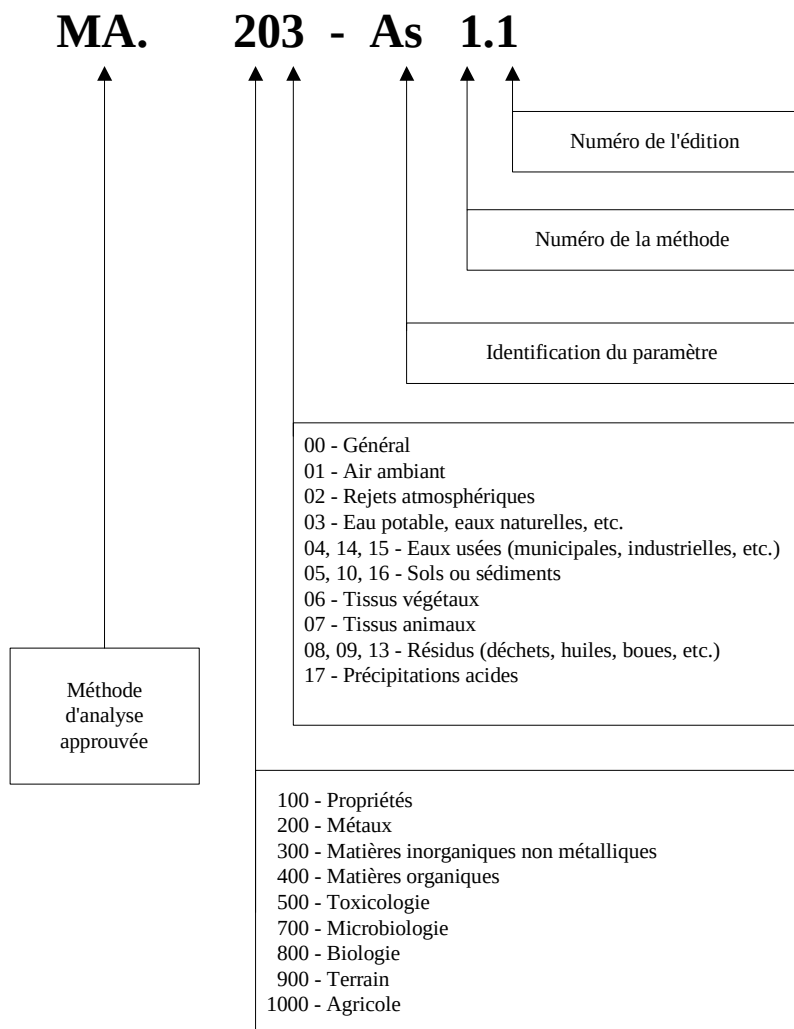


MA. 207 – Hg 1.0
Édition : 2003-06-04
Révision : 2003-10-06 (1)

Méthode d'analyse

Détermination du mercure dans les tissus biologiques
et les sédiments : méthode automatisée par photométrie UV
et par formation de vapeur

Exemple de numérotation :



ÉDITION APPROUVÉE LE : 4 juin 2003

Historique de la méthode

Ce document constitue la première édition de cette méthode. Elle remplace les méthodes MENVIQ 86.11/207-HG 1.1 (milieu biologique) et MENVIQ 86.11/205-HG 1.1 (sédiments).

Reproduction et traduction, même partielles, interdites sans l'autorisation du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, ministère de l'Environnement du Québec.

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: méthode automatisée par photométrie UV et par formation de vapeur, MA. 207 – Hg 1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, 2003, 22 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
1. DOMAINE D'APPLICATION	7
2. PRINCIPE ET THÉORIE	7
3. FIABILITÉ	8
3.1. Interférence	8
3.2. Limite de détection	8
3.3. Limite de quantification	8
3.4. Sensibilité	8
3.5. Fidélité	8
3.6. Justesse	8
3.7. Pourcentage de récupération	9
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	9
4.1. Tissus biologiques	9
4.2. Sédiments	9
5. APPAREILLAGE	9
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	10
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	13
7.1. Traitement de la verrerie	13
7.2. Préparation des solutions étalons de mercure et de contrôles d'étalonnage	13
7.3. Préparation des échantillons	14
7.4. Minéralisation des échantillons	15
7.5. Sédiments	16
7.6. Dosage	17
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	18
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	18
10. BIBLIOGRAPHIE	19
Figure 1 - Tissus biologiques	20
Figure 2 - Sédiments	21

