

RAPPORT SCIENTIFIQUE ET  
TECHNIQUE

**PROTOCOLES  
D'ÉCHANTILLONNAGE ET  
D'ANALYSE DU MÉTHYLMERCURE  
DANS LES EAUX NATURELLES ET  
LES EAUX USÉES**

Rapport ST-189

# **Protocoles d'échantillonnage et d'analyse du méthylmercure dans les eaux naturelles et les eaux usées**

**Benoit Fortin, Bernadette Quémerais et Daniel Cossa**  
Contamination du milieu aquatique

Centre Saint-Laurent  
Conservation de l'environnement  
Environnement Canada

Avril 1999

## COMMENTAIRES DES LECTEURS

Veillez adresser vos commentaires sur le contenu du présent rapport au Centre Saint-Laurent, Conservation de l'environnement, Environnement Canada – Région du Québec, 105, rue McGill, 7<sup>e</sup> étage, Montréal (Québec), H2Y 2E7.

On devra citer la publication comme suit :

Fortin, B., B. Quémerais et D. Cossa. 1999. *Protocoles d'échantillonnage et d'analyse du méthylmercure dans les eaux naturelles et les eaux usées*. Environnement Canada – Région du Québec, Conservation de l'environnement, Centre Saint-Laurent. Rapport scientifique et technique ST-189, 50 pages.

## **Perspective de gestion**

Le mercure existe sous plusieurs formes chimiques dans l'environnement. Sa forme la plus toxique est le méthylmercure. Ce composé peut être libéré dans l'environnement par des émissions anthropiques ou être produit dans l'eau ou les sédiments par des microorganismes qui convertissent le mercure inorganique en méthylmercure. Grâce à la technique analytique mise au point en 1995 (Quémerais et Cossa, 1995) au Centre Saint-Laurent, la dynamique et les concentrations du mercure total (mercure sous toutes ses formes chimiques) dans l'eau du Saint-Laurent sont mieux connues (Quémerais *et al.*, 1998 et 1999). Par contre, on ne peut en dire autant au sujet du méthylmercure. Afin de compléter nos connaissances sur le comportement des différentes espèces mercuriques dans l'eau du fleuve, il a semblé essentiel de doter le laboratoire du Centre Saint-Laurent d'une méthode analytique spécifique de la forme la plus toxique du mercure à l'état de traces.

## **Management Perspective**

Mercury is known to be present in several forms in nature. Since the methylmercury (organic mercury) is highly toxic, its sources and behaviors are of great interest. It can be released into the environment by all kinds of anthropogenic emissions or produced by micro-organisms, which can thus convert inorganic mercury to methylmercury. Thanks to the analytic protocol developed by the St. Lawrence Center in 1995 (Quémerais et Cossa, 1995), the concentrations and dynamic of the total mercury (under all of its forms) in the water of the St. Lawrence River are now better known (Quémerais *et al.*, 1998 and 1999). However, the same cannot be said about the methylmercury. To complete our knowledge of the behavior of mercury, it was deemed important to develop an analytic technique that could detect the most toxic form of mercury at trace levels.



## Résumé

Ce document se veut un complément du rapport *Protocoles d'échantillonnage et d'analyse du mercure dans les eaux naturelles* (Quémerais et Cossa, 1995). Il contient les techniques spécifiques de préparation du matériel, d'échantillonnage, de préparation d'échantillons et d'analyse du méthylmercure dans des filtrats d'eau naturelle et d'eaux usées. On y trouve également une liste exhaustive du matériel nécessaire aux différentes étapes. La méthode d'analyse choisie consiste en une distillation du filtrat, suivie d'une éthylation en phase aqueuse, permettant la préconcentration sur un matériel adsorbant. Les composés mercuriels préconcentrés sont ensuite séparés par chromatographie en phase gazeuse puis détectés par fluorescence atomique. Les contrôles de qualité ont montré des blancs de chimie de l'ordre de 3 pg et une limite de détection de l'ordre de 19 pg. La précision et la reproductibilité (10 %) de la méthode ont été testées en participant à un exercice d'intercomparaison international effectué sur des échantillons d'eau naturelle.

## **Abstract**

This document is a follow up to the report *Procedures for Sampling and Analysis of Mercury in Natural Waters* (Quémerais et Cossa, 1995). You will find specific techniques on material preparations, sampling, sample preparations and analysis of methylmercury in filtered water samples. It also includes a complete list of required materials for all of the analytical and the sampling procedures for wastewater and natural water. The analytical steps are: a distillation of the filtered samples followed by an aqueous phase ethylation, a pre-collection on a solid sorbent, a gas chromatography separation and an atomic fluorescence detection. The results of the tests showed that the analytical blanks were in the order of 3 pg with a detection limit of 19 pg and a reproducibility of 10%. The accuracy of this methylmercury determination method was tested by the participation to an international intercalibration exercise.

# Table des matières

RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	vi
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES TABLEAUX	x
<b>1 INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
1.1 PROBLÉMATIQUE GÉNÉRALE	1
1.1.1 Le méthylmercure dans le milieu naturel	1
1.1.2 Le cycle du mercure	2
1.2 LE CAS DU SAINT-LAURENT	3
<b>2 PRÉPARATION DES RÉACTIFS ET DE LA SOLUTION ÉTALON</b>	<b>6</b>
2.1 PRÉPARATION DU TAMPON À L'ACIDE ACÉTIQUE	6
2.2 PRÉPARATION DU KOH 2 %	6
2.3 PRÉPARATION DU TÉTRAÉTHYLBORATE DE SODIUM, $\text{NAB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 1 %	7
2.4 PRÉPARATION DE L'APDC (DITHIOCARBAMATE D'AMMONIUM- PYRROLIDINE) 1 %	7
2.5 PRÉPARATION DE LA SOLUTION ÉTALON DE MÉTHYLMERCURE (MeHg)	8
2.5.1 Solution étalon de départ (1 mg/mL)	8
2.5.2 Solutions étalons diluées	8
<b>3 PROTOCOLES DE LAVAGE</b>	<b>9</b>
3.1 FLACONS ET MATÉRIEL D'ANALYSE	9
3.1.1 Matériel neuf (Quémérais et Cossa, 1995)	9
3.1.2 Flacons de stockage et d'échantillonnage (Horvat <i>et al.</i> , 1993; Liang <i>et al.</i> , 1994b)	9
3.1.3 Matériel servant à l'éthylation et à la distillation	9
3.2 LAVAGE DES FILTRES	10
3.2.1 Filtres en fibre de verre (type GF/F®, Watman)	10
3.3 PRÉPARATION DU MATÉRIEL EN VERRE	10
<b>4 PROTOCOLES D'ÉCHANTILLONNAGE ET D'ANALYSE</b>	<b>11</b>
4.1 ÉCHANTILLONNAGE	11
4.2 FILTRATION	11
4.3 DISTILLATION	13
4.3.1 Principe de la méthode	13



4.4	ÉTHYLATION	15
4.4.1	Principe de la méthode	15
4.5	ANALYSE	18
<b>5</b>	<b>CALIBRATION DE LA MÉTHODE</b>	19
5.1	DÉTECTION	19
5.1.1	Dosage de l'étalon gazeux (Quémerais et Cossa, 1995)	19
5.2	ÉTHYLATION	21
5.2.1	Blancs	21
5.2.2	Rendement de l'éthylation de contrôle	21
5.2.3	Limites de détection	22
5.3	DISTILLATION	23
5.3.1	Blancs	23
5.3.2	Échantillons de contrôle	23
5.3.3	Justesse	24
<b>6</b>	<b>GESTION DES DÉCHETS</b>	26
6.1	LE TÉTRAÉTHYLBORATE DE SODIUM	26
6.2	LA SOLUTION ÉTALON DE MÉTHYLMERCURE	26
6.3	LES SOLVANTS ORGANIQUES	26
<b>7</b>	<b>CONCLUSION</b>	27
	<b>RÉFÉRENCES</b>	28
	<b>ANNEXES</b>	33
	1 Matériel nécessaire à l'échantillonnage et à l'analyse du méthylmercure	34
	2 Table de densité de vapeur de mercure élémentaire, $Hg^0$ , en fonction de la température	38
	3 Valeur du $t$ de Student pour un seuil de confiance de 99 %	39

## Liste des figures

1	Schéma du montage de filtration	12
2	Schéma du montage de distillation	14
3	Schéma du montage de l'éthylation	16
4	Schéma de la ligne analytique	17
5	Solution étalon de mercure	20

## Liste des tableaux

1 Variations journalières des analyses d'étalons gazeux de Hg <sup>0</sup>	19
2 Variations journalières des moyennes des blancs d'éthylation	21
3 Variations journalières de l'éthylation de solutions étalons et limites de détection	22
4 Variations journalières des moyennes des blancs de distillation	23
5 Pourcentage de récupération de l'analyse des ajouts dosés	24
6 Résultats de l'exercice d'intercalibration	25

# 1 Introduction

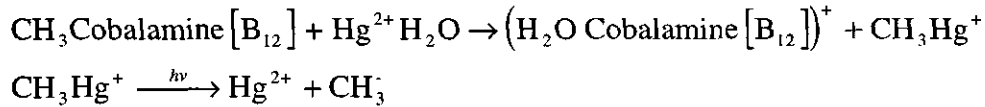
## 1.1 PROBLÉMATIQUE GÉNÉRALE

### 1.1.1 Le méthylmercure dans le milieu naturel

Les composés de mercure se divisent en deux classes chimiques principales : le mercure inorganique qui inclut le mercure élémentaire, et le mercure organique qui comprend le méthylmercure (Fitzgerald, 1989; Goyer, 1991). Liquide et volatil à température ambiante, le mercure élémentaire ( $\text{Hg}^0$ ) est un élément-trace de l'écorce terrestre. Le mercure inorganique existe aussi sous forme oxydée, soit à l'état mercurieux ( $\text{Hg}^+$ ) ou mercurique ( $\text{Hg}^{2+}$ );  $\text{Hg(II)}$  est l'espèce inorganique la plus abondante dans l'environnement (Horvat, 1996). Parmi les formes organiques, les formes méthylées sont les plus connues, le  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$  (diméthylmercure) et le  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  (monométhylmercure ou MeHg). D'un point de vue géochimique, le mercure est un élément très intéressant à cause de sa diversité de formes physico-chimiques. Mais c'est la très grande toxicité du méthylmercure qui attire le plus l'attention des gestionnaires de l'environnement et des chercheurs (Moore et Ramamoorthy, 1984; Goyer, 1991; Clarkson, 1992; Liang *et al.*, 1994b; Horvat, 1996).

L'addition d'un radical méthyl ( $\text{CH}_3$ ) au mercure inorganique divalent ( $\text{Hg}^{2+}$ ), ou méthylation, résulte principalement de l'activité bactérienne en conditions anaérobies, en particulier dans les sédiments (Fitzgerald, 1989; Tremblay *et al.*, 1996; Caricchia *et al.*, 1997). Le méthylmercure libre ou complexé ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  ou, par exemple,  $\text{CH}_3\text{HgCl}$ ) est plus soluble dans l'eau que le mercure élémentaire. Il est également beaucoup plus toxique et s'accumule dans la chaîne alimentaire. La méthylation a lieu dans les différents compartiments des milieux naturels, tant aquatiques que terrestres (Clarkson, 1992). La teneur et la nature des matières organiques présentes, l'acidité du milieu et les conditions oxydo-réductrices sont les principaux paramètres qui contrôlent les processus de méthylation et de déméthylation (Moore et Ramamoorthy, 1984). On suppose que les réactions de méthylation-déméthylation sont très répandues dans la nature et que chaque écosystème a son propre état d'équilibre par rapport à chaque espèce de mercure (Jackson, 1993). La formation de méthylmercure (MeHg) semble dépendre, en premier lieu, des conditions environnementales et non de l'abondance de mercure inorganique (Jackson, 1993).

