

## **E-II-2.1v1 : DOSAGE DU MERCURE DANS LES EAUX – METHODE PAR SPECTROMETRIE ATOMIQUE DE VAPEUR FROIDE**

### **1. Objet**

Description du dosage du mercure par spectrométrie atomique de vapeur froide.

### **2. Domaine d'application**

Méthode de dosage du mercure total dans un échantillon d'eau par spectrométrie atomique. La méthode s'applique aux échantillons d'eau dont la concentration en mercure total est comprise entre 0.2 µg/l et 20 µg/l. Un dosage à de plus forte concentration est possible par dilution de l'échantillon.

### **3. Principe**

Minéralisation d'une prise d'essai à l'aide de permanganate de potassium afin d'amener tout le mercure à l'état mercure (II). Réduction de l'excès d'oxydant par le chlorure d'hydroxylammonium et réduction du mercure (II) à l'état de métal par le chlorure d'étain. Entrainement du mercure naissant par un courant d'argon, à t° ambiante, et dosage, à l'état de vapeur monoatomique, par spectrométrie d'absorption atomique sans flamme, à la longueur d'onde de 253.7 nm.

### **4. Conditionnement et conservation de l'échantillon**

Immédiatement après leur prélèvement,

1. Ajuster le pH de chaque échantillon à une valeur inférieure ou égale à 1 par addition d'acide nitrique (6.2) et ajouter 4 ml de la solution de permanganate de potassium (6.5) par litre d'échantillon et, si nécessaire, une quantité supplémentaire jusqu'à coloration rose persistante.

Ou

2. La stabilisation peut également être réalisée par ajout de dichromate de potassium (6.14) à l'échantillon dans un rapport 10 ml stabilisant/990 ml échantillon.

Conserver les échantillons dans des flacons en verre borosilicate. Si les échantillons doivent être stockés, il est impératif de les analyser dans un délai de sept jours suivant le prélèvement.

**Note :**

1. Si l'on désire doser séparément le mercure soluble et le mercure insoluble, effectuer une séparation appropriée (filtration sur maille de 0.45  $\mu\text{m}$  avec ou sans centrifugation) sur l'échantillon immédiatement après son prélèvement, puis ajouter, à la partie soluble, l'acide nitrique (6.2) et la solution de permanganate de potassium (6.5).
2. Noter le volume de l'échantillon ainsi que celui des réactifs ajoutés, afin de tenir compte dans l'essai à blanc et dans le calcul des résultats. Veiller à utiliser les mêmes réactifs pour l'échantillon et les étalons.
3. Les matériaux appropriés pour les récipients d'échantillonnage sont le verre borosilicaté, le quartz, le polytétrafluoroéthylène (PTFE) et l'éthylène-propylène perfluoré (FEP). On veillera à ce que le récipient de prélèvement soit exempt de mercure et qu'il ne provoque aucune perte de mercure par adsorption.

Si le Hg total doit être le seul dosé, on peut ajouter les réactifs de stabilisation dans le flacon de prélèvement préalablement à celui-ci.

**5. Appareillages et matériels utilisés**

- 5.1. Spectromètre d'absorption atomique de modèle FIMS (Flow Injection Mercury system) muni d'une lampe à vapeur de mercure basse pression sensible à 253.7 nm.
- 5.2. Matériel courant de laboratoire, pipettes, tubes à essai jetables de 10 et 20 ml en polystyrène.
- 5.3. Bêchers en verre, fioles jaugées et pipettes dont l'usage est réservé à la préparation de solutions métalliques. Il convient de laver la verrerie comme décrit en remarque (5.7.).
- 5.4. Argon.
- 5.5. Equipement de filtration sur membrane et filtres en fibre de verre de 0.45  $\mu\text{m}$  de porosité.
- 5.6. Centrifugeuse (facultatif).
- 5.7. Remarque :

Nettoyages des fioles jaugées.