INTRODUCTION

La concentration moyenne de mercure dans l'écorce terrestre est de 0,08 mg/kg; le cinabre (sulfure mercurique, HgS) est le minéral de mercure le plus commun. Les principales sources de rejet se trouvent dans les effluents des usines de pâtes et papiers, dans l'industrie du chlore et de la soude caustique, dans les agents de traitement des terres agricoles ainsi que dans la pluie qui peut s'emparer du mercure présent dans l'air.

La présence de mercure dans l'eau a fait naître des inquiétudes depuis que l'on sait 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 l'on soupçonnait une contamination par le mercure, ce qui rendait souvent les poissons impropres à la consommation.

La réduction des sédiments entraîne l'immobilisation de presque tout le mercure sous 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. Au Québec, dans des poissons entiers ou éviscérés, des concentrations de 0,13 et 1,2 mg/kg pour le mercure ont été trouvées respectivement pour le 10^e et le 90^e percentiles.

1. DOMAINE D'APPLICATION

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

Le domaine d'application se situe entre 0,01 mg/kg et 1,0 mg/kg Hg pour les tissus biologiques et entre 0,01 mg/kg et 1,5 mg/kg pour les sédiments.

Des teneurs plus élevées peuvent être dosées en procédant par dilution.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

La détermination du mercure s'effectue en deux étapes. La première consiste en une minéralisation acide du tissu biologique ou du sédiment en milieu acide et oxydant. La matière organique de l'échantillon, y compris les composés organomercuriels, est oxydée.

Dans la seconde étape, les ions mercuriques réduits en mercure élémentaire sont amenés sous forme gazeuse dans une cellule. Le mercure contenu dans la cellule est dosé par photométrie UV avec génération de vapeur.

La concentration de l'échantillon est déterminée par comparaison entre l'absorbance à 254 nm de l'échantillon et les absorbances d'une gamme de solutions étalons.

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

Les composés organiques volatils, en particulier les composés aromatiques, peuvent absorber s'ils sont entraînés dans la cellule optique. Il faut porter beaucoup d'attention à toute manipulation de solvants organiques dans le voisinage de l'instrument.

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

La limite de détection est de 0,01 mg/kg Hg pour les tissus biologiques et de 0,01 mg/kg pour les sédiments.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification est de 0,03 mg/kg Hg pour les tissus biologiques et de 0,03 mg/kg Hg pour les sédiments.

3.4. SENSIBILITÉ

Pour une concentration de 12 µg/l de mercure, le signal obtenu est de 72 unités d'absorbance.

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Répliquabilité

Pour les milieux biologiques, la répliquabilité d'une série de mesures ($n = 12$) a été de $\pm 0,01$ mg/kg Hg à des concentrations de 0,23 mg/kg, 0,33 mg/kg et 0,52 mg/kg Hg. Pour les sédiments, la répliquabilité d'une série de mesures ($n = 12$) a été de 0,05 mg/kg à une concentration de 1,52 mg/kg de Hg.

3.5.2. Répétabilité

Pour les milieux biologiques, la répétabilité d'une série de mesures ($n = 12$) a été de $\pm 0,02$ mg/kg Hg à des concentrations de 0,24 mg/kg Hg et 0,51 mg/kg Hg. Pour les sédiments, la répétabilité d'une série de mesures ($n = 12$) a été de 0,08 mg/kg de Hg à une concentration de 1,45 mg/kg de Hg.

3.6. JUSTESSE

Lors d'essais ($n = 12$), l'erreur relative a été de 93 % à une concentration de 0,28 mg/kg Hg, de 100 % à une concentration de 0,33 mg/kg Hg et de + 13 % à une concentration de

0,47 mg/kg Hg pour les tissus biologiques. Elle a été de 94 % à une concentration de 1,44 mg/kg de Hg pour les sédiments.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Lors d'essais (n = 12), le taux de récupération du mercure par cette procédure d'extraction a été de 103 % pour une concentration de 0,75 mg/kg Hg pour les tissus biologiques et de 110 % pour une concentration de 0,2 mg/kg de Hg pour les sédiments.