Les réactions de méthylation et déméthylation les plus souvent évoquées sont les suivantes (Moore et Ramamoorthy, 1984; Tremblay, 1993) :



### 1.1.2 Le cycle du mercure

Le cycle biogéochimique du mercure peut être résumé comme suit. Le mercure est naturellement présent dans l'environnement. On le trouve principalement dans la croûte terrestre sous forme élémentaire ( $\text{Hg}^0$ ) et de cinabre ( $\text{HgS}$ ) (Fitzgerald, 1989; Horvat, 1996). Ce mercure peut être émis dans l'atmosphère par une activité géologique quelconque (Goyer, 1991; Clarkson, 1992). Il existe également des sources anthropique de mercure (Hintelmann et Wilken, 1993). Les plus importantes sont la combustion de charbon (Goyer, 1991; Clarkson, 1992; Horvat, 1996), l'incinération de déchets (Moore et Ramamoorthy, 1984; Clarkson, 1992) et celle de cadavres; l'incinération de ces deux derniers libèrent en particulier du  $\text{Hg}^0$  contenu dans les piles et les amalgames dentaires.

On retrouve dans l'atmosphère les formes volatiles du mercure : le mercure élémentaire (> 80 %), mais aussi le diméthylmercure et le méthylmercure (molécules qui représentent moins de 5 % du mercure total) (Vandal *et al.*, 1993). Avec un temps de résidence dans l'atmosphère de l'ordre d'une année, le mercure élémentaire peut être transporté sur de longues distances. Sous l'action du rayonnement ultraviolet et de son interaction avec des radicaux libres ou avec l'ozone, le  $\text{Hg}^0$  est oxydé en  $\text{Hg(II)}$  (Tremblay, 1993). Ce mercure oxydé est déposé par les précipitations avec des traces de  $\text{MeHg}$  sur les sols et dans les eaux. Dans ces milieux, le  $\text{Hg(II)}$  et le  $\text{MeHg}^+$  ont une forte affinité pour les matières organiques dissoutes (en particulier les acides fulviques) et les particules en suspension organiques ou inorganiques (détritus organiques, plancton, argiles, oxyhydroxydes, etc.) (Quémerais *et al.*, 1998). En eau douce, le méthylmercure représente 1 à 10 % du mercure total (Horvat, 1996). Dans l'eau de mer, cette proportion est inférieure, alors que l'on retrouve le mercure inorganique sous forme complexée (Mason et Fitzgerald, 1996; Cossa *et al.*, 1996a et 1997).

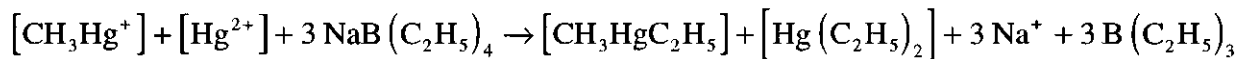
Le méthylmercure s'accumule dans les réseaux trophiques. Du fait de la présence de composés neutres de petite taille ( $\text{MeHgCl}$ ,  $\text{MeHgOH}$ ), cette molécule est rapidement introduite dans les organismes vivants et s'y accumule en raison de son affinité pour les protéines (Mason *et al.*, 1996). Il est d'abord absorbé par le phytoplancton puis par les divers consommateurs de l'écosystème (Plourde *et al.*, 1997). Le méthylmercure possède un taux d'assimilation plus élevé et un temps de rétention plus long que le mercure inorganique. Il est ainsi largement responsable de l'accumulation de mercure dans les organismes (bioaccumulation) et du transfert de l'élément d'un niveau trophique à un autre (bioamplification) (Horvat, 1996; Tremblay *et al.*, 1996). Il constitue ainsi la forme la plus abondante de mercure dans les organismes situés les plus hauts dans la chaîne trophique. Par exemple, le MeHg représente de 2 à 28 % du mercure total dans les végétaux, de 20 à 80 % chez les invertébrés, de 85 à 95 % chez les poissons et enfin de 98 à 100 % chez les prédateurs de dernier niveau, tels les oiseaux et les mammifères (Moore et Ramamoorthy, 1984; Bloom, 1992; Horvat, 1993; Tremblay, 1993; Tremblay *et al.*, 1996).

Lorsque les plantes et les animaux meurent, le mercure et le méthylmercure sont restitués aux sols ou aux eaux où peuvent s'exercer la réduction, la méthylation et la déméthylation. Ainsi, le mercure peut être remobilisé dans l'atmosphère ou être piégé dans les sédiments. Ce dernier processus, ou puits géochimique, est souvent constitué par les sédiments anoxyques où le mercure se trouve sous forme de  $\text{HgS}$  ou associé aux sulfures de fer.

## 1.2 LE CAS DU SAINT-LAURENT

Grâce au plan d'action Saint-Laurent Vision 2000, la dynamique du mercure dans le fleuve est mieux connue (Cossa *et al.*, 1998; Quémerais *et al.*, 1998 et 1999). Cependant des études spécifiques sur ses formes méthylées n'existent pas. Sachant que la toxicité du mercure provient de cette forme, il semble donc primordial d'entreprendre des études sur la répartition de ces espèces chimiques dans le système fluvial du Saint-Laurent. Selon la littérature, dans l'eau douce, de 1 à 10 % du mercure total est sous forme de méthylmercure (Moore et Ramamoorthy, 1984; Tremblay, 1993). On peut donc s'attendre à en mesurer des concentrations dans le fleuve à la hauteur de Québec qui varient de 0,005 à 0,06 ng/L en phase dissoute. Ces niveaux de concentration sont très difficiles à mesurer.

Selon plusieurs auteurs la méthode d'analyse la plus sensible consiste en une chromatographie en phase gazeuse couplée à une détection par fluorescence, précédée d'une éthylation. Cette méthode initialement décrite par Bloom (1989) a été améliorée à plusieurs reprises, en particulier pour éviter les interférences survenant lors de l'éthylation (Horvat, 1996). Cette méthode a été choisie et adaptée pour les conditions (débits de gaz, réglage des températures, etc.) du laboratoire du Centre Saint-Laurent; en voici un résumé. Après sa filtration, l'échantillon subit une distillation afin de séparer le méthylmercure de toutes les sources possibles d'interférence durant l'éthylation (chlorures, matières organiques) (Drabaek et Iverfelt, 1995; Liang et coll., 1994a). Durant l'éthylation, qui nécessite un pH entre 4 et 5, les diverses espèces mercuriques réagissent avec le tétraéthylborate de sodium :



Le méthylmercure est donc converti en méthyléthylmercure, tandis que le mercure divalent est converti en diéthylmercure. Ces nouvelles espèces de mercure sont volatiles à la température ambiante et peuvent donc être purgées de la solution et récoltées sur un matériel adsorbant, tel le Tenax® proposé par Liang *et al.* (1995). Le Tenax est ensuite installé sur la ligne chromatographique pour y être chauffé et ainsi libérer les composés mercuriques adsorbés. Ces derniers sont ensuite séparés par chromatographie (Chromosorb OV-3 15 %) en phase gazeuse (GC) et pyrolysés sous forme de  $\text{Hg}^0$  dans un four, pour finalement être détectés par fluorescence atomique (AFS) (Liang *et al.*, 1994a; Horvat, 1996; Weber, 1997). Le montage (voir la figure 4) conçu par le Centre Saint-Laurent compte en plus un injecteur (obturateur à membrane) par où du mercure gazeux est injecté. Ce dernier est utilisé afin de calibrer le système de détection en injectant 5 ou 10  $\mu\text{L}$  de vapeur d'air saturée de mercure ( $\text{Hg}^0$ ) par l'obturateur à membrane (septum) situé en amont de la colonne de chromatographie.

Les échantillons d'eau doivent être protégés à la fois de la contamination et de la décomposition du méthylmercure; cette dernière est le plus souvent le fait des rayonnements UV. Tout matériel servant à la fabrication ou à la manipulation de l'étalon de MeHg, d'échantillons

contaminés ou de matériaux de référence (MRC) doit être tenu loin des lieux d'analyse et de préparation des échantillons afin d'éliminer les sources de contamination.



## 2 Préparation des réactifs et de la solution étalon

Des gants en polyéthylène doivent être utilisés pour toutes les opérations de préparation et d'utilisation des réactifs.

### 2.1 PRÉPARATION DU TAMPON À L'ACIDE ACÉTIQUE

Réaliser toutes les étapes sous une hotte chimique de classe 100. Préparer le tampon dans un ballon jaugé de 100 mL et le conserver dans une bouteille en Téflon de 125 mL préalablement lavée. Ce tampon sert à stabiliser le pH (à  $4,9 \pm 0,3$ ) afin d'avoir des conditions optimales lors de l'éthylation (Bloom, 1989; Liang *et al.*, 1994a et b).

- Peser 27,2 g d'acétate de sodium anhydre (Baker pur à 99,99 %) dans un ballon de 100 mL.
- Ajouter environ 50 mL d'eau Milli-Q®.
- Ajouter 11,8 mL d'acide acétique glacial (Aldrich Chemical à 99,99 %) et agiter afin de dissoudre l'acétate de sodium.
- Compléter à 100 mL avec de l'eau Milli-Q®.
- Transvaser dans la bouteille en Téflon.

La solution tampon peut être stockée plusieurs mois au réfrigérateur. Pour éviter toute contamination, il faut fermer le bouchon à l'aide de pinces multiprises et placer la bouteille dans deux sacs en polyéthylène étanches.

### 2.2 PRÉPARATION DU KOH 2 %

Réaliser toutes les étapes sous une hotte chimique de classe 100. Préparer le KOH 2 % dans une bouteille en Téflon de 125 mL préalablement lavée. Cette solution sert à stabiliser la solution de tétraéthylborate (voir la section 2.3).

- Peser 2,0 g d'hydroxyde de potassium, KOH, (BDH de grade Analar®) dans la bouteille.
- Compléter avec 100 mL d'eau Milli-Q®.

Préparer cette solution juste avant celle du tétraéthylborate de sodium. Serrer le bouchon à l'aide d'une pince multiprises.

### 2.3 PRÉPARATION DU TÉTRAÉTHYLBORATE DE SODIUM, $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 1 %

Réaliser toutes les étapes sous atmosphère d'azote contrôlée, car le tétraéthylborate se décompose en présence d'oxygène. Préparer le  $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  dans la bouteille en Téflon de 125 mL contenant la solution de KOH 2 % (voir la section 2.2), puis le répartir dans des fioles en Téflon de 600  $\mu\text{L}$  (Savillex) munies de bouchons à dessus ouvert avec cloison en silicone revêtu de Téflon (*septum*), le tout préalablement lavé.

