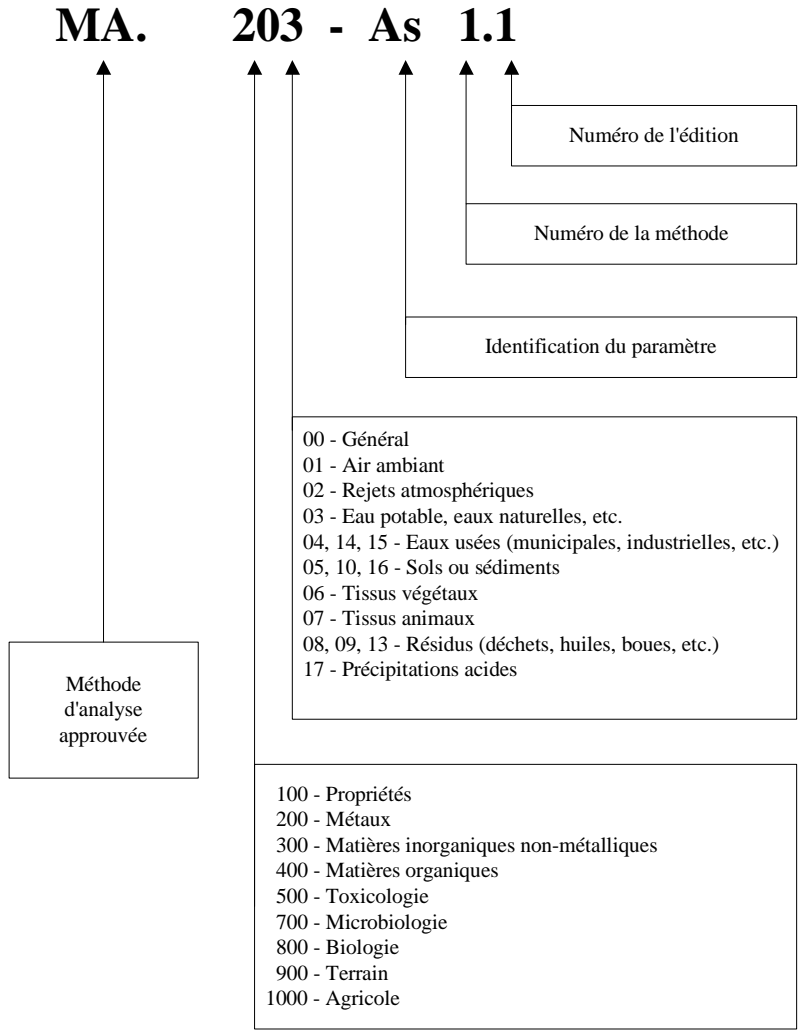


MA. 203 – Hg 1.0
Édition : 1999-02-10
Révision : 2003-10-06 (2)

Méthode d'analyse
Détermination du mercure dans l'eau :
méthode par spectrophotométrie d'absorption
atomique et génération de vapeur

Exemple de numérotation :



ÉDITION APPROUVÉE LE : 10 février 1999

Historique de la méthode

Cette méthode a été adaptée pour le dosage du mercure dans l'eau potable en 1976-1977 dans les laboratoires du ministère de l'Environnement du Québec, à Sainte-Foy. Une version préliminaire a été rédigée le 1^{er} août 1990.

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 l'eau; Méthode par spectrophotométrie d'absorption atomique et génération de vapeur. MA. 203 – Hg 1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, 2003, 16 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
1. DOMAINE D'APPLICATION	7
2. PRINCIPE ET THÉORIE	7
3. FIABILITÉ	7
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	9
3.7. Pourcentage de récupération	9
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	9
5. APPAREILLAGE	9
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	10
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	11
7.1. Préparation de la verrerie	12
7.2. Préparation de l'échantillon	12
7.3. Dosage	12
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	14
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	14
10. BIBLIOGRAPHIE	15
FIGURE 1 – SCHÉMA DU SYSTÈME DE DOSAGE MANUEL	16

INTRODUCTION

Le mercure est présent dans certains minéraux et dans les roches ignées, métamorphiques et sédimentaires. Il est parfois lié à de la matière organique. Il existe à l'état monovalent et bivalent. Sa concentration moyenne dans la croûte terrestre est de 0,08 mg/kg Hg.

Les principales sources anthropiques de mercure sont les effluents industriels (pâtes et papiers, chlore et soude caustique), les effluents pharmaceutiques et les pesticides utilisés pour le traitement des terres agricoles.