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 conservé à environ 4 °C. 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 échantillonneur de marque Technicon, modèle IV
- 5.2. Une pompe péristaltique de marque Technicon, modèle III
- 5.3. Un système pour la réaction (voir figure 1)
- 5.4. Un analyseur de mercure de marque LDC Milton Roy
- 5.5. Un enregistreur de marque Pharmacia, modèle 410
- 5.6. Tubes en pyrex pour BD-40 de 75 ml étalonnés à 25 ml

- 5.7. Un bloc digesteur de marque Technicon, modèle BD-40
- 5.8. Une unité de contrôle de température de marque Technicon, modèle BD 20/40
- 5.9. Un agitateur de type vortex
- 5.10. Une bonbonne d'azote
- 5.11. Un débitmètre 0 - 300 cc/min

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les réactifs commerciaux utilisés doivent être exempts de mercure. Lorsque l'utilisation de réactifs commerciaux de qualité particulière est nécessaire, une mention à cet effet est ajoutée après le nom du produit.

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

- 6.1. Acide nitrique de qualité métaux traces ou l'équivalent, HNO_3 (CAS n° 7697-37-2)
- 6.2. Acide sulfurique (minéralisation) de qualité métaux traces ou l'équivalent, H_2SO_4 (CAS n° 7664-93-9)
- 6.3. Acide sulfurique (dosage) de qualité ANALAR (MERCK), H_2SO_4 (CAS n° 7664-93-9)
- 6.4. Acide chlorhydrique de qualité métaux traces ou équivalent, HCl (CAS n° 7647-01-0)
- 6.5. Chlorure de sodium, NaCl (CAS n° 7647-14-5)
- 6.6. Sulfate stanneux, SnSO_4 (CAS n° 7488-55-3)
- 6.7. Bichromate de potassium, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (CAS n° 7778-50-9)
- 6.8. Permanganate de potassium, KMnO_4 (CAS n° 7722-64-7)
- 6.9. Persulfate de potassium, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (CAS n° 7727-21-1)
- 6.10. Sulfate d'hydroxylamine, $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (CAS n° 10039-54-0)
- 6.11. Hydroxyde de sodium, NaOH (CAS n° 1310-73-2)
- 6.12. Acide octanoïque, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$ (CAS n° 127-07-2)
- 6.13. Solution étalon de mercure de 1 000 mg/l Hg (qualité Plasma cal)

6.14. Solution de préservation

Dissoudre 10 g de $K_2Cr_2O_7$ (cf. 6.7) dans environ 800 ml de HNO_3 (cf. 6.1), laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec du HNO_3 (cf. 6.1). Cette solution peut être conservée jusqu'à épuisement.

6.15. Solution de minéralisation (tissus biologiques)

Diluer 200 ml de HNO_3 (cf. 6.1) dans environ 700 ml de H_2SO_4 de qualité métaux traces (cf. 6.2), laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec du H_2SO_4 de qualité métaux traces (cf. 6.2). Cette solution peut être conservée jusqu'à épuisement.

6.16. Solution d'acide nitrique 4 N

Diluer 256 ml de HNO_3 (cf. 6.1) dans environ 500 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 1000 ml avec de l'eau. Cette solution peut être conservée jusqu'à épuisement.

6.17. Solution de persulfate de potassium 5 % (P/V)

Dissoudre 50 g de $K_2S_2O_8$ (cf. 6.9) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Cette solution peut être conservée jusqu'à épuisement.

6.18. Solution d'acide sulfurique 10 % (V/V)

Diluer 200 ml de H_2SO_4 de qualité ANALAR (cf. 6.3) dans environ 1 600 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 2 000 ml avec de l'eau. Cette solution peut être conservée jusqu'à épuisement.

ATTENTION – Réaction exothermique, immerger la fiole dans un bain d'eau froide lors de cette procédure et porter les équipements de protection individuelle requis.

6.19. Solution d'acide sulfurique 20 % (V/V)

Diluer 400 ml de H_2SO_4 de qualité ANALAR (cf. 6.3) dans environ 1 600 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 2 000 ml avec de l'eau. Cette solution peut être conservée jusqu'à épuisement.