- Sous atmosphère d'azote, ouvrir la bouteille contenant le KOH 2 % et y faire barboter de l'azote afin d'en éliminer l'air.
- Ajouter 1 g de tétraéthylborate de sodium (Strem Chemical pur à 98 %), boucher et agiter.
- Remplir les fioles de 600  $\mu\text{L}$  (Savillex) à l'aide d'une pipette.
- Serrer fermement les bouchons (*septum*).
- Avant de fermer la bouteille de 125 mL, l'écraser de façon à chasser le gaz surnageant et serrer le bouchon à l'aide de la pince multiprises.

Le  $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  se conserve au congélateur (Bloom, 1991). Placer la bouteille et les fioles dans deux sacs en polyéthylène étanches. La solution de tétraéthylborate même au congélateur ne se conserve que quelques semaines.

### 2.4 PRÉPARATION DE L'APDC (DITHIOCARBAMATE D'AMMONIUM-PYRROLIDINE) 1 %

Réaliser toutes les étapes sous une hotte chimique de classe 100. Préparer l'APDC 1 % dans une bouteille en Téflon (Savillex) de 30 mL préalablement lavée. Bloom et Vondergeest (1995) ont observé que la reproductibilité de la récupération du méthylmercure lors de la distillation était améliorée par l'ajout d'APDC.

- Peser 0,1 g de l'APDC (Fluka Chemical, pur à 98 %) et le mettre dans la bouteille.
- Ajouter 10 mL d'eau Milli-Q ® et agiter.

L'APDC ne se conserve pas, il faut préparer la solution juste avant son utilisation.

## **2.5 PRÉPARATION DE LA SOLUTION ÉTALON DE MÉTHYLMERCURE (MeHg)**

**ATTENTION! LE MÉTHYLMERCURE EST EXTRÊMEMENT TOXIQUE!**

Réaliser toutes les étapes sous une hotte chimique située dans un autre laboratoire que celui où les analyses seront effectuées, sans éclairage fluorescent afin d'éviter ou de minimiser la réduction du MeHg par les UV. Préparer les solutions étalons de méthylmercure (solution de départ et solutions diluées) dans des fioles jaugées de 100, 50 ou 10 mL en Pyrex préalablement lavées et les transvaser pour leur stockage dans des bouteilles en Téflon (FEP ou PFA) de 125 ou 60 mL (FEP ou PFA) préalablement lavées.

### **2.5.1 Solution étalon de départ (1 mg/mL)**

Dans la bouteille contenant 0,1 g ( $\pm 2\%$ ) de méthylmercure [MeHg, ( $\text{CH}_3\text{HgCl}$  – Ultra Scientific, certifié à 98 %)], ajouter quelques millilitres d'isopropanol (Fisher) et faire dissoudre le MeHg dans un bain à ultrasons. Une fois le MeHg dissous, transférer la solution dans un ballon jaugé de 100 mL, bien rincer la bouteille à l'isopropanol et compléter le ballon à 100 mL avec de l'isopropanol. Transvaser le contenu du ballon jaugé dans un flacon en Téflon de même taille de façon à minimiser le volume d'air dans le flacon.

### **2.5.2 Solutions étalons diluées**

Diluer la solution étalon de départ avec de l'eau Milli-Q® acidifiée au HCl à 0,5 % de type Seastar® jusqu'à obtention de la concentration désirée, soit environ 500 pg/mL. La valeur de la solution la plus diluée (solution d'analyse) est vérifiée analytiquement. Pour ce faire, on considère que le méthylmercure en solution est égal à la différence entre le mercure total et le mercure réactif dosés selon le protocole établi par Quémerais et Cossa (1995).

La solution étalon de départ peut se conserver plusieurs mois à l'abri de la lumière. La solution la plus diluée doit être renouvelée régulièrement. Serrez les bouchons à l'aide d'une pince multiprises et entreposez les bouteilles dans deux sacs de polyéthylène bien fermés et recouverts de papier d'aluminium pour les protéger des rayons UV. On doit conserver la solution étalon de dilution finale au réfrigérateur (Bloom, 1989), tandis que la solution étalon de départ peut être conservée à la température ambiante.

## 3 Protocoles de lavage

Pour toutes les manipulations, il faut porter des gants en polyéthylène. Tout le lavage doit se faire sous une hotte chimique dans un environnement propre et dans des bacs en polyéthylène utilisés uniquement pour le lavage du matériel.

### 3.1 FLACONS ET MATÉRIEL D'ANALYSE

#### 3.1.1 Matériel neuf (Quémerais et Cossa, 1995)

- Laver au détergent de type Extran 300®.
- Rincer à l'eau du robinet puis à l'eau Milli-Q®.
- Immerger dans un bac contenant du  $\text{HNO}_3$  à 50 % (v/v), de type ACS, pendant 10 jours.
- Rincer à l'eau du robinet puis à l'eau Milli-Q®.
- Immerger dans un bac contenant du  $\text{HNO}_3$  à 10 % (v/v), de type ACS, pendant 10 jours.
- Rincer à l'eau Milli-Q®.

#### 3.1.2 Flacons de stockage et d'échantillonnage (Horvat *et al.*, 1993; Liang *et al.*, 1994b)

- Remplir le flacon d'eau Milli-Q® après l'avoir rincé trois fois à l'eau Milli-Q®.
- Ajouter du HCl concentré purifié de type Seastar® pour obtenir une solution à 1 % (v/v).
- Fermer les flacons en utilisant une pince multiprises.
- Mettre les flacons dans deux sacs en polyéthylène bien fermés.

Les flacons peuvent être conservés tels quels dans une armoire jusqu'à emploi.

#### 3.1.3 Matériel servant à l'éthylation et à la distillation

- Rincer abondamment à l'eau Milli-Q®.
- Immerger dans un bac contenant du  $\text{HNO}_3$  à 5 % (v/v) et du HCl à 5 % de type ACS pendant une semaine.
- Rincer à l'eau Milli-Q®.
- Sécher à l'étuve de classe 100.

- Conserver le matériel dans des doubles sacs en polyéthylène.

### **3.2 LAVAGE DES FILTRES**

#### **3.2.1 Filtres en fibre de verre (type GF/F®, Watman)**

- Faire séjourner les filtres dans des bombes en Téflon durant quatre à sept jours dans une solution d'acide, HCl, de 2 à 5 %.
- Rincer à l'eau Milli-Q®.
- Répéter la dernière étape quotidiennement en vérifiant le pH jusqu'à ce qu'il soit neutre.
- Ensuite mettre les filtres au four à 450 °C pendant 24 heures.

### **3.3 PRÉPARATION DU MATÉRIEL EN VERRE**

Le « bulleur » de verre servant à l'éthylation, les colonnes de Tenax® et de chromatographie ainsi que la laine de verre doivent subir un traitement au Sylon-CT comme suit :

- Rincer le matériel avec le Sylon-CT (Supelco, à 5 %, DMDCS, dans du toluène) durant 20 secondes.
- Rincer trois fois au toluène.
- Rincer deux fois au méthanol.
- Faire sécher le matériel de verre sous un flux d'azote.

**ATTENTION! LE SYLON-CT A SON POINT D'ÉBULLITION À 70 °C, ET SON POINT D'ÉCLAIR, À 8 °C. DE PLUS, IL SE DÉCOMPOSE EN PRÉSENCE DE L'AIR. IL FAUT DONC, AVANT L'ENTREPOSAGE, REMPLACER L'AIR DANS LA BOUTEILLE PAR DE L'AZOTE, BIEN FERMER ET SCELLER LE BOUCHON, ET CONSERVER LA BOUTEILLE DANS UN RÉFRIGÉRATEUR ANTI-EXPLOSION.**

## 4 Protocoles d'échantillonnage et d'analyse

L'opérateur doit porter des gants en polyéthylène pour toutes les étapes.

### 4.1 ÉCHANTILLONNAGE

L'échantillonnage s'effectue à l'aide d'un porte-bouteilles (échantillonneur à prélèvements multiples) sur lequel on peut fixer directement les bouteilles en Téflon. On rince alors trois fois les bouteilles. Une fois l'échantillonnage terminé, chaque bouteille est fermée à l'aide d'une pince multiprises et placée dans deux sacs en polyéthylène, puis transportée au laboratoire dans une glacière (à l'abri de la lumière) pour la filtration. On peut également échantillonner directement dans la bouteille ou à l'aide d'un système de pompage tout Téflon (Cossa *et al.*, 1996b).

### 4.2 FILTRATION

La filtration des échantillons doit s'effectuer moins de 4 h après le prélèvement, sous une hotte à flux laminaire de classe 100 ou dans une salle blanche avec la lumière éteinte. Il faut utiliser le montage illustré à la figure 1.

- Installer un filtre GF/F® sur le porte-filtre Nalgene®.
- Mouiller le filtre à l'eau Milli-Q® et bien le placer sur le porte-filtre.
- À deux reprises, verser une partie aliquote de l'échantillon dans la section supérieure du système de filtration (environ 5 mL) afin de rincer cette section, et jeter l'eau.
- À deux reprises, verser une partie aliquote de l'échantillon dans la partie supérieure du système de filtration (environ 5 mL), pomper à l'aide d'une pompe manuelle Nalgene®, rincer la partie réceptrice du système de filtration et récupérer le filtrat de rinçage afin de connaître la quantité totale d'eau filtrée.
- Verser une partie aliquote de l'échantillon préalablement homogénéisé dans le système de filtration, pomper et récupérer le filtrat (noter la quantité d'eau filtrée).
- Récolter le filtrat dans une autre bouteille en Téflon préalablement lavée; rincer la bouteille trois fois avec les premiers millilitres du filtrat (noter la quantité utilisée).
- Acidifier le filtrat à 0,5 % (v/v) avec du HCl purifié de type Seastar® (Cai *et al.*, 1996).

