

**Record Number:** 23160  
**Author, Monographic:** Rancourt, L./Tessier, A.  
**Author Role:**  
**Title, Monographic:** Développement et application de la dialyse *in situ* pour la mesure des concentrations de métaux traces dissous  
**Translated Title:**  
**Reprint Status:**  
**Edition:**  
**Author, Subsidiary:**  
**Author Role:**  
**Place of Publication:** Québec  
**Publisher Name:** INRS-Eau  
**Date of Publication:** 2001  
**Original Publication Date:** Novembre 2001  
**Volume Identification:**  
**Extent of Work:** xv, 74  
**Packaging Method:** pages incluant 4 annexes  
**Series Editor:**  
**Series Editor Role:**  
**Series Title:** INRS-Eau, rapport de recherche  
**Series Volume ID:** 604  
**Location/URL:**  
**ISBN:** 2-89146-473-7  
**Notes:** Rapport annuel 2001-2002  
**Abstract:**  
**Call Number:** R000604  
**Keywords:** rapport/ ok/ dl

**DÉVELOPPEMENT ET APPLICATION DE  
LA DIALYSE *IN SITU* POUR LA MESURE  
DE MÉTAUX TRACES DISSOUS**

*Rapport de recherche No R-604*

*Novembre 2001*

**DÉVELOPPEMENT ET APPLICATION DE LA DIALYSE *IN SITU*  
POUR LA MESURE DE MÉTAUX TRACES DISSOUS**

Rapport rédigé pour

Ministère de l'Environnement  
Direction du Suivi de l'État de l'Environnement  
Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec

par

Lise Rancourt et André Tessier

Institut national de la recherche scientifique, INRS-Eau  
2700, rue Einstein, Case postale 7500, SAINTE-FOY (Québec), G1V 4C7

Projet PARDE  
Dossier No 3336-12-99-01

Rapport de recherche No R-604

Novembre 2001

© INRS-Eau, 2001

ISBN: 2-89146-473-7

## AVANT-PROPOS

Cette étude a été réalisée grâce à une subvention obtenue dans le cadre du programme d'aide à la recherche et au développement en environnement (PARDE) du Ministère de l'Environnement du Québec (MENV). Les travaux ont été menés en étroite collaboration avec le Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec (CEAEQ) et la Direction du Suivi de l'État de l'Environnement (DSÉE) du MENV. L'étude porte sur le développement et l'application de la dialyse *in situ* pour la mesure des concentrations de métaux traces dissous en rivière. On y décrit essentiellement les dialyseurs construits pour l'étude, les conditions de déploiement ainsi que la comparaison des concentrations de métaux traces obtenues par dialyse avec celles obtenues avec une autre approche par les chercheurs du Centre Saint-Laurent à une station commune.



## REMERCIEMENTS

La réalisation de ce projet a été rendue possible grâce à la collaboration des différents partenaires: le Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec (CEAEQ), la Direction du Suivi de l'État de l'Environnement (DSÉE) et l'INRS-Eau. Plus spécifiquement, nous tenons à remercier

Au CEAEQ:

- Gertrude Guay pour sa patience, sa minutie et son dévouement dans le développement, la mise au point et l'application des méthodes d'analyse.
- Gilles Labbé pour sa disponibilité et son efficacité dans la préparation du matériel de laboratoire.
- Danielle Thomassin pour ses judicieux conseils et surtout sa collaboration, allant même jusqu'à réaménager des laboratoires du CEAEQ.

À la DSÉE:

- David Berryman pour sa confiance, ses conseils et son support.
- Mona Frenette, Sylvie Legendre, Serge Poirier et André Thibault pour leur dévouement dans la cueillette des précieux échantillons.
- Luc Jauron, Marc Sinotte et Denis Laflamme pour leurs conseils statistiques, logistiques et techniques.

À l'INRS-Eau:

- Michelle G. Bordeleau pour sa patience, ses conseils et sa disponibilité pour l'analyse d'échantillons.

Au Centre Saint-Laurent:

- Bernard Rondeau pour nous avoir fait partager ses résultats et ses échantillons afin de valider notre technique.

MENV

- Programme d'Aide à la Recherche et au Développement (PARDE) pour leur support financier.



## RÉSUMÉ

Les métaux traces, quoiqu'en faibles concentrations, peuvent constituer un danger potentiel dans les sources d'alimentation en eau. Il est donc nécessaire que les organismes gouvernementaux responsables de la qualité de l'environnement soient en mesure de produire des données fiables de métaux traces dans les milieux aquatiques. La détermination des concentrations de métaux traces dans le milieu aquatique n'est pas un problème trivial à cause des faibles concentrations impliquées (nanomolaires ou subnanomolaires) et des dangers de contamination à chacune des étapes impliquées: prélèvement des échantillons, filtration, entreposage, manipulations et dosage. Des procédures propres ont été développées pour arriver à déterminer de façon correcte les concentrations de ces métaux; elles sont cependant coûteuses en temps et en matériel. La dialyse *in situ* est une technique prometteuse, qui peut constituer une alternative aux procédures propres classiques d'échantillonnage et de filtration pour récolter des échantillons d'eau sans contamination par des métaux traces. Nous avons évalué, dans ce travail, son potentiel pour le Ministère de l'Environnement du Québec (MENV).

L'objectif général du projet était donc de fournir au MENV une méthode fiable pour mesurer dans les rivières les concentrations sous forme dissoute de Al et Fe ainsi que de métaux traces (notamment As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn).

Les objectifs spécifiques initiaux du projet étaient:

- 1) Vérifier le temps d'équilibration de la dialyse *in situ* pour la mesure des métaux traces en rivières;
- 2) Vérifier les effets du rinçage des dialyseurs et du délai de vidange sur les concentrations des métaux traces mesurées dans les dialyseurs;
- 3) Former le personnel du MENV à l'utilisation de la dialyse *in situ* pour la mesure des concentrations des métaux traces dissous;
- 4) Valider la méthode de dialyse *in situ* en comparant les résultats obtenus par cette technique avec ceux obtenus avec des protocoles propres classiques;
- 5) Utiliser la technique de dialyse *in situ* pour déterminer les concentrations de métaux traces dans quatre rivières possédant des caractéristiques différentes.
- 6) Comparer les valeurs obtenues pour Fe et Al par dialyse *in situ* avec celles obtenues selon les techniques courantes utilisées pour la banque de données du MENVIQ.
- 7) Vérifier dans quatre rivières la variabilité saisonnière des concentrations de métaux traces dissous déterminées par dialyse *in situ*.
- 8) Vérifier l'applicabilité de la dialyse *in situ* pour un réseau d'acquisition de données de surveillance.

Les dialyseurs utilisés comprenaient une première pièce de Plexiglas dans laquelle une cavité avait été usinée. Cette cavité était remplie d'eau ultrapure et recouverte d'une membrane semi-perméable et ensuite d'une seconde pièce de Plexiglas comprenant une fenêtre en face de la cavité. Les deux pièces de Plexiglas étaient ensuite fixées ensemble par des vis, de sorte que la membrane servait de joint d'étanchéité. Lors du déploiement d'un dialyseur dans un milieu aquatique, les solutés de la solution externe diffusent à travers la membrane vers l'eau contenue dans la cavité du dialyseur jusqu'à ce que les solutions interne et externe présentent des

concentrations semblables. On peut alors prélever l'échantillon d'eau filtrée contenu dans la cavité dont les concentrations de solutés devraient être représentatives de celles dans la solution externe; pour les dialyseurs utilisés, cette dernière opération se faisait par vidange de la cavité à travers un conduit. Des membranes de deux porosités (0.1 et 0.45  $\mu\text{m}$ ) ont été utilisées dans ce travail.

Quatre stations, localisés dans autant de rivières, ont été choisies par la Direction du Suivi de l'Environnement (DSÉE) comme sites de l'étude; ce sont les rivières Jacques-Cartier, Boyer et du Loup, ainsi que le fleuve Saint-Laurent.

Trois expériences ont été réalisées pour rencontrer l'objectif 1: deux dans la rivière Jacques-Cartier et une troisième dans la rivière Boyer; à chaque fois, des dialyseurs étaient déployés dans la rivière, retirés après différents temps d'exposition et vidangés. Pour ces expériences, les dialyseurs ont été montés en les remplissant d'une solution dans laquelle certains métaux traces ont été ajoutés sous les formes chimiques qu'on rencontre généralement dans l'environnement aquatique oxygène. La diminution de la concentration de ces métaux dans les dialyseurs a été suivie en fonction du temps de déploiement des dialyseurs dans la rivière étudiée. Pour les métaux dont l'abondance dans les rivières le permettait, il a été possible de suivre l'augmentation de leur concentration dans les dialyseurs en fonction du temps de déploiement. Les résultats de l'ensemble de ces expériences ont montré que les concentrations de tous les solutés atteignent un plateau après quelques heures ce qui indique qu'un équilibre entre les solutions interne et externe, est à ce moment, à toute fin pratique atteint. Ces résultats nous ont permis de suggérer un temps minimum de déploiement des dialyseurs de 48 h. Pour des raisons de logistique, la DSÉE a décidé de déployer les dialyseurs pendant sept jours pour les études subséquentes.

Les concentrations de métaux mesurées dans l'eau des dialyseurs en fonction du temps nous ont permis d'obtenir les valeurs des coefficients effectifs ( $D_{\text{eff}}$ ) pour la diffusion de chaque métal à travers la membrane des dialyseurs. Les valeurs de  $D_{\text{eff}}$  obtenues étaient toujours plus faibles que les valeurs des coefficients de diffusion des mêmes ions dans l'eau ( $D_{\text{eau}}$ ), ce qui était un résultat attendu. Nous avons montré que ces valeurs de  $D_{\text{eff}}$  nous permettent de déterminer les temps de déploiement requis pour éliminer une contamination dans les dialyseurs ou pour atteindre, dans un dialyseur, un pourcentage fixé de la concentration externe d'un soluté.

Pour rencontrer l'objectif 2, des dialyseurs ont été déployés dans la rivière Boyer pendant 48h, après quoi ils ont été récoltés; une série de dialyseurs ont alors été rincés vigoureusement avec de l'eau ultrapure alors qu'une deuxième série ne l'a pas été. Les dialyseurs des deux séries ont ensuite été vidangés après différents temps d'attente. La haute teneur en matières en suspension de la rivière Boyer fournissait des conditions susceptibles de mener à des problèmes de contamination reliés au nettoyage des dialyseurs et au délai de vidange. La comparaison des résultats obtenus avec les deux séries de dialyseurs a montré qu'un rinçage vigoureux des dialyseurs avec de l'eau ultrapure pouvait causer une légère dilution de l'échantillon d'eau contenu dans la cavité du dialyseur. Une expérience de laboratoire a subséquemment confirmé que ce rinçage vigoureux diluait des concentrations connues de métaux dans la cavité des dialyseurs. Par ailleurs, la comparaison des résultats obtenus pour Ca, Fe, Al et K à différents temps d'attente pour la vidange indique que le délai avant la vidange, du moins jusqu'à 48 heures, ne change pas les concentrations de ces métaux. Ce point n'a cependant pu être vérifié de façon satisfaisante pour les métaux traces As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn et mériterait de l'être.

Pour rencontrer l'objectif 4, on a comparé les résultats obtenus par le Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec (CEAEQ) pour l'analyse d'échantillons d'eau obtenus dans le Saint-Laurent (station de pompage de la ville de Lévis) soit par dialyse *in situ*, soit par des techniques propres classiques. Ces derniers échantillons étaient prélevés régulièrement par les chercheurs du Centre Saint-Laurent (CSL), selon leur protocole propre. Les résultats montrent qu'avant juillet 2000, la dialyse *in situ* ne menait pas à des résultats satisfaisants; les concentrations de Fe, Al, Cr, Cd, Cu, Ni et Zn dans les échantillons d'eau prélevés avec cette technique étaient fréquemment plus élevées, de façon inexplicable, que dans les échantillons prélevés par le CSL. Ces résultats s'expliquent par une période de rodage du personnel et des techniques, mais aussi par la possibilité de bris de la membrane par des particules lors des périodes de débits élevés. Nous avons en effet observé visuellement la présence de particules dans plusieurs des échantillons d'eau prélevés par dialyse *in situ* pendant cette période. Pour la période postérieure à juin 2000, les analyses effectuées dans les échantillons d'eau prélevés par les deux techniques donnent généralement des résultats très semblables, sauf pour le zinc. Ce dernier métal montre des concentrations systématiquement plus élevées dans les échantillons obtenus par dialyse *in situ* que dans ceux obtenus par le CSL, suggérant une légère contamination d'environ 1 µg/L qui est cependant plus faible que les critères de qualité de l'eau pour ce métal (environ 15 µg/L). Il serait possible d'identifier les sources de cette contamination et probablement de la réduire. Par ailleurs, nous n'avons observé aucun effet de la porosité de la membrane (0.1 mm vs 0.45 µm) sur les concentrations de métaux mesurées.

L'objectif 3 s'est réalisé par des interactions continues avec le personnel de la DSÉE, responsable des opérations qui ont trait au nettoyage, montage, installation et récolte des dialyseurs et avec le personnel du CEAEQ, responsable de la décontamination du matériel, ainsi que des analyses. Des comparaisons des résultats obtenus par le CEAEQ avec ceux obtenus par le CSL ou l'INRS pour des analyses de métaux traces effectuées sur les mêmes échantillons d'eau nous amènent à conclure que le CEAEQ possède le personnel et l'équipement pour effectuer correctement ces mesures. De même, la concordance entre les résultats obtenus pour des échantillons prélevés par les deux techniques après la période de rodage nous permet de conclure que le personnel est bien formé à l'utilisation de la dialyse *in situ*. Mentionnons que la station choisie constituait un test difficile étant donné les faibles concentrations de métaux traces et les courants élevés dans le puits de la station de pompage.

Les mesures de métaux dans les rivières Jacques-Cartier, Boyer et Du Loup ont presque toutes été obtenues avant juillet 2000, c'est-à-dire pendant la période de rodage des techniques et du personnel du ministère de l'Environnement. Cette situation fait suite à une réunion avec des membres responsables du CEAEQ et de la DSÉE en juillet 2000 où les objectifs 5 et 7 initiaux ont été réexaminés au vu des résultats obtenus et se sont vus accorder une faible priorité; suite à cette réunion, l'échantillonnage de ces rivières s'est arrêté afin de concentrer les efforts sur le développement des méthodes de prélèvement et d'analyse. Ces objectifs initiaux étaient probablement irréalistes, compte tenu du grand nombre d'échantillons qu'ils génèrent sans qu'on ait pu s'assurer d'une bonne maîtrise des techniques d'échantillonnage et d'analyse. Un examen visuel nous a d'ailleurs permis de constater que plusieurs des échantillons d'eau prélevés par dialyse *in situ* présentaient des particules, tout comme dans le cas de ceux prélevés à la station de pompage de Lévis.

On a comparé (objectif 6) les concentrations de Fe et Al dans des échantillons d'eau récoltés par dialyse *in situ* ou selon les procédures d'échantillonnage et de pré-traitement de la DSÉE (Fe et

Al "total extractible" et "soluble à l'acide"). Tel que prévu, on observe que les valeurs de Fe et Al "total extractible" sont plus élevées que celles de ces métaux "soluble à l'acide". Comme on s'y attendait aussi, les concentrations de Fe et Al mesurées dans les échantillons d'eau obtenus par dialyse *in situ* sont plus faibles que celles de ces métaux "total extractible" et "soluble à l'acide", particulièrement si on considère la période du 26 juin 2000 au 15 décembre 2000 qui est la plus fiable pour les raisons exposées plus haut.

Les résultats de cette étude nous permettent de conclure que le ministère peut envisager d'intégrer à son réseau d'acquisition de données en rivières la mesure de concentrations de métaux traces en utilisant la dialyse *in situ* comme moyen d'obtention des échantillons d'eau (objectif 8). Le personnel du ministère possède la compétence et l'instrumentation nécessaires pour mener à bien l'échantillonnage et la mesure des concentrations de métaux, même à des concentrations plus faibles que les critères actuels de qualité de l'eau. Les concentrations de métaux traces mesurées dans ce travail se situaient près des limites de détection de l'appareillage disponible au ministère et il est probable qu'il en sera ainsi lors des études futures de milieux aquatiques peu ou pas pollués par des métaux traces. Les mesures au laboratoire seraient facilitées (et probablement de meilleure qualité) si le personnel avait accès à un appareil comme l'ICP-MS qui autorise, du moins pour certains métaux, de meilleures limites de détection que l'AAFG. Il faut cependant être conscients que déterminer correctement les concentrations de métaux traces dans l'eau en milieu naturel implique plusieurs étapes de préparation qui exigent beaucoup de soin et de minutie; c'est d'autant plus vrai pour les milieux aquatiques peu ou pas contaminés en métaux traces. Les déterminations de concentrations de métaux traces en milieux naturels ne seront donc jamais des mesures de routine. La dialyse *in situ* permet d'alléger le travail de préparation nécessaire pour les étapes de prélèvement des échantillons et de leur filtration, mais ce n'est pas une panacée.

Dans l'optique où la dialyse *in situ* serait retenue par le ministère comme moyen d'échantillonner des cours d'eau pour y mesurer les concentrations de métaux traces, nous sommes permis de faire certaines observations concernant le personnel et les méthodes.

### **Personnel**

- Assurer une stabilité du personnel de laboratoire et de terrain.
- Exclure toute possibilité de confier à des observateurs l'installation et la récolte des dialyseurs.
- Confier la responsabilité du bon déroulement de la vidange des dialyseurs au technicien effectuant les analyses.
- Évaluer régulièrement la vraisemblance des résultats afin d'identifier rapidement les correctifs à apporter.

### **Méthodes**

- Alouer un temps d'équilibration des dialyseurs d'au moins 48 h dans le milieu aquatique.
- Vérifier si le temps d'attente de 48h entre la récolte des dialyseurs et leur vidange n'affecte pas les concentrations des métaux traces même si les dialyseurs ne sont pas nettoyés après leur récolte.
- Ne pas rincer vigoureusement les dialyseurs après leur récolte.

- Installer les dialyseurs au moins en duplicata afin de détecter des problèmes de contamination.
- Envisager de modifier le "design" des dialyseurs (e.g. plusieurs cellules plus petites que la cellule unique actuelle) afin de faciliter la récupération de l'échantillon d'eau et de minimiser le bris des membranes.
- Éliminer l'oxygène des dialyseurs si l'échantillonnage d'eaux anoxiques est envisagé.
- Alléger la procédure de décontamination du matériel de laboratoire.



# TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS.....	iii
REMERCIEMENTS .....	v
RÉSUMÉ .....	vii
TABLE DES MATIÈRES.....	xiii

## CHAPITRE I: Introduction et objectifs

1.1 INTRODUCTION.....	1
1.2 OBJECTIFS.....	4

## CHAPITRE II: Méthodologie générale et sites de l'étude

2.1 EAU ET RÉACTIFS UTILISÉS.....	5
2.2 PRÉPARATION DU MATÉRIEL D'ÉCHANTILLONNAGE.....	5
2.2.1 Description des dialyseurs .....	5
2.2.2 Vidange des dialyseurs .....	6
2.2.3 Décontamination des contenants et du matériel de vidange .....	7
2.2.4 Lavage des composantes des dialyseurs .....	7
2.2.5 Montage des dialyseurs.....	8
2.3 SITES CHOISIS.....	9

## CHAPITRE III: Détermination des conditions d'échantillonnage

3.1 MÉTHODOLOGIE.....	13
3.1.1 Préparation du matériel d'échantillonnage.....	13
3.1.2 Déploiement des dialyseurs .....	13
3.1.3 Temps d'équilibration .....	13
3.1.3.1 Rivière Jacques-Cartier (I).....	14
3.1.3.2 Rivière Jacques-Cartier (II).....	14
3.1.3.3 Rivière Boyer.....	15
3.1.4 Rinçage des dialyseurs avant la vidange et temps d'attente avant la vidange.....	15
3.1.5 Vérification en laboratoire de l'effet du rinçage des dialyseurs.....	16
3.2 RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	17
3.2.1 Variation des concentrations dans la cavité des dialyseurs en fonction du temps d'exposition à la rivière .....	17
3.2.2 Ajustement des courbes de concentrations dans la cavité des dialyseurs en fonction du temps d'exposition à la rivière .....	22
3.2.3 Estimation des temps d'équilibration .....	25
3.2.4 Rinçage des dialyseurs et temps d'attente avant la vidange.....	27

## CHAPITRE IV: Comparaison des méthodes d'analyse et d'échantillonnage

4.1	MÉTHODOLOGIE .....	31
4.1.1	Échantillonnage opéré par le Centre Saint-Laurent (CSL) .....	31
4.1.2	Montage et déploiement des dialyseurs .....	31
4.1.3	Analyses et méthodes analytiques .....	32
4.1.4	Développement des méthodes d'analyse des éléments traces au CEAEQ .....	33
4.2	RÉSULTATS ET DISCUSSION .....	34
4.2.1	Comparaison des résultats d'analyse effectuées sur les mêmes échantillons .....	34
4.2.2	Comparaison des méthodes d'échantillonnage de l'eau .....	35

## CHAPITRE V: Variabilité saisonnière dans différentes rivières

5.1	MÉTHODOLOGIE .....	41
5.1.1	Montage et déploiement des dialyseurs .....	41
5.1.2	Méthodes analytiques .....	41
5.2	RÉSULTATS .....	42

## CHAPITRE VI: Comparaison des formes de Fe et Al "total extractible" et "soluble à l'acide" avec la forme dissoute obtenue par dialyse *in situ*

6.1	MÉTHODOLOGIE .....	47
6.1.1	Méthodes d'échantillonnage .....	47
6.1.2	Méthodes d'analyse .....	47
6.2	RÉSULTATS ET DISCUSSION .....	48

## CHAPITRE VII: Applicabilité de la dialyse *in situ* dans un réseau d'acquisition de données

RÉFÉRENCES .....	53
------------------	----

## ANNEXES

A-1	DÉRIVATION DES ÉQUATIONS POUR MODÉLISER LA CONCENTRATION DANS LES DIALYSEURS .....	A-1
A-1.1	Cas où on suit la diminution de la concentration .....	A-1
A-1.2	Cas où on suit l'augmentation de la concentration .....	A-2
A-2	MÉTHODE D'ANALYSE DE MÉTAUX TRACES PAR ABSORPTION ATOMIQUE AVEC FOURNAISE DE GRAPHITE (AAFG) .....	A-3
A-2.1	Domaine d'application .....	A-3
A-2.2	Principe et théorie .....	A-3
A-2.3	Fiabilité .....	A-3
A-2.4	Conservation .....	A-3

A-2.5	Appareillage.....	A-4
A-2.6	Réactifs et étalons.....	A-4
A-2.7	Protocole d'analyse.....	A-6
A-2.8	Calcul et expression des résultats.....	A-11
A-2.9	Critères d'acceptabilité.....	A-11
A-3	PROCÉDURE DE CONTRÔLE DE QUALITÉ.....	A-13
A-3.1	Étalonnage.....	A-13
A-3.2	Performance de l'instrument.....	A-13
A-3.3	Échantillons fortifiés.....	A-14
A-3.4	Production des résultats.....	A-14
A-3.5	Références.....	A-15
A-4	DONNÉES BRUTES POUR LA VALIDATION DES ANALYSES.....	A-17

## CHAPITRE I: Introduction et objectifs

### 1.1 INTRODUCTION

Les métaux traces sont des polluants persistants dans l'environnement aquatique. Malgré leurs concentrations faibles, ils peuvent être toxiques pour les organismes aquatiques et constituer un danger potentiel dans les sources d'alimentation en eau. Il est donc nécessaire, pour les organismes gouvernementaux responsables de la qualité de l'environnement, d'en mesurer les concentrations dans les milieux aquatiques sous leur juridiction et de suivre l'évolution temporelle de ces concentrations afin d'être en mesure de faire une gestion éclairée de ces milieux. Il est donc important que les estimés des niveaux de métaux traces soient précis et exacts afin que les décisions soient bien fondées.

Au cours des vingt dernières années, on a fait beaucoup de progrès en ce qui a trait aux méthodes analytiques et aux protocoles propres pour mesurer de façon correcte des concentrations de métaux traces dissous à des niveaux nanomolaires ou sub-nanomolaires en milieu aquatique (Benoît, 1994; Bruland *et al.*, 1979; Nolting et Jong, 1994; Nriagu *et al.*, 1993; Wong *et al.*, 1977). La détermination des concentrations de métaux traces dans les eaux naturelles implique des précautions lors de la collecte des échantillons d'eau et leur filtration ou autres manipulations avant l'analyse; présentement, les valeurs de concentrations de métaux traces considérées comme les plus exactes ont impliqué des techniques propres élaborées à chacune des étapes (Benoît, 1994; Coale et Flegal, 1989; Hurley *et al.*, 1996; Nriagu *et al.*, 1993). Ces développements de techniques propres ont d'abord été apportés par les scientifiques travaillant en milieu marin (Bruland *et al.*, 1979; Gill et Fitzgerald, 1985); leurs travaux ont montré que la plupart des données publiées sur les concentrations de métaux traces en milieu marin étaient erronées, dû à des contaminations des échantillons à l'une ou l'autre des étapes.

La croyance répandue que les niveaux de métaux traces dans les eaux douces polluées étaient élevés et qu'on n'avait pas besoin des techniques propres développées en milieu marin pour leur mesure a retardé l'implantation de ces développements dans les études sur les eaux douces. Cette croyance a cependant été réfutée par des études récentes dans les Grands lacs qui ont montré que les concentrations de plusieurs métaux traces étaient aussi basses sinon plus que celles mesurées en milieu marin (Coale et Flegal, 1989; Flegal *et al.*, 1988; Nriagu *et al.*, 1993). Ces études ont aussi montré que les concentrations de métaux traces rapportées précédemment étaient biaisées par des contaminations. Comme conséquence de ces travaux, la validité d'un grand nombre de données accumulées par des chercheurs gouvernementaux ou universitaires a été remise en question parce que des contaminations s'étaient introduites par inadvertance durant le prélèvement des échantillons d'eau, leur transport, leur manipulation et leur analyse; en améliorant les procédures, on s'est rendu compte, dans plusieurs cas, que les concentrations de métaux traces étaient un à deux ordres de grandeur plus faibles que leurs concentrations antérieures et qu'on ne pouvait expliquer ce fait que par l'amélioration des procédures (Nriagu *et al.*, 1993; Taylor et Shiller, 1995; Windom *et al.*, 1991).