ATTENTION – Réaction exothermique, immerger la fiole dans un bain d'eau froide lors de cette procédure et porter les équipements de protection individuelle requis.

6.20. Solution de permanganate de potassium 6 % (P/V)

Dissoudre 60 g de $KMnO_4$ (cf. 6.8) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Cette solution peut être conservée 6 mois.

6.21. Solution de permanganate de potassium 0,8 % (P/V)

Dissoudre 4 g de $KMnO_4$ (cf. 6.8) dans environ 400 ml d'eau, ajouter 25 ml de H_2SO_4 de qualité métaux traces (cf. 6.2) et laisser refroidir. Compléter à 500 ml avec de l'eau. Cette

solution peut être conservée 2 mois. Toutefois, il est nécessaire de refaire cette solution lorsqu'il y a décoloration, c'est-à-dire présence d'un dépôt sur les parois de la fiole.

6.22. Solution de lavage de la verrerie

Dissoudre 3,3 g de $K_2Cr_2O_7$ (cf. 6.7) dans environ 800 ml d'une solution contenant 300 ml de HNO_3 (cf. 6.1) laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Cette solution peut être conservée 6 mois.

6.23. Solution d'hydroxyde de sodium 1,0 N

Dissoudre 40 g de NaOH (cf. 6.11) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Cette solution peut être conservée jusqu'à épuisement.

6.24. Solution de sulfate d'hydroxylamine 6 % (P/V)

Dissoudre 30 g de $(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$ (cf. 6.10) dans environ 300 ml d'eau et compléter à 500 ml avec de l'eau. Cette solution peut être conservée 6 mois.

6.25. Solution réductrice

Dans une fiole jaugée de 2 000 ml, introduire environ 1 400 ml d'eau, puis ajouter dans l'ordre 200 ml de H_2SO_4 qualité ANALAR (cf. 6.3), 12 g de NaCl (cf. 6.5), 20 g de $(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$ (cf. 6.10) et 48 g de $SnSO_4$ (cf. 6.6). Laisser refroidir et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Filtrer sous vide avec une membrane Whatman n° 40 préalablement rincée avec une solution de H_2SO_4 10 % (V/V) (cf. 6.18). Cette solution est stable 24 heures et doit être refaite pour chaque nouvelle utilisation.

NOTE – Si la solution présente une forte odeur d'hydrure sulfureux, la sensibilité pourrait être de beaucoup trop faible. Il est fort possible que la qualité de l'acide sulfurique soit en cause. Faire l'essai d'une autre marque.

6.26. Solution étalon de mercure de 1 000 $\mu g/l$ Hg

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml contenant environ 700 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. 6.13), ajouter 50 ml de la solution de préservation (cf. 6.14) et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution peut être conservée 6 mois.

6.27. Solution étalon de mercure de 300 $\mu g/l$ Hg

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire à l'aide d'une pipette 30 ml de la solution étalon de mercure de 1 000 $\mu g/l$ Hg (cf. 6.26), ajouter 3,5 ml de la solution de préservation (cf. 6.14) et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution peut être conservée 6 mois.

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 DE LA VERRERIE

Toute la verrerie utilisée doit être soigneusement lavée et décontaminée après chaque usage selon la méthode suivante:

- Trempage pendant 48 heures dans la solution de lavage (cf. 6.22).
- Rincer 5 fois avec de l'eau.
- Sécher à 180 °C pendant 24 heures.

7.2. PRÉPARATION DES SOLUTIONS ÉTALONS DE MERCURE ET DE CONTRÔLES D'ÉTALONNAGE

7.2.1. Tissus biologiques

Dans une série de tubes en pyrex étalonnés à 25 ml, préparer les étalons de travail et les contrôles d'étalonnage tel que décrit dans le tableau suivant en introduisant les volumes de solution mère à l'aide de micropipettes et de macropipettes avec embouts en polypropylène.