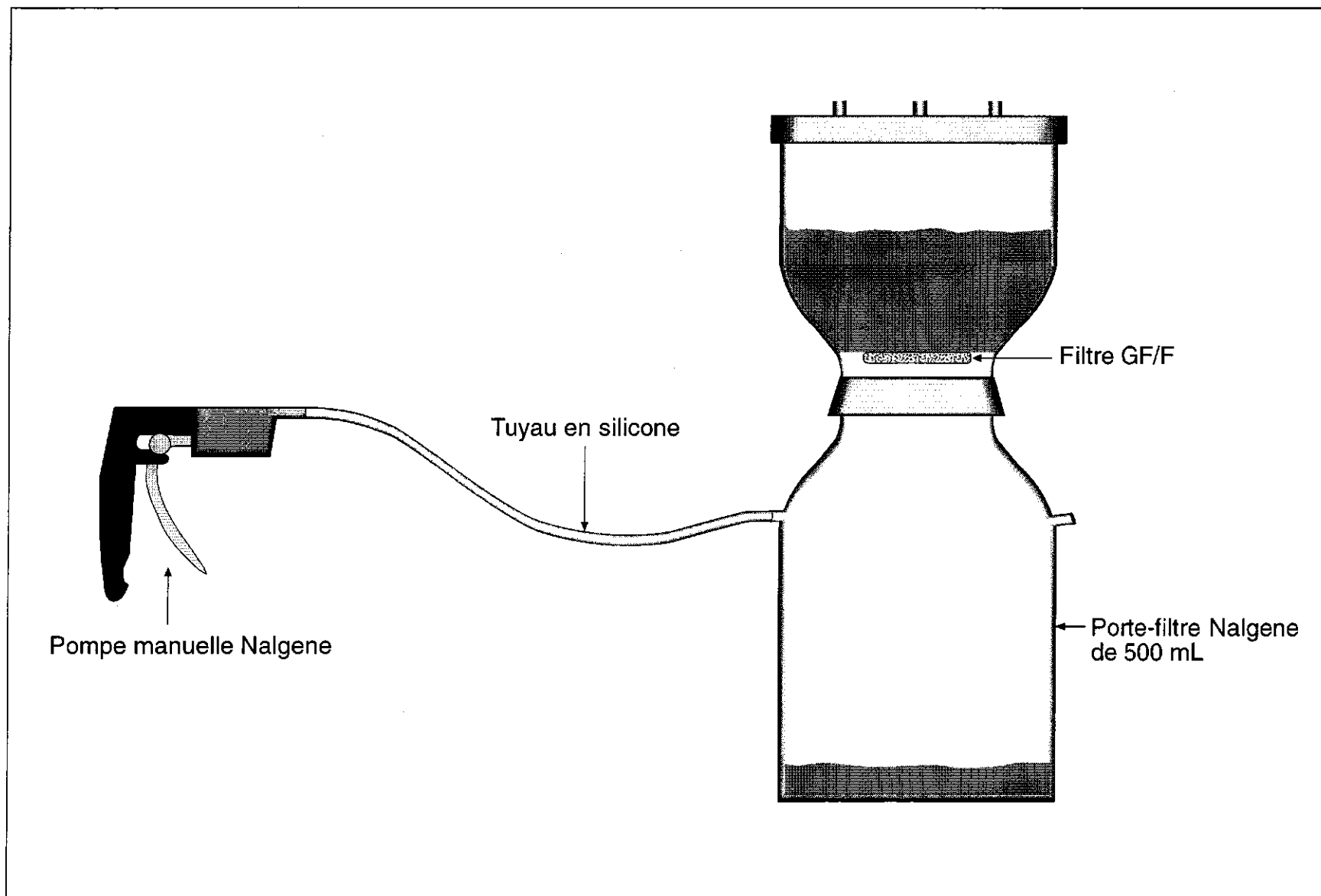


Figure 1 Schéma du montage de filtration

- Bien fermer la bouteille à la pince multiprises, la mettre dans deux sacs en polyéthylène et la recouvrir de papier d'aluminium.
- Conserver la bouteille au réfrigérateur (4 °C) (Bloom, 1989; Horvat *et al.*, 1993); l'analyse doit être faite dans les six mois suivant la filtration.

## 4.3 DISTILLATION

### 4.3.1 Principe de la méthode

La distillation permet d'éliminer les interférences que pourrait causer la matrice d'un échantillon lors de l'éthylation (Bloom, 1992; Horvat *et al.*, 1993).

La distillation doit être effectuée sous une hotte chimique, de classe 100.

- Vérifier le débit du montage pour qu'il soit à environ 60 mL/min, ajuster les valves, puis refermer la bonbonne.
- Démarrer le bloc chauffant pour que sa température soit supérieure à 130 °C (température extérieure des tubes), ce qui correspond à une température intérieure de 95 °C. Attention! les tubes en Téflon peuvent seulement supporter une température de 160 °C.
- Remplir la glacière de glace.
- Dans des bouteilles en Téflon de 60 mL, mettre 40 mL d'échantillon (notez le volume exact) plus un ajout dosé le cas échéant (voir section 5.2.2).
- Dans des bouteilles en Téflon de 125 mL, verser environ 10 mL d'eau Milli-Q®.
- Dans une autre bouteille en Téflon de 30 mL, préparer la solution d'APDC à 1 % (voir la section 2.4).
- Puisque les échantillons sont déjà acidifiés à 0,5 % HCl, ajouter aux échantillons 200 µL d'APDC.
- Installer les différents tubes sur le système, puis ouvrir la bonbonne d'azote (voir la figure 2).
- La distillation doit se dérouler à un rythme de 6 à 8 mL/h.
- Attendre qu'il ne reste qu'environ 5 mL d'échantillon (soit 80 à 85 %), puis arrêter la distillation; noter le volume distillé.
- Arrêter le bullage, rincer comme il faut le tuyau de distillation avec de l'eau Milli-Q® à l'aide d'un flacon laveur.
- Bien fermer les tubes en Téflon à l'aide d'une pince multiprises et les recouvrir de papier d'aluminium pour protéger le distillat des rayons UV.
- Conserver au réfrigérateur pour la nuit.
- Étape suivante : l'éthylation (section 4.4).



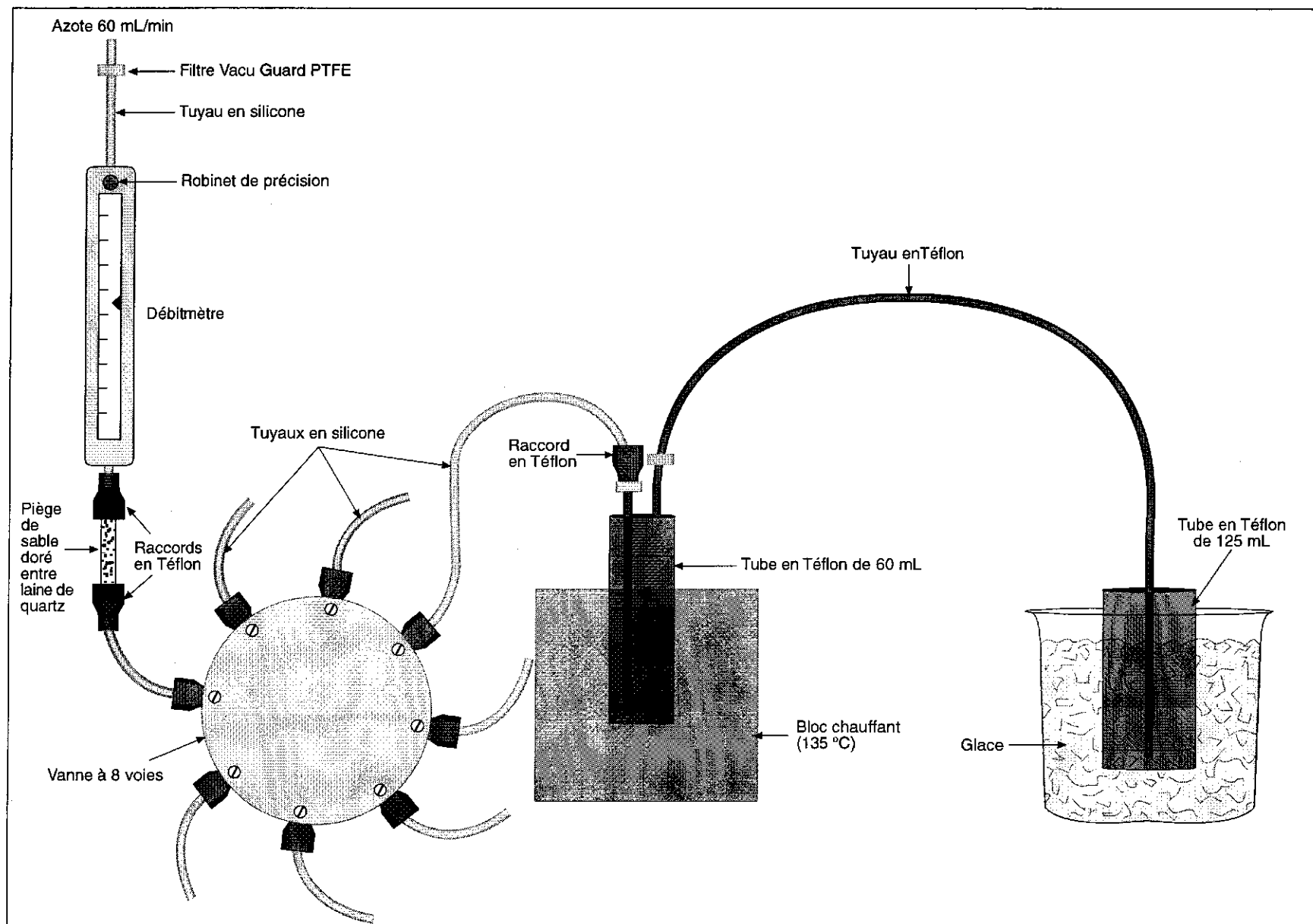
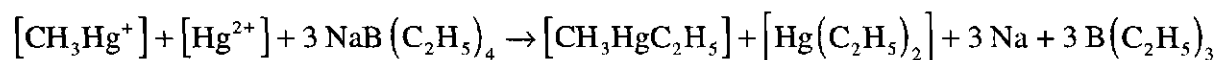


Figure 2 Schéma du montage de distillation

## 4.4 ÉTHYLATION

### 4.4.1 Principe de la méthode

Le but de l'éthylation est de transformer les diverses espèces mercuriques selon la réaction suivante :



À la température de la pièce, ces espèces « éthylées » du mercure sont volatiles et peuvent donc être purgées de la solution pour être collectées sur un matériel adsorbant tel que le Tenax® (Bloom, 1989).

L'éthylation doit se faire sous une hotte chimique et à température ambiante. Placer la colonne de Tenax® de façon que l'extrémité la plus rapprochée du robinet à quatre voies (voir la figure 3) soit celle qui sera la plus près de la colonne de chromatographie en phase gazeuse lors de l'analyse (voir la figure 4) (Liang *et al.*, 1994a).

- Sortir une fiole contenant la solution de tétraéthylborate de sodium du congélateur (5 à 10 minutes avant l'utilisation) pour lui donner le temps de dégeler.
- Verser la solution obtenue après distillation dans le « bulleur » de 250 mL en verre (préalablement lavé au Sylon-CT).
- Compléter à environ 100 mL avec de l'eau Milli-Q®.
- À l'aide d'une pipette, ajouter à l'échantillon 400 µL de tampon à l'acétate et bien mélanger.
- Dans le cas d'une calibration, y ajouter la solution étalon de méthylmercure (environ 10 µL) et bien mélanger (voir la section 5.2.2).
- À l'aide d'une seringue, ajouter 100 µL de la solution de tétraéthylborate de sodium en prenant bien soin de ne pas introduire de l'air dans la fiole. De plus, l'aiguille de la seringue doit être immergée dans l'échantillon lors de l'injection pour minimiser le contact de la solution de tétraéthylborate avec l'air.
- Mettre rapidement la bouteille sur le système d'éthylation (figure 3). Laisser le robinet à quatre voies en circuit fermé et laisser réagir durant 15 minutes en agitant avec un agitateur magnétique.
- Remettre au congélateur la fiole de tétraéthylborate de sodium.
- Tourner le robinet à quatre voies afin de faire barboter l'azote ultrapur (300 mL/min) durant 12 minutes tout en maintenant l'agitation magnétique.
- Faire sécher le Tenax® durant 7 min sous un débit d'azote d'environ 150 mL/min.

