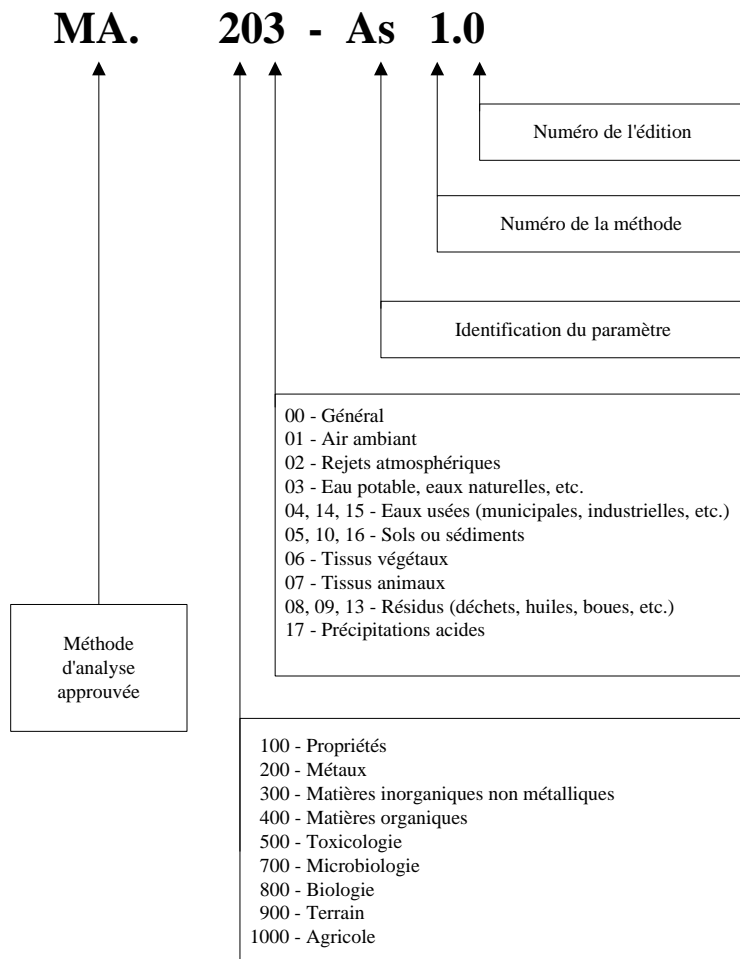


MA. 200 – Hg 1.0
Édition : 1997-11-21
Révision : 2006-09-20 (4)

Méthode d'analyse
Détermination du mercure : méthode par
spectrophotométrie d'absorption atomique,
formation de vapeur

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 : méthode par spectrophotométrie d'absorption atomique,
formation de vapeur, MA. 200 – Hg 1.0, Rév. 4, Ministère du Développement durable,
de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2006, 14 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. CONSERVATION	7
5. APPAREILLAGE	8
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	8
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	10
7.1. Préparation des échantillons	10
7.2. Dosage	12
7.3. Préparation spéciale de la verrerie	12
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	13
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	14
10. BIBLIOGRAPHIE	14

INTRODUCTION

Le mercure est un élément toxique chez l'homme. La voie gastro-intestinale, le système nerveux, le système cardio-vasculaire, l'appareil respiratoire et la peau sont les principaux systèmes affectés par l'exposition chronique au mercure.

Selon le Règlement sur les matières dangereuses, une matière est considérée comme dangereuse si la concentration de mercure dans le lixiviat d'une matière solide ou dans la matière liquide est supérieure à 0,1 mg/l Hg. Selon le Règlement sur les déchets solides et le Règlement sur les fabriques de pâtes et papiers, la concentration de mercure dans les eaux de lixiviation ne doit pas excéder 0,001 mg/l et 0,05 mg/l respectivement.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode sert à déterminer le mercure dans les échantillons aqueux, les échantillons de nature organique, les lixiviats obtenus des matières dangereuses et dans les échantillons solides.