Le mercure est un élément toxique qui ne remplit aucune fonction physiologique utile chez l'homme. Les dérivés alkylés du mercure sont les plus alarmants à cause de leur toxicité et de leur tendance à s'accumuler dans les tissus adipeux. La voie gastro-intestinale, le système nerveux, le système cardiovasculaire, l'appareil respiratoire et la peau sont les principaux systèmes affectés par l'exposition chronique au mercure.

La concentration du mercure dans l'eau est mesurée pour différentes activités et applications réglementaires du ministère de l'Environnement du Québec dont : le Règlement sur l'eau potable, le contrôle des réseaux d'égouts municipaux, le Règlement sur les matières dangereuses et la Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination du mercure dans l'eau potable, les eaux de surface, les eaux souterraines et les eaux usées.

La plage d'étalonnage se situe entre 0,1 µg/l et 1,5 µg/l Hg. Le domaine d'application peut être étendu en effectuant les dilutions appropriées.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

La détermination du mercure s'effectue en deux étapes. La première consiste à oxyder toutes les formes de mercure à l'état bivalent à l'aide d'une digestion acide en milieu oxydant. Dans la seconde étape, les ions mercuriques sont réduits en mercure élémentaire. Le mercure est extrait par barbotage d'air sec dans la solution. Le mélange gazeux est ensuite acheminé vers la cellule du spectrophotomètre d'absorption atomique.

La concentration de l'échantillon est déterminée par comparaison entre les absorbances respectives de l'échantillon et des 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 aromatiques, interfèrent s'ils sont entraînés dans la cellule optique. Ce type d'interférence n'est généralement pas rencontré dans des échantillons dont la demande chimique en oxygène est inférieure à 700 mg/l. Cependant, il faut porter beaucoup d'attention à toute manipulation de solvants organiques dans le voisinage de l'appareil.

Des interférences sont causées par certains paramètres à des niveaux de concentration particuliers (ex. : Au 0,03 mg/l, Pd 0,15 mg/l, Pt 0,01 mg/l, Te 0,04 mg/l, Cu 100 mg/l et S 20 mg/l). Cependant, ces constituants ne se trouvent habituellement pas au-dessus de ces concentrations dans l'eau et dans les effluents.

Les chlorures peuvent interférer à des concentrations supérieures à 5 000 mg/l par la production de chlore à l'étape de minéralisation (digestion).

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

La limite de détection est de 0,04 µg/l Hg. Cette valeur a été augmentée à 0,1 µg/l Hg pour les applications courantes.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification est de 0,12 µg/l Hg.

3.4. SENSIBILITÉ

La droite d'étalonnage typique des dosages de mercure dans l'eau est de 45 ± 5 unités d'absorbance par $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ dans les conditions d'opération proposées. Les unités correspondent aux lectures directes des hauteurs de pics sur les chartes d'enregistrement. La pente est mesurée dans la zone linéaire ($r \geq 0,999$).

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Répliquabilité

La répliquabilité d'une série de mesures ($n = 10$) a été de $\pm 0,01$ µg/l Hg à une concentration moyenne de 0,91 µg/l Hg.

3.5.2. Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesures ($n = 8$) a été de $\pm 0,02$ µg/l à une concentration moyenne de 0,70 µg/l Hg.

3.6. JUSTESSE

Lors d'essais (n = 4), la justesse a été de 85 % à une concentration de 0,9 µg/l Hg.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Le taux de récupération par cette procédure de dosage a été de 101 % pour un ajout de 3,0 µg/l.

4. **PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION**

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de polypropylène, de polyéthylène HDPE (polyéthylène à haute densité) ou de verre préalablement décontaminé (cf. 7.1). Ajouter 5,0 ml de l'agent de préservation (cf. 6.10) pour chaque portion de 100 ml d'échantillon. Pour les échantillons d'eau potable, il peut être acceptable d'acidifier l'échantillon à pH < 2 en ajoutant de l'acide nitrique 50 % (V/V).

Conserver au frais. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours.