Nom étalon ou contrôle d'étalonnage	Teneur finale (µg/l Hg)	Solution mère	Volume de solution mère (µl)
Blanc de méthode	0,0	Aucune	0 complété à 50 ml**
Étalon 1	1,2	300 µg/l Hg (cf. 6.27)	100
Étalon 2	3,0	300 µg/l Hg (cf. 6.27)	250
Étalon 3	6,0	300 µg/l Hg (cf. 6.27)	1000 complété à 50 ml**
Étalon 4	9,0	300 µg/l Hg (cf. 6.27)	750
Étalon 5	12,0	300 µg/l Hg (cf. 6.27)	2000 complété à 50 ml**
Contrôle A	9,0	150 µg/l Hg*	500
Contrôle B	3,0	150 µg/l Hg*	1500

* NOTE INTERNE : La solution concentrée pour les contrôles d'étalonnage (150 µg/l Hg) provient d'une source différente de l'étalon utilisé par la Division de chimie inorganique.

** Le blanc de méthode de même que les étalons 3 et 5 seront utilisés comme référence à plusieurs reprises lors du dosage. Il est donc nécessaire de les préparer en plus grande quantité (50 ml au lieu de 25 ml), d'où l'ajout d'un volume plus important de solution mère dans les tubes pour ces étalons (1 000 µl au lieu de 500 µl pour l'étalon n° 3 par exemple). Il sera aussi nécessaire de doubler le volume de solution de minéralisation pour ces étalons (10 ml) et de compléter les tubes à 50 ml.

7.2.2. Sédiments

Dans une série de tubes en pyrex étalonnés à 100 ml, préparer les étalons de travail et les contrôles d'étalonnage tel que décrit dans le tableau suivant en introduisant les volumes de solution mère à l'aide de micropipettes et de macropipettes avec embouts en polypropylène.

Nom étalon ou contrôle d'étalonnage	Teneur finale (µg/l Hg)	Solution mère	Volume de solution mère (µl)
Blanc de méthode	0,0	Aucune	0
Étalon 1	0,5	1 000 µg/l Hg (cf. 6.26)	50
Étalon 2	1,0	1 000 µg/l Hg (cf. 6.26)	100
Étalon 3	2,5	1 000 µg/l Hg (cf. 6.26)	250
Étalon 4	5,0	1 000 µg/l Hg (cf. 6.26)	500
Étalon 5	7,5	1 000 µg/l Hg (cf. 6.26)	750
Étalon 6	10,0	1 000 µg/l Hg (cf. 6.26)	1 000
Contrôle A	8,0	800 µg/l Hg (A*)*	1 000
Contrôle B	2,0	200 µg/l Hg (B*)*	1 000

* NOTE INTERNE : Les solutions concentrées de contrôle A (800 µg/l Hg) et contrôle B (200 µg/l Hg) pour les contrôles d'étalonnage proviennent d'une source différente de l'étalon utilisé par la Division de chimie inorganique.

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 en incluant le moulin à viande et ses composantes, les couteaux à filets, les cuillères, les bocaux, etc. et 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.

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

- L'homogénéat 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. Par la suite, l'échantillon est passé par un tamis de plastique ou de nylon décontaminé, dont l'ouverture est de 180 µm (80 mailles), après avoir défait les agrégats sans toutefois briser la matrice ultime. Seule la fraction passant par le tamis de 180 µm (80 mailles) est analysée.

L'analyse peut aussi être effectuée sur une fraction humide du sédiment tamisée humide à travers un tamis de 2 mm d'ouverture.

7.4. MINÉRALISATION DES ÉCHANTILLONS

7.4.1. Tissus biologiques

Il est à noter que des blancs de méthode de même que les étalons et les contrôles d'étalonnage sont minéralisés de la même façon que les échantillons.

NOTE – Le blanc de méthode de même que les étalons 3 et 5 seront utilisés comme référence à plusieurs reprises lors du dosage. Le volume de solution de minéralisation (cf. 6.15) ajoutée lors de la minéralisation est donc doublé (10 ml plutôt que 5 ml), et le tube est complété à un volume final après minéralisation de 50 ml plutôt que 25 ml, pour tenir compte du volume de solution mère ajouté lors de la préparation de ces étalons.

- Peser 0,3 g d'échantillon dans des tubes en pyrex étalonnés à 25 ml.
- Ajouter 5 ml de la solution de minéralisation (cf. 6.15) et agiter de façon à homogénéiser le mélange.
- Transférer les tubes dans le bloc digesteur BD-40. Augmenter progressivement la température entre 60 °C et 90 °C. Maintenir entre 60 °C et 90 °C pendant 2 heures.
- Laisser refroidir les tubes.