Le Ministère de l'Environnement du Québec (MENVIQ) n'a pas échappé à ces problèmes. Le MENVIQ, par l'entremise de sa Direction de la qualité des cours d'eau (DQCE), a effectué de 1979 à 1992 le suivi des concentrations de métaux dans un réseau de rivières du Québec. En

1993, l'INRS-Eau a été mandaté afin de réaliser un traitement statistique des données concernant les métaux (particulièrement pour l'aluminium, le fer, le cuivre, le plomb et le zinc) mesurés dans des rivières du Québec depuis 1979 en vue d'en effectuer la validation (Lachance *et al.*, 1993). Cette étude a montré une grande variabilité pour le cuivre, le plomb et le zinc qui semblait être attribuable aux méthodes de prélèvement et de manipulation des échantillons d'eau. De plus, cette étude a démontré qu'une source additionnelle de variabilité était introduite lorsque le prélèvement des échantillons était effectué par des observateurs sur place. Les auteurs de l'étude ont recommandé que, dans l'hypothèse où la mesure systématique de ces métaux dans l'eau des rivières était envisagée, un plus grand contrôle de toutes les étapes de manipulation des échantillons soit exercé. Des données dépourvues d'artefacts sont en effet nécessaires pour détecter les tendances, identifier les processus qui contrôlent les sources, le transport et le destin des métaux dans les environnements aquatiques. Afin d'éviter les différents problèmes de contamination et ainsi augmenter la qualité des données sur les métaux, des efforts accrus doivent être déployés dans le développement de techniques adéquates pour l'échantillonnage, le transport et l'analyse des échantillons d'eau.

Un autre problème identifié avec la Banque de données sur la Qualité du Milieu Aquatique (BQMA) est qu'elle se réfère aux concentrations de métaux sous forme "extractible totale" pour les analyses d'aluminium et de fer. La concentration de métaux sous forme "extractible totale" correspond ici à la concentration de métal mesurée dans le surnageant d'un échantillon d'eau naturelle acidifié qu'on a laissé décanter. Ces valeurs de métaux extractibles sont susceptibles de comprendre plusieurs artefacts difficiles à contrôler qui sont liés à la concentration de particules en suspension (MES) recueillies lors du prélèvement des échantillons; ces concentrations de MES sont susceptibles de varier selon la saison et l'endroit précis où l'échantillon est prélevé dans la rivière. Les valeurs de métaux extractibles varient vraisemblablement aussi avec le temps alloué pour l'extraction entre le prélèvement et l'analyse. Ces types de mesures ont été effectuées par le MENVIQ parce que les critères de qualité de l'époque le demandaient. Cependant, les critères de qualité pour Al et Fe semblent s'orienter de plus en plus vers la forme dissoute de ces éléments.

C'est maintenant un dogme accepté que les mesures des concentrations en ultratracés dans les eaux naturelles doivent être effectuées dans un laboratoire dont l'environnement est bien contrôlé (labo propre) pour éviter la contamination des échantillons par des poussières ou des surfaces non propres. Les procédures propres obéissent à trois principes (Benoît, 1994): i) les échantillons ne doivent venir en contact qu'avec des matériaux qui ont des concentrations faibles de métaux traces et qui ont été lavés minutieusement à l'acide dans un environnement où l'air est filtré (salle blanche ou hotte à flux laminaire); ii) les échantillons sont récoltés et transportés en prenant un grand soin pour éviter la contamination par le personnel de terrain et leurs vêtements; iii) toutes les autres manipulations prennent place dans un environnement où l'air est filtré et en utilisant des réactifs ultrapurs. Ces procédures élaborées sont coûteuses en matériel et en temps. De plus, même si un soin extrême est pris, les risques de contamination ou de pertes (équipement d'échantillonnage, système de filtration, réactifs, vaisselle de laboratoire) demeurent toujours présents. Pour ces raisons, le développement de méthodes alternatives *in situ* où les risques de contamination sont minimisés doit être envisagé.

La dialyse *in situ* apparaît présentement comme une technique relativement simple qui permettrait de minimiser les contaminations au niveau de la récolte et de la filtration des échantillons et d'obtenir des données de métaux traces fiables, sans exiger toutes les procédures propres. Les échantillonneurs par dialyse *in situ* (dialyseurs) ont été décrits d'abord par Hesslein (1976); ils ont été utilisés fréquemment à INRS-Eau pour mesurer des solutés dans les eaux interstitielles (Carignan et Nriagu, 1985) et dans la colonne d'eau (Croteau *et al.*, 1998). Un dialyseur comprend un ou plusieurs compartiments creusés dans une plaque de plastique (typiquement 1.3 cm d'épaisseur et habituellement en polyméthylméthacrylate (acrylique, Plexiglas); ce matériau contamine peu en métaux traces et est mécaniquement fort et facile à usiner. Les cavités sont remplies d'eau ultra pure et recouvertes d'une membrane semi-perméable; une autre pièce de plastique comprenant des fenêtres en face des cavités est ensuite fixée avec des vis à la première. On a donc un système où une membrane semi-perméable sépare une solution interne de la solution externe dont on veut mesurer la composition (Teasdale *et al.*, 1995). Les constituants dissous diffusent à travers la membrane et à l'équilibre, leur concentration dans les compartiments devient identique à celle dans la solution externe. Le temps d'équilibration doit être déterminé expérimentalement pour un milieu donné; en principe, il dépend du coefficient de diffusion du soluté à travers la membrane, de la co-diffusion des autres ions, du facteur de design  $F$  (= volume du compartiment divisé par la surface en contact avec la solution externe) et du degré d'agitation de la solution (Brandl et Hanselman, 1991). Des temps d'équilibration de l'ordre de 15 heures ont été mesurés, pour les métaux traces, dans un lac pour des dialyseurs ayant une valeur de  $F=0.9$  et une membrane de  $0.2 \mu\text{m}$  de porosité; en principe, ce temps devrait être plus court en rivières. Une fois que l'eau à l'intérieur des compartiments est équilibrée avec la solution externe, on peut échantillonner en perçant la membrane avec un embout de pipette ou à l'aide de valves de Téflon qui peuvent être installées sur le dialyseur pour drainer la solution interne.

La dialyse *in situ* présente plusieurs avantages comparativement aux techniques classiques:

- on obtient un échantillon d'eau qui est filtré tout en évitant plusieurs des problèmes de contamination qu'on peut rencontrer avec les méthodes classiques pour toutes les étapes à partir du prélèvement de l'échantillon d'eau jusqu'à sa filtration;
- si par inadvertance on a introduit des contaminations sous forme dissoute dans l'échantillonneur lors de sa préparation, la contamination diminuera lors de l'équilibration par diffusion des solutés des compartiments vers la solution externe; on minimise donc le besoin de procédures propres élaborées et de salle blanche pour les étapes de préparation du matériel d'échantillonnage, d'échantillonnage et de filtration;
- la filtration *in situ* se fait de façon passive, sans concentrer les particules près de la membrane; ceci permet d'éviter les problèmes de variabilité de la grosseur des particules retenues en fonction du volume filtré qu'on peut rencontrer lors de la filtration classique (Horowitz *et al.*, 1996);
- la dialyse *in situ* permet de gérer de nombreux échantillons dans un laps de temps relativement court.

L'utilisation de salle blanche et de conditions propres ne doit toutefois pas être minimisée pour la préparation des contenants recevant les échantillons et du matériel servant au dosage de même que pour les manipulations relatives à la vidange des dialyseurs.

## 1.2 OBJECTIFS

L'objectif général du projet est de fournir au Ministère de l'Environnement du Québec (MENV) une méthode fiable pour mesurer les concentrations de métaux traces dans les rivières.

Les objectifs spécifiques du projet sont:

- 9) Vérifier le temps d'équilibration de la dialyse *in situ* pour la mesure des métaux traces en rivières;
- 10) Vérifier les effets du rinçage des dialyseurs et du délai de vidange sur la concentration des métaux traces mesurée dans les dialyseurs;
- 11) Former le personnel du MENV à l'utilisation de la dialyse *in situ* pour la mesure des concentrations des métaux traces dissous;
- 12) Valider la méthode de dialyse *in situ* en comparant les résultats obtenus par cette technique avec ceux obtenus avec des protocoles propres classiques;
- 13) Utiliser la technique de dialyse *in situ* pour déterminer les concentrations de métaux traces dans quatre rivières possédant des caractéristiques différentes.
- 14) Comparer les valeurs obtenues pour Fe et Al par dialyse *in situ* avec celles obtenues selon les techniques courantes utilisées pour la banque de données du MENVIQ.
- 15) Vérifier dans quatre rivières la variabilité saisonnière des concentrations de métaux traces dissous déterminées par dialyse *in situ*.
- 16) Vérifier l'applicabilité de la dialyse *in situ* pour un réseau d'acquisition de données de surveillance.

## CHAPITRE II: Méthodologie générale et sites de l'étude

### 2.1 EAU ET RÉACTIFS UTILISÉS

L'eau ultra pure utilisée a une résistance égale ou supérieure à 18 M $\Omega$  cm. L'acide nitrique utilisé pour le lavage du matériel: est de qualité ACS alors que celui utilisé pour l'acidification des échantillons est ultra pur et de marque Seastar<sup>TM</sup>.

### 2.2 PRÉPARATION DU MATÉRIEL D'ÉCHANTILLONNAGE

#### 2.2.1 Description des dialyseurs

Sur la Figure 2.1 on retrouve le schéma des différentes parties d'un dialyseur utilisé dans ce travail. Ce type de dialyseur comprend un compartiment d'environ 40 mL creusé dans une plaque de polyméthylméthacrylate (acrylique, Plexiglas). Cette cavité possède deux conduits de téflon (connecteurs mâles Swagelok<sup>®</sup>) fermés hermétiquement par des bouchons de téflon (Swagelok<sup>®</sup>).

La cavité est habituellement remplie d'eau ultra pure et recouverte d'une membrane semi-perméable. Les membranes utilisées ici sont constituées de polysulfone (porosité de 0.45  $\mu$ m Supor<sup>®</sup>) ou de polyéthersulfone (porosité de 0.1  $\mu$ m Gelman<sup>TM</sup>).

Un couvercle de Plexiglas comprenant une fenêtre en face de la cavité y est ensuite fixé à l'aide de boulons et d'écrous en acier inoxydable.

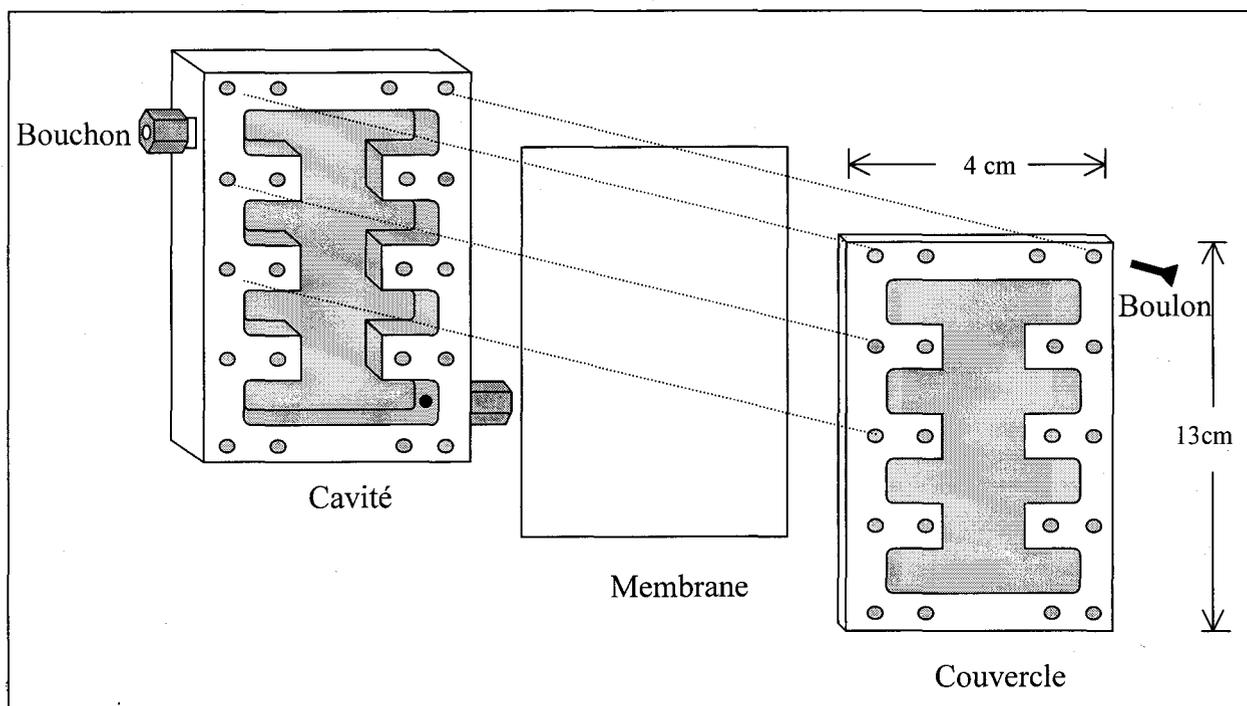


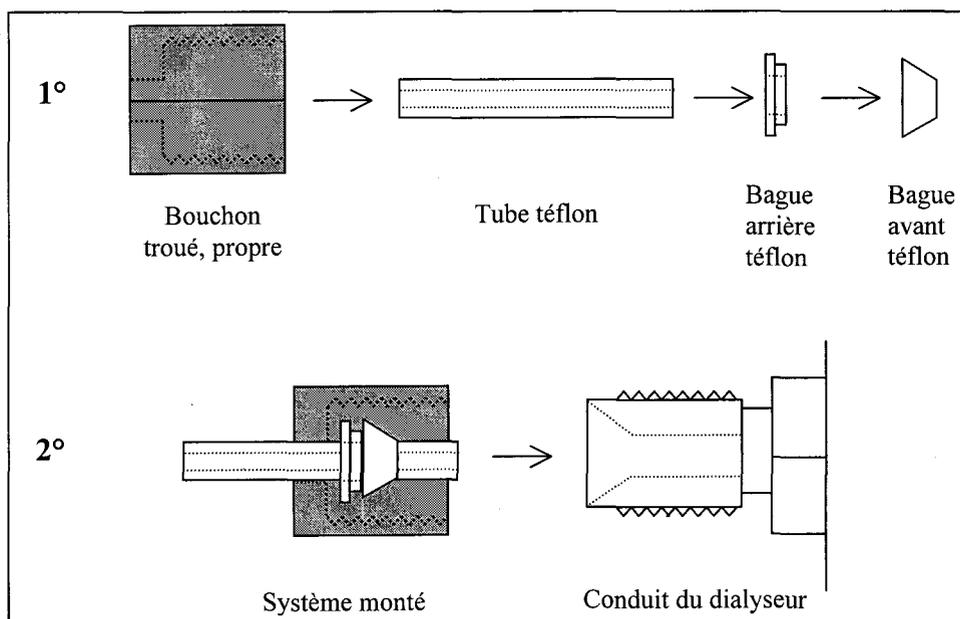
Figure 2.1: Schéma d'un dialyseur utilisé dans ce projet.

### 2.2.2 Vidange des dialyseurs

Les pièces séchées devant servir à la vidange du dialyseur sont montées et manipulées sous la hotte à flux laminaire, avec des gants en polyéthylène sans poudre, selon le schéma de la Figure 2.2, étape 1°. Par la suite, un des bouchons du dialyseur à échantillonner est essuyé avec un papier essuie-tout Kimwipes™ et enlevé pour permettre l'installation d'un tube propre sur un conduit du dialyseur, selon le schéma de la Figure 2.2, étape 2°. Cette étape vise à empêcher l'eau non filtrée présente à la surface du dialyseur d'entrer en contact avec celle de la cavité.

On dévisse ensuite lentement l'autre bouchon du dialyseur et on incline le dialyseur pour faire couler l'échantillon par le tube de téflon qu'on vient d'installer. Ces échantillons sont recueillis dans des bouteilles de 60 mL pour l'analyse ultérieure de métaux traces. Une partie de l'échantillon est ensuite versé dans des tubes de 15 mL pour l'analyse ultérieure des métaux majeurs. Sauf indication contraire, les deux types de récipients utilisés étaient en polyéthylène basse densité (LDPE). Ce matériau est reconnu pour sa faible teneur en métaux traces et son coût abordable. Les échantillons sont conservés à environ 4°C jusqu'à l'analyse.

Les contenants utilisés contenaient déjà de l'acide nitrique (Seastar™) afin que l'échantillon recueilli soit acidifié pour sa conservation. La quantité d'acide ajoutée dépendait du volume de l'échantillon récolté. La concentration finale de HNO<sub>3</sub> visée était de 0.2% (v/v). Ainsi, pour un volume de 35mL d'échantillon, on a pipeté 700 µL de HNO<sub>3</sub> 10% (v/v) dans les bouteilles prévues pour l'échantillonnage. On notera qu'il est préférable d'ajouter un volume relativement grand d'une solution d'acide dilué (10% (v/v)) plutôt qu'un faible volume d'acide concentré. En effet, l'acide concentré peut désorber des traces de métaux ayant résisté aux étapes de décontamination (section 2.2.3). La solution d'acide dilué a été ajoutée dans les bouteilles d'échantillonnage, sous la hotte à flux laminaire, tout au plus une semaine avant le prélèvement de l'échantillon. Ces bouteilles ont ensuite été placées dans un sac de plastique à fermeture (type Ziploc™) et pré-étiquetées sur le sac.



**Figure 2.2:** Étapes à suivre pour le montage et l'installation d'un tube pour la vidange de dialyseurs. L'étape 1° décrit le montage des pièces du tube lui-même. L'étape 2° indique la façon dont le tube s'installe sur le dialyseur.

### 2.2.3 Décontamination des contenants et du matériel de vidange

Toutes les manipulations du matériel ont été effectuées avec des gants en polyéthylène propres (non poudrés). La procédure suivie pour le lavage des contenants a été proposée par le Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec (CEAEQ) selon la méthode décrite par Cossa *et al.* (1996).

- 1° Laver les contenants NEUFS au savon Contrad 70<sup>TM</sup>, laisser tremper quelques heures et rincer à l'eau ultra pure 7 fois;
- 2° Faire tremper le matériel dans de l'acide HNO<sub>3</sub> 50% (v/v) pendant 3 jours et rincer à l'eau ultra pure 7 fois;
- 3° Faire tremper le matériel dans de l'acide HNO<sub>3</sub> 10% (v/v) pendant 3 jours et rincer à l'eau ultra pure 7 fois;
- 4° Faire tremper dans l'eau ultra pure au moins 3 jours et rincer à l'eau ultra pure 7 fois;
- 5° Entreposer le matériel rempli d'eau ultra pure et légèrement acidifiée (HNO<sub>3</sub> Seastar<sup>TM</sup> 0.1% v/v) dans deux sacs en polyéthylène;
- 6° Lorsque le matériel a déjà subi les étapes 1 à 4 et qu'on souhaite le décontaminer après une utilisation, rincer d'abord les contenants à l'eau ultra pure 7 fois;
- 7° Faire tremper le matériel dans de l'acide HNO<sub>3</sub> 10% (v/v) pendant 3 jours et rincer à l'eau ultra pure 7 fois;
- 8° Faire tremper dans l'eau ultra pure au moins 3 jours et rincer à l'eau ultra pure 7 fois;
- 9° Entreposer le matériel rempli d'eau ultra pure et légèrement acidifiée (HNO<sub>3</sub> Seastar<sup>TM</sup> 0.1% v/v) dans deux sacs en polyéthylène.

Les pièces des tubes de vidange décrits à la section 2.2.2 ont été décontaminées en répétant deux fois les étapes 6 à 8 de la procédure ci haut. Une attention particulière était apportée au deuxième trempage à l'acide HNO<sub>3</sub> 10% afin de le préserver le plus possible des contaminations. Ainsi, cet acide n'était utilisé que pour le deuxième trempage et était renouvelé chaque mois. Les pièces ainsi décontaminées étaient mises à sécher sous la hotte à flux laminaire.

### 2.2.4 Lavage des composantes des dialyseurs

Les composantes en plastique des dialyseurs (pièces de Plexiglas, conduits et bouchons en téflon) ont tout d'abord été lavées et brossées à l'eau chaude et au savon Contrad 70<sup>TM</sup>. Toutes les parties ont par la suite été bien rincées à l'eau du robinet, puis à l'eau ultra pure. Elles ont été mises à tremper pendant 48 heures dans l'acide HNO<sub>3</sub> 10% (v/v) (grade ACS). Une fois ce trempage terminé, les pièces ont été rincées abondamment à l'eau ultra pure puis mises à tremper dans l'eau ultra pure pendant au moins 24 heures. Cette eau de trempage a été changée fréquemment, de façon à éliminer le plus possible les traces d'acide encore présentes dans le Plexiglas. Le trempage a été poursuivi jusqu'à ce que le pH de cette eau de trempage soit plus élevé que 5 afin de s'assurer de l'élimination de l'acide. Les dialyseurs ont été rincés une fois de plus à l'eau ultra pure avant le montage. Il est à noter que les pièces en Plexiglas des dialyseurs utilisés pour cette étude ont aussi subi un premier trempage à l'acide nitrique HNO<sub>3</sub> 50% (v/v) tel que décrit à la section 2.2.3. Cette procédure n'est toutefois pas recommandée puisque, selon une note technique du manufacturier, la structure du Plexiglas peut être attaquée dans ces conditions.

La membrane a été taillée au moins 3 jours avant son utilisation. Elle a été bien rincée à l'eau ultra pure puis mise à tremper dans l'eau ultra pure. L'eau de trempage a été changée matin et soir la première journée et quotidiennement par la suite pendant au moins 3 jours.

Les vis en acier inoxydable servant au montage des dialyseurs n'ont été lavées qu'à l'eau ultra pure pour en éliminer les particules. Elles ont été conservées dans l'eau ultra pure jusqu'à leur utilisation.

### 2.2.5 Montage des dialyseurs

La manipulation des composantes des dialyseurs propres a été effectuée avec des gants propres non poudrés. Il faut éviter que les gants ayant touché les vis ne viennent en contact avec les cavités des dialyseurs, ni avec les membranes, ni avec l'eau dans laquelle ils trempent. La méthode retenue pour le montage des dialyseurs (Figure 2.1) consiste donc à :

- 1° Placer la pièce de Plexiglas comprenant la cavité horizontalement, sur une surface propre;
- 2° Installer les bouchons sur les conduits de téflon des dialyseurs puis verser de l'eau ultra pure dans la cavité;
- 3° Dévisser un des deux bouchons pour laisser échapper une goutte d'eau et le revisser, puis remplir complètement la cavité avec la solution de remplissage;
- 4° Placer la membrane sur le dialyseur en évitant la formation de bulles d'air (pour ce faire, on dépose la membrane préalablement roulée et on la déroule lentement sur la cavité);
- 5° Installer le couvercle de Plexiglas sur la membrane et à l'aide d'un objet pointu de plastique propre, percer la membrane aux quatre coins vis-à-vis des trous de vis;
- 6° Visser les boulons et écrous en acier inoxydable ligne par ligne avec un tournevis muni d'une pointe résistant à la corrosion;
- 7° Installer du ruban de téflon autour des bouchons afin d'éviter l'infiltration des particules dans les filets; ces particules risquent d'entrer en contact avec l'échantillon pendant la vidange.

Une fois montés, les dialyseurs ont été placés dans des sacs de plastique étanches (e.g. Ziplocs<sup>TM</sup>) dans lesquels on avait mis quelques gouttes d'eau ultra pure pour maintenir un environnement humide. Les sacs ont été identifiés avec le numéro du dialyseur et la date du déploiement. Ces dialyseurs ont ensuite été placés dans des boîtes de transport dans la chambre froide à 4°C avant leur déploiement *in situ*. Ils ont été conservés ainsi pendant quelques jours avant leur déploiement dans les cours d'eau. Les boîtes de transport étaient des glacières dans lesquelles on avait placé des morceaux de styro-mousse découpés pour épouser la forme des dialyseurs. Cette précaution a été rendue nécessaire pour éviter le bris des membranes occasionné par des chocs ou vibrations lors du transport.

### 2.3 SITES CHOISIS

Des échantillonnages et des expériences ont eu lieu à quatre stations choisies par la Direction du Suivi de l'État de l'Environnement (DSÉE) situées dans quatre rivières possédant des caractéristiques chimiques différentes.

La rivière Jacques-Cartier présente, dans son ensemble, une eau faiblement minéralisée, bien oxygénée et peu chargée en matières en suspension ( $\sim 4$  mg/L) et en éléments nutritifs (Hébert, 1997). Elle est aussi caractérisée par une forte coloration attribuable aux substances humiques naturelles. La station d'échantillonnage correspond au numéro 05080001 de la BQMA et est située au pont de la municipalité de Sainte-Catherine-de-la-Jacques-Cartier (voir Figure 2.3).

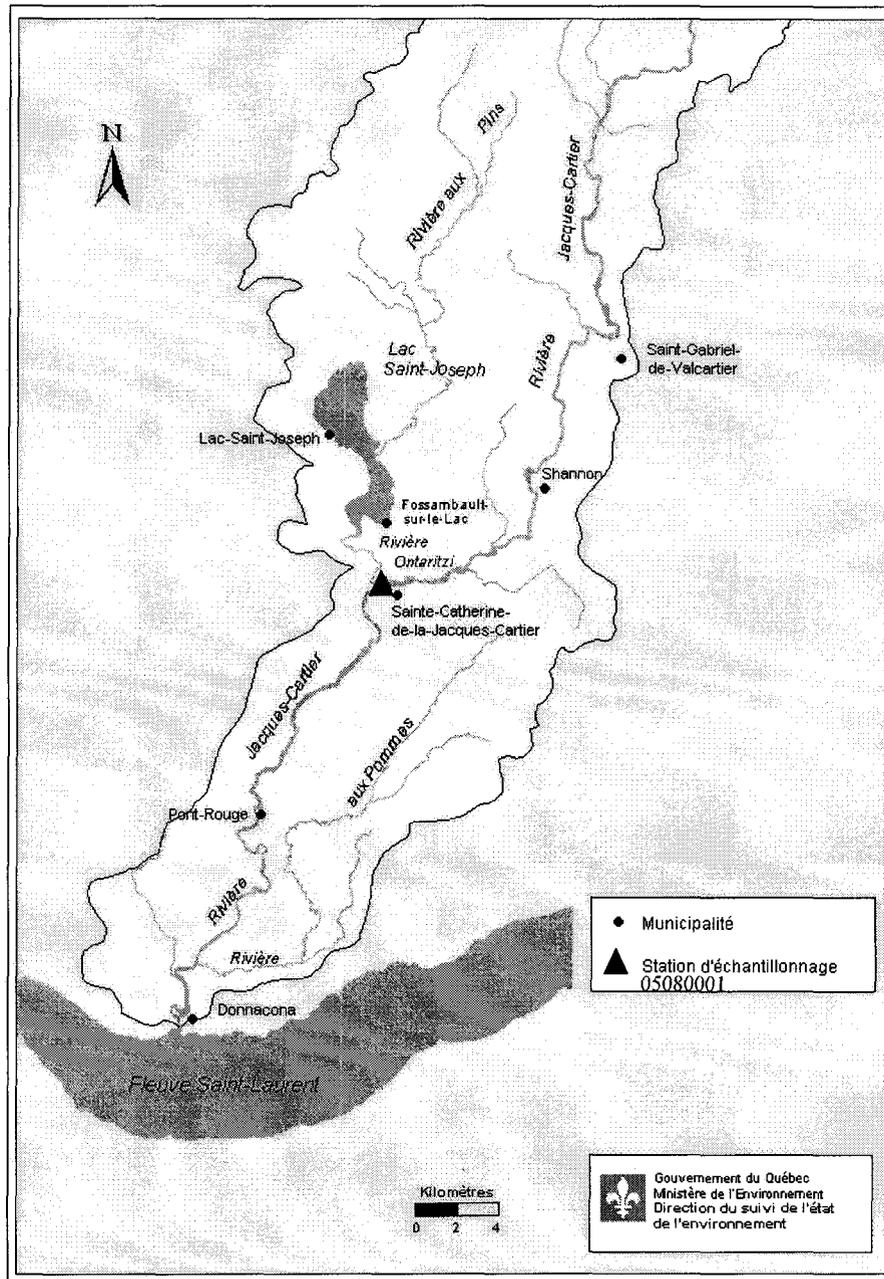


Figure 2.3: Localisation de la station d'échantillonnage de la rivière Jacques-Cartier

La rivière Boyer contient des quantités élevées de substances nutritives, de matières en suspension et de matière organique d'origine anthropique (coliformes fécaux); ces caractéristiques sont attribuables aux activités agricoles (Laflamme *et al.* 1998). En effet, le bassin de la rivière Boyer est occupé à 60% par l'agriculture et à 40% par la forêt. La station d'échantillonnage correspond au numéro 02300001 de la BQMA et est située au pont-route 281, au sud-est de la municipalité de Saint-Michel de Bellechasse (voir Figure 2.4).

