

RAPPORT SCIENTIFIQUE
ET TECHNIQUE

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

Rapport ST-31

Protocoles d'échantillonnage et d'analyse du mercure dans les eaux naturelles

Bernadette Quémerais et Daniel Cossa
Contamination du milieu aquatique
Centre Saint-Laurent

Conservation de l'environnement
Environnement Canada
Région du Québec

Octobre 1995

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, 4^e étage, Montréal (Québec), H2Y 2E7.

On devra citer la publication comme suit :

Quémerais, B. et Daniel Cossa, 1995. *Protocoles d'échantillonnage et d'analyse 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.

® Ministre des Approvisionnements et Services 1995
N° de catalogue En153-66/1995F
ISBN 0-662-80593-3

Perspective de gestion

Les concentrations de mercure dans l'eau du Saint-Laurent sont actuellement peu connues. Seulement quelques données sont disponibles depuis 1985, et uniquement pour le lac Saint-Louis. Le mercure est un contaminant très toxique et les teneurs en mercure dans certains poissons du fleuve sont encore problématiques pour la consommation. Il est donc important de connaître la source et la dynamique du mercure dans le fleuve. Les techniques d'analyse utilisées antérieurement dans les réseaux de suivi du Ministère n'étaient pas assez sensibles pour mesurer les concentrations de mercure dans l'eau. Il a donc fallu développer une nouvelle technique analytique permettant l'analyse du mercure à l'état de traces.

Management Perspective

Present day mercury concentrations in the St. Lawrence River are not very well known. Little data have been available since 1985, and then only for Lake Saint-Louis. Mercury is a very toxic contaminant and the mercury levels of certain fish in the St. Lawrence River continue to make their consumption problematic. It is therefore important to know the sources and the behavior of mercury in the river. Analytical techniques previously used in Environment Canada monitoring networks were not sensitive enough to measure the low concentrations found in water and were thus discarded. A new analytic technique had to be developed that would detect mercury at trace levels.

Résumé

Les techniques d'échantillonnage, de préparation d'échantillons et d'analyse du mercure dans les phases dissoute et particulaire sont rapportées en détail dans ce document. Sont fournies également une liste exhaustive du matériel nécessaire ainsi que les techniques de préparation du matériel. Au laboratoire régional d'Environnement Canada, la méthode d'analyse du mercure privilégiée est la préconcentration par amalgamation du mercure volatil Hg^0 sur un piège de sable doré suivie de sa détection par fluorescence atomique. La préparation des échantillons choisie est la dissociation du mercure de ses complexes organiques par le BrCl , puis la réduction du Hg(II) en Hg^0 par le SnCl_2 . Les tests de calibration effectués ont montré que les blancs de chimie étaient de l'ordre de 100 picogrammes (pg) pour la phase dissoute et de 30 picogrammes pour la phase particulaire avec des limites de détection de 30 à 50 picogrammes pour les deux phases. Les tests d'intercalibration pour la phase dissoute ainsi que l'analyse de matériaux de référence certifiés pour la phase particulaire ont montré que le laboratoire régional d'Environnement Canada est actuellement en mesure de fournir des données fiables sur des concentrations de mercure à l'état de traces.

Abstract

This document presents a detailed description of the various protocols for the sampling, sample preparation and analysis of mercury in both the dissolved and the particulate phase. A complete list of the necessary material and the technique used to prepare the material are also included. The mercury analysis method used by the Environment Canada regional laboratory is preconcentration by amalgamation of volatile mercury Hg^0 on a gold trap, followed by its detection using atomic fluorescence. The sample was prepared by dissociating the mercury from its organic compounds using BrCl , and reducing Hg(II) to Hg^0 using SnCl_2 . Calibration tests showed that the analytical blanks were in the order of 100 picograms (pg) for the dissolved phase and 30 pg for the particulate phase, with both having a detection limit of 30 to 50 pg. Intercalibration tests for the dissolved phase, as well as analysis of the certified reference materials for the particulate phase, show that the Environment Canada regional laboratory is able to produce reliable data on mercury concentrations at trace levels.

Table des matières

PERSPECTIVE DE GESTION	iii
MANAGEMENT PERSPECTIVE	iii
RÉSUMÉ	iv
ABSTRACT	v
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES TABLEAUX	x
1 INTRODUCTION	1
1.1 Problématique générale	1
1.2 Le cas du fleuve Saint-Laurent	3
2 PRÉPARATION DES RÉACTIFS	5
2.1 Préparation du BrCl pour la libération du Hg de ses associations organiques	5
2.2 Préparation de la solution d'hydroxylamine	5
2.3 Préparation du SnCl ₂	5
2.4 Préparation du NaBH ₄	6
3 Protocoles de lavage	7
3.1 Flacons et matériel d'analyse	7
3.1.1 Matériel neuf	7
3.1.2 Flacons de stockage et d'échantillonnage	7
3.1.3 Matériel déjà utilisé	8
3.2 Lavage des filtres	8
3.2.1 Filtres en fibre de verre (type GF/F, Millipore)	8
3.2.2 Filtres en téflon (type Fluoropore, Millipore)	8
3.3 Bombes en téflon	8
4 Protocoles d'échantillonnage et d'analyse	10
4.1 Échantillonnage	10
4.2 Filtration	11
4.3 Digestion des filtres	13

4.4	Analyse de la phase dissoute (filtrat)	13
4.4.1	Méthode au BrCl	13
4.4.1.1	Principe de la méthode	13
4.4.1.2	Analyse du mercure	17
4.4.2	Méthode au NaBH ₄	18
4.4.2.1	Principe de la méthode	18
4.4.2.2	Analyse du mercure	19
4.5	Analyse de la phase particulaire (filtres)	19
4.5.1	Principe de la méthode	19
4.5.2	Analyse du mercure	20
5	CALIBRATION DE LA MÉTHODE	21
5.1	Analyse de la phase dissoute	21
5.1.1	Tests sur le standard	21
5.1.2	Blancs de chimie et limites de détection	23
5.1.3	Échantillons de contrôle	25
5.2	Analyse de la phase particulaire	26
5.2.1	Tests sur le standard	26
5.2.2	Blancs de chimie et limites de détection	27
5.2.3	Matériaux de référence certifiés (MRC)	27
6	CONCLUSION	29
	RÉFÉRENCES	30
ANNEXES	1 Matériel nécessaire à l'échantillonnage et à l'analyse du mercure	34
	2 Table de densité de vapeur du mercure élémentaire en fonction de la température	39

Liste des figures

1 Schéma du montage de filtration	12
2 Schéma du montage de préconcentration (méthode au BrCl)	14
3 Schéma du montage de préconcentration (méthode au NaBH ₄)	15
4 Schéma de la ligne analytique	16
5 Standard de mercure	22

Liste des tableaux

1 Variations journalières des analyses de standard	23
2 Variations journalières des blancs de chimie et des limites de détection	24
3 Valeurs obtenues pour les deux laboratoires lors de l'exercice d'intercalibration	26
4 Valeurs des blancs de chimie et des limites de détection pour la phase particulière	27

1 Introduction

1.1 PROBLÉMATIQUE GÉNÉRALE

Les divers exercices d'intercalibration nationaux et internationaux effectués sur le dosage du mercure en milieu naturel au cours des 15 dernières années (Olafsson, 1982; Cossa et Courau, 1984; Thibaud et Cossa, 1990) ont abouti aux conclusions suivantes : 1) Les dosages de mercure total dans les matrices biologiques et les sédiments produisent des résultats fiables avec les techniques maintenant standardisées (en particulier l'utilisation de la génération de vapeur froide et de la spectrophotométrie d'absorption atomique), à condition d'utiliser des techniques de minéralisation puissantes et de suivre les contrôles de qualité usuels incluant en particulier l'utilisation de matériaux de référence; 2) Jusqu'au début des années 1980, les dosages de mercure dissous et particulaire dans les eaux douces ou marines manquaient de précision et d'exactitude.

Sur la base de l'expérience accumulée pour la détermination des autres métaux dans les eaux naturelles (e.g. Sturgeon et Berman, 1987; Howard et Statham, 1993), des études systématiques sur les sources de contamination par le mercure et leur contrôle ont été effectuées au cours des dix dernières années (e.g. Fitzgerald *et al.*, 1983; Olafsson, 1983; Gill et Fitzgerald, 1985; Bloom et Crecelius, 1983). Toutes ces études s'accordent sur un certain nombre de constats quant aux prérequis pour obtenir un résultat fiable (c'est-à-dire précis et exact). Il faut notamment:

- Prélever l'eau «proprement» dans des récipients appropriés. Il faut pour cela utiliser obligatoirement des matériaux en téflon pour le prélèvement et le stockage des échantillons, et procéder préalablement au nettoyage acide du matériel d'échantillonnage selon des techniques de lavage spécifiques.
- Choisir des protocoles analytiques compatibles avec le dosage des contaminants à l'état de traces c'est-à-dire en sélectionnant des protocoles requérant un minimum de manipulations de la part des opérateurs et les plus faibles quantités de réactifs chimiques.
- Travailler dans un environnement «propre» incluant l'utilisation d'un «laboratoire propre» (laboratoire où l'air est filtré et renouvelé plusieurs fois par heure) ou d'une hotte à flux laminaire dédiée à chaque opération.

- Disposer d'une méthode analytique suffisamment sensible pour détecter quelques dizaines à une centaine de picogrammes (pg) de mercure dans la phase dissoute.

