

Mono-Méthylmercure

Méthode d'analyse dans les sédiments

Généralités

Nom de la famille de substances	Organo-mercuriels
Nom des substances individuelles	Mono-méthylmercure
Code SANDRE des substances individuelles	6408
Matrice analysée [code SANDRE du (des) support(s)]	Sédiments [6]
Principe de la méthode	Les composés organo-mercuriels sont extraits à l'acide, dérivés puis séparés par GC et enfin ionisés dans un plasma d'argon. Le mercure est ainsi détecté et quantifié par spectrométrie de masse. Le tout se fait en ligne par couplage d'un GC à un ICP/MS.
Acronyme	GC/ICP/MS
Domaine d'application	0,03 µg/kg – 10 µg/kg en MeHg
Paramètres à déterminer en parallèle à l'analyse	Granulométrie, carbone organique particulaire, ions majeurs sulfate et chlorure et soufre total (pour l'interprétation et la comparaison des résultats, en fonction des objectifs de l'étude).
Précautions particulières à respecter lors de la mise en œuvre de la méthode	La vaisselle utilisée pour l'extraction et le dosage est en Téflon® ou en verre borosilicaté, et décontaminée à l'acide au préalable. La décontamination du matériel et toutes les manipulations d'échantillons sont réalisées à l'aide de gants en latex ou en nitrile. Pour éviter les contaminations, les manipulations se font sous hotte à flux laminaire. Les réactifs utilisés doivent avoir un grade de pureté spécifique à l'analyse de traces métalliques.

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 :	Sédiments : fraction analysée inférieure à 2 mm [32]
----------------------------	--

Conditionnement et conservation des échantillons

- Protocole :
- Nature du contenant de stockage :
- Lavage du contenant :

Congélation

Pilulier en polyéthylène ou polypropylène.

Les piluliers neufs en verre sont lavés avec un détergent pur, 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.

L'ensemble du matériel en plastique (polyéthylène, polypropylène, téflon) est préalablement décontaminé avant usage de la façon suivante :

- lavage avec un détergent dilué (sans phosphate), puis rinçage à l'eau du robinet chaude
- immersion dans une solution d'acide nitrique diluée (HNO₃ de qualité « pour analyse » 10 % v/v) pendant au moins 3 jours, puis rinçage à l'eau déionisée.
- Immersion dans une solution d'acide chlorhydrique diluée (HCl de qualité « pour analyse » 10 % v/v) pendant au moins 3 jours puis rinçage final abondant à l'eau Milli-Q (18,2 MΩ).

Le flaconnage est ensuite séché sous hotte à flux laminaire puis conservé dans des sacs en polyéthylène (dans un endroit sec à température ambiante et à l'abri de la lumière) jusqu'à utilisation.

Pré-traitement des échantillons liquide ou solide

Lyophilisation ou séchage à 50°C, broyage (à l'aide d'un mortier en agate), homogénéisation.

Analyse

Volume ou masse de la prise d'essai (mL or mg selon la phase analysée)

Sédiments 0,2 – 1 g (poids sec)

Dérivation

Dans un flacon en verre borosilicaté avec bouchon téflonné, les 2 mL d'extraits sont amenés à pH 3,9 par ajout de 5 mL de tampon acétate de sodium/acide acétique (1 M) et ajustement avec 1 mL environ de NH₄OH (25% m/v).

1 mL d'isooctane puis 0,5 mL de NaBPr₄ (1% m/v) sont rapidement ajoutés. Les flacons sont immédiatement bouchés puis vigoureusement agités à la main pendant 5 min.

La phase organique est récupérée dans des flacons en verre borosilicaté avec bouchon téflonné.

NB : Cas de sédiments très contaminés ([MeHg]/[Hg]<0,003) : avant l'étape de dérivation, l'extrait acide reçoit environ 100 µL de HCl (quelle molarité ?) puis 2 mL d'isooctane avant agitation pendant 10 minutes. 1 mL de solvant surnageant est récupéré pour effectuer l'étape classique de dérivation.

Conservation de l'extrait

Conservation 12 heures maximum à -20°C.

Minéralisation

- Type d'appareil utilisé :
- Durée et température de minéralisation :

Flacon Téflon PFA, agitateur mécanique.

Ajout de 10 mL de HNO₃ 6M (Suprapur) puis agitation pendant 12 heures à T° ambiante et centrifugation pendant 20 minutes à 3000 tours/min à 4°C. 2 mL d'extraits sont prélevés.

- Réactifs utilisés :

10 mL de HNO₃ 6M (Suprapur).