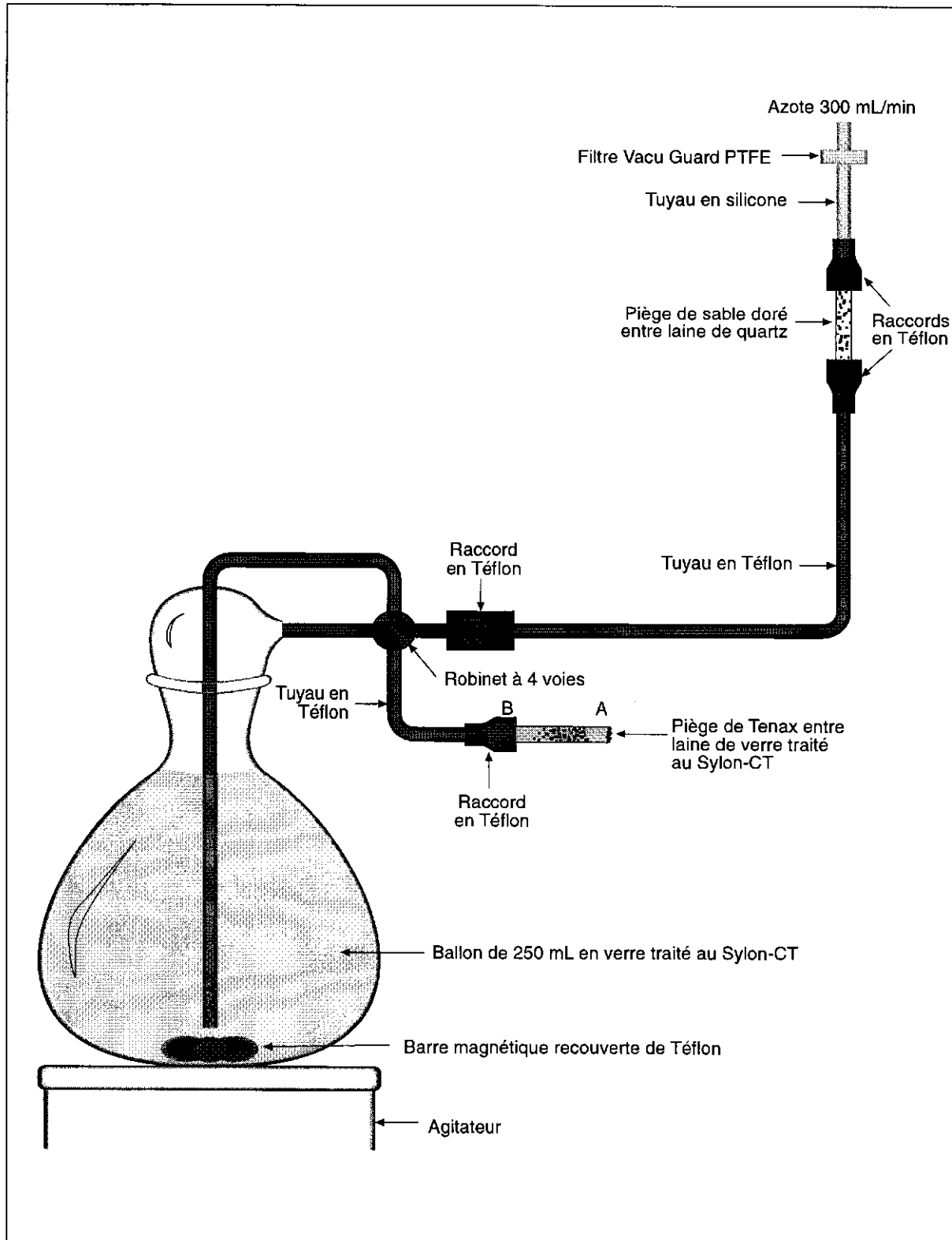


Figure 3 Schéma du montage de l'éthylation

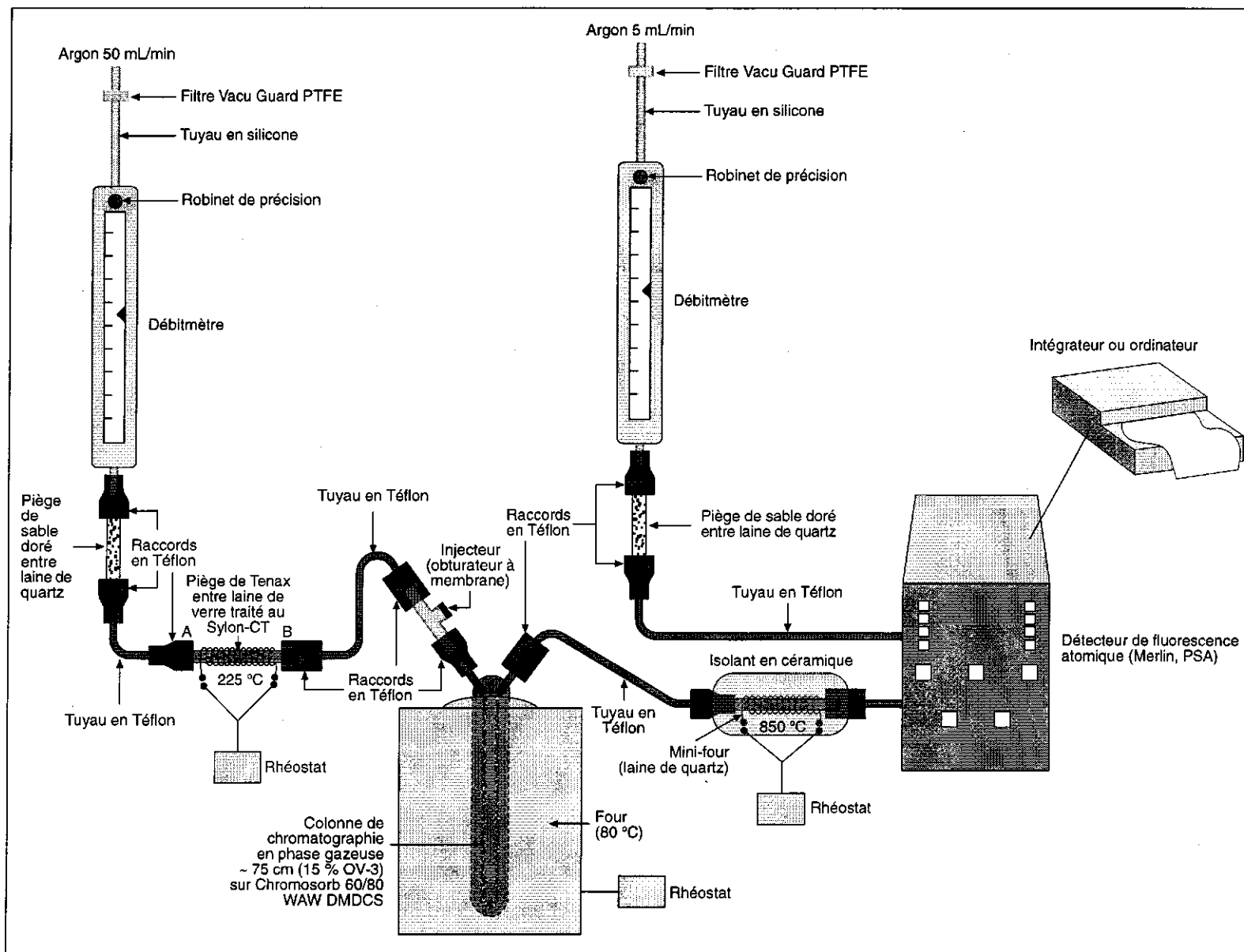


Figure 4 Schéma de la ligne analytique

- Jeter l'échantillon et rincer trois fois le « bulleur » à l'eau Milli-Q®.
- Placer le Tenax® sur le système d'analyse (figure 4; section 4.5).

#### 4.5 ANALYSE

Il est très important de placer la colonne de Tenax® à l'inverse de sa position dans l'étape précédente, c'est-à-dire de façon que l'extrémité la plus rapprochée de la colonne de chromatographie de chromosorb OV-3 à 15 % (voir la figure 4) soit la même que celle qui était adjacente au robinet à quatre voies lors de l'éthylation (voir la figure 3).

- En début de journée, vérifier que le four contenant la colonne du chromatographe (chromosorb OV-3 à 15 %, de 75 cm de longueur) soit à une température d'environ 80 °C; ouvrir les conduites de gaz (argon ultrapur) et ajuster les débits à 615 mL/min pour la gaine (pour un appareil Merlin® du PSA) et à 50 mL/min pour le gaz porteur. Chauffer à 850 °C le mini-four qui sert à décomposer les diverses formes de mercure en Hg<sup>0</sup>, et démarrer finalement le détecteur de fluorescence (Merlin®, PS Analytical) ainsi que le dispositif d'enregistrement (ordinateur ou intégrateur).
- Après l'éthylation, placer le Tenax® sur la ligne analytique.
- Chauffer le Tenax pour qu'il atteigne une température interne de 200 °C en 30 secondes puis arrêter l'élément chauffant (attention à ne pas surchauffer le Tenax® car on peut le détruire si la température dépasse 350 °C).

