

COMPARAISON INTERNATIONALE DU DOSAGE DU MERCURE DANS UNE EAU NATURELLE

SYNTHESE DE LA COMPARAISON CCQM K70

**Action I-A-03 : amélioration des pratiques
intégrées des opérateurs en prélèvement
et d'analyses chimiques**

**LABARRAQUE G.
Février 2011**

**Programme scientifique et technique
Année 2010**

Document final

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le contexte du programme d'activité AQUAREF et du partenariat ONEMA – LNE 2010, au titre de l'action I-A-03 « Amélioration des pratiques intégrées des opérateurs en prélèvement et d'analyses chimiques ».

L'auteur :

Guillaume LABARRAQUE
LNE – DMSI- Département Biomédical et Chimie Inorganique
guillaume.labarraque@lne.fr

Vérification du document :

Karine TACK
INERIS
Karine.tack@ineris.fr

Marina COQUERY
Cemagref
marina.coquery@cemagref.fr

Jean-Philippe GHESTEM
BRGM
jean-philippe.ghestim@brgm.fr

Les correspondants

Onema : Pierre-François STAUB, ONEMA-DAST, pierre-francois.staub@onema.fr

Etablissement : Jacques LACHENAL, LNE-DMSI-Pôle Biologie et Chimie, jacques.lachenal@lne.fr

Référence du document : G.Labarraque, Comparaison Internationale du dosage du mercure dans une eau naturelle : synthèse de la comparaison CCQM K70, rapport final, 12 pages.

2010LNE9_comparaison_internationale_mercure_eau nat.doc

Convention ONEMA-LNE n°1187/10.

Droits d'usage :	<i>Accès libre</i>
Couverture géographique :	<i>International</i>
Niveau géographique :	<i>National</i>
Niveau de lecture :	<i>Professionnels, experts</i>
Nature de la ressource :	<i>Document</i>

SOMMAIRE

1. AVANT PROPOS.....	7
2. CONTEXTE.....	8
3. COMPARAISONS CQM K70 – P100-3.....	8
4. CONCLUSIONS.....	11

GLOSSAIRE

BIPM : Bureau International des Poids et Mesures

CIPM : Comité International des Poids et Mesures

CCQM : Comité Consultatif pour la Quantité de Matière

CCQM P : comparaison pilote du CCQM

CCQM K : comparaison clé du CCQM

CMC : Calibration Measurement Capabilities

DCE : Directive Cadre sur l'Eau (WFD en anglais)

DI-ICP/MS : méthode de la Dilution Isotopique par spectrométrie de masse ICP

Euramet : comité européen de la métrologie

KCRV : Kee Comparison Reference Value

IAWG : Inorganic Analysis Working Group

LNM : Laboratoire National de Métrologie

NQE : Norme de Qualité Environnementale (EQS en anglais)

NQE-MA : moyenne annuelle de la NQE (AA-EQS en anglais)

NQE-CMA : concentration maximale admissible de la NQE (MAC-EQS en anglais)

PCL : Potential Calibration Laboratory

COMPARAISON INTERNATIONALE DU DOSAGE DU MERCURE DANS UNE EAU NATURELLE : SYNTHÈSE DE LA COMPARAISON CCQM K70

GUILLAUME LABARRAQUE

RESUME

La comparaison CCQM K 70 est la première comparaison sur l'analyse du mercure dans une eau naturelle à matrice et dopée à un niveau de concentration proche de la NQE-MA (et égal à la NQE-CMA) préconisée par la DCE pour cet élément.

Elle fait suite à d'autres comparaisons, à niveau plus élevé/matrice eau naturelle ou à niveau NQE-MA/matrice eau pure.

Onze instituts de métrologie (LNM) y ont participé, ainsi que des laboratoires dits experts (PCL) et des laboratoires européens d'analyses, à l'occasion des travaux sur le dispositif européen de traçabilité, projet Euramet 924 (cf autre rapport).

La moyenne des résultats des onze LNM présente une incertitude élargie de ± 3 ng/l ce qui est très satisfaisant pour une concentration aussi basse, $\gamma_{LNM}(\text{Hg}) \approx 70$ ng/l.