Le domaine d'application se situe entre 0,0001 mg/l et 0,0100 mg/l Hg pour les échantillons liquides et entre 0,07 mg/kg et 2 mg/kg pour les échantillons solides. Pour le cas des liquides, l'échantillon peut être dilué avant la digestion afin d'augmenter le domaine d'application de la méthode. Pour les solides, une quantité moindre d'échantillon peut être digéré afin d'augmenter le domaine d'application.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Dans une première étape, l'échantillon est digéré en présence d'acides, de permanganate de potassium (KMnO_4) et de persulfate de potassium ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Cette étape permet de décomposer la matière organique et amène le mercure sous forme Hg^{+2} . L'acide chlorhydrique (utilisé dans la digestion des sols, sédiments et solides) favorise la décomposition rapide du cinabre (HgS), résistant à l'attaque de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique. Le permanganate de potassium et le persulfate de potassium assurent une oxydation complète des composés organiques réfractaires à la décomposition acide. Durant cette étape, le manganèse est réduit de la forme Mn^{+7} à la forme Mn^{+4} (MnO_2). Après la digestion, une solution combinée de chlorure de sodium (NaCl) et de chlorure d'hydroxylamine ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) réduit le MnO_2 et l'excès de KMnO_4 sans réduire le Hg^{+2} .

Dans la seconde étape, les ions mercuriques réduits en mercure élémentaire par une solution de chlorure stanneux (SnCl_2) sont amenés sous forme gazeuse dans une cellule par barbotage d'air. Le mercure contenu dans la cellule est dosé par spectrophotométrie d'absorption atomique avec formation de vapeur.

La concentration de l'échantillon est déterminée par comparaison entre les absorbances respectives de l'échantillon et celles 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 éviter toute manipulation de solvants organiques dans le voisinage de l'instrument.

Lors du dosage, des interférences sont causées par le cuivre et les sulfures à des niveaux de concentration supérieurs à 10 mg/l et 20 mg/l respectivement. Si de telles concentrations d'agent interférant sont présentes, diluer l'échantillon avant de faire l'analyse.

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

La limite de détection pour les différents types d'échantillons figure au tableau suivant.

Nature échantillon	Limite de détection
Liquide aqueux	0,0002 mg/l Hg
Huile	0,035 mg/kg Hg
Lixiviat	0,002 mg/l Hg
Solide	0,07 mg/kg Hg

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification pour les différents types d'échantillons figure au tableau suivant.

Nature de l'échantillon	Limite de quantification
Liquide aqueux	0,0007 mg/l Hg
Huile	0,110 mg/kg Hg
Lixiviat	0,003 mg/l Hg
Solide	0,2 mg/kg Hg

3.4. SENSIBILITÉ

Pour une solution étalon de 0,0100 mg/l Hg, le signal obtenu est d'environ 0,4 unité d'absorbance.

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Réplicabilité

- Pour les liquides aqueux et les lixiviats, la réplicabilité d'une série de mesures (n = 10) a été de $\pm 0,0001$ mg/l Hg à une concentration de 0,0010 mg/l Hg.
- Pour les solides, la réplicabilité d'une série de mesures (n = 10) a été de $\pm 0,02$ mg/kg Hg à une concentration de 0,36 mg/kg Hg.

3.5.2. Répétabilité

- Pour les liquides aqueux et les lixiviats, la répétabilité d'une série de mesures (n = 10) a été de $\pm 0,001$ mg/l Hg à une concentration de 0,0027 mg/l Hg.
- Pour les solides, la répétabilité d'une série de mesures (n = 10) a été de $\pm 0,3$ mg/kg Hg à une concentration de 9,1 mg/kg Hg.

3.6. JUSTESSE

- Lors d'essais (n = 10), l'erreur relative a été de 1,3 % pour les liquides aqueux et les lixiviats à une concentration de 0,027 mg/l.
- Lors d'essais (n = 10), l'erreur relative a été de 4,8 % pour les solides à une concentration de 9,6 mg/kg.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

- Pour les liquides aqueux et les lixiviats, la récupération du mercure par cette méthode est de 90 %.
- Pour les solides, la récupération du mercure par cette méthode est de 91 %.

4. **CONSERVATION**

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de plastique ou de verre exempt de contaminants. Pour les liquides aqueux, acidifier l'échantillon à pH inférieur à 2 par ajout de HNO₃ 50 % (V/V). Pour les solides, aucun agent de préservation n'est nécessaire. Conserver les échantillons à 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours.

Pour l'application du Règlement sur les matières dangereuses, les renseignements sur les modes de prélèvement et de conservation des échantillons sont présentés dans le document DR-09-01, intitulé « Modes de prélèvement et de conservation des échantillons relatifs à l'application du Règlement sur les matières dangereuses ».