La verrerie doit être très soigneusement lavée, on doit appliquer le traitement suivant :

- Laver à l'acide nitrique concentré.
- Laver avec le mélange préparé au moment de l'emploi, formé de 4 volumes d'acide sulfurique (6.6) et d'un volume de la solution de permanganate de potassium (6.5).
- Laver avec la solution de chlorure d'hydroxylammonium (6.8) pour éliminer tout dépôt de dioxyde de manganèse.
- Terminer par plusieurs lavages à l'eau ultrapure.
- Cette verrerie sera réservée uniquement pour le dosage du mercure.

Ou la verrerie doit être rincée avec de l'acide nitrique dilué (50:50 en volume) puis rincée plusieurs fois à l'eau.

## 6. Réactifs utilisés

- 6.1. Eau de conductivité  $< 0,1 \mu\text{S/m}$ .
- 6.2. Acide nitrique 65 % pour analyse exempt de mercure.
- 6.3. Acide chlorhydrique fumant 37 % pour l'analyse exempte de mercure.
- 6.4. Acide chlorhydrique 3 % : diluer 30 ml d'HCl (6.3) dans un jaugé de 1000 ml avec de l'eau (6.1).
- 6.5. Permanganate de potassium, solution à 50 g/l. Dissoudre 50 g de permanganate de potassium exempt de mercure dans de l'eau (6.1) et diluer à 1 l. Préparer et manipuler cette solution avec soin, de façon à éviter que des particules ne restent ou ne soient mises en suspension. Conserver cette solution dans un flacon en verre brun avec bouchon en verre.
- 6.6. Acide sulfurique pour analyse exempt de mercure.
- 6.7. Solution de peroxydisulfate de potassium. Dissoudre 40 g de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  dans 1000 ml d'eau.
- 6.8. Chlorure d'hydroxylammonium, solution à 100 g/l. Dissoudre 10 g de chlorure d'hydroxylammonium ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ) exempt de mercure dans l'eau ultrapure et compléter à 100 ml.
- 6.9. Chlorure d'étain (II), solution à 50 g de  $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  par litre. Dissoudre 25 g de chlorure d'étain (II) dihydraté (5 % de  $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  au final) exempt de mercure dans 15 ml d'acide chlorhydrique (6.3). Amener au volume de 500 ml avec de l'eau ultrapure (3 % d'acide chlorhydrique au final). Préparer cette solution extemporanément.
- 6.10. Solution mère de mercure 1000 mg/l (solution mère du commerce certifiée) ou équivalent.
- 6.11. Mercure, Etalon de contrôle, solution de 1g/l (solution du commerce certifiée) ou équivalent.
- 6.12. Solution de blanc réactif.
- 6.13. Préparer un blanc qui contient le même pourcentage en acide nitrique (6.2), permanganate de potassium (6.5), chlorure d'hydroxylammonium (6.8), acide chlorhydrique (6.3), peroxydisulfate de potassium (6.7) que les échantillons.
- 6.14 Réactif stabilisant. Dissoudre 5 g de dichromate de potassium,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , dans 500 ml d'acide nitrique (1.40 g/ml) et compléter à 1000 ml avec de l'eau.

## 7. Mode opératoire

### 7.1 Préparation de l'échantillon :

- Transvaser 50 ml de l'échantillon d'eau stabilisé (voir 4) ou un volume approprié (1000 ml maximum) de l'échantillon dans un ballon en verre borosilicaté.
- Ajouter soigneusement jusqu'à coloration violette persistante la solution de permanganate de potassium (6.5), 1 ml d'acide nitrique (6.2) et 1 ml d'acide sulfurique (6.6)
- Bien agiter la solution après chaque ajout.



- Laisser reposer la solution pendant 15 min et ajouter 5 ml de solution de peroxydisulfate de potassium (6.7).
- Placer le ballon avec le bouchon non complètement fermé sur un bloc chauffant et procéder à la digestion pendant 2 h à 95 °C
- Pendant la digestion, s'assurer qu'il y a un excès de permanganate de potassium. Si nécessaire, augmenter la quantité de permanganate de potassium ou recommencer avec un volume d'échantillon plus faible.
- Laisser refroidir la solution à température ambiante.
- Si l'on a utilisé des volumes d'échantillon différents et, par conséquent, des volumes de réactifs différents, diluer les solutions de digestion à un volume défini.
- Analyser ces solutions le plus rapidement possible.
- Préparer de manière analogue une solution du blanc réactif, en ajoutant, à la place de l'échantillon d'eau à analyser, le volume d'eau ultrapure correspondant.