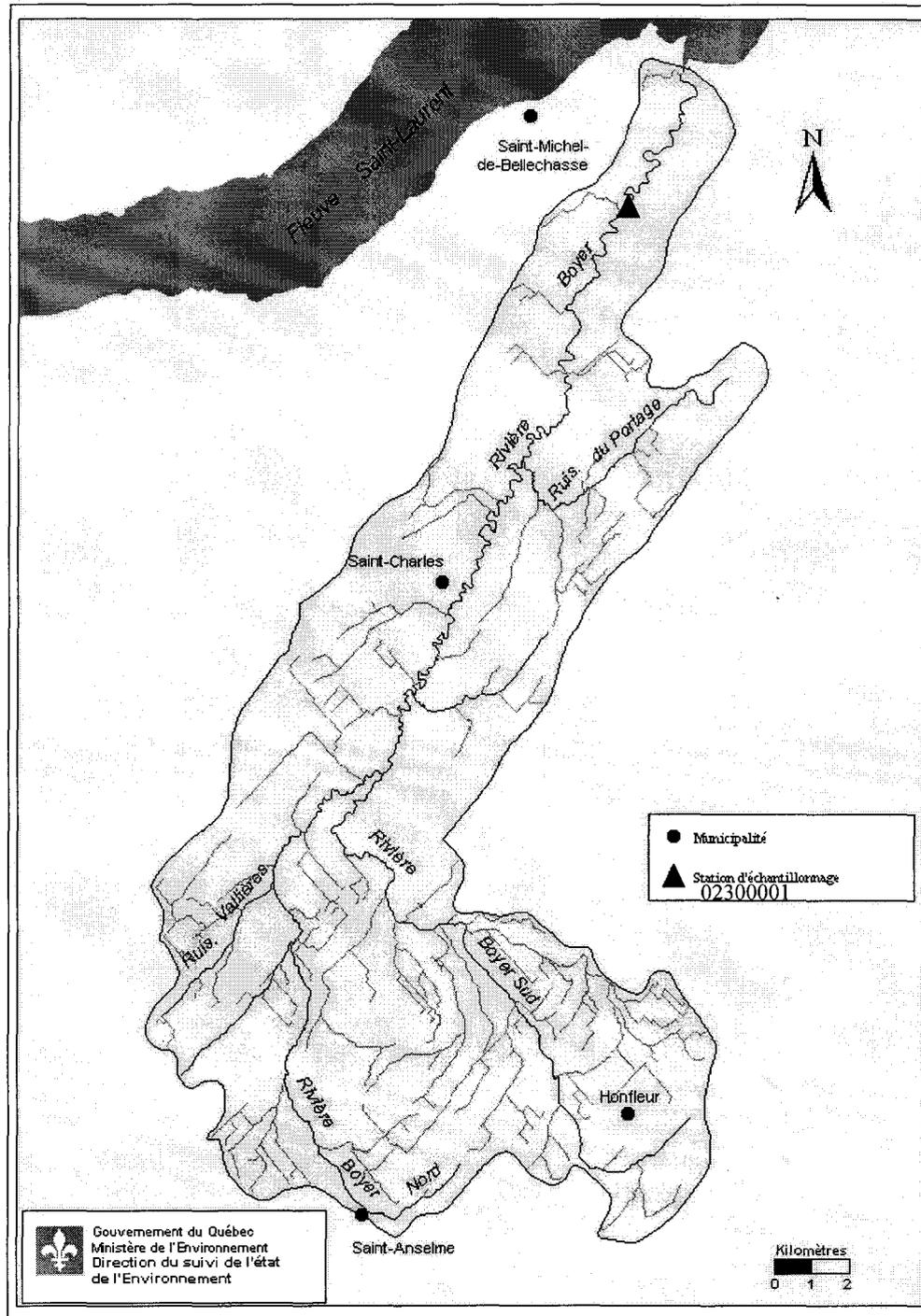


Figure 2.4: Localisation de la station d'échantillonnage de la rivière Boyer

La station d'échantillonnage de la rivière du Loup est située en aval d'une zone à très fort risque d'érosion puisque la rivière est effectivement encastrée de plusieurs mètres dans une vallée très étroite faite d'argile érodable (Robitaille, 1997). Ces caractéristiques confèrent à la rivière des propriétés particulières de matières en suspension et de turbidité élevées. La station d'échantillonnage correspond au numéro 05280007 de la BQMA et est située à 3.5 km en aval de l'usine de filtration de la municipalité de Saint-Léon-le-Grand (voir Figure 2.5).

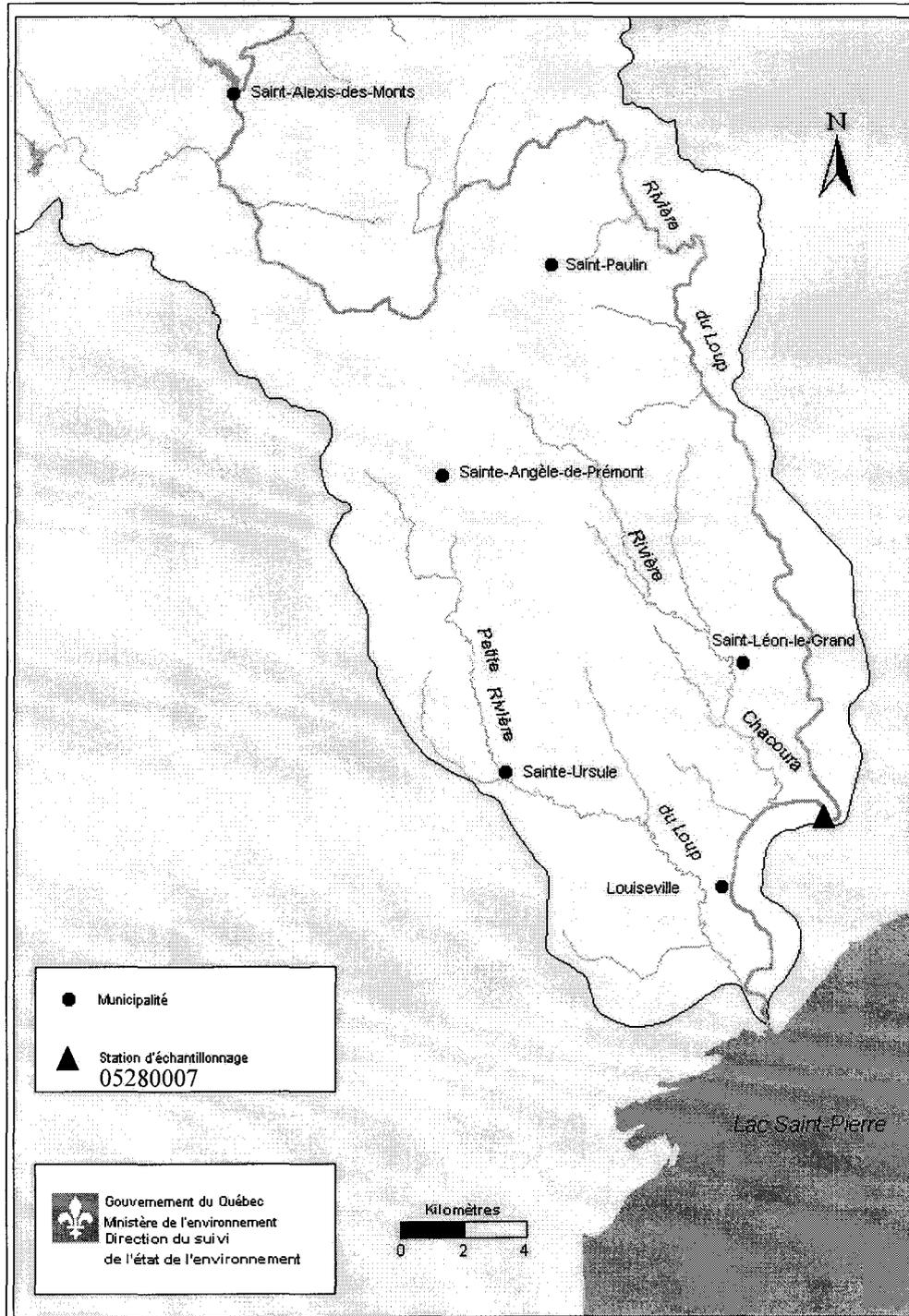
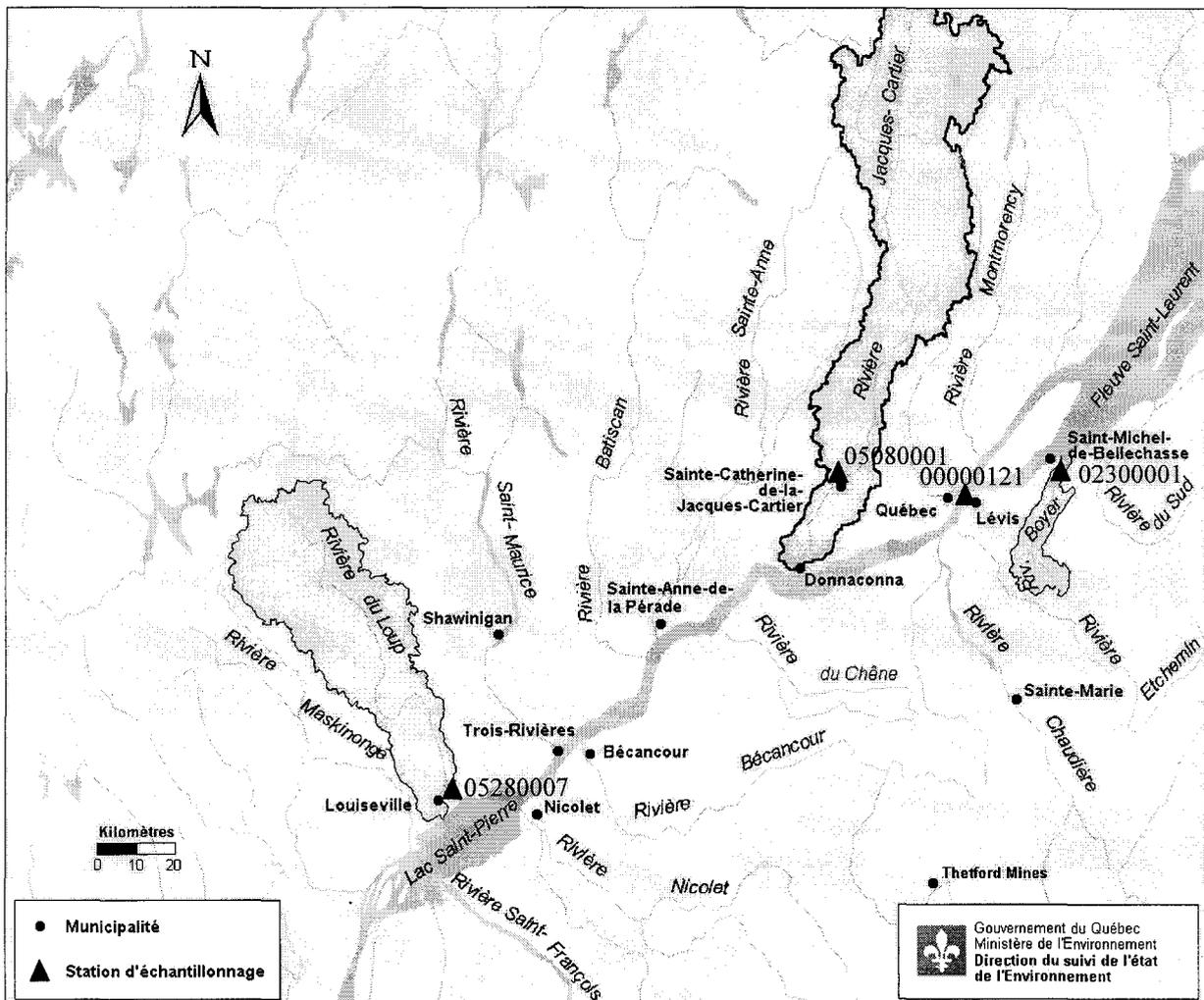


Figure 2.5: Localisation de la station d'échantillonnage de la rivière du Loup

Les eaux du Fleuve Saint-Laurent à la station de pompage de la prise d'eau municipale de Lévis obtiennent leurs caractéristiques chimiques de trois sources: 1) les eaux du Lac Ontario chargées en ions majeurs et très pauvres en matières en suspension, 2) les eaux des rivières de la rive nord pauvres en ions en solution et riches en fer et 3) les eaux des tributaires de la rive sud moyennement minéralisées mais très chargées en matières en suspension (Cossa *et al.* 1998). La station d'échantillonnage correspond au numéro 00000121 de la BQMA (Figure 2.6) et Environnement Canada y a une station d'échantillonnage hebdomadaire.

La prise d'eau de la station de pompage est située à 7 m de profondeur (à marée basse), à 150 m de la rive. Le tuyau d'amenée d'eau à la station est en béton et a un diamètre de 70 cm. Le débit d'eau pompée à cette station est en moyenne 17 000 L min<sup>-1</sup>.



**Figure 2.6:** Localisation de la station d'échantillonnage du Fleuve Saint-Laurent et vue générale de tous les sites d'échantillonnage étudiés.

## CHAPITRE III: Détermination des conditions d'échantillonnage

Dans ce chapitre, on traite des mesures effectuées pour déterminer le temps d'équilibration des dialyseurs (objectif 1) et de la vérification des effets du rinçage des dialyseurs et du délai de vidange sur les concentrations de solutés mesurées (objectif 2).

### 3.1 MÉTHODOLOGIE

#### 3.1.1 Préparation du matériel d'échantillonnage

Le nettoyage des contenants, des composantes des dialyseurs et du matériel pour la vidange a été effectué tel que décrit à la section 2.2. Les étapes 6 à 8 de la procédure de décontamination des tubes de vidange (section 2.2.3) n'ont toutefois été effectuées qu'une fois.

De plus, étant donné que le laboratoire du CEAEQ n'avait pas encore en main le matériel en LDPE, des tubes de 50 mL en polypropylène Falcon<sup>TM</sup> ont été utilisés pour recueillir et entreposer l'eau des dialyseurs et des tubes de 15 mL en polypropylène ont été employés pour le sous échantillonnage.

#### 3.1.2 Déploiement des dialyseurs

Sur le site, les dialyseurs ont été attachés deux par deux, dos à dos, avec du fil de nylon. Ils ont ensuite été suspendus à une corde de nylon et placés dans l'axe longitudinal du courant de la rivière à environ 20 cm sous la surface de l'eau, tel que représenté à la Figure 3.1. La tension sur la corde était assurée par des piquets de bois enfoncés obliquement dans le sédiment. La localisation du site était déterminée en tenant compte de la vitesse du courant (entre environ 0.05 et 0.3 m/s afin de permettre un mouvement du dialyseur tout en le maintenant dans sa position verticale), la profondeur d'eau (environ 1 m) et la distance de la rive (suffisante pour minimiser le vandalisme). On a pris soin de remonter la rivière pour récolter chaque dialyseur pour minimiser des remises en suspension qui auraient pu affecter les autres dialyseurs.

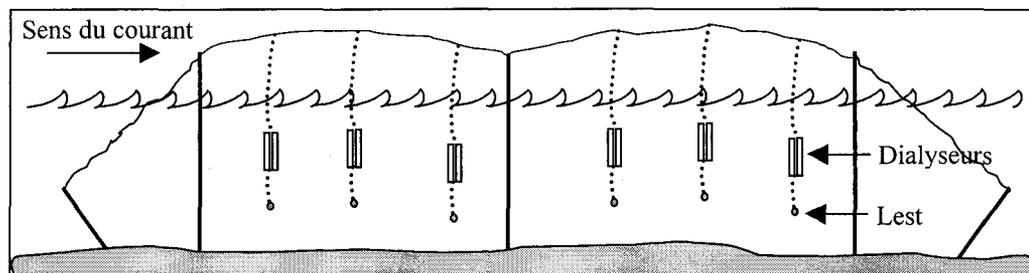


Figure 3.1: Représentation schématique de l'installation de dialyseurs dans une rivière pour les expériences de cinétique d'équilibration et de vérification des conditions d'échantillonnage.

#### 3.1.3 Temps d'équilibration

Trois expériences ont été réalisées pour déterminer le temps d'équilibration des dialyseurs: deux dans la rivière Jacques-Cartier et une troisième dans la rivière Boyer. Pour réaliser ces expériences, plusieurs dialyseurs ont été déployés comme décrit à la section 3.1.2 et ils ont été récoltés à différents temps d'exposition. Une membrane de porosité de 0.1  $\mu\text{m}$  a été utilisée dans tous les cas, puisque la diffusion devrait y être plus lente que pour les membranes de 0.45  $\mu\text{m}$  de porosité; ceci nous permettait de mesurer le temps d'équilibration maximum. Ces dialyseurs ont

été préparés comme indiqué à la section 2.2.5, sauf que, dans certains cas, l'eau ultrapure dans le dialyseur était remplacée par une solution d'éléments traces pour nous permettre de suivre leur diffusion hors des dialyseurs. Pour ces expériences, des métaux ont été ajoutés sous les formes chimiques qu'on rencontre généralement dans l'environnement aquatique oxygène:  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , sauf pour le Cr(VI) pour lequel  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  au lieu de  $\text{CrO}_4^{2-}$  a été utilisé puisque aucun sel de  $\text{CrO}_4^{2-}$  n'était disponible. Le pH de cette solution était ajusté avec du NaOH 1M à un pH proche de celui de la rivière étudiée. Les détails particuliers à chaque expérience sont donnés ci-dessous. Des calculs de spéciation ont été effectués avec le logiciel HYDRAQL (Papelis *et al.*, 1988) pour vérifier qu'il n'y avait pas sursaturation de la solution par rapport à des solides. La température de l'eau ainsi que le courant ont été mesurés au début et à la fin de chaque expérience.

### 3.1.3.1 Rivière Jacques-Cartier (I)

Pour la première expérience de cinétique réalisée dans la rivière Jacques-Cartier (semaine du 7 septembre 1999; T de l'eau = 19.4 °C; courant de surface  $\approx$  0.07 m/s), les dialyseurs ont été montés de façon un peu différente de ce qui est décrit à la section 2.2.5. Au lieu de simplement remplir leur cavité avec une solution, les dialyseurs ont été plutôt immergés dans la solution de remplissage. Cette façon de procéder peut amener des contaminations parce que beaucoup de surfaces entrent en contact avec l'eau de la cavité du dialyseur. La présence de contaminations trop importantes dans la cavité nous obligerait à augmenter le temps d'équilibration en rivière afin que ces contaminations s'éliminent complètement. Suite à cette expérience, cette façon de faire a été modifiée pour en arriver au protocole décrit à la section 2.2.5. La solution utilisée pour le remplissage des dialyseurs a été enrichie en As (10µg/L), Cd (5µg/L), Cu (20µg/L), Cr (10µg/L), Pb (10µg/L), Ni (10µg/L) et Zn (10µg/L). Le pH de cette solution a été ajusté avec du NaOH 1M, jusqu'à un pH de 5.5.

Les temps d'exposition des dialyseurs étaient de 0, 1, 3, 7, 9, 15, 20, 25, 31, 39 et 48 heures. Lors de leur récolte, les dialyseurs ont été rincés sur le terrain avec de l'eau ultra pure, placés dans des sacs de plastique et remisés dans leur boîte de transport. La vidange des dialyseurs a été effectuée comme décrit à la section 2.2.2. Le but de cette expérience était de suivre la vitesse de diffusion de As, Cd, Cu, Cr, Pb, Ni et Zn hors des dialyseurs et la vitesse de diffusion de Al, Ca, Fe et K dans les dialyseurs.

### 3.1.3.2 Rivière Jacques-Cartier (II)

Pour la deuxième expérience réalisée dans la rivière Jacques-Cartier (semaine du 5 octobre 1999; T de l'eau = 7 °C; courant de surface  $\approx$  0.18 m/s), le montage des dialyseurs a été effectué selon la procédure décrite à la section 2.2.5. Le but de cette expérience était de déterminer la vitesse de diffusion de Fe dans les dialyseurs, ce que la première expérience ne nous avait pas permis de déterminer correctement parce que les temps d'exposition étaient trop courts. Nous avons donc utilisé de l'eau ultra pure pour remplir les compartiments des dialyseurs. Les temps d'exposition des dialyseurs étaient de 0, 3, 7, 10, 15, 24, 48, 73, 96 et 120 heures.

Lors de leur récolte, les dialyseurs ont été vidangés sur le terrain selon la procédure décrite à la section 2.2.2. Des conditions d'ultra propreté n'étaient pas nécessaires puisqu'on ne mesurait pas de métaux traces dans cette expérience.

### 3.1.3.3 Rivière Boyer

La troisième expérience a été réalisée dans la rivière Boyer (semaine du 25 octobre 1999; T de l'eau = 5.3 °C; courant de surface: giratoire). Le but de cette expérience était de suivre, dans une rivière à haute teneur en matière en suspension, la vitesse de diffusion de As, Cd, Cu, Cr, Pb, Ni et Zn hors des dialyseurs et la vitesse de diffusion de Al, Ca, Fe et K dans les dialyseurs. Le montage des dialyseurs a été effectué selon la procédure décrite à la section 2.2.5. La solution utilisée pour le remplissage des dialyseurs a été enrichie en As (10 µg/L), Cd (10 µg/L), Cu (5 µg/L), Cr (20 µg/L), Pb (25 µg/L), Ni (20 µg/L), Zn (10 µg/L). Le pH de cette solution a été ajusté avec du NaOH 1M, jusqu'à un pH de 7.5. Les temps d'exposition des dialyseurs étaient de 0, 3, 7, 10, 15, 24, 48, 70, 96 et 120 h. Lors de leur récolte, les dialyseurs ont été placés dans des sacs de plastique et remisés dans leur boîte de transport. La vidange des dialyseurs a été effectuée comme décrit à la section 2.2.2.

### 3.1.4 Rinçage des dialyseurs avant la vidange et temps d'attente avant la vidange

Les objectifs de cette expérience étaient de vérifier: i) la nécessité de rincer les dialyseurs entre leur récolte et leur vidange; ii) l'influence du temps d'attente entre la récolte et la vidange des dialyseurs. Elle a été réalisée dans la rivière Boyer (semaine du 20 septembre 1999) à cause de sa haute teneur en matières en suspension (section 2.3), conditions susceptibles de mener à des problèmes de contamination reliées au nettoyage des dialyseurs et au délai de vidange. Le montage des dialyseurs a été effectué selon la procédure optimisée décrite à la section 2.2.5. La porosité de la membrane utilisée était de 0.45 µm; cette membrane est plus susceptible que celle de 0.1 µm de mener à une contamination de l'eau dans la cavité des dialyseurs.

Pour cette expérience, les 21 dialyseurs disponibles ont été déployés dans la rivière Boyer tel que décrit à la section 3.1.2 puis récoltés après 48 h d'exposition. Douze dialyseurs étaient placés directement dans des sacs de plastique individuels et les neuf autres étaient rincés vigoureusement avec de l'eau ultra pure pour nettoyer la membrane filtrante et placés dans des sacs individuels. La vidange des dialyseurs a été effectuée, selon la procédure décrite à la section 2.2.2, chaque fois pour trois dialyseurs lavés et non lavés, aux temps 0, 24 et 48 h après la récolte; au temps 8 h, seuls trois dialyseurs non lavés ont été vidangés. Les dialyseurs correspondant aux temps 0 ont été vidangés sur le site, immédiatement après la récolte; les autres le furent dans une hotte à flux laminaire au laboratoire. La Figure 3.2 montre un schéma des opérations effectuées après la récolte des dialyseurs.

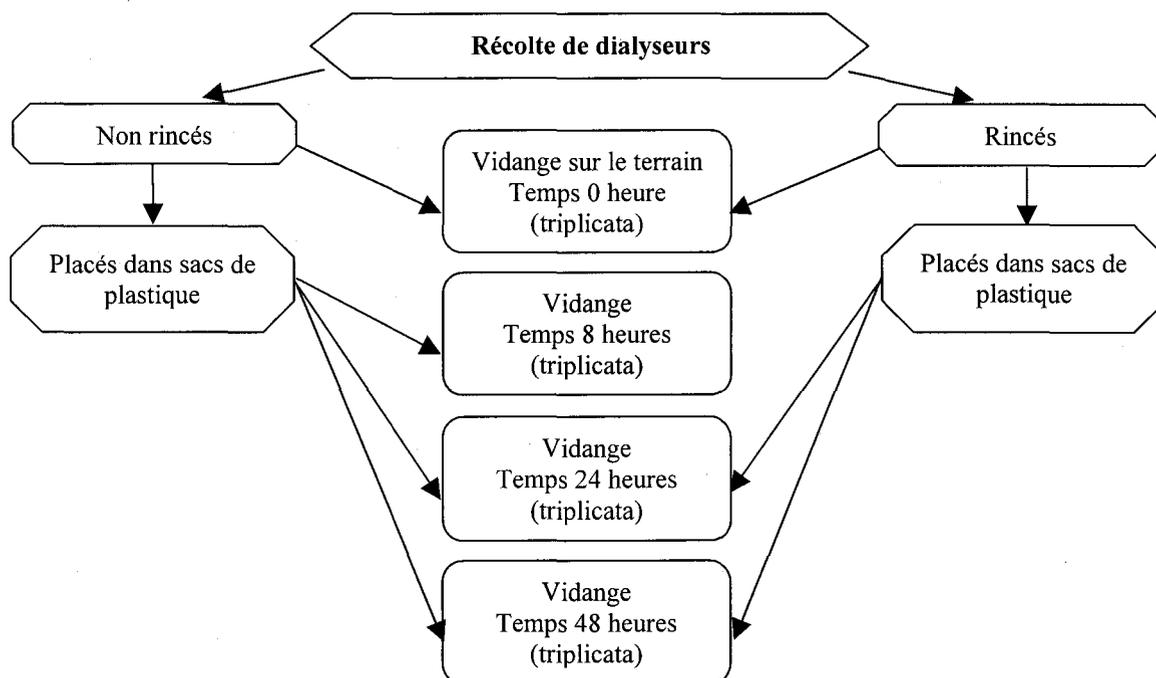


Figure 3.2: Représentation schématique des étapes de vidange des dialyseurs effectuée sur la rivière Boyer.