- Ajouter 5 ml de KMnO_4 6 % (P/V) (cf. 6.20) lentement et avec précaution et agiter au vortex.
- Ajouter de nouveau 5 ml de KMnO_4 6 % (P/V) (cf. 6.20) avec précaution si nécessaire et agiter au vortex.
- Recouvrir les tubes en pyrex d'un papier parafilm et laisser reposer toute la nuit à la température ambiante.

Note – S'assurer que l'échantillon demeure violet; si nécessaire ajouter plus de KMnO_4 .

- Ajouter 3 ml de la solution de sulfate d'hydroxylamine 6 % (P/V) (cf. 6.24) et agiter jusqu'à dissolution du précipité de MnO_2 .
- Compléter à 25 ml avec de l'eau et analyser.

7.5. SÉDIMENTS

- Peser précisément environ 1 g d'échantillon dans des tubes en pyrex étalonnés à 100 ml.
- Ajouter, par portions successives, 5 ml d'une solution de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 5 % (P/V) (cf. 6.17), 10 ml d'une solution de HNO_3 4N (cf. 6.16) et 10 ml de H_2SO_4 de qualité métaux traces (cf. 6.2). Bien agiter après chaque addition.
- Attendre 10 minutes et ajouter 2 ml de HCl (cf. 6.4). Laisser reposer une dizaine de minutes à la température ambiante.
- Transférer les tubes dans le bloc digesteur BD-40. Augmenter progressivement la température à 95 °C. Laisser à cette température pendant 2 heures. S'assurer qu'il n'y a aucune formation de mousse dans les tubes transférés au bloc digesteur BD-40. Ajouter une ou plusieurs gouttes d'acide octanoïque (cf. 6.12) au besoin. Agiter à quelques reprises au cours de la digestion.
- Ajouter 4 ml ou plus d'une solution de KMnO_4 6 % (P/V) (cf. 6.20) (1 ml à la fois), jusqu'à ce que la coloration rose persiste pendant au moins ½ heure et bien agiter après chaque addition.
- Ajouter 2 ml d'une solution de $(\text{NH}_2\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ 6 % (P/V) (cf. 6.24) et agiter jusqu'à décoloration.
- Compléter à 100 ml avec de l'eau, bien fermer le tube avec un papier Parafilm et bien agiter.
- Laisser reposer une nuit.
- Recueillir le surnageant et analyser.

7.6. DOSAGE

- Assembler les appareils tels qu'illustrés à la figure 1 ou 2.
- Effectuer la mise sous tension de l'unité de contrôle UV et de l'enregistreur.
- Ouvrir la bonbonne d'azote, ajuster la pression du manomètre à 12 lb/po² et ajuster le débitmètre à 250 ml/min.
- Laisser l'analyseur de mercure se stabiliser pendant au moins une heure.
- Au besoin, procéder à l'ajustement de l'atténuateur de l'analyseur de mercure comme suit :
 - Démarrer la pompe et faire aspirer pendant quelques minutes une solution de H₂SO₄ 10 % (cf. 6.18) lors du dosage du mercure dans les sédiments ou H₂SO₄ 20 % (cf. 6.19) lors du dosage du mercure dans des tissus biologiques. Par la suite, faire aspirer les réactifs afin d'équilibrer le système.
 - Tourner le bouton « Zéro » de l'analyseur de mercure complètement vers la droite ou vers la gauche, puis revenir dans le sens inverse en effectuant 5 tours complets.
 - Appuyer sur le bouton « S » de l'analyseur de mercure, le maintenir en position et ajuster la déflexion de l'enregistreur à 50 %.
 - Relâcher le bouton « S » de l'analyseur de mercure et presser le bouton « N/L ».
 - Dévisser les vis de l'atténuateur optique l'une après l'autre, de façon à éliminer le signal de l'enregistreur.
 - Tourner la vis qui augmente le signal de l'enregistreur en vissant jusqu'à l'obtention d'une déflexion de 50 %.
 - Choisir l'échelle « 0,64 » et tourner la même vis pour revenir à une déflexion de 50 %.
 - Répéter la même opération pour les autres échelles.
 - Remplacer la plume de l'enregistreur avec le bouton « Zéro » de l'enregistreur.
- Procéder au dosage des échantillons en commençant par la courbe d'étalonnage. Au cours de l'analyse, répéter régulièrement une solution étalon pour vérifier la stabilité du système (il est suggéré d'utiliser la solution étalon ayant la teneur la plus élevée). Une solution de H₂SO₄ 10 % (sédiments) ou 20 % (tissus biologiques) doit être introduite périodiquement afin de suivre l'évolution de la ligne de base.
- Lorsque les analyses sont terminées, fermer l'échantillonneur et l'enregistreur et rincer le système à l'eau pendant 2 à 3 minutes. Par la suite, faire aspirer un volume d'environ