## 5 Calibration de la méthode

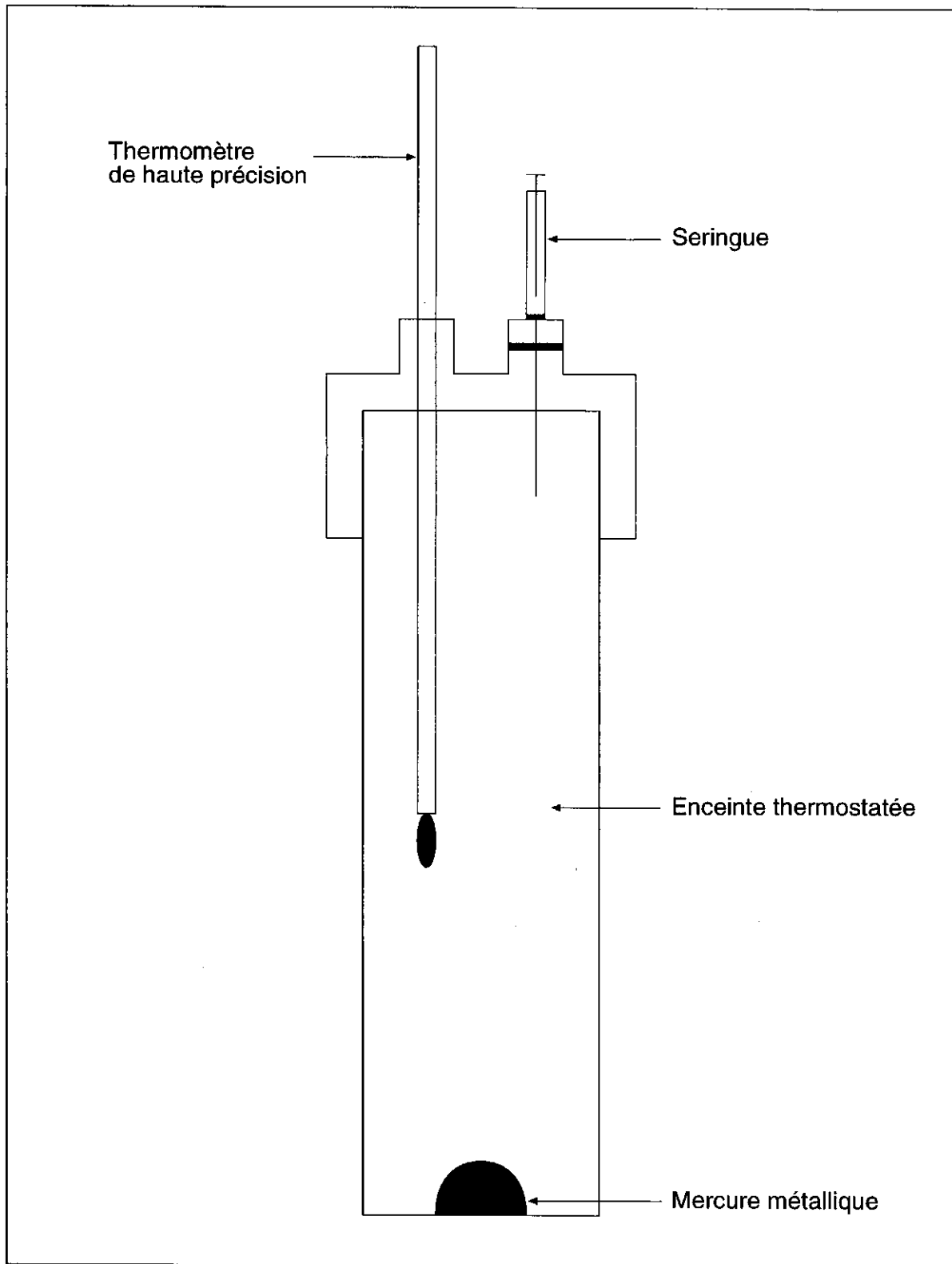
### 5.1 DÉTECTION

#### 5.1.1 Dosage de l'étalon gazeux (Quémerais et Cossa, 1995)

La calibration du système de détection se fait en injectant 5 ou 10  $\mu\text{L}$  de vapeur d'air saturée en mercure ( $\text{Hg}^0$ ) par la membrane d'injection (septum) située en amont de la colonne de chromatographie (voir la figure 4). La quantité de mercure (en picogrammes) injectée se calcule en multipliant le volume injecté (5 ou 10  $\mu\text{L}$ ) par la densité de vapeur de mercure (en  $\text{ng}/\text{cm}^3$  ou  $\text{pg}/\mu\text{L}$ ) à la température considérée (annexe 2). À la température du laboratoire, 5  $\mu\text{L}$  de vapeur d'air saturée contiennent environ 80 pg de mercure. Le signal de fluorescence est évalué à partir de l'aire du pic obtenu à l'aide d'un intégrateur digital ou analogue. L'étalon de « vapeur saturée » est injecté régulièrement en triplicata de façon à suivre dans le temps une éventuelle dérive de la sensibilité de l'appareil. Les moyennes et écarts types des étalons obtenus lors des premiers essais sont reportés au tableau 1; ils permettent de constater le type de variations rencontrées.

**Tableau 1**  
**Variations journalières des analyses d'étalons gazeux de  $\text{Hg}^0$**

Journée d'analyse	Moyenne (pg/unité d'aire)	Écart type (pg/unité d'aire)
21 juillet 1997 ( $n = 32$ )	5,96	0,39
31 juillet 1997 ( $n = 36$ )	8,21	0,69
4 septembre 1997 ( $n = 24$ )	7,91	0,50
8 septembre 1997 ( $n = 27$ )	8,79	0,74
12 septembre 1997 ( $n = 33$ )	10,90	0,80
18 septembre 1997 ( $n = 30$ )	6,60	0,50
19 septembre 1997 ( $n = 23$ )	6,89	0,58
24 septembre 1997 ( $n = 38$ )	8,89	0,54
3 octobre 1997 ( $n = 34$ )	10,82	0,63



**Figure 5** Solution étalon de mercure

La reproductibilité de la réponse de l'appareil sur une journée d'analyse est toujours inférieure à 8 %. Une variation supérieure à 10 % pourrait indiquer une fuite (soit au niveau de la ligne analytique, soit au niveau de la seringue), des opérations qui ont été mal reproduites par l'opérateur ou un mauvais fonctionnement de l'appareil. La quantification du méthylmercure contenu dans les blancs et les échantillons se fait en multipliant l'aire du pic (unité d'aire) par la réponse moyenne obtenue pour l'étalon gazeux (pg/unité d'aire).

## 5.2 ÉTHYLATION

### 5.2.1 Blancs

Typiquement, un blanc d'éthylation est la quantité de méthylmercure présent dans les solutions mélangées, soit l'eau Milli-Q® + 400 µL de tampon à l'acétate + 100 µL de tétraéthylborate de sodium. La moyenne obtenue à partir des blancs lors des tests est de l'ordre de 3 pg de méthylmercure. Les blancs varient selon la journée d'analyse, et il est donc nécessaire de faire au moins deux blancs de chimie au cours d'une journée d'analyse (voir tableau 2).

NOTE : LA TENEUR DE CERTAINS BLANCS N'A PU ÊTRE DÉTECTÉE CAR LE SIGNAL OBTENU SE CONFONDAIT AVEC LA LIGNE DE BASE.

**Tableau 2**  
**Variations journalières des moyennes des blancs d'éthylation**

Journée d'analyse	Valeur obtenue (pg)
21 juillet 1997	< 1,4
31 juillet 1997	1,8
5 août 1997	< 1,4
4 septembre 1997	4,2
8 septembre 1997	6,5
12 septembre 1997	1,7
24 septembre 1997	10,3

### 5.2.2 Rendement de l'éthylation de contrôle

Même s'il n'existe aucun matériau de référence certifié (MRC) pour le mercure ou le méthylmercure dissous dans l'eau, l'utilisation d'une solution étalon, dont la concentration est



connue (voir paragraphe 2.5), permet de vérifier le rendement de l'éthylation. Pour un contrôle de la qualité acceptable, il faut procéder à au moins deux éthylations de contrôle avant de commencer l'analyse des échantillons. Les taux d'éthylation obtenus varient de 70 à 110 % (tableau 3).

### 5.2.3 Limites de détection

Étant donné que les résultats de certains blancs d'éthylation n'étaient pas détectables, la limite de détection a été déterminée à partir du rendement de l'éthylation de contrôle à l'aide de la méthode de calcul suggérée par Howard et Statham (1993). La limite de détection est dans ce cas calculée comme  $t$  fois l'écart type obtenu lors de la mesure de solutions étalons de méthylmercure :

$$\text{LDM} = t \times \text{écart type}$$

où le  $t$  de Student dépend du nombre d'injections de la solution étalon (voir l'annexe 3).

**Tableau 3**  
**Variations journalières de l'éthylation de solutions étalons et limites de détection**

Journée d'analyse	Quantité ajoutée (pg)	Valeur obtenue (pg)	Écart type (pg)
5 septembre 1997	56	63,41	
8 septembre 1997 ( $n = 3$ )	56	58,29	6,54
12 septembre 1997 ( $n = 3$ )	56	48,00	7,88
18 septembre 1997 ( $n = 4$ )	56	48,88	6,34
19 septembre 1997 ( $n = 6$ )	56	50,27	4,09
23 septembre 1997 ( $n = 4$ )	56	53,28	6,50
24 septembre 1997	56	66,90	
3 octobre 1997 ( $n = 2$ )	56	62,68	5,51
6 octobre 1997	56	47,09	

Si

- la moyenne des standards = 53,27 pg,
- l'écart type = 7,54 pg,
- et le nombre d'échantillons = 24,
- alors le  $t$  de Student = 2,49

Par conséquent, la limite de détection est de 19 pg.

### 5.3 DISTILLATION

#### 5.3.1 Blancs

Les blancs de distillation proviennent du méthylmercure présent dans l'eau Milli-Q® utilisée + 200 µL d'APDC + celui provenant de l'éthylation. Comme les blancs peuvent varier d'une distillation à l'autre, il faut en faire plusieurs par distillation. La moyenne obtenue, lors des essais, est de l'ordre de 3 pg de méthylmercure (tableau 4).

**Tableau 4**  
**Variations journalières des moyennes des blancs de distillation**

Journée d'analyse	Valeur obtenue (pg)
5 août 1997	< 1,37
12 août 1997	< 1,26
13 août 1997	< 1,20
9 septembre 1997	1,60
24 septembre 1997	8,35

#### 5.3.2 Échantillons de contrôle

Le contrôle de la qualité s'effectue par ajouts dosés. Il est recommandé de faire au moins un ajout dosé par distillation. La quantité de solution étalon ajoutée doit être semblable à la quantité de MeHg présent dans les échantillons analysés. Les taux de récupération obtenus pour

les premières éthylations de contrôle varient entre 70 et 101 % (tableau 5). Il est bon de noter que ces taux de récupération comprennent celui de l'étape de l'éthylation.

**Tableau 5**  
**Pourcentage de récupération de l'analyse des ajouts dosés**

Journée d'analyse	% de récupération
31 juillet 1997	74
5 août 1997	101
12 août 1997	70

### 5.3.3 Justesse

À l'heure actuelle, il n'existe pas de matériau de référence certifié pour le mercure ou le méthylmercure dissous dans l'eau. Ainsi, le seul moyen de vérifier la justesse de la méthode consiste à participer à des exercices de comparaison interlaboratoires. L'exercice auquel nous avons participé consistait à analyser des échantillons envoyés à des laboratoires reconnus pour leur expertise en matière de dosage du méthylmercure. Afin de vérifier le bon fonctionnement global de la méthode, incluant la ligne analytique, l'éthylation et la distillation, nous avons analysé des échantillons provenant de l'exercice d'intercalibration. Les échantillons (MIP-1-96) proviennent d'une campagne d'échantillonnage faite en 1996 par le laboratoire Frontier Geosciences dans les Everglades, Floride. Le tableau 6 montre les valeurs obtenues pour les deux échantillons par le laboratoire régional d'Environnement Canada ainsi que la moyenne obtenue par les autres laboratoires impliqués. Il révèle également la concordance des résultats obtenus par le laboratoire du Centre Saint-Laurent avec ceux des autres laboratoires participants à l'exercice d'intercalibration. L'échantillon, MIP-1-96 Spike n° 114, a été analysé à cinq reprises par notre laboratoire, et les résultats montrent un écart type inférieur à 10 %. Cet exercice d'intercalibration permet de conclure que le laboratoire du Centre Saint-Laurent est en mesure de déterminer les concentrations d'échantillons dissous en MeHg dans les échantillons d'eau naturelle.

**Tableau 6**  
**Résultats de l'exercice d'intercalibration**

	Laboratoire du Centre Saint-Laurent		Laboratoires participants (moyenne)	
	Moyenne (pg/L)	Écart type (pg/L)	Moyenne (pg/L)	Écart type (pg/L)
MIP-1-96 Spike n° 114	1613	157	1599	443
MIP-1-96 Not Spike n° 067	160	-	169	58

Remarque. – Source des échantillons MIP-1-96, Frontier Geosciences.

## **6 Gestion des déchets**

### **6.1 LE TÉTRAÉTHYLBORATE DE SODIUM**

Le tétraéthylborate de sodium produit des gaz toxiques et est inflammable. Par conséquent, il est recommandé pour la gestion de ce déchet de verser tout résidu dans un bécher contenant du HCl 6N sous la hotte chimique; le triéthyle de bore s'évapore dans l'atmosphère pour ensuite s'oxyder en acide borique inoffensif. Attendre que le volume dans le bécher diminue de moitié pour ensuite se débarrasser des résidus comme n'importe quel acide (Bloom, 1991).

