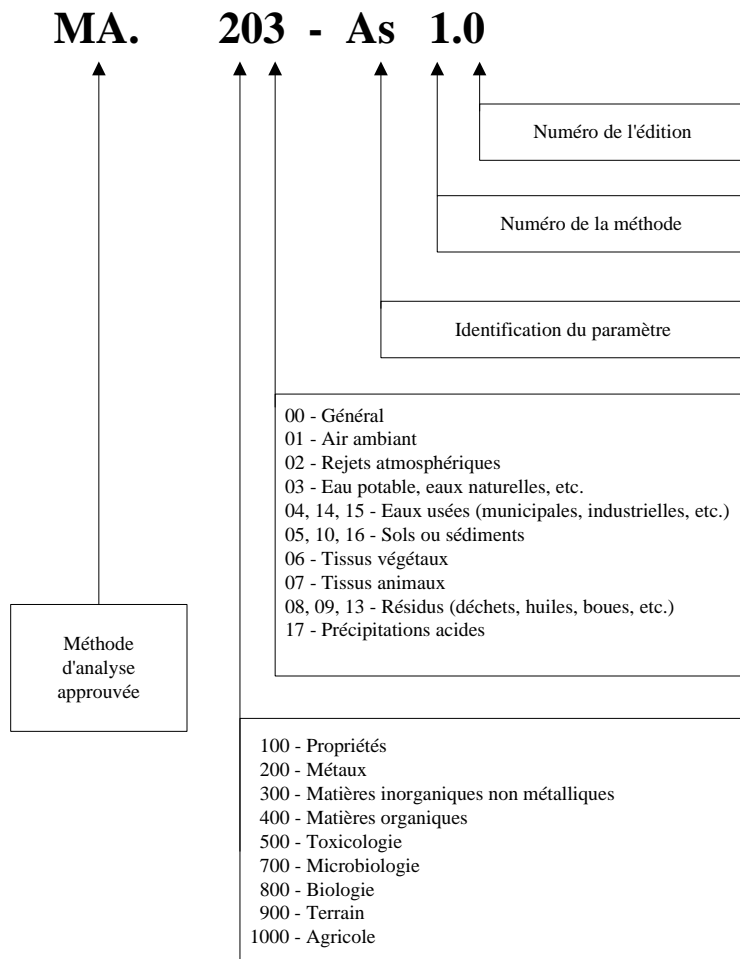


MA. 207 – Hg 2.0
Édition : 2007-04-25

Méthode d'analyse

Détermination du mercure dans les tissus biologiques
et les sédiments par décomposition thermique : dosage
par photométrie UV

Exemple de numérotation :



La première édition d'une méthode est marquée de l'indice « 0 ». De façon usuelle, après quatre révisions successives, l'indice est augmenté de 1. Il peut également être élevé si une révision entraîne des modifications en profondeur de la méthode. La date de révision est suivie d'un chiffre qui indique le numéro de la révision en cours.

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC,
Détermination du mercure dans les tissus biologiques et les sédiments par décomposition thermique : dosage par photométrie UV, MA. 207 – Hg 2.0, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2007, 13 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	5
3. FIABILITÉ	6
3.1. Interférence	6
3.2. Limite de détection	6
3.3. Limite de quantification	6
3.4. Sensibilité	6
3.5. Fidélité	7
3.6. Justesse	7
3.7. Pourcentage de récupération	7
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	7
4.1. Tissus biologiques	8
4.2. Sédiments	8
5. APPAREILLAGE	8
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	8
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	9
7.1. Traitement des nacelles	9
7.2. Étalonnage de l'appareil	10
7.3. Préparation des échantillons	10
7.4. Analyse	11
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	12
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	12
10. BIBLIOGRAPHIE	13

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 – Valeurs typiques des coefficients a et b	7
Tableau 2 – Quantité en ng de mercure introduite par l'ajout de 100 µl d'étalon	10
Tableau 3 – Température et temps d'opération pour l'analyse de tissus biologiques et de sédiments	12

INTRODUCTION

Le mercure et plusieurs de ses composés sont passablement volatils. Par conséquent, ils sont présents dans les rejets atmosphériques de nombreux procédés industriels qui comportent du mercure dans les matières premières. Le mercure présent dans l'atmosphère peut être entraîné sur de grandes distances avant de retomber au sol, souvent lors d'épisodes de précipitations. La lixiviation du mercure du sol par les eaux de ruissellement ou par des inondations constitue un moyen d'entraîner le mercure en milieu aquatique. Les rejets liquides ou solides de divers procédés industriels représentent aussi des sources potentielles de contamination par le mercure.