Les systèmes analytiques disponibles sur le marché jusqu'à très récemment n'étaient pas en mesure de détecter de si faibles concentrations, si ce n'est qu'au prix de modifications techniques complexes rendant les analyses extrêmement difficiles et donnant une mauvaise reproductibilité des résultats. Pour pallier ces inconvénients, plusieurs auteurs ont proposé de remplacer l'absorption atomique par la fluorescence atomique. Les premiers appareils conçus à cet effet ont donné d'excellents résultats (e.g. Gill et Fitzgerald, 1985) et ont permis des détections absolues inférieures au picogramme. Au cours des cinq dernières années, des appareils spécialement conçus pour la détection du mercure par fluorescence atomique ont été commercialisés et sont à présent couramment disponibles. Les constructeurs de ces détecteurs proposent des limites de détection absolues comprises entre 0,1 et 2 pg. Très récemment, Thermo Separation Product a mis sur le marché un instrument basé sur le principe de l'absorption atomique avec génération d'hydrures qui permet une détection absolue de 5 à 10 pg de mercure. Cet appareil, sous sa forme actuelle, n'est cependant pas adapté à l'analyse du mercure dans les eaux naturelles.

La combinaison de techniques ultra-propres de prélèvement, de stockage et de traitement des échantillons avec la technique ultra-sensible de fluorescence atomique a permis de produire des résultats fiables. Ces derniers ont servi de base à la construction de modèles conceptuels du cycle du mercure aussi bien sur des échelles locales qu'à l'échelle globale (Mason *et al.*, 1994).

Les résultats récents obtenus par ces nouvelles techniques ont permis d'acquiescer la conviction que les teneurs naturelles en mercure dissous dans la plupart des rivières se situent entre 0,1 et 10 ng/L (Cossa *et al.*, 1995). Dans les zones très contaminées, des concentrations aussi élevées que 100 ng/L ont été détectées (Gill et Bruland, 1990). Cette conviction provient de la convergence entre la bonne précision et exactitude des mesures, et la capacité d'interprétation des résultats.

1.2 LE CAS DU FLEUVE SAINT-LAURENT

Les concentrations de mercure dans l'eau du Saint-Laurent sont actuellement mal connues. Selon certains auteurs, les données sur les concentrations de mercure dans les eaux de surface obtenues avant les années 1980 ne sont vraisemblablement pas fiables (Bloom et Crecelius, 1983; Gill et Fitzgerald, 1987). Depuis 1985, on ne dispose que de quelques données pour le Saint-Laurent, et restreintes au lac Saint-Louis (phase totale, teneurs variant entre $< 0,1$ et 30 ng/L ; Rondeau, 1994), et au niveau de Québec ($1,9 \text{ ng/L}$ dans la phase dissoute; $0,4 \text{ } \mu\text{g/g}$ dans les particules; Cossa *et al.*, 1988). Les analyses effectuées sur l'eau du fleuve entre 1980 et 1985 par la Direction des eaux intérieures (Environnement Canada) ont fourni des concentrations souvent très proches ou inférieures à 10 ng/L pour la phase totale, limite de détection de la méthode alors utilisée (Germain et Janson, 1984; Désilets et Langlois, 1989). Finalement, les résultats les plus récents obtenus pour le mercure en phase totale dans l'estuaire du Saint-Laurent sont de l'ordre de 10 ng/L (Cossa *et al.*, 1988; Cossa et Courau, 1990).

Les facteurs de bioconcentration du mercure semblent varier de 10 000 à environ 100 000 (CCMRE, 1987). Une faible concentration de mercure dans l'eau peut, par les phénomènes de bioconcentration et de bioamplification, aboutir à des teneurs élevées dans le poisson et donc à risque pour la consommation humaine. De plus, environ 90 à 100 p. 100 du mercure présent dans les poissons est sous forme de méthylmercure (Bloom, 1992), très rapidement absorbé chez l'homme (Suzuki *et al.*, 1991; Clarkson, 1992). Cette propriété rend le méthylmercure très toxique. Chez les mammifères, le mercure organique s'attaque principalement au système nerveux central (Goyer, 1991) et le fœtus est très sensible à l'intoxication au méthylmercure (Suzuki *et al.*, 1991; Choi, 1991). Or, les concentrations de mercure trouvées actuellement dans les poissons du fleuve Saint-Laurent sont élevées et dépassent les normes canadiennes ($0,5 \text{ mg/kg}$ poids humide) pour la consommation humaine (Centre Saint-Laurent, 1993). Étant donné la toxicité de ce contaminant, il est nécessaire d'en évaluer les sources en réalisant un bilan de masse précis et de connaître son devenir dans le Saint-Laurent, même si les concentrations dans l'eau peuvent être très faibles. Il a donc été décidé d'installer, au laboratoire régional d'Environnement Canada, une ligne d'analyse du mercure à l'état de traces.

La méthode la plus couramment utilisée est la technique de préconcentration par amalgamation du mercure sur des pièges de sable doré suivie de l'analyse par spectrophotométrie

d'absorption atomique (Bloom et Crecelius, 1983; Gill et Fitzgerald, 1987; Horvat *et al.*, 1987). Cette technique permet d'atteindre des limites de détection de l'ordre de 0,5 à 1 ng/L (Bloom et Crecelius, 1983; Cossa et Noël, 1987). La technique analytique par fluorescence atomique (Gill et Bruland, 1990; Cossa et Martin, 1991) est beaucoup plus sensible et permet la détection de mercure dans les eaux de surface à des teneurs variant entre 0,05 et 0,2 ng/L. Cette technique d'analyse par préconcentration sur piège de sable doré et détection par fluorescence atomique a donc été privilégiée par le laboratoire régional d'Environnement Canada. Les chapitres qui suivent présentent tous les protocoles d'échantillonnage, de lavage, de préparation d'échantillons et d'analyse ainsi que toutes les données de validation de la méthode retenue par notre laboratoire. Les protocoles ont été adaptés des méthodes de Bloom et Crecelius (1983) et Gill et Bruland (1990). Le principe du dosage du mercure utilisé dans ces protocoles repose sur la volatilité du mercure élémentaire (Hg^0) à la température ambiante. La vapeur de mercure est quantifiée par spectrophotométrie en fluorescence atomique. Le nuage de vapeur de mercure est soumis à l'excitation d'un faisceau lumineux de longueur d'onde 254 nm, et la fluorescence réémise à la même longueur d'onde est mesurée par un photomultiplicateur orienté à 90° du faisceau d'excitation.

2 Préparation des réactifs

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

2.1 PRÉPARATION DU BrCl POUR LA LIBÉRATION DU Hg DE SES ASSOCIATIONS ORGANIQUES

Réaliser toutes les étapes sous une hotte chimique de Classe 100 en faisant très attention car le brome est un produit très réactif. Préparer le réactif dans une bouteille en téflon de 125 mL préalablement lavée.

- Mettre dans la bouteille 20 mL d'eau Milli-Q.
- Ajouter 1,1 g de KBrO_3 puis 1,5 g de KBr .
- Ajouter 80 mL de HCl concentré purifié de type Seastar.

Le BrCl peut être stocké très longtemps au réfrigérateur. Pour éviter toute contamination, il faut fermer le bouchon le mieux possible à l'aide d'une pince multiprise et placer la bouteille dans deux sacs en polyéthylène bien fermés.

2.2 PRÉPARATION DE LA SOLUTION D'HYDROXYLAMINE

Sous la hotte chimique de Classe 100, peser 30 g d'hydroxylamine et ajouter 70 g d'eau Milli-Q afin d'obtenir une solution à 30 %. Cette solution doit être préparée dans une bouteille en téflon de 125 mL préalablement lavée; s'assurer que le bouchon est correctement vissé et placer la bouteille dans deux sacs en polyéthylène.

2.3 PRÉPARATION DU SnCl_2

Préparer le SnCl_2 sous une hotte chimique de Classe 100. Utiliser un flacon en téflon de 125 mL préalablement lavé.

- Mettre 75 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans le flacon.
- Ajouter 12,5 mL d' HCl concentré purifié de type Seastar.
- Chauffer sur une plaque chauffante jusqu'à dissolution sans faire bouillir.
- Après refroidissement, ajouter 65 mL d'eau Milli-Q.

- Avant utilisation dégazer la solution de 12 à 24 h dans le bulleur d'analyse à l'aide d'argon ultrapur. Cette opération se fait sous hotte à flux laminaire de Classe 100.

La solution ainsi préparée se conserve environ un mois au réfrigérateur. Il faut bien visser le bouchon et mettre la bouteille dans deux sacs en polyéthylène.

2.4 PRÉPARATION DU NaBH_4

La solution de NaBH_4 doit être préparée dans un flacon de 250 mL en téflon, préalablement lavé. Cette préparation peut se faire sous hotte à flux laminaire de Classe 100.

- Mettre 100 mL d'eau Milli-Q dans le flacon.
- Ajouter 3 g de NaBH_4 .
- Ajouter 0,4 g de KOH.
- Compléter à 200 mL avec de l'eau Milli-Q.
- Faire buller avant utilisation à l'aide d'argon ultrapur pendant une heure sous hotte à flux laminaire de Classe 100.

Ce réactif ne se conserve pas car il est peu stable. Il faut donc préparer une nouvelle solution le matin même de l'analyse.

3 Protocoles de lavage

Pour toutes les manipulations, il faut porter des gants en polyéthylène. Tout le lavage se fait 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

- Laver au détergent de type Contrad.
- Rincer à l'eau du robinet puis à l'eau Milli-Q.
- Immerger dans un bac contenant du HNO_3 50 % (v/v) type ACS pendant 10 jours.
- Rincer à l'eau du robinet puis à l'eau Milli-Q.
- Immerger dans un bac contenant du HNO_3 5 % (v/v) type ACS pendant 10 jours.
- Rincer à l'eau Milli-Q.

3.1.2 Flacons de stockage et d'échantillonnage

- Remplir les flacons d'eau Milli-Q.
- Ajouter du HCl concentré purifié type Seastar pour obtenir une solution à 1 % (v/v).
- Fermer les flacons en utilisant une pince multiprise.
- Mettre les flacons dans deux sacs en polyéthylène fermés.

Les flacons peuvent être conservés tels quels dans une armoire jusqu'à l'emploi. Le reste du matériel est conservé dans des double sacs en polyéthylène. Si les échantillons doivent être traités par la méthode au BrCl, ajouter du BrCl (1 mL par 500 mL d'eau) dans les bouteilles avant de les ranger.