### **6.2 LA SOLUTION ÉTALON DE MÉTHYLMERCURE**

Détruire le méthylmercure à l'aide de chlorure de brome (BrCl). S'assurer que la couleur orange du BrCl persiste; cet indicateur permet de savoir si c'est le brome qui est en excès ou s'il y a toujours du méthylmercure présent. Dans le dernier cas, il faut ajouter du BrCl, ou si la concentration de MeHg est trop grande, il faut le traiter comme un déchet dangereux.

### **6.3 LES SOLVANTS ORGANIQUES**

Mettre les solvants organiques dans une bouteille sous la hotte et les traiter comme des déchets dangereux.

## **7 Conclusion**

La méthode analytique du dosage du méthylmercure dans l'eau, qui consiste en une distillation suivie d'une éthylation, d'une séparation par chromatographie puis d'une détection par fluorescence atomique, a été mise au point au Centre Saint-Laurent et adaptée aux conditions du laboratoire. Les tests ont donné des résultats dont la reproductibilité se situe autour de 10 %. La limite de détection absolue (19 pg) permet le dosage du méthylmercure dissous dans les eaux naturelles relativement chargées, les eaux riches en matières organiques et les effluents municipaux (> 100 pg/L). Pour des concentrations plus faibles, la limite de détection n'est pas suffisante. Une partie de ce manque de sensibilité pourrait être comblée par l'usage d'un détecteur plus sensible ou d'un système de traitement du signal plus sophistiqué.

## Références

- Bloom, N.S. (1992). *Modified Method for the Extraction of Methylmercury from Aqueous and Sediment Samples prior to Analysis by Aqueous Phase Ethylation, GC Separation, and CVAFS Detection*. Method BR-0006.
- Bloom, N.S. (1991). *Methylmercury in Aqueous Samples*. Method BR-0004.
- Bloom, N.S. (1989). « Determination of picogram levels of methylmercury by aqueous phase ethylation, followed by cryogenic gas chromatography with cold vapour atomic fluorescence detection ». *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 46 : 1131-1140.
- Bloom, N.S. et E.J. Vondergeest (1995). « Matrix modification to improve recovery of MMHg from clear water using distillation ». *Water, Air, Soil Pollut.*, 80 : 1319-1323.
- Cai, Y., R. Jaffé, A. Alli et R.D. Jones (1996). « Determination of organomercury compounds in aqueous samples by capillary gas chromatography-atomic fluorescence spectrometry following solid-phase extraction ». *Anal. Chim. Acta*, 334 : 251-259.
- Caricchia, A.M., G. Minervini, P. Soldati, S. Chiavarini, C. Ubaldi et R. Morabito (1997). « GC-ECD determination of methylmercury in sediment samples using a SPB-608 capillary column after alkaline digestion ». *Microchem. J.*, 55 : 44-55.
- Cela-Torrijos, R., M. Miguéns-Rodríguez, A.M. Carro-Díaz et R.A. Lorenzo-Ferreira (1996). « Optimization of supercritical fluid extraction – gas chromatography of methylmercury in marine samples ». *J. Chromatogr. A.*, 750 : 191-199.
- Clarkson, T.W. (1992). « Mercury: Major issues in environmental health ». *Envir. Health Perspect.*, 100 : 31-38.
- Cossa, D., M. Coquery, C. Gobeil et J.M. Martin (1996a). « Mercury fluxes at the ocean margins », dans W. Baeyens, R. Ebinghaus et O. Vasiliev (éd.), *Regional and Global Cycles of Mercury: Sources, Fluxes, and Mass Balances*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, pp. 229-247.
- Cossa, D., B. Rondeau, T.T. Pham, S. Proulx et B. Quémerais (1996b). *Principes et pratiques d'échantillonnage d'eaux naturelles en vue du dosage de substance et d'éléments présents à l'état de traces et ultra-traces*. Environnement Canada – Région du Québec, Conservation de l'environnement, Centre Saint-Laurent. Document de travail DT-5, 28 pages.
- Cossa, D., J.M. Martin, K. Takayanagi et J. Sanjuan (1997). « The Distribution and cycling of mercury in the Western Mediterranean ». *Deep Sea Res. II.*, 44 : 721-740.

- Cossa, D., T.T. Pham, B. Rondeau, B. Quémerais, S. Proulx et C. Surette (1998). « Levels and sources of trace metals, PCBs and PAHs in the St. Lawrence River, Canada ». International Conference on Man and River Systems, The functioning of River Systems at the Basin Scale, Paris.
- Dean, J.A. (1973). *Lange's Handbook of Chemistry. 11<sup>th</sup> Edition* (edited by N.A. Lange). McGraw-Hill Book Company, États-Unis.
- Drabaek, I. et A. Iverfeldt (1995). « Mercury speciation in biological matrices », dans P.H. Quevauviller, E.A. Maier et B. Griepink (éd.), *Quality Assurance for Environment Analysis*. Elsevier Science, pp. 305-318.
- Falter, R. et G. Ilgen (1997). « Determination of trace amounts of methylmercury in sediment and biological tissue by using water vapor distillation in combination with RP C18 preconcentration and HPLC-HPF/HHPN-ICP-MS ». *Fresenius J. Anal. Chem.*, 358 : 401-406.
- Fitzgerald, W.F. (1989). « Atmospheric and oceanic cycling of mercury », dans J.P. Riley et R. Chester (éd.), *Chemical Oceanography*. Academic Press, London. Volume 10, pp. 152-186.
- Goyer, R.A. (1991). « Toxic effects of metals », dans M. Amdur, J. Doull et C. Klaassen (éd.), *Casarets and Doull's Toxicology – The Basic Science of Poison, 4<sup>th</sup> Edition*. Pergamon Press, Elmsford, New York, pp. 623-680.
- Hintelmann, H. et R.-D. Wilken (1993). « The analysis of organic mercury compounds using liquid chromatography with on-line atomic fluorescence spectrometric detection ». *Appl. Organometal. Chem.*, 7 : 173-180.
- Horvat, M. (1996). « Mercury analysis and speciation in environmental samples », dans W. Baeyens et al. (éd.), *Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances*. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, pp. 1-31.
- Horvat, M., N.S. Bloom et L. Liang (1993). « Comparison of distillation with other current isolation methods for the determination of methyl mercury compounds in low level environmental samples. Part I : Sediments. Part II : Water ». *Anal. Chim. Acta*, 281 : 135-168.
- Howard, A.G. et P.J. Statham (1993). *Inorganic Trace Analysis Philosophy and Practice*. J. Wiley and Sons Publishers, Chitester, UK.
- Jackson, T.A. (1993). « Effects of environmental factors and primary production on the distribution and methylation of mercury in a chain of highly eutrophic riverine lakes ». *Water Poll. Res. J. Canada*, 28 : 177-216.



- Liang, L., M. Horvat et N.S. Bloom (1994a). « An improved speciation method for mercury by GC/CVAFS after aqueous phase ethylation and room temperature precollection ». *Talanta*, 41 : 371-379.
- Liang, L., N.S. Bloom et M. Horvat (1994b). « Simultaneous determination of mercury speciation in biological materials by GC/CVAFS after ethylation and room-temperature precollection ». *Clin. Chem.*, 40 : 602-607.
- Liang, L., M. Horvat et P. Danilchik (1995). « Letter to the editors ». *Talanta*, 42 : 983-984.
- Liang, L., M. Horvat, E. Cernichiari, B. Gelein et S. Balogh (1996). « Simple solvent extraction technique for elimination of matrix interferences in the determination of methylmercury in environmental and biological samples by ethylation/GC/CVAFS ». *Talanta*, 43 : 1883-1888.
- Mason, R.P. et W.F. Fitzgerald (1996). « Sources, sinks and biogeochemical cycle of mercury in the ocean », dans W. Baeyens, R. Ebinghaus et O. Vasiliev (éd.), *Regional and Global Cycles of Mercury: Sources, Fluxes, and Mass Balances*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
- Mason, R.P., J. Reinfelder et F.M.M. Morel (1996). « Uptake, toxicity, and trophic transfer of mercury in a coastal diatom ». *Environ. Sci. Technol.*, 30 : 1835-1845.
- Moore, J.W. et S. Ramamoorthy (1984). « Mercury », *Heavy Metals in Natural Waters*. Springer-Verlag, New York, pp. 125-160.
- Muhaya, B.B.M., M. Leermakers et W. Baeyens (1997). « Total mercury and methylmercury in sediments and in the polychaete *Nereis Diversicolor* at Groot Buitenschoor (Scheldt estuary, Belgium) ». *Water, Air, Soil, Pollut.*, 94 : 109-123.
- Plourde, Y., M. Lucotte, et P. Pichet (1997). « Contribution of suspended particulate matter and zooplankton to the MeHg contamination of the food chain in midnorthern Québec (Canada) reservoirs ». *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 54 : 821-831.
- Quémerais, B. et D. Cossa (1995). *Protocoles d'échantillonnage du mercure dans les eaux naturelles*. Environnement Canada – Région du Québec, Conservation de l'environnement, Centre Saint-Laurent. Rapport scientifique et technique ST-31, 39 pages.
- Quémerais, B., D. Cossa, B. Rondeau, T.T. Pham et B. Fortin (1998). « Mercury distribution in relation to iron and manganese in the waters of the St. Lawrence River ». *Sci. Total Environ.*, 203 : 193-201.
- Quémerais, B., D. Cossa, B. Rondeau, T.T. Pham, P. Gagnon et B. Fortin (1999). « Sources and fluxes of mercury in the St. Lawrence River ». *Environ. Sci. Technol.*, 33 : 840-849.

- Tremblay, A. (1993). *Le mercure dans l'environnement et les réservoirs hydroélectriques*. Avec la collaboration de M. Lucotte et C. Hillaire-Marcel, UQAM, Centre de recherche en géochimie isotopique et en géochronologie et Chaire de recherche en environnement, 158 pages.
- Tremblay, A., M. Lucotte et I. Rheault (1996). « Methylmercury in a benthic food web of two hydroelectric reservoirs and a natural lake of northern Québec (Canada) ». *Water, Air, Soil Pollut.*, 91 : 255-269.
- Vandal, G.M., W.F. Fitzgerald, C.F. Boutron et J.P. Candelone (1993). « Variations in mercury deposition to Antarctica over the past 34,000 years ». *Nature*, 362 : 621-623.
- Weber, J.H. (1997). « Analytical methods for the determination of mercury (II) and methylmercury compounds: The problem of speciation », dans A. Sigel et H. Sigel (éd.), *Metal Ions in Biological Systems*. Marcel Dekker, New York: Vol. 34, pp. 1-19.