La présence de mercure dans l'eau a fait naître des inquiétudes depuis que nous savons que sa forme organique est biologiquement concentrée par les poissons. Des teneurs élevées en mercure ont été décelées dans tous les poissons d'eau douce provenant des régions où une contamination par le mercure était soupçonnée, ce qui rend souvent les poissons impropres à la consommation.

En milieu réducteur, le mercure se trouve principalement sous la forme de sulfure. Ce mercure inorganique peut, dans des conditions anaérobies, être transformé par des microorganismes en composés organomercuriels, dont le plus courant est le méthylmercure. Ces composés peu solubles dans l'eau peuvent s'associer facilement aux matières en suspension et aux substances organiques et être absorbés par les organismes aquatiques. Le méthylmercure a une grande affinité pour les lipides et se concentre dans les tissus gras des organismes vivants.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination du mercure dans les tissus biologiques et les sédiments.

La limite inférieure de mesure est estimée à 0,005 mg/kg pour les tissus biologiques et les sédiments. La limite supérieure de mesure est de 6 mg/kg. Ces limites s'appliquent lorsque un poids de 0,10 g d'échantillon est utilisé. Il est donc possible de modifier la plage de mesure en ajustant le poids de l'échantillon. Une augmentation du poids permet d'abaisser la limite de détection et, par conséquent, la plage de mesure.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Les échantillons de tissus biologiques ou de sédiments sont décomposés thermiquement dans une fournaise à température contrôlée et en présence d'oxygène. Les gaz de combustion sont ensuite traités dans un tube catalytique chauffé à 750 °C. Le mercure est amalgamé par la suite sur un support en or. Après désorption par chauffage, le mercure est dosé par spectrométrie d'absorption atomique à 253,7 nm à l'aide de deux cellules de sensibilité différentes placées en série. Le signal est mesuré dans chaque cellule. La cellule avec un parcours court permet de doser les hautes concentrations de mercure. Lorsque l'absorbance dans la cellule à parcours long (basse concentration) dépasse 0,8 unité d'absorbance, la mesure est automatiquement réalisée avec la cellule à parcours court (haute concentration).

3. FIABILITÉ

Les termes suivants sont définis dans le document DR-12-VMC, intitulé *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie*.

3.1. INTERFÉRENCE

Dans des circonstances très particulières, le mercure peut être contenu dans des matrices résistantes à la décomposition thermique comme des silicates.

Le bruit de fond de l'appareil est affecté par la présence de mercure dans l'atmosphère. De plus, des effets de mémoire peuvent être observés à la suite d'analyses consécutives d'un échantillon de haute, puis de basse concentration. Si possible, il faut regrouper les échantillons de basse et de haute concentration ou utiliser des blancs entre chaque analyse.

Des gaz comme le chlore libre ou certains composés organiques ne devraient pas interférer, puisqu'ils sont évacués avant le passage du mercure dans la cellule en raison de la rétention causée par la formation de l'amalgame.

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

La limite de détection estimée avec des étalons certifiés est de 0,005 mg/kg Hg pour les tissus biologiques et les sédiments. Cette limite s'applique lorsqu'un poids de 0,1 g est utilisé. Il est possible d'abaisser la limite en augmentant le poids de l'échantillon.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification est de 0,016 mg/kg Hg pour les tissus biologiques et les sédiments. Les commentaires pour la limite de détection s'appliquent pour la limite de quantification.