5. APPAREILLAGE

- 5.1. Spectrophotomètre d'absorption atomique avec correcteur de bruit de fond incluant :
- tête d'aération munie d'un joint rodé s'ajustant sur les bouteilles;
 - trappe à humidité;
 - pompe pouvant débiter environ 3 litres d'air par minute.
- 5.2. Système de combustion pour la détermination du mercure dans les échantillons de nature organique) incluant :
- bombe calorimétrique à oxygène de 300 ml;
 - manomètre et détendeur avec un adaptateur pour la bombe;
 - support pour la bombe;
 - boîte de mise à feu;
 - bain d'eau;
 - gaz : oxygène;
 - seau ovale d'une capacité de 2 litres;
 - pince adaptée pour tenir la bombe.
- 5.3. Bouteilles de 300 ml (ex. : bouteilles pour DBO)

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité ACS, à moins d'indication contraire.

L'eau utilisée pour la préparation des réactifs et des étalons doit être distillée ou déminéralisée.

À moins d'indication contraire, les solutions préparées peuvent être conservées indéfiniment à la température ambiante. Elles doivent cependant être refaites si un changement de couleur est noté ou s'il y a formation de précipité.

Réactifs pour la digestion

- 6.1. Acide nitrique, HNO_3 (CAS n° 7697-37-2)
- 6.2. Acide sulfurique, H_2SO_4 (CAS n° 7664-93-9)
- 6.3. Acide chlorhydrique, HCl (CAS n° 7647-01-0)
- 6.4. Chlorure de sodium, NaCl (CAS n° 7647-14-5)
- 6.5. Chlorure stanneux, SnCl_2 (CAS n° 7772-99-8) ou $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CAS n° 10025-69-1)
- 6.6. Permanganate de potassium, KMnO_4 (CAS n° 7722-64-7)
- 6.7. Persulfate de potassium, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (CAS n° 7727-21-1)

6.8. Chlorure d'hydroxylamine, $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (CAS n° 5470-11-1)

6.9. Huile de paraffine (CAS n° 8042-47-5)

6.10. Solution de permanganate de potassium 5 % (P/V)

Dissoudre 50 g de KMnO_4 (cf. 6.6) dans environ 800 ml d'eau en faisant bouillir jusqu'à dissolution (minimum de 10 minutes). Laisser refroidir, transférer dans une fiole jaugée de 1 000 ml et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

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

Dissoudre 50 g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (cf. 6.7) dans environ 800 ml d'eau chaude, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.12. Solution combinée de chlorure de sodium 12 % (P/V) et de chlorure d'hydroxylamine 12 % (P/V)

Dissoudre 120 g de NaCl (cf. 6.4) et 120 g de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (cf. 6.8) dans environ 800 ml d'eau, puis compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.13. Solution de chlorure stanneux 10 % (P/V)

Dissoudre, en chauffant légèrement, 100 g de SnCl_2 ou 121 g de $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (cf. 6.5) dans 200 ml de HCl (cf. 6.3) et laisser refroidir. Transférer dans une fiole jaugée de 1 000 ml contenant environ 400 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Solutions étalons

6.14. Solution étalon de mercure de 1 000 mg/l Hg, commerciale de qualité spectroscopique

6.15. Solution étalon intermédiaire de mercure de 1,0 mg/l Hg

À partir de la solution étalon de mercure de 1 000 mg/l Hg (cf. 6.14), préparer une solution intermédiaire de mercure de 1,000 mg/l Hg en pipettant avec une micropipette 500 μl de la solution étalon de mercure de 1 000 mg/l Hg dans une fiole jaugée de 500 ml. Ajouter 400 ml d'eau et 5 ml de HNO_3 (cf. 6.1) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution doit être préparée à chaque utilisation.

6.16. Solution d'étalonnage de mercure

À partir de la solution intermédiaire de mercure de 1,0 mg/l Hg (cf. 6.15), préparer directement dans les bouteilles de DBO une série de solutions étalons de mercure ayant les concentrations de 0,0003, 0,0005, 0,0010, 0,0020, 0,0050, 0,0070 et 0,0100 mg/l Hg ainsi qu'une série de témoins. Chacune des solutions étalons doit être préparée en duplicata. Le tableau suivant renferme un exemple des volumes des solutions intermédiaires et d'acide nitrique concentré à utiliser.

Concentration solution étalon (mg/l)	Volume de la solution intermédiaire de 1,0 mg/l Hg (µl)	Volume de HNO ₃ (ml)	Volume d'eau (ml)
Témoin	0	1	99
0,0003	30	1	99
0,0005	50	1	99
0,0010	100	1	99
0,0020	200	1	99
0,0050	500	1	99
0,0070	700	1	99
0,0100	1 000	1	99

NOTE – L'eau peut être ajoutée au cylindre gradué.