Des capacités de mesure, les CMC, seront prochainement proposées par les laboratoires de métrologie au BIPM (cycle XIII). Elles permettront de légitimer les valeurs de référence apportées par les instituts de métrologie aux organisateurs d'essais d'aptitude et d'assurer la traçabilité des valeurs assignées de ces comparaisons.

Cependant, le niveau analytique requis pour respecter les critères de la directive 2009/90/CE, c'est-à-dire avec une limite de quantification égale à 30% de la NQE appropriée (cible 15 à 21 ng/L), n'est pas encore atteint par les méthodes utilisées. Il reste donc encore un « gap » important à franchir au niveau des INM comme des laboratoires d'analyses.

Mots clés (thématique et géographique) :

Mercure, Comparaison Clé Quantité de Matière (CCQM), Norme de Qualité Environnementale (NQE), Directive Cadre sur l'Eau (DCE), incertitudes

**INTERNATIONAL COMPARISON OF THE ASSAY OF MERCURY IN NATURAL WATER:
SYNTHESIS OF COMPARISON CCQM K70**

GUILLAUME LABARRAQUE

ABSTRACTS

Comparison CCQM K 70 is the first comparison on mercury analysis in a natural water matrix and pushed to a concentration level similar to EQS-MAC (and equal to EQS-MAC) recommended by the WFD for this element.

It responds to other comparisons, at a higher level/natural water matrix or at the EQS-MAC /clean water matrix level.

Eleven institutes of metrology (LNM, National Metrology Laboratories) participated, as well as laboratories known as experts (PCL) and European analysis laboratories during workshops on the European system of traceability, the project Euramet 924 (see other report).

The mean of the results of the eleven LNM shows an enlarged uncertainty of ± 3 ng/l which is very satisfactory for such a low concentration, γ_{LNM} (Hg) # 70 ng/l.

Measurement capabilities, CMC, will soon be proposed by the metrology laboratories to BIPM (International Bureau of Weights and Measures) (cycle XIII). They will allow to legitimate reference values given by metrology laboratories to proficiency testing organizers and to ensure the traceability of the rated values of these comparisons.

However, the analytical level required to meet the criteria of Directive 2009/90/CE, that is to say with a limit of quantitation equal to 30% of the appropriate EQS, has not been reached yet with the methods used. There still remains an important "gap" with INM (national metrology institutes) as well as analysis laboratories.

Key words (thematic and geographical area) :

Mercury, CCQM, EQS, WFD, uncertainties

1. AVANT-PROPOS

Le LNE, en tant qu'Institut National de Métrologie (INM), participe régulièrement à des comparaisons internationales organisées par le BIPM ou par EURAMET pour établir des valeurs et des méthodes de références raccordées au système international et à ce titre fournira à l'ONEMA une synthèse de quelques travaux de comparaison ayant un objet en lien avec l'analyse de matrice environnementales.

Brève description de l'organisation de la métrologie internationale :

Le Bureau International des Poids et Mesures (BIPM), implanté à Sèvres (92) près de Paris, a pour mission d'assurer l'uniformité des mesures et leur traçabilité au système international (SI). Aux termes de la Convention du Mètre – traité diplomatique conclu entre 53 états – le BIPM fonctionne sous la surveillance exclusive du Comité International des Poids et Mesures (CIPM), lui-même sous l'autorité de la Conférence Générale des Poids et Mesures (CGPM), qui élit les membres du CIPM et organise une réunion périodique avec les représentants des gouvernements des 53 états membres. Le CIPM a créé des Comités Consultatifs qui rassemblent les experts mondiaux dans des domaines particuliers, pour le conseiller sur les questions scientifiques et techniques.

Le Comité Consultatif pour la Quantité de Matière (CCQM) est l'un des ces comités. Les comparaisons internationales qu'il organise sont codées sous ce sigle avec un numéro d'ordre (ex : K70 ; P107). Pour en savoir plus, consulter le site du bipm¹.

EURAMET e.V. (EUROpean Association of national METrology institutes – NMI) est une organisation, officiellement créée le 11/01/2007. Elle fait suite à l'association EUROMET qui date de 1987 avec la signature d'un accord de coopération (Memorandum of Understanding – MoU), qui a été dissoute en juin 2007. EURAMET comprend les laboratoires nationaux de métrologie (INM) des pays de l'Union Européenne élargie (33 pays), ceux de l'association européenne de libre échange (AELE) et le Joint Research Centre – JRC – laboratoire de la Commission des communautés européennes, mais également d'états qui souhaitent entrer dans l'union Européenne : Turquie , serbie. Pour en savoir, consulter le site d'Euramet ²

Ces travaux ont pour finalité de comparer les capacités analytiques des instituts nationaux de métrologie pour des couples substances / matrices très ciblées en mettant en œuvre des méthodes à caractère primaire comme la dilution isotopique. A partir des résultats de chaque laboratoire par rapport à la valeur de référence de la comparaison, des degrés d'équivalence entre laboratoires seront établis. Ceux ci permettront alors de déposer dans la base de données du BIPM des capacités de mesures (Calibration Measurement Capabilities, CMC) de chaque institut relatives à la matrice, au domaine de concentration et d'incertitudes associées,...

Le Comité Consultatif de la Quantité de Matière (CCQM) est constitué de plusieurs collèges plusieurs collèges (inorganiques, organiques, etc) qui proposent régulièrement des comparaisons internationales, en deux étapes : la première afin de valider la méthode employée par chaque laboratoire participant (nommée CCQM Pxx, P pour pilote) et la seconde pour confirmer et produire les CMC et le degré d'équivalence des performances des participants (dénommée CCQM Kxx, K pour clé/key). Les propositions sont à faire à l'occasion de cycle annuel de candidature. Le cycle XII se tenait en 2010.

¹ www.bipm.org

² www.euramet.org

2. CONTEXTE

Chaque laboratoire national de métrologie (LNM) se doit de comparer ses performances vis-à-vis des autres instituts, sur les comparaisons internationales CCQM P ou K qui sont proposées. Concernant les substances prioritaires entrant dans la surveillance de l'état chimique des eaux³, il est primordial que les meilleures performances analytiques soient atteintes par le LNM pour chacune d'entre elles, avec une méthode validée également en comparaison internationale.

3. COMPARAISONS CCQM K 70 – P 100-3

En avril 2008, le groupe de travail inorganique du CCQM (IAWG) a décidé de lancer une comparaison clé ayant pour objectif la détermination du mercure total dans une eau naturelle à une concentration voisine de la NQE-CMA de la DCE, γ (Hg) # 70 ng/l. L'institut de métrologie allemand, PTB, a été le pilote de cette comparaison [1].

Elle fait suite aux CCQM P 100-1 et CCQM P 100-2 concernant la détermination du mercure respectivement dans une eau ultra pure (γ (Hg) # 50 ng/l) et dans une eau de surface (γ (Hg) # 500ng/l).

Du rapport de la PTB, [2], il ressort que pour la P100-1 la difficulté a résidé dans la détermination d'une très faible concentration inférieure à la limite de quantification en ICP/MS et donc qui a nécessité la mise en œuvre de la technique des vapeurs froides couplée à la dilution isotopique par ICP/MS. Pour la P100-2 l'analyse de concentration élevée était plus aisée ne nécessitant pas de vapeurs froides mais avec la difficulté d'analyser une eau naturelle avec une matrice réelle. Le tableau ci dessous synthétise les écarts par rapport aux références gravimétriques obtenus lors de ces deux comparaisons.

	γ_{grav} (ng/l)	γ_{moy} (ng/l)	$\gamma_{\text{grav}} - \gamma_{\text{moy}}$ (ng/l)	$\Delta\gamma$ (%)
CCQM P100-1	47 ± 3	49 ± 4	$2 \pm 0,5$	4,2
CCQM P100-2	570 ± 28	589 ± 27	19 ± 4	3,3

La justesse et l'incertitude sont seulement un peu plus élevées dans le cas de la détermination d'une faible concentration en mercure dans une eau pure (CCQM P100-1). Ceci laisse supposer que la plus grande facilité à analyser des fortes teneurs en mercure est compensée par la présence d'une matrice apportée par une eau naturelle de surface (CCQM P100-2).

La CCQM K 70 associe donc les challenges de la détermination d'une très faible concentration (P100-1) et d'une matrice d'eau naturelle (P100-2). Un parallèle avec les laboratoires de terrain a été établi par l'intermédiaire de l'étape n° 3 du projet Euramet 924.

L'échantillon mis en commun pour cette comparaison CCQM K70-P100-3 est une eau souterraine, type d'eau choisie à priori pour la faible teneur en mercure « naturel⁴ »

³ liste directive 2008/105/CE

⁴ naturel est pris ici au sens de son existence comme un fond géochimique .

habituellement trouvée. Cette eau a été dopée d'une manière gravimétrique à un niveau légèrement supérieur à la NQE-CMA et stabilisée au BrCl suivant la méthode US-EPA 1631 rev E : EPA-821-R-02-019. Août 2002. Une étude de stabilité menée par la PTB a permis de garantir une stabilité de l'échantillon pour une période de deux mois couvrant la comparaison.

La valeur de référence attribuée à cette comparaison, KCRV, a été fournie par la PTB. Elle repose sur l'ajout gravimétrique du mercure à la teneur « naturelle » dans l'eau souterraine avant dopage :

Valeur de référence KCRV, $\gamma_{VR}(\text{Hg}) = \gamma_{ajout}(\text{Hg}) + \gamma_0(\text{Hg}) = 72,4 \pm 2,5 \text{ ng/l}$

La teneur « naturelle », $\gamma_0(\text{Hg})$, s'est avérée être très faible $\# 2,4 \pm 1,2 \text{ ng/l}$ et proche de la limite de quantification de cet élément par vapeur froide DI-ICP/MS. Cette valeur a été déterminée par ajouts dosés et dilution isotopique puis extrapolation de l'ordonnée à l'origine d'une droite de régression linéaire calculée sur les ajouts. Sa contribution dans l'incertitude combinée finale est voisine de 50 %.

Onze instituts de métrologie ont participé à cette comparaison CCQM K70. Les méthodes mises en œuvre ont été principalement la DI-ICP/MS avec vapeur froide et la spectrométrie de fluorescence atomique AFS. Les résultats sont représentés dans le tableau ci dessous :

$\gamma_{KCRV}(\text{Hg}) = (72.4 \pm 2.5) \text{ ng/L}$							
LNM	$\gamma_i(\text{Hg})$ ng/L	$u(\gamma_i)$ ng/L	k 1	$U(\gamma_i)$ ng/L	d_i ng/L	$u(d_i)$ ng/L	$U(d_i)$ ng/L
KRISS	60.9	2.05	1.962	4.03	-11.53	2.41	4.81
LNE	66.5	1.05	2	2.1	-5.93	1.64	3.27
SP	67.7	2.05	2	4.1	-4.73	2.40	4.81
BAM	69.2	1.44	2	2.9	-3.18	1.91	3.83
NRC	69.9	1.70	2	3.4	-2.53	2.11	4.23
NIST	69.97	0.81	2	1.61	-2.46	1.49	2.98
NMI	70.7	0.79	2.02	1.6	-1.73	1.48	2.97
PTB	70.8	0.50	2	1.0	-1.63	1.35	2.70
LGC	72.7	0.95	2	1.9	0.27	1.57	3.15
EC-JRC-IRMM	74.1	0.85	2	1.7	1.67	1.52	3.03
VNIIM (P-103)	81.0	3.57	2	7.1			

$\gamma_i(\text{Hg})$ est le résultat individuel par INM

$u(\gamma_i)$ est l'incertitude associée au résultat précédent

k représente le facteur d'élargissement de l'incertitude type

$U(\gamma_i)$ est l'incertitude élargie du résultat

d_i la différence avec la valeur de référence, $d_i = \gamma_{VR} - \gamma_i$

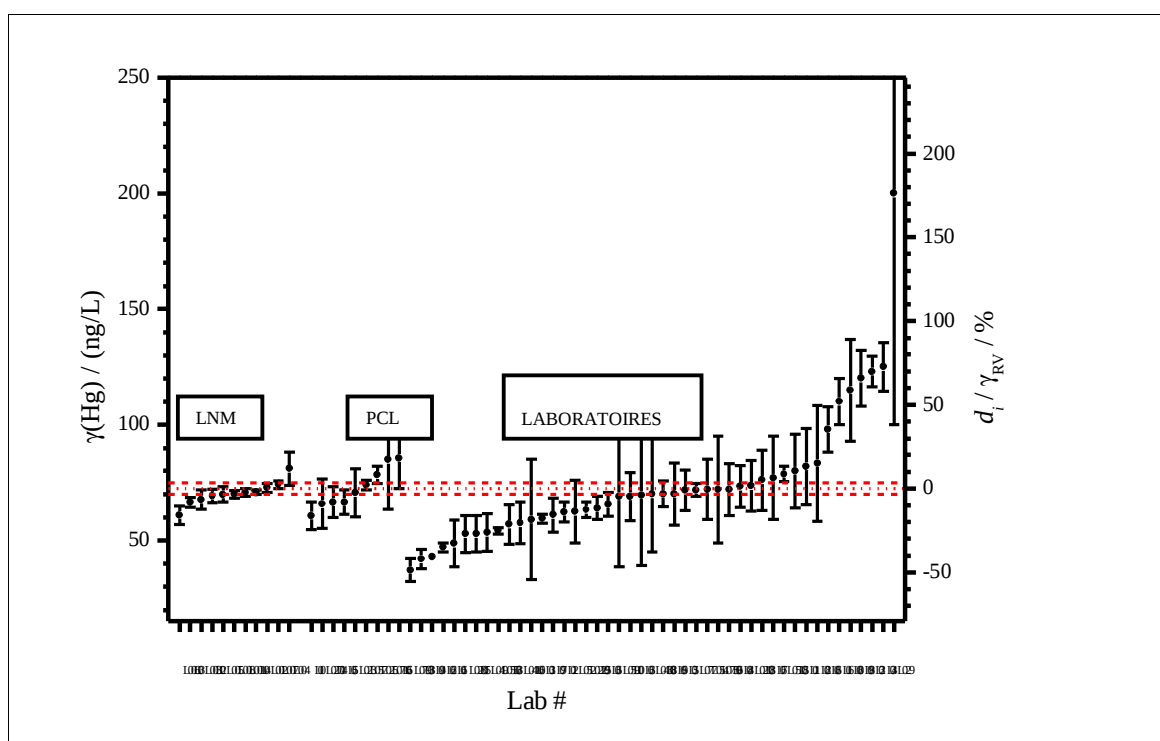
$u(d_i)$ est l'incertitude associée à la valeur de la différence

$U(d_i)$ est l'incertitude élargie de la valeur de la différence

Un léger décalage entre la valeur de référence KCRV, $\gamma_{VR} = 72,4 \pm 2,4$ ng/l et la moyenne des LNM, $\gamma_{LNM} = 70,3 \pm 3,0$ ng/l est observé ce qui est assez rare. Il correspond en valeur absolue à l'ajout du mercure « naturel » à la valeur gravimétrique.

On peut émettre quelques doutes sur l'existence du mercure « naturel » γ_0 (Hg). Il faut rappeler que cette valeur n'a pas été déterminée expérimentalement mais par extrapolation de l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire sur les différents ajouts ; ce niveau de teneur est de surcroît très proche des limites de quantification de la méthode des vapeurs froides par ICP/MS.

La comparaison CCQM K 70 entre laboratoires de métrologie a été menée en parallèle à celle de l'étape n°3 du projet Euramet 924⁵ sur le même échantillon dopé d'eau souterraine regroupant les laboratoires de terrains à travers l'Europe. Les résultats sont représentés par groupes de différents types de laboratoires,.



Echelle de gauche : valeur de référence de la comparaison Euramet 924 étape 3, en ng/L

Echelle de droite : ratio valeur de la différence (valeur de référence-résultat individuel participant / valeur de référence), en %

On constate en plus de la répartition des valeurs obtenues par famille de participants (LNM, PCL, Laboratoires) une évolution, qui est normale, des incertitudes des différents groupes de laboratoires :

$$U_{LNM} < U_{PCL} \ll U_{labos}$$

⁵ cf les Rapports AQUAREF : Essai interlaboratoire pour l'analyse des 4 métaux de la DCE au niveau des NQE les concernant – projet Euramet 624, rapport LNE-DMSI/8, 2009 ; Dispositif européen de traçabilité des mesures des substances DCE : bilan final de l'action 924 du réseau Euramet, rapport LNE-DMSI, 2010.

Les PCL, Potential Calibration Laboratories, représentent des laboratoires experts dans le domaine de l'analyse de l'eau et ont participé au projet Euramet 924 à un niveau intermédiaire entre les LNM et les laboratoires de terrain, l'étape 2 (équivalents français niveau PCL : BRGM, INERIS et Cemagref).

4. CONCLUSIONS

Cette comparaison clé fait suite à la CCQM P 100-1, faible teneur de mercure # 50 ng/l dans de l'eau synthétique pure, et à la CCQM P 100-2, forte teneur de mercure # 500 ng/l dans une eau naturelle à matrice.

La CCQM K70 associe les deux difficultés celles de la faible teneur en mercure et sa détermination dans une matrice naturelle d'eau souterraine.

La production des échantillons a été effectuée par l'institut de métrologie Allemand, la PTB, en collaboration avec le laboratoire I.W.W. Un premier lot, stabilisé au $K_2Cr_2O_7$, s'est avéré inhomogène et pas compatible avec les objectifs métrologiques de la CCQM K70. Un deuxième, lot stabilisé au BrCl, a été préparé et s'est avéré suffisamment homogène et stable pour cette comparaison. L'échec du premier lot ne s'explique pas par la méthode de stabilisation car les deux approches correspondent à des normes bien validées.

La technique des vapeurs froides couplée à la dilution isotopique par ICP/MS a été mise en oeuvre par la plupart des instituts de métrologie à l'exception d'un laboratoire qui fournit des résultats comparables par fluorescence atomique, AFS.

La principale difficulté de l'analyse du Hg à ces faibles niveaux, est en effet : i) d'avoir la méthode la plus sensible existante et les bonnes pratiques de laboratoire pour éviter la contamination des échantillons lors de leur manipulation et conservation (lavages acides, hotte à flux laminaire, vaisselle en Téflon, mode de conservation...). Des recommandations sont explicitement formulées dans la norme EPA 1631 rev E.

Les résultats des instituts de métrologie se situent dans une incertitude élargie relative de $\pm 4 \%$ autour de la valeur moyenne de 70 ng/l. La comparaison CCQM K 70 s'est donc déroulée d'une manière très satisfaisante ce qui prouve que l'ensemble des sources d'incertitudes rencontrées dans ce type d'analyse ont été bien identifiées et bien maîtrisées.

On peut néanmoins s'interroger sur le bien fondé de l'utilisation ici de la valeur « naturelle », compte tenu du mode de sa détermination, à la valeur de référence KCRV qui pourrait expliquer le léger décalage avec la moyenne des LNM, + 3 % relatif.

Des capacités de mesure, les CMC, seront prochainement proposées par les laboratoires de métrologie au BIPM (cycle XIII). Elles permettront de légitimer les valeurs de référence apportées par les instituts de métrologie aux organisateurs d'essais d'aptitude et d'assurer la traçabilité des valeurs assignées de ces comparaisons.

Cependant, le niveau analytique requis pour respecter les critères de la directive 2009/90/CE⁶, c'est-à-dire avec une limite de quantification égale à 30% de la NQE appropriée (cible 15 à 21 ng/L), n'est pas encore atteint par les méthodes utilisées. Il reste donc encore un « gap » important à franchir au niveau des INM comme des laboratoires d'analyses.

⁶ Directive 2009/90/CE du 31/07/2009 établissant, conformément à la directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil, des spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des masses des eaux.

BIBLIOGRAPHIE

[1] CCQM K 70 – Draft A Report, BIPM

[2] CCQM-P100.1/2 Final Report, BIPM