Volume ou masse finale avant analyse :

0,5 mL

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

GC/ICP/MSGC :

- Précolonne : MXT1 Silcosteel 5 m, 0,53 µm
- Colonne MXT-1 Silcosteel 30m, 0,53 mm, 1µm
- Gaz vecteur : hélium à 25 mL/min
- Mode splitless
- Température d'injection : 250°C
- Volume d'injection 0,1 – 15 µL
- Programme du four : température initiale 60°C (palier de 2 min), rampe à 60°C/min, température finale 250°C (palier de 1 min)
- Passeur automatique (seringue 10 µL) : 3 rinçages à l'isooctane de 8 µL avant injection, 1 rinçage avec l'échantillon de 8 µL et 5 rinçages à l'acétone de 8 µL après injection.

Ligne de transfert en acier inox :

- Longueur : 0,5 m
- Température : 280°C (maintenue par une gaine chauffante)
- Diamètre externe : 0,53 mm

Les analytes sont repris en sortie de colonne par un flux d'Ar préchauffé (250 mL/min) grâce à un système de gainage au niveau de la ligne de transfert (gaz « make-up »).

ICP :

- Débit Ar nébulisateur : 0,47 L/min
- Débit Ar « make-up » : 0,23 L/min
- Débit Ar plasma : 14,8 L/min
- Débit Ar auxiliaire : 1 L/min
- Forward power : 1200 W
- Sampling depth : 80

MS :

- Isotopes (dwell time) : ¹⁹⁹Hg, ²⁰⁰Hg, ²⁰¹Hg, ²⁰²Hg (30 ms), ²⁰³Tl, ²⁰⁵Tl (5 ms)

En addition à l'arrivée du gaz vecteur sortant du GC (transportant les composés du Hg séparés), l'entrée « classique » permet l'introduction d'une solution de thallium (2 µg/L) acidifiée (HNO₃ 1% v/v) et nébulisée qui permet de contrôler continuellement la dérive éventuelle du signal de l'appareil et aussi de maintenir un plasma humide, plus efficace qu'un plasma sec en terme d'ionisation et donc de sensibilité.

Equipements ¹ (modèles utilisés) :	GC Focus, Thermo Electron. ICP/MS X7 : Thermo Electron
Type d'étalonnage	Interne (dilution isotopique)
Modèle utilisé	Me ²⁰² Hg (dilution isotopique)
Étalons / Traceurs utilisés	0,03 µg/kg – 10 µg/kg
Domaine de concentration	
Méthode de calcul des résultats	Détermination par dilution isotopique
Blancs	Blanc : flaconnage Soustraction du blanc : Oui

Références de la méthode

La méthode est dérivée de la publication suivante	Castelle S., 2008. Spéciation et réactivité du mercure dans le système fluvio-estuarien girondin. Thèse de doctorat. Université Bordeaux 1.
Norme dont est tirée la méthode	S/O
Niveau de validation selon Norman	Niveau 1

Paramètres de validation de la méthode

Norme utilisée	Demuth, N., Heumann, K.G., 2001. Validation of methylmercury determinations in aquatic systems by alkyl derivatization methods for GC analysis using ICP-IDMS. Anal. Chem. 73, 4020-4027.				
Domaine de validation	0,03 µg/kg – 10 µg/kg				
Matériaux de référence utilisés	IAEA 405 : sédiment marin.				
Blancs analytiques	0,26 ng/L (0,01-0,58 ng/L)				
Rendement	Calculé à partir d'un MRC :				
	<i>IAEA 405</i>	n	Moyenne	Ecart-type	RSD%
	Valeur certifiée (µg/kg)		5,49	0,53	9,7
	Valeur mesurée (µg/kg)	33	5,62	0,38	6,7
	Justesse (%)		102,4	6,8	6,7

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

Limite de quantification(LQ) Limite de détection (LD)	$LD_{abs}=3 \cdot h \cdot R$ et $LQ_{abs}=10 \cdot h \cdot r$ avec h amplitude maximale du signal sur une fenêtre correspondant à 10 largeurs du pic à mi-hauteur de part et d'autre du temps de rétention et R est le facteur de réponse du système déterminé à partir du signal obtenu pour une quantité connue de Hg injectée. $LD_{abs} = 0,006$ pg et $LQ_{abs} = 0,02$ pg La LD méthode correspond à 3 fois l'écart-type des blancs de chaque série d'analyse. LD = 0,003 µg/kg.
Incertitudes (%) sur les résultats - par type de matrice	Selon la norme XP T90-220 (2003) : Approche contrôle interne Facteur d'élargissement : $k = 2$. Obtenues sur le CRM IAEA 405 (n=33) : 13,4%

Contacts

Auteurs	Sabine Castelle et Daniel Cossa
Institut	Ifremer, La Seyne-sur-Mer
Contact	daniel.cossa@ifremer.fr