5. **APPAREILLAGE**

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

- 5.1. Bouteilles à DBO de 300 ml
- 5.2. Bain-marie capable de maintenir une température de 75 °C
- 5.3. Spectrophotomètre d'absorption atomique de marque Perkin-Elmer, modèle 603
 - 5.3.1. Correcteur de bruit de fond
 - 5.3.2. Cellule de quartz dont le trajet optique est de 15 cm
 - 5.3.3. Support pour la cellule
 - 5.3.4. Lampe E.D.L. pour le mercure
 - 5.3.5. Boîte d'alimentation pour une lampe E.D.L., Perkin-Elmer EDL, System 2
- 5.4. Pompe péristaltique permettant un débit de 3 l d'air par minute
- 5.5. Tête d'aération munie d'un joint rodé s'ajustant de façon étanche sur les bouteilles à DBO
- 5.6. Trappe à humidité constituée d'un tube rempli de couches successives d'agent dessiccatif [Mg(ClO₄)₂]

- 5.7. Trappe à mercure constituée d'un tube rempli de charbon activé capable d'absorber le mercure
- 5.8. Enregistreur de marque Perkin-Elmer, modèle 56
- 5.9. Tête d'aération coupée à environ 4,5 cm et fixée à un bouchon à joint rodé s'ajustant sur les bouteilles de DBO

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Lorsque l'utilisation de réactifs commerciaux de qualité particulière est nécessaire, une mention à cet effet est ajoutée après le nom du produit.

Tout le matériel utilisé pour la préparation des réactifs et des solutions doit être préalablement décontaminé (*cf.* 7.1).

L'eau utilisée pour la préparation des réactifs et des solutions étalons est de l'eau déminéralisée ultra-pure.

- 6.1. Acide nitrique de qualité Aristar ou l'équivalent, HNO_3 (CAS n° 7697-37-2)
- 6.2. Acide sulfurique, H_2SO_4 (CAS n° 7664-93-9)
- 6.3. Chlorure de sodium, NaCl (CAS n° 7647-14-5)
- 6.4. Sulfate stanneux, SnSO_4 (CAS n° 7488-55-3)
- 6.5. Dichromate de potassium, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (CAS n° 7778-50-9)
- 6.6. Perchlorate de magnésium, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (CAS n° 10034-81-8)
- 6.7. Permanganate de potassium, KMnO_4 (CAS n° 7722-64-7)
- 6.8. Persulfate de potassium, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (CAS n° 7727-21-1)
- 6.9. Sulfate d'hydroxylamine, $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (CAS n° 10039-54-0)
- 6.10. Agent de préservation et solution de décontamination du matériel (acide chromique 1 % P/V)

Dissoudre 25 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (*cf.* 6.5) dans une bouteille neuve de HNO_3 (*cf.* 6.1) concentré de 2,5 l et agiter cette solution jusqu'à dissolution complète.
- 6.11. Solution de permanganate de potassium 5 % (P/V)

Dissoudre 100 g de KMnO_4 (*cf.* 6.7) dans environ 1 800 ml d'eau, puis compléter à 2 000 ml avec de l'eau.

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

Dissoudre 50 g de $K_2S_2O_8$ (cf. 6.8) dans environ 900 ml d'eau, puis compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

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

Dissoudre 120 g de NaCl (cf. 6.3) et 120 g de $(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$ (cf. 6.9) dans environ 900 ml d'eau, puis compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.14. Solution de sulfate stanneux 10 % (P/V)

Dissoudre 100 g de $SnSO_4$ (cf. 6.4) dans environ 900 ml d'une solution aqueuse contenant 15 ml de H_2SO_4 (cf. 6.2) concentré, puis compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.15. Solution étalon de mercure de 1 000 mg/l

Utiliser une solution étalon commerciale de 1 000 mg/l de Hg inorganique.

6.16. Solution étalon de mercure de 1,0 mg/l

Diluer 1,00 ml de la solution étalon de mercure 1 000 mg/l (cf. 6.15) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

NOTE – La solution étalon doit être utilisée à la température de la pièce. Ne pas oublier de la sortir du réfrigérateur la veille de l'analyse.

6.17. Solution étalon de mercure de 10 µg/l

Diluer 10,0 ml de la solution étalon de mercure de 1,0 mg/l (cf. 6.16) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.18. Solutions étalons de mercure de 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 et 1,5 µg/l

Dans une bouteille de DBO, introduire à l'aide de pipettes 1, 2, 5, 10 et 15 ml de la solution étalon de mercure de 10 µg/l (cf. 6.17) et compléter le volume à 95 ml à l'aide d'un cylindre gradué contenant 94, 93, 90, 85 et 80 ml d'eau.

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 DE LA VERRERIE

- Tout le matériel utilisé (bouteilles d'échantillonnage, verrerie, pipettes, etc.) doit être soigneusement lavé et décontaminé après chaque usage, selon la méthode suivante :
- Faire tremper le matériel pendant 48 heures dans la solution d'acide chromique 1 % (P/V) (cf. 6.10) diluée dans une proportion de 1 : 20 avec l'eau ultra-pure.
- Rincer 5 fois le matériel avec de l'eau ultra-pure.
- Sécher à 180 °C pendant 48 heures.

