

## **E-II-2.2.V2 – DOSAGE DU MERCURE DANS LES EAUX – MÉTHODE PAR SPECTROMÉTRIE DE FLUORESCENCE ATOMIQUE DE VAPEUR FROIDE**

### **1. Objet**

Description du dosage du mercure par spectrométrie de fluorescence atomique de vapeur froide dans les eaux.

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

Méthode de dosage du mercure dans un échantillon d'eau par spectrométrie de fluorescence atomique. La méthode s'applique aux échantillons d'eau dont la concentration en mercure total est comprise entre 50 et 1000 ng/l. Un dosage à de plus forte concentration est possible par dilution de l'échantillon.

### **3. Principe**

Le mercure est réduit par une solution de chlorure d'étain (II), la vapeur de mercure est injectée dans la cuve d'un spectromètre de fluorescence atomique où les atomes de mercure sont excités par radiation d'une longueur d'onde donnée. L'intensité de radiation de fluorescence est fonction de la concentration en mercure.

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

La teneur en mercure total de l'eau est déterminée après digestion de l'échantillon. Si le dosage porte uniquement sur les composés solubles du mercure, une étape de filtration préalable à la digestion, au moyen d'une membrane filtrante de 0.45 µm, est effectuée.

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.

Pour les échantillons destinés à être analysés en fluorescence atomique, on ajoute 15 ml d'HCl (6.4) et 6 ml de réactif au bromure-bromate de potassium (6.10) pour 100 ml d'échantillon. Si la coloration jaune due au brome libre ne persiste pas, on rajoute 1 ml de réactif (à signaler dans le rapport).

## 5. Appareillages et matériels utilisés

- 5.1** Verrerie courante de laboratoire : la verrerie doit être soigneusement rincée avec une solution aqueuse d'acide nitrique à 5 % et ensuite rincée à l'eau avant utilisation
- 5.2** Spectromètre de fluorescence atomique (SFA) : équipé d'une lampe spécifique d'un filtre fixe de 254 nm et d'un tube photomultiplicateur pour la détection de la radiation de fluorescence.
- 5.3** Générateur de vapeur froide, ou système d'analyse par injection en flux continu adapté au SFA : Un flux d'azote ou d'argon à débit contrôlé est utilisé comme gaz vecteur inerte pour transporter la vapeur de mercure dans la cuve.

## 6. Réactifs utilisés

- 6.1** Eau de conductivité  $< 0.01$  mS/m
- 6.2** Acide nitrique concentré de qualité pour analyse (impuretés  $< 1$ ppb) :  $\approx 14.5$  mol/l;
- 6.3** Acide nitrique diluée (1 + 4) : 250 ml d' $\text{HNO}_3$  concentré dans un jaugé de 1000 ml;
- 6.4** Acide chlorhydrique concentré de qualité pour analyse (impuretés  $< 1$ ppb) :  $\approx 12$  mol/l;
- 6.5** Solution d'acide ascorbique 100 g/l : dissoudre 10 g d'acide L-ascorbique dans l'eau dans une fiole de 100 ml et compléter au volume. Préparer cette solution chaque semaine.
- 6.6** Solution de chlorure d'étain (II) ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) : placer 10 g de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dans 30 ml d' $\text{HCl}$  concentré. Transvaser le tout dans un jaugé de 100 ml et compléter avec de l'eau. Préparer cette solution le jour de son utilisation. Si nécessaire, la concentration à blanc du mercure peut être réduite en faisant passer un flux d'azote en fines bulles à travers la solution pendant 30 minutes. Cette concentration peut varier en fonction de l'appareil utilisé.
- 6.7** Argon ou azote : le gaz vecteur doit avoir une pureté de 99.99 %. L'argon est vivement recommandé pour la spectrométrie de fluorescence atomique, du fait d'une sensibilité supérieure à l'azote.
- 6.8** Solution mère de mercure 1000 mg/l (solution mère du commerce certifiée)
- 6.9** Matériaux de référence "MRC" : il convient d'utiliser des matériaux de référence certifiés, afin de déterminer les quantités de mercure présentes dans les matériaux de référence utilisés en interne. Les résultats doivent être établis à l'aide de cartes de contrôle au sein du laboratoire. Aucun résultat se situant en dehors d'une limite convenue ne doit être accepté.
- 6.10** Réactif au bromure-bromate de potassium :
- Soit mélanger des volumes égaux de  $\text{KBrO}_3$  0.0333 M et de  $\text{KBr}$  0.2 M fraîchement préparés.
  - Soit utiliser une ampoule à diluer disponible dans le commerce. Le contenu de l'ampoule est placé dans un jaugé de 1000 ml et porté au trait avec de l'eau ultrapure. Cette solution se conserve 1 mois.

## 7. Mode opératoire

### Préparation de l'échantillon

Pour l'analyse en fluorescence atomique, on différencie deux types d'eaux : les eaux propres et les eaux sales.

Les eaux propres (eaux souterraines, eaux de consommation) seront digérées à une température de 35 °C pendant au moins 30 minutes, tandis que pour les eaux sales (eaux de surface, eaux de rejet), la digestion se fera à 95 °C pendant deux heures. Si la coloration jaune due à la présence de brome à l'état libre ne persiste pas après 30 minutes ou au cours du stockage, on rajoute 1 ml de réactif (6.10). On tiendra compte de cet ajout dans le calcul de la concentration réelle.

Après les 30 min. et juste avant l'analyse, on ajoute 1 % de solution d'acide ascorbique (6.5) à l'échantillon digéré pour éliminer le brome libre.

#### 7.1. Solution pour essai

Transvaser 10 ml d'échantillon dans un jaugé de 100 ml en complétant avec de l'eau.

#### 7.2. Solution pour essai à blanc

L'essai à blanc est réalisé en remplaçant l'échantillon par de l'eau ultrapure.

#### 7.3. Préparation des solutions d'étalonnage

Avant chaque série de dosages, préparer un blanc d'étalonnage.

A partir de la solution étalon mère de mercure de 1000 mg/l préparer une solution étalon de mercure à 0.2 mg/l (en passant par des solutions de concentration intermédiaire), préparer à partir de la solution étalon de 0.2 mg/l au moins 5 solutions d'étalonnage couvrant la plage des concentrations à déterminer.

Le mode opératoire suivant peut, par exemple, être mis en œuvre :

V. de solution étalon Hg 0,2 mg/l (ml)	V jaugé (ml)	Concentration en Hg (µg/l)	Compléter à l'acide nitrique dilué
0	100	0	oui
1	100	2	oui
2	100	4	oui
3	100	6	oui
4	100	8	oui
5	100	10	oui

Étalonnage : régler le SFA et le générateur de vapeur froide selon les instructions du fabricant.

#### **7.4. Mesurage de la prise d'essai**

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.

#### **7.5. Établissement de la courbe d'étalonnage**

Courbe ayant en abscisse les concentrations en mercure des solutions d'étalonnage, dont on a soustrait la lecture du blanc d'étalonnage, et les valeurs correspondantes du signal en ordonnée. La courbe doit être linéaire lors de l'utilisation d'un spectromètre de fluorescence atomique.

#### **7.6. Calcul**

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.

#### **7.7. Expression des résultats**

Consigner les résultats à trois chiffres significatifs au maximum, en fonction de la fraction massique obtenue et des données de validation de la méthode.

### **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. Référence

NBN EN ISO 17852 : 2008 – Qualité de l'eau – Dosage du mercure – Méthode par spectrométrie de fluorescence atomique de vapeur froide.

ORIGINAL 2014