqu'à disparition du précipité. S'assurer de la présence de quelques granules d'étain brillant pour stabiliser la solution et s'assurer également, avant l'emploi, qu'il n'y a pas de précipité.

4.3 Acide sulfurique, à 5 % (m/m).

4.4 Acide nitrique, à environ 65 % (m/m) (ρ approximativement 1,40 g/ml).

4.5 Permanganate de potassium, solution à 60 g/l.

Dissoudre 60 g de permanganate de potassium (KMnO_4) dans de l'eau et diluer à 1 litre.

4.6 Chlorure d'hydroxylammonium, solution à 20 % (m/m).

AVERTISSEMENT — Le chlorure d'hydroxylammonium est toxique, corrosif et irritant. Éviter le contact avec les yeux et la peau.

Dissoudre 20 g de chlorure d'hydroxylammonium (NH_2OHCl) dans environ 75 ml d'eau et diluer à 100 ml.

4.7 Mercure, solution étalon mère contenant 100 mg de Hg par litre.

AVERTISSEMENT — Le mercure, particulièrement à l'état de vapeur, et ses solutions sont toxiques. Éviter de respirer la vapeur de mercure. Éviter le contact du mercure ou de ses solutions avec les yeux et la peau. Effectuer toutes les opérations sous une hotte à fumées bien ventilée.

Soit

- a) transvaser le contenu d'une ampoule de solution étalon de mercure contenant exactement 0,1 g de Hg dans une fiole jaugée à un trait de 1 000 ml, diluer jusqu'au trait repère avec de l'acide sulfurique (4.3) et mélanger soigneusement;

soit

- b) peser, à 0,1 mg près, 0,135 4 g de chlorure de mercure(II), dissoudre dans de l'acide sulfurique (4.3) dans une fiole jaugée à un trait de 1 000 ml, diluer jusqu'au trait repère avec le même acide sulfurique et mélanger soigneusement.

1 ml de cette solution étalon mère contient 0,1 mg de Hg.

4.8 Mercure, solution étalon contenant 1 mg de Hg par litre.

Préparer cette solution le jour même de son utilisation.

Introduire, à l'aide d'une pipette, 10 ml de la solution étalon mère (4.7) dans une fiole jaugée à un trait de 1 000 ml, diluer jusqu'au trait repère avec de l'acide sulfurique (4.3) et mélanger soigneusement.

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

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

5.1 Spectromètre d'absorption atomique, convenant pour des mesurages à une longueur d'onde de 253,7 nm et pouvant opérer avec la cuve de mesure spécifiée en 5.2.

NOTE — Si des analyseurs à mercure du commerce spéciaux, fondés sur le principe de l'absorption atomique sans flamme, sont utilisés (voir la note de 6.1.2.1), des aménagements du mode opératoire décrit en 6.1.2 et en 6.3.2 peuvent être nécessaires et ils devront être mentionnés dans le procès-verbal d'essai.

5.2 Cuve de mesure, à fenêtres (par exemple en quartz) transparentes à la radiation ultraviolette (dans la région de 253,7 nm) dont le parcours optique sera approprié pour le spectromètre utilisé, mais au moins 100 mm.

5.3 Lampe à cathode creuse au mercure ou lampe à décharge au mercure.

5.4 Enregistreur potentiométrique.

NOTE — Un dispositif approprié de mesure du pic, par exemple un intégrateur électronique, peut également être utilisé.

5.5 Fiole à combustion ou ampoule à décanter, de 500 ml de capacité, munie d'un joint en verre rodé.

5.6 Porte-prise d'essai (nacelle en fil de platine) et adaptateur de combustion, pouvant être raccordé à la fiole à combustion (5.5) (voir figure 1).

5.7 Générateur d'étincelles approprié.

NOTE — Un détecteur de fuite pour installations de vide convient.

5.8 Débitmètre, muni d'une vanne à pointeau en acier inoxydable et pouvant mesurer des débits de 0,4 à 3 l/min.

5.9 Pompe, du type à diaphragme, pouvant délivrer des débits d'air contrôlés entre 0,4 et 3 l/min, ou bouteille d'air ou d'azote comprimé équipée d'un détendeur.

5.10 Fiole à réaction, comprenant un tube à essai de 25 ml de capacité, munie d'un joint en verre rodé connecté à une tête interchangeable et un robinet à quatre voies (voir figure 2).

5.11 Dispositif pour empêcher la condensation de la vapeur d'eau dans la cuve de mesure (5.2). Tout dispositif peut convenir (par exemple une lampe à infrarouge, un élément à chauffage électrique noir, une baguette chauffante).

5.12 Tuyau souple résistant à l'acide (par exemple en caoutchouc silicone), convenant pour raccorder les éléments de l'appareillage (voir figure 2).

5.13 Capsules, en gélatine durcie, de qualité pharmaceutique.

5.14 Évaporateur rotatif, refroidi à l'eau, pouvant fonctionner sous vide avec une fréquence de rotation de 150 tr/min.