3.1.3 Matériel déjà utilisé

- Rincer abondamment à l'eau Milli-Q.
- Immerger dans un bac contenant du HNO_3 de type ACS à 5 % (v/v) pendant 10 jours.

La suite de la procédure est identique à celle décrite pour le matériel neuf, en 3.1.1.

3.2 LAVAGE DES FILTRES

3.2.1 Filtres en fibre de verre (type GF/F, Millipore)

- Passer les filtres au four à 450 °C de 12 à 24 heures.
- Laver à l'acide HCl 5 % (v/v) ultrapur de type Seastar dans une bombe en téflon pendant 5 jours.
- Rincer abondamment à l'eau Milli-Q puis laisser tremper plusieurs jours dans l'eau Milli-Q en renouvelant l'eau régulièrement jusqu'à pH neutre.
- Déposer les filtres dans des boîtes de Pétri propres.
- Laisser sécher dans une étuve de Classe 100 à 65 °C pendant 24 heures.
- Conserver le filtres dans un dessiccateur sous vide.
- Peser les filtres sur une balance de précision en notant le poids sur la boîte de Pétri.

Pour éviter toute contamination, les pinces à filtre utilisées sont en fibre de verre recouverte de polypropylène blanc. Elles doivent être rincées abondamment à l'eau Milli-Q avant utilisation et sont conservées dans des sacs en polyéthylène propres. Recouvrir le plateau de la balance de précision d'une peinture époxy sans métal avant utilisation.

3.2.2 Filtres en téflon (type Fluoropore, Millipore)

Effectuer le lavage comme décrit en 3.2.1 mais sans mettre les filtres au four.

3.3 BOMBES EN TÉFLON

Les bombes neuves ou non utilisées depuis un certain temps doivent être nettoyées selon la méthode utilisée pour les flacons (voir 3.1.1). Entre chaque journée de digestion, les bombes doivent être lavées selon le protocole suivant :

- Rincer abondamment à l'eau Milli-Q.
- Ajouter 10 mL de HNO_3/HCl (3/1) de type Seastar dans chaque bombe.
- Mettre dans le dessiccateur sous vide dans l'étuve Classe 100 à 90 °C pendant 1 heure.
- Laisser le dessiccateur sous la hotte chimique toute la nuit.
- Le lendemain, rincer abondamment les bombes à l'eau Milli-Q.

Les bombes sont alors prêtes pour une nouvelle utilisation.

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 avec une pompe pneumatique en téflon de type PFD-1 (ASTI) à laquelle sont branchés des tubes en téflon. Les échantillons d'eau sont pompés dans des bouteilles en téflon de 250 mL à 5 L selon le volume désiré. Un très grand soin doit être apporté à l'échantillonnage pour éviter de contaminer les échantillons.

- Sortir les extrémités du tube d'échantillonnage de leur sac en polyéthylène.
- Mettre le tube d'échantillonnage fixé à un lest de plomb (recouvert de peinture époxy) dans l'eau et descendre à la profondeur désirée.
- Mettre la pompe en route et rincer le tube d'échantillonnage pendant 2 minutes, ce qui équivaut à un volume pompé de 20 L.
- Vider le flacon d'échantillonnage dans une bouteille de récupération sans le sortir des sacs en polyéthylène.
- Rincer le flacon au moins trois fois avec l'eau de la station d'échantillonnage.
- Pomper l'échantillon dans la bouteille en évitant au maximum le contact avec l'air pour éviter la contamination atmosphérique.
- Fermer la bouteille fermement à l'aide d'une pince multiprise.
- Refermer les deux sacs en polyéthylène à l'aide d'attaches en plastique.

À la station suivante, rincer de nouveau le tube d'échantillonnage et la pompe avec l'eau du milieu avant d'effectuer un nouveau prélèvement. De retour au laboratoire, rincer la pompe et le tube d'échantillonnage à l'eau Milli-Q. Si le matériel ne doit être réutilisé que quelques jours plus tard, il faut rincer la pompe et le tube d'échantillonnage à l'acide nitrique 5 % puis à l'eau Milli-Q jusqu'à pH neutre. Placer la pompe dans deux sacs en polyéthylène. Enfermer les extrémités du tube dans des sacs en polyéthylène et placer le tube dans des sacs en plastique jusqu'à la prochaine utilisation.

4.2 FILTRATION

La filtration des échantillons doit s'effectuer moins de 4 heures après le prélèvement, sous une hotte à flux laminaire de Classe 100 ou dans une salle blanche. Il faut utiliser le montage décrit à la figure 1.

- Installer un filtre GF/F ou Fluoropore dans le porte-filtre situé sous l'ampoule à décanter.
- Mouiller le filtre à l'eau Milli-Q et bien l'étaler sur le porte-filtre.
- Verser une partie aliquote de l'échantillon préalablement homogénéisé dans l'ampoule à décanter.
- Bien fermer l'ampoule.
- Ouvrir la vanne 3 voies de façon à mettre la pression d'azote (0,5 bar) dans l'ampoule à décanter.
- Récouter le filtrat dans une bouteille en téflon préalablement lavée.
- Rincer la bouteille 3 fois avec les premiers mL du filtrat puis la laisser se remplir.
- Acidifier le filtrat à 1 % (v/v) avec HCl purifié de type Seastar.
- Bien fermer la bouteille à la pince multiprise et la mettre dans deux sacs en polyéthylène.
- Enlever le porte-filtre fixé sous l'ampoule à décanter et l'ouvrir.
- Enlever le filtre et le déposer dans une boîte de Pétri, noter le numéro d'échantillon sur la boîte et la mettre dans deux sacs en polyéthylène.
- Rincer le porte-filtre à l'eau Milli-Q.
- Démonter l'ampoule et la rincer abondamment à l'eau Milli-Q.
- Réinstaller le porte-filtre et envelopper tout le système de filtration dans un sac en polyéthylène.

Il faut récupérer les résidus de filtrat utilisés pour le rinçage de la bouteille et noter leur volume pour connaître exactement le volume filtré. Les filtrats (phase dissoute) peuvent être conservés plusieurs mois à l'abri de la lumière et les filtres (phase particulaire) doivent être mis tels quels au congélateur (-20 °C) où ils peuvent être conservés pendant environ deux mois. Avant utilisation, les filtres sont séchés dans une étuve de Classe 100 à 65 °C pendant 12 à 24 heures. Ils sont ensuite pesés sur une balance de précision en notant le nouveau poids dans le

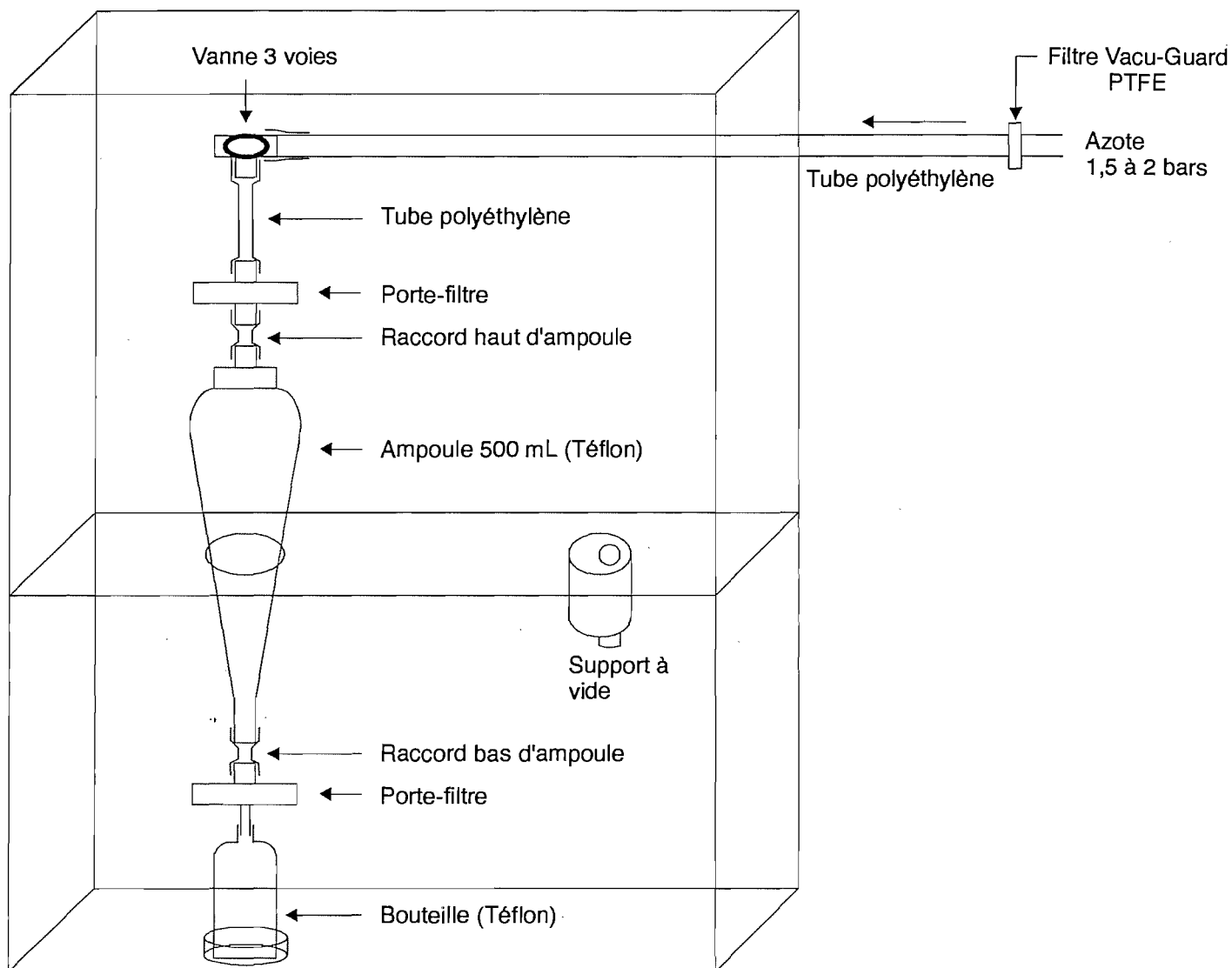


Figure 1 Schéma du montage de filtration

cahier de filtration. Cette étape permet la détermination de la quantité exacte de matières en suspension présente sur le filtre. Les filtres sont ensuite conservés dans un dessiccateur jusqu'à la digestion.