Réactifs pour l'instrument

6.17. Perchlorate de magnésium Mg(ClO₄)₂

Remplir le tube de plastique avec du perchlorate de magnésium. Ce tube de desséchant permet d'éviter l'accumulation d'eau dans la cellule.

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-12-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. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

NOTE – Tous les ajouts de réactifs doivent se faire sous la hotte car il peut y avoir formation de vapeurs toxiques.

NOTE – Après utilisation, toutes les pipettes doivent être nettoyées soigneusement avec de l'eau afin d'éviter la formation de sels pouvant bloquer les orifices ou le mécanisme.

Pour les échantillons liquides aqueux ou les lixiviats :

NOTE – Pour la détermination du mercure dissous, filtrer les échantillons sur une membrane de 0,45 mm.

- À l'aide d'un cylindre gradué, introduire 100 ml d'échantillon dans une bouteille à DBO de 300 ml. Dans une autre bouteille, introduire 10 ml d'échantillon avec une pipette et 90 ml d'eau avec un cylindre (cette bouteille sera utilisée si la concentration de mercure dans la première bouteille est plus grande que 0,0100 mg/l Hg). Pour les échantillons de

lixiviation, introduire 10 ml d'échantillon avec une pipette et 90 ml d'eau avec un cylindre.

- Ajouter 5,0 ml de H₂SO₄ (cf. 6.2) et 2,5 ml de HNO₃ (cf. 6.1).
- Ajouter 1 ml de la solution de KMnO₄ 5 % (cf. 6.10) dans chaque bouteille. Agiter manuellement et laisser reposer 15 minutes. S'il y a disparition de la couleur pourpre, caractéristique du permanganate, en ajouter suffisamment pour qu'il y ait persistance de la coloration pendant une quinzaine de minutes. Ne pas ajouter plus de 10 ml de la solution de KMnO₄ 5 %. S'assurer que la couleur de l'échantillon soit mauve et non pas brune. Noter le volume ajouté.
- Ajouter 2 ml de la solution de K₂S₂O₈ 5 % (cf. 6.11) à la pipette à chaque bouteille, agiter et laisser reposer toute une nuit.
- Ajouter 2 ml de la solution combinée de chlorure de sodium et d'hydroxylamine (cf. 6.12) par millilitre de KMnO₄ et agiter jusqu'à ce que la solution s'éclaircisse. Si la couleur pourpre persiste, ajouter la solution combinée par portion de 1 ml jusqu'à ce que la couleur pourpre soit disparue.

NOTE – Ne pas ajouter plus de 10 ml de la solution combinée de NaCl et d'hydroxylamine.

Pour les échantillons solides :

NOTE – Faire un ou des témoins de la même façon que les échantillons.

NOTE – La détermination du pourcentage d'humidité de l'échantillon doit être fait sur une autre portion de l'échantillon. L'échantillon utilisé pour la détermination du mercure ne doit pas être séché.

- Dans une bouteille de DBO, peser précisément entre 0,50 et 1,00 g d'échantillon (dépendant du pourcentage d'humidité de l'échantillon). Ajouter, par portions successives, 7,5 ml de HCl (cf. 6.3), 2,5 ml de HNO₃ (cf. 6.1), 10 ml d'une solution de KMnO₄ 5 % (cf. 6.10) et 5 ml d'une solution de K₂S₂O₈ 5 % (cf. 6.11). Agiter après chaque addition.
- Laisser reposer toute une nuit.
- Ajouter 10 ml de la solution combinée de chlorure de sodium et de chlorure d'hydroxylamine 12 % (cf. 6.12) et agiter jusqu'à décoloration.
- Ajouter 65 ml d'eau.

Pour les échantillons huileux ou de nature organique :

NOTE – Faire un témoin de la même façon que les échantillons.

- Utiliser une bombe à combustion.

- Déposer 0,5 g d'échantillon dans la capsule et ajouter 0,5 g d'huile de paraffine (cf. 6.9). Dans le fond du réacteur, placer 5 ml la solution de KMnO_4 5 % (cf. 6.10).
- Fermer la bombe et introduire de l'oxygène (25 - 30 atmosphères). Immerger la bombe dans l'eau et vérifier s'il n'y a pas de fuites.
- Peser sur le bouton afin d'amorcer la réaction de combustion. Attendre 5 minutes avant de retirer la bombe de l'eau.
- Libérer lentement l'oxygène présent dans la bombe.
- Rincer le réacteur et la capsule avec de l'eau distillée et verser dans un ballon jaugé de 100 ml. Ajouter au réacteur 10 ml d'une solution combinée de chlorure de sodium et de chlorure d'hydroxylamine 12 % (cf. 6.12) et verser dans le ballon. Ajouter 1 ml de HNO_3 (cf. 6.1) et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Transvider le contenu du ballon dans une bouteille DBO.