### 3.1.5 Vérification en laboratoire de l'effet du rinçage des dialyseurs

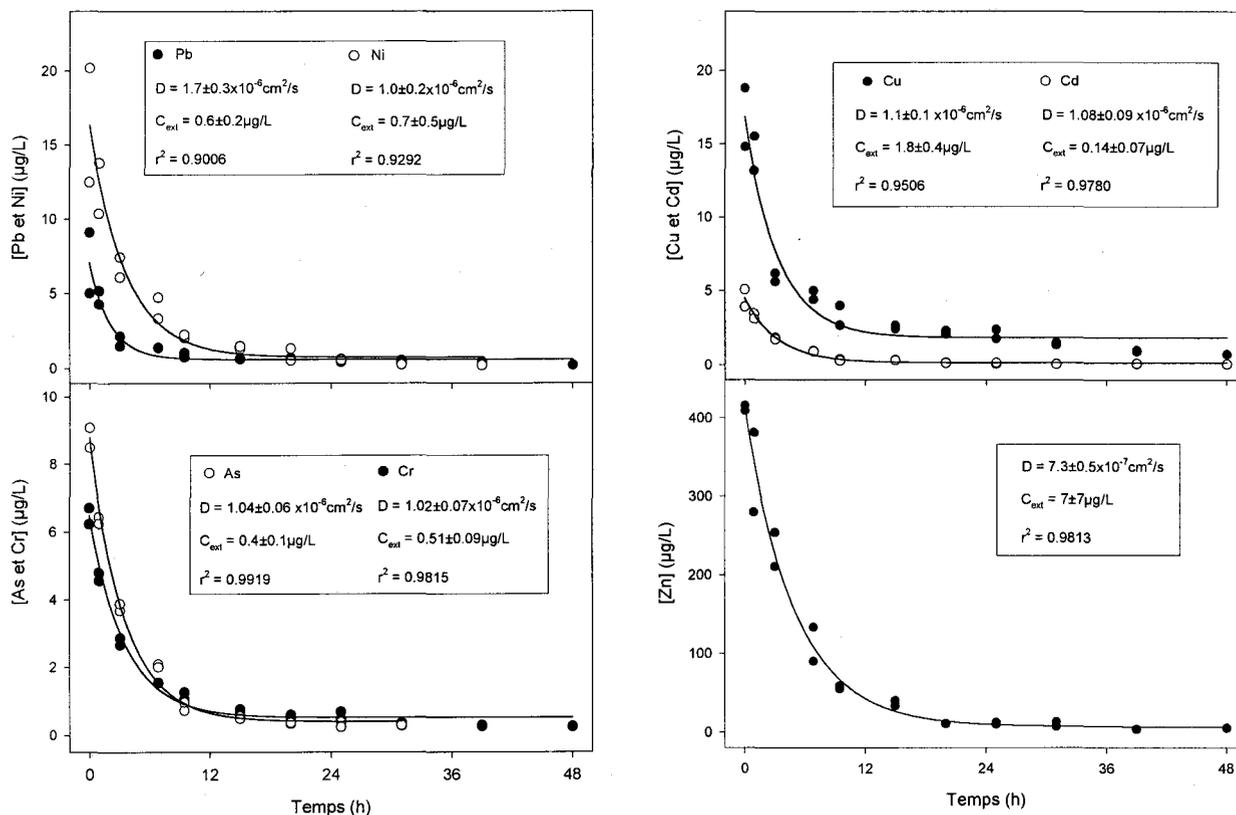
Le but de cette expérience était de vérifier si le rinçage vigoureux des dialyseurs avec de l'eau ultra pure, telle qu'on le pratiquait sur le terrain, pouvait diluer la solution contenue dans la cavité d'un dialyseur. Dix dialyseurs ont été montés tel que décrit à la section 2.2.5, sauf qu'une solution de concentrations connues de Ca et K remplaçait l'eau ultra pure. Une heure plus tard, cinq des dialyseurs ont été vidangés directement et les cinq autres ont d'abord été rincés vigoureusement pendant environ 10 secondes avec de l'eau ultra pure avant la vidange; dans tous les cas, la vidange était effectuée selon la procédure décrite à la section 2.2.2.

## 3.2 RÉSULTATS ET DISCUSSION

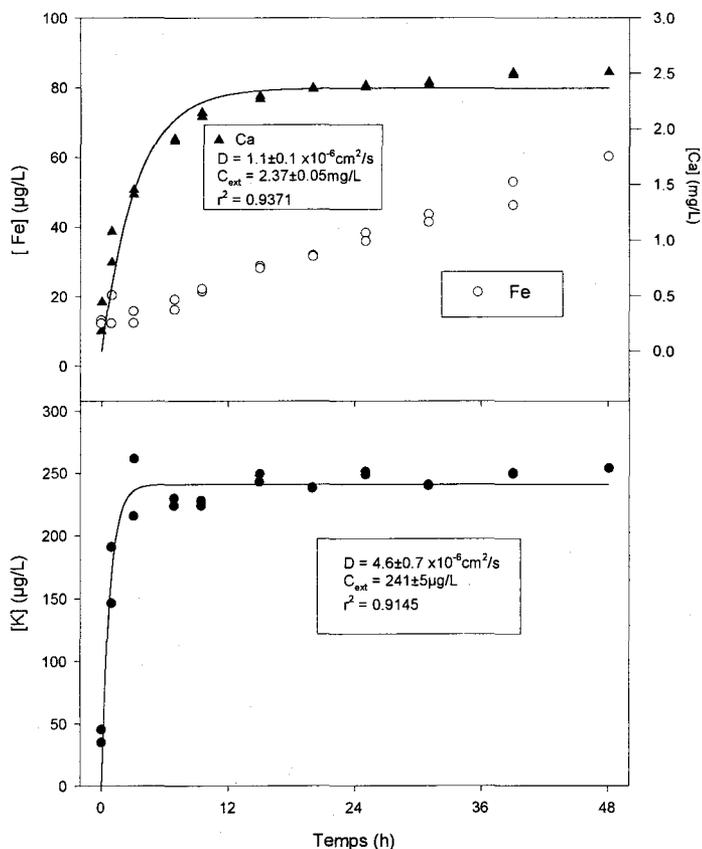
### 3.2.1 Variation des concentrations dans la cavité des dialyseurs en fonction du temps d'exposition à la rivière

Sur la Figure 3.3, on peut voir la diminution des concentrations de Pb, Ni, As, Cr, Cu, Cd et Zn en fonction du temps d'exposition des dialyseurs lors de la première expérience sur la rivière Jacques-Cartier. Sur la Figure 3.4, on peut aussi suivre l'augmentation de la concentration de Ca, K et Fe dans les mêmes dialyseurs. Nous ne présentons pas de résultats pour Al pour cette expérience parce que des problèmes analytiques ont mené à l'épuisement des volumes d'échantillons disponibles avant que des résultats satisfaisants puissent être obtenus pour cet élément.

On attribue les concentrations initiales de Ni et Zn plus élevées qu'attendues à une contamination due à la méthode de montage des dialyseurs (immersion des dialyseurs dans la solution de remplissage; voir section 3.1.3.1.).



**Figure 3.3:** Diminution de la concentration de Pb, Ni, As, Cr, Cu, Cd et Zn en fonction du temps d'exposition des dialyseurs lors de l'expérience Rivière Jacques-Cartier (I). Les points représentent les valeurs expérimentales et les courbes, les ajustements obtenus avec l'équation 3.1.



**Figure 3.4:** Augmentation de la concentration de Fe, Ca et K en fonction du temps d'exposition des dialyseurs lors de l'expérience Rivière Jacques-Cartier (I). Les points représentent les valeurs expérimentales et les courbes, les ajustements obtenus avec l'équation 3.2.

Les résultats de la première expérience dans la rivière Jacques-Cartier (Figures 3.3 et 3.4) montrent que les concentrations de tous les solutés, sauf Fe (Figure 3.4), atteignent un plateau en quelques heures ce qui indique qu'un équilibre est à toute fin pratique atteint entre les concentrations des solutés à l'intérieur et à l'extérieur des dialyseurs. Les concentrations de Fe continuent d'augmenter pendant les 48 heures de l'expérience sans laisser entrevoir de plateau. Les explications possibles envisagées pour expliquer ces résultats sont:

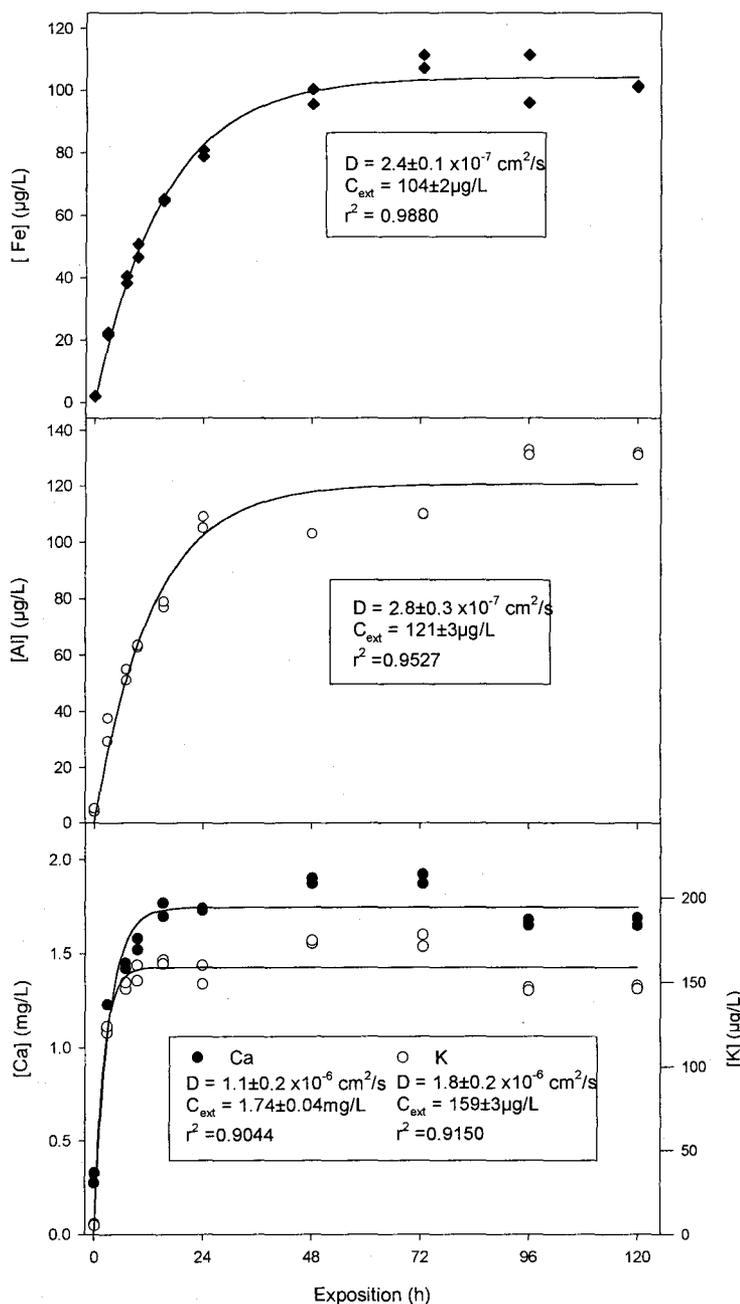
- Il pourrait y avoir diffusion du Fe(II) à travers la membrane, suivie d'une oxydation de Fe(II) en Fe(III) qui précipiterait à l'intérieur des cellules sous forme de particules trop grosses pour rediffuser hors des cellules. Ceci créerait un enrichissement en fer continu dans les cellules
- Il pourrait y avoir diffusion lente de colloïdes de Fe(III) à travers la membrane. Ceci retarderait l'atteinte de l'équilibre pour Fe mais un plateau devrait éventuellement apparaître, après des temps d'exposition plus grands que 48h.
- Il pourrait y avoir une diffusion lente de complexes Fe(III)-matière organique à travers la membrane. Ceci retarderait l'atteinte de l'équilibre pour Fe mais un plateau devrait apparaître après des temps d'exposition plus grands que 48h.
- Les concentrations de Fe pourraient avoir augmenté dans la rivière pendant le temps d'exposition des dialyseurs.

Cette première expérience effectuée dans la rivière Jacques-Cartier ne nous ayant pas permis d'obtenir le temps d'équilibration pour Fe à cause des temps d'exposition trop courts, nous a

amenés à effectuer une deuxième expérience dans la même rivière en utilisant des temps d'exposition plus longs.

Sur la Figure 3.5, on peut voir l'augmentation des concentrations de Fe, Al, Ca et K en fonction du temps d'exposition des dialyseurs lors de la deuxième expérience sur la rivière Jacques-Cartier. La Figure 3.5 montre que, dans cette deuxième expérience dans la rivière Jacques-Cartier, les concentrations de Fe atteignent un plateau après environ 70 h.

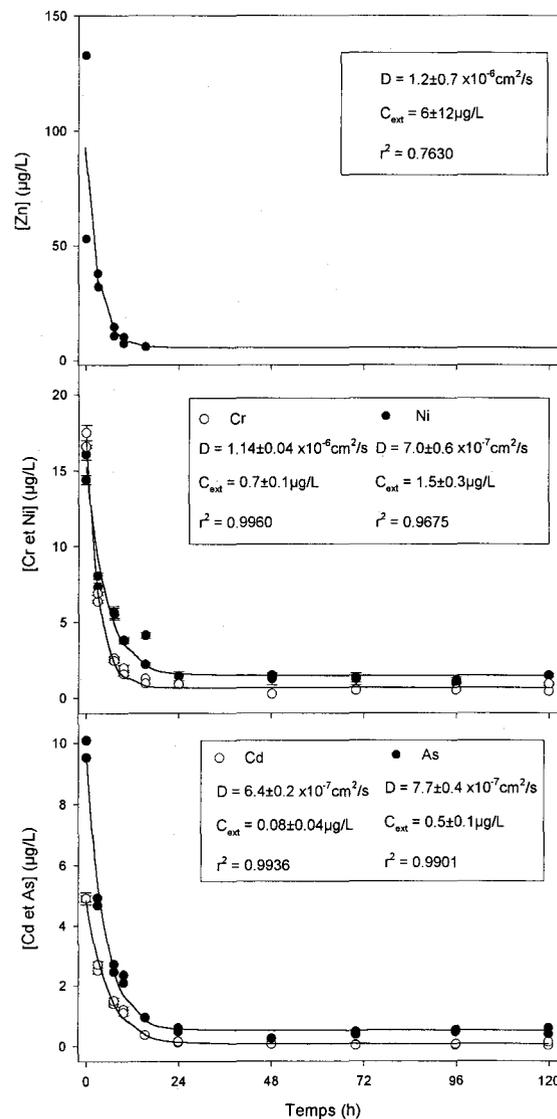
Ceci nous indique que la précipitation de Fe(III) dans les dialyseurs n'était probablement pas l'explication pour les résultats montrés à la Figure 3.4.



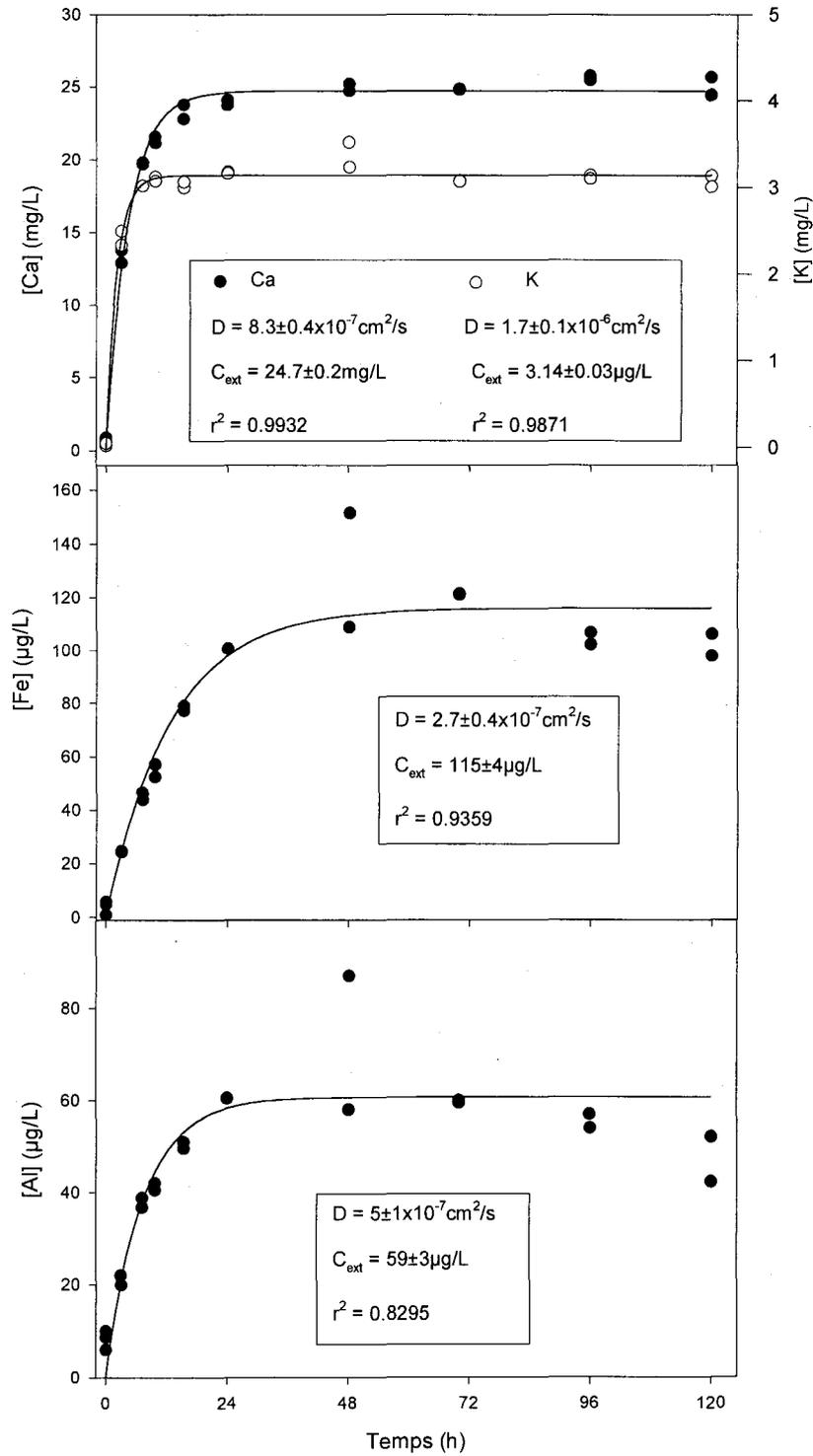
**Figure 3.5:** Augmentation de la concentration de Fe, Al, Ca et K en fonction du temps d'exposition des dialyseurs lors de l'expérience Rivière Jacques-Cartier (II). Les points représentent les valeurs expérimentales et les courbes, les ajustements obtenus avec l'équation 3.2.

La Figure 3.6 montre la diminution des concentrations de Zn, Cr, Ni, As et Cd en fonction du temps d'exposition des dialyseurs dans la rivière Boyer. Les analyses de Pb n'ont pas été réalisées pour cette expérience. Aussi, les résultats obtenus pour Cu ne sont pas tracés car la concentration initiale de Cu dans le dialyseur était trop près de la concentration de cet élément dans la rivière Boyer. On notera que malgré qu'on ait amélioré la méthode de montage des dialyseurs (voir la section 3.1.3.1), la concentration initiale en Zn ( $87 \mu\text{g/L}$ , moyenne de deux dialyseurs) est encore plus élevée que prévu ( $10 \mu\text{g/L}$ ), indiquant une contamination importante. Cette contamination est cependant moins élevée que pour l'expérience dans la rivière Jacques-Cartier; l'amélioration est sans doute liée au changement dans la méthode de montage des dialyseurs.

Sur la Figure 3.7, on peut voir l'augmentation des concentrations de Fe, Al, Ca et K en fonction du temps d'exposition des dialyseurs à la rivière Boyer. Les résultats de cette expérience dans la rivière Boyer montrent que les concentrations de tous les solutés atteignent un plateau en quelques heures.



**Figure 3.6:** Diminution de la concentration de Zn, Cr, Ni, As et Cd en fonction du temps d'exposition des dialyseurs lors de l'expérience Rivière Boyer. Les points représentent les valeurs expérimentales et les courbes, les ajustements obtenus avec l'équation 3.1.



**Figure 3.7:** Augmentation de la concentration de Fe, Al, Ca et K en fonction du temps d'exposition des dialyseurs lors de l'expérience Rivière Boyer. Les points représentent les valeurs expérimentales et les courbes, les ajustements obtenus avec l'équation 3.2.

### 3.2.2 Ajustement des courbes de concentrations dans la cavité des dialyseurs en fonction du temps d'exposition à la rivière

Les concentrations des solutés dans les cavités des dialyseurs peuvent être prédites en fonction du temps d'exposition. On peut montrer que, si on fait l'hypothèse que les solutions des deux côtés de la membrane sont bien mélangées, la diminution de la concentration d'un soluté dans la cavité d'un dialyseur peut s'exprimer:

$$(3.1) \quad C = C_{ext} + (C_i - C_{ext}) \cdot e^{-\left(\frac{A \cdot D_{eff} \cdot t}{V \cdot l}\right)}$$

alors que l'augmentation de la concentration d'un soluté peut se décrire par:

$$(3.2) \quad C = C_{ext} \cdot \left(1 - e^{-\left(\frac{A \cdot D_{eff} \cdot t}{V \cdot l}\right)}\right)$$

- où
- $C$ : concentration du soluté dans la cavité du dialyseur
  - $C_i$ : concentration initiale du soluté dans la cavité du dialyseur
  - $C_{ext}$ : concentration du soluté dans la solution externe
  - $A$ : aire de la membrane exposée à l'échange de soluté (cm<sup>2</sup>)
  - $V$ : volume de la cavité du dialyseur (cm<sup>3</sup>)
  - $l$ : épaisseur de la membrane (cm)
  - $t$ : temps d'exposition (s)
  - $D_{eff}$ : coefficient de diffusion effectif du soluté étudié dans la membrane (cm<sup>2</sup>/s)

La démonstration des équations 3.1 et 3.2 est faite en Annexe, dans les sections A-1.1 et A-1.2. Nous avons déterminé, pour les expériences portant sur les temps d'équilibration, les valeurs de  $D_{eff}$  et  $C_{ext}$  en utilisant un modèle d'optimisation non linéaire (algorithme de Marquardt-Levenberg) qui minimise la somme du carré des différences entre les valeurs observées et prédites de la variable dépendante,  $C$ . Les données d'entrée étaient  $C_i$ , les séries de  $C$  et  $t$ , ainsi que les données concernant la géométrie du système ( $A$ : 42.09 cm<sup>2</sup>,  $V$ : 38.94 cm<sup>3</sup> et  $l$ : 0.014 cm). La valeur de  $D_{eff}$  obtenue de cette façon pour un soluté correspond à sa valeur à la température de la rivière; nous avons ensuite calculé sa valeur à 25 °C afin de la comparer avec le coefficient de diffusion de ce soluté dans l'eau ( $D_{eau}$ ; Li et Gregory, 1974) à la même température. L'équation utilisée pour la correction de température est (Zhang et Davison, 1995):

$$(3.3) \quad \log D_t = \left( \frac{1.37023 \cdot (t - t_o) + 8.36 \times 10^{-4} \cdot (t - t_o)^2}{109 + t} \right) + \log \left( \frac{D_o \cdot (273 + t)}{(273 + t_o)} \right)$$

- où
- $t$ : température à laquelle on cherche  $D_t$  (°C)
  - $t_o$ : température à laquelle on connaît  $D_o$  (°C)
  - $D_o$ : coefficient de diffusion connu à  $t_o$  (cm<sup>2</sup>/s)

Les valeurs des coefficients de diffusion  $D_{eff}$ , affectés de l'erreur standard reliée à la précision de l'optimisation, sont comparées dans le Tableau 3.1 et à la Figure 3.8 avec celles de  $D_{eau}$ .

**Tableau 3.1:** Comparaison des coefficients de diffusion effectifs ( $D_{\text{eff}}$ ) avec les coefficients de diffusion de l'ion libre ( $D_{\text{eau}}$ ) correspondant dans l'eau à 25°C. L'incertitude sur les valeurs de  $D_{\text{eff}}$  correspond à l'erreur standard obtenue lors de l'ajustement des équations 3.1 et 3.2 aux données expérimentales.