4.3 DIGESTION DES FILTRES

La digestion se fait avec des bombes en téflon (Savillex) dans un dessiccateur sous vide, le tout dans une étuve de Classe 100 à 90 °C pendant 1 heure. La mise en bombe doit être faite sous hotte chimique de Classe 100.

- Mettre le filtre au fond de la bombe côté particules tourné vers le fond.
- Ajouter 5 mL du mélange HNO₃/HCl purifiés (9 :1) de type Seastar.
- Bien visser le couvercle de la bombe.
- Mettre dans le dessiccateur.
- Mettre le dessiccateur dans l'étuve et le brancher à la trompe à eau.
- Mettre la trompe à eau en marche.
- Mettre l'étuve en marche à 90 °C.
- Dès que l'étuve a atteint la bonne température, laisser les bombes pendant 1 heure.
- Éteindre l'étuve, fermer le dessiccateur puis la trompe à eau.
- Sortir le dessiccateur, le placer sous une hotte chimique de Classe 100 et laisser refroidir les bombes.
- Ouvrir le dessiccateur sous la hotte chimique pour laisser s'échapper les vapeurs d'acide. Sortir les bombes et les mettre sous la hotte à flux laminaire de Classe 100.
- Ajouter 3 mL d'eau Milli-Q dans chaque bombe pour obtenir un volume total de 8 mL.

4.4 ANALYSE DE LA PHASE DISSOUE (FILTRAT)

4.4.1 Méthode au BrCl

4.4.1.1 *Principe de la méthode*

L'analyse du mercure en phase dissoute se fait en deux étapes : préconcentration sur piège de sable doré suivie de l'analyse proprement dite. La ligne de préconcentration utilisée

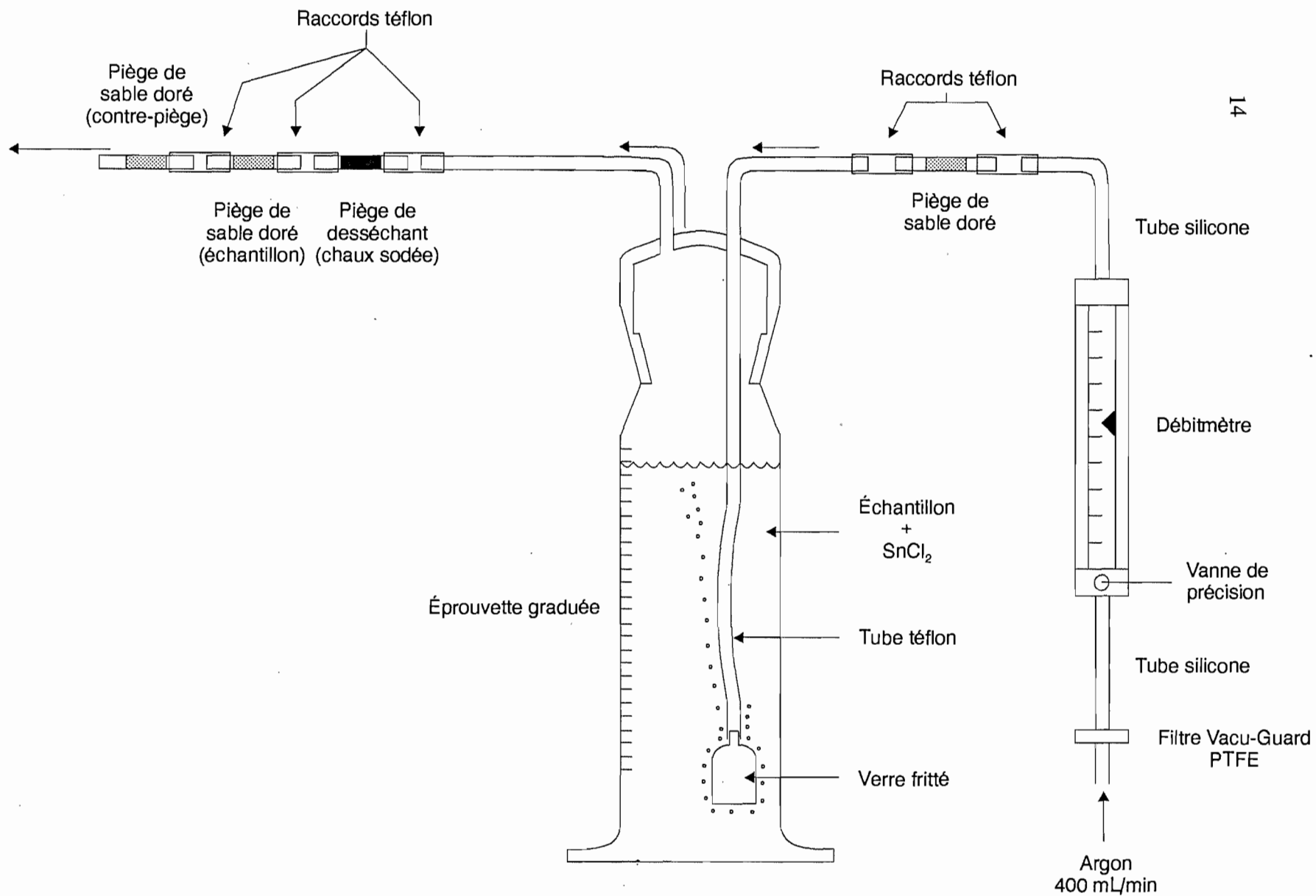


Figure 2 Schéma du montage de préconcentration (méthode au BrCl)

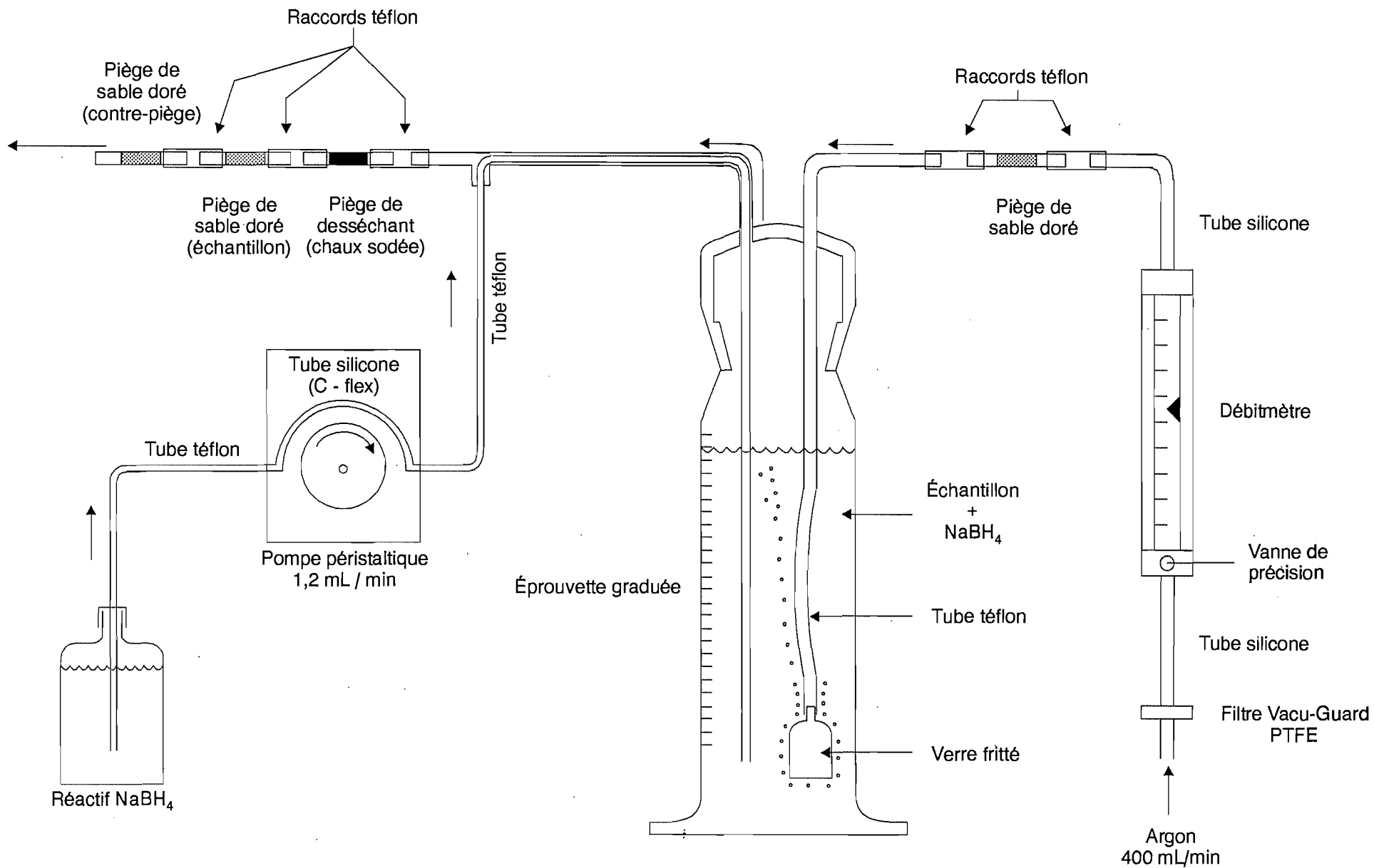


Figure 3 Schéma du montage de préconcentration (méthode au NaBH_4)

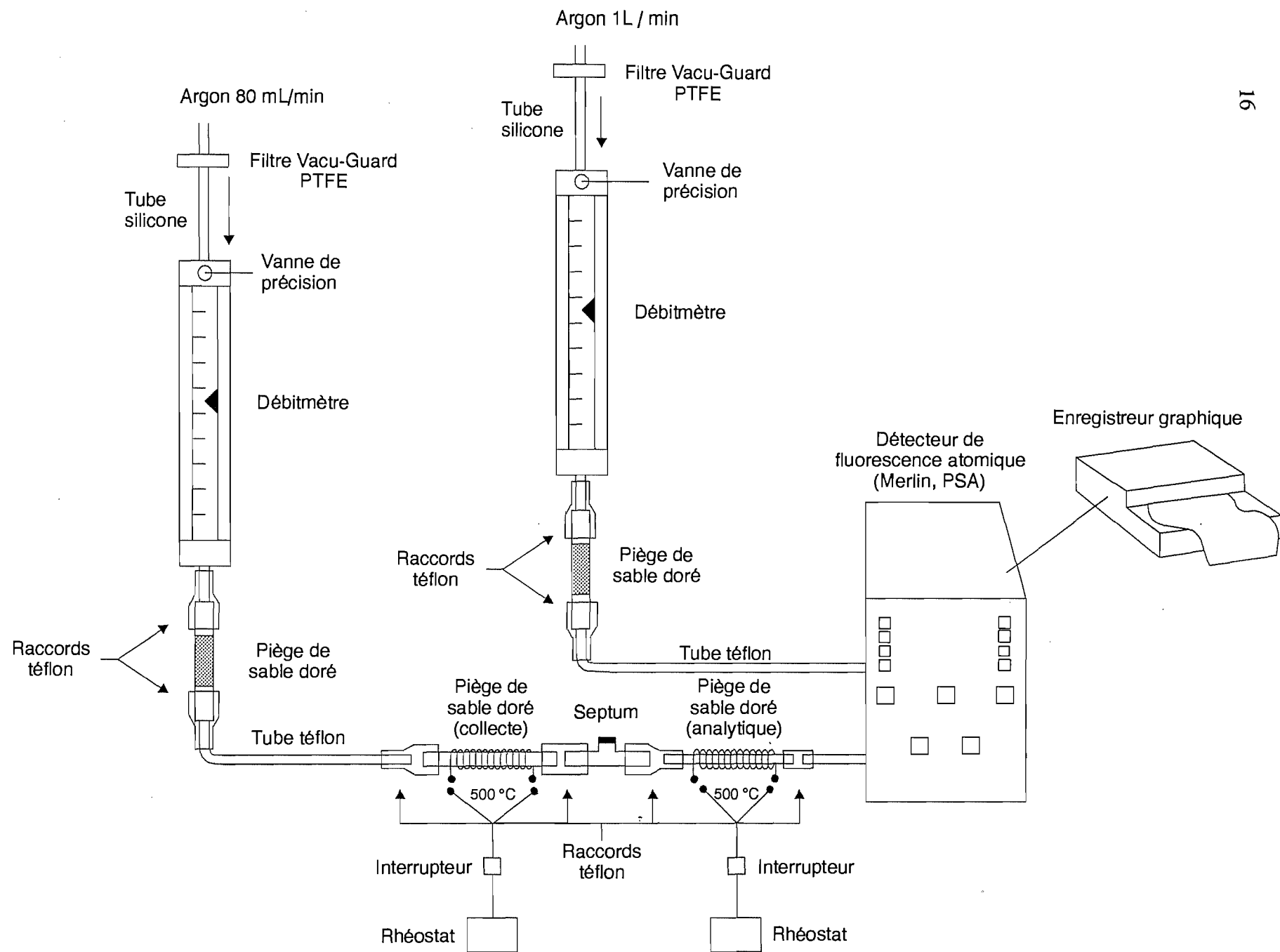


Figure 4 Schéma de la ligne analytique

diffère selon qu'on utilise la méthode au BrCl (voir figure 2) ou celle au NaBH₄ (voir figure 3). La ligne analytique est représentée à la figure 4.

Dans les eaux naturelles, le mercure à l'état dissous se présente sous deux formes chimiques : Hg⁰ (forme élémentaire) ou Hg(II). Les formes divalentes peuvent s'associer avec des composés organiques pour former des molécules telles que CH₃Hg⁺ (ou monométhylmercure). La forme élémentaire Hg⁰ est volatile. En pratique, les formes les plus fréquemment retrouvées sont Hg⁰, Hg²⁺ et ses complexes, CH₃Hg⁺ et ses complexes (Fitzgerald, 1989). La préconcentration du mercure sur les pièges de sable doré est basée sur la volatilité de la forme élémentaire. Il est donc nécessaire de transformer en mercure élémentaire toutes les formes de mercure présentes dans l'échantillon afin de le rendre volatile et donc captable sur piège de sable doré.

La première étape est la dissociation du mercure de ses complexes organiques, suivie de la réduction des formes mono et divalentes en Hg⁰. Le BrCl est utilisé pour la dissociation des complexes organiques. L'hydroxylamine n'est utilisée que dans le but de neutraliser le BrCl car les traces de brome interfèrent lors de la fixation du mercure sur l'or. Le mercure est ensuite réduit sous sa forme élémentaire par le SnCl₂. Le bullage d'argon permet l'entraînement du mercure volatil qui se fixe sur le piège de «collecte».

Sur la ligne analytique, le piège de préconcentration est chauffé à 500 °C sous un flux d'argon (80 mL/min). Ceci permet de dissocier le mercure du piège de «collecte» et de le transférer sur le piège analytique. Lorsque ce dernier est chauffé, le mercure libéré à l'état de vapeur traverse la cellule d'un spectrophotomètre en fluorescence atomique où il est détecté (voir figure 4).

4.4.1.2 *Analyse du mercure*

L'analyse du mercure se fait impérativement sous une hotte à flux laminaire de Classe 100 ou dans une salle propre.

- Ajouter 1 mL de la solution de BrCl pour 500 mL de filtrat. On obtient une coloration jaune persistante. Attendre au minimum 15 minutes pour que la réaction soit complète. La quantité de BrCl à ajouter est fonction de la teneur de l'échantillon en matière organique. Pour une eau contenant moins de 10 mg/L de carbone organique dissous, il faut habituellement environ 1 mL de la solution de

BrCl. S'assurer que l'on a un excès d'oxydant après l'ajout (c'est-à-dire la persistance d'une certaine coloration jaune).

- Ajouter 500 μL de la solution d'hydroxylamine nécessaire à la disparition de la coloration jaune (neutralisation du BrCl); attendre 2 à 3 minutes.
- Appuyer sur le flacon de façon à faire monter le niveau du filtrat jusqu'au haut du goulot. Cette étape est nécessaire pour l'élimination des vapeurs de brome dans le flacon.
- Verser de 150 à 200 mL de filtrat dans le bulleur en notant soigneusement le volume.
- Ajouter 0,5 mL de la solution de SnCl_2 , bien fermer le bulleur.
- Faire buller l'argon à un débit de 500 mL/min pendant 14 minutes.
- Arrêter le bullage.
- Prendre le piège de sable doré de la ligne d'extraction et le mettre sur la ligne analytique avec un flux d'argon de 80 mL/min.
- Chauffer le piège de préconcentration à 500 °C pendant 2 minutes.
- Attendre 2 minutes.
- Chauffer le piège analytique à 500 °C pendant 90 secondes.
- Mettre un nouveau piège sur la ligne de préconcentration, vider le bulleur et passer à l'échantillon suivant sans rincer le bulleur.

Le calcul de la concentration se fait à partir de la hauteur de pic par comparaison avec la hauteur de pic du standard. Le standard est obtenu par injection de 20 μL d'air saturé en mercure. Noter la température de l'air pour calculer la quantité de mercure injectée. Refaire le cycle analytique avec un échantillon déjà analysé, c'est-à-dire un échantillon qui ne devrait plus contenir de mercure, pour déterminer les quantités de mercure présentes dans les réactifs (blanc de chimie).

4.4.2 Méthode au NaBH_4

4.4.2.1 *Principe de la méthode*

Le NaBH_4 est un puissant réducteur utilisé à la fois pour la dissociation des complexes organiques et la réduction des formes mono et divalentes en Hg^0 . Le NaBH_4 est introduit progressivement à l'aide d'une pompe péristaltique car il est trop réactif pour être mis dans l'échantillon en une seule fois. Le Hg^0 ainsi produit est dégazé de la cellule par le bullage

d'argon et va s'amalgamer sur le piège de sable doré (piège de «collecte»). La partie analytique est la même que pour la méthode au BrCl (voir figure 4).

Le choix de l'une ou l'autre méthode dépend de leurs avantages respectifs et du type d'échantillon analysé. Le BrCl est un oxydant très efficace de la matière organique. Les traces de brome pouvant être encore présentes dans l'échantillon après l'oxydation risquent d'interférer lors de la fixation du mercure sur le sable doré. Ceci ne se produit pas avec le NaBH₄ qui forme des hydrures de mercure instables qui se décomposent en Hg⁰. La méthode au NaBH₄ pourrait cependant être moins efficace que la méthode au BrCl pour libérer le mercure de ses associations organiques (Cossa, 1994).

4.4.2.2 *Analyse du mercure*

La manipulation se fait sous hotte à flux laminaire de Classe 100 ou dans une salle blanche avec les montages décrits aux figures 3 et 4.

- Verser de 150 à 200 mL de filtrat dans le bulleur en notant soigneusement le volume.
- Mettre le bullage d'argon en marche à un débit de 400 mL/min.
- Mettre 12 mL de la solution de NaBH₄ à l'aide de la pompe péristaltique en la faisant fonctionner pendant 10 minutes à un débit de 1,2 mL/min.
- Arrêter la pompe péristaltique en laissant buller pendant encore 4 minutes.
- Arrêter le bullage et mettre le piège de sable doré sur la ligne analytique.
- Pour l'analyse, procéder comme précédemment.

4.5 ANALYSE DE LA PHASE PARTICULAIRE (FILTRES)

4.5.1 Principe de la méthode

Le principe analytique est identique à celui de l'analyse de la phase dissoute : transformer tout le mercure en solution sous sa forme élémentaire volatile. Les filtres ayant été préalablement digérés, tous les complexes organiques sont déjà dissociés et il suffit donc de réduire Hg²⁺ en Hg⁰. Cette réduction se fait par ajout de SnCl₂ dans le même bulleur que celui utilisé pour l'analyse de la phase dissoute. Le montage utilisé est celui de la méthode au BrCl (voir figure 2). Après réaction, le bullage d'argon permet l'extraction du mercure élémentaire qui

est fixé sur le piège de «collecte». L'analyse se fait de la même manière que pour la phase dissoute (voir figure 4).

4.5.2 Analyse du mercure

L'analyse se fait sous hotte à flux laminaire de Classe 100 ou en salle blanche.

- Le matin, préparer le bulleur en y mettant environ 180 mL d'eau Milli-Q et 5 mL de SnCl_2 .
- Faire barboter l'argon à un débit de 500 mL/min pendant 14 minutes.
- Échanger les pièges et procéder à l'analyse.
- Refaire les deux dernières étapes jusqu'à obtention d'un signal stable. On peut alors procéder à l'analyse des échantillons.
- Ajouter de 0,5 à 5 mL du digestat dans la cellule.
- Laisser agir pendant 2 minutes.
- Laisser barboter l'argon à un débit de 500 mL/min pendant 14 min.
- Passer à l'échantillon suivant en ajoutant 0,5 à 5 mL du nouveau digestat dans le bulleur.

Le calcul de la concentration se fait de la même façon que lors de l'analyse de la phase dissoute (voir 4.4.1.2). La précision de la méthode est vérifiée en analysant des matériaux de référence certifiés. La quantité de digestat à ajouter dans le bulleur est fonction de la quantité de matière en suspension, donc de mercure, présente sur le filtre.

5 Calibration de la méthode

Pour obtenir des résultats précis et exacts, il est nécessaire d'avoir une bonne reproductibilité à la fois sur les blancs de chimie et sur les échantillons. De plus, les blancs de chimie doivent être le plus faible possible car ils sont déterminants pour le calcul de la limite de détection. Afin de connaître les blancs de chimie typiques des analyses de phases dissoute et particulaire ainsi que la réponse, la reproductibilité de l'appareil et l'exactitude des analyses, différents tests ont été faits pour les deux phases.

5.1 ANALYSE DE LA PHASE DISSOUE

5.1.1 Tests sur le standard

L'analyse du standard se fait en injectant 20 μL de vapeur d'air saturée en mercure entre les deux pièges de la ligne analytique (voir figure 4). La quantité de mercure (en pg) dans le standard se calcule en multipliant le volume d'air injecté (20 μL) par la densité de vapeur de mercure (en ng/cm^3 ou $\text{pg}/\mu\text{L}$) à la température considérée. La température est lue sur le thermomètre précis à $\pm 0,1$ $^{\circ}\text{C}$ (de type «high resolution SAMA thermometer») (voir figure 5), et la densité de vapeur de mercure sur la table présentée à l'annexe 2. La température du laboratoire étant généralement autour de 21 à 22 $^{\circ}\text{C}$, 20 μL de vapeur d'air saturée contiennent environ 300 pg de mercure. Le calcul des concentrations se fait à partir des hauteurs de pics. En mesurant la hauteur de pic du standard (en cm), on peut ainsi déterminer la réponse (en pg/cm) de l'appareil. Le standard peut être injecté entre chaque échantillon et lors d'une journée d'analyse, on peut faire une quinzaine d'injections. Si la réponse de l'appareil est très stable, on peut se contenter de quatre à cinq injections par journée d'analyse. Les moyennes et écarts types des standards obtenus lors des premiers tests sont reportés dans le tableau 1.

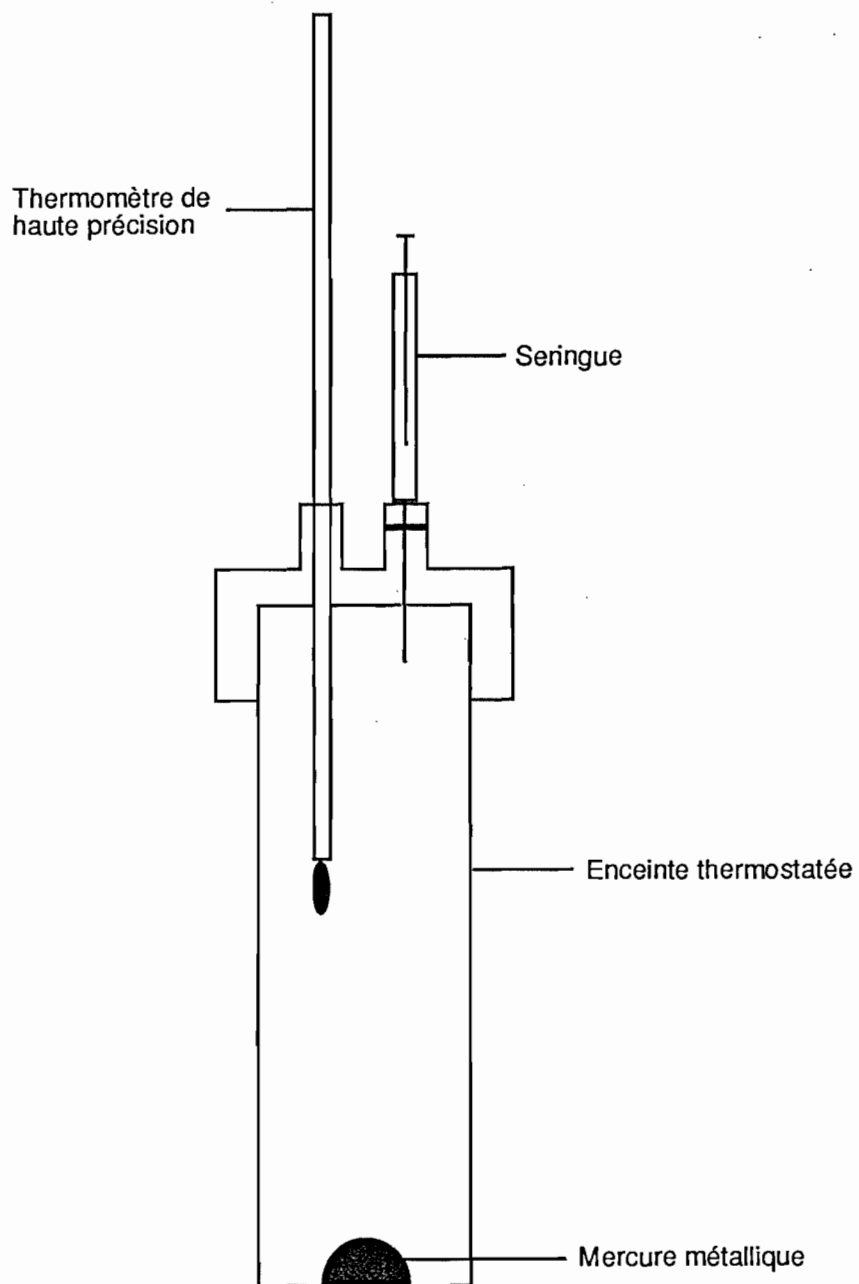


Figure 5 Standard de mercure

Tableau 1
Variations journalières des analyses de standard

Journée d'analyse	Moyenne (pg/cm)	Écart type (pg/cm)
14 février 1995 (n = 10)	51,0	1,1
17 février 1995 (n = 11)	43,7	1,0
20 février 1995 (n = 6)	45,9	1,4
21 février 1995 (n = 9)	45,1	1,0
22 février 1995 (matin) (n = 5)	45,6	0,6
22 février 1995 (après-midi) (n = 5)	50,7	0,6
16 mars 1995 (n = 14)	53,5	1,2
17 mars 1995 (n = 10)	51,7	0,6
27 mars 1995 (n = 10)	34,4	1,6

Les résultats du tableau 1 montrent une variabilité journalière de la réponse de l'appareil. La valeur obtenue pour le 27 mars 1995 est plus faible car la sensibilité de l'appareil a été réajustée entre les deux dernières journées d'analyse. La reproductibilité de la réponse de l'appareil sur une journée d'analyse est très bonne puisque les variations sont toujours inférieures à 4,5 p.100. Une variabilité supérieure à 10 p. 100 pourrait être due à une fuite (soit au niveau de la ligne analytique, soit au niveau de la seringue), à une mauvaise reproductibilité des gestes de l'opérateur ou à un malfonctionnement de l'appareil. Il faut alors trouver le problème et le régler avant de procéder à l'analyse des échantillons. La quantité de mercure contenue dans les blancs et les échantillons est calculée en multipliant la hauteur du pic correspondant (en cm) par la moyenne obtenue pour le standard (en pg/cm).

5.1.2 Blancs de chimie et limites de détection

Les premiers tests effectués ont permis la détermination du blanc de chimie ainsi que la reproductibilité de ce blanc. Typiquement, un blanc de chimie de phase dissoute est la quantité de mercure présente dans 400 µL de BrCl + 200 µL d'hydroxylamine + 500 µL de SnCl₂. La

moyenne des blancs de chimie obtenue lors des tests est de l'ordre de 100 pg de mercure. Les blancs varient selon la journée d'analyse et il est nécessaire de faire plusieurs blancs de chimie au cours d'une même journée. Généralement, la ligne de collecte, en particulier le bulleur, se contamine lorsqu'elle n'est pas utilisée. Les premiers blancs de la journée servent au nettoyage du bulleur. Il faut faire des analyses de blancs de chimie jusqu'à stabilisation du signal. Il est inutile de procéder à l'analyse d'échantillons tant que le signal du blanc n'est pas stable. Lorsque la ligne n'a pas été utilisée pendant plusieurs jours voire plusieurs semaines, les blancs de chimie sont plus élevés lors de la première journée d'analyse. Il se peut même que l'analyste soit obligé de faire des blancs pendant une journée complète pour nettoyer le bulleur avant de passer des échantillons. Il est donc préférable d'attendre d'avoir suffisamment d'échantillons pour utiliser la ligne plusieurs jours de suite.

Pour les éléments à l'état de traces, le facteur limitant la détection est le blanc de chimie. La limite de détection est trois fois l'écart type du blanc de chimie (Howard et Statham, 1993). Les blancs étant variables d'une journée à l'autre, la limite de détection varie également quotidiennement. Pour l'obtention d'une bonne limite de détection, il est impératif d'avoir un blanc le plus faible possible et très reproductible. Les moyennes et écarts types des blancs de chimie ainsi que les limites de détection correspondantes obtenus lors des premiers tests sont notés dans le tableau 2.

Tableau 2
Variations journalières des blancs de chimie
et des limites de détection

Journée d'analyse	Moyenne des blancs (pg)	Écart type des blancs (pg)	Limite de détection (pg)
21 février 1995	132,3	9,4	28,1
22 février 1995	107,1	5,5	16,5
16 mars 1995	126,3	12,9	38,7
17 mars 1995	97,2	10,0	30,0

Les résultats du tableau 2 montrent très bien que les blancs de chimie sont meilleurs lors de la deuxième journée d'analyse. Une limite de détection de 30 pg correspond, en concentration, à une valeur de 0,15 ng/L (pour 200 mL d'échantillon analysé). Pour l'obtention d'une limite de détection raisonnable, la variabilité sur les blancs de chimie devrait toujours être inférieure à 10 p. 100. Si elle excède cette valeur, il est possible qu'il y ait des fuites dans le système (au niveau du bulleur ou de la ligne analytique) ou une mauvaise reproductibilité des gestes de l'opérateur. Il faut trouver le problème et le régler avant de procéder à l'analyse des échantillons.

5.1.3 Échantillons de contrôle

À l'heure actuelle, il n'existe pas de matériau de référence certifié pour le mercure en phase dissoute. Afin de vérifier si la ligne installée fonctionne correctement, il est donc nécessaire de procéder à un exercice d'intercalibration. Cet exercice consiste à analyser des échantillons de concentration connue. Cette concentration a, au préalable, été déterminée dans un (ou plusieurs) laboratoire(s) reconnu(s) pour la fiabilité des analyses du mercure dissous. L'intercalibration a été réalisée à l'aide d'échantillons analysés au laboratoire de chimie des contaminants, IFREMER, Nantes, France. Ces échantillons ont été prélevés en septembre 1994 lors d'une campagne d'échantillonnage dans l'estuaire de la Seine. IFREMER a envoyé au laboratoire régional d'Environnement Canada deux échantillons d'un litre d'eau filtrée et acidifiée avec 1 % de HCl purifié. Un de ces échantillons était de l'eau salée (Marina IV - 43) et l'autre était de l'eau douce (Marina IV - 56). La quantité d'eau reçue a été suffisante pour permettre quatre analyses de chaque échantillon. De son côté, le laboratoire d'IFREMER a réalisé deux analyses par échantillon. Les résultats obtenus par les deux laboratoires sont notés dans le tableau 3.

Tableau 3
Valeurs obtenues pour les deux laboratoires
lors de l'exercice d'intercalibration

	Laboratoire régional d'Environnement Canada		IFREMER	
	Moyenne (ng/L)	Écart type (ng/L)	Moyenne (ng/L)	Écart type (ng/L)
Marina IV - 43	0,83	0,10	1,27	0,17
Marina IV - 56	0,67	0,09	0,67	0,17

Les résultats montrent que les deux laboratoires sont en excellent accord en ce qui concerne la valeur de l'eau douce. En revanche, IFREMER a obtenu une valeur plus élevée pour l'échantillon d'eau de mer. De plus, les deux laboratoires présentent des analyses reproductibles. Le coefficient de variation est un peu plus élevé pour l'échantillon Marina IV - 56 dans les deux laboratoires car cette valeur est plus proche de la limite de détection et donc sujette à plus d'erreur. Afin de vérifier si ces valeurs étaient significativement différentes, un test U de Mann-Whitney a été fait. Pour les deux échantillons, les différences entre les deux laboratoires ne sont pas significatives ($Z = 0,11$ pour Marina - 43; $Z = 0,82$ pour Marina IV - 56). L'exercice d'intercalibration a donc été concluant et le laboratoire régional d'Environnement Canada est actuellement capable de générer des données précises et exactes de la concentration en mercure dans la phase dissoute.

5.2 ANALYSE DE LA PHASE PARTICULAIRE

5.2.1 Tests sur le standard

L'analyse du standard se fait en procédant de la même façon que pour la phase dissoute (voir paragraphe 5.1.1).

5.2.2 Blancs de chimie et limites de détection

Pour la phase particulaire, les blancs de chimie sont des digestats de filtres propres (voir les digestions au paragraphe 4.3). La limite de détection correspond à trois fois l'écart type du blanc de chimie.

Des tests de digestion ont été effectués pour déterminer les quantités de mercure présentes dans les blancs de chimie et les limites de détection correspondantes. Ces résultats sont reportés dans le tableau 4.

Tableau 4
Valeurs des blancs de chimie et des limites de détection
pour la phase particulaire

Journée d'analyse	Moyenne des blancs	Écart types des blancs	Limites de détection
	pg	pg	pg
14 mars 1995	112,4	14,4	43,2
27 mars 1995	92,7	25,2	75,6

Comme dans le cas de la phase dissoute, les blancs de chimie et les limites de détection sont variables. Les limites de détection sont cependant plus élevées que pour la phase dissoute à cause de la plus grande variabilité introduite par l'étape de digestion. Cela n'est pas très gênant car les concentrations de mercure sont plus élevées dans la phase particulaire.

5.2.3 Matériaux de référence certifiés (MRC)

Contrairement à la phase dissoute, il existe, pour les particules, divers matériaux de référence certifiés pour les concentrations de mercure. Plusieurs de ces MRC sont disponibles au laboratoire régional d'Environnement Canada. Pour tester l'analyse sur la phase particulaire, un seul de ces MRC, le MESS-1, a été utilisé. Ce dernier est un échantillon de sédiments du Golfe du Saint-Laurent, lyophilisé et tamisé à 125 µm. Le test de digestion a été fait avec quatre blancs de chimie et quatre fois le MESS-1. Le poids de sédiments variait de 39 à 75 mg et un filtre

propre a été ajouté dans chaque bombe contenant le MRC. La valeur obtenue sur notre ligne analytique est de 183 ± 24 ng/g et la valeur certifiée de 171 ± 14 ng/g. Les deux résultats sont équivalents et le coefficient de variation de la mesure (13 %) est très satisfaisant. La méthode d'analyse du mercure particulaire utilisée au laboratoire régional d'Environnement Canada donne des résultats précis et exacts.

6 Conclusion

Les lignes de préconcentration et d'analyse du mercure en phases dissoute et particulaire sont actuellement opérationnelles au laboratoire régional d'Environnement Canada. Les premiers tests effectués sur les deux phases montrent que la méthode utilisée donne des résultats avec une bonne précision et exactitude pour les concentrations étudiées. Le laboratoire régional d'Environnement Canada est maintenant en mesure de fournir des données fiables sur des concentrations très faibles de mercure aussi bien dans la phase dissoute que dans la phase particulaire.

Références

- Bloom, N.S. et E.A. Crecelius (1983). «Determination of mercury in seawater at sub-nanogram per liter levels», *Mar. Chem.*, 14 : 49-59.
- Bloom, N.S. (1992). «On the chemical form of mercury in edible fish and marine invertebrate tissue», *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 49 : 1010-1017.
- CCMRE (1987). *Recommandations pour la qualité des eaux au Canada*. Ottawa, Ontario.
- Centre Saint-Laurent (1993). *Le Saint-Laurent - La contamination par le mercure des poissons adultes*. Direction Connaissance de l'état de l'environnement, Capsule-éclair 65, Environnement Canada.
- Choi, B.H. (1991). «Effects of methylmercury on the developing brain», dans T. Suzuki, N. Imura et T.W. Clarkson (éd.), *Advances in mercury toxicology*. Édition Plenum Press, New York, pp. 315-337.
- Clarkson, T.W. (1992). «Mercury: major issues in environmental health», *Environ. Health Perspect.*, 100 : 31-38.
- Cossa, D., J. Sanjuan, J. Cloud, P.B. Stockwell et W. Corns (1995). «Automated technique for mercury determination at sub-nanogram per litre levels in natural waters», *J. Anal. At. Spectrom.*, 10 : 287-291.
- Cossa, D. et J-M. Martin (1991). «Mercury in the Rhône delta and adjacent marine areas», *Mar. Chem.*, 36 : 291-302.
- Cossa, D. et P. Courau (1990). «An international intercomparison exercise for total mercury in seawater», *Appl. Organomet. Chem.*, 4 : 49-54.
- Cossa, D., C. Gobeil et P. Courau (1988). «Dissolved mercury behaviour in the St. Lawrence Estuary», *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 26 : 227-230.
- Cossa, D. et P. Courau (1984). *ICES fifth round intercalibration for trace metals in seawater (intercalibration 5/TM/SW), report of section 4*. International Council for the Exploration of the Sea, Marine Environmental Quality Committee, 7 p.
- Cossa, D. et J. Noël (1987). «Concentrations of mercury in near shore surface waters of the Bay of Biscay and in the Gironde Estuary», *Mar. Chem.*, 20 : 389-396.

- Désilets, L. et C. Langlois (1989). *Variabilité spatiale et saisonnière de la qualité de l'eau du fleuve Saint-Laurent*. Direction des eaux intérieures, Environnement Canada, Montréal, 112 p.
- Fitzgerald, W.F. (1989). «Atmospheric and oceanic cycling of mercury», dans J.P. Riley et R. Chester (éd.), *Chemical oceanography. Vol. 10*. Édition Academic Press, Londres, pp. 151-186.
- Fitzgerald, W.F., G.A. Gill et A.D. Hewitt (1983). «Air/sea exchange of mercury», dans C.S. Wong, E. Boyle, K.W. Bruland, J.M. Burton et E.D. Goldberg (éd.), *Trace metals in sea water*. Édition Plenum Press, New York, pp. 297-316.
- Germain, A. et M. Janson (1984). *Qualité des eaux du fleuve Saint-Laurent de Cornwall à Québec (1977-1981)*. Direction des eaux intérieures, Environnement Canada, Montréal, 232 p.
- Gill, G.A. et K.W. Bruland (1990). «Mercury speciation in surface freshwater systems in California and other areas», *Environ. Sci. Technol.*, 24 : 1392-1400.
- Gill, G.A. et W.F. Fitzgerald (1985). «Mercury sampling of open ocean waters at the picomolar level», *Deep Sea Res.*, 32 : 287-297.
- Gill, G.A. et W.F. Fitzgerald (1987). «Picomolar mercury measurements in seawater and other materials using stannous chloride reduction and two-stage gold amalgamation with gas detection», *Mar. Chem.*, 20 : 227-243.
- Goyer, R.A. (1991). «Toxic effects of metals», dans M. Amdur, J. Doull et C. Klaassen (éd.), *Casarets and Doull's Toxicology*. Édition Pergamon Press, Elmsford, New York, pp. 623-680.
- Horvat, M., T. Zvonaric et P. Stegnar (1987). «Determination of mercury in seawater by cold-vapour atomic absorption spectrophotometry», *Acta Adriat.*, 28 : 59-63.
- Howard, A.G. et P.J. Statham (1993). *Trace inorganic analysis: philosophy and practice*. Édition John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 182 p.
- Mason, R.P., K.R. Rolfhus et W.F. Fitzgerald (1994). «The distribution of dimethylmercury, monomethylmercury and elemental mercury in surface and deep ocean waters», dans *International conference on mercury as a global pollutant*. Whistler, Colombie Britannique, juillet 1994.
- Olafsson, J. (1982). «A report on the ICES intercalibration of mercury in seawater for the joint monitoring group of the Oslo and Paris commissions», *Mar. Chem.*, 11 : 129-142.

- Olafsson, J. (1983). «Mercury concentrations in the north Atlantic in relation to cadmium, aluminium and oceanographic parameters», dans C.S. Wong, E. Boyle, K.W. Bruland, J.M. Burton et E.D. Goldberg (éd.), *Trace metals in sea water*. Édition Plenum Press, New York, pp. 475-485.
- Rondeau, B. (1994). Communication personnelle sur les concentrations en mercure dans le Saint-Laurent. Environnement Canada, région du Québec, Centre Saint-Laurent.
- Sturgeon, R. et S. Berman (1987). «Sampling and storage of natural water for trace metals», dans *Critical reviews in analytical chemistry. Vol 18(3)*. Édition CRC Press, pp. 209-244.
- Suzuki, T., N. Imura et T.W. Clarkson (1991). «Advances in mercury toxicology - Overview», dans T. Suzuki, N. Imura et T.W. Clarkson (éd.), *Advances in mercury toxicology*. Plenum Press, New York, pp. 1-32.
- Thibaud, Y. et D. Cossa (1990). «An international intercomparison exercise for methylmercury in biological tissue», *Appl. Organometal. Chem.*, 3 : 257-266.

ANNEXES

Annexe 1 Matériel nécessaire à l'échantillonnage et à l'analyse du mercure

PRÉLÈVEMENT DES ÉCHANTILLONS

- Pompe en téflon de type PFD-1 (ASTI)
- 1 petit cylindre d'azote ultrapur avec tube d'alimentation et détendeur
- 1 filtre Wathman, Vacu-Guard, PTFE membrane, 0,3 μm et 47 mm de diamètre
- 1 tube en téflon de 10 m à 40 m de long selon les besoins et 1/2 pouce de diamètre pour le prélèvement
- 1 clapet anti-retour en téflon à mettre à l'extrémité du tube de prélèvement
- 1 gaine en PVC protégeant le tube en téflon
- 1 lest (plomb recouvert de peinture époxy)
- Flacons de prélèvement en téflon (250 mL à 5 L selon les besoins)
- Sacs en polyéthylène pour mettre les flacons et attaches en plastique
- 1 bidon de récupération d'acide
- Gants en polyéthylène

FILTRATION

- 1 hotte à flux laminaire de Classe 100 ou une salle blanche
- 1 cylindre d'azote ultrapur avec détendeur
- 1 filtre Whatman, Vacu-Guard, PTFE membrane, 0,3 μm et 47 mm de diamètre
- 1 tube d'adduction d'azote en polyéthylène ou polypropylène
- 1 vanne 3 voies en polyéthylène
- Filtres fluoropore en téflon 0,5 μm et 47 mm de diamètre (Millipore)
- Filtres en fibre de verre GF/F 0,7 μm et 47 mm de diamètre (Millipore)
- Porte-filtres en polyéthylène 47 mm de diamètre (Millipore)
- Ampoules à décanter en téflon de 500 mL
- 1 raccord haut d'ampoule
- 1 raccord bas d'ampoule
- Boîtes de Pétri pour filtres 47 mm de diamètre (Millipore)

- Bouteilles en téflon de 250 ou 500 mL selon les besoins
- 1 éprouvette graduée en polyéthylène
- 1 support pour installer le système
- Sacs en polyéthylène et attaches en plastique
- Pipette automatique réglable de 5 mL avec embouts incolores
- Pince en téflon
- Gants en polyéthylène
- 1 dessiccateur tout plastique pour le séchage des filtres

ANALYSE DES PHASES DISSOUTE ET PARTICULAIRE

- 1 hotte à flux laminaire de Classe 100 ou une salle blanche
- 1 cylindre d'argon ultrapur avec détendeur
- 1 tube en tygon
- 1 filtre Whatman, Vacu-Guard, PTFE membrane, 0,3 μm et 47 mm de diamètre
- 1 raccord 4 sorties en polyéthylène
- 3 débitmètres avec des vannes à pointe de haute précision
- Tubes en téflon de 1/8, 1/4 et 3/8 de pouce de diamètre intérieur
- Raccords variés en téflon
- 6 pièges contenant du sable doré (Brooks and Rand)
- 1 piège contenant de la chaux sodée
- 1 éprouvette à col rodé de 250 mL avec un bouchon bulleur en verre
- 3 spires Ni/Cr de chauffage
- 1 port d'injection
- Septa en silicone recouverts de téflon
- Pincettes crocodile
- 2 rhéostats
- 1 détecteur en fluorescence atomique (PS Analytical)
- 1 enregistreur à papier deux canaux
- 2 pincettes pour bloquer l'arrivée d'argon au fluorimètre et au bulleur
- 1 chronomètre

- Pipettes automatiques réglables de 250 μ L et 5 mL avec embouts incolores
- Sacs en polyéthylène et attaches en plastique
- Gants en polyéthylène
- 1 petite pompe péristaltique à débit réglable (quelques mL/min) avec tube en silicone

DIGESTION DES FILTRES

- 1 hotte chimique de Classe 100
- 1 plaque chauffante avec blocs chauffants en aluminium
- Bombes en téflon Savillex 125 mL
- Pipettes automatiques réglables de 250 μ L et 5 mL avec embouts incolores
- Gants en polyéthylène

STANDARD DE VAPEUR SATURÉE EN MERCURE

- 1 bouteille en verre de 250 mL
- 1 thermomètre de haute précision au mercure
- 1 seringue Hamilton pour les gaz de 50 μ L
- 1 port d'injection
- 1 joint bouteille/thermomètre
- 1 boîte en polystyrène expansé

LAVAGE DU MATÉRIEL

- 1 hotte chimique dans un environnement propre
- 4 bacs de lavage en polyéthylène
- Bombes en téflon pour le lavage des filtres
- Gants en polyéthylène

RÉACTIFS DE BASE

Lavage du matériel

- Détergent de type Contrad
- HNO_3 concentré de type ACS
- Eau Milli-Q, 18 Megohms
- HCl concentré purifié de type Seastar

Filtration

- Eau Milli-Q, 18 Megohms
- HCl concentré purifié de type Seastar

Analyse de la phase dissoute

- HCl concentré purifié de type Seastar
- KBr de type ACS
- KBrO_3 de type ACS
- $\text{NH}_4\text{OH.HCl}$ de type ACS
- $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de type ACS
- NaBH_4 de type ACS
- KOH de type ACS
- Eau Milli-Q, 18 Megohms

Digestion des filtres

- HNO_3 concentré purifié de type Seastar
- HCl concentré purifié de type Seastar
- Eau Milli-Q, 18 Megohms

Analyse de la phase particulaire

- HCl concentré purifié de type Seastar
- SnCl_2 de type ACS
- Eau Milli-Q, 18 Megohms

Standards de mercure

- Mercure métallique de type ACS
- Matériaux de référence certifiés (MRC) du Conseil national de recherche du Canada
- HCl concentré purifié de type Seastar
- Eau Milli-Q, 18 Megohms

Annexe 2 Table de densité de vapeur du mercure élémentaire en fonction de la température

T °C	Densité de vapeur ng/cm ³	T °C	Densité de vapeur ng/cm ³	T °C	Densité de vapeur ng/cm ³	T °C	Densité de vapeur ng/cm ³	T °C	Densité de vapeur ng/cm ³
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	25,5	20,84	25,8	21,17