NOTE – Faire l'analyse du mercure la journée même de la digestion.

7.2. DOSAGE

- Mesurer le mercure à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique en utilisant une longueur d'onde de 253,7 nm.

NOTE – Avant d'effectuer les analyses, remplir le tube de desséchant avec du perchlorate de magnésium.

- Démarrer la pompe.
- Les solutions étalons et les échantillons sont traités individuellement. Ajouter rapidement 5,0 ml de la solution de chlorure stanneux (cf. 6.13) et refermer immédiatement la bouteille avec l'aérateur. Ajouter un surplus d'eau sur le goulot de la bouteille afin d'assurer une meilleure étanchéité.
- Lorsque l'absorbance atteint un maximum, purger le système. Enlever l'aérateur de la bouteille, rincer la bouteille et purger le système jusqu'à ce que la plume de l'enregistreur retourne à la ligne de base. Une fois que le signal est revenu à la ligne de base, laisser stabiliser le système avant de procéder à la prochaine bouteille.

7.3. PRÉPARATION SPÉCIALE DE LA VERRERIE

Aucun soin autre que le lavage et le séchage de la verrerie à 150 °C n'est nécessaire pour la détermination du mercure.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Tracer une courbe d'étalonnage à partir des mesures d'absorbance et des concentrations des solutions étalons. Déterminer la teneur en mercure des échantillons à l'aide de cette courbe. La concentration de mercure dans l'échantillon est déterminée par les équations suivantes :

Pour les liquides, les résultats sont exprimés en mg/l de Hg dans l'échantillon selon l'équation suivante :

$$C = A \times F$$

où

- C : concentration de mercure dans l'échantillon (mg/l);
- A : concentration de mercure dans la solution dosée (mg/l);
- F : facteur de dilution de la solution dosée, si nécessaire.

Pour les solides, les résultats sont exprimés en mg/kg sur base sèche dans l'échantillon selon l'équation suivante :

$$C = \frac{(A \times F) \times 100 \times 100}{B \times (100-H)}$$

où

- C : concentration de mercure dans l'échantillon (mg/kg);
- A : concentration de mercure dans la solution dosée (mg/l);
- B : poids de l'échantillon utilisé (g);
- F : facteur de dilution de la solution dosée, si nécessaire;
- H : pourcentage d'humidité de l'échantillon (%).

Pour les huiles, les résultats sont exprimés en mg/kg de Hg dans l'échantillon selon l'équation suivante :

$$C = \frac{(A \times F) \times 100}{B}$$

où

- C : concentration de mercure dans l'échantillon (mg/kg);
- A : concentration de mercure dans la solution dosée (mg/l);
- F : facteur de dilution de la solution dosée, si nécessaire;
- B : poids de l'échantillon utilisé (g).

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les termes utilisés dans cette section sont définis au document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit :

Pour les matériaux de référence et les matériaux de référence certifiés, les critères sont définis par le responsable désigné.

Les résultats des duplicata et les répliqués des échantillons aqueux faits en duplicata ne doivent pas varier de plus de 0,0006 mg/l, si la concentration est inférieure à 10 fois la limite de quantification et de 20 %, si la concentration est supérieure à 10 fois la limite de quantification. Pour les autres matrices, les duplicata et les répliqués ne doivent pas différer de plus de 0,3 mg/kg pour les huiles et les solides si la concentration est inférieure à 10 fois la limite de quantification et de 30 %, si la concentration est supérieure à 10 fois la limite de quantification.

Les ajouts dosés doivent permettre un recouvrement du mercure entre 80 % et 120 %.

Le blanc de méthode analytique ne doit pas avoir une concentration supérieure à la solution étalon ayant la concentration la plus faible.

Les résultats des étalons de vérification ne doivent pas varier de plus de 15 %.

10. BIBLIOGRAPHIE

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st Edition, 2005.

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, Modes de prélèvement et de conservation des échantillons relatifs à l'application du Règlement sur les matières dangereuses, DR-09-01, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition en cours.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie, DR-12-SCA-01, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, Office of Research and Development, Environmental Monitoring and Support Laboratory, EPA-600/4-79-020, 1979.