Ion	$D_{\text{eau}}(25^\circ\text{C})^1$ ( $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ )	Rivière J-Cartier (I) <sup>†</sup>		Rivière J-Cartier (II) <sup>‡</sup>		Rivière Boyer	
		$D_{\text{eff}}(25^\circ\text{C})$ ( $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ )	$D_{\text{eff}}/D_{\text{eau}}$ (%)	$D_{\text{eff}}(25^\circ\text{C})$ ( $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ )	$D_{\text{eff}}/D_{\text{eau}}$ (%)	$D_{\text{eff}}(25^\circ\text{C})$ ( $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ )	$D_{\text{eff}}/D_{\text{eau}}$ (%)
Fe <sup>2+</sup>	7.19	---	---	0.39±0.02	<b>5.4±0.3</b>	0.48±0.07	<b>7±1</b>
Al <sup>3+</sup>	5.59	0.9±0.3	<b>16±5</b>	0.46±0.05	<b>8.2±0.9</b>	0.9±0.2	<b>16±4</b>
Ca <sup>2+</sup>	7.93	1.3±0.1	<b>16±1</b>	1.8±0.3	<b>23±4</b>	1.42±0.07	<b>17.9±0.9</b>
K <sup>+</sup>	19.6	5.4±0.8	<b>28±4</b>	2.9±0.3	<b>15±2</b>	2.9±0.2	<b>15±1</b>
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	---	1.19±0.08	---	---	---	1.95±0.07	---
Ni <sup>2+</sup>	6.79	1.2±0.2	<b>18±3</b>	---	---	1.2±0.1	<b>18±1</b>
Zn <sup>2+</sup>	7.15	0.85±0.06	<b>11.9±0.8</b>	---	---	2±1	<b>30±10</b>
Cd <sup>2+</sup>	7.17	1.3±0.1	<b>18±1</b>	---	---	1.10±0.03	<b>15.3±0.4</b>
Cu <sup>2+</sup>	7.33	1.3±0.1	<b>18±1</b>	---	---	ind.	<b>ind.</b>
H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	9.05	1.21±0.07	<b>13.4±0.8</b>	---	---	1.32±0.07	<b>14.6±0.8</b>
Pb <sup>2+</sup>	9.45	2.0±0.3	<b>21±3</b>	---	---	n.a.	<b>n.a.</b>

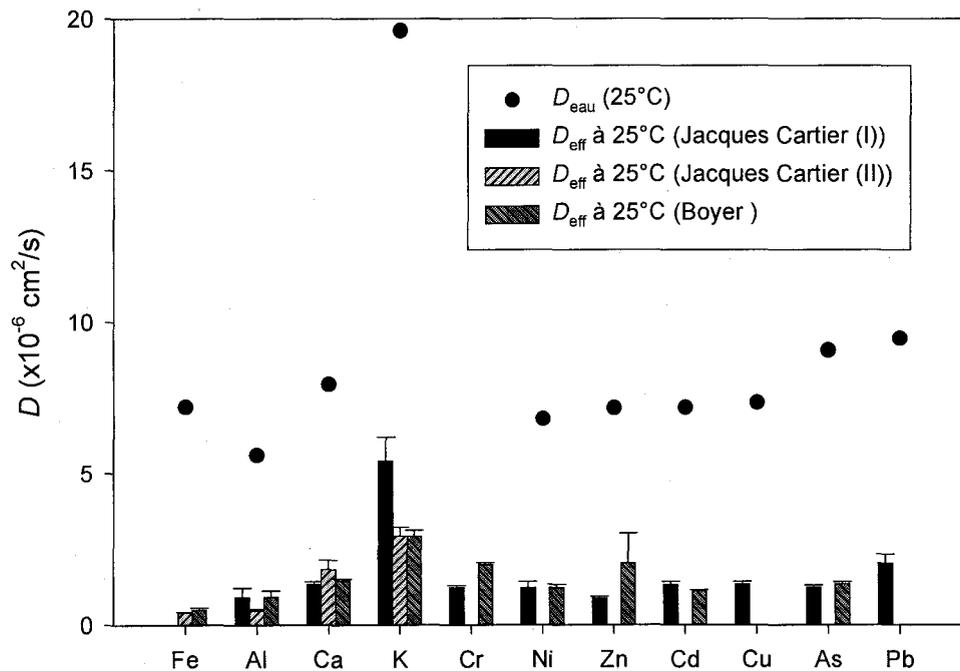
1: valeurs obtenues de Li et Gregory (1974)

n.a.: non analysé

ind.: valeur impossible à déterminer car  $C_0$  est trop près de  $C_{\text{ext}}$ .

†: 1<sup>re</sup> expérience dans la rivière Jacques-Cartier

‡: 2<sup>e</sup> expérience dans la rivière Jacques-Cartier



**Figure 3.8:** Comparaison des coefficients de diffusion effectifs (à 25°C) mesurés pour différents éléments dans les milieux étudiés avec les valeurs de coefficients de diffusion des ions libres correspondant dans l'eau à 25°C.

Le Tableau 3.1 et la Figure 3.8 montrent que les valeurs de  $D_{\text{eff}}$  sont toujours plus faibles que les valeurs de  $D_{\text{eau}}$ , ce qui est un résultat attendu pour plusieurs raisons:

- la diffusion de solutés à travers la membrane filtrante peut être plus faible que dans l'eau;
- les solutés qui diffusent de la solution externe à la solution dans la cavité d'un dialyseur sont en partie complexés (ex. Fe) à des molécules organiques de grosse taille (ex. substances humiques); on compare le  $D_{\text{eff}}$  à une valeur de  $D_{\text{eau}}$  qui est obtenue pour les ions libres. Or il est connu que le coefficient de diffusion est fonction du poids moléculaire des solutés;
- il se peut que les dialyseurs n'aient pas été agités lors du déploiement au point d'assurer un mélange rapide et complet de la solution dans la cavité des dialyseurs; pour obtenir les équations 3.1 et 3.2, on fait l'hypothèse d'un mélange complet;
- on suppose que l'épaisseur de la couche limite de diffusion (DBL) est négligeable vis-à-vis de l'épaisseur de la membrane. Ce n'est pas forcément le cas; l'épaisseur de la DBL varie selon le degré d'agitation du milieu. Une épaisseur de DBL non négligeable dont on ne tient pas compte dans les équations 3.1 et 3.2 a pour effet de diminuer la valeur de  $D_{\text{eff}}$  estimée.

Pour un élément donné, les différences de  $D_{\text{eff}}$  observées d'une expérience à l'autre peuvent être dues:

- à des niveaux de complexation des éléments différents dus à des conditions géochimiques différentes (pH, nature et concentration des ligands);
- à des agitations différentes des dialyseurs lors de leur déploiement, ce qui affecte l'épaisseur de la DBL et donc l'estimation de  $D_{\text{eff}}$ ;
- à des compositions ioniques différentes des solutions des deux côtés de la membrane. Les différents ions diffusent simultanément à travers la membrane. Or, pour des raisons de maintien de l'électroneutralité, le coefficient de diffusion d'un ion donné est affecté par la co-diffusion des autres ions (Tessier *et al.*, 1994);
- à des artefacts produits, par exemple, par la fréquence de l'échantillonnage des dialyseurs et leur rinçage. Par exemple, une partie de la différence de  $D_{\text{eff}}$  observé pour K entre les deux expériences menées dans la rivière Jacques-Cartier peut probablement être attribuée à la fréquence d'échantillonnage des dialyseurs en début d'expérience qui était trop faible pour cet élément qui diffuse rapidement. De plus, la récolte des dialyseurs pour la première expérience impliquait un rinçage. Il a été démontré plus tard (section 3.2.4) que cette pratique pouvait entraîner une dilution des échantillons.

Dans le Tableau 3.1, on montre le rapport  $D_{\text{eff}}/D_{\text{eau}}$ . La comparaison de ce rapport pour les différents ions dans un même milieu est indicative du degré de complexation des ions dont on étudie l'augmentation de la concentration dans le dialyseur (Ca, K, Fe et Al). Le rapport devrait être plus élevé pour les espèces peu complexées dans le milieu (ex. Ca, et surtout K) par rapport aux espèces plus complexées (ex. Al et surtout Fe). On ne peut comparer les rapports  $D_{\text{eff}}/D_{\text{eau}}$  des éléments dont on a suivi l'augmentation de la concentration dans les dialyseurs (Ca, K, Fe, et Al) avec les éléments dont on a étudié la diminution de la concentration (Cr, Ni, Zn, Cd, Cu, As et Pb); en effet, les deux groupes ont subi une influence différente du milieu externe: les éléments du premier groupe étaient en présence des ligands naturels dans la solution externe alors que ceux du deuxième ne l'étaient pas.

Les courbes en trait plein tracées sur les Figures 3.4 à 3.7 représentent les concentrations de solutés prédites par les équations 3.1 et 3.2 avec les valeurs de  $D_{\text{eff}}$  et  $C_{\text{ext}}$  obtenues par ajustement. Dans tous les cas, les valeurs de  $C$  mesurées correspondent de très près à celles prédites par les équations 3.1 et 3.2 compte tenu des coefficients de corrélation obtenus.

### 3.2.3 Estimation des temps d'équilibration

Un examen des équations 3.1 et 3.2 nous indique que les concentrations des solutés dans les solutions externe et interne (solution dans la cavité d'un dialyseur) ne deviennent jamais complètement identiques. En pratique, on peut toutefois se satisfaire que la concentration d'un soluté dans la solution interne atteigne un pourcentage fixé de sa concentration dans la solution externe. Par exemple, si on se satisfait d'un pourcentage de 95%, on pose  $C/C_{\text{ext}} = 0.95$  qu'on porte dans l'équation 3.2 pour obtenir:

$$(3.4) \quad t_{95} = - \left( \frac{\ln(1-0.95)}{(A \cdot D_{\text{eff}})/(V \cdot l)} \right)$$

Cette équation nous montre que le temps nécessaire pour atteindre  $C/C_{\text{ext}} = 0.95$  est fonction de la géométrie de la cavité (surface et volume), de l'épaisseur de la membrane filtrante et du coefficient de diffusion effectif du soluté. Connaissant les valeurs de  $D_{\text{eff}}$  (section 3.2.2) pour une membrane, on peut en principe estimer le temps nécessaire pour atteindre  $C/C_{\text{ext}} = 0.95$  pour un soluté, à une température donnée et pour une géométrie donnée de la cavité. Les temps ( $t_{95}$ ) nécessaires pour atteindre  $C/C_{\text{ext}} = 0.95$  avec les dialyseurs utilisés dans cette étude ont été calculés pour divers solutés dont on avait déterminé les valeurs de  $D_{\text{eff}}$  à la section 3.2.2; ces valeurs sont présentées dans le Tableau 3.2.

**Tableau 3.2:** Compilation des temps d'équilibration ( $t_{95}$ ) calculés à l'aide de l'équation 3.4 en utilisant les  $D_{\text{eff}}$  obtenus par optimisation pour différents métaux dans les milieux étudiés en tenant compte de l'erreur associée.

Ion	Rivière J-Cartier (I) <sup>†</sup> 19.4°C; 0.07m/s	Rivière J-Cartier (II) <sup>‡</sup> 7°C; 0.18m/s	Rivière Boyer 5.3°C; courant giratoire
Fe	> 48h	44 à 47h	35 à 47h
Al	n.a.	35 à 44h	18 à 27h
Ca	9 à 11h	9 à 12h	13 à 14h
K	2 à 3h	6 à 7h	6 à 7h
Cr	10 à 12h		9 à 10h
Ni	9 à 14h		15 à 17h
Zn	14 à 16h		6 à 22h
Cd	10 à 11h		17 à 18h
Cu	9 à 11h		ind.
As	10 à 11h		14 à 15h
Pb	6 à 8h		n.a.

n.a.: non analysé

ind.: valeur impossible à déterminer car  $C_i$  est trop près de  $C_{\text{ext}}$

†: 1<sup>re</sup> expérience dans la rivière Jacques-Cartier

‡: 2<sup>e</sup> expérience dans la rivière Jacques-Cartier

Les résultats du Tableau 3.2 indiquent la tendance suivante des temps d'équilibration:  $Fe > Al > Ca \geq K$ . À la lumière de ces résultats, on devait choisir un temps d'exposition des dialyseurs qui serait supérieur au temps d'équilibration le plus long observé (47 heures). Ainsi, la DSÉE a décidé, pour des raisons de logistique, de déployer les dialyseurs pendant sept jours pour les études subséquentes.

De façon similaire, on peut estimer quel serait le temps de déploiement nécessaire pour éliminer une contamination d'un soluté, plus grande que sa concentration dans la solution externe, qui se serait glissée lors de la préparation des dialyseurs. Notons que cet estimé ne s'applique qu'à une contamination dissoute et ne peut être extrapolé à l'introduction de contaminations par des particules dans le dialyseur. Un examen de l'équation 3.1 nous indique que dans ce cas, la concentration du soluté dans la solution interne demeurera toujours supérieure à celle dans la solution externe. En pratique, on peut toutefois se satisfaire que la concentration du soluté dans la solution interne atteigne un pourcentage fixé de sa concentration dans la solution externe. Par exemple, si on se satisfait d'un pourcentage de 105%, on pose  $C/C_{ext} = 1.05$  qu'on remplace dans l'équation 3.1 pour obtenir:

$$(3.5) \quad t_{105} = - \left( \frac{\ln \left[ \frac{(1.05 \cdot C_{ext} - C_{ext})}{(C_i - C_{ext})} \right]}{(A \cdot D_{eff}) / (V \cdot l)} \right)$$

Cette équation nous montre que le temps nécessaire pour atteindre  $C/C_{ext} = 1.05$  est fonction de la géométrie de la cavité (surface et volume), de l'épaisseur de la membrane filtrante et du coefficient de diffusion effectif du soluté. Connaissant les valeurs de  $D_{eff}$  (voir section 3.2.2) pour une membrane, on peut en principe estimer le temps nécessaire pour atteindre  $C/C_{ext} = 1.05$  pour un soluté, à une température donnée, pour une géométrie donnée de la cavité et pour une concentration initiale donnée du soluté dans la cavité du dialyseur. Des temps ( $t_{105}$ ) nécessaires pour atteindre  $C/C_{ext} = 1.05$  avec les dialyseurs utilisés dans cette étude ont été calculés pour divers solutés dont on avait déterminé les valeurs de  $D_{eff}$  à la section 3.2.2; ces exemples, calculés pour des contaminations qui correspondaient aux concentrations de ces solutés utilisées lors des expériences de cinétique, sont présentés dans le Tableau 3.3.

**Tableau 3.3:** Compilation des temps nécessaires ( $t_{105}$ ) pour qu'une contamination présente dans le dialyseur au départ diminue jusqu'à 105% de la concentration extérieure ( $C_{ext}$ ).  $C_i$  est la concentration mesurée au départ dans les dialyseurs.

Ion	Rivière J-Cartier (I) <sup>†</sup> 19.4°C; 0.07m/s		Rivière Boyer 5.3°C; courant giratoire	
	$C_i$ (µg/L)	$t_{105}$ (h)	$C_i$ (µg/L)	$t_{105}$ (h)
Cr	6.5	18 à 22	17	19 à 21
Ni	16	17 à 32	17	25 à 32
Zn	410	30 à 53*	87	9 à 59*
Cd	4.5	19 à 26	4.8	37 à 46
Cu	17	15 à 20	3.1	ind.
As	8.8	19 à 24	9.6	26 à 31
Pb	7.1	10 à 15	8.8	n.a.

n.a.: non analysé

ind.: valeur impossible à déterminer car  $C_i$  est trop près de  $C_{ext}$

†: 1<sup>re</sup> expérience dans la rivière Jacques-Cartier

\*: si  $C_{ext}$  estimée à 0.5µg/L

On notera que les contaminations de Zn observées lors de la préparation des dialyseurs diminuent jusqu'à 105% de la valeur de la concentration externe de Zn après environ 60 h de déploiement des dialyseurs (Tableau 3.3). L'incertitude relativement élevée concernant les temps requis pour que Zn atteigne  $C/C_{\text{ext}} = 1.05$ , comparativement aux autres éléments, est probablement due à des problèmes de contamination lors du montage des dialyseurs, de leur vidange ou de l'entreposage des échantillons.

### 3.2.4 Rinçage des dialyseurs et temps d'attente avant la vidange

Les concentrations de Ca, Fe, Al et K mesurées dans les dialyseurs déployés dans la rivière Boyer pendant 48 h et ayant subi ou non un rinçage et différents délais avant leur vidange sont présentés dans le Tableau 3.4; les concentrations de Cr, Cu et Ni mesurées lors de la même expérience sont données dans le Tableau 3.5. On notera que les analyses de Cd et As n'ont pu être réalisées sur ces échantillons et celles de Cr et Cu ne l'ont été que partiellement, faute de volumes suffisants d'échantillons. En effet, une grande partie de ces échantillons a été consommée lors de la mise au point des méthodes d'analyse des métaux traces. On notera aussi que quelques échantillons ont probablement été contaminés pour diverses raisons: i) les bouteilles d'entreposage des échantillons en LDPE n'étaient pas disponibles (voir section 3.1.1); ii) les tubes de vidange n'ont pas subi le nettoyage plus soigné qu'on leur a fait subir plus tard (section 3.1.1); iii) ces échantillons ont été manipulés à de nombreuses reprises. On ne peut éliminer aussi comme explication que les contaminations observées pourraient être dues au délai avant la vidange ou au fait de ne pas rincer les dialyseurs avant leur vidange.

Les tests statistiques d'analyse de variances (ANOVA) ne montrent aucune différence significative entre les temps d'attente pour la vidange, que les dialyseurs aient été rincés ou non (valable pour Ca, Fe, Al et K; Tableau 3.4). On en conclut qu'un délai de 48 h avant la vidange n'a aucun effet sur les concentrations de Ca, Fe, Al et K. Ces tests statistiques n'ont pu être effectués pour les éléments traces à cause du peu de données disponibles. On suggère que cette expérience soit reprise pour vérifier si le délai avant la vidange ou le rinçage a un effet sur les concentrations d'éléments traces mesurées.

Les Tableaux 3.4 et 3.5 montrent que les valeurs moyennes des dialyseurs non rincés sont généralement un peu supérieures à celles des échantillons rincés. Les tests statistiques (test de *t* et Mann Whitney) montrent parfois des différences significatives entre les dialyseurs qui ont été rincés et non rincés pour un délai donné avant la vidange (Tableau 3.4). Les mêmes tests réalisés sur les moyennes de tous les délais confondus montrent aussi parfois des différences significatives entre les dialyseurs rincés et non rincés (Ca et K; Tableau 3.4). Ces observations suggèrent que le rinçage peut amener une dilution dans la cavité du dialyseur. Le Tableau 3.6 montre que les résultats de l'expérience de laboratoire menée pour vérifier ce point (voir la section 3.1.5) confirment cette observation de terrain. De ces observations, on conclut qu'il est préférable de ne pas rincer les dialyseurs avant la vidange.

**Tableau 3.4:** Compilation des résultats obtenus pour le Ca, le Fe, l'Al et le K dans des dialyseurs exposés 48h à la rivière Boyer et ayant subi ou non un rinçage ainsi que différents délais avant de vidanger les dialyseurs.

Stat	Délai (h)	Ca (mg/L)		Fe (µg/L)		Al (µg/L)		K (mg/L)	
		Rincé	Non-rincé	Rincé	Non-rincé	Rincé	Non-rincé	Rincé	Non-rincé
	0	27.2	28.3	107	155	39	69	3.98	4.22
	0	27.6	27.7	106	104	44	44	4.09	4.11
	0	27.0	28.0	97.4	119	35	54	3.99	4.17
Moyenne		<b>27.3</b>	<b>28.0</b>	<b>103</b>	<b>126</b>	<b>39</b>	<b>56</b>	<b>4.02</b>	<b>4.17</b>
Écart type		<b>0.3</b>	<b>0.3</b>	<b>5</b>	<b>26</b>	<b>5</b>	<b>13</b>	<b>0.06</b>	<b>0.06</b>
t-test		pas dist. normale		non signific. ≠		non signific. ≠		significativement ≠	
Mann Whitney		non signific. ≠							
	8		27.8		128		52		4.16
	8		27.8		99.0		44		4.15
	8		28.3		182		91		4.20
Moyenne			<b>28.0</b>		<b>136</b>		<b>62</b>		<b>4.17</b>
Écart type			<b>0.3</b>		<b>42</b>		<b>25</b>		<b>0.03</b>
	24	27.6	28.0	90.2	98.5	25	33	4.08	4.24
	24	27.1	28.2	93.5	99.5	40	43	4.04	4.26
	24	27.4	28.4	97.5	97.7	37	39	4.04	4.23
Moyenne		<b>27.4</b>	<b>28.2</b>	<b>94</b>	<b>98.6</b>	<b>34</b>	<b>38</b>	<b>4.05</b>	<b>4.24</b>
Écart type		<b>0.3</b>	<b>0.2</b>	<b>4</b>	<b>0.9</b>	<b>8</b>	<b>5</b>	<b>0.02</b>	<b>0.02</b>
t-test		significativement ≠		pas dist. normale		non signific. ≠		significativement ≠	
Mann Whitney				non signific. ≠					
	48	27.4	28.4	103	90.1	37	30	4.07	4.30
	48	27.0	28.1	95.7	96.8	42	45	4.02	4.28
	48	27.6	28.1	94.5	104	35	44	4.06	4.15
Moyenne		<b>27.3</b>	<b>28.2</b>	<b>98</b>	<b>97</b>	<b>38</b>	<b>40</b>	<b>4.05</b>	<b>4.24</b>
écart type		<b>0.3</b>	<b>0.2</b>	<b>5</b>	<b>7</b>	<b>4</b>	<b>8</b>	<b>0.03</b>	<b>0.08</b>
t-test		significativement ≠		non signific. ≠		non signific. ≠		significativement ≠	

**Tableau 3.5:** Concentration de Cr, Cu et Ni dans les dialyseurs exposés pendant 48h à la rivière Boyer et ayant subi ou non un rinçage ainsi que différents délais avant leur vidange.

Statistique	Délai (h)	Cr (µg/L)		Cu (µg/L)		Ni (µg/L)	
		Rincé	Non-rincé	Rincé	Non-rincé	Rincé	Non-rincé
	0	n.a.	n.a.	2.75	2.33	n.a.	1.60*
	0	0.33	0.34	2.26	n.a.	1.01	1.12
	0	0.33	n.a.	2.23	2.32	1.06	1.05
	8	n.a.	n.a.	n.a.	2.36	n.a.	1.15
	8	n.a.	0.28	n.a.	1.47	n.a.	0.92
	8	n.a.	n.a.	n.a.	2.27	n.a.	1.54*
	24	n.a.	n.a.	2.38	2.39	0.97	1.17
	24	0.30	0.36	n.a.	2.26	n.a.	1.22
	24	n.a.	0.93*	n.a.	2.36	1.18	1.13
	48	n.a.	n.a.	2.22	2.51	n.a.	1.22
	48	0.30	0.37	2.23	2.46	1.68*	1.10
	48	n.a.	n.a.	2.08	2.51	1.10	1.39
Moyenne		<b>0.32</b>	<b>0.34</b>	<b>2.3</b>	<b>2.3</b>	<b>1.06</b>	<b>1.2</b>
Écart type		<b>0.02</b>	<b>0.04</b>	<b>0.2</b>	<b>0.3</b>	<b>0.08</b>	<b>0.1</b>
t-test		non signific. ≠		non signific. ≠		non signific. ≠	

\*: échantillon probablement contaminé dont la valeur n'a pas été retenue dans le calcul de la moyenne

n.a.: non analysé

**Tableau 3.6:** Concentration de Ca et K mesurées avec deux séries de dialyseurs: rincés avant la vidange et non rincés avant la vidange.

Statistique	Ca (mg/L)		K (mg/L)	
	Rincé	Non-rincé	Rincé	Non-rincé
	22.0	23.4	2.94	3.16
	22.8	23.0	3.08	3.12
	22.5	23.3	3.00	3.12
	22.7	23.1	2.97	3.13
	22.4	22.7	2.95	3.10
Moyenne	<b>22.5</b>	<b>23.1</b>	<b>2.99</b>	<b>3.13</b>
Écart type	<b>0.3</b>	<b>0.3</b>	<b>0.06</b>	<b>0.02</b>
<i>t</i> -test	significativement ≠		significativement ≠	



## CHAPITRE IV: Comparaison des méthodes d'analyse et d'échantillonnage

Dans cette section, on compare d'abord les résultats obtenus par le CEAEQ avec ceux obtenus par le CSL ou l'INRS pour des analyses des différents métaux effectuées sur les mêmes échantillons d'eau. Une fois qu'on s'est assuré que les laboratoires obtiennent des résultats comparables pour les mêmes échantillons, on compare les résultats obtenus par le CEAEQ pour l'analyse d'échantillons d'eau obtenus selon les deux techniques d'échantillonnage (objectif 4).

### 4.1 MÉTHODOLOGIE

Les échantillons d'eau considérés dans cette section ont tous été obtenus du puits de la station de pompage de la ville de Lévis (voir la section 2.3), soit par le Centre Saint-Laurent (CSL) selon leur procédure décrite à la section 4.1.1, soit par dialyse *in situ* (voir la section 4.1.2).

#### 4.1.1 Échantillonnage opéré par le Centre Saint-Laurent (CSL)

Les procédures utilisées par le CSL pour l'échantillonnage des métaux traces à la station de Lévis sont décrites par Cossa *et al.* (1996). En bref, ces procédures impliquent l'utilisation d'un système de pompage tout téflon pour le prélèvement de l'échantillon d'eau qui est ensuite placé dans un contenant de téflon. L'échantillon est par la suite acheminé au laboratoire du CEAEQ dans les plus brefs délais. Sous la hotte à flux laminaire, l'échantillon est filtré lentement sous pression d'azote, sur des membranes en polycarbonate de porosité  $0.4 \mu\text{m}$ . Le filtrat est recueilli dans des bouteilles en LDPE décontaminées selon la procédure décrite à la section 2.2.3 puis acidifié à 0.1% (v/v) avec de l'acide  $\text{HNO}_3$  Seastar<sup>TM</sup>.

#### 4.1.2 Montage et déploiement des dialyseurs

Les étapes de décontamination du matériel, lavage, montage et vidange des dialyseurs ont été réalisées selon les procédures décrites à la section 2.2. Compte tenu du grand débit d'eau à la station de pompage de la ville de Lévis, un montage a été mis au point afin de protéger les dialyseurs en les empêchant d'être entraînés par le courant ou de frapper les parois du puits de la prise d'eau (Figure 4.1). Deux dialyseurs avec des membranes de porosité différentes ( $0.45 \mu\text{m}$  et  $0.1 \mu\text{m}$ ) ont été placés dos à dos dans une cage protectrice en ABS. Cette cage a par la suite été fixée avec des attaches de plastique à des pièces en ABS munies d'une pesée de 10kg. Le tout a été descendu à l'aide d'un câble de nylon au fond du puits de la prise d'eau (Figure 4.2) et laissé équilibrer pendant sept jours.

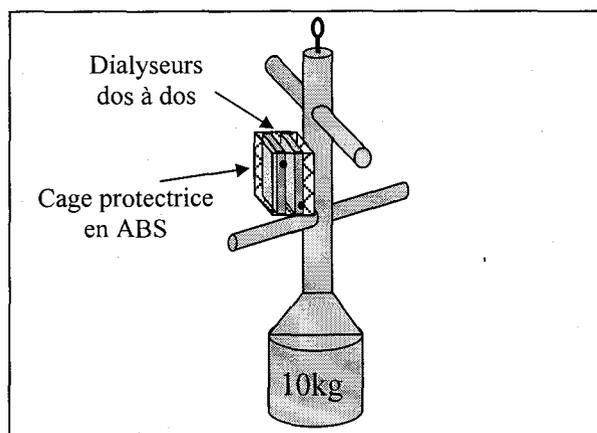


Figure 4.1: Schéma du montage utilisé pour le déploiement des dialyseurs à la station de pompage de Lévis.

