

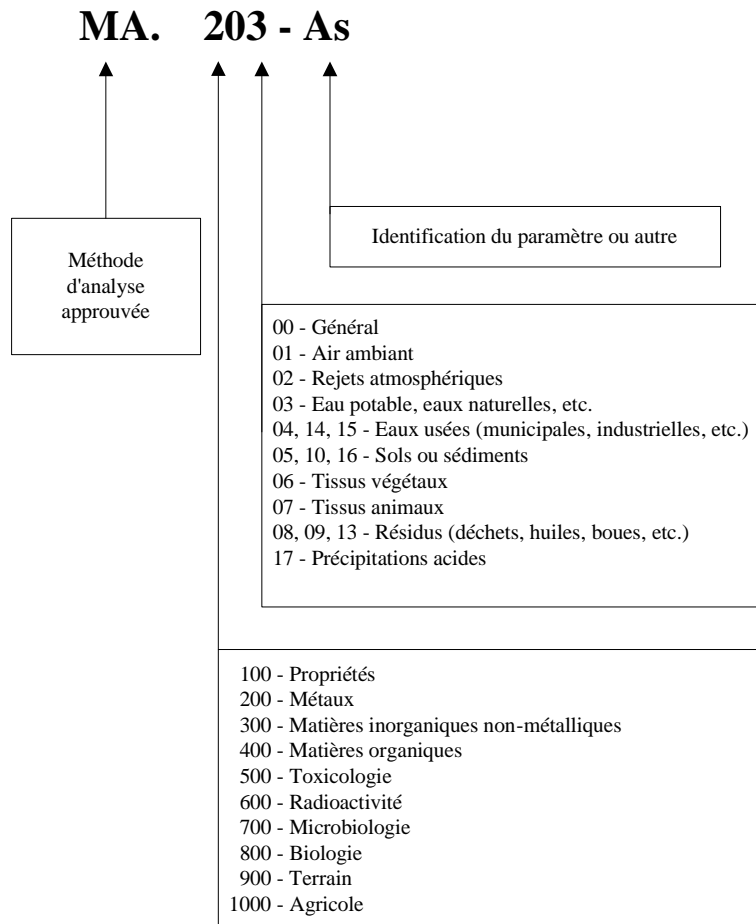
Méthode d'analyse



MA. 203 – Mercure

Détermination du mercure à l'état de trace dans l'eau : méthode par spectrométrie d'émission au plasma d'argon et détection par spectrométrie de masse

Comment fonctionne la codification?



Référence à citer :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.
Détermination du mercure à l'état de trace dans l'eau : méthode par spectrométrie au plasma d'argon et détection par spectrométrie de masse, MA. 203 – Mercure, ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, 2015, 12 p.

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec
2700, rue Einstein, bureau E.2.220
Québec (Québec) G1P 3W8

Téléphone : 418 643-1301
Télécopieur : 418 528-1091
Courriel : ceaeq@mddelcc.gouv.qc.ca

© Gouvernement du Québec, 2015

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	5
3. INTERFÉRENCES	5
4. CONSERVATION	5
5. APPAREILLAGE	5
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	6
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	9
7.1. Préparation des échantillons	9
7.2. Dosage	10
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	10
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	11
10. BIBLIOGRAPHIE	11
ANNEXE 1 : PROCÉDURE DE DÉCONTAMINATION POUR LE MERCURE	12

INTRODUCTION

La présence de métaux à l'état soluble dans l'environnement est principalement liée à l'action des agents atmosphériques sur le sol. À cette source naturelle s'ajoutent les rejets liquides industriels, municipaux et agricoles de même que les émissions liées à la lixiviation de déchets. Enfin, certains procédés industriels sont responsables de rejets atmosphériques contenant diverses substances solides ou volatiles composées de métaux et de métalloïdes.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode sert à déterminer la concentration de mercure dans l'eau souterraine, les eaux de surface et l'eau potable.

Élément	Limite inférieure (µg/l)	Limite supérieure (µg/l)	Regroupement
Hg	0,01	30	Hg-eau
Hg	0,001	0,050	Hg-trace

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Le dosage est effectué avec un spectromètre à émission au plasma d'argon couplé à un spectromètre de masse (ICP-MS). L'échantillon est entraîné dans ce plasma où les métaux sont atomisés et ionisés à des températures pouvant atteindre 10 000 K. Par la suite, les métaux ionisés sont dirigés dans un spectromètre de masse où ils seront séparés selon leur ratio masse/charge. On détermine les concentrations des éléments en comparant les intensités respectives de l'échantillon et des solutions étalons.