3.4. SENSIBILITÉ

Une relation quadratique est utilisée pour modéliser les résultats de l'étalonnage des deux cellules de mesure. La relation générale peut être exprimée ainsi :

$$Y = aX^2 + bX + c$$

où

Y : absorbance;
X : concentration;
a et b : coefficients de la courbe;
c : ordonnée à l'origine.

Tableau 1 – Valeurs typiques des coefficients a et b

	Coefficient <i>a</i>	Coefficient <i>b</i>
Cellule basse concentration	- 0,000212	0,0286
Cellule haute concentration	- 0,00000076	0,00183

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Répliquabilité

La répliquabilité d'une série de mesures (n = 10) a été de $\pm 0,0024$ pour les tissus biologiques à une concentration de 0,077 mg/kg Hg. Pour les sédiments, elle a été de $\pm 0,023$ mg/kg à une concentration de 1,4 mg/kg Hg.

3.5.2. Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesures (n = 10) a été de $\pm 0,0076$ mg/kg Hg pour les tissus biologiques à une concentration de 0,32 mg/kg Hg. Pour les sédiments, elle a été de $\pm 0,021$ à une concentration de 1,46 mg/kg Hg.

3.6. JUSTESSE

Lors d'essais (n = 10) avec le matériel certifié Tort-1 (milieu biologique), la justesse a été de 95,6 % à une concentration de 0,33 mg/kg Hg. Pour les sédiments, des essais (n = 10) avec le matériel NIST-2704 ont donné une justesse de 97,5 % à une concentration de 1,44 mg/kg Hg.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Lors d'essais (n = 6) avec le matériel de milieu biologique certifié Dolt-3, la récupération moyenne a été de 97,2 %.

Pour les sédiments, une récupération moyenne de 90,1 % a été obtenue avec le matériel certifié NIST-2704 (n = 6).

4. **PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION**

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de verre ou de plastique exempt de contaminant. Le contenant doit être préalablement rincé avec de l'acide nitrique 50 % (V/V), puis avec de l'eau.

4.1. TISSUS BIOLOGIQUES

Congeler l'échantillon à environ - 20 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 6 mois.

Dans le cas des poissons, s'ils doivent être éviscérés, l'opération est effectuée immédiatement après le prélèvement tout en conservant les organes pour les analyses ultérieures. Le mode de conservation demeure le même que celui indiqué plus haut.

4.2. SÉDIMENTS

L'échantillon non traité est congelé à - 20 °C. La quantité d'eau dans le contenant doit être suffisamment faible pour prévenir le bris du contenant. Comme pour les tissus biologiques, le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 6 mois.

5. APPAREILLAGE

Les marques de commerce apparaissant ci-dessous ne sont mentionnées qu'à titre de renseignement.

5.1. Un analyseur de mercure de marque Milestone Inc. DMA-80 comprenant :

- un échantillonneur automatique et des nacelles de verre ou de nickel pour recevoir l'échantillon;
- une chambre de séchage et de décomposition;
- un tube pour la catalyse;
- une unité pour amalgamer le mercure;
- une lampe de mercure avec deux cellules de mesure;
- un progiciel (DMA-80 Rev. 4.00) et un ordinateur permettant le réglage de l'appareil, l'étalonnage, le calcul des résultats et la saisie de l'information analytique.

5.2. Une bonbonne d'oxygène de haute pureté (99,004 %, grade 4,4) exempt de mercure.

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

L'eau utilisée pour la préparation des solutions étalons est de l'eau déminéralisée ultrapure exempte de mercure dont la résistivité mesurée est égale ou supérieure à 18 mégohm-cm.

6.1. Solution étalon de mercure de 1 000 mg/l Hg (qualité Plasma cal)

6.2. Acide nitrique de qualité métaux traces ou l'équivalent HNO₃ (CAS n° 7697-37-2)

6.3. Solution étalon de mercure de 100 mg/l Hg

Dans une fiole jaugée de 100 ml contenant environ 70 ml d'eau, introduire à l'aide d'une pipette 10 ml de la solution étalon de mercure de 1 000 mg/l Hg (cf. 6.1), ajouter 150 µl d'acide nitrique (cf. 6.2) et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Préparer cette solution à chaque utilisation.