Ce montage a été utilisé de novembre 1999 à juin 2000. À partir du 12 juillet 2000, la cage protectrice contenant les dialyseurs était maintenue à 60cm du fond du puits grâce à une pesée de plomb de 5kg recouverte de plastique attachée à l'aide d'un fil de pêche testé pour 40kg. La cage était aussi maintenue par le haut à l'aide d'une corde de nylon attachée solidement en dehors du puits. La récolte des dialyseurs a été synchronisée lorsque c'était possible avec l'échantillonnage effectué par le CSL à la même station.

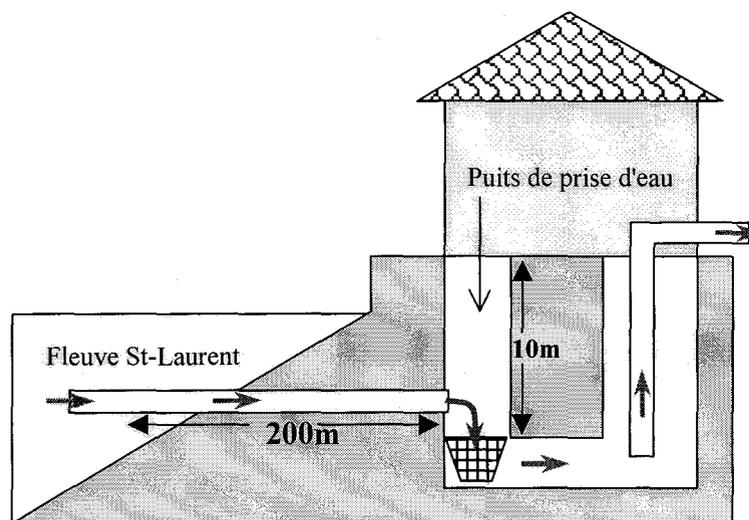


Figure 4.2: Schéma de la station de pompage de Lévis.

#### 4.1.3 Analyses et méthodes analytiques

Le Centre Saint-Laurent nous a fourni des analyses de Al, Cd, Cu, Pb, As et Zn effectuées sur les échantillons qu'ils avaient prélevés à la station de Lévis selon leur protocole d'échantillonnage (section 4.1.1). Ces analyses ont été effectuées par spectrométrie de masse à source plasma (ICP-MS) à l'Institut Maurice-Lamontagne. Le CSL n'a pu fournir de résultats pour Ni étant donné que l'analyse de ce métal pose problème avec l'ICP-MS utilisé. Aussi, il n'a pas fourni de résultats pour Cr, Ca, Mg, K et Fe.

Le Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec (CEAEQ) a effectué des analyses de Al, Fe, Ca, Mg, K, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, As et Zn sur des échantillons prélevés par le CSL selon leur protocole (section 4.1.1) et par nous par dialyse *in situ* (section 4.1.2). Les analyses de Al, Fe, Ca, Mg et K ont été effectuées par spectrophotométrie d'émission atomique au plasma d'argon (ICP-OES; Perkin-Elmer modèle Optima 3000DV) selon les méthodes décrites dans le document de référence CEAEQ (1999) "Eaux; Détermination des métaux par spectrométrie d'émission au plasma d'argon". Les analyses de Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, As et Zn ont été effectuées par spectrométrie d'absorption atomique avec fournaise de graphite (AAFG; Varian, SpectrAA modèle AA402 avec correcteur Zeeman; GTA96). Le développement des méthodes de mesure en AAFG est décrit à la section 4.1.4 et ces méthodes sont données en détails à l'Annexe A-2. Les analyses de Pb ont dû être abandonnées parce que les valeurs de ce métal à la station de Lévis étaient sous la limite de détection de AAFG.

L'INRS-Eau a effectué des analyses de Al, Fe, Ca, Mg, K, Cd, Cr, Cu, Ni, As et Zn sur des échantillons prélevés par le CSL selon leur protocole (section 4.1.1). Les analyses de Al, Fe, Ca, Mg et K ont été effectuées par ICP-OES (Vista AX CCD) et celles de Cd, Cr, Cu, Ni, Zn et As ont été effectuées par AAFG (Perkin-Elmer modèle SIMAA 6000; correcteur Zeeman).

#### 4.1.4 Développement des méthodes d'analyse des éléments traces au CEAEQ

Les méthodes de mesure de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, As et Zn par AAFG ont été développées en collaboration avec le CEAEQ. Ces méthodes sont décrites de façon détaillée dans l'Annexe A-2. Dans le Tableau 4.1, on retrouve les limites de détection obtenues par le CEAEQ pour tous les éléments traces étudiés dans ce travail. Dans le même Tableau, nous avons ajouté, à titre indicatif: i) les limites de détection du CEAEQ pour les mesures effectuées par ICP-OES; ii) les moyennes ( $\pm$ écart type) des concentrations rapportées par le CEAEQ pour les échantillons récoltés par le CSL à la station de Lévis entre novembre 1999 et décembre 2000; et iii) les critères de qualité de l'eau fournis par la Direction du Suivi de l'État de l'Environnement (DSÉE) pour le fleuve Saint-Laurent à Lévis. Le Tableau 4.1 nous montre que les concentrations de Ca, Mg, K, Fe et Al à la station de Lévis sont toutes beaucoup plus grandes que les limites de détection en ICP-OES pour ces métaux. Par contre, les concentrations des éléments traces à cette même station sont toutes relativement près des limites de détection en AAFG. Les méthodes développées ont été validées pour les éléments suivants: limites de détection et de quantification, sensibilité, réplicabilité, répétabilité, justesse et pourcentage de récupération (voir Annexe A-2). La définition de ces paramètres de validation est précisée dans le document de référence DR-12-VMC du CEAEQ (2000) "Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie".

Une procédure de contrôle de qualité pour le dosage de métaux traces par AAFG (voir l'Annexe A-3) a aussi été élaborée en collaboration avec le CEAEQ en se basant sur les documents de référence:

- DR-12-SCA-01 du CEAEQ (1996) "Lignes directrices concernant l'application des contrôles de qualité en physico-chimie", qui définit la procédure générale de contrôle de qualité.
- DR-09-01-CIS-01 du CEAEQ (1999) "Gestion des critères d'acceptabilité et émission des certificats d'analyse" qui définit les critères d'acceptabilité pour différents paramètres.

**Tableau 4.1:** Limites de détection (LDM) du CEAEQ par ICP et AAFG et moyennes des concentrations mesurées par le CEAEQ dans les échantillons récoltés à la station de Lévis par le CSL de novembre 1999 à décembre 2000. Les critères de qualité de l'eau mentionnés ici ont été fournis par la DSÉE pour le fleuve Saint-Laurent.

	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	K (mg/L)	Fe ( $\mu$ g/L)	Al ( $\mu$ g/L)	Cd ( $\mu$ g/L)	Cr ( $\mu$ g/L)	Cu ( $\mu$ g/L)	Ni ( $\mu$ g/L)	Pb ( $\mu$ g/L)	Zn ( $\mu$ g/L)	As ( $\mu$ g/L)
LDM ICP-OES	0.008	0.002	0.05	1	2.4	0.3	1	1	1.2	4	5	----
LDM AAFG	----	----	----	----	----	0.006	0.05	0.13	0.2	0.05	0.07	0.09
Critère Qualité					87	0.18	2	0.3	22	0.17	15	0.14
Moyenne Lévis	26 $\pm$ 3	6.4 $\pm$ 0.7	1.36 $\pm$ 0.07	29 $\pm$ 10	20 $\pm$ 9	0.02 $\pm$ 0.01	0.20 $\pm$ 0.04	1.0 $\pm$ 0.1	0.7 $\pm$ 0.1	*0.06 $\pm$ 0.02	0.7 $\pm$ 0.3	0.6 $\pm$ 0.1

\*: moyenne sur mesures du CSL de novembre 1999 à juin 2000

Cette procédure de contrôle de qualité (voir Annexe A-3) a été suivie pour toutes les séries d'analyses effectuées par AAFG par le CEAEQ et qui sont rapportées dans ce travail. Elle prévoit, comme éléments de contrôle et d'assurance de qualité, l'analyse fréquente de blancs analytiques, de duplicata d'échantillon, d'ajouts dosés, de matériaux de référence et de matériaux de référence certifiés. Pour satisfaire aux critères d'acceptabilité des résultats, la récupération des

ajouts dosés devait se situer entre 85 et 115%, l'analyse de duplicata ne devait pas différer de plus de 10% de la valeur moyenne (ou de la valeur de la limite de détection), l'analyse de matériaux de référence ne devait pas différer de plus de 10% de la valeur attendue. Mentionnons également que, dans le cadre de son programme d'assurance de qualité, le laboratoire du CEAEQ participe à des études interlaboratoires d'évaluation de performance menées par l'Institut National de Recherche sur les Eaux (Environnement Canada).

## 4.2 RÉSULTATS ET DISCUSSION

### 4.2.1 Comparaison des résultats d'analyse effectuées sur les mêmes échantillons

On compare ici les résultats obtenus par le CEAEQ avec ceux obtenus par l'INRS ou le CSL. La comparaison est effectuée pour les treize échantillons d'eau prélevés par le CSL selon leur procédure (voir la section 4.1.1) entre le 23 novembre 1999 et le 17 mai 2000 et analysés par les différents laboratoires. Les résultats fournis par les différents laboratoires sont donnés dans l'Annexe A-4. Dans le Tableau 4.2, on résume les résultats de la comparaison entre d'une part le CEAEQ et le CSL et d'autre part entre le CEAEQ et l'INRS; dans chacun des cas, le Tableau 4.2 montre le nombre de valeurs rapportées par le CEAEQ qui ne différaient pas par plus de 10% de la valeur moyenne des résultats des deux laboratoires (ou par plus de la valeur de la limite de détection).

**Tableau 4.2:** Nombre de cas (maximum 13 cas) où la valeur rapportée par le CEAEQ ne différait du résultat rapporté par le CEAEQ et soit le CSL ou l'INRS selon les critères d'acceptabilité.

	Ca	Mg	K	Fe	Al	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn	As
CSL	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	13	11	n.a.	13	n.d.	12	12
INRS-Eau	13	13	13	13	13	12	11	13	13	13	13

n.a.: paramètre non analysé par le CSL

n.d.: données non disponibles au moment d'écrire le rapport

Le Tableau 4.2 montre que les résultats de Ca, Mg, K, Al, Cu, Ni et Zn rapportés par le CEAEQ sont tous semblables à ceux rapportés par les deux autres laboratoires à l'intérieur des limites d'acceptabilité. Pour les autres métaux, on peut faire les observations suivantes dans les cas où il y a divergence:

- **pour Cd:** l'Annexe A-4 suggère que les deux divergences avec le CSL (données des 3 et 17 mai 2000) sont dues à des valeurs trop élevées rapportées par le CSL puisque les valeurs rapportées par le CEAEQ et l'INRS concordent. Dans le cas de la divergence avec l'INRS (données du 23 novembre 1999; Annexe A-4), la valeur rapportée par l'INRS est probablement trop élevée.
- **pour Cr:** il est difficile d'attribuer les deux divergences (données du 5 janvier 2000 et du 16 février 2000) à des valeurs trop élevées ou trop faibles de l'un ou l'autre des deux laboratoires qui ont rapporté des résultats pour ce métal. L'Annexe A-4 nous montre que les valeurs de l'INRS sont systématiquement plus faibles que celles du CEAEQ.
- **pour Zn:** l'Annexe A-4 suggère que la divergence avec le CSL est due à une valeur rapportée par le CSL qui est trop élevée puisque les résultats rapportés par l'INRS et le CEAEQ sont très semblables.
- **pour As:** l'Annexe A-4 nous suggère que la valeur divergente avec le CSL (données du 19 janvier 2000) est due à une valeur trop élevée rapportée par le CSL.

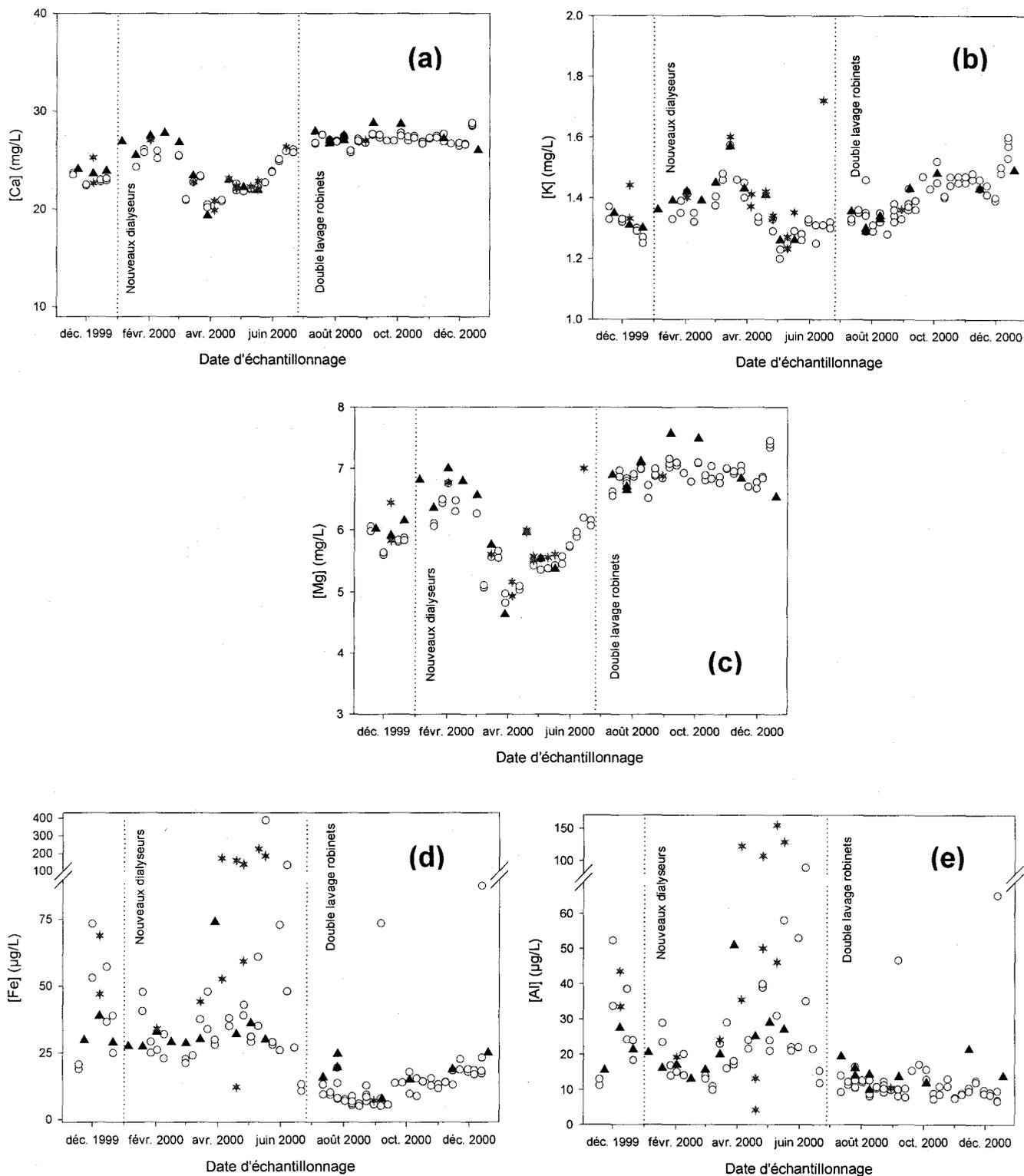
L'ensemble de ces résultats nous amène à conclure que les résultats rapportés par le CEAEQ sont tout à fait fiables. Dans la plupart des cas, les résultats du CEAEQ sont comparables avec ceux obtenus par les deux autres laboratoires pour les mêmes échantillons. Dans la plupart des quelques cas où il y a divergence, il semble qu'il faut donner raison au CEAEQ. Mentionnons que de toute façon, les divergences lorsque présentes sont faibles et qu'il s'agit de mesures effectuées près du seuil de détection.

#### 4.2.2 Comparaison des méthodes d'échantillonnage de l'eau

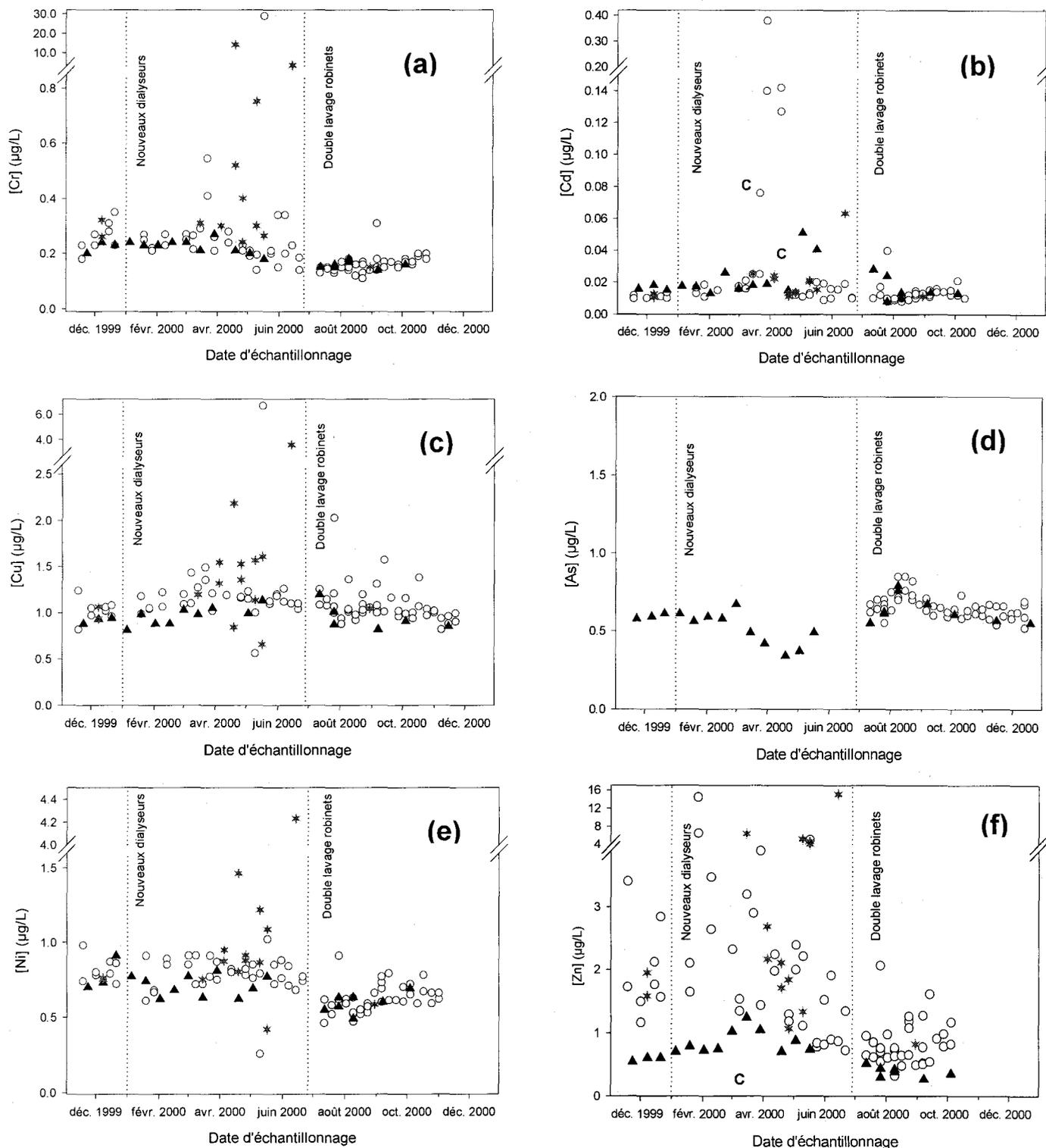
On compare ici les concentrations des différents métaux mesurées dans les échantillons d'eau prélevés par le CSL selon leur protocole décrit à la section 4.1.1 avec les concentrations des mêmes métaux dans les échantillons d'eau obtenus par dialyse *in situ*. La Figure 4.3 montre les concentrations de Ca, K, Mg, Fe et Al mesurées dans les échantillons d'eau obtenus par les deux techniques pour une période de 52 semaines alors que la Figure 4.4 montre les concentrations de Cr, Cd, Cu, As, Ni et Zn mesurées dans les mêmes échantillons pour des périodes variant entre 42 et 52 semaines dépendant du métal. Les données manquantes (dernières semaines d'échantillonnage) n'ont pu être analysées à temps pour être incluses dans ce rapport. Les mesures rapportées dans ces deux figures ont été effectuées dans les laboratoires du CEAEQ.

Les Figures 4.3 et 4.4 montrent que l'analyse des échantillons prélevés par dialyse *in situ* avant juillet 2000 a donné des concentrations de Fe, Al, Cr, Cd, Cu, Ni et Zn souvent plus élevées que celles obtenues dans les échantillons prélevés par le CSL. Plusieurs raisons expliquent les valeurs trop élevées et erronées dans les échantillons obtenus par dialyse *in situ*:

- 1) À partir de janvier 2000, le "design" des dialyseurs a été changé pour assurer une meilleure étanchéité entre les deux pièces de Plexiglas (parties qui comprennent la cavité et le couvercle; voir la Figure 2.1). Pour les échantillons obtenus avant cette date, des particules ont pu contourner la membrane et pénétrer dans la cavité; certaines valeurs élevées de Fe (Fig. 4.3d) et Al (Fig. 4.3e) suggèrent que ce problème s'est produit.
- 2) Entre avril 2000 et la mi-mai 2000 nous avons observé visuellement la présence de particules dans certains échantillons d'eau. Les échantillons d'eau où nous avons perçu visuellement des particules sont indiqués par des étoiles (★) sur les Figures 4.3 et 4.4. Un examen visuel des membranes par binoculaire suggérait la présence de petits trous dans les membranes. Ces trous pourraient avoir été produits par la présence de particules abrasives pendant la période de crue; il faut dire que le puits de la station de pompage de Lévis est un endroit où le courant d'eau est particulièrement puissant et il est plausible de penser qu'un accroissement du nombre de particules peut avoir causé des perforations de la membrane. Des valeurs élevées de Fe (Fig. 4.3d) et Al (Fig. 4.3.e) suggèrent aussi la présence de particules minérales
- 3) On peut considérer que la période précédant le 26 juin 2000 était une période de rodage des techniques et du personnel. En effet, avant cette date, il y a eu plusieurs changements de personnel au laboratoire affecté aux opérations de lavage et de personnel de terrain qui était responsable du montage, de la récolte et de la vidange des dialyseurs. C'est aussi à cette date où on a commencé à mettre de façon systématique du ruban de téflon autour des bouchons des conduits (voir la section 2.2.5) pour éviter l'infiltration de particules dans les filets et où on a pratiqué un lavage plus élaboré des tubes de vidange (voir section 2.2.3). Également, c'est quelques jours plus tard que la façon de déployer les dialyseurs a été changée (voir section 4.1.2). Finalement, les tubes Falcon utilisés pour recueillir l'eau de vidange des dialyseurs ont été changés pour des bouteilles en LDPE à partir de janvier 2000.



**Figure 4.3:** Concentrations des métaux majeurs Ca (a), K (b), Mg (c), Fe (d) et Al (e) mesurées dans les échantillons d'eau obtenus par dialyse *in situ* (O) et dans les échantillons prélevés par le CSL (▲) à la station de Lévis à différentes dates de prélèvement. Les symboles \* indiquent des échantillons obtenus par dialyse *in situ* dans lesquels des particules ont été observées. Les lignes verticales pointillées indiquent des changements apportés aux procédures.



**Figure 4.4:** Concentrations des métaux traces Cr (a), Cd (b), Cu (c), As (d), Ni (e) et Zn (f) mesurées dans les échantillons d'eau obtenus par dialyse *in situ* (O) et dans les échantillons prélevés par le CSL (▲) à la station de Lévis à différentes dates de prélèvement. Les symboles \* indiquent des échantillons obtenus par dialyse *in situ* dans lesquels des particules ont été observées. Les "C" indiquent une contamination du blanc de bouteille à cette date. Les lignes verticales pointillées indiquent des changements apportés aux procédures.

Pour l'ensemble de ces raisons, la comparaison ci-dessous entre les deux techniques d'échantillonnage ne se basera que sur les données obtenues à partir du 26 juin 2000.

La Figure 4.3 montre que les concentrations de Ca, K, Mg, Fe et Al sont très semblables dans les échantillons obtenus avec les deux techniques d'échantillonnage. La Figure 4.4 montre aussi que les concentrations de Cr, Cd, Cu, As et Ni sont la plupart du temps très semblables pour les échantillons obtenus avec les deux techniques. Pour ces derniers métaux, seules quelques dates montrent la concentration d'un métal plus élevée dans un des dialyseurs que dans l'autre. Le Zn (Fig. 4.4f) montre par contre des concentrations systématiquement plus élevées (environ 2 fois) dans les échantillons obtenus par dialyse *in situ* que dans ceux obtenus par le CSL. Le fait que la Figure 4.4f montre, contrairement aux autres métaux, des différences de concentrations de Zn dans les deux dialyseurs à une même date nous suggère que les échantillons d'eau prélevés par cette technique sont contaminés en Zn; cette contamination peut provenir de plusieurs sources:

- i) on a déjà constaté que, lors du montage des dialyseurs (voir la section 3.2), l'eau dans la cavité peut devenir contaminée en Zn à des niveaux relativement élevés; il se peut que le temps d'équilibration ne permette pas l'élimination complète de cette contamination particulièrement si elle est d'origine particulière plutôt que dissoute (poussières);
- ii) il est possible que la cage protectrice en ABS avec lequel les dialyseurs sont en contact pendant l'équilibration contamine un peu en Zn; nous n'avons pas vérifié ce point;
- iii) la contamination en Zn peut aussi se produire durant le transport des dialyseurs après leur récupération ou au cours des manipulations de vidange et d'analyse.

Il serait probablement possible de réduire la contamination en Zn lors du montage des dialyseurs:

i) en améliorant le nettoyage des dialyseurs (par exemple en trempant les dialyseurs en succession dans au moins deux bacs d'acide et en renouvelant fréquemment l'acide du bac de dernier trempage); ii) en nettoyant la membrane filtrante à l'acide avant de la rincer et de l'installer; iii) en effectuant le montage des dialyseurs sous atmosphère contrôlée pour éviter l'introduction de poussières. Cependant, ce serait ajouter des étapes supplémentaires à une procédure qui est déjà assez exigeante et avant de le faire, il faudrait mettre en balance d'une part les efforts nécessaires et d'autre part les objectifs du ministère. Si ses objectifs sont de s'assurer du respect des critères de qualité de l'eau, il n'est peut être pas nécessaire d'investir davantage d'efforts étant donné que le niveau de contamination en Zn (environ 1 µg/L) est plus faible que les critères de qualité de l'eau (environ 15 µg/L; Tableau 4.1). En effectuant des études comparatives des deux techniques d'échantillonnage dans des milieux moins exigeants que la prise d'eau de la ville de Lévis où il ne serait pas nécessaire d'utiliser le montage de protection en ABS, on pourrait aussi déterminer si la contamination en Zn provient de la structure d'ABS.