3. INTERFÉRENCES

Les interférences les plus fréquentes sont de type polyatomique.

4. CONSERVATION

Prélever un échantillon représentatif dans un tube en polypropylène (PP) de 12 ml exempt de contamination par le mercure et contenant 120 µl d'acide chlorhydrique concentré (cf. 6.3).

Pour le mercure trace, utiliser une bouteille de téflon décontaminée contenant 1,0 ml d'acide chlorhydrique (cf. 6.3) par 100 ml d'échantillon.

Conserver à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder six mois.

5. APPAREILLAGE

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

- 5.1. Spectromètre d'émission au plasma d'argon couplé à un spectromètre de masse de marque Perkin Elmer Sciex, modèle Elan DRC II
- 5.2. Système PC³-FAST de marque ESI
 - 5.2.1 Chambre de nébulisation de type cyclonique de marque ESI
 - 5.2.2 Micronébuliseur de marque ESI
 - 5.2.3 Système de valves et boucles d'injection de 250 µl (Hg-eau) et de 500 µl (Hg-eau trace)
- 5.3. Échantillonneur du modèle SC-4 muni du système d'injection SC-FAST de marque ESI
- 5.4. Logiciel d'exploitation Elan de marque Perkin Elmer Sciex
- 5.5. Logiciel d'exploitation échantillonneur ESI SC
- 5.6. Tubes de 12 ml et bouchons en polypropylène (PP)

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.

À moins d'indication contraire, l'eau utilisée pour la préparation des réactifs et des solutions étalons est de l'eau ultrapure.

- 6.1. Argon, Ar (CAS n° 7440-37-1)
- 6.2. Acide nitrique (qualité trace métal ou équivalent), HNO₃ (CAS n° 7607-37-2)
- 6.3. Acide chlorhydrique (qualité trace métal ou équivalent), HCl (CAS n° 7647-01-1)
- 6.4. Solution étalon de mercure de 1 000 mg/l, Hg (CAS n° 7439-97-6)
- 6.5. Solution d'or certifiée de 1 000 mg/l, Au (CAS n° 7440-57-5)
- 6.6. Solution d'or à 10 mg/l

Dans une fiole volumétrique en PP de 100 ml contenant environ 40 ml d'eau, introduire 1,0 ml de la solution d'or de 1 000 mg/l (cf. 6.5) et 5,0 ml de HCl concentré (cf. 6.3). Compléter à 100 ml avec de l'eau.

Cette solution peut être conservée jusqu'à épuisement.

- 6.7. Solution d'or et de HCl 1 % (**Hg-eau** : rince, blanc calibration et liquide porteur « carrier »)

Dans une fiole volumétrique en PP de 500 ml contenant environ 300 ml d'eau, ajouter 5 ml de HCl concentré (cf. 6.3) et 5 ml de la solution d'or à 10 mg/l (cf. 6.6). Compléter à 500 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve jusqu'à épuisement.

- 6.8. Solution d'or et de HCl 2 % (**Hg-eau trace** : rince, blanc calibration et liquide porteur « carrier »)

Dans une fiole volumétrique en PP de 500 ml contenant environ 300 ml d'eau, ajouter 10 ml de HCl concentré (cf. 6.3) et 10 ml de la solution d'or à 10 mg/l (cf. 6.6). Compléter à 500 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve jusqu'à épuisement.

- 6.9. Solution de rinçage pour le mercure

Dans un contenant de 4 litres contenant environ 750 ml d'eau, ajouter 40 ml de HNO₃ concentré (cf. 6.2), 40 ml de HCl concentré (cf. 6.3) et 4 ml de la solution d'or à 10 mg/l (cf. 6.6). Compléter à 4 litres avec de l'eau.

Cette solution peut être conservée six mois à la température ambiante.

- 6.10. Solution étalon mère de mercure Hg à 10 mg/l (Hg-1)

Dans une fiole volumétrique de 100 ml en PP contenant environ 75 ml d'eau, introduire 1 ml de la solution étalon de mercure de 1 000 mg/l (cf. 6.4). Ajouter 200 µl de HCl concentré (cf. 6.3) et 1,0 ml de la solution d'or à 10 mg/l (cf. 6.6). Compléter à 100 ml avec de l'eau.

Cette solution peut être conservée six mois à la température ambiante.

- 6.11. Solution étalon intermédiaire de mercure Hg à 100 µg/l (Hg-2)

Dans une fiole volumétrique de 100 ml en PP contenant environ 75 ml d'eau, introduire 1,0 ml de la solution étalon mère de mercure à 10 mg/l (cf. 6.10). Ajouter 200 µl de HCl concentré (cf. 6.3) et 1,0 ml de la solution d'or à 10 mg/l (cf. 6.6). Compléter à 100 ml avec de l'eau.

Cette solution peut être conservée six mois à la température ambiante.

- 6.12. Solutions étalons de travail pour le mercure (Hg-eau)

Pour la préparation des étalons de travail, utiliser des fioles volumétriques en PP dûment décontaminées (voir la procédure de l'annexe 1) et introduire les volumes suivants des solutions étalons. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau.

Ces solutions peuvent être conservées deux mois à la température ambiante.

Solution	Volume à ajouter (ml)
----------	-----------------------

	Étalon 1	Étalon 2	Étalon 3	Étalon 4	Étalon 5
Solution intermédiaire Hg (cf. 6.11) (Hg-2)	0,25	0,2	0,5	1,0	1,5
Solution d'or (cf. 6.6)	2,5	1,0	1,0	1,0	1,0
HCl (cf. 6.3)	2,5	1,0	1,0	1,0	1,0
Volume final	250	100	100	100	100
Concentration finale (µg/l)					
Hg	0,1	0,2	0,5	1,0	1,5

6.13. Solution étalon intermédiaire de mercure Hg à 1 µg/l (Hg-3)

Dans une fiole volumétrique de 250 ml en PP contenant environ 200 ml d'eau, introduire 2,5 ml de la solution étalon intermédiaire à 100 µg/l (cf. 6.11). Ajouter 5,0 ml de HCl concentré de (cf. 6.3) et 2,0 ml de la solution d'or à 10 mg/l (cf. 6.6). Compléter à 250 ml avec de l'eau.

Cette solution doit être refaite à chaque utilisation.

6.14. Solutions étalons de travail pour le mercure trace (Hg-eau trace)

Pour la préparation des étalons de travail, utiliser des fioles volumétriques en PP dûment décontaminées (voir la procédure de l'annexe 1) et introduire les volumes suivants des solutions étalons. Compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Ces solutions doivent être refaites à chaque utilisation.

Solution	Volume à ajouter (ml)				
	Étalon 1	Étalon 2	Étalon 3	Étalon 4	Étalon 5
Solution intermédiaire Hg à 1 µg/l (cf. 6.13) (Hg-3)	0,5	1,0	2,0		
Solution intermédiaire Hg à 100 µg/l (cf. 6.11) (Hg-2)				0,05	0,25
Solution d'or (cf. 6.6)	2,0	2,0	2,0	2,0	5,0
HCl (cf. 6.3)	2,0	2,0	2,0	2,0	5,0
Volume final	100	100	100	100	250
Concentration finale (ng/l)					
Hg	5	10	20	50	100

6.15. Solution de scandium certifiée de 1 000 mg/l, Sc (CAS n° 7440-20-2)

6.16. Solution de germanium certifiée de 1 000 mg/l, Ge (CAS n° 7440-56-4)

6.17. Solution de rhodium certifiée de 1 000 mg/l, Rh (CAS n° 7440-16-6)

- 6.18. Solution d'indium certifiée de 1 000 mg/l, In (CAS n° 7440-74-6)
- 6.19. Solution de cérium certifiée de 1 000 mg/l, Ce (CAS n° 7440-45-1)
- 6.20. Solution de terbium certifiée de 1 000 mg/l, Tb (CAS n° 7440-27-9)
- 6.21. Solution de thorium certifiée de 1 000 mg/l, Th (CAS n° 7440-29-1)
- 6.22. Solution d'yttrium certifiée de 1 000 mg/l, Y (CAS n° 7440-65-5)
- 6.23. Solution mère d'étalon interne (Sert aussi à Mét-ICP)

Dans une fiole volumétrique de 500 ml en PP contenant environ 400 ml d'eau et 1,0 ml de HNO₃ concentré (cf. 6.2), introduire 0,5 ml de chacune des solutions certifiées de 1 000 mg/l suivantes : rhodium (cf. 6.17), indium (cf. 6.18), cérium (cf. 6.19), terbium (cf. 6.20), thorium (cf. 6.21) et yttrium (cf. 6.22). Ajouter également 5,0 ml de la solution certifiée de 1 000 mg/l de germanium (cf. 6.16) et 1,0 ml de la solution certifiée de 1 000 mg/l de scandium (cf. 6.15). Compléter à 500 ml avec de l'eau.

Cette solution peut être conservée six mois à la température ambiante.

- 6.24. Solution de travail étalon interne

Dans une fiole volumétrique de 1 000 ml en PP contenant environ 800 ml d'eau, introduire 26 ml de la solution mère d'étalon interne (cf. 6.23) et 2,0 ml de HNO₃ concentré (cf. 6.2). Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution peut être conservée six mois à la température ambiante.

De cette solution de travail, prélever le volume nécessaire pour réaliser la séquence d'analyse et ajouter 1 % de la solution d'or à 10 mg/l (cf. 6.6).

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie* (DR-12-SCA-01) sont suivies pour 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

Aux tubes de 12 ml d'échantillon, ajouter 120 µl de la solution d'or à 10 mg/l (cf. 6.6).

Pour le mercure trace, ajouter 1 % de la solution d'or à 10 mg/l (cf. 6.6) directement dans la bouteille en téflon. Par la suite, transvider environ 10 ml de l'échantillon directement dans un tube en PP de 12 ml.

7.2. DOSAGE

Le dosage des échantillons est effectué à l'aide d'un spectromètre de masse couplé à une source d'émission au plasma d'argon de marque Perkin Elmer Sciex, modèle Elan DRC II. L'étalonnage, de type linéaire, est réalisé lors de chaque dosage à l'aide des solutions préparées (cf. 6.12 et 6.14). L'analyse s'effectue selon les modes et les masses déterminés dans le tableau suivant et en utilisant la solution de travail étalon interne SI (cf. 6.24).

Regroupement	Mode	Masse
Hg eau	Standard	202
Hg eau	Standard	200
Hg trace	Standard	200
Hg trace	Standard	201
Hg trace	Standard	202

Pour Hg trace, utiliser la somme des trois isotopes.

Les paramètres analytiques de l'appareil sont les suivants :

- Rinçage entre les échantillons :
 - Boucle de 250 µl : 10 secondes
 - Boucle de 500 µl : 10 secondes
- Débit du gaz auxiliaire : 1,2 ml/min
- Débit du gaz de plasma : 15 ml/min
- Pompe péristaltique :
 - Liquide porteur « carrier » : tube orange-vert
 - Étalon interne : tube orange-vert
 - Drain : tube gris-gris ou plus élevé
- Voltage de la lentille : 6,25 V (peut varier entre 5 et 10 V)
- RF ICP : 1 100 W
- Voltage analogue : environ 1 775 V
- Voltage d'impulsion : environ 1 050 V
- Méthodes :
 - Hg eau
 - Hg eau-trace

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats sont obtenus directement à l'aide du logiciel; ils sont calculés en mg/l ou en µg/l à l'aide d'une régression linéaire de la réponse des étalons et sont corrigés par les étalons internes. Au

besoin, on doit réintégrer les données en suivant le programme du logiciel. Le cas échéant, il faut multiplier par le facteur de dilution.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Élément de contrôle	Critère d'acceptabilité
Matériaux de référence	La valeur obtenue doit être à l'intérieur de la moyenne ± 2 écarts types. Une vérification du processus est amorcée lorsque le résultat est compris entre ± 2 et ± 3 écarts types.
Duplicata et réplcats	Le pourcentage de la différence entre le résultat parent et le duplicata (ou réplcat) divisé par le résultat moyen doit être inférieur à 10 %.
Blanc	La valeur du blanc ne doit pas dépasser la limite de quantification.
Ajouts dosés	Le pourcentage de récupération doit être entre 80 et 120 %.
Courbe d'étalonnage	La courbe d'étalonnage est considérée comme étant linéaire et est acceptée si son coefficient de corrélation (r) est supérieur à 0,995.

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*, 22^e édition, 2012.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/lignesdir_sca01.pdf]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie*, DR-12-VMC, ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, édition courante. [<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/dr12vmc.pdf>]

ANNEXE 1 : PROCÉDURE DE DÉCONTAMINATION POUR LE MERCURE

- Faire tremper les fioles volumétriques de polypropylène en PP et les bouteilles de prélèvement en téflon dans une solution de savon Extran® à 2 % (V/V) pendant 24 heures.
- Rincer à l'eau chaude, puis à l'eau déminéralisée et finalement à l'eau ultrapure.
- Faire tremper dans une solution de HNO₃ 50 % (V/V) pendant trois jours.
- Rincer sept fois à l'eau ultrapure.
- Faire tremper dans une solution de HCl 5 % (V/V) contenant environ 300 µg/l d'or pendant trois jours.
- Rincer sept fois à l'eau ultrapure.