

**ÉCHANTILLONNAGE ET ANALYSE
DES COMPOSÉS INORGANQUES TOXIQUES AÉROPORTÉS
(BASSIN HYDROGRAPHIQUE DU FLEUVE SAINT-LAURENT)**

préparé pour

**Services Scientifiques
Service de l'Environnement Atmosphérique
Région du Québec
Environnement Canada
Contrat QAES (90-AN-05-II)**



Décembre 1991

**Groupe de chimie analytique
Département de chimie
Université Laval**

FC
2759
T6
E23

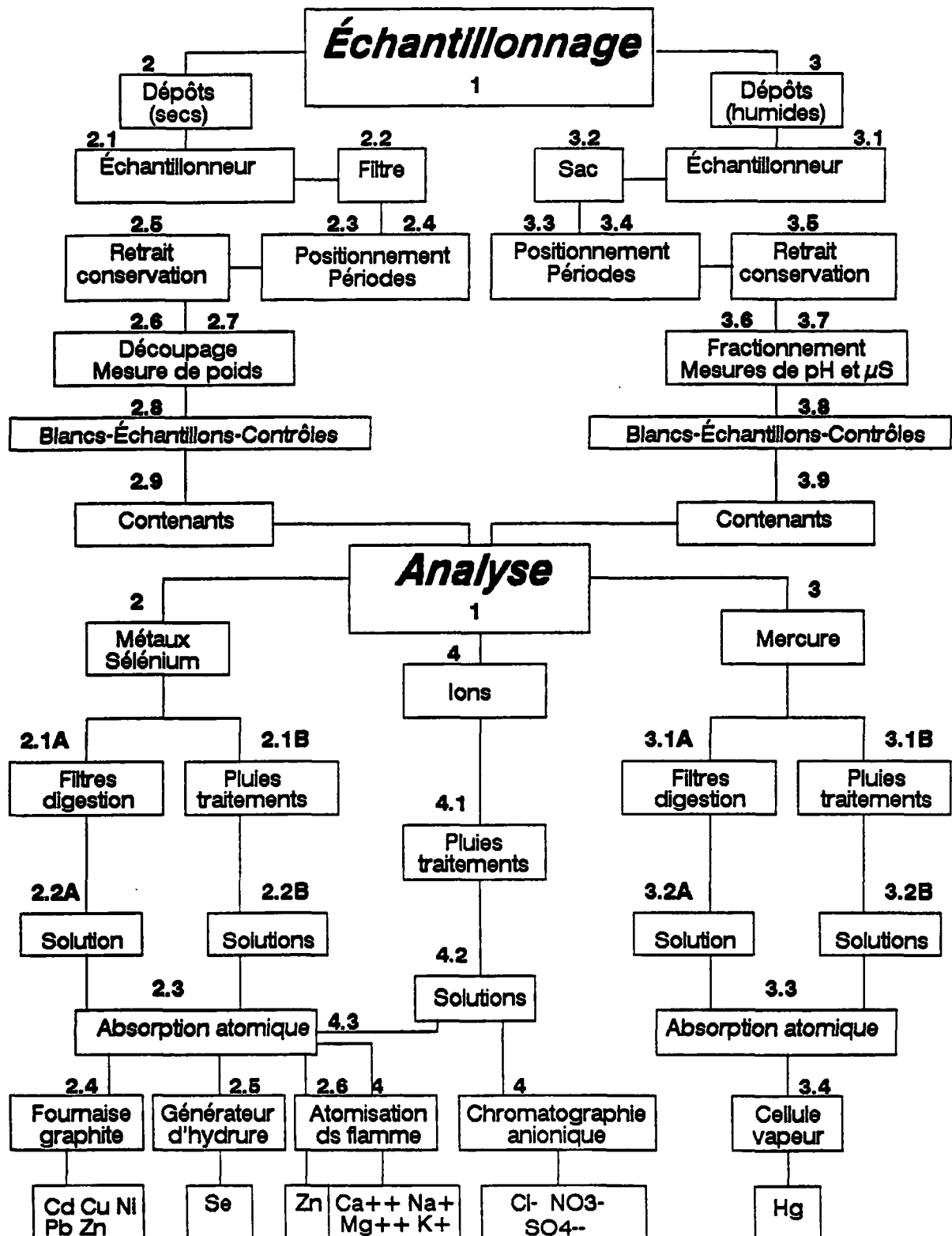
3603872e

ÉQUIPE DE RÉDACTION

Dr Claude Barbeau, chimiste (coordonnateur)
Dr Jacques Turcotte, chimiste
M. Éric Fraser, B. Sc. (chimie)
M. Stéphane Paré, B. Sc. (chimie)

REMERCIEMENTS

Les auteurs désirent remercier M. Jean-Eudes Côté, chimiste, pour son aide constante et experte lors de l'élaboration des divers modes opératoires.



SOMMAIRE EXÉCUTIF

Les deux principaux objets du présent rapport sont l'échantillonnage et l'analyse de polluants inorganiques associés aux dépôts inorganiques, secs et humides, qui affectent le bassin hydrographique du fleuve Saint-Laurent.

Les modes opératoires pour réaliser l'échantillonnage et effectuer les analyses ont été établis sur la base de résultats d'analyse obtenus sur des dépôts recueillis à Villeroi, de juillet 1991 à novembre 1991.

L'essentiel du rapport est contenu dans l'organigramme des opérations présenté dans la partie I.

Les polluants inorganiques sous considération étaient: le cadmium, le cuivre, le mercure, le nickel, le plomb, le sélénium et le zinc. Les paramètres régulièrement mesurés dans les dépôts humides, c'est-à-dire pH et conductivité ainsi que cations et anions majeurs, ont également été considérés. Le rapport considère chaque polluant inorganique en fonction des teneurs mesurées et attendues à Villeroi et des problèmes reliés à leur dosage. Les commentaires qui suivent résument les particularités de chaque polluant, dans le contexte du site de Villeroi et de la période d'échantillonnage.

- Le mercure est facilement dosable selon la technique de la vapeur mercurielle froide. Il montre des teneurs très variables dans les dépôts secs et paraît presque absent des dépôts humides. On préconise des études de spéciation sur une fraction des échantillons contenant des quantités élevées de mercure.

- Le plomb est dosable de façon juste et précise par absorption atomique dans une fournaise de graphite. En dépit de teneurs non nulles dans les filtres vierges, les sacs et les réactifs chimiques, les teneurs dans les dépôts secs et dans les dépôts humides sont

suffisamment élevées pour en dégager des résultats significatifs. On suggère d'analyser la distribution du plomb dans les phases aqueuse et particulière des dépôts humides.

- Le **cadmium** est dosable, à la limite par absorption atomique dans une fournaise de graphite usuelle. Grâce à des niveaux de contamination très faibles dans les blancs, les teneurs en cadmium dans les échantillons de dépôts secs et de dépôts humides peuvent être évaluées. L'utilisation d'une fournaise de graphite à chauffage transversal et d'un correcteur de fond Zeeman apporterait une précision supérieure qui faciliterait la discrimination dans les résultats de cadmium, particulièrement aux faibles concentrations qui semblent être courantes.

- Le **zinc** est dosable aux concentrations observées dans les dépôts secs et dans les dépôts humides. Même si l'atomisation dans une flamme permet son dosage par absorption atomique, lorsque les teneurs sont élevées, la volatilisation dans une fournaise de graphite devrait prévaloir pour des raisons d'uniformité. Le problème majeur associé au zinc provient de la présence de cet élément dans presque tous les matériaux qui doivent venir en contact avec les échantillons sous analyse. Des précautions extrêmes pour éviter la contamination, et surtout des dosages de plusieurs sous-échantillons, devraient permettre de contourner le problème de fiabilité des résultats de zinc.

- Le **cuivre** est dosable dans tous les dépôts par absorption atomique et fournaise de graphite. Les teneurs peuvent cependant être fortement affectées par des apports venant du bois de la plate-forme au site de Villeroy. Les teneurs élevées devront être considérées suspectes à moins que l'absence d'émissions locales de cuivre soit assurée. On propose de vérifier périodiquement la contribution en cuivre atmosphérique de la plate-forme.

- Le **nickel** exige pour son dosage en faibles teneurs, des conditions instrumentales de haute sensibilité. L'absorption atomique avec fournaise de graphite permet l'obtention de valeurs quantifiables en regard des teneurs dans les dépôts secs. La présence de teneurs relativement élevées dans les blancs de digestion de filtres rend cependant

imprécises les teneurs associables aux seuls dépôts secs. La situation dans les dépôts humides doit être considérée similaire avec teneurs très faibles. Une instrumentation à performance analytique élevée permettrait l'acquisition de données significatives.

- Le sélénium est dosable par absorption atomique à l'aide d'un générateur d'hydrure. La limite de détection apparaît suffisamment basse pour qu'on puisse s'attendre de doser avec précision les teneurs dans les dépôts secs, à partir des sous-échantillons de filtres traités par digestion acide. On considère néanmoins que la correction de fond Zeeman pourrait avantageusement améliorer la justesse et la précision des mesures d'absorption.

L'échantillonnage des dépôts secs devrait être fait en utilisant les filtres qui contiennent le moins possible de ces métaux traces que l'on désire doser. Présentement, les filtres de fibre de verre ne sont pas de qualité optimale, compte tenu des quantités de dépôts recueillis par période d'échantillonnage. Aussi, la fréquence et la durée des périodes d'échantillonnage devraient être accrues pour couvrir toute l'année et tous les événements. Ainsi on recueillerait de plus grandes quantités de dépôts et de polluants, améliorant de ce fait la précision des résultats. Des détails importants sont présentés dans la liste suivante:

- La période de base est de 24 heures et la fréquence se situe aux six jours.
- Un échantillonnage secondaire de 120 heures devrait être intercalé entre ceux de 24 heures.
- Des membranes devraient être testées comme substitut aux filtres durant les échantillonnages secondaires.
- Le découpage proposé des filtres conduit à des sous-échantillons en nombre et en qualité adéquats pour effectuer les divers types de mesures et d'analyses.
- Les contenants pour sous-échantillons, blancs et contrôles devraient être traités selon un mode rigoureux.

L'échantillonnage des dépôts humides devrait se faire aux six jours. Un fractionnement multiple des échantillons est requis pour satisfaire aux exigences des mesures physico-chimiques, du dosage des ions et de celui des polluants inorganiques. Les opérations de fractionnement et de conservation exigent des manipulations propres avec des instruments et des contenants traités au préalable pour éviter toute contamination des sous-échantillons.

L'analyse des dépôts secs passe par une étape de digestion avec réactifs acides dans des contenants de Téflon. Le mode opératoire de cette mise en solution a été élaboré pour que le minimum de contaminants soient ajoutés, tout en produisant des solutions de volume et de teneurs adéquats pour les dosages.

L'analyse des dépôts humides requiert peu de traitements chimiques contaminants avant l'étape du dosage instrumental. Le mode opératoire proposé tient cependant compte des risques de contamination et tend à les amoindrir.

Les techniques instrumentales sont cruciales à l'obtention de résultats justes et précis. Le mode opératoire insiste sur l'emploi de contrôles et de blancs. Pour certains dosages, particulièrement les polluants inorganiques en teneurs très faibles, une performance analytique élevée serait requise pour acquérir des résultats sûrs et distinguables d'un échantillon à un autre. On suggère fortement que les dosages par absorption atomique dans une fournaise de graphite se fassent avec les techniques de chauffage transversal et de correction de fond Zeeman.

SUMMARY

This report considers the **sampling** for and the **analysis** of inorganic pollutants in dry and wet depositions taking place in the drainage basin of the St. Lawrence River.

Procedures for sampling and analysis were established from analytical results on depositions at Villeroy during months of July to November 1991.

The basic points of this report are contained in the flow diagram shown in **Part I**.

The inorganic pollutants under study were: **cadmium, copper, lead, mercury, nickel, selenium and zinc**. Usually measured parameters in wet depositions, such as pH and major cations and anions, were also considered. Each inorganic pollutant was studied by considering the measured and expected values at Villeroy and the difficulties in their determination. Comments on each pollutant are presented for the conditions of frequency sampling at the site of Villeroy.

- **Mercury** is easily determined by the cold vapor method. Concentrations in dry depositions vary markedly. Mercury appears almost absent in wet depositions. Speciation studies should be tested on samples containing high levels of mercury.

- **Lead** is determined with precision and accuracy by electrothermal atomic absorption spectrophotometry. Even though lead is present in minute amounts in fiber glass filters and polyethylene bags, the concentrations in dry and wet depositions are high enough to provide significant results. It is suggested that partitioning of lead between particulate and dissolved phases be investigated.

- **Cadmium** is determined by graphite furnace atomic absorption. Even though close to the detection limit, concentrations from dry and wet depositions samples are nevertheless clearly above those of blanks. The use of transversal heating in the furnace

and Zeeman background correction could provide a higher precision which in turn would enable a better comparison of cadmium data in the range of the low concentrations expected at Villeroy and along the St. Lawrence River.

- **Zinc** determination is possible by atomic absorption, either with flame emission or in a graphite furnace. The presence of zinc in almost all apparatus used in sampling, treatment and analysis, increases the risks of contamination at levels close to the concentrations in depositions. Control samples, blanks and multiple subsamples should be used to insure accuracy of results.

- **Copper** is determined by graphite furnace atomic absorption. Emission from wood treated with copper compounds has introduced contamination in many samples. High levels of copper should therefore be considered suspect. Control of nearby emission of copper should be done regularly.