En résumé, il semble que la dialyse *in situ* soit un moyen acceptable pour obtenir des échantillons d'eau permettant d'y doser les concentrations de métaux dissous. Il faut cependant être conscient que dans des milieux où le courant est fort, il peut y avoir abrasion et perforation de la membrane et contamination de l'échantillon d'eau par des particules. Il faut aussi être conscient qu'une contamination de l'échantillon en Zn, quoique faible, est possible. Mentionnons finalement que les limites de détection de la technique de dosage (AAFG) utilisée par le CEAEQ sont, pour la plupart des métaux, près des valeurs des critères de qualité de l'eau et des valeurs des concentrations de métaux mesurées dans le Saint-Laurent. Pour s'assurer d'une meilleure précision, il faudrait probablement recourir à d'autres techniques de mesure comme l'ICP-MS. C'est spécialement vrai pour le Pb.

Sur les Figures 4.3 et 4.4, les résultats pour les échantillons d'eau obtenus par dialyse *in situ* sont représentés sans distinction entre les porosités des membranes utilisées. Pour tous les éléments étudiés, aucune différence significative n'a été observée entre les concentrations mesurées dans les échantillons de dialyseurs munis de membranes de porosité 0.45µm ou 0.1µm. En effet, si on calcule, pour chaque élément, la régression linéaire entre la concentration mesurée dans les dialyseurs munis de membranes de 0.45µm et la concentration mesurée dans des dialyseurs munis de membranes de 0.1µm, on obtient des pentes unitaires; en effet, le Tableau 4.3 montre que les pentes sont non significativement différentes de 1 (valeur attendue si les deux porosités donnaient des concentration identiques). On peut donc conclure que dans le milieu étudié (le fleuve Saint-Laurent) et pour la période étudiée (26 juin 2000 au 15 décembre 2000), les concentrations mesurées dans les échantillons récoltés par dialyse *in situ* sont indépendantes des porosités de membranes utilisées (0.45 et 0.1µm).

**Tableau 4.3:** Valeurs de pentes de régressions linéaires forcées par l'origine, pour tous les éléments étudiés lorsqu'on trace la concentration mesurée dans les dialyseurs munis de membranes de 0.45µm en fonction de la concentration mesurée pour les mêmes dates dans des dialyseurs munis de membranes de 0.1µm.

Élément	Pente 0.45 vs 0.1µm
Cr	1.00±0.05
Cd	0.9±0.2
Al	0.97±0.04
Ni	1.03±0.04
Cu	1.01±0.05
Zn	0.8±0.2
As	1.00±0.03
Fe	0.99±0.07
Ca	0.999±0.002
Mg	0.997±0.003
K	1.001±0.006



## CHAPITRE V: Variabilité saisonnière dans différentes rivières

Dans cette section, on présente les résultats des mesures des concentrations de Al, Fe, Ca, K et Mg effectuées par le CEAEQ sur les échantillons d'eau obtenus par dialyse *in situ* entre le 18 novembre 1999 et le 19 juillet 2000 dans les rivières Jacques-Cartier, Boyer et Du Loup (objectifs 5 et 7). Suite à une réunion comprenant des représentants de la Direction du Suivi de l'État de l'Environnement (DSÉE), du CEAEQ et de l'INRS-Eau (réunion du 13 juillet 2000) et tel que mentionné dans le rapport d'état d'avancement des travaux de décembre 2000, la décision fut prise de mettre la priorité sur la mise au point des méthodes d'analyse et d'échantillonnage avant de chercher à rencontrer les objectifs 5 et 7 concernant la variabilité saisonnière des concentrations dans les rivières Jacques-Cartier, Boyer et Du Loup.

### 5.1 MÉTHODOLOGIE

#### 5.1.1 Montage et déploiement des dialyseurs

Les étapes de décontamination du matériel, lavage, montage et vidange des dialyseurs ont été réalisées selon les procédures décrites à la section 2.2. Deux dialyseurs avec des membranes de porosité différentes ( $0.45\mu\text{m}$  et  $0.1\mu\text{m}$ ) ont été placés à environ 30cm sous la surface de l'eau. Pour les stabiliser, un fil de nylon les reliait au fond de la rivière à un lest de plomb de 5kg recouvert de plastique et à une bouée en surface (Figure 5.1). Ils ont été laissés en place pour équilibrer pendant sept jours.

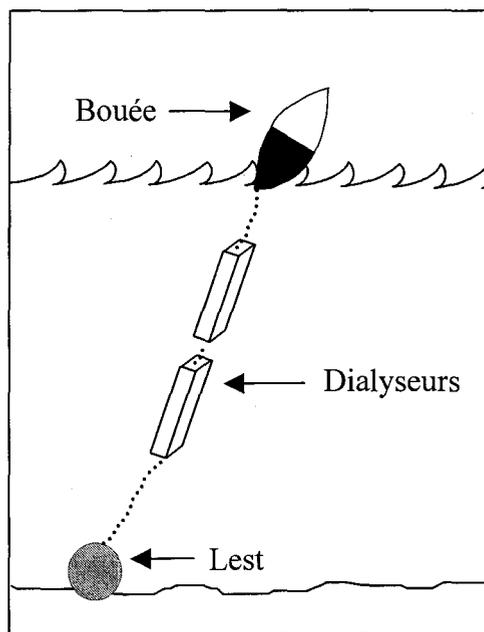


Figure 5.1: Schéma du montage utilisé pour le déploiement des dialyseurs

#### 5.1.2 Méthodes analytiques

Les analyses de Fe, Al, Ca, Mg et K ont été effectuées par spectrophotométrie d'émission atomique au plasma d'argon (ICP-OES; Perkin-Elmer modèle Optima 3000DV) selon les méthodes décrites dans le document de référence CEAEQ (1999) "Eaux; Détermination des métaux par spectrométrie d'émission au plasma d'argon".

## 5.2 RÉSULTATS

Les Figure 5.2 et 5.3 montrent les concentrations de Al, Fe, Ca, Mg et K mesurées dans les échantillons d'eau obtenus par dialyse *in situ* entre le 18 novembre 1999 et le 19 juillet 2000 respectivement pour les rivières Jacques-Cartier et Boyer; la Figure 5.4 montre les résultats pour les mêmes métaux mesurés dans les échantillons d'eau obtenus de la rivière Du Loup le 18 novembre 1999 et le 14 juin 2000. Tel que mentionné ci-haut, la décision fut prise communément par les parties de mettre nos priorités sur la mise au point des méthodes d'analyse et d'échantillonnage avant de chercher à établir la variabilité saisonnière des concentrations dans les rivières Jacques-Cartier, Boyer et Du Loup. Pour cette raison les mesures de Al, Fe, Ca, Mg et K ont été effectuées par le CEAEQ sur tous les échantillons dans chacune des rivières mais les concentrations de métaux traces (Cd, Cu, As, Ni, Cr, Zn) n'ont pas été mesurées dans ces échantillons. Tout comme à la station de Lévis, un examen visuel des échantillons nous a permis d'identifier la présence de particules dans certains de ces échantillons. Les échantillons d'eau dans lesquels nous avons perçu visuellement des particules sont indiqués par des étoiles (★).

De plus, les conclusions concernant la validité des échantillons obtenus par dialyse *in situ* avant juillet 2000 à la station de Lévis (voir section 4.2.2) s'appliquent aussi aux échantillons récoltés dans les rivières Jacques-Cartier, Boyer et Du Loup pour cette même période.

Ces observations ont mené à l'abandon des mesures de métaux traces dans les échantillons récoltés avant juillet 2000. Les quelques échantillons obtenus par dialyse *in situ* après juillet 2000 seraient à notre avis valides et les métaux traces pourraient, selon les intérêts de la DSÉE, y être analysés.

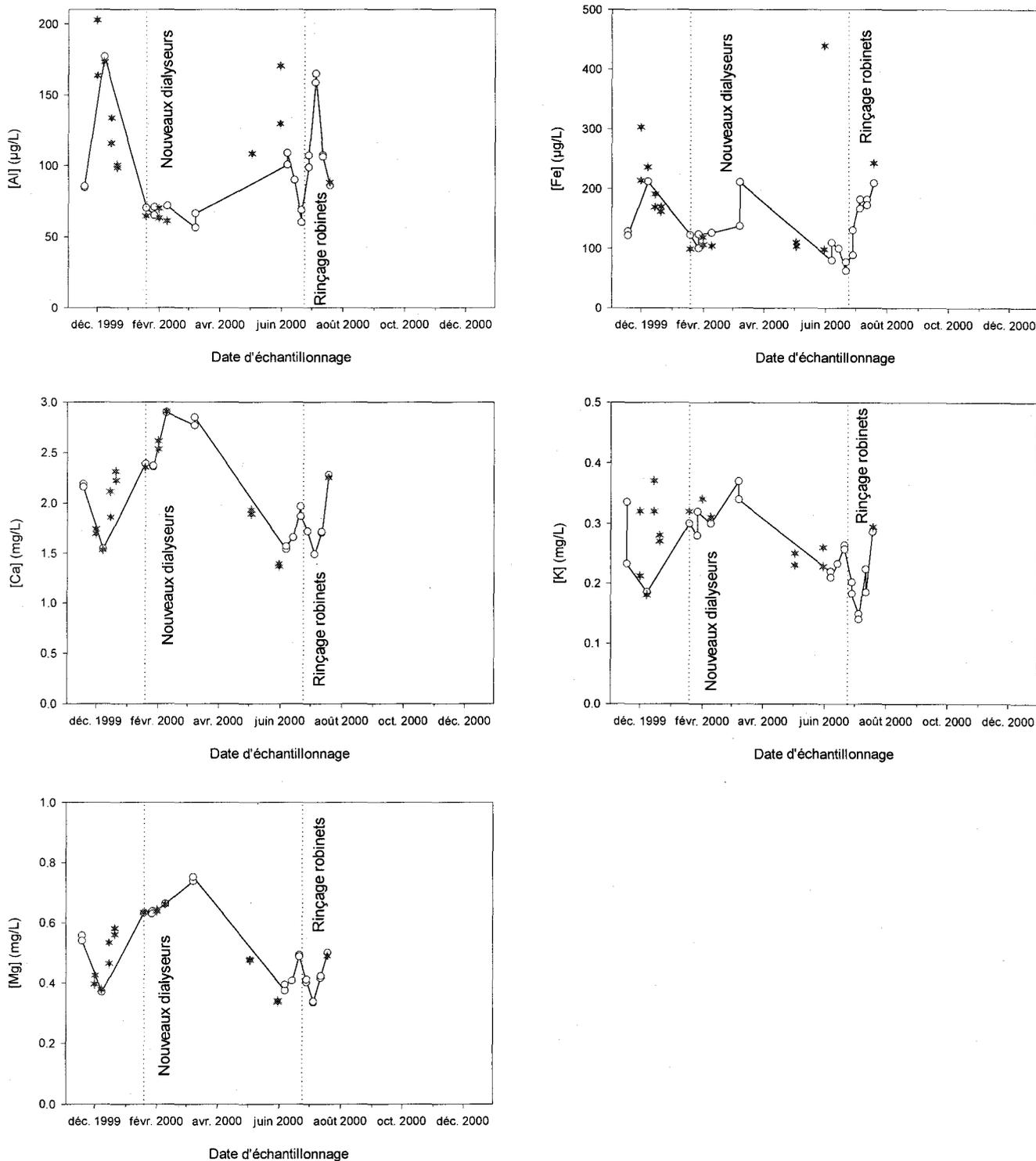


Figure 5.2: Concentrations d'Al, Fe, Ca, K et Mg mesurées dans des échantillons d'eau de la rivière Jacques-Cartier obtenus par dialyse *in situ* (O) à différentes dates de prélèvement. Les symboles \* indiquent des échantillons obtenus par dialyse *in situ* dans lesquels des particules ont été observées.

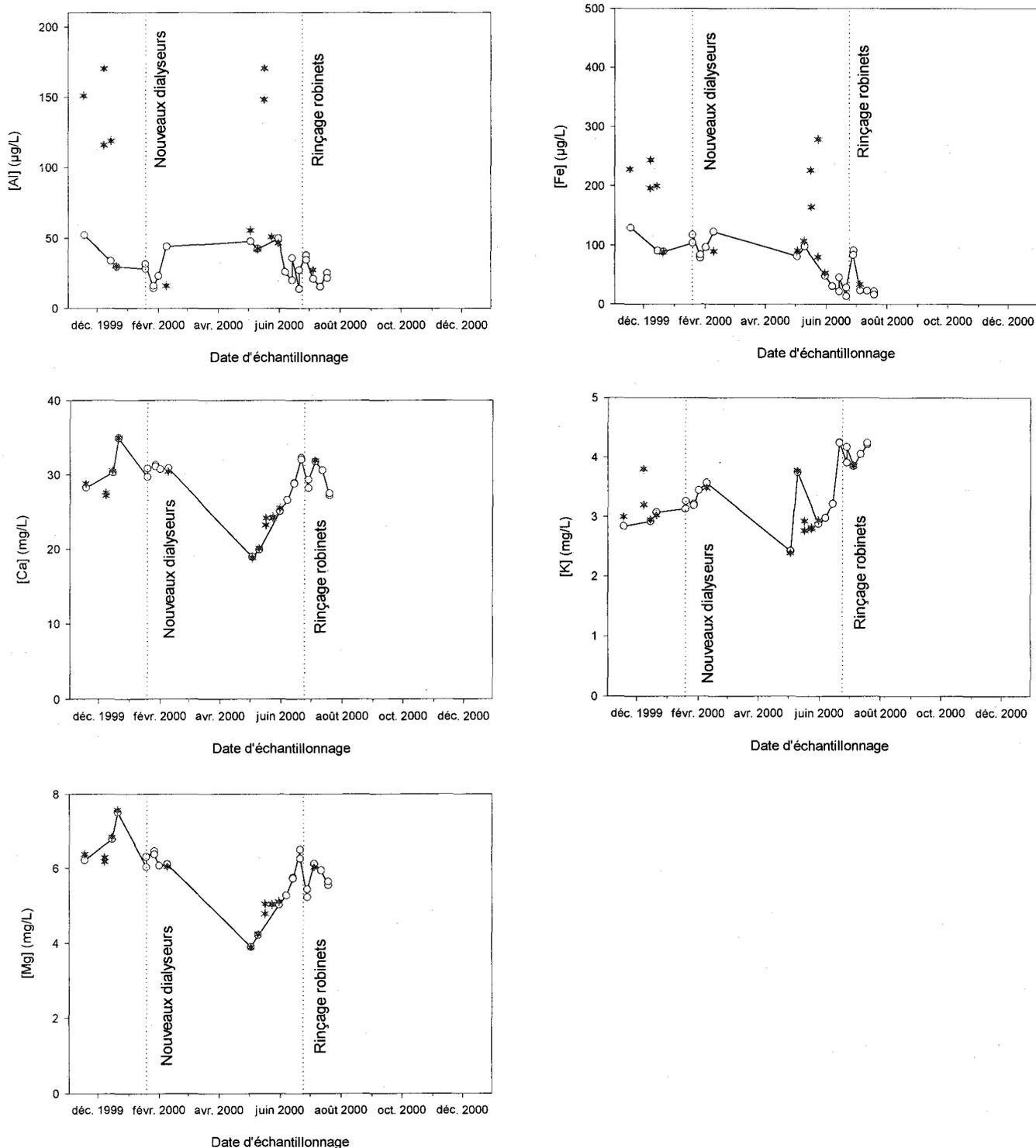


Figure 5.3: Concentrations d'Al, Fe, Ca, K et Mg mesurées dans des échantillons d'eau de la rivière Boyer obtenus par dialyse *in situ* (O) à différentes dates de prélèvement. Les symboles ★ indiquent des échantillons obtenus par dialyse *in situ* dans lesquels des particules ont été observées.

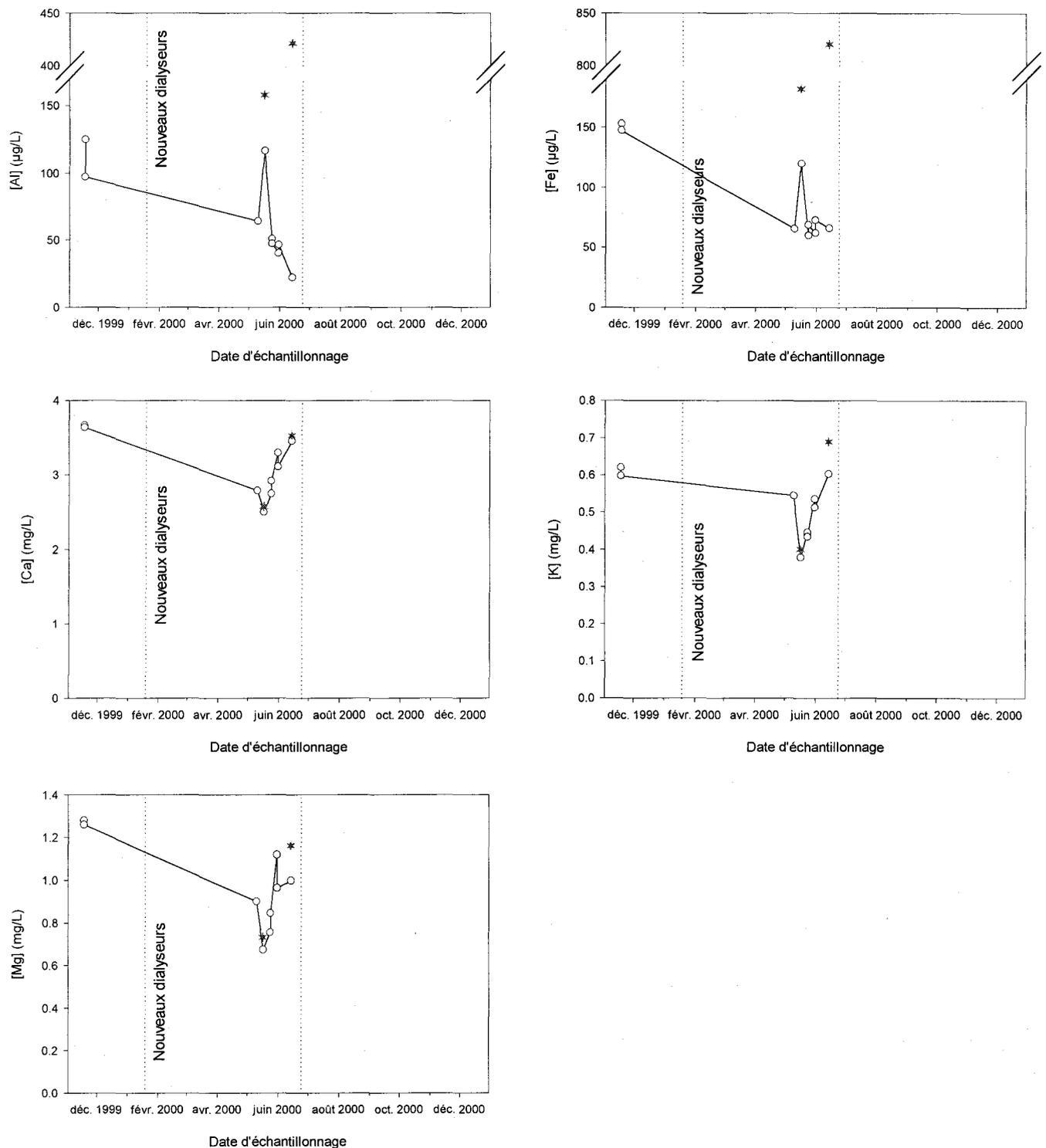
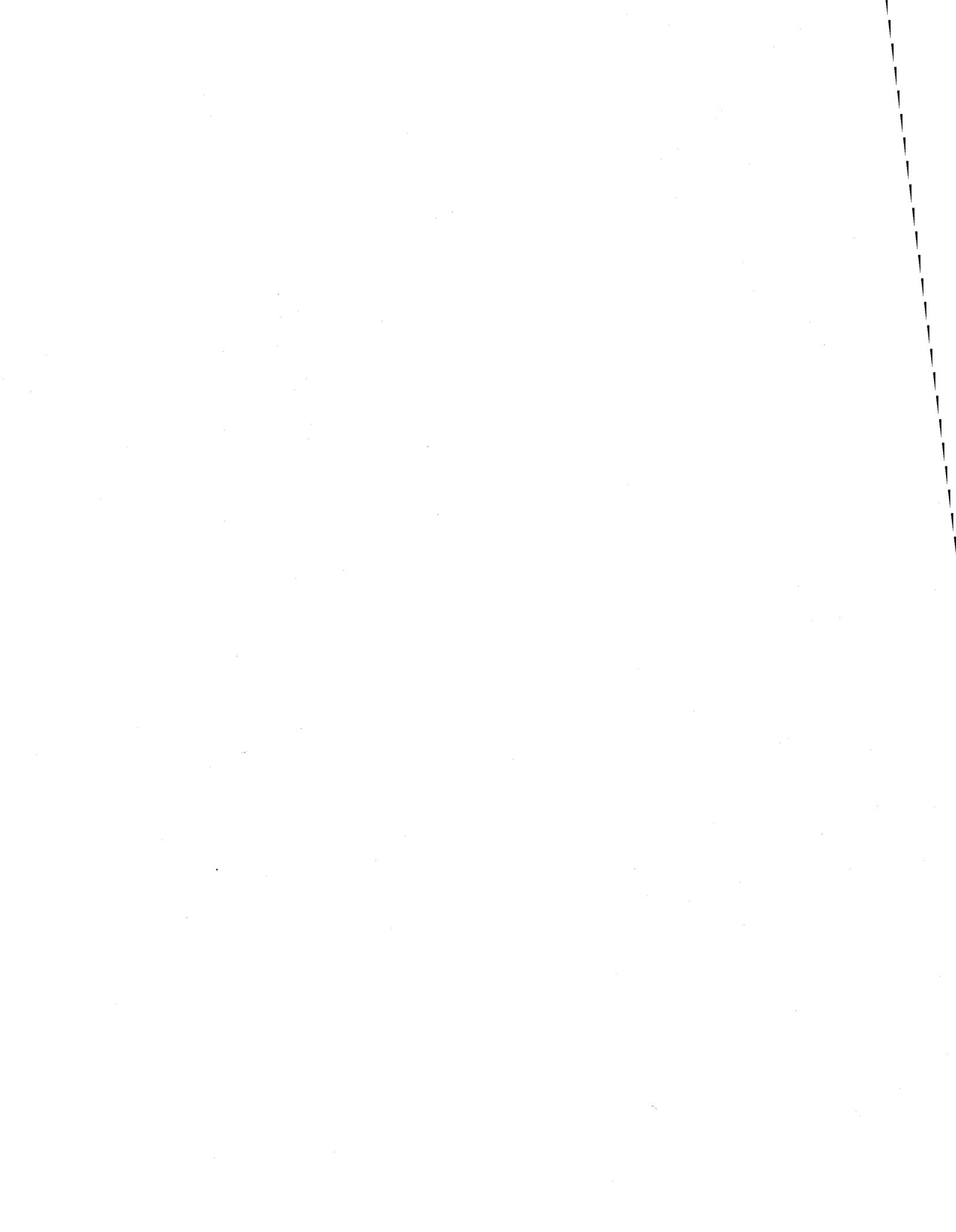


Figure 5.4: Concentrations d'Al, Fe, Ca, K et Mg mesurées dans des échantillons d'eau de la rivière Du Loup obtenus par dialyse *in situ* (O) à différentes dates de prélèvement. Les symboles \* indiquent des échantillons obtenus par dialyse *in situ* dans lesquels des particules ont été observées.



## **CHAPITRE VI: Comparaison des formes de Fe et Al "total extractible" et "soluble à l'acide" avec la forme dissoute obtenue par dialyse *in situ***

Dans cette section, on compare les concentrations de Fe et Al dans des échantillons d'eau récoltés soit par dialyse *in situ* soit selon les procédures d'échantillonnage et de pré-traitement des échantillons utilisées par la Direction du Suivi de l'État de l'Environnement (DSÉE) du Ministère de l'Environnement du Québec dans le passé (objectif 6). Les concentrations de Fe et Al mesurées dans les échantillons d'eau obtenus par dialyse *in situ* sont celles mêmes qui sont présentées dans les Figures 4.3d et 4.3e du Chapitre IV.

### **6.1 MÉTHODOLOGIE**

Les échantillons d'eau considérés dans cette section ont tous été obtenus du puits de la station de pompage de la ville de Lévis (voir la section 2.3). Au moment d'écrire ce rapport, les échantillons d'eau prélevés selon la procédure de la DSÉE dans les rivières Jacques-Cartier, Boyer et Du Loup n'avaient pu être analysés par le CEAEQ.

#### **6.1.1 Méthodes d'échantillonnage**

Le montage et la vidange des dialyseurs, ainsi que les étapes de décontamination du matériel sont décrits dans la section 2.2; le déploiement des dialyseurs est décrit dans la section 4.1.1.

La procédure utilisée par la DSÉE pour le prélèvement d'échantillons d'eau destinés aux mesures de Fe et Al "total extractible" et "soluble à l'acide" est la suivante. De l'eau était prélevée dans le puits de la station de pompage avec une bouteille Van Dorn horizontale afin de rincer et remplir une bouteille de HDPE de 4L. Cette bouteille avait préalablement été décontaminée par trois rinçages à l'acide HNO<sub>3</sub> 15%, sept rinçages à l'eau ultra pure et remplie d'eau ultra pure. Un volume de 2L de cet échantillon était ensuite transféré dans une bouteille de LDPE de 2L (préalablement décontaminée comme la bouteille de 4L précédente) en prenant soin de l'agiter périodiquement durant le transfert. Trois bouteilles de 125mL en LDPE, décontaminées selon la procédure décrite à la section 2.2.3 et préacidifiées avec 1mL de HNO<sub>3</sub> Seastar 20% (v/v), étaient ensuite remplies à partir de la bouteille de 2L puis placées dans un sac de plastique et conservées à 4°C.