## **Annexes**

—

# 1 Matériel nécessaire à l'échantillonnage et à l'analyse du méthylmercure

## ÉCHANTILLONNAGE

- |   |   |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sacs en polyéthylène (pour mettre les bouteilles) et attaches en plastique</li> <li>• Gants de polyéthylène</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Porte-bouteilles</li> <li>• Bouteilles en Téflon, 250 ou 500 mL</li> </ul> |
|---|---|

## FILTRATION

- |   |  |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• 1 hotte à flux laminaire ou une salle blanche</li> <li>• Filtres en fibre de verre GF/F® de 0,7 µm et 47 mm de diamètre (Millipore)</li> <li>• 2 porte-filtres en polyéthylène de 47 mm de diamètre (Nalgene®)</li> <li>• Pompe à vide manuelle (Nalgene®)</li> <li>• 1 robinet à 3 voies en polyéthylène</li> <li>• Boîtes de Pétri pour filtres de 47 mm de diamètre (Millipore)</li> <li>• Bouteilles en Téflon de 250 ou 500 mL</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 1 cylindre gradué en polyéthylène</li> <li>• Pince en Téflon</li> <li>• Pipette automatique réglable de 5 mL avec embouts incolores</li> <li>• Papier d'aluminium pour recouvrir et protéger les bouteilles des UV</li> <li>• Raccords en polyéthylène</li> <li>• Sacs en polyéthylène et attaches en plastique</li> <li>• Gants de polyéthylène</li> </ul> |
|---|--|

## DISTILLATION

- |  |   |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• 1 hotte à flux laminaire ou une salle blanche</li> <li>• Tubes en Téflon Savillex de 30 mL</li> <li>• Tubes en Téflon Savillex de 60 mL</li> <li>• Tubes en Téflon Savillex de 125 mL</li> <li>• Entonnoir en polyéthylène</li> <li>• Papier d'aluminium</li> <li>• 1 plaque chauffante avec blocs chauffants en aluminium</li> <li>• 1 glacière</li> <li>• Pipette automatique réglable de 200 µL et 5 mL avec embouts incolores</li> <li>• Flacon laveur en Téflon</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 1 cylindre d'azote ultrapur avec tuyau d'alimentation et détendeur</li> <li>• 1 filtre Whatman, Vacu-Guard, PTFE membrane de 0,3 µm et de 47 mm de diamètre</li> <li>• 1 piège contenant de la chaux sodée</li> <li>• 1 piège contenant du sable doré (Brooks Rand)</li> <li>• 6 robinets pour régler le débit des sorties de gaz</li> <li>• Raccords variés en Téflon</li> <li>• Tuyaux en Téflon de 1/16, 1/8 et 1/4 de pouce de diamètre intérieur</li> <li>• Sacs en polyéthylène et attaches en plastique</li> <li>• Gants de polyéthylène</li> </ul> |
|--|---|

## ÉTHYLATION

- |  |  |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• 1 hotte chimique</li> <li>• Ballon en Pyrex de 250 mL</li> <li>• Pipette automatique réglable de 200 <math>\mu</math>L et 1 mL avec embouts incolores</li> <li>• 1 seringue Hamilton de 100 <math>\mu</math>L pour le tétraéthylborate</li> <li>• Agitateur et barreau magnétique</li> <li>• 1 robinet à 4 voies</li> <li>• 1 cylindre d'azote ultrapur avec tuyau d'alimentation et détendeur</li> <li>• 1 filtre Whatman, Vacu-Guard, PTFE, avec membrane 0,3 <math>\mu</math>m et 47 mm de diamètre</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 1 piège contenant de la chaux sodée</li> <li>• 1 piège contenant du sable doré (Brooks Rand)</li> <li>• 1 pince pour bloquer l'arrivée d'azote au bulleur</li> <li>• 1 piège contenant le Tenax® TA, 60/80 (Supelco)</li> <li>• Raccords variés en Téflon</li> <li>• 1 chronomètre</li> <li>• Sacs en polyéthylène et attaches en plastique</li> <li>• Gants de polyéthylène</li> </ul> |
|--|--|

## ANALYSE

- |   |  |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• 1 hotte à flux laminaire de classe 100 ou une salle blanche</li> <li>• 2 cylindres d'argon ultrapur avec tuyau d'alimentation et détendeur</li> <li>• 2 filtres Whatman, Vacu-Guard, PTFE, avec membrane de 0,3 <math>\mu</math>m et de 47 mm de diamètre</li> <li>• 2 pièges contenant de la chaux sodée</li> <li>• 2 pièges contenant du sable doré (Brooks Rand)</li> <li>• 2 débitmètres avec des robinets à pointe de haute précision</li> <li>• Tuyaux en Téflon de 1/16, 1/8, 1/4 et 3/8 de pouce de diamètre intérieur</li> <li>• Raccords variés en Téflon</li> <li>• 3 pièges contenant du Tenax® TA, 60/80 (Supelco)</li> <li>• 1 tête d'injection</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Bouchons à dessus ouvert, avec cloison en silicone revêtu de Téflon (<i>septum</i>)</li> <li>• 1 seringue Hamilton de 25 <math>\mu</math>L</li> <li>• 1 colonne de chromatographie de 75 cm de long</li> <li>• 1 piège, colonne de quartz, contenant de la laine de quartz traitée au Sylon-CT pour la pyrolyse</li> <li>• 1 détecteur en fluorescence atomique (Merlin, PS Analytical)</li> <li>• 1 ordinateur avec imprimante et programme de gestion ou un intégrateur</li> <li>• 3 rhéostats</li> <li>• 2 filaments pour pyrolyses en Ni-Cr</li> <li>• 1 chronomètre</li> <li>• Sacs en polyéthylène et attaches en plastique</li> <li>• Gants de polyéthylène</li> </ul> |
|---|--|

## ÉTALON DE VAPEUR SATURÉE EN MERCURE

- |   |   |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• 1 bouteille en Téflon de 60 mL</li> <li>• 1 thermomètre de haute précision au mercure</li> <li>• 1 seringue Hamilton pour les gaz de 50 <math>\mu</math>L</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 1 tête d'injection</li> <li>• 1 raccord bouteille-thermomètre</li> <li>• 1 boîte en polystyrène expansé</li> </ul> |
|---|---|

## LAVAGE DU MATÉRIEL

- |  |  |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• 1 hotte chimique dans un environnement propre (salle blanche)</li> <li>• 2 bacs de lavage en polyéthylène</li> <li>• Bombes en Téflon pour le lavage des filtres</li> <li>• Papier d'aluminium</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sacs en polyéthylène et attaches en plastique</li> <li>• 1 cylindre d'azote ultrapur avec tuyau d'alimentation et détendeur</li> <li>• Gants en polyéthylène</li> </ul> |
|--|--|

## GESTION DES DÉCHETS

- |  |  |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• 1 hotte chimique</li> <li>• 4 bouteilles en verre de 2,5 L (bouteilles d'acide ou de solvant vides) pour les déchets de solvants; le dichlorométhane et le méthanol, et pour les déchets chlorés (Sylon-CT) et non chlorés</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 1 bécher en Pyrex pour les déchets de tétraéthylborate de sodium</li> <li>• 1 bouteille en polyéthylène pour les déchets de méthylmercure</li> <li>• Gants en polyéthylène</li> </ul> |
|--|--|

## RÉACTIFS

### Lavage du matériel

- |  |   |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Détergent de type Extran 300®</li> <li>• HNO<sub>3</sub> concentré de type ACS</li> <li>• Eau Milli-Q®, 18 MΩ</li> <li>• HCl concentré purifié de type Seastar®</li> <li>• CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (dichlorométhane ou chlorure de méthylène)</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Acétone</li> <li>• Hexane</li> <li>• Sylon-CT: 5 % DMDCS (dichlorodiméthanésilane, [CH<sub>3</sub>]<sub>2</sub> SiCl<sub>2</sub>) dans du toluène</li> <li>• C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> (toluène)</li> </ul> |
|--|---|

### Filtration

- |   |  |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Eau Milli-Q®, 18 MΩ</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• HCl concentré purifié de type Seastar®</li> </ul> |
|---|--|

### Distillation

- |  |  |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Eau Milli-Q®, 18 MΩ</li> <li>• C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>NS<sub>2</sub>.NH<sub>4</sub>, APDC, (dithiocarbamate d'ammonium-pyrrolidine) certifié à 98 %</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• HCl concentré purifié de type Seastar®</li> </ul> |
|--|--|

### Éthylation

- |  |  |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_2</math> (tétraéthylborate de sodium)</li> <li>• <math>\text{KOH}</math> (hydroxyde de potassium) de qualité Analar®</li> <li>• <math>\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2</math> (acide acétique glacial) certifié à 99,99 % et plus</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{CH}_3\text{COONa}</math> (acétate de sodium anhydre) certifié à 99,99 %</li> <li>• Eau Milli-Q®, 18 M<math>\Omega</math></li> </ul> |
|--|--|

### Analyse

- |  |  |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Matrice pour chromatographie: OV-3 15 % sur chromosorb WAWDMCS de maille 60/80</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Laine de verre traitée au Sylon-CT</li> </ul> |
|--|--|

### Étalon de mercure

- |  |
|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mercure métallique de type ACS</li> </ul> |
|--|

### Étalons de méthylmercure

- |   |   |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Matériaux de référence certifiés (MRC) du Conseil national de recherche du Canada</li> <li>• <math>\text{MeHg}</math> (<math>\text{CH}_3\text{HgCl}</math>) certifié à 98 %</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{CH}_3\text{CHOCH}_3</math> (isopropanol) de type ACS</li> <li>• Eau Milli-Q®, 18 M<math>\Omega</math></li> <li>• <math>\text{HCl}</math> concentré purifié de type Seastar®</li> </ul> |
|---|---|

### Gestion des déchets

- |  |  |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{HCl}</math> de concentration de type ACS</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{BrCl}</math> de type ACS</li> </ul> |
|--|--|



## 2 Table de densité de vapeur de mercure élémentaire, Hg<sup>0</sup>, en fonction de la température

T (°C)	Densité de vapeur (ng/cm <sup>3</sup> )	T (°C)	Densité de vapeur (ng/cm <sup>3</sup> )	T (°C)	Densité de vapeur (ng/cm <sup>3</sup> )	T (°C)	Densité de vapeur (ng/cm <sup>3</sup> )	T (°C)	Densité de vapeur (ng/cm <sup>3</sup> )
16,0	9,41	16,2	9,58	16,4	9,75	16,6	9,91	16,8	10,08
17,0	10,25	17,2	10,43	17,4	10,61	17,6	10,79	17,8	10,97
18,0	11,15	18,2	11,34	18,4	11,54	18,6	11,73	18,8	11,93
19,0	12,17	19,2	12,33	19,4	12,54	19,6	12,75	19,8	12,97
20,0	13,18	20,2	13,40	20,4	13,63	20,6	13,86	20,8	14,09
21,0	14,31	21,2	14,56	21,4	14,80	21,6	15,05	21,8	15,29
22,0	15,54	22,2	15,80	22,4	16,07	22,6	16,34	22,8	16,60
23,0	16,87	23,2	17,15	23,4	17,44	23,6	17,73	23,8	18,02
24,0	18,30	24,2	18,61	24,4	18,92	24,6	19,23	24,8	19,54
25,0	19,85	25,2	20,18	25,4	20,51	25,6	20,84	25,8	21,17

Source : Quémerais, B. et D. Cossa, 1995.

**3 Valeur du  $t$  de Student pour un seuil de confiance de 99 %**

Degrés de liberté	$t$ à un seuil de confiance de 99 %
4	3,75
5	3,36
6	3,14
7	3,00
8	2,90
9	2,82
10	2,76
11	2,72
12	2,68
13	2,65
14	2,62
15	2,60
16	2,58
17	2,57
18	2,55
19	2,54
20	2,53
21	2,52
22	2,51
23	2,50
24	2,49
25	2,49
26	2,48
27	2,47
28	2,47
29	2,46
30	2,46
40	2,42
60	2,39
120	2,36
$\alpha$	2,33

Source : *Lange's Handbook of Chemistry, 11<sup>th</sup> Ed.*, 1973.