6.4. Solution étalon de mercure de 10 mg/l Hg

Dans une fiole jaugée de 100 ml contenant environ 70 ml d'eau, introduire à l'aide d'une pipette 1 ml de la solution étalon de mercure de 1 000 mg/l Hg (cf. 6.1), ajouter 150 µl d'acide nitrique (cf. 6.2) et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Préparer cette solution à chaque utilisation.

6.5. Solution étalon pour la cellule de basse concentration de Hg

Dans une série de fioles jaugées de 100 ml, introduire 0, 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 et 5,0 ml de la solution de 10 mg/l de mercure. Ajouter 150 µl d'acide nitrique et compléter au trait de jauge avec de l'eau. La concentration des solutions étalons est de 0,0, 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 et 0,5 mg/l. La stabilité de ces solutions est de 24 heures.

6.6. Solution étalon pour la cellule de haute concentration de Hg

Dans une série de fioles jaugées de 100 ml, introduire 0, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0 et 6,0 ml de la solution de 100 mg/l de mercure. Ajouter 150 µl d'acide nitrique et compléter au trait de jauge avec de l'eau. La concentration des solutions étalons est de 0,0, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0 et 6,0 mg/l. La stabilité de ces solutions est de 24 heures.

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des *Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en chimie*, DR-SCA-01, sont suivies afin de s'assurer d'une fréquence d'insertion adéquate en ce qui concerne les éléments de contrôle et d'assurance de la qualité (blanc, matériaux de référence, duplicata, etc.). Tous ces éléments d'assurance et de contrôle de la qualité suivent les mêmes étapes du protocole analytique que les échantillons.

7.1. TRAITEMENT DES NACELLES

- Les nacelles sont nettoyées avec une brosse et récurées de façon à enlever les substances qui pourraient adhérer aux parois. Elles sont ensuite lavées à l'eau déminéralisée, puis placées dans un four à 650 °C. Il est aussi possible de les conditionner avec le four de l'appareil DMA-80.

7.2. ÉTALONNAGE DE L'APPAREIL

7.2.1. Étalonnage primaire

Un volume de 100 µl de chacune des solutions étalons (cf. 6.5 et 6.6) est analysé avec l'appareil. Les quantités introduites sont présentées dans le tableau suivant. Ces deux ensembles de solutions étalons permettent de couvrir la plage 0 à 600 ng. L'analyse est répétée à deux reprises. L'étalonnage primaire peut demeurer valide aussi longtemps que les résultats de l'étalonnage secondaire demeurent acceptables.

Tableau 2 – Quantité en ng de mercure introduite par l'ajout de 100 µl d'étalon

Concentration initiale mg/l (ou ng/µl)	Quantité introduite ng
0	0
0,05	5
0,1	10
0,2	20
0,3	30
0,4	40
0,5	50
1	100
2	200
3	300
4	400
5	500
6	600

7.2.2. Étalonnage secondaire

Chaque jour d'utilisation et périodiquement durant les dosages, l'étalonnage de l'appareil est vérifié en utilisant des matériaux de référence certifiés ayant des concentrations comparables à celles des échantillons à doser. La valeur obtenue doit être à l'intérieur de l'intervalle « moyenne ± 2 écarts type ». Une vérification du processus est amorcée lorsque le résultat est compris entre l'intervalle « moyenne ± 2 et ± 3 écarts type » tel que défini dans la section 8.

7.3. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

7.3.1. TISSUS BIOLOGIQUES

- Envelopper une planche à découper avec une feuille d'aluminium, le côté mat vers l'extérieur.
- Rincer tout le matériel avec de l'éthanol, incluant le moulin à viande et ses composantes, les couteaux à filets, les cuillères, les bocal, etc., et l'assécher.