7.2. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

- Transférer 100 ml d'échantillon homogénéisé dans une bouteille à DBO de 300 ml. Lorsque des concentrations élevées en mercure sont soupçonnées, une dilution peut être effectuée.

Les solutions témoins et les solutions étalons sont traitées de la même façon que les échantillons. Il faut cependant ajouter 5,0 ml d'acide chromique (cf. 6.10) aux solutions témoins et aux solutions étalons.

- Ajouter 5,0 ml d'acide sulfurique (cf. 6.2).
- Ajouter 15,0 ml de la solution de permanganate de potassium (cf. 6.11) à chaque bouteille. Bien agiter manuellement par un mouvement rotatif du poignet. 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.
- Ajouter 8,0 ml de la solution de persulfate de potassium (cf. 6.12) à chaque bouteille, bien brasser, mettre un papier de type Parafilm[®] sur chaque bouteille et placer au bain-marie agitateur à 75 °C pendant 2 heures.
- Laisser refroidir à la température de la pièce environ 35 à 40 minutes, ajouter 6,0 ml de la solution combinée de NaCl 12 % (P/V) et de (NH₂OH)₂•H₂SO₄ 12 % (P/V) (cf. 6.13) et agiter.

Si la solution ne devient pas limpide, ajouter une plus grande quantité de la solution combinée de NaCl 12 % (P/V) et de (NH₂OH)₂•H₂SO₄ 12 % (P/V) (cf. 6.13) sans toutefois excéder un rapport 2 : 1 par rapport à la quantité de la solution de KMnO₄ (cf. 6.11).

7.3. DOSAGE

- Assembler les appareils (figure 1).
- Effectuer la mise sous tension du spectrophotomètre d'absorption atomique et de l'enregistreur.

- Fixer l'énergie de la boîte d'alimentation de la lampe E.D.L. à 210 mA. Le temps de stabilisation de la lampe est d'environ 1 heure. Après ce délai, un réajustement de l'énergie est parfois nécessaire.
- Ajuster les conditions d'opération du spectrophotomètre d'absorption atomique comme suit :
 - Longueur d'onde : 253,7 nm
 - Fente : 4
 - Mode : cont
 - Signal : conc
 - Enregistreur : TC 3
- Placer la cellule dans le faisceau optique et effectuer l'alignement vertical, horizontal et rotatif afin d'obtenir le minimum d'absorbance.
- Passer en mode concentration.
- Ajuster le zéro et fixer le temps d'intégration à 2,0 secondes.
- Ajuster l'expansion à 10.
- Environ 30 minutes avant le début des analyses, placer une lampe de 75 N au-dessus de la cellule (≈ 15 cm).
- Ajuster la sensibilité de l'enregistreur à 10 mV et la vitesse de déroulement du papier à 5 mm/min.
- Démarrer la pompe.
- Ajuster la ligne de base de l'enregistreur à la cinquième division sur la charte.
- Les solutions étalons et les échantillons sont traités individuellement. Ajouter rapidement 5,0 ml de la solution de sulfate de stanneux (*cf.* 6.14) dans les bouteilles d'échantillon, prendre l'aérateur en attente dans la bouteille de rinçage et le transférer sur l'échantillon.
- Lorsque l'absorbance enregistrée atteint un maximum, retirer l'aérateur et le déposer dans la bouteille de rinçage, purger le système jusqu'à ce que la plume retourne à la ligne de base en transférant la pince du point A au point B. Procéder de cette façon pour tous les échantillons.
- Lorsque les analyses sont terminées, fermer l'enregistreur et les diverses composantes du montage.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Tracer une courbe d'étalonnage à partir des hauteurs de pics et des concentrations des solutions étalons. Déterminer la teneur en mercure des échantillons à l'aide de cette courbe.

Toutefois, 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 interne « Critère de validation de la linéarité des courbes d'étalonnage » (DR-07-CIS-12).

Exprimer les résultats en µg/l de mercure en tenant compte des facteurs de dilution, s'il y a lieu.

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 matériaux de référence certifiés, les critères d'acceptabilité sont définis par le responsable désigné.

La valeur du blanc de méthode ne doit pas dépasser 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 deux fois la limite de détection, ou de 15 % de la valeur moyenne, 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 se situent à l'intérieur de l'écart attendu.