- **Nickel** determination requires excellent detection limit capability in view of the low levels of nickel in all depositions. Presence of nickel in filters often adds imprecisions to the results. Use of a stabilized temperature platform furnace and Zeeman background correction should be favored in order to reduce interferences and provide precise results.

- **Selenium** is determined using atomic absorption and an hydride generator system. With excellent detection limit, the instrumentation should lead to significant results in both types of depositions. Zeeman background correction could also be used to increase precision.

Sampling of dry depositions should be done with filters free as possible from the precedent inorganic pollutants. Recommended fiber glass filters still contain too much contamination relatively to the low amounts of pollutants collected during each sampling period. These periods should therefore be increased to cover all events and the whole year. Larger amounts of solids and pollutants would provide a better precision on results.

Important details on sampling are presented in the following list:

- The basic sampling period is 24 hours and the frequency of sampling is 6 days.
- A complementary sampling of 120 hours should be included about every week.
- Membranes should be tested as replacement for filters during complementary sampling.
- The suggested method of subsampling the filters provide the required number of samples and amounts for all types of measurement and analysis.
- Containers and bottles for all samples, blanks and controls should be washed and treated under rigorous conditions.

Sampling of wet depositions should be done every six days. Division of depositions in many subsamples is required in order to measure pH and to analyse ions and inorganic pollutants under separate conditions. Great care in handling, conservation and treatment of containers should insure contamination-free measurements and analyses.

Analysis of dry depositions requires acid digestion in Teflon bottles. The procedure is such that contamination is reduced to a minimum and that proper volumes and concentrations for precise analysis are obtained.

Analysis of wet depositions require little or no chemical treatment prior to instrumental determination. The procedure takes into account the possibility of contamination.

Instrumentation is crucial in acquiring precise and accurate results. The general procedure insists on the use of controls and blanks. In the case of inorganic pollutants at low concentrations, high analytical performance is required for reliable results. It is therefore recommended that analysis by graphite furnace should be done under stabilized temperature platform and Zeeman background correction conditions.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
PARTIE I SCHÉMA DES OPÉRATIONS	2
SCHÉMA	3
PARTIE II ÉCHANTILLONNAGE	4
1 GÉNÉRALITÉS	5
2 DÉPÔTS SECS	5
2.1 Échantillonneur	7
2.2 Filtre	9
2.3 Positionnement	9
2.4 Périodes	10
2.5 Retrait - conservation	10
2.6 Découpage	11
2.7 Mesure de poids (détermination gravimétrique)	13
2.8 Sous-échantillons (blancs, contrôles, etc.)	13
2.9 Contenants	14
3 DÉPÔTS HUMIDES	15
3.1 Échantillonneur	15
3.2 Sac	17
3.3 Positionnement	17
3.4 Périodes	17
3.5 Retrait - conservation	18
3.6 Fractionnement	18
3.7 Mesures physico-chimiques (pH et pS)	18
3.8 Sous-échantillons (blancs, contrôles, etc.)	19
3.9 Contenants	19

PARTIE III	ANALYSE	21
1	GÉNÉRALITÉS	22
2	MÉTAUX ET SÉLÉNIUM	22
2.1A	Traitement des dépôts secs	23
2.2A	Solution de contaminants "secs"	23
2.1B	Traitements des dépôts humides	24
2.2B	Solutions de contaminants "humides"	24
2.3	Absorption atomique	25
2.4	Dosages dans fournaise au graphite	25
2.5	Dosage avec générateur d'hydrure	27
2.6	Dosage par atomisation dans une flamme	27
3	MERCURE	28
3.1A	Traitement des dépôts secs	28
3.2A	Solution de mercure "secs"	28
3.1B	Traitements des dépôts humides	29
3.2B	Solutions de mercure "humides"	29
3.3	Absorption atomique	29
3.4	Cellule pour vapeur de mercure	29
4	IONS	30
4.1	Traitements des dépôts humides	31
4.2	Solutions de dépôts humides	32
4.3	Absorption atomique	32
PARTIE IV	RÉSULTATS	33
1	GÉNÉRALITÉS	34
2	RÉSULTATS DE CADMIUM	35
2.1	Teneurs dans les dépôts secs	35
2.2	Teneurs dans les dépôts humides	37

2.3 Commentaires	37
3 RÉSULTATS DE CUIVRE	38
3.1 Teneurs dans les dépôts secs	38
3.2 Teneurs dans les dépôts humides	40
3.3 Commentaires	40
4 NICKEL	41
5 RÉSULTATS DE PLOMB	41
5.1 Teneurs dans les dépôts secs	42
5.2 Teneurs dans les dépôts humides	43
5.3 Commentaires	44
6 SÉLÉNIUM	44
7 ZINC	45
8 RÉSULTATS DE MERCURE	45
8.1 Teneurs dans les dépôts secs	45
8.2 Teneurs dans les dépôts humides	47
8.3 Commentaires	47
9 AUTRES RÉSULTATS	48
CONCLUSION	49
ANNEXE	53
1 ÉCHANTILLONNEUR DE DÉPÔTS SECS	54
2 ÉCHANTILLONNEUR DE DÉPÔTS HUMIDES	57

INTRODUCTION

Les objectifs de la présente étude visaient à établir les modes opératoires d'échantillonnage et d'analyse les plus appropriés pour quantifier les apports des composés inorganiques toxiques qui sont contenus dans les dépôts secs et dans les dépôts humides associés aux retombées atmosphériques sur le bassin hydrographique du fleuve Saint-Laurent.

L'élaboration et la vérification des modes opératoires ont été réalisées en effectuant des essais d'échantillonnage à Villeroy durant 4 mois et en analysant une douzaine de dépôts secs et quatre dépôts humides provenant de ce site d'échantillonnage.

Les parties II et III du rapport contiennent tous les détails théoriques et pratiques concernant l'échantillonnage et l'analyse. *Les sections imprimées en italique décrivent les opérations jugées les plus importantes.*

La partie IV fait état des résultats d'analyse des principaux paramètres.

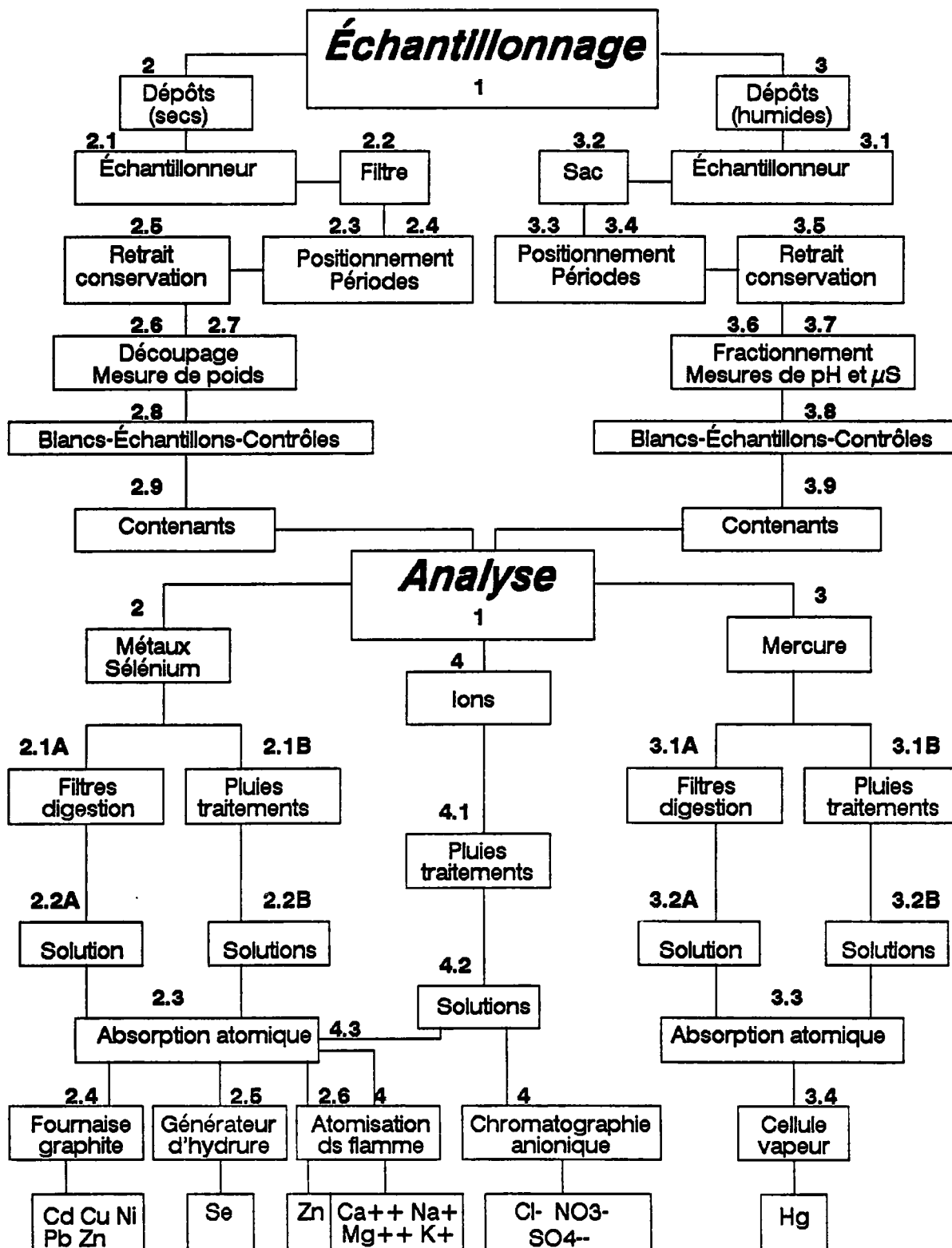
La partie V contient, sous forme de recommandations, les points jugés importants pour acquérir des données temporelles valides sur les retombées atmosphériques de polluants inorganiques dans le bassin hydrographique du fleuve Saint-Laurent.

L'essentiel du rapport est présenté sous forme schématique dans la partie I.

On y trouve toutes les étapes importantes de l'Échantillonnage et celles de l'Analyse, avec renvoi à leur section.

PARTIE I

SCHÉMA DES OPÉRATIONS D'ÉCHANTILLONNAGE ET D'ANALYSE



PARTIE II

ÉCHANTILLONNAGE

1 GÉNÉRALITÉS

La station d'échantillonnage est localisée à Villeroy sur la rive nord du fleuve Saint-Laurent à environ 75 kilomètres en amont de Québec. Plus précisément, la station est en position 46°27' de latitude et 71°55' de longitude. Une route à forte densité automobile, l'Autoroute Jean-Lesage, passe à 10 kilomètres au sud de la station. Le fleuve Saint-Laurent est à une distance de 20 kilomètres dans la direction NO.

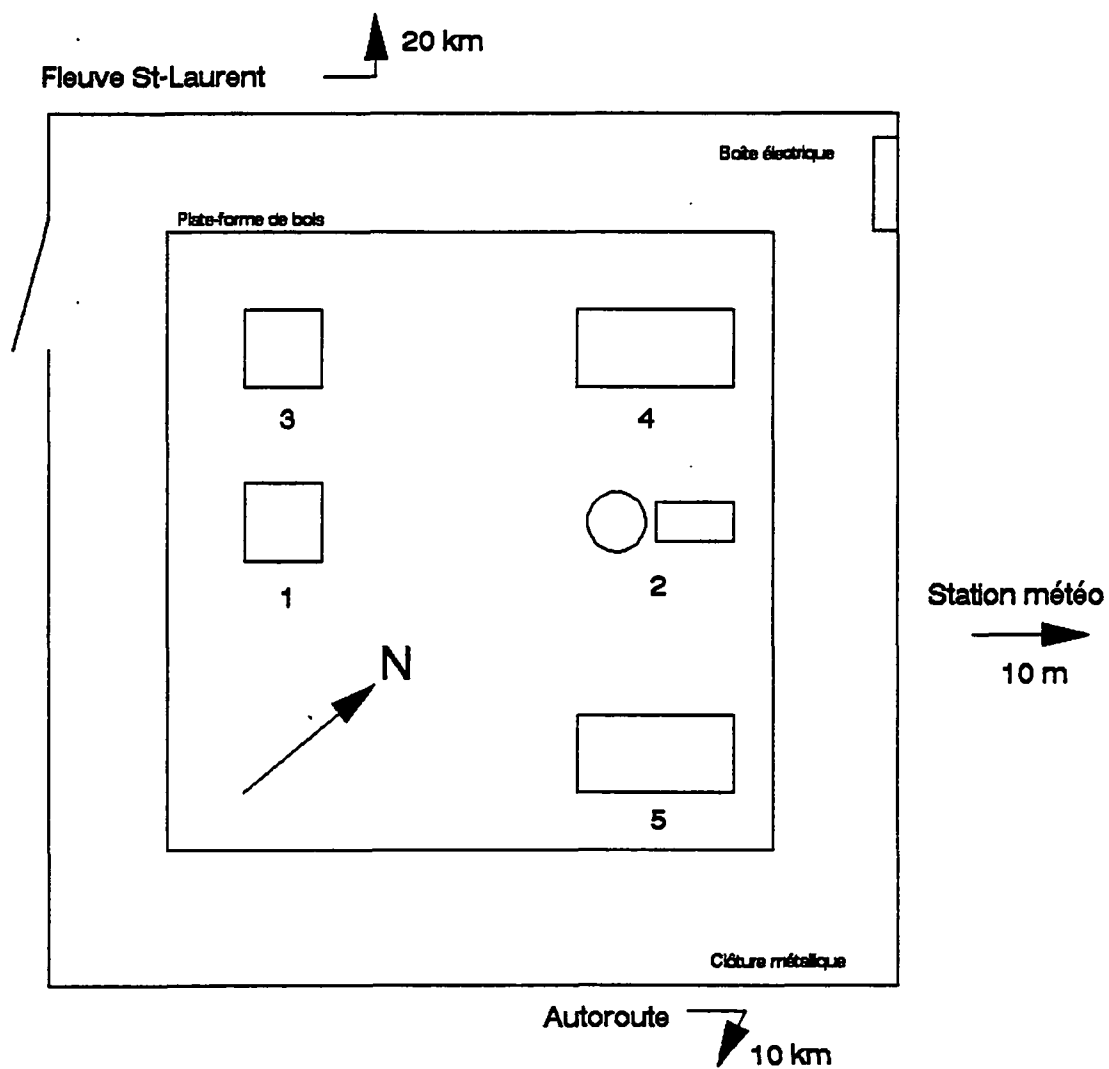
Sur le site d'échantillonnage, une clôture métallique isole la plate-forme de bois sur laquelle sont disposés les instruments d'échantillonnage. En périphérie, on trouve des boisés. Les champs, à distance d'environ 0,5 km, servent à la culture de l'avoine et du foin. Les applications d'engrais et de pesticides et la récolte se font dans les mêmes conditions et aux mêmes périodes que celles qui s'appliquent aux terres de la région.

Les échantillonneurs de polluants inorganiques sont placés sur la plate-forme selon l'arrangement présenté à la Figure 1. L'alimentation électrique requise provient d'une boîte de distribution située à l'intérieur du périmètre clôturé.

La prise d'échantillon s'effectue à une hauteur d'environ 2 mètres du sol, compte tenu de l'élévation de la base de la plate-forme.

2 DÉPÔTS SECS

L'échantillonnage des dépôts secs est réalisé à l'aide d'un échantillonneur de la compagnie BGI Inc., Massachusetts, U.S.A. Les particules solides dans l'air ambiant sont aspirées à travers un filtre qui est exposé de façon continue durant la période de temps choisie. L'aspiration variable permet de contrôler le volume d'air aspiré.



Métaux traces

- 1- Échantillonneur de dépôts secs
- 2- Échantillonneur de dépôts humides

Polluants organiques

- 3- Échantillonneur de dépôts secs
- 4,5- Échantillonneurs de dépôts humides

Figure 1

2.1 Échantillonneur

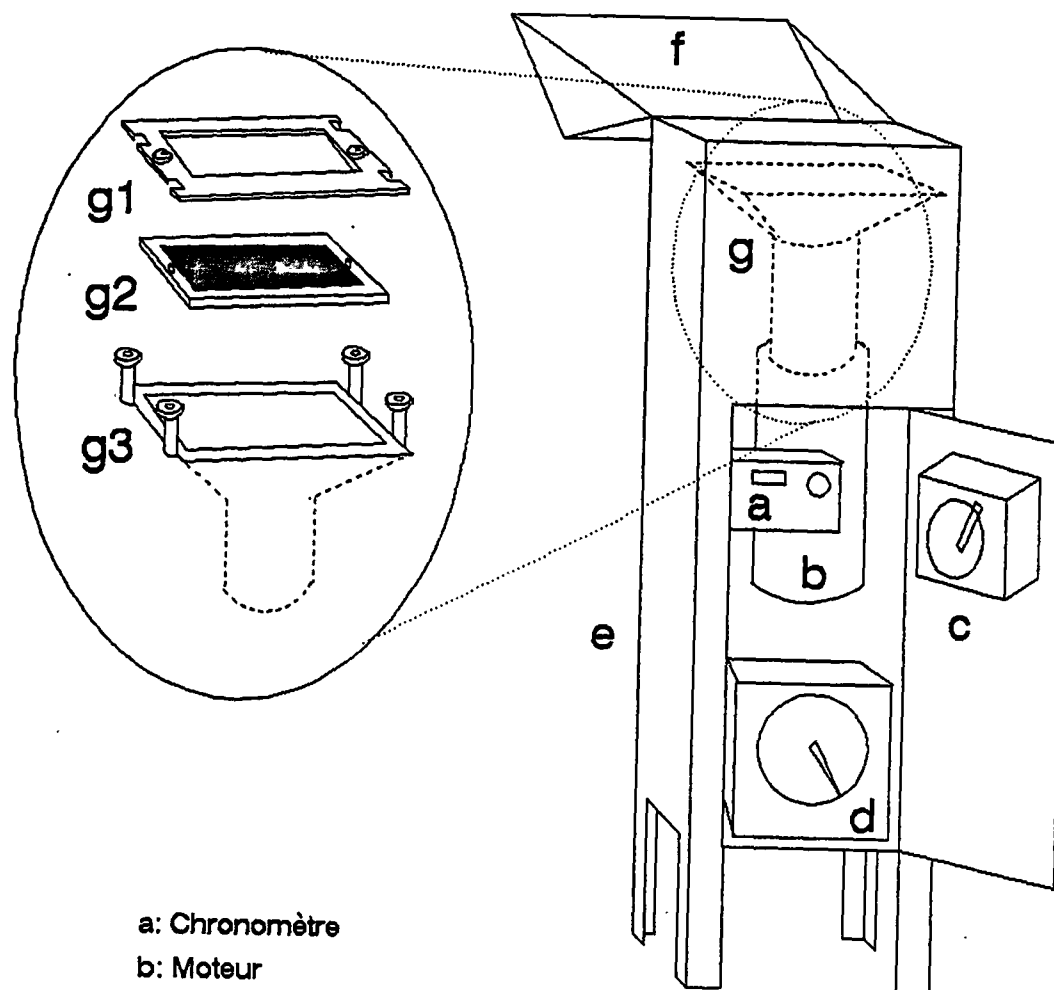
Les principales parties de l'appareil sont présentées à la Figure 2. Une pompe mue par un moteur électrique aspire l'air extérieur à travers une surface rectangulaire où est disposé un filtre supporté par un treillis métallique. La structure et le couvercle de l'appareil sont en aluminium anodisé mais le support métallique est constitué d'acier inoxydable.

La durée de l'échantillonnage est réglée par une minuterie de 168 heures, précise à 0,25 heure, reliée à l'alimentation du moteur électrique. Autant le départ que l'arrêt de l'échantillonnage peuvent ainsi être programmés. Un chronomètre enregistre la durée de l'échantillonnage.

Le débit d'air échantillonné peut être modifié en variant la vitesse de rotation du moteur électrique. Le réglage du débit de la pompe s'effectue par le biais d'une vis qui contrôle la différence de potentiel appliquée aux bornes du moteur. Un enregistreur rend compte des variations de débit pendant la période d'échantillonnage.

L'étalonnage de l'appareil est réalisé à l'aide des données graphiques fournies par la compagnie. Le choix des conditions a été dicté par la fréquence d'échantillonnage, les volumes d'air à échantillonner et les contraintes encourues par la recherche de relations entre les dépôts et les conditions météorologiques.

L'ajustement des paramètres mécaniques vise à obtenir un débit d'air filtré de l'ordre de $95 \text{ m}^3/\text{h}$, conduisant ainsi à un échantillonnage d'environ $2\,300 \text{ m}^3$ d'air par jour. L'annexe 1 contient tous les détails de la mise en marche et de l'entretien de l'appareil.



- a: Chronomètre
- b: Moteur
- c: Enregistreur de débit
- d: Minuterie
- e: Boîtier d'aluminium
- f: Couvercle
- g: Support de filtre
- g1: Cadre ouvert
- g2: Treillis métallique
- g3: Attache du support

Figure 2

2.2 Filtre

Le filtre pour l'échantillonnage particulaire, le plus souvent utilisé, est constitué de fibre de verre. Les teneurs en métaux dans le matériau étant très faibles et sa capacité de rétention sans obstruction étant élevée, ce type de filtre peut servir autant à l'analyse gravimétrique qu'à l'analyse de traces.

Toute l'étude de 1991 a été réalisée avec des filtres en fibre de verre. Cependant, d'autres filtres de grande taille et en matériaux encore moins contaminés en métaux traces que le fibre de verre sont devenus facilement accessibles. En particulier, les membranes de polycarbonate de Nuclepore pourraient avantageusement être utilisées. Même si leur pouvoir de rétention sans obstruction apparaît inférieur à celui des filtres en fibre de verre, la densité des dépôts à Villeroy est à ce point faible qu'aucun problème d'obstruction ne devrait être rencontré.

2.3 Positionnement

La mise en place du filtre requiert les précautions usuelles pour éviter toute contamination par contact avec des particules étrangères pouvant contenir des métaux autres que ceux faisant partie de l'échantillonneur. Le positionnement vise à isoler des fractions périphériques du filtre qui serviront à la détermination gravimétrique et aux dosages.

À l'aide de pinces en plastique et en manipulant avec des gants, le filtre est en premier placé au centre du treillis métallique puis déplacé d'environ 1 cm en direction d'un des côtés longs du treillis métallique. De cette façon, un côté du filtre présente, après l'échantillonnage, une bande de 2 centimètres exempte de tout dépôt. Cette bande

constitue le témoin essentiel aux déterminations quantitatives lors des analyses gravimétriques et chimiques.

En certaines occasions le couvercle peut contenir de l'eau de condensation qu'il faut éliminer avant de mettre le filtre en position.

2.4 Périodes

Durant l'étude de 1991, seulement des échantillonnages de 24 heures ont été réalisés. La période de 24 heures apparaît adéquate, surtout au niveau de l'important volume d'air échantillonné. Cependant, à la lumière des résultats d'analyses chimiques, et compte tenu des teneurs en contaminants présents dans certains filtres, des périodes d'échantillonnage accrues permettraient l'obtention de données plus précises, surtout pour les contaminants en teneurs très faibles.

La période d'échantillonnage, optimale pour couvrir tous les aspects du transport atmosphérique ayant cours durant l'année 1992, est de 24 heures à chaque six jours. Une seconde période d'échantillonnage, de durée minimale de 72 heures et maximale de 120 heures, devrait être intercalée entre plusieurs paires d'échantillonnage quotidien. Sauf pour une usure plus grande du moteur électrique et d'une opération supplémentaire de positionnement, ce second échantillonnage n'introduit aucune charge additionnelle, qu'elle soit de nature humaine ou d'ordre technique.

2.5 Retrait - conservation

L'enlèvement du filtre demande des précautions pour éviter l'ajout de contaminants et la perte de l'intégrité de l'échantillon de solides. Il en va ainsi pour la conservation

jusqu'aux analyses.

À l'aide de pinces en plastique et en utilisant des gants, le filtre est retiré, plié en deux de telle façon que la bande témoin soit repliée sur elle-même. Le filtre est, par la suite, déposé dans une enveloppe préalablement identifiée. L'enveloppe est mise à l'abri dans un sac en plastique.

Par grands vents ou lors d'intempéries, il est préférable de retirer le filtre après avoir transporté à l'abri le support (en utilisant le couvercle). En tout temps il convient de manipuler les filtres avec délicatesse en raison de leur fragilité et de la possibilité de déchirure.

2.6 Découpage

Le découpage du filtre est une opération qui vise à produire des sous-échantillons et des blancs de filtre qui soient, d'une part, représentatifs de l'échantillonnage et du filtre, et d'autre part, de dimensions convenables pour les analyses subséquentes. Une attention particulière doit être portée aux risques de contamination provenant des instruments utilisés.

À l'aide d'un emporte-pièce en quartz d'environ 1,7 cm de diamètre, on prélève 3 sous-échantillons dans chacun des quadrants du filtre et 4 sous-échantillons dans la bande extérieure blanche la plus large du filtre (échantillons de type A). À l'aide d'une lame en acier et d'un gabarit rectangulaire, on prélève 2 sous-échantillons de taille correspondant à environ 15% du filtre dans deux quadrants du filtre et on découpe la moitié de la bande extérieure la plus large (échantillons de type B).

Voir Figure 3.

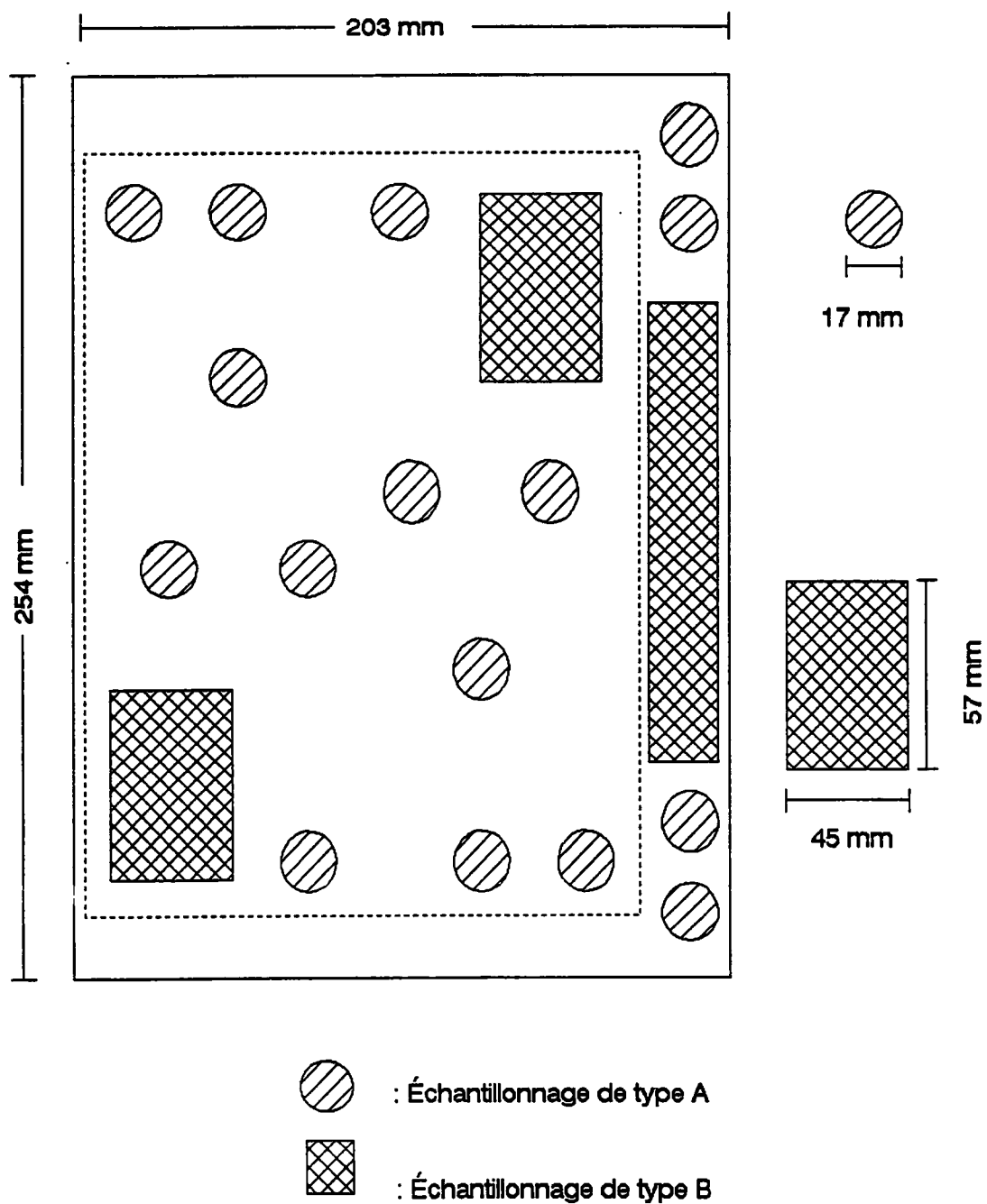


Figure 3

2.7 Mesure de poids (détermination gravimétrique)

La mesure gravimétrique du dépôt sec s'effectue par pesées de sous-échantillons de filtre avec et sans dépôt. Une étude de la représentativité des sous-échantillons de type A (1,7 cm de diamètre) a montré que la variation sur le poids de sous-échantillons de filtre, prélevés dans différents quadrants, était inférieure à 1%. Cette variabilité inclut autant celles du dépôt, de l'homogénéité de la fibre de verre, du découpage et de la pesée. En effectuant la pesée de 3 sous-échantillons de sections de filtre, avec et sans dépôt, le résultat moyen du dépôt net peut être considéré précis à 2%.

À l'aide de pinces et en utilisant des gants, 3 sous-échantillons de type A, prélevés dans des quadrants différents, et 3 sous-échantillons de type A, venant de la bande extérieure du filtre, sont pesés sur une balance permettant la lecture au centième de milligramme. La différence des moyennes de poids conduit à la masse du dépôt sec (facteur de conversion: dimension du filtre exposé/dimension du sous-échantillon de type A).

2.8 Sous-échantillons (blancs, contrôles, etc.)

L'unique moyen de connaître en tout temps la composition du dépôt recueilli sur un filtre lors d'un échantillonnage, est d'avoir accès à la composition intrinsèque du filtre et de pouvoir analyser de nouveau une fraction représentative du dépôt. Tous ces renseignements sont accessibles en autant que le filtre et le dépôt soient de composition homogène. Il suffit alors d'effectuer les analyses sur des fractions de filtre et des fractions de dépôt. Un nombre élevé de sous-échantillons facilite l'obtention de résultats précis, et permet des analyses ultérieures de contrôle ou de divers dosages.

Pour tout échantillonnage, 3 (2 pour mercure) sous-échantillons de filtre avec dépôt (échantillons) et 2 sous-échantillons de filtre sans dépôt (blancs) sont placés dans les contenants appropriés (2.9). Lors de contrôles internes, ou pour analyses par un laboratoire externe, des sous-échantillons de séries antérieures et de composition connue (contrôles) sont placés dans les contenants prévus pour les analyses.

2.9 Contenants

Tous les contenants qui reçoivent les sous-échantillons doivent avoir fait l'objet d'un traitement préalable afin d'éviter la contamination. Idéalement, le matériel destiné à un contaminant devrait être réservé aux seules fins de dosage de ce contaminant.

Pour le dosage des métaux et du sélénium, on utilise des contenants en Téflon avec couvercle et de capacité de 7 mL. Les contenants et les couvercles sont plongés dans une solution de HNO_3 15% (v/v) durant 2 jours puis rincés à l'eau déminéralisée ultrapure. Ils sont conservés avec couvercle à l'abri de la poussière jusqu'à usage.

Les contenants pour les solutions de digestion sont en verre avec couvercle de plastique. Seuls les contenants sont lavés comme ceux en Téflon. Les couvercles sont rincés plusieurs fois à l'eau. On conserve les contenants et les couvercles à l'abri de la poussière.

Pour le dosage du mercure, on se sert d'ermeneyer en verre de 250 mL. La verrerie est lavée à chaud (90 °C durant 15 minutes) avec HNO_3 15% (v/v) à trois reprises. Après avoir rincé abondamment avec de l'eau déminéralisée ultrapure, on place la verrerie dans un sac jusqu'à usage.

3 DÉPÔTS HUMIDES

L'échantillonnage des dépôts humides se fait à l'aide d'un échantillonneur de type A(M) de la compagnie Sangamo Inc., Toronto. Le principe de fonctionnement de l'appareil consiste à recueillir dans un sac en plastique le contenu des précipitations humides durant les périodes de temps durant lesquelles de telles précipitations ont lieu.

3.1 Échantillonneur

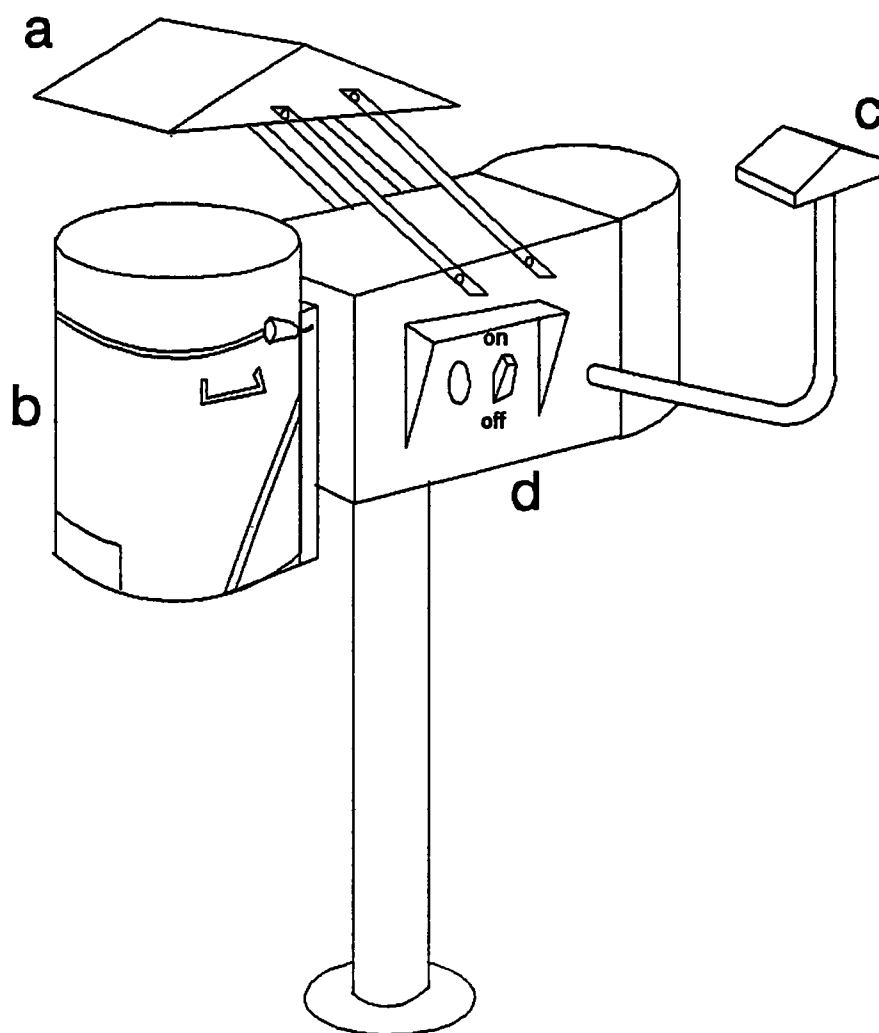
Le système d'échantillonnage est composé de deux appareils: le senseur de précipitations humides et le capteur de ces précipitations (Figure 4).

Le senseur est un appareil qui est actionné par la présence d'eau d'une certaine conductivité dans une cellule ouverte à l'atmosphère. Le passage de courant dans cette eau de précipitation met et maintient en action un moteur relié à l'appareil de capture de précipitations.

Le capteur de précipitations humides est constitué d'un récipient en plastique surmonté d'un couvercle dont l'ouverture et le maintien en position ouverte dépendent de la présence d'eau sur le senseur. Le récipient en plastique d'une capacité approximative de 30 litres sert de support pour les sacs d'échantillonnage.

Aucun étalonnage de l'appareil n'est requis. La sensibilité et le fonctionnement du senseur doivent cependant être vérifiés pour s'assurer de la réponse du capteur aux variations météorologiques.

L'annexe 2 contient les détails de la mise en marche et de l'entretien de l'appareil.



- a: Couvercle
- b: Support de sac
- c: Senseur d'humidité
- d: Système de contrôle

Figure 4

3.2 Sac

Les qualités d'un sac approprié pour recevoir des précipitations humides et ne pas contaminer les dépôts sont adéquatement remplies par le polyéthylène.

Les sacs utilisés sont ceux fournis par Environnement Canada. Ils mesurent 56 cm par 66 cm.

3.3 Positionnement

La mise en place du sac dans le récipient et les périodes d'échantillonnage ne sont régies que par des contraintes matérielles ou météorologiques.

La rigidité des sacs par temps froid rend encore plus difficile l'installation ardue du sac dans le contenant en plastique.

3.4 Périodes

Idéalement, un échantillon ne devrait représenter qu'un seul événement de précipitations humides.

Dans les conditions actuelles, la période d'échantillonnage devrait couvrir une semaine et coïncider, du moins en partie, avec celle s'appliquant aux dépôts secs.

3.5 Retrait - conservation

En raison des risques de contamination et de rupture du sac (dans le cas de dépôts humides excédant 3 ou 4 litres), on doit manipuler avec précaution et en utilisant des gants.

Après avoir retiré délicatement le sac, on le ferme et on l'agite pour remettre les particules solides en suspension. Après le fractionnement (3.6), tous les contenants sont placés au réfrigérateur.

3.6 Fractionnement

La répartition des dépôts humides en fractions vise à obtenir des sous-échantillons adéquats pour les diverses analyses et les contrôles.

Environ 100 mL de l'échantillon sont versés dans une bouteille de polypropylène en vue de mesures de pH et de conductivité (3.7). Un volume de 100 à 500 mL est transféré dans une bouteille de polypropylène (500 mL). Par la suite, on acidifie le contenu de cette bouteille avec HNO_3 15% (v/v) à raison d'environ 0,5 mL par 100 mL d'échantillon. Le reste de l'échantillon est distribué dans une ou plusieurs bouteilles de polypropylène de 500 mL.

3.7 Mesures physico-chimiques (pH et μS)

Ces mesures visent à caractériser les précipitations et peuvent servir à l'interprétation des résultats d'analyses chimiques.

La lecture du pH s'effectue au centième d'unité à l'aide d'un pH-mètre étalonné avec précision pour le domaine de pH compris entre 4,00 et 7,00. La mesure de la conductivité est réalisée avec un conductimètre étalonné pour fournir une lecture précise dans la région de conductivité comprise entre 10 et 100 μ S.

3.8 Sous-échantillons (blancs, contrôles, etc.)

Les teneurs dans les dépôts humides en métaux traces et en ions majeurs dissous sont d'ordinaire très faibles. Toute contamination résultant de manipulations provenant des matériaux des contenants peut donc fausser appréciablement l'évaluation des teneurs réelles. En plus des précautions d'extrême propreté on doit utiliser des blancs qui suivent en parallèle le cheminement des échantillons et des sous-échantillons. Il faut également employer des contrôles constitués dans des milieux identiques à ceux dans lesquels sont contenus et analysés les sous-échantillons.

Pour chaque série d'échantillonnage on prépare en laboratoire deux blancs de sac, l'un contenant 500 mL d'eau ultrapure, l'autre une solution d'eau de 500 mL acidifiée avec HNO_3 5% (v/v). De plus, on prépare un contrôle de sac à partir de dépôts humides venant d'une série antérieure ou à partir de constituants synthétiques. Dans des contenants appropriés (3.9), on place des contrôles, de l'eau ultrapure ou une solution d'eau acidifiée. Les opérations de fractionnement, de mesures physico-chimiques et celles d'analyse doivent être faites en parallèle sur les échantillons, les blancs et les contrôles.

3.9 Contenants

Tous les contenants dans lesquels seront versés les sous-échantillons et les réactifs doivent avoir été traités au préalable, conservés à l'abri de la contamination et manipulés

avec soins. Idéalement, le matériel destiné à un groupe de contaminants devrait être réservé aux seules fins de dosage de ce groupe.

Les contenants pour les sous-échantillons sont en polypropylène. Ils sont rincés ainsi que les couvercles avec une solution de HNO_3 15% (v/v), puis rincés à l'eau déminéralisée ultrapure. Ils sont conservés avec couvercle en place et mis à l'abri de la poussière jusqu'à usage.

Tous les vials de verre (dosage en absorption atomique), ceux de plastique (dosage en chromatographie ionique), ainsi que tout autre contenant devant servir aux traitements ou à la mesure de divers paramètres (pH, μS), sont lavés avec une solution de HNO_3 15% (v/v), puis rincés avec de l'eau ultrapure et mis à l'abri de toute contamination.

Pour le dosage du mercure, on se sert d'erlenmeyer en verre de 250 mL. La verrerie est lavée à chaud (90 °C durant 15 minutes) avec HNO_3 15% (v/v) à trois reprises. Après avoir rincé abondamment avec de l'eau déminéralisée ultrapure, on place la verrerie dans un sac jusqu'à usage.

PARTIE III

ANALYSE

1 GÉNÉRALITÉS

Toutes les analyses chimiques doivent se faire dans des conditions de grande propreté, en utilisant les réactifs les plus purs, en évitant la contamination et en contrôlant les résultats.

Le terme sous-échantillon s'applique autant au blanc, au contrôle qu'au sous-échantillon venant de l'échantillonnage. Utilisé au singulier, le sous-échantillon représente néanmoins toutes les fractions d'un même échantillon soumis à l'analyse.

L'eau utilisée doit être ultrapure à très faible conductivité ($< 0,1 \mu S$) Les acides doivent être de qualité Ultrex ou équivalente.

2 MÉTAUX ET SÉLÉNIUM

Les contaminants inorganiques métalliques ainsi que le sélénium se retrouvent en traces dans les dépôts atmosphériques. Leur dosage requiert une mise en solution dans des conditions optimales de concentration la plus élevée possible afin d'obtenir une lecture instrumentale au-dessus des limites de détection.

Toutes les opérations sur les sous-échantillons visent à obtenir les solutions les plus aptes à permettre des analyses significatives par absorption atomique sur les paramètres cadmium, cuivre, nickel, plomb, sélénium et zinc.

2.1A Traitement des dépôts secs

La mise en solution des contaminants inorganiques adsorbés sur les particules solides aéroportées requiert un milieu acide avec pouvoir oxydant. L'eau régale diluée et à chaud constitue un milieu adéquat. Le rapport solution/solide, la température et le temps de réaction ont fait l'objet d'une étude d'efficacité de mise en solution. Les conditions de réaction suggérées conduiraient à la mise en solution de teneurs largement supérieures à celles rencontrées sur des quantités nettement plus grandes de solides. L'utilisation d'un faible volume d'acide réduit la contamination et diminue les interférences lors de dosages en absorption atomique.

Un volume de 300 µL d'eau régale (6,5 mL HNO₃ conc. + 18,2 mL HCl conc. dans 1 litre d'eau ultrapure) est versé sur le sous-échantillon de 1,7 cm de diamètre disposé à plat dans le contenant de Téflon. Le contenant est fermé, et placé dans une étuve de température voisine de 90°C durant 90 minutes.

2.2A Solution de contaminants "secs"

Suite à la digestion de la fraction de filtre (blanc, contrôle ou échantillon) il convient de procéder à une dilution pour constituer une solution, de volume suffisant pour satisfaire aux exigences des nombreux dosages (multiplicata, contrôle externe, référence).

Après avoir ouvert le contenant de digestion avec précaution (en raison de condensation potentielle dans le couvercle) on ajoute 5 mL d'eau ultrapure, on referme le contenant, on agite et on conserve pour les analyses qui suivent. Une aliquote peut être retirée et conservée pour d'autres fins (référence, contrôle externe). On doit veiller à ce que le contenant ait été traité selon le mode décrit en 2.9 (Partie II).

2.1B Traitements des dépôts humides

La fraction acidifiée contient les contaminants inorganiques en phase dissoute. Les teneurs peuvent y être suffisantes pour analyse directe, dans le cas de certains contaminants ou pour certains événements météorologiques. Aucun traitement de préconcentration n'est alors requis et la fraction liquide sert de solution (2.2B)

Un traitement inédit élaboré au laboratoire de chimie analytique pourrait être appliqué afin de concentrer les contaminants dans les dépôts humides par un facteur 10. Le traitement consiste à faire précipiter les sulfures des métaux de transition.

Pour concentrer les contaminants cadmium, cuivre, nickel, plomb et zinc, on ferait barboter du sulfure d'hydrogène dans 50 mL de dépôts humides (acidifiés ou originaux) jusqu'à ce que la solution présente un pH supérieur à 10. La solution est alors filtrée sur filtre de 17 cm de diamètre et de porosité 0,45 μm . Le filtre est par la suite soumis au traitement pour dépôts secs (2.1A).

Les résultats de la concentration par sulfure sont encourageants mais d'autres vérifications sont requises avant de suggérer un tel mode opératoire.

2.2B Solutions de contaminants "humides"

Une aliquote de 5 à 10 mL de la fraction acidifiée constitue un volume adéquat pour effectuer les analyses. Cette solution devrait porter le nom de **solution normale** pour la distinguer de la **solution concentrée** qui serait obtenue à partir du traitement en 2.1A du filtre contenant les sulfures précipités de la fraction acidifiée.

La solution concentrée serait préparée selon les directives décrites en 2.2A.

2.3 Absorption atomique

Idéalement le spectrophotomètre d'absorption atomique devrait posséder un passeur d'échantillons, et être muni d'un système d'injection automatique, d'un intégrateur de lectures, d'un système de compensation pour absorption dans l'ultraviolet et d'une unité permettant l'utilisation de l'effet Zeeman. Toutes ces propriétés instrumentales sont utiles, et dans certains cas nécessaires, pour obtenir des données précises, compte tenu des volumes de solution disponibles et des faibles niveaux de concentration atmosphérique et de concentration dans les solutions sous analyse (Voir limite de détection modèle PE 5000 (Zeeman) Tableau 1).

2.4 Dosages dans fournaise au graphite

Les teneurs en cadmium, cuivre, nickel et plomb sont à ce point faibles dans les solutions de dépôts atmosphériques qu'il faut utiliser la technique de la fournaise au graphite de préférence à celle de l'atomisation dans la flamme. Le cas du zinc est particulier en ce sens qu'il peut souvent être dosé par atomisation dans une flamme, en raison des teneurs dans les milieux atmosphériques et de la sensibilité de dosage (2.6). Les conditions instrumentales du tableau 1 s'appliquent à un instrument Perkin-Elmer, modèles 305 et HGA-2100, et ne sont présentées qu'à titre indicatif. En raison des faibles teneurs et des risques de contamination et d'adsorption, il convient de préparer les solutions étalons la journée des analyses et d'utiliser fréquemment des contrôles.

Les solutions étalons de cadmium et de cuivre devraient se situer entre 0 et 50 ppb, celles de nickel entre 0 et 10 ppb, celles de plomb et de zinc entre 0 et 25 ppb. Toutes les solutions étalons devraient être préparées en milieu HNO_3 5% (v/v). L'analyse en duplicata ou en triplicata n'est requise que lorsque les 3 sous-échantillons d'un même échantillon donnent des lectures très différentes.

Tableau 1

**Analyse par absorption atomique
(fournaise au graphite)**

	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
Longueur d'onde (nm)	229	232	325	283	214
Facteur d'expansion	0	0	0	2,25	0
Courant de la lampe (mA)	8	15	30	8	10
Fente (nm)	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Température de séchage (°C)	150	150	150	150	150
Temps de séchage (s)	15	15	15	15	15
Température de carbonisation (°C)	250	900	1100	500	400
Temps de carbonisation (s)	20	20	20	20	20
Température d'atomisation (°C)	2100	2700	2700	2300	2200
Temps d'atomisation (s)	6	8	8	6	6
Gaz	Argon	Argon	Argon	Argon	Argon
Débit de gaz	30	30	30	30	30
Mode de débit de gaz	normal	normal	arrêt	normal	normal
Injection directe (µL)	25	25	25	25	25
Vitesse de l'enregistreur (cm/min)	20	20	20	20	20
Sensibilité de l'enregistreur (mV)	20	20	20	20	20
Sensibilité (ppb)	0,1	0,1	10	0,1	1
Linéarité (ppb)	0 à 10	0 à 50	> 50	0 à 20	0 à 20
Limite de détection (ppb)	0,1	0,5	50	0,1	0,1
Modèle PE 5000 (Zeeman) Limite de détection (ppb)	0,02	0,4	0,5	0,5	0,02

2.5 Dosage avec générateur d'hydrure

Le dosage du sélénium pourrait être effectué par absorption atomique dans une fournaise à graphite. La limite de détection se situe autour de 0,2 ppb. Cependant, puisque la longueur d'onde de la radiation de détection se situe dans l'ultraviolet (196 nm), des interférences physiques importantes se produisent, principalement celles qui découlent de l'intensité de l'émission associée à la température élevée dans la fournaise (2700 °C).

La technique dite du générateur d'hydrure permet d'éviter des interférences lumineuses et facilite le dosage de traces de sélénium (limite de détection: 0,02 ppb). Par réduction du séléniate contenu dans une solution acide on produit de l'hydrure de sélénium qui est entraîné et atomisé dans une flamme.

On utilise 1 mL de la solution de digestion pour effectuer la réduction selon l'une des deux méthodes décrites dans le manuel Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Les conditions instrumentales et le type de flamme d'atomisation sont celles suggérées par le manufacturier de l'appareil.

2.6 Dosage par atomisation dans une flamme

De tous les métaux, seul le zinc est en teneur suffisamment élevée dans les dépôts secs et de détection assez sensible pour être dosé par simple absorption dans une flamme.

Les conditions optimales requièrent des solutions étalons de teneurs comprises entre 0 et 500 ppb et une lecture à 214 nm dans une flamme air-acétylène. (voir tableau 2).

3 MERCURE

Le dosage de mercure s'effectue à partir de solutions dans lesquelles le mercure se retrouve à l'état ionisé divalent. Tous les sous-échantillons doivent être traités en milieu acide et par des oxydants pour assurer l'état ionisé du mercure. En raison des très faibles teneurs attendues dans les échantillons de dépôts, la taille et le volume des sous-échantillons doivent être plus importants que dans le cas des analyses de métaux.

3.1A Traitement des dépôts secs

La mise en solution s'effectue dans le contenant (3.9, partie II) en y ajoutant les réactifs de qualité Ultrex ou équivalente.

On ajoute 5 mL de HNO_3 conc., 5 mL d'une solution 5% (m/v) de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ et 5 mL de H_2SO_4 conc. dans l'erlenmeyer de 250 mL contenant le sous-échantillon de filtre. On place à l'étuve et on chauffe à 90 °C durant 30 minutes.

3.2A Solution de mercure "sec"

Après digestion de la fraction de filtre (blanc, contrôle ou échantillon) on constitue la solution à soumettre par la suite au dosage.

On ajoute environ 100 mL d'eau ultrapure à la solution de digestion et on recouvre l'erlenmeyer pour éviter toute contamination.

3.1B Traitement des dépôts humides

La fraction acidifiée devrait contenir le mercure sous sa forme ionisée en teneurs faibles mais possiblement suffisamment élevées pour être quantifiées. Aucun traitement de digestion n'étant requis, le sous-échantillon liquide devient la solution (3.2B)

3.2B Solution de mercure "humide"

Cette solution s'obtient directement à partir de la fraction acidifiée des dépôts humides.

On verse 100 mL de la fraction acidifiée, d'un standard de pluie ou d'eau ultrapure, dans un erlenmeyer que l'on recouvre pour éviter la contamination.

3.3 Absorption atomique

La grande volatilité du mercure élémentaire, la séparation de sa vapeur d'autres éléments ou composés, ainsi que l'efficacité d'absorption à la longueur d'onde 254 nm permettent un dosage, précis et à basse limite de détection, du mercure dispersé dans une solution aqueuse. La technique dite de vapeur froide requiert une lampe au mercure, une cellule d'absorption dans laquelle la vapeur issue d'un échantillon est introduite, et un photomètre efficace à 254 nm.

3.4 Cellule pour vapeur de mercure élémentaire

Les solutions provenant des traitements de dépôts contiennent du mercure ionique qui doit être réduit en mercure élémentaire, lequel sera transporté dans la cellule de dosage.

La solution de mercure "sec" est transférée dans un contenant approprié pour barbotage et entraînement. On ajoute à la solution à doser immédiatement, 5 mL d'une solution de KMnO_4 5% (m/v), 5 mL d'une solution $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 1,5% (m/v) puis 5 mL d'une solution SnCl_2 10% (m/v).

La solution de mercure "humide" est transférée dans un contenant approprié pour barbotage et entraînement. On ajoute à la solution, qui doit être dosée immédiatement après les ajouts, 5 mL de HNO_3 5,6M, 5 mL de H_2SO_4 9M, 5 mL d'une solution de KMnO_4 5% (m/v), 5 mL d'une solution de $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 1,5% (m/v) et finalement 5 mL d'une solution de SnCl_2 10% (m/v).

L'entraînement du mercure élémentaire d'une solution, sous forme de vapeur et vers la cellule de mercure, s'effectue à l'aide d'un gaz. L'absorption maximale de la raie 254 nm par le mercure dans la cellule est proportionnelle à la teneur de mercure dans la solution.

Après avoir placé un absorbant ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$) pour retenir les vapeurs d'eau et CO_2 , on fait passer un courant d'air à débit constant et voisin de 2 L/min. Les solutions-étalons devraient contenir entre 0 et 10 ppb. La limite de détection se situe environ à 0,01 ppb dans le cas d'une cellule de 15 cm de longueur et de 1,5 cm de diamètre. En terme de quantités de mercure dans la cellule, il s'agit de valeurs comprises entre 0 et 1000 ng avec une limite de détection de 1 ng.

4 IONS

Parmi les espèces dissoutes dans les dépôts humides, les ions majeurs constituent le groupe le plus diversifié et le plus important en nombre. Les cations calcium,

magnésium, sodium et potassium peuvent être dosés par absorption atomique après atomisation dans une flamme. Les anions sulfate et chlorure doivent être dosés autrement; la chromatographie sur colonne suivie d'une détection conductimétrique s'avère préférable pour doser simultanément ces deux anions, tout en offrant la possibilité de détecter et doser d'autres anions.

Certains traitements peuvent être appliqués aux dépôts humides dans le but d'accroître les concentrations à doser. Ainsi l'évaporation à chaud, la rétention sur précolonne, la précipitation sélective sont des traitements de préconcentration avant dosage.

4.1 Traitements des dépôts humides

Une fraction non-acidifiée de dépôts humides pourrait ne subir aucun traitement et constituer le sous-échantillon principal pour le dosage des cations par absorption atomique.

Une autre fraction non-acidifiée de dépôts humides devrait être concentrée pour permettre la quantification des anions dans le cas de dépôts humides très dilués en ions. La concentration pourrait être faite par évaporation partielle, jusqu'à diminution de volume par un facteur 10 à 50. Préféablement, la concentration devrait être réalisée dans l'unité de dosage par chromatographie, en se servant de colonnes de concentration appropriées.

Un volume d'environ 50 mL de la fraction non-acidifiée de dépôts devrait être filtré sur un filtre de 0,45 μ m. Les traitements de concentration s'appliquent sur un volume minimum de 5 mL du dépôt humide filtré. Pour le dosage des cations, un volume minimum de 5 mL du dépôt humide filtré devrait être mis de côté (4.2)

4.2 Solutions de dépôts humides

La solution pour dosage des cations est versée dans des vials soigneusement rincés et soumise à l'analyse par absorption atomique.

La solution pour dosage des anions est injectée dans le circuit de séparation chromatographie, de façon manuelle et à raison de 25 à 100 μL si elle vient de la concentration par évaporation, de façon automatique si elle vient de la pré-colonne.

4.3 Absorption atomique

La sensibilité et les limites de détection en absorption atomique par atomisation dans une flamme air-acétylène sont adéquates pour les cations recherchés et pour leurs teneurs normalement rencontrées dans les dépôts humides. Le tableau 2 contient des indications instrumentales et des paramètres de quantification.

Tableau 2

**Analyse par absorption atomique
(atomisation dans flamme)**

	Zn	K	Mg	Na	Ca
Longueur d'onde (nm)	214	383	285	295	211
Courant de la lampe (mA)	10	15	15	15	15
Fente (nm)	0,7	2	0,7	0,7	0,7
Gaz	Air-Ac.	Air-Ac.	Air-Ac.	Air-Ac.	Air-Ac.
Débit de gaz	50	50	50	50	50
Sensibilité (ppm)	0,018	0,04	0,007	0,015	0,08
Linéarité (ppm)	0 à 1	0 à 2	0 à 0,5	0 à 1	0 à 7
Limite de détection (ppm)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

PARTIE IV

RÉSULTATS

1 GÉNÉRALITÉS

L'objet du contrat ne portait pas sur l'obtention et l'interprétation, à priori, de résultats de composés inorganiques dans les apports atmosphériques. Toutefois, les essais d'échantillonnage et d'analyse ont conduit à des résultats qui ont servi, à posteriori, à établir les conditions jugées optimales pour échantillonner et analyser les apports atmosphériques sur le bassin hydrographique du fleuve Saint-Laurent. Les modes opératoires et les commentaires décrits dans les parties II et III de ce rapport découlent directement des résultats acquis durant la période d'échantillonnage de juillet 1991 à novembre 1991 au site de Villeroy.

La présentation des résultats dans les sous-sections qui suivent vise principalement à justifier l'élaboration des modes opératoires. Même si ces résultats ne peuvent pas être utilisés pour établir un apport atmosphérique durant l'automne 1991, ils fournissent néanmoins un ordre de grandeur des teneurs susceptibles d'être présentes dans l'atmosphère au-dessus de Villeroy.

Dans tous les tableaux qui suivent, l'expression **ppb** est réservée à la concentration des espèces inorganiques dans la solution soumise à l'analyse ($\text{ppb} \equiv \text{ng/mL}$). Les concentrations des espèces inorganiques dans l'air ambiant sont toujours en ng/m^3 .

Seuls les paramètres considérés polluants inorganiques font l'objet d'une présentation et d'une discussion de résultats quantitatifs. Les cations majeurs et les anions majeurs dissous, le pH et la conductivité ionique, la quantité de dépôts secs et le volume de dépôts humides sont tous des paramètres qui ont été mesurés à quelques reprises. Cependant, l'obtention de résultats quantitatifs sur ces paramètres ne posant pas de difficultés, aucune étude n'a porté sur les valeurs obtenues.

Une série de solutions de digestion de sous-échantillons de filtres a servi à une étude de contrôle de dosage de différents paramètres. Il en est ressorti une confirmation des résultats de dosage et l'établissement d'un protocole de contrôle analytique par un laboratoire externe.

Pour des fins de contrôle, les solutions de digestion de deux sous-échantillons d'un même filtre devraient être mélangées et divisées par la suite en deux parties égales. Une moitié est envoyée au laboratoire externe et l'autre moitié est traitée comme tous les autres échantillons. Environ vingt pourcent des échantillons de filtres devraient faire l'objet de contrôles externes. Blancs de filtre et contrôles devraient être ajoutés dans chaque série envoyée pour contrôle externe.

2 RÉSULTATS DE CADMIUM

2.1 Teneurs dans les dépôts secs

Dans toutes les solutions résultant de la digestion de sous-échantillons de filtres exposés durant 24 heures, une teneur d'au moins 0,6 ppb de cadmium a été observée, se situant en moyenne à 1,9 ppb et atteignant un maximum de 4,9 ppb. En raison cependant d'une teneur moyenne de 1,5 ppb dans les blancs de filtres, une forte imprécision est associée aux très faibles teneurs.

La variabilité plus grande des sous-échantillons de filtres, comparativement à celle des sous-échantillons d'une même solution de digestion, montre l'importance de dosages distincts multiples. Même si les teneurs sont faibles, on constate des différences significatives entre filtres lorsque l'on utilise les moyennes des sous-échantillons.

Les teneurs atmosphériques se situent dans le domaine 0,0 - 2 ng/m³, avec une moyenne proche de 0,2 ng/m³.

Tableau 3

**Teneurs en cadmium
(dépôts secs)**

Date*	Sous-échantillons solution de digestion (ppb) ^{†‡}			Concentration atmosphérique (ng/m ³)**
	1	2	3	
11-07-91	0,0 (0,1)	0,0 (0,1)	0,0 (0,1)	0,0 (0,1)
12-07-91	0,7 (0,3)	0,6 (0,3)		0,3 (0,1)
07-08-91	0,0 (0,1)	0,0 (0,1)	0,0 (0,1)	0,0 (0,1)
08-08-91	1,8 (0,4)	3,0 (0,4)	1,3 (0,4)	0,8 (0,3)
06-09-91	2,0 (0,3)	1,5 (0,4)	1,4 (0,5)	0,3 (0,1)
17-09-91	0,0 (0,1)	0,0 (0,1)	0,0 (0,1)	0,0 (0,1)
18-09-91	2,0 (0,3)	2,9 (0,4)	0,4 (0,3)	0,7 (0,3)
24-09-91	1,6 (0,4)	0,9 (0,5)	0,0 (0,1)	0,3 (0,2)
25-09-91	0,0 (0,1)	0,0 (0,1)	0,0 (0,1)	0,0 (0,1)
26-09-91	1,5 (0,1)	1,2 (0,1)	3,4 (0,3)	1,7 (0,4)
24-10-91	0,0 (0,1)	0,0 (0,1)		0,0 (0,1)
25-10-91	0,1 (0,1)	0,3 (0,1)		0,1 (0,1)
29-10-91	0,0 (0,1)	0,0 (0,1)		0,0 (0,1)
30-10-91	0,0 (0,1)	0,3 (0,1)		0,1 (0,1)

†: Correction apportée pour les blancs: 1,1 - 1,9 ppb.

‡: Écart-type estimé entre parenthèses.

*: Période de 24 heures sauf pour 06-09-91 (48 heures) et 26-09-91 (12 heures).

**: Conversion faite en tenant compte du volume de dilution 5 mL, du rapport de la surface du sous-échantillon/filtre total (1/182) et du volume d'air filtré.

2.2 Teneurs dans les dépôts humides

Les teneurs mesurées dans les sous-échantillons sont généralement similaires, compte tenu de l'erreur estimée de mesure. On observe que les dépôts humides présentent des variations importantes (0,1 à 1,9 ppb). Les teneurs associées aux blancs sont très faibles, permettant ainsi d'obtenir une bonne précision sur les résultats.

Tableau 4
Teneurs en cadmium
(dépôts humides)

Période (1991)	Sous-échantillons (ppb) ^{†‡}			Teneurs (ppb)
	1	2	3	
06-09 au 16-09	2,1 (0,1)	2,0 (0,1)	1,6 (0,1)	1,9 (0,2)
16-09 au 23-09	0,3 (0,1)	0,3 (0,1)	0,3 (0,1)	0,3 (0,1)
23-09 au 24-09	2,1 (0,1)	0,9 (0,1)	0,3 (0,1)	1,1 (0,7)
24-09 au 26-09	0,2 (0,1)	0,0 (0,1)	0,1 (0,1)	0,1 (0,1)

†: Correction apportée pour les blancs: 0,1 ppb.

‡: Écart-type estimé entre parenthèses.

2.3 Commentaires

Les teneurs obtenues à Villeroy dans les deux types de dépôt se situent dans les domaines de concentrations rapportés dans la littérature (voir Rapport sur l'apport atmosphérique de polluants inorganiques, bassin hydrographique du fleuve Saint-Laurent, avril 1991).

En prévision d'échantillons de dépôts plus pauvres en cadmium que ceux de Villeroy et afin de pouvoir réaliser des comparaisons quantitatives inter-échantillons ou inter-sites, il conviendrait d'utiliser des filtres exempts de cadmium et d'analyser les solutions de sous-échantillons avec une instrumentation de haute précision analytique. La précision analytique qui devrait être recherchée est celle qu'offrent les fournaises de graphite à chauffage transversal et la correction de fond en Zeeman longitudinal. Les effets de matrice, même dans les solutions très diluées de dépôts humides, seraient ainsi amoindris. La performance analytique de l'instrumentation présentant les avantages recherchés conduit à une limite de détection de l'ordre de 0,02 ppb de cadmium.

3 RÉSULTATS DE CUIVRE

Des résultats anormalement élevés en cuivre laissant soupçonner une contamination locale, une étude a été faite des sources potentielles de cuivre atmosphérique dans l'enceinte du site d'échantillonnage. Il a été possible d'établir que du cuivre contenu dans le bois de la plate-forme s'en échappait lors de conditions météorologiques favorables (ex.: vent). Bien que cette contamination devrait s'atténuer avec le temps, les résultats de cuivre devront être interprétés avec précaution, surtout dans les cas de teneurs élevées.

Les résultats présentés ci-après sont significatifs dans les cas de blancs et de teneurs faibles. Ils peuvent être considérés moins enrichis par une contribution du bois de la plate-forme lorsqu'il s'agit de dépôts humides plutôt que de dépôts secs.

3.1 Teneurs dans les dépôts secs

Même si les résultats de concentration atmosphérique ne représentent pas nécessairement les teneurs en cuivre des dépôts atmosphériques, les teneurs mesurées dans

les solutions de digestion indiquent bien que les sous-échantillons d'un filtre sont représentatifs du dépôt total et que la précision est satisfaisante, autant aux fortes teneurs qu'aux teneurs nettes voisines de 0,0 ppb.

Tableau 5
Teneurs en cuivre
(dépôts secs)

Date*	Sous-échantillons solution de digestion (ppb) ^{†‡}			Concentration atmosphérique (ng/m ³)**
	1	2	3	
11-07-91	0,0 (0,1)	0,0 (0,1)	1,4 (0,1)	0,2 (0,3)
12-07-91	8,6 (0,6)	6,6 (0,1)	-	3,1 (0,6)
07-08-91	0,0 (0,1)	0,0 (0,1)	0,0 (0,1)	0,0 (0,1)
08-08-91	12,5 (0,3)	22,7 (0,2)	14,8 (0,2)	6 (2)
06-09-91	19,7 (0,2)	27,3 (0,2)	30,2 (0,2)	5 (1)
17-09-91	0,0 (0,1)	0,0 (0,1)	0,0 (0,1)	0,0 (0,1)
18-09-91	19,7 (0,2)	8,9 (0,6)	13,8 (0,2)	6 (2)
24-09-91	0,0 (0,1)	1,4 (0,1)	-	0,3 (0,4)
25-09-91	0,1 (0,1)	0,4 (0,1)	0,0 (0,1)	0,1 (0,1)
26-09-91	7,6 (0,8)	7,0 (1,0)	-	6,1 (0,4)
24-10-91	49,9 (0,1)	61,0 (0,2)	-	23 (3)
25-10-91	78,7 (0,2)	33,5 (0,2)	-	22 (12)
29-10-91	29,2 (0,2)	32,8 (0,2)	-	13 (1)
30-10-91	52,8 (0,2)	19,7 (0,2)	-	15 (9)

†: Correction apportée pour les blancs: 5,9 - 6,9 ppb.

‡: Écart-type estimé entre parenthèses.

*: Période de 24 heures sauf pour 06-09-91 (48 heures) et 26-09-91 (12 heures).

**: Conversion faite en tenant compte du volume de dilution 5 mL, du rapport de la surface du sous-échantillon/filtre total (1/182) et du volume d'air filtré.

3.2 Teneurs dans les dépôts humides

Les teneurs mesurées dans les sous-échantillons sont variables. La majorité des échantillons cependant ayant des teneurs voisines de la limite de détection, il aurait lieu de soupçonner une certaine contamination dans les sous-échantillons à teneurs supérieures à 0,5 ppb.

Tableau 6

**Teneurs en cuivre
(dépôts humides)**

Période (1991)	Sous-échantillons (ppb) ^{†‡}			Teneurs (ppb)
	1	2	3	
06-09 au 16-09	0,0 (0,1)	1,7 (0,1)	1,1 (0,1)	0,9 (0,9)
16-09 au 23-09	0,0 (0,1)	0,4 (0,1)	0,0 (0,1)	0,1 (0,2)
23-09 au 24-09	0,0 (0,1)	1,7 (0,1)	0,0 (0,1)	1 (1)
24-09 au 26-09	0,0 (0,1)	0,0 (0,1)	0,4 (0,1)	0,1 (0,2)

†: Correction apportée pour les blancs: 2,0 ppb.

‡: Écart-type estimé entre parenthèses.

3.3 Commentaires

Les faibles teneurs observées durant les mois d'août et de septembre se situent dans la partie inférieure des domaines de concentration rapportés dans la littérature (voir Rapport sur l'apport atmosphérique de polluants inorganiques, bassin hydrographique du fleuve Saint-Laurent, avril 1991). Les valeurs très élevées en octobre sont probablement causées par la contamination sur le site, puisque aucun autre métal dosé ne montre des teneurs élevées pour cette même période.

Les mêmes observations que celles concernant le cadmium s'appliquent au cuivre dans les dépôts à très faible teneur. Une instrumentation à performance analytique élevée (fournaise et correcteur de fond Zeeman) favoriserait des comparaisons quantitatives plus justes.

4 NICKEL

Seulement quelques solutions de digestion de sous-échantillons de filtres ont été soumises au dosage sur un appareil d'absorption atomique plus performant que le modèle PE 305. Les teneurs des blancs se sont révélées presque aussi élevées que les teneurs des sous-échantillons. Les concentrations atmosphériques qui en découlent apparaissent donc faibles (0 - 2 ng/m³) et affectées d'une erreur élevée (50 - 100% d'imprécision).

Une attention particulière devra être apportée à la contamination en nickel des filtres et des réactifs utilisés. L'emploi de membranes de type Nuclepore pourrait diminuer l'imprécision sur les mesures. L'utilisation d'une fournaise de graphite à chauffage transversal et celle de la correction de fond Zeeman seraient très utiles pour atteindre une limite de détection adéquate (0,5 ppb).

5 RÉSULTATS DE PLOMB

Les résultats de plomb se sont révélés précis, fiables et significatifs dans tous les échantillons. Même si les teneurs dans les dépôts sont faibles, les niveaux dans les blancs sont suffisamment inférieurs et la sensibilité de dosage de qualité telle, que l'évaluation des apports atmosphériques en plomb apparaît favorable autant dans les dépôts secs que dans les dépôts humides.

5.1 Teneurs dans les dépôts secs

Tableau 7

Teneurs en plomb
(dépôts secs)

Date*	Sous-échantillons solution de digestion (ppb) ^{†‡}			Concentration atmosphérique (ng/m ³)**
	1	2	3	
11-07-91	0,0 (0,1)	0,3 (0,1)	1,0 (0,7)	0,2 (0,2)
12-07-91	2,1 (0,5)	2,4 (0,2)	-	0,9 (0,2)
07-08-91	1,8 (0,5)	2,9 (0,3)	2,7 (0,3)	0,8 (0,2)
08-08-91	2,7 (0,3)	3,0 (0,3)	2,2 (0,6)	1,0 (0,2)
06-09-91	6,6 (0,5)	7,3 (0,6)	6,4 (0,5)	1,3 (0,2)
17-09-91	1,7 (0,4)	3,8 (0,3)	2,3 (0,6)	1,0 (0,4)
18-09-91	1,5 (0,4)	4,1 (0,4)	2,6 (0,3)	1,0 (0,5)
24-09-91	6,9 (0,6)	7,3 (0,5)	5,2 (0,4)	2,5 (0,5)
25-09-91	1,0 (0,4)	1,4 (0,3)	1,9 (0,5)	0,6 (0,2)
26-09-91	3,5 (0,3)	2,9 (0,3)	4,1 (0,4)	2,9 (0,5)
24-10-91	8,7 (0,6)	8,3 (0,6)	-	3,4 (0,2)
25-10-91	7,5 (0,5)	7,3 (0,3)	-	2,8 (0,2)
29-10-91	1,8 (0,5)	2,6 (0,6)	-	0,9 (0,2)
30-10-91	4,1 (0,4)	4,2 (0,4)	-	1,7 (0,2)

†: Correction apportée pour les blancs: 1,0 - 3,5 ppb.

‡: Écart-type estimé entre parenthèses.

*: Période de 24 heures sauf pour 06-09-91 (48 heures) et 26-09-91 (12 heures).

**: Conversion faite en tenant compte du volume de dilution 5 mL, du rapport de la surface du sous-échantillon/filtre total (1/182) et du volume d'air filtré.

Les blancs de filtres montrent des teneurs après digestion qui sont à peu près constantes et de niveau inférieur de moitié aux valeurs les plus faibles mesurées dans les sous-échantillons de filtres. Le coefficient de variation dans les aliquotes d'une même solution de digestion est très faible. Ce coefficient est plus élevé mais apparaît satisfaisant lorsqu'on considère les sous-échantillons d'un même filtre. Le degré de confiance peut donc être considéré satisfaisant sur les résultats moyens des teneurs en plomb dans les dépôts secs, en dépit des concentrations faibles (0 - 4 ng/m³) dans l'air analysé.

5.2 Teneurs dans les dépôts humides

La quasi absence de plomb dans les blancs de sac facilite la quantification des teneurs en plomb dans les dépôts humides en dépit d'un niveau de concentration très faible ($\approx 1,0$ ppb).

Tableau 8

Teneurs en plomb
(dépôts humides)

Période (1991)	Sous-échantillons (ppb) ^{†‡}			Teneurs (ppb)
	1	2	3	
06-09 au 16-09	1,4 (0,2)	2,1 (0,2)	2,0 (0,1)	1,8 (0,4)
16-09 au 23-09	0,7 (0,1)	1,4 (0,2)	0,3 (0,1)	0,8 (0,6)
23-09 au 24-09	1,6 (0,1)	0,9 (0,1)	1,0 (0,2)	1,2 (0,4)
24-09 au 26-09	1,9 (0,1)	0,7 (0,0)	0,3 (0,2)	1,0 (0,8)

†: Correction apportée pour les blancs: 0,1 ppb.

‡: Écart-type estimé entre parenthèse.

5.3 Commentaires

Les teneurs en plomb dans les dépôts secs de Villeroy, à l'été et à l'automne 1991, sont suffisamment précises et variables pour laisser entrevoir des résultats quantitatifs et significatifs sur de longues périodes et à des sites susceptibles de recevoir de plus faibles retombées que Villeroy.

En raison du pH acide des précipitations humides, des teneurs relativement élevées sur les solides des dépôts secs, et de la quantification possible du plomb dans les dépôts humides, il conviendrait d'effectuer une étude sur la distribution du plomb dans les phases aqueuse et particulaire des dépôts humides.

6 SÉLÉNIUM

Les tentatives de dosage du sélénium dans les dépôts secs ont été faites seulement par absorption atomique, dans la fournaise au graphique et dans des conditions de limite de détection voisine de 5 ppb. Aucune lecture instrumentale significative n'a été obtenue sur dix sous-échantillons de filtres différents. En dépit de cette absence de résultats, il devrait être possible de quantifier les teneurs dans les solutions de digestion en utilisant la technique beaucoup plus sensible du générateur d'hydrure.

L'utilisation d'une instrumentation avec correction de fond Zeeman permettrait probablement l'emploi d'une fournaise de graphite, en raison de l'élimination possible des interférences causées par des éléments, tel le fer, qui sont toujours présents dans les dépôts atmosphériques et dans les solutions sous analyse.

7 ZINC

Les solutions de digestion de sous-échantillons ont été analysées par absorption atomique selon les deux techniques, d'atomisation dans une flamme et dans la fournaise de graphite. La présence de zinc dans les blancs de filtres, en teneurs variables et relativement élevées, a introduit une forte imprécision sur les résultats de chacun des échantillons de dépôts secs. Dans tous les sous-échantillons de dépôts secs et de dépôts humides, les teneurs en zinc sont quantifiables et précises.

Les analyses de zinc devront comporter un nombre élevé de blancs et une attention devra être apportée à la contamination de ce paramètre omniprésent, en particulier en regard des filtres et des instruments en plastique qui sont en contact avec les solutions.

8 RÉSULTATS DE MERCURE

L'obtention dans les dépôts secs de teneurs très différentes mais précises tend à indiquer que ce polluant atmosphérique pourra être analysé avec intérêt et précision.

8.1 Teneurs dans les dépôts secs

Les résultats de mercure sont significatifs dans les dépôts secs, en ce sens que les quantités nettes sur les sous-échantillons se situent entre 0 et 100 ng, que les sous-échantillons d'un même filtre fournissent des teneurs voisines et que les blancs de filtres donnent des valeurs faibles et constantes. Le fait que plusieurs échantillons montrent des teneurs similaires au blanc constitue un indice important, que les fractions de filtre vierge sont homogènes en regard de la très faible teneur en mercure, et que le dosage du mercure s'est effectué de façon précise. La fiabilité que l'on peut ainsi accorder aux valeurs de

mercure met en relief les grandes variations observées, alors que les concentrations atmosphériques s'échelonnent entre 0,00 et 0,70 ng/m³ de juillet à novembre 1991.

Tableau 9

**Teneurs en mercure
(dépôts secs)**

Date*	Sous-échantillons solution de digestion (ng) ^{†‡}			Concentration atmosphérique (ng/m ³)**
	1	2	3	
11-07-91	90 (5)	-	-	0,68 (0,06)
12-07-91	90 (5)	100 (5)	90 (5)	0,67 (0,05)
07-08-91	-	-	-	-
08-08-91	-	-	-	-
06-09-91	-	-	-	-
17-09-91	10 (2)	0 (2)	-	0,04 (0,03)
18-09-91	20 (3)	20 (3)	-	0,14 (0,03)
24-09-91	40 (3)	50 (3)	40 (3)	0,30 (0,03)
25-09-91	50 (3)	50 (3)	30 (3)	0,30 (0,05)
26-09-91	10 (2)	4 (2)	-	0,07 (0,04)
24-10-91	4 (2)	4 (2)	-	0,02 (0,02)
25-10-91	0 (2)	0 (2)	0 (2)	0,00 (0,02)
29-10-91	0 (2)	0 (2)	0 (2)	0,00 (0,02)
30-10-91	0 (2)	0 (2)	0 (2)	0,00 (0,02)

†: Correction apportée pour les blancs: 7 - 14 ng.

‡: Écart-type estimé entre parenthèses.

*: Période de 24 heures sauf pour 26-09-91 (12 heures).

** : Conversion faite en tenant compte du rapport de la surface du sous-échantillon/filtre total (1/6) et du volume d'air filtré.

8.2 Teneurs dans les dépôts humides

Les teneurs observées dans les trois échantillons de dépôts humides doivent être considérées voisines de 0,00 ppb si on tient compte des blancs. En raison de la constante des valeurs observées et de la fiabilité de la méthode de dosage, on peut avancer que toute teneur en excès de 0,02 ppb dans des échantillons de dépôts humides serait significative.

Tableau 10

**Teneurs en mercure
(dépôts humides)**

Période (1991)	Sous-échantillons (ng) ^{†‡}			Teneurs (ppb)
	1	2	3	
06-09 au 16-09	2 (2)	2 (2)	-	0,01 (0,02)
16-09 au 23-09	0 (2)	0 (2)	-	0,00 (0,02)
24-09 au 26-09	4 (2)	4 (2)	-	0,02 (0,02)

†: Correction apportée pour les blancs: 9 ng.

‡: Écart-type estimé entre parenthèses.

8.3 Commentaires

Le mercure apparaît comme le polluant inorganique le plus intéressant si on s'attache aux fluctuations des apports toxiques atmosphériques. Par exemple, durant deux journées consécutives (en septembre 1991) les concentrations atmosphériques en mercure ont été identiques et élevées (0,30 ng/m³) et la journée suivante quatre fois plus faibles (0,07 ng/m³). Alors qu'en juillet 1991 on observe deux teneurs journalières consécutives

élevées et semblables ($0,68 \text{ ng/m}^3$), en octobre 1991 deux journées consécutives montrent des teneurs pratiquement nulles.

Puisque le mercure est pratiquement absent de la phase aqueuse des dépôts humides, et que les particules solides y sont en concentration négligeable, il serait préférable d'analyser plus en détails les dépôts secs en regard des teneurs et de la nature des composés de mercure. Les échantillons de dépôts secs qui contiennent de fortes teneurs de mercure devraient donc être soumis à une étude de spéciation afin de caractériser la ou les formes de mercure présent dans les solides. Des sous-échantillons représentant plus de 20% de l'échantillon pourraient servir à ces analyses de spéciation chimique.

9 AUTRES RÉSULTATS

Dans le cas des dépôt secs, des mesures sur des sous-échantillons indiquent que les quantités de solides sur l'ensemble d'un filtre se situent entre 25 et 100 mg par échantillonnage de 24 heures. Ces quantités traduisent des concentrations atmosphériques en solides de l'ordre de $10 \text{ à } 50 \text{ ng/m}^3$. La précision sur ces résultats est d'environ 2%.

Dans le cas des dépôts humides, quelques mesures de pH et de conductivité ont été réalisées sur des échantillons acquis à l'automne 1991. Le pH des pluies se situait entre 3,80 et 4,50 et la conductivité oscillait entre 10 et 50 μS .

Le dosage de quelques cations a permis d'établir que les teneurs en magnésium se situaient autour de 50 ppb, que celles en sodium variaient entre 10 et 110 ppb et que le potassium était présent à des teneurs variant entre moins de 10 ppb et plus de 100 ppb. La précision sur ces teneurs est de l'ordre de 5 à 10 ppb.

CONCLUSION

Il ressort, de l'ensemble des données et renseignements acquis en cours d'étude, que l'évaluation de l'apport atmosphérique des polluant inorganiques sur le bassin hydrographique du fleuve Saint-Laurent, par le biais de la station d'échantillonnage de Villeroy présentera des difficultés diverses durant l'année 1992, provenant principalement de la mesure et de la signification des résultats de certains polluants.

Le mercure et le plomb semblent être les deux polluants inorganiques les plus intéressants. Les données analytiques sur ces polluants devraient être variées, significatives et probablement d'interprétation facile. La quantification du mercure dans les dépôts secs devrait être accompagnée d'une caractérisation lorsque les quantités le permettent. Ainsi, il aurait lieu de distinguer les formes élémentaire, inorganiques et organiques du mercure présent dans les solides. Dans les dépôts humides, les teneurs en mercure risquent d'être très proches de la limite de détection, sinon nulles si on considère les caractéristiques chimiques du mercure inorganique. Les teneurs en plomb dans les dépôts secs et dans les dépôts humides devraient fournir des renseignements sur la distribution de ce polluant dans les phases aqueuse et particulaire des précipitations. Les dosages du plomb dissous et du plomb particulaire dans les dépôts humides riches en plomb pourraient être profitables aux études sur le plomb dans le fleuve Saint-Laurent.

Des deux métaux zinc et cadmium, de comportement chimique voisin, le polluant inorganique cadmium est celui qui devrait se révéler le plus intéressant, en raison de teneurs généralement très basses dans les dépôts secs; ceci permet de mieux évaluer les dépôts lorsque les teneurs en cadmium y sont moyennes ou élevées. Le zinc pose un

problème à cause de sa présence dans presque tous les matériaux qui sont en contact avec les dépôts, autant durant l'échantillonnage que durant les analyses. En utilisant de nombreux sous-échantillons et en évaluant correctement les contaminations extérieures, les teneurs en zinc dans deux types de dépôts devraient être significativement quantifiables même si la précision est mauvaise dans le cas des faibles teneurs.

Le cuivre pourra être dosé de façon significative dans tous les échantillons mais les résultats devront être interprétés en fonction des émissions atmosphériques de cuivre pouvant venir du bois de la plate-forme. De façon périodique, et en fonction des saisons ou des conditions météorologiques, il conviendrait donc de doser le cuivre dans le bois de la plate-forme et dans les milieux qui peuvent recouvrir la plate-forme (neige, eau, solides). Un nombre et/ou un type de dépôts pourront ainsi être considérés valides pour l'évaluation des apports en cuivre.

Le nickel et le sélénium sont deux polluants dont les teneurs devraient être très faibles et qui requièrent des conditions d'analyse de haute sensibilité et de basse limite de détection. Même si la présente étude ne fait pas état de nombreux résultats sur ces deux polluants, les techniques analytiques ont été étudiées et leur dosage devrait conduire à des données significatives.

Les mesures complémentaires dans les dépôts humides, qu'elles soient de nature physico-chimique (pH et μS) ou inorganique (cations, anions) devraient avoir la justesse et la précision requises pour permettre une comparaison avec ces mêmes paramètres mesurés par Environnement Canada au Québec. Dans le but de faciliter les analyses de données, il serait judicieux que Environnement Canada fournisse périodiquement des échantillons de référence et des contrôles de composition similaire aux dépôts humides attendus à Villeroy.

L'échantillonnage à Villeroy, durant une année entière et à l'aide des installations et des instruments disponibles, devrait fournir des échantillons significatifs si le mode opératoire est suivi lors de la prise d'échantillons de dépôts secs quotidienne. Cependant, de nombreux renseignements supplémentaires pourraient être obtenus en procédant à un échantillonnage continu de dépôts secs entre les échantillonnages de 24 heures. En plus d'échantillonner tous les événements météorologiques et de doubler le nombre d'échantillons, cette technique permettrait de comparer l'efficacité d'autres filtres ou membranes qui possèdent moins de contaminants dans leur matériau que les filtres en usage présentement.

L'analyse des dépôts, et en particulier celle des dépôts secs, a exigé beaucoup d'essais pour mettre au point un mode opératoire de traitement chimique, qui soit le plus exempt possible de contamination tout en étant efficace pour conduire aux dosages des polluants. Dans le mode opératoire, une grande importance a été attribuée aux blancs et aux contrôles, à cause des nombreuses sources potentielles de contamination qui risquent de fausser les résultats à la hausse.

Les résultats de l'étude envisagée à Villeroy et de toute autre étude d'apports atmosphériques en des sites plus éloignés que Villeroy, dépendent de la qualité de l'échantillonnage et de la qualité de l'analyse. La qualité de l'échantillonnage sera assurée par les soins apportés dans toutes les opérations, de mise en place jusqu'à la conservation, et par la qualité des instruments; présentement, la composition du filtre utilisé est à la limite acceptable. La qualité de l'analyse dépend des réactifs utilisés et de l'instrumentation. Les réactifs les plus purs contiennent toujours une certaine teneur en métaux traces, mais il est possible d'en tenir compte lors des dosages. L'instrumentation apparaît comme la composante la plus critique pour obtenir des résultats justes et précis. Le problème de la sensibilité et de la limite de détection est

particulièrement sérieux lorsqu'il faut doser des teneurs aux niveaux rencontrés dans les dépôts atmosphériques de Villeroy. Ce problème deviendra plus grave lors de l'analyse de dépôts moins "riches" en polluants que ceux de Villeroy. Même si peu de laboratoires privés, accrédités et en mesure d'effectuer les analyses de contrôle, sont équipés pour réaliser des mesures avec correction de fond Zeeman dans des fournaises de graphite à chauffage transversal, il serait utile, sinon nécessaire, que les dosages soient dorénavant réalisés en utilisant une telle technique de performance analytique élevée.

ANNEXE

ENTRETIEN ET UTILISATION DES APPAREILS D'ÉCHANTILLONNAGE

1: échantillonneur de dépôts secs

2: échantillonneur de dépôts humides

1 ÉCHANTILLONNEUR DE DÉPÔTS SECS

L'appareil devrait être branché sur un circuit électrique adéquat et indépendant. On doit s'assurer qu'il est sous tension avant le début de l'échantillonnage. L'étalonnage de l'appareil est complexe mais n'est pas requis régulièrement. Le manuel de la compagnie BGI contient les renseignements nécessaires.

Pour une utilisation courante il convient de connaître et de suivre les directives de nettoyage et de mise en marche.

1.1 Nettoyage de l'appareil

Toutes les parties de l'appareil au voisinage du support métallique et particulièrement le support du filtre devraient être nettoyés périodiquement ($\approx$ 2 échantillons) avec des chiffons de type "Kimwipes" imbibés d'eau déminéralisée et en portant des gants de plastique exempts de poudre.

1.2 Mise en marche et échantillonnage

- a) Mettre des gants de plastique neufs.
- b) Soulever le toit qui recouvre le support du filtre et le fixer à l'arrière, à l'aide du crochet prévu à cet effet.
- c) Dégager le support du filtre en dévissant les quatre écrous noirs de plastique qui le maintiennent en place. Il est suggéré de dévisser un peu chaque écrou en alternance et de procéder par les coins opposés.
- d) Installer le support du filtre sur une surface de travail propre et dégagée.

e) Séparer les deux parties constituant le support en dévissant les deux écrous de métal situés sur le bord du support. Vérifier la propreté des deux parties et nettoyer si nécessaire.

f) Prendre un filtre dans la boîte en utilisant des pinces en plastique et le déposer sur le treillis métallique de la partie inférieure du support. Prendre soin de toucher le moins possible le filtre avec les gants et ce seulement sur les bords. Placer le côté "lisse" du filtre sur le treillis.

g) Décaler légèrement le filtre pour qu'une bande de 2 cm de la partie large ne soit pas exposée aux dépôts.

h) Remettre la partie supérieure du support et serrer légèrement les écrous de façon à maintenir les deux parties ensemble.

i) Mettre le couvercle de protection sur le support du filtre jusqu'à ce que ce dernier soit installé dans l'appareil.

j) Transporter et installer le support sur son emplacement en ayant soin de resserrer les écrous de plastique coin par coin et sans trop forcer. Retirer le couvercle de protection.

k) Refermer le toit de protection et fixer celui-ci à l'avant avec le crochet de protection.

l) Ouvrir la porte qui donne accès aux commandes de l'appareil.

m) Ouvrir le couvercle de l'enregistreur de débit situé à l'intérieur de la porte. Soulever la plume et insérer deux papiers d'enregistrement pour obtenir un meilleur contact entre la plume et le papier. À l'aide d'un tournevis, ajuster la vis centrale pour que l'heure juste soit inscrite sur le papier.

n) Ouvrir la boîte contenant l'interrupteur de l'appareil (boîte grise située dans le bas à gauche). Si on désire se servir de l'arrêt automatique, poursuivre à o), sinon passer à q).

o) Vérifier si le jour et l'heure sur l'horloge (roulette jaune et noire) sont exacts,

sinon ajuster ces derniers en tournant la roulette jaune dans le sens horaire.

p) Installer sur la roulette jaune le(s) déclencheur(s) de mise en marche (ON: argent) ou d'arrêt (OFF: or) au(x) jour(s) et à l'heure (aux heures) désiré(s). Dans le cas d'un départ automatique passer à s).

q) Mettre l'appareil en marche en actionnant vers la droite le levier situé au bas de la roulette jaune.

r) Vérifier que l'enregistreur fonctionne et que le débit qui s'y inscrit correspond à celui de l'étalonnage de l'appareil.

s) Refermer la boîte grise ainsi que le couvercle de l'enregistreur.

t) Refermer la porte donnant accès aux commandes.

2 ÉCHANTILLONNEUR DE DÉPÔTS HUMIDES

L'appareil devrait être relié à un circuit électrique adéquat et indépendant. Il devrait être sous tension lors des vérifications. Aucun étalonnage n'est requis mais il faut s'assurer du bon fonctionnement du capteur à répondre aux précipitations et au bon fonctionnement du couvercle à s'ouvrir et à se fermer lors des événements de précipitations.

Les opérations de nettoyage et de mise en marche sont simples mais doivent être suivies pour assurer des échantillonnages valides.

2.1 Nettoyage de l'appareil

Le couvercle et le récipient de plastique sont les parties de l'appareil à nettoyer avec le plus d'attention. Ces parties ainsi que celles qui sont proches du récipient doivent être nettoyées régulièrement (≈ 15 jours) avec des chiffons de type "Kimwipes" imbibés d'eau déminéralisée et en portant des gants de plastique exempts de poudre.

2.2 Mise en marche et échantillonnage

- a) Mettre des gants de plastique neufs.
- b) Procéder à l'ouverture du couvercle de protection à l'aide d'une goutte d'eau déposée sur le capteur.
- c) Retirer les bandes élastiques en maintenant le récipient de plastique (support du sac) en place et déposer le récipient sur une surface de travail propre et dégagée.
- d) Ouvrir l'emballage préservant les sacs de la contamination et en prendre un.

e) Installer le sac dans son support, en ayant soin d'éviter de se placer au-dessus de ce dernier. Éviter de toucher l'intérieur du sac pour diminuer le risque de contamination.

f) Remettre le support en place et le solidifier à l'aide des bandes élastiques.

g) Essuyer l'eau sur le senseur pour actionner le mécanisme de fermeture du couvercle.

h) Attendre que le couvercle de protection se referme et s'assurer que le joint entre le sac et le couvercle de protection empêche le passage de particules.