- Laisser l'échantillon décongeler.
- Faire des filets et passer les filets au moulin à viande à trois reprises en prenant soin de bien mélanger entre chaque broyage.
- Utiliser une grille avec des ouvertures moyennes (4-4,5 mm) pour le premier broyage et une grille avec de petites ouvertures (2-2,5 mm) pour les broyages subséquents.
- Le matériel est nettoyé entre chaque échantillon de la façon suivante :
 - Laver au moyen d'un jet d'eau chaude et d'une brosse en métal chaque pièce venant en contact avec l'échantillon.
 - Rincer à deux reprises chaque pièce avec de l'eau et effectuer deux autres rinçages avec de l'éthanol.
 - Assécher et remonter le moulin à viande en prenant soin de ne pas contaminer les pièces.

NOTE – Utiliser des gants en nitrile pour manipuler les pièces venant en contact avec l'échantillon.

- L'homogénat est ensuite placé dans un sac en plastique. Plier et conserver à une température se situant entre - 10 et - 20 °C.

Dans les cas où le mercure est le seul paramètre à analyser, il est possible de ne prélever qu'un morceau du filet d'environ 30 g et de le placer dans un sac en plastique. Lors de la minéralisation, un aliquote sera prélevé directement à même ce morceau en évitant de prendre la peau.

7.3.2. Sédiments

- Sécher à 60 °C et faire passer l'échantillon par un tamis de plastique ou de nylon décontaminé dont l'ouverture est de 2 mm après avoir défait les agrégats sans toutefois briser la matrice ultime. L'analyse peut aussi être effectuée sur une fraction humide du sédiment tamisé à l'état humide à travers un tamis de 2 mm d'ouverture.

7.4. ANALYSE

- Peser 0,1 g d'échantillon dans une nacelle de nickel et l'introduire dans l'appareil. Le poids du matériel peut être augmenté pour abaisser la limite de détection. Il peut aussi être diminué lorsque l'échantillon contient plus de 6 mg/kg Hg.

Le tableau suivant montre les durées et les températures des différentes étapes de l'analyse qui sont couramment utilisées pour les tissus biologiques et les sédiments. Ces conditions peuvent convenir à des échantillons ayant une large gamme d'humidité et de contenu en matière organique.

Des modifications à ces paramètres d'opération sont possibles et sont discutées dans le manuel de fonctionnement du manufacturier et dans la méthode 7473 de l'EPA.

Tableau 3 – Température et temps d'opération pour l'analyse de tissus biologiques et de sédiments

Séchage		Décomposition		Purge	Amalgamation*	Enregistrement
Température °C	Durée (sec)	Température °C	Durée (sec)	Durée (sec)	Durée (sec)	Durée (sec)
300	300	850	240	60	12	30

* Correspond au délai qui précède le chauffage permettant la libération du mercure de l'amalgame.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats de la concentration de mercure sont directement affichés par l'appareil. La hauteur du pic et le poids du matériel analysé permettent de calculer la concentration dans l'échantillon.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Élément de contrôle	Critère d'acceptabilité
Matériaux de référence certifiés	La valeur obtenue doit être à l'intérieur de l'intervalle « moyenne \pm 2 écarts type ». Une vérification du processus est amorcée lorsque le résultat est compris entre l'intervalle « moyenne \pm 2 et \pm 3 écarts type.
Duplicata et répliqués	Les valeurs obtenues ne doivent pas différer de plus de 10 % de la valeur moyenne de la concentration analysée.
Blanc	La valeur du blanc ne doit pas dépasser trois fois la limite de détection.
Ajouts dosés	Le pourcentage de récupération doit être entre 80 et 120 %.
Courbe d'étalonnage	Le coefficient de corrélation (r) de la courbe doit être supérieur ou égal à 0,995.

Le chimiste peut valider les résultats des analyses à partir de l'ensemble des données du contrôle de la qualité, même s'il y a dépassement des critères.

10. BIBLIOGRAPHIE

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en chimie, DR-12-SCA-01, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie, DR-12-VMC, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

JOURNAL OF FOOD PROTECTION, A detailed study of thermal decomposition, amalgamation/atomic absorption spectrophotometry methodology for the quantitative analysis of mercury in fish and hair, Vol. 69, No. 11, 2006, p. 2720-2728.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, Method 7473, Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry, 1998.