5.15 Bain-marie, pouvant être maintenu à 45 ± 5 °C.

5.16 Burettes, de 10 ml et 25 ml de capacité, conformes aux spécifications de l'ISO 385/1.

5.17 Fioles jaugées à un trait, de 25 ml, 100 ml et 500 ml de capacité, conformes aux spécifications de l'ISO 1042.

5.18 Pipettes, de 1 ml, 5 ml et 25 ml de capacité, conformes aux spécifications de l'ISO 648.

5.19 Balance, précise à 0,1 mg.

6 Mode opératoire

6.1 Établissement de la courbe d'étalonnage

6.1.1 Préparation des solutions témoins

Préparer ces solutions le jour même de leur utilisation.

Dans une série de six fioles jaugées à un trait de 25 ml (5.17), introduire, à l'aide d'une burette de 10 ml (5.16), les volumes de la solution étalon de mercure (4.8) indiqués dans le tableau suivant. Diluer chacun de ceux-ci jusqu'au trait repère avec de l'acide sulfurique (4.3) et mélanger soigneusement.

Solution témoin n°	Volume de la solution étalon de mercure (4.8)	Concentration correspondante en Hg dans la solution témoin
	ml	µg/ml
0*	0	0
1	1	0,04
2	2	0,08
3	3	0,12
4	4	0,16
5	5	0,20

* Solution témoin à blanc.

6.1.2 Mesurages spectrométriques

6.1.2.1 Monter la cuve de mesure (5.2) et la lampe à cathode creuse ou à décharge au mercure (5.3) dans le spectromètre (5.1) et optimiser les conditions pour la détermination du mercure. Régler l'appareil selon les instructions du fabricant et régler le monochromateur au voisinage de 253,7 nm afin d'obtenir l'absorbance maximale. Raccorder le débitmètre (5.8), la pompe (5.9), la fiole à réaction (5.10) et la cuve de mesure (5.2) avec le minimum de longueur de tuyau souple (5.12) comme représenté à la figure 2.

NOTE — On peut également utiliser un système en circuit fermé dans lequel la circulation de la vapeur de mercure se fait à l'aide d'une pompe. Cela peut être intéressant dans le cas où la production de la vapeur de mercure est entravée par la présence de produits qui interfèrent, par exemple les ions brome.

6.1.2.2 Mettre en route la pompe et tourner le robinet à quatre voies sur la position «by-pass». Régler la vanne à pointeau ou ouvrir le détendeur afin d'obtenir un débit convenable (par exemple 1 l/min). Mettre l'enregistreur potentiométrique (5.4) sur l'échelle appropriée. Ajuster le zéro de l'enregistreur à sa position correcte sur le graphique et vérifier la dérive de la ligne de base et le niveau du bruit de fond (voir 6.1.2.4).

6.1.2.3 Déconnecter la fiole à réaction et y introduire, à l'aide d'une pipette (5.18), 5 ml de la solution témoin n° 5. Ajouter, à l'aide d'une pipette (5.18), 1 ml de la solution de chlorure d'étain(II) (4.2), mélanger soigneusement et raccorder immédiatement à l'appareillage. Tourner le robinet à quatre voies afin de permettre au courant d'air d'entraîner la vapeur de mercure libérée à travers la cuve de mesure.

6.1.2.4 Lorsqu'un pic apparaît sur l'enregistreur, régler, au moyen du potentiomètre et des contrôles de débit, sa hauteur à environ la moitié de l'échelle entière. S'assurer de la finesse du pic et recommencer si une vérification ultérieure s'avère nécessaire.

Remettre le robinet sur la position «by-pass» et répéter en utilisant des parties aliquotes de 5 ml des solutions témoins restantes.

NOTE — Il est parfois nécessaire de recommencer le premier essai plusieurs fois avec la solution témoin n° 5 afin de travailler dans les meilleures conditions.

6.1.3 Courbe d'étalonnage

Tracer une courbe en portant, sur l'axe des abscisses, les masses, en microgrammes, de Hg contenues dans 1 ml de solution témoin et, sur l'axe des ordonnées, les hauteurs correspondantes des pics ou, de façon plus précise, les aires de pics (par exemple le produit de la hauteur du pic par sa largeur à mi-hauteur) après soustraction de la valeur de la solution témoin à blanc.

Dans cette zone, la courbe ne doit dévier que très légèrement de la linéarité.

NOTE — La contamination d'une partie quelconque de l'appareillage avec des solvants aromatiques peut fausser par excès les résultats en raison d'une absorption au voisinage de 254 nm.

6.2 Solutions d'essai

6.2.1 Pigment de la peinture liquide et de la peinture en poudre

6.2.1.1 Utiliser les solutions obtenues selon le mode opératoire décrit dans le paragraphe 8.2.3 de l'ISO 6713.

Effectuer le traitement d'oxydation suivant en double.

Dans une série de fioles jaugées à un trait de 100 ml (5.17), introduire, à l'aide d'une pipette (5.18), une partie aliquote de 5 ml de chaque solution d'essai, ajouter 5 ml d'acide sulfurique (4.3), puis 10 ml de la solution de permanganate de potassium (4.5). Laisser reposer durant au moins 2 h ou, de préférence, une nuit afin d'être sûr que le mercure est oxydé en Hg(II).