Tenir compte du facteur de dilution pour le résultat final.

**Note :**

La préparation de l'échantillon peut également être réalisée par digestion bromate de potassium-bromure de potassium, digestion en autoclave ou digestion micro-ondes (voir NBN EN 1483 :2007)

## 7.2. Préparation des solutions standards

Préparer au moment de l'emploi, à partir de la solution étalon de mercure (6.10) une solution de 1 mg/l de mercure.

- A) solution de 1 mg de mercure par litre : introduire, à l'aide d'une pipette 0.1 ml de la solution mère de mercure dans un ballon jaugé de 100ml et compléter au volume avec de l'eau ultrapure.
- B) Solution étalon de mercure : préparer au moins cinq solutions témoins + le blanc, couvrant la gamme de teneurs dosables avec l'appareillage utilisé (par exemple 0 µg/l, 2 µg/l, 4 µg/l, 6 µg/l, 8 µg/l, 10 µg/l).

Traiter chacune des solutions aussitôt après leur préparation, exactement de la même manière que la prise d'essai (voir point 4 et 7.1)

## 7.3. Préparation de la solution de contrôle

Préparer la solution étalon (6.11), exactement de la même manière que les échantillons (voir point 4 et 7.1) de telle sorte qu'elle se situe dans le milieu de la courbe d'étalonnage de l'élément.

## 7.4. Vérification de l'étalonnage

Analyser la solution de contrôle (7.3) comme inconnue. La valeur de la concentration ne doit pas s'écarter de plus de 10 % de la valeur effective. Si non, identifier le problème éventuel, y remédier et recommencer l'étalonnage.

## 7.5 .Analyse des échantillons

- Procéder à l'analyse des différents échantillons conformément aux instructions du fabricant.
- Si la solution de digestion à été préparée selon le point 7.1, ajouter, immédiatement avant le mesurage, 5 ml (ou plus si nécessaire) de solution de chlorure d'hydroxylammonium (6.8) à la solution de digestion. Si, au bout de 30 minutes, la solution n'est pas devenue limpide, ajouter une quantité supplémentaire de solution de chlorure d'hydroxylammonium.
- Vérifier un étalon (par exemple 4 ppb) et le blanc tout les 10 échantillons.
- Si la concentration en mercure de la solution d'essai dépasse la valeur maximale de la courbe d'étalonnage, cette solution doit être diluée avec la solution d'acide nitrique dilué.
- La méthode des ajouts dosés peut être utilisée afin de vérifier les résultats.

## 7.6 Calcul des résultats

En se reportant à la courbe d'étalonnage obtenue, déterminer la concentration en élément correspondant au signal de la solution pour essai et de la solution pour essai à blanc. Tenir compte des facteurs de dilution.

## 8. Avertissement

Le mercure est extrêmement toxique, mesures de sécurité à prendre lors de la manipulation du mercure et des solutions de mercure (port obligatoire de gants, lunettes de sécurité et tablier de laboratoire).

Port obligatoire de gants, lunettes de sécurité et tablier de laboratoire lors de la manipulation d'acides et ce sous hotte.

Chaque composé chimique utilisé doit être traité comme présentant un danger potentiel pour la santé, il est donc recommandé de réduire au minimum les temps d'exposition à ces composés.

## 9. Rapport d'essai

Le rapport doit contenir au minimum :

- Une référence à la présente méthode de la Région wallonne ;
- L'identification complète de l'échantillon ;
- Les résultats des dosages ;

Les détails opératoires non prévus dans la méthode, ainsi que tout facteur ayant pu affecter les résultats.

## 10. Références

NBN EN 1483 :2007 – Qualité de l'eau – Détermination du mercure – Méthode par spectrométrie d'absorption atomique.

ISO 5666 :1999 – Qualité de l'eau – Dosage du mercure

ISO 16590 :2000 Qualité de l'eau – Dosage du mercure – Méthodes après enrichissement par amalgame

ORIGINAL 2014