Les chimistes peuvent valider les résultats des analyses à partir de l'étude 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, 3112 B. Cold-Vapor Atomic absorption spectrometric method, 20th Edition, 1998.

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.

MINISTRY OF THE ENVIRONMENT, WATER QUALITY BRANCH, INLAND WATERS DIRECTORATE, Analytical Methods Manual, 1979.

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

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, OFFICE OF RESEARCH AND DEVELOPMENT, ENVIRONMENTAL MONITORING AND SUPPORT LABORATORY, Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, EPA-600/4-79-020, 1979.

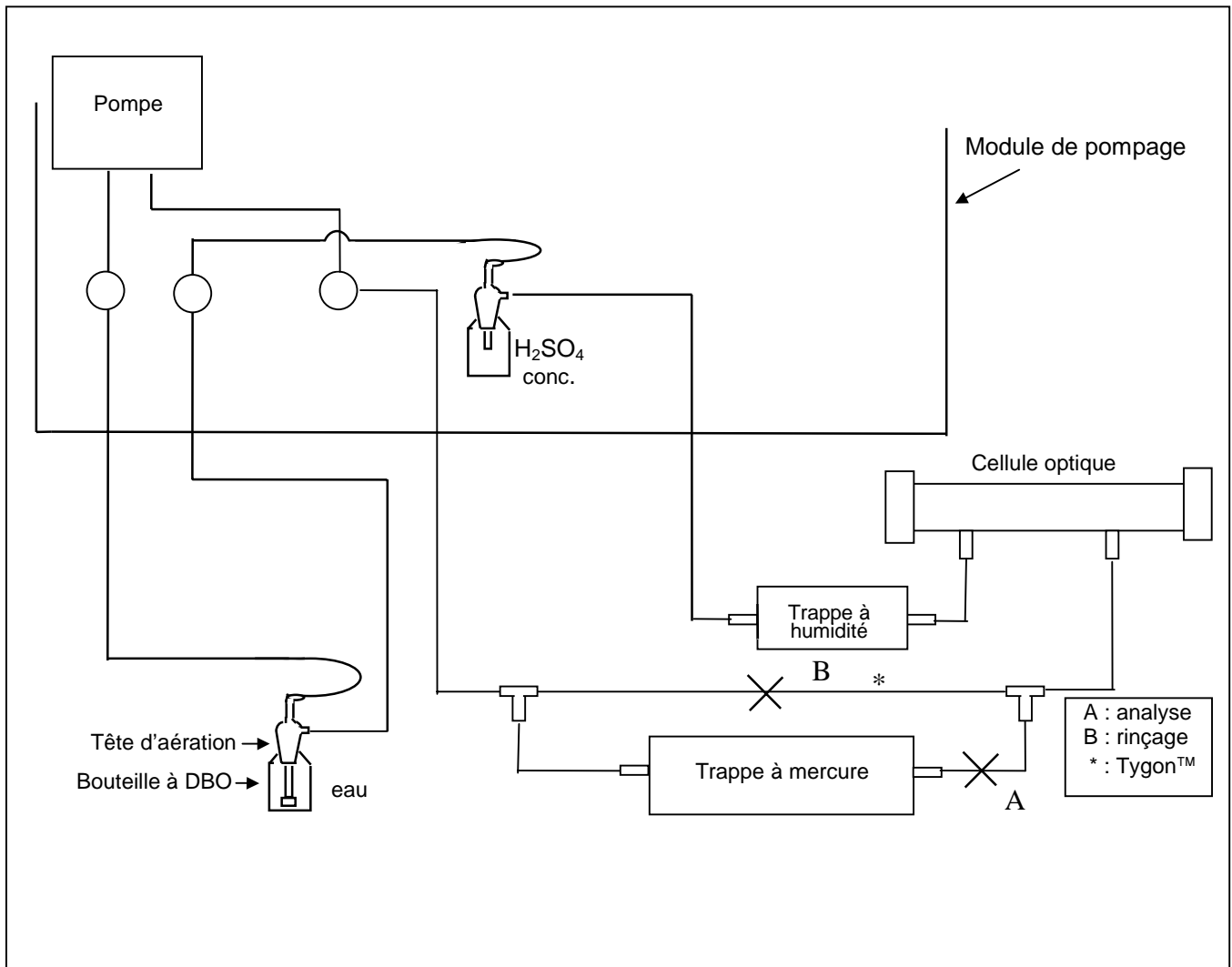


Figure 1 – Schéma du système de dosage manuel