#### **6.1.2 Méthodes d'analyse**

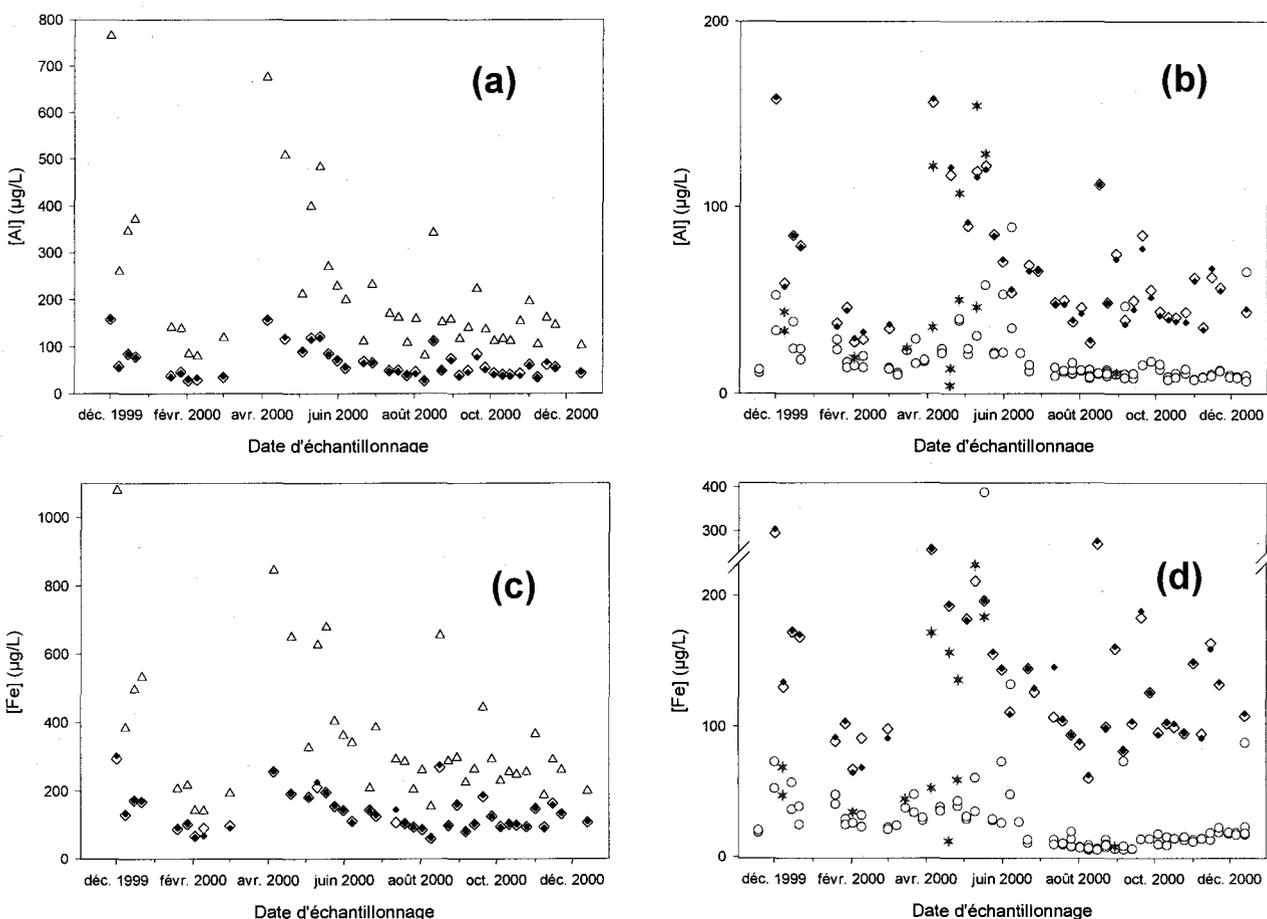
Les contenus des 3 bouteilles de 125 mL obtenus selon la procédure du DSÉE décrite ci-haut ont été traités de la façon suivante. Après une période d'attente variant entre 16 et 24 h, le contenu de deux des trois bouteilles était filtré avec des membranes (polysulfone Supor® de Gelman), l'un avec une membrane de 0.45 µm et l'autre avec une membrane de 0.1 µm. Les bouteilles étaient agitées vigoureusement pendant 15 secondes avant la filtration et le système de filtration était rincé sous vide en y versant une aliquote de 5mL. Par la suite, la totalité de l'échantillon était versée dans l'entonnoir de filtration et la bouteille contenant l'échantillon à l'origine était rincée 7 fois à l'eau ultra pure afin de pouvoir l'utiliser pour récolter le filtrat. Les deux échantillons d'eau ainsi obtenus étaient utilisés pour y doser le Fe et Al "soluble à l'acide". La troisième bouteille était gardée sans que son contenu ne soit filtré. Ce dernier échantillon servait à y doser le Fe et Al "total extractible".

Les analyses de Fe et Al ont été effectuées sur tous les échantillons (peu importe la procédure d'échantillonnage et de pré-traitement des échantillons) par spectrophotométrie d'émission

atomique au plasma d'argon (ICP-OES; Perkin-Elmer modèle Optima 3000DV) selon les méthodes décrites dans le document de référence CEAEQ (1999) "Eaux; Détermination des métaux par spectrométrie d'émission au plasma d'argon".

## 6.2 RÉSULTATS ET DISCUSSION

La Figure 6.1 montre la comparaison des concentrations de Fe et Al obtenues selon les diverses méthodes d'échantillonnage et de pré-traitement. On y voit: i) une comparaison des concentrations de métal "total extractible" avec celles de métal "soluble à l'acide" pour Al (Figure 6.1a) et Fe (Figure 6.1c) et, ii) une comparaison des concentrations de ces deux dernières formes de métaux avec les concentrations mesurées dans les échantillons d'eau obtenus par dialyse *in situ* pour Al (Fig 6.1b) et Fe (Fig. 6.1d). Comme attendu, on observe que les valeurs de Fe et Al "total extractible" sont plus élevées que celles de ces métaux "soluble à l'acide". Comme on s'y attendait aussi, les concentrations de Fe et Al mesurées dans les échantillons d'eau obtenus par dialyse *in situ* sont plus faibles que celles de ces métaux "total extractible" et "soluble à l'acide", particulièrement si on considère la période du 26 juin 2000 au 15 décembre 2000 qui est la plus fiable pour les raisons exposées à la section 4.2.2.



**Figure 6.1:** Comparaison entre elles (a et c) des concentrations de Fe et Al "total extractible" (Δ) et "soluble à l'acide" filtré sur 0.45µm (◇) et sur 0.1µm (◆) et le "soluble à l'acide avec (b et d) les concentrations de Fe et Al dans les échantillons d'eau récoltés par dialyse *in situ* (○). Les symboles ★ indiquent des échantillons récoltés par dialyse *in situ* dans lesquels des particules ont été observées.

**CHAPITRE VII: Applicabilité de la dialyse *in situ* dans un réseau d'acquisition de données**

Les résultats de cette étude nous montrent que la dialyse *in situ* permet d'obtenir, pour des métaux traces, des résultats semblables à ceux obtenus lorsque des techniques propres élaborées sont utilisées pour le prélèvement des échantillons d'eau et leur filtration (voir la section 4.2.2). Ils montrent aussi que le personnel du ministère possède la compétence et l'instrumentation nécessaires pour mener à bien l'échantillonnage et la mesure des concentrations de métaux, même à des concentrations plus faibles que les critères actuels de qualité de l'eau (voir la section 4.2.1). Les concentrations de métaux traces mesurées dans ce travail se situaient près des limites de détection de l'appareillage disponible au ministère et il est probable qu'il en sera ainsi lors des études futures de milieux aquatiques peu ou pas pollués par des métaux traces. Les mesures au laboratoire seraient facilitées (et probablement de meilleure qualité) si le personnel avait accès à un appareil comme l'ICP-MS qui autorise, du moins pour certains métaux, de meilleures limites de détection que l'AAFG. On en conclut que le ministère peut envisager d'intégrer à son réseau d'acquisition de données en rivières la mesure de concentrations de métaux traces en utilisant la dialyse *in situ* comme moyen d'obtention des échantillons d'eau.

Il faut cependant être conscients que déterminer correctement les concentrations de métaux traces dans l'eau en milieu naturel implique plusieurs étapes de préparation qui exigent beaucoup de soin et de minutie; c'est d'autant plus vrai pour les milieux aquatiques peu ou pas contaminés en métaux traces. Les déterminations de concentrations de métaux traces en milieux naturels ne seront donc jamais des mesures de routine. Ainsi, le choix d'une technique d'échantillonnage pour l'analyse de métaux traces dépend des objectifs de l'utilisateur, de l'information recherchée et des ressources disponibles. On peut comparer la dialyse *in situ* avec les techniques propres classiques de manière à ce que la technique choisie soit appropriée aux besoins de l'utilisateur:

- La méthode de décontamination du matériel est très similaire pour les deux techniques. Le temps nécessaire à la préparation et la vidange des dialyseurs correspond à peu de choses près au temps de nettoyage de la pompe et du matériel de filtration requis par la technique classique. Par contre, la possibilité de gérer plusieurs échantillons obtenus par dialyse *in situ* dans une même journée, contrairement à la méthode classique, est un avantage.
- Les techniques classiques mènent à des mesures de concentrations ponctuelles de métaux dissous, alors que la dialyse *in situ*, à cause du temps d'équilibration requis, a tendance à amortir les variations temporelles de concentration.
- La dialyse *in situ* ne permet de mesurer que des concentrations de métaux ou autres constituants dissous, contrairement aux méthodes classiques qui permettent d'obtenir également des informations sur la quantité et la qualité des particules récoltées sur le filtre, incluant les concentrations de métaux particulaires.
- La dialyse *in situ* nécessite deux sorties sur le terrain (déploiement et récolte) alors que l'échantillonnage par la technique classique s'effectue en une seule journée.
- Certains résultats suggèrent que la présence de forts courants et de concentrations élevées de particules peut détériorer les membranes et amener une contamination des échantillons d'eau dans les dialyseurs par des particules (voir section 4.2.2). La technique classique ne présente pas ce type de problème.

- D'autres résultats nous suggèrent une contamination en zinc de l'ordre de 1 µg/L dans les échantillons d'eau obtenus par dialyse *in situ*. Pour le moment, nous ne connaissons pas avec certitude la raison de cette contamination. Elle est toutefois plus faible que le critère de qualité de l'eau pour ce métal.
- Pour les techniques classiques, la filtration se fait sous pression d'azote, dans un environnement contrôlé pour éviter les contaminations, alors que pour la dialyse, elle se fait *in situ*, lors du déploiement des dialyseurs, minimisant ainsi les dangers de contamination. Si par inadvertance des contaminations sous forme dissoute s'étaient introduites lors de la préparation des dialyseurs, elles auront tendance à s'éliminer lors du déploiement des dialyseurs.
- La filtration au laboratoire peut mener à un colmatage des filtres et à une aggrégation des particules, ce qui peut conduire à une variation de la concentration de métal dissous en fonction du volume filtré. Ce problème est minimisé avec de la dialyse *in situ*, puisque la filtration est passive.
- Pour éviter les changements de phase des métaux, la filtration en laboratoire, pour les méthodes classiques, doit se faire peu de temps après le prélèvement des échantillons d'eau. Cette exigence limite le prélèvement d'échantillons à des endroits situés près de laboratoires possédant les facilités nécessaires à une filtration propre ou oblige à faire l'acquisition d'un laboratoire propre mobile. Ce problème n'existe pas pour la dialyse *in situ*.

Dans l'optique où la dialyse *in situ* serait retenue par le ministère comme moyen d'échantillonner des cours d'eau pour y mesurer les concentrations de métaux traces, nous nous permettons de faire les observations suivantes.

### **Personnel**

- Pour prévenir les dangers de contamination, il serait souhaitable que le personnel impliqué dans les diverses étapes qui mènent au résultat final soit stable: cette précaution est valable autant pour le personnel attitré aux opérations de nettoyage du matériel incluant les dialyseurs, au montage des dialyseurs, à leur déploiement et à leur vidange que pour le personnel préposé au dosage des métaux et à la vérification de la qualité des analyses.
- Si on compte mesurer des concentrations de métaux traces dans les échantillons d'eau obtenus par dialyse *in situ*, on devrait exclure toute possibilité de confier à des observateurs sur place l'installation des dialyseurs et leur manipulation.
- Si on maintient l'ensemble de la procédure actuelle qui permet d'obtenir des échantillons d'eau par dialyse *in situ*, il serait bon que la vidange des dialyseurs se fasse sous la responsabilité du technicien de laboratoire qui s'occupera des analyses.
- Étant donné les nombreuses possibilités d'artefacts dans les déterminations de métaux traces, il serait bon que le responsable de projet qui a commandé au laboratoire les analyses de métaux traces examine régulièrement la vraisemblance des résultats de façon à identifier rapidement des reprises de mesures ou des modifications à apporter à l'une ou l'autre des diverses étapes qui mènent aux résultats.

**Méthodes**

- Un temps d'équilibration des dialyseurs de 48 h dans le milieu aquatique est nécessaire pour les dialyseurs actuels (voir section 3.2.3). Des temps plus longs favorisent l'élimination de contaminations qui peuvent se glisser lors de la préparation.
- Un temps d'attente de 48h entre la récolte des dialyseurs et leur vidange n'affecte pas les concentrations d'éléments comme Ca, K, Fe et Al même si les dialyseurs ne sont pas nettoyés après leur récolte (voir la section 3.2.4). Nous n'avons pu vérifier de façon concluante si c'était aussi le cas pour les métaux traces. Il serait important de clarifier ce point.
- Un nettoyage trop vigoureux des dialyseurs avec de l'eau ultrapure lors de leur récolte peut diluer l'échantillon d'eau dans le dialyseur (voir la section 3.2.4).
- Des résultats semblables ont été obtenus qu'on utilise des filtres de 0.1  $\mu\text{m}$  ou de 0.45  $\mu\text{m}$  lors du montage des dialyseurs (voir la section 4.2.2).
- Il serait bon d'installer au moins deux dialyseurs à chaque fois qu'on veut déterminer les concentrations de métaux dans un cours d'eau. Une divergence des résultats entre les différents dialyseurs est indicative d'une contamination. Pour accepter un résultat, on pourrait se fixer un critère d'acceptabilité (e.g.  $\pm 10\%$  de la valeur moyenne).
- Le "design" des dialyseurs pourrait être modifié pour comprendre plusieurs cellules plus petites que la cellule unique actuelle. Il y aurait sans doute moins de danger de briser la membrane. On pourrait alors récolter les échantillons en perforant la membrane avec un embout de pipette propre installé sur une micro pipette plutôt qu'en vidangeant le contenu des cellules avec un tube installé sur le dialyseur après sa récolte. Cette procédure, plus simple que la procédure actuelle, pourrait être appliquée sur le terrain et il n'est pas dit qu'elle causerait une contamination plus grande que le système de vidange actuel. Un avantage supplémentaire serait aussi qu'on pourrait obtenir plusieurs échantillons d'un seul dialyseur. Un volume d'eau de 4 mL nous permet couramment, à INRS-Eau, de doser l'ensemble des métaux étudiés ici.
- Dans le cas où le ministère voudrait échantillonner des eaux anoxiques, il serait nécessaire d'enlever l'oxygène présent dans le plastique des dialyseurs et dans l'eau contenue dans les cellules avant de procéder à l'installation des dialyseurs. Cette procédure est assez longue parce que la diffusion des gaz dans le plastique est lente. La présence de traces d'oxygène dans le dialyseur peut être la cause de réactions rédox dans les cellules des dialyseurs, ce qui peut modifier les concentrations de métaux qu'on veut mesurer Carignan *et al.*, 1994).

La procédure de décontamination du matériel de laboratoire retenue par le CEAEQ est celle décrite par Cossa *et al.* (1996) (section 2.2.3). Cette procédure est sûrement bonne, mais elle pourrait, à notre avis, être allégée pour diminuer le temps et les coûts impliqués. Par exemple, à INRS-Eau on n'utilise que des bouteilles neuves qui ont subi un trempage dans l'acide  $\text{HNO}_3$  25% (v/v) dédié à cet usage seulement et renouvelé fréquemment. Cette étape est suivie de nombreux (5-7) rinçages à l'eau ultra pure, d'un trempage dans l'eau ultra pure pour terminer avec plusieurs (5-7) rinçages à l'eau ultra pure.



## RÉFÉRENCES

- Benoît G. (1994). Clean Technique measurement of Pb, Ag, and Cd in freshwater: A redefinition of metal pollution. *Environ. Sci. Technol.*, **28** (11): 1987-1991.
- Brandl H. et Hanselman K. W. (1991). Evaluation and application of dialysis porewater samplers for microbiological studies at sediment-water interfaces. *Aquat. Sci.*, **53**: 55-73.
- Bruland K. W., Franks R. P. Knauer G. A. et Martin J. H. (1979) Sampling and analytical methods for the determination of copper, cadmium, zinc, and nickel at the nanogram per liter level in sea water. *Anal. Chim. Acta*, **105**: 233-245.
- Carignan R., St-Pierre S. et Gachter R. (1994) Use of diffusion samplers in oligotrophic lake sediments: Effects of free oxygen in sampler material. *Limnol. Oceanogr.*, **39** (2): 468-474.
- Carignan R. et Nriagu J. O. (1985). Trace metal deposition in the sediments of two lakes near Sudbury, Ontario. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**: 1753-1764.
- Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec (1999) *Eaux; Détermination des métaux par spectrométrie d'émission au plasma d'argon*, Ministère de l'Environnement, Méthode d'analyse MA. 203 - Mét. 3.0.
- Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec (1999) *Gestion des critères d'acceptabilité et émission des certificats d'analyse*, Ministère de l'Environnement, Document de référence DR-09-01-CIS-01, 12 pages.
- Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec (1996) *Lignes directrices concernant l'application des contrôles de qualité en physico-chimie*, Ministère de l'Environnement, Document de référence DR-12-SCA-01, 31 pages.
- Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec (2000) *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie*, Ministère de l'Environnement, Document de référence DR-12-VMC, 21 pages.
- Coale K. H. et Flegal A. R. (1989). Copper, zinc, cadmium and lead in surface waters of lakes Erie and Ontario. *Sci. Total Environ.*, **87/88**: 297-304.
- Cossa D., Pham T.T., Rondeau B., Quémerais B., Proulx S., Surette C. (1998) *Bilan massique des contaminants chimiques dans le fleuve Saint-Laurent*. Environnement Canada --Région du Québec, Conservation de l'environnement, Centre Saint-Laurent. Rapport scientifique et technique ST-163, 258 pages.
- Cossa D., Rondeau B., Pham T. T., Proulx S., Quémerais B. (1996) *Principes et pratiques d'échantillonnage d'eaux naturelles en vue du dosage de substances et d'éléments présents à l'état de traces et ultra-traces*. Environnement Canada -- Région du Québec, Conservation de l'environnement, Centre Saint-Laurent. Document de travail DT-5, 28 pages.

## RÉFÉRENCES

---

- Croteau M.-N., Hare L. Tessier A. (1998). Refining and testing a trace metal biomonitor (*Chaoborus*) in highly acidic lakes. *Environ. Sci. Technol.*, **32**: 1348-1353.
- Flegal A. R., Nriagu J. O., Niameyer S. et Coale K. H. (1988). Isotopic tracers of lead contamination in the Great Lakes. *Nature*, **339**: 455-458.
- Gill G. A. et Fitzgerald W. F. (1985) Mercury sampling of ocean waters at the picomolar level. *Deep-Sea Res.*, **32**: 287-297.
- Hébert S. (1997) *Qualité des eaux du bassin de la rivière Jacques-Cartier, 1979 à 1996*. Direction des écosystèmes aquatiques, Ministère de l'environnement et de la Faune, EN970239, ISBN 2-550-31911-7, 38 p.
- Hesslein R. H. (1976). An in situ sampler for close interval pore water studies. *Limnol. Oceanogr.*, **21**: 912-914.
- Horowitz A. J., Lum K. R., Garbarino J. R., Hall G. E., Lemieux C. et Demas C. R. (1996). Problems associated with using filtration to define dissolved trace element concentrations in natural water samples. *Environ. Sci. Technol.*, **30**: 954-963.
- Hurley J. P., Shafer M. M., Cowell S. E., Overdier J. T., Hughes P. E. et Armstrong D. E. (1996) Trace metal assessment of Lake Michigan tributaries using low-level techniques. *Environ. Sci. Technol.*, **30**: 2093-2098.
- Lachance M., Duchemin M. et Campbell P. G. C. (1993). *Validation des données relatives aux concentrations des métaux dans l'eau des rivières du Québec*. INRS-Eau, rapport scientifique No 387 pour le MENVIQ.
- Laflamme D.; Piché I.; Michaud A.; Bédard Y.; Trecia G.; Laroche R.; Champagne L.; Gouin J.-M. (1998) *Situation environnementale du bassin de la rivière Boyer*. Ministères de l'environnement et de la faune, de l'agriculture, des pêcheries et de l'alimentation en collaboration avec Saint-Laurent Vision 2000 et le Groupe d'intervention pour la restauration de la Boyer, EN981281, ISBN 2-550-33688-7, 202 p.
- Li, Y.H.; Gregory, S., (1974) Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **38**: 703-714.
- Nolting R. F. et de Jong J. T. M. (1994) Sampling and analytical methods for the determination of trace metals in surface seawater. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **57**: 189-196.
- Nriagu J. O., Lawson G., Wong H. K. T. et Azcue J. M. (1993) A protocol for minimizing contamination in the analysis of trace metals in Great Lakes waters. *J. Great Lakes Res.*, **19**: 175-182.
- Papelis C., Haynes K.F., Leckie J.O. (1988) HYDRAQL: A program for the computation of chemical equilibrium composition of aqueous batch systems including surface complexation modeling of ion adsorption at the oxide/solution interface. Stanford Univ. Dep. Civ. Eng. Tech. Rep. 306.

Robitaille P. (1997) *Qualité des eaux des bassins des rivières Maskinongé et Du Loup, 1979 à 1996*. Direction des écosystèmes aquatiques, Ministère de l'Environnement et de la Faune, EN970057, ISBN 2-550-31244-9, 70 p.

Taylor H.E., Shiller A.M. (1995) Mississippi River methods comparison study: Implications for water quality monitoring of dissolved trace elements. *Environ. Sci. Technol.*, **29** (5): 1313-1317.

Teasdale P. R., Batley G. E., Apte S. C. et Webster I. T. (1995) Pore water sampling with sediment peepers. *Trends Anal. Chem.*, **14**: 250-256.

Tessier A., Carignan R., Belzile N. (1994) Processes Occuring at the Sediment-Water Interface: Emphasis on Trace Elements Dans *Chemical and Biological Regulation of Aquatic Systems*, Buffle J. et DeVitre R. R., Eds. (Boca Raton, Lewis Publishers) pp. 137-173.

Windom H.L., Byrd J.T., Smith R.G. et Huan F. (1991) Inadequacy of NASQUAN data for assessing metal trends in the Nation's Rivers. *Environ. Sci. Technol.*, **25** (6): 1137-1142.

Wong C. S., Cretney W. J., Piuze J. et Christensen P. (1977). Clean laboratory methods to achieve contaminant-free processing and determination of ultra-trace samples in marine environmental studies. National Bureau of Standards Special Publication, 464: 249- 258.

Zhang, H.; Davison, W., (1995) Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurements of trace metals in aqueous solutions. *Anal. Chem.*, **67**: 3391-3400.



**ANNEXES****A-1 DÉRIVATION DES ÉQUATIONS POUR MODÉLISER LA CONCENTRATION DANS LES DIALYSEURS****A-1.1 Cas où on suit la diminution de la concentration**

L'échange des ions présents initialement dans la cavité d'un dialyseur avec la solution du milieu externe peut être modélisé si on suppose que la solution externe et la solution interne sont bien agitées. La diffusion à travers la membrane filtrante devient alors l'étape déterminante (Brandl et Hanselmann, 1991).

La variation de la masse d'un soluté dans la cavité d'un dialyseur ( $dQ/dt$ ; mol/s) due à la diffusion du soluté à travers la membrane filtrante de l'intérieur vers l'extérieur de la cavité est donnée par:

$$(A-1) \quad \frac{dQ}{dt} = A \cdot F \quad \text{ou} \quad V \cdot \frac{dC}{dt} = A \cdot F$$

où  $A$ : aire de la membrane exposée ( $\text{cm}^2$ )

$V$ : volume du compartiment du dialyseur ( $\text{cm}^3$ )

$dC/dt$ : variation de la concentration du soluté dans la cavité du dialyseur ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ )

$F$ : flux du soluté à travers la membrane décrit par la première loi de diffusion de Fick, selon l'équation A-2 ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )

$$(A-2) \quad F = -D_{\text{eff}} \frac{dC}{dx} \quad \text{ou} \quad F = -D_{\text{eff}} \frac{\Delta C}{l}$$

où  $D_{\text{eff}}$ : coefficient de diffusion effectif de l'ion étudié ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$\Delta C$ : différence de concentration à travers la membrane ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ) =  $C - C_{\text{ext}}$ ,

où  $C_{\text{ext}}$ : concentration du soluté à l'extérieur de la cavité du dialyseur

$C$ : concentration du soluté dans la cavité du dialyseur

$l$ : épaisseur de la membrane (cm)

Si on combine les équations A-1 et A-2, on obtient:

$$(A-3) \quad \frac{dC}{dt} = -\frac{A \cdot D_{\text{eff}}}{V \cdot l} (C - C_{\text{ext}})$$

On intègre l'équation A-3 pour la condition  $C=C_i$  à  $t=0$ , on obtient l'équation A-4, qui correspond à l'équation 3.1, énoncée à la section 3.2.2:

$$(A-4) \quad C = C_{\text{ext}} + (C_i - C_{\text{ext}}) \cdot e^{-\left(\frac{A \cdot D_{\text{eff}} \cdot t}{V \cdot l}\right)}$$

où  $C_i$ : concentration initiale dans la cavité du dialyseur

**A-1.2 Cas où on suit l'augmentation de la concentration**

Le même développement mathématique qu'à la section A-1.1 s'applique dans le cas où on suit l'augmentation de la concentration à l'intérieur de la cavité des dialyseurs. La différence vient des conditions limites lors de l'intégration de l'équation A-3.

Dans ce cas-ci,  $C=0$  à  $t=0$  et  $C \rightarrow C_{ext}$  à  $t \rightarrow \infty$ , et on obtient l'équation A-5, qui correspond à l'équation 3.2 énoncée à la section 3.2.2:

$$(A-5) \quad C = C_{ext} \cdot \left( 1 - e^{-\left(\frac{A \cdot D_{eff} \cdot t}{V \cdot l}\right)} \right)$$

## A-2 MÉTHODE D'ANALYSE DE MÉTAUX TRACES PAR ABSORPTION ATOMIQUE AVEC FOURNAISE DE GRAPHITE (AAFG)

Cette méthode s'applique à la détermination du cadmium, cuivre, chrome, arsenic, nickel, plomb et zinc dans les eaux souterraines, les eaux de surface et l'eau potable.

### A-2.1 Domaine d'application

Les plages de linéarité de l'étalonnage pour chaque élément sont données dans le Tableau A-2.1. Ces domaines d'application peuvent être étendus en effectuant les dilutions appropriées.

### A-2.2 Principe et théorie

L'échantillon est dosé à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique avec fournaise de graphite (AAFG: Varian, SpectrAA, modèle AA402 avec correcteur Zeeman, modèle GTA96)

Une portion de l'échantillon est injectée dans le tube de graphite et subit trois traitements à des températures différentes: le séchage, la minéralisation et l'atomisation. L'absