

Méthode d'analyse du mercure dans les eaux douces par CV AFS – Phase dissoute

(performances compatibles avec les exigences agrément 2011)

Références de la méthode

La méthode qui suit est dérivée de la publication suivante	
Norme dont est tirée la méthode	NF EN ISO 17852 (pour information il existe aussi d'autres références utiles comme la norme EPA 1631 qui décrit des protocoles de travail en conditions ultra propres.)
Niveau de validation selon Norman	Niveau 3
Code SANDRE de la méthode (suivant niveau de validation)	682

Généralités

Nom de la famille de substances	Métaux
Nom des substances individuelles	Hg
Code SANDRE	1387 (mercure)
Matrice analysée	Eau : Eau douce de surface et eau souterraine
Acronyme	CV AFS
Principe de la méthode	Vapeur froide - Fluorescence atomique
Domaine d'application	Le domaine d'application est compris entre 15 et 200 ng/L. Des concentrations supérieures sont accessibles par dilution. Cette fiche est rédigée dans le contexte de la surveillance Directive Cadre Eau. La NQE à respecter est de 50 ng/L. La limite de quantification dans ce cadre est donc au maximum de 15 ng/L, exigence reprise dans l'avis « agrément » de Janvier 2012 pour une application à partir de Juillet 2013. La méthode décrite dans cette fiche permet de répondre à cette exigence (cf données de performance à la fin de la fiche).
Paramètres à déterminer en parallèle à l'analyse	Sans Objet
Précautions particulières à respecter lors de la mise en œuvre de la méthode	Compte tenu des concentrations faibles ciblées, les manipulations doivent se faire dans un environnement propre (hotte à flux laminaire conseillée) et le matériel et les réactifs utilisés doivent avoir été validés comme n'apportant pas de contamination pour l'élément dosé. <u>La plupart des réactifs sont disponibles en qualité « spécial mercure » avec des teneurs maximales garanties en mercure.</u>

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

Fraction analysée :	Eau : Phase dissoute
Conditionnement et conservation des échantillons - Protocole : - Nature du contenant de stockage : - Lavage du contenant : - Résultats de l'étude de stabilité (durée de stabilité, température,...) :	Cf. filtration et acidification Les échantillons sont conservés dans des flacons en verre borosilicaté ou en téflon (PFA ou FEP). Les flacons sont rincés avec l'eau du site. Des blancs de flaconnage doivent montrer que le niveau de contamination apporté par le matériel est limité et permet de garantir la limite de quantification de la méthode. Les différentes normes d'analyse du mercure à faibles teneurs décrivent des méthodes parfois contradictoires de stabilisation des échantillons. Dans le cadre de cette fiche un ajout sur site de HCl 1% est recommandé (certaines références indiquent 0.5%). La stabilité après digestion au laboratoire est comprise entre 7 jours et 1 mois suivant les références. Attention : en aucun cas, l'échantillon ne doit être stabilisé sans filtration préalable
Filtration : - Type de filtre et méthode de nettoyage : - Type de support de filtration :	L'échantillon doit être filtré sur filtre de porosité 0.45 µm (par exemple filtre en acétate de cellulose ou en PVDF). Les filtres doivent être rincés avec l'eau à échantillonner. La filtration doit se faire sur le site pour les eaux souterraines. Elle doit également se faire préférentiellement sur le site pour les eaux de surface. Si elle n'est pas faite sur le site, elle doit se faire dans les 24 heures au laboratoire. Après filtration les échantillons sont stabilisés par de l'acide chlorhydrique (1% v/v). La qualité de l'acide utilisé doit être testée pour éviter les contaminations.
Pré-traitement des échantillons liquide ou solide	Cf. filtration

Analyse

Volume ou masse de la prise d'essai (mL or mg selon la phase analysée)	Pour une analyse unique, un volume de 25-30 ml est suffisant. Lors de l'échantillonnage des volumes de l'ordre de 100-200 ml sont classiquement prélevés.
---	---

Dérivation - Conditions (réactifs, solvants, pH, température et durée)	Sans objet
Extraction - Liquide / Liquide (préciser la nature et le volume du solvant) - Micro-ondes (préciser la nature et le volume du solvant ainsi que les paramètres d'utilisation de l'appareil) - SPE (préciser le type de cartouche, la nature et les volumes des solvants de lavage et d'éluion) - PFE (T°C, P, solvant d'extraction, nombre de cycles, % de flush) - Micro-extraction (support, durée d'exposition, température, sel) - Autre (préciser)	Sans objet
Purification (type de purification, paramètres de purification, méthode de concentration)	Sans objet
Conservation de l'extrait	so
Minéralisation - Type d'appareil utilisé : - Durée et température de minéralisation : - Réactifs utilisés :	L'échantillon subit une digestion au laboratoire par ajout d'un mélange Br-BrO ₃
Volume ou masse finale avant analyse :	so
Méthode analytique utilisée : 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	La méthode analytique est une analyse par vapeur froide et fluorescence atomique. Le gaz utilisé est de l'argon. Il permet une meilleure sensibilité que l'azote. L'échantillon subit une étape de digestion d'au moins 30 mn par ajout d'un mélange KBr-KBrO ₃ (concentration finale dans l'échantillon : 2 et 0.33*10 ⁻³ mol/L respectivement). L'excès de brome est éliminé juste avant l'analyse par ajout d'acide ascorbique (1% v/v d'une solution à 10 g/L). L'échantillon est ensuite introduit dans un système de flux continu. Il est mélangé à du chlorure d'étain/HCl. Après séparation gaz/liquide, le mercure est détecté par fluorescence atomique. Les paramètres de la méthode sont fonction du type d'appareil utilisé.
Equipement ¹ (modèles utilisés) :	Appareil d'analyse du mercure par vapeur froide et détection en fluorescence atomique (dans le cadre de cette fiche, l'appareil Millénium Merlin de la société Thermo est utilisé mais d'autres

¹ 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

	appareils répondent également parfaitement).
Type d'étalonnage	Etalonnage externe Etalonnage en matrice eau ultrapure.
Modèle utilisé Etalons / Traceurs utilisés Domaine de concentration	Modèle linéaire Etalonnage 4 points : 0-50-100-200 ng/L. (un point de contrôle au niveau de 15 ng/l est introduit dans chaque série)
Méthode de calcul des résultats	
Rendement Blancs	Pas de correction de rendement. Analyse d'échantillons « blanc » (eau ultrapure avec tous les réactifs) dans les séries. Critères d'acceptation : résultat inférieur à la limite de quantification. Les solutions d'étalonnage sont préparées strictement dans les mêmes conditions que les échantillons. De ce fait la contribution des réactifs est prise en compte. Celle-ci doit cependant rester faible (cf choix de réactifs de qualité « spécial mercure »).

Paramètres de validation de la méthode

Norme utilisée Modèle utilisé Domaine de validation	NF T90210 (2009) Etalonnage linéaire 0 à 200 ng/L.																				
Matériaux de référence certifiés utilisés																					
Blancs analytiques (concentration ou résultat maximum acceptable)	Critère d'acceptabilité : inférieur à 15 ng/L.																				
Rendement - par type de matrice - par niveau de concentration - par molécule (si moyenne préciser le nombre de répétitions et l'écart-type)	Sans objet																				
Limite de détection (LD) Limite de quantification(LQ) (indiquez la méthode de détermination en précisant la matrice testée)	La limite de quantification validée suivant la norme NF T90-210 est au minimum de 15 ng/L (exactitude inférieure à 60% - cf. ci-dessous). La validation a été effectuée dans une eau de surface de composition suivante :																				
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Paramètres</th> <th>Eau superficielle</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Conductivité à 25°C (µS/cm)</td> <td>251</td> </tr> <tr> <td>Carbone organique total (mg/l)</td> <td>3,7</td> </tr> <tr> <td>MES (Matières en suspension) (mg/l)</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>pH (U pH)</td> <td>8,1</td> </tr> <tr> <td>Ca (Calcium) (mg/l)</td> <td>28,8</td> </tr> <tr> <td>Cl (Chlorures) (mg/l)</td> <td>13,6</td> </tr> <tr> <td>K (Potassium) (mg/l)</td> <td>2,7</td> </tr> <tr> <td>Mg (Magnésium) (mg/l)</td> <td>4,3</td> </tr> <tr> <td>NO₃ (Nitrates exprimés en NO₃) (mg/l)</td> <td>6,8</td> </tr> </tbody> </table>	Paramètres	Eau superficielle	Conductivité à 25°C (µS/cm)	251	Carbone organique total (mg/l)	3,7	MES (Matières en suspension) (mg/l)	5	pH (U pH)	8,1	Ca (Calcium) (mg/l)	28,8	Cl (Chlorures) (mg/l)	13,6	K (Potassium) (mg/l)	2,7	Mg (Magnésium) (mg/l)	4,3	NO ₃ (Nitrates exprimés en NO ₃) (mg/l)	6,8
Paramètres	Eau superficielle																				
Conductivité à 25°C (µS/cm)	251																				
Carbone organique total (mg/l)	3,7																				
MES (Matières en suspension) (mg/l)	5																				
pH (U pH)	8,1																				
Ca (Calcium) (mg/l)	28,8																				
Cl (Chlorures) (mg/l)	13,6																				
K (Potassium) (mg/l)	2,7																				
Mg (Magnésium) (mg/l)	4,3																				
NO ₃ (Nitrates exprimés en NO ₃) (mg/l)	6,8																				

	SiO ₂ (Silice) (mg/l)	12,4
	Na (Sodium) (mg/l)	10,3
	SO ₄ (Sulfates) (mg/l)	12,7
	CO ₃ (Carbonate) (mg/l)	<5
	HCO ₃ (Bicarbonates) (mg/l)	98

Spécificité de la méthode (préciser la matrice)

Pas d'étude de spécificité réalisée
Quelques rares interférences sont mentionnées dans la norme NF EN ISO 17852 : sulfures, iodures, métaux nobles (or, argent, platine).

Incertitudes (%) sur les résultats

L'incertitude est évaluée suivant les concepts de la norme NF ISO 11352 et en utilisant une modélisation de type « puissance » pour l'interpolation entre les niveaux testés. L'évaluation inclut l'estimation :

- De la fidélité intermédiaire (S_{Fi})
- De la justesse (u biais)

Estimation de l'incertitude (k=2) à :

- 15 ng/L : 57%
- 50 ng/L : 27%
- 200 µg/l : 20%

- par type de matrice

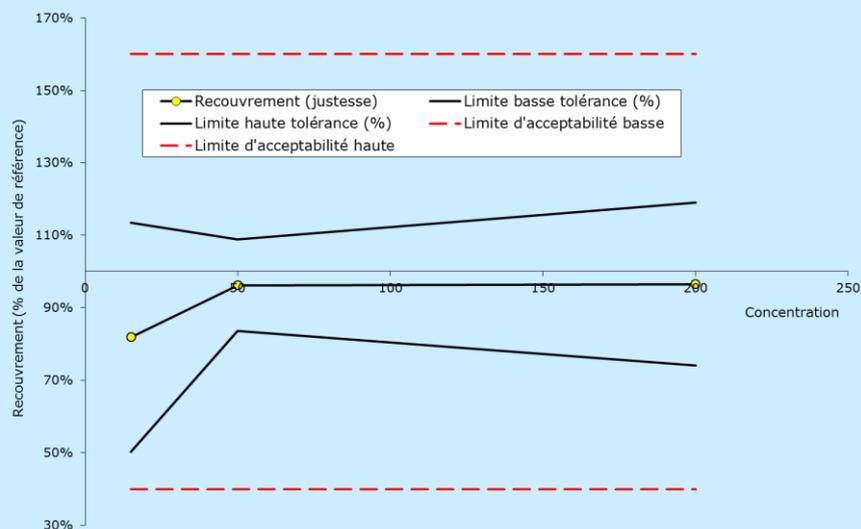
A noter que l'application de la norme NF ISO 11352 conduit à des incertitudes élevées dès que le biais est « important » car les calculs prennent en compte, avant l'élargissement, l'intégralité du biais (pour une concentration de 15 ng/l le biais est de -18% et la fidélité intermédiaire de 13%).

- par niveau de concentration

Représentation graphique de l'exactitude estimée suivant les plans d'essai de la norme NFT90210 (2009) –
Matrice décrite ci-dessus - 5 séries, 2 répétitions par série. La limite à ±60% montre les limites d'acceptabilité pour la limite de quantification –

- par molécule

(reproductibilité avec méthode de détermination)



Contacts

Auteurs

JP GHESTEM (BRGM)

Institut

BRGM

Adresses mail

jp.ghestim@brgm.fr