100 ml d'une solution NaOH 1,0 N (cf. 6.23) par le tube de la solution réductrice, suivi d'un volume équivalent en eau.

- Par la suite, retirer les tubes et laisser aspirer de l'air. Lorsque tous les tubes sont vides, arrêter la pompe péristaltique et fermer la bonbonne d'azote.
- Lorsqu'il n'y a plus d'azote qui circule dans la cellule, fermer l'unité de contrôle UV et détendre les tubes de la pompe péristaltique.
- Débrancher la trappe de mercure reliée à la cellule.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Tracer une courbe d'étalonnage à partir des mesures d'absorbance (hauteur ou surface des pics) et des concentrations des solutions étalons. Déterminer la teneur en mercure des échantillons à l'aide de cette courbe.

Il est nécessaire de vérifier la linéarité de la courbe d'étalonnage. La validité et la linéarité de la courbe d'étalonnage sont démontrées en la traçant avec le logiciel de calcul Microsoft Excel®. Pour accepter la linéarité, le coefficient de corrélation doit être supérieur à 0,995, tel que mentionné dans le document « Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie » (DR-12-VMC) du ministère de l'Environnement du Québec. Si le coefficient de corrélation est égal ou inférieur à 0,995, se référer au document de référence « Critères de validation de la linéarité des courbes d'étalonnage » (DR-07-CIS-12).

Les résultats sont exprimés en mg/kg Hg selon l'équation suivante :

$$C = \frac{A \times B}{1000 \times D} \times F$$

où

- C : concentration de mercure dans l'échantillon (mg/kg Hg);
- A : concentration de mercure dans la solution dosée (µg/l Hg);
- B : volume final de la solution dosée (ml);
- D : poids d'échantillon utilisé (g);
- F : facteur de dilution de la solution dosée, si nécessaire;
- 1000 : facteur de conversion entre ml et l.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les critères d'acceptabilité sont définis au document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit :

En ce qui concerne les matériaux de référence et les matériaux de référence certifiés, les critères d'acceptabilité sont définis par le responsable désigné.

La valeur du blanc de méthode ne doit pas dépasser deux fois la limite de détection.

L'étalonnage est accepté si les concentrations des échantillons de contrôle de l'étalonnage se situent entre des valeurs de référence définies par le responsable désigné et inscrites sur les feuilles de travail ou tout autre document de référence pertinent.

Les résultats des duplicata et des replica ne doivent pas différer de plus de 10 % de la valeur moyenne ou de plus de 2 fois la limite de détection, selon la concentration analysée.

Les ajouts dosés doivent permettre un recouvrement des composés d'intérêt dans la même plage de recouvrement acceptée pour une matrice donnée, selon les critères d'acceptabilité définis par le responsable désigné.

Les résultats des échantillons de contrôle insérés dans les routines d'analyse sont acceptés par le système de gestion des analyses lorsqu'ils sont compris à l'intérieur de l'écart attendu.

Les chimistes peuvent 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

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION, Standard Methods for the Examination of water and wastewater, 20th Edition, 1998.

ARMSTRONG, F.A.J., FISHERIES RESEARCH BOARD OF CANADA, Semi-automated determination of mercury in animal tissue, Atomic Absorption Newsletter, Vol. 10, No. 5, September-October 1971.

BQMA, Banque Qualité du Milieu Aquatique, 1979-2003.

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.

MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT DU QUÉBEC, Les méthodes d'analyse du mercure, Best 79-13, Février 1979.

