

## Mercure

### Méthode d'analyse dans les sédiments, les boues et le biote

#### Références de la méthode

<b>La méthode qui suit est dérivée de la publication suivante</b>	Cossa D., Coquery M., Nakhlé K. et Claisse D. Dosage du mercure total et du monométhylmercure dans les organismes et les sédiments marins. Ed Ifremer, 2002, 27p
<b>Norme dont est tirée la méthode</b>	Norme américaine (pas de norme française ou européenne) : US EPA 7473 : Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry
<b>Niveau de validation selon Norman</b>	Niveau 3
<b>Code SANDRE de la méthode</b> (suivant niveau de validation)	

#### Généralités

<b>Nom de la famille de substances</b>	Métaux
<b>Nom des substances individuelles</b>	Mercure
<b>Code(s) SANDRE des substances individuelles</b>	1387
<b>Matrice analysée</b>	Sédiments Boues Biote : Végétal Poisson Mollusque Crustacé Autre (préciser) : Mammifère marin
<b>Acronyme</b>	AAS avec pré-concentration par amalgamation sur un piège de sable doré.
<b>Principe de la méthode</b>	L'échantillon solide est calciné à 550°C sous courant d'oxygène afin de volatiliser le mercure présent dans un échantillon solide. Le mercure

	élémentaire formé est entraîné sous forme de vapeur par un courant d'oxygène au travers d'un tube catalytique et amalgamé sur un piège de sable doré. Après chauffage du piège pour dissocier l'amalgame or-mercure formé, la vapeur de mercure est envoyée dans la cellule d'un spectrophotomètre d'absorption atomique où elle est quantifiée.
<b>Domaine d'application</b>	De 0,1 à 600 ng en masse absolue
<b>Paramètres à déterminer en parallèle à l'analyse</b>	Pourcentage de humidité résiduelle
<b>Précautions générales à suivre lors de l'analyse</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pour éviter les contaminations, manipuler sous hotte à flux laminaire.</li> <li>- Le matériel est nettoyé avant utilisation (ou son absence de contamination a été vérifiée).</li> <li>- Le matériel est manipulé et stocké avec les précautions nécessaires pour éviter la contamination (éviter le contact avec les mains, protéger le matériel contre les poussières et les graisses entre deux utilisations, etc).</li> <li>- Les réactifs utilisés doivent être de pureté suffisante afin qu'ils n'introduisent pas d'erreur significative dans l'analyse.</li> </ul>

**AVERTISSEMENT** : Il convient que l'utilisateur de cette méthode connaisse bien les pratiques courantes de laboratoire. Cette méthode n'a pas pour but de traiter tous les problèmes de sécurité qui sont, le cas échéant, liés à son utilisation. Il incombe à l'utilisateur d'établir des pratiques appropriées en matière d'hygiène et de sécurité et de s'assurer de la conformité à la réglementation nationale en vigueur. Certains des solvants utilisés dans le mode opératoire sont toxiques et dangereux. Les manipuler avec précaution.

Il est absolument essentiel que les essais conduits conformément à cette méthode soient exécutés par du personnel ayant reçu une formation adéquate

## Protocole analytique

### Prétraitement

<b>Fraction analysée :</b>	<p>Sédiments : fraction analysée inférieure à <b>2 mm</b></p> <p>Biote : Corps mou</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Corps entier (valable pour le végétal : organisme entier)</li> <li>Foie</li> <li>Muscle</li> </ul> <p>Corps entier pour les petits organismes (ex : petits crustacés ou mollusques) ou un organe ou un tissu en particulier (tels que muscle ou foie) pour les organismes plus grands (exemple poisson)</p>
<b>Conditionnement et conservation des échantillons</b>	
- Protocole :	<p><i>Sédiments</i> : les échantillons sont congelés immédiatement après le prélèvement, puis lyophilisés ou séchés à 40°C jusqu'à poids constant puis broyés finement dans un mortier en agate.</p> <p><i>Mollusques</i> : détacher les mollusques de leur support délicatement (ils doivent rester vivant) et les épurer en les immergeant 24 heures dans de l'eau de mer décantée (issue de la région de prélèvement). Les mollusques sont ensuite décoquillés et leur chair égouttée sur filtre Buchner en prenant toutes les précautions pour éviter la contamination de l'échantillon. La chair est ensuite broyée, homogénéisée puis congelée.</p> <p><i>Poissons</i> : les poissons sont conservés au froid (voir congelés si le stockage avant dissection excède 48 heures) individuellement dans des sacs en polyéthylène. Ils sont disséqués sous hotte à flux laminaire et</p>

<ul style="list-style-type: none"> <li>- Nature du contenant de stockage :</li> <li>- Lavage du contenant :</li>   <li>- Résultats de l'étude de stabilité (durée de stabilité, température, <math>\bar{\sigma}</math>) :</li> </ul>	<p>l'organe d'intérêt est congelé.</p> <p>Dans le cas de prises de essai faibles, il faut sassurer de l'homogénéité de l'échantillon. On la vérifie en faisant des réplicats d'analyse.</p> <p>Piluliers en verre ou en polypropylène pourvus de couvercles en plastique hermétiques.</p> <p>Les piluliers neufs sont lavés avec un détergent pur puis à l'acide et rincés à l'eau du robinet puis à l'eau ultrapure. Ils sont passés au four pendant 8 heures à 450°C. Les couvercles sont rincés à l'eau du robinet puis à l'eau ultrapure et séchés à l'étuve (dans des sacs ouverts). Ils sont ensuite stockés dans des sachets fermés.</p> <p>Les échantillons séchés restent stables plusieurs années sous conditions ambiantes (température et humidité constantes).</p>
<p><b>Filtration :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Type de filtre et méthode de nettoyage :</li> <li>- Type de support de filtration :</li> </ul>	S/O
<p><b>Pré-traitement des échantillons liquide ou solide</b></p>	Lyophilisation ou séchage à 50°C jusqu'à poids constant, puis homogénéisation et broyage à l'aide d'un mortier en agate.

## Analyse

<p><b>Volume ou masse de la prise de essai (mL ou mg selon la phase analysée)</b></p>	<p>Sédiments <b>20 à 200 mg</b>          Boues <b>20 à 200 mg</b>          Biote : Végétal <b>20 à 100 mg</b>              Poisson / Mollusque / Crustacé : <b>20 à 100 mg</b>              Autre (préciser) Mammifère marin <b>5 à 50 mg</b></p> <p>La prise de essai varie en fonction de la concentration attendue et de la masse d'échantillon disponible.</p> <p>Si la masse de prise de essai est faible (&lt;100 mg), des réplicats sont nécessaires pour sassurer de l'homogénéité de la prise de essai.</p>
<p><b>Dérivation</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Conditions (réactifs, solvants, pH, température et durée)</li> </ul>	S/O
<p><b>Extraction</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Liquide / Liquide (préciser la nature et le volume du solvant)</li> <li>- Micro-onde (préciser la nature et le volume du solvant ainsi que les paramètres d'utilisation de l'appareil)</li> <li>- SPE (préciser le type de cartouche, la nature et les volumes des solvants de lavage et d'élution)</li> <li>- PFE ( T°C, P, solvant d'extraction, nombre de cycles, % de flush)</li> <li>- Micro extraction (support, durée d'exposition, température, sel)</li> </ul>	S/O

- Autre (préciser)	
<b>Purification</b> (type de purification, paramètres de purification, méthode d'évaporation)	S/O
<b>Conservation de l'extrait</b>	S/O
<b>Minéralisation</b> Type d'appareil utilisé Durée et température et de minéralisation : Réactifs utilisés :	S/O
<b>Volume ou masse finale avant analyse :</b>	S/O
<b>Méthode analytique utilisée</b> Indiquer les paramètres complets de la méthode (exemple pour la chromatographie : gradient, phase mobile, débit, T °C, colonne, mode de détection) Pour la détection par masse : mode d'ionisation et ions de quantification et de confirmation	<p>Spectrophotométrie d'absorption atomique, avec pré-concentration par amalgamation sur un piège de sable doré.</p> <p>Température du four de calcination : 550 °C  Température du piège et de la cellule de mesure : 120 °C  Température du piège lors de la libération du mercure : 550 °C  Longueur d'onde de quantification en spectrophotométrie d'absorption atomique : 254 nm</p>
<b>Equipement <sup>1</sup> (modèles utilisés) :</b>	AMA254® de Altec DMA-80® de Milestone
<b>Type d'étalonnage</b>	Externe
<b>Modèle utilisé</b>	S/O
<b>Etalons / Traceurs utilisés</b>	S/O
<b>Domaine de concentration</b>	0,1 à 100 ng de mercure.
<b>Méthode de calcul des résultats</b> Rendement Blancs	Utilisation du rendement : Non Soustraction du blanc : Oui

## Paramètres de validation de la méthode

<b>Norme utilisée</b>	Taylor J.K., 1987. Quality assurance of chemical measurements. Lewis Publishers, New York, USA et NF T90-210 (2009).
<b>Modèle utilisé</b>	Linéaire
<b>Domaine de validation</b>	0,09 à 4,6 mg/kg (poids sec) . issu des CRM

<sup>1</sup> Les matériels cités ici constituent des exemples d'application satisfaisante. Ces mentions ne constituent pas une recommandation exclusive, ni un engagement quelconque de la part du rédacteur ou d'AQUAREF

**Matériaux de référence certifiés utilisés**

DORM-1 (CNRC) : muscle de poisson (chien de mer).  
 DORM-2 (CNRC) : muscle de poisson (chien de mer).  
 AIEA-142 : tissu de moule.  
 MESS-2 (CNRC) : sédiment marin.  
 BCR 144R : boue domestique de station d'épuration.

**Blancs analytiques**  
 (concentration ou résultat maximum acceptable)

Les blancs sont vérifiés systématiquement et l'absorbance du blanc est retranchée.

**Rendement**

Les concentrations sont en mg/kg  $\pm$  écart-type (poids sec)  
 N = 6

**- par type de matrice**

	DORM-1	DORM-2	AIEA-142	MESS-2
Conc théorique	0,798 $\pm$ 0,074	4,64 $\pm$ 0,26	0,126 $\pm$ 0,016	0,092 $\pm$ 0,009
Conc observée	0,854 $\pm$ 0,013	4,41 $\pm$ 0,04	0,120 $\pm$ 0,006	0,089 $\pm$ 0,002

**- par niveau de concentration**

*Cf. ci-dessous.*

**- par molécule**

(si moyenne préciser le nombre de répétitions et l'écart-type)

S/O

**Limite de détection (LD)**
**Limite de quantification (LQ)**

(indiquez la méthode de détermination en précisant la matrice testée)

1. Estimation de la LQ présumée :

Pour une prise d'essai de 20 mg, LD=0,007 mg/kg en moyenne (la LD calculée journalièrement varie de 0,004 à 0,015 mg/kg)  
 (obtenue en multipliant l'écart-type de 6 blancs par 3,29)

2. Vérification de cette LQ selon la norme NF T90-210 (2009) :

Analyse d'un échantillon de sédiment en duplicat sur n=5 jours, d'une concentration proche de la LQ.

Une LQ de 0,010 mg/kg a été confirmée.

Ce test est impossible à réaliser sur le biote car il n'y a pas d'échantillons si peu contaminés.

**Spécificité de la méthode (préciser la matrice)**

Testée : oui dans muscle de poisson, sédiment marin et tissu mou de mollusques (CRM).

**Incertitudes (%) sur les résultats**

Selon la norme XP T90-220 (2003), approche contrôle interne (analyse des CRM).

*En cours*

**- par type de matrice**

S/O

**- par niveau de concentration**

Résultats donnés avec un facteur d'élargissement de 2 (n=7) :  
 de 6 à 14 % pour concentrations < 0,1 mg/kg  
 de 4 à 14 % pour concentrations 0,1 à 1 mg/kg  
 4 % pour concentrations > 1 mg/kg

**- par molécule**

(reproductibilité avec méthode de détermination)

S/O

## Contacts

<b>Auteurs</b>	Cossa D., Coquery M., Nakhlé K. et Claisse D
<b>Institut</b>	Ifremer Nantes
<b>Adresses mail</b>	marina.coquery@cemagref.fr