SPECTRO PRODUCTS INC., Instruction Manual for Mercury Monitor, North Haven, Conn. 06473.

SANTÉ ET BIEN-ÊTRE SOCIAL CANADA, Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada, Sixième édition, 1996.

Figure 1 - Tissus biologiques

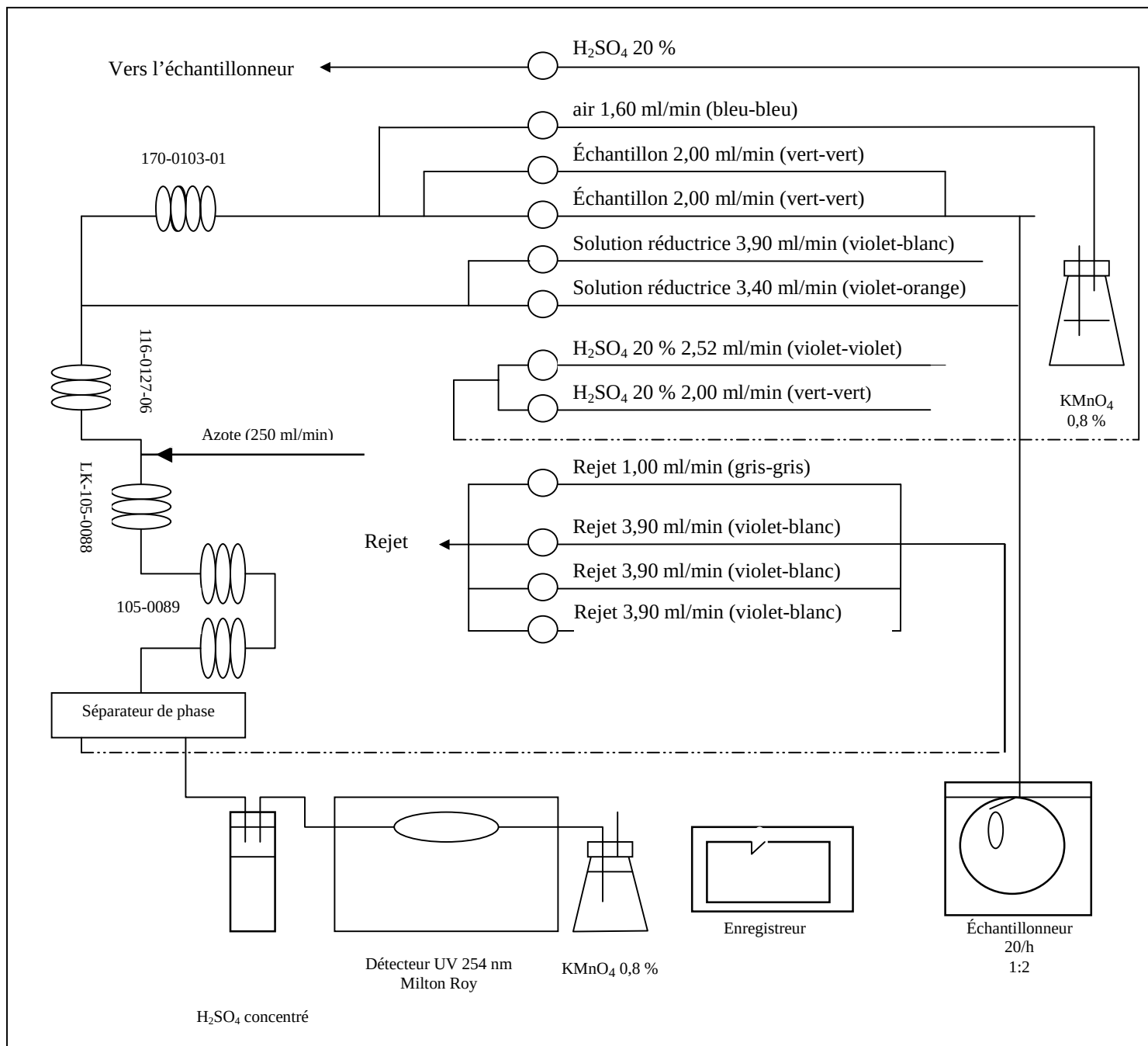


Figure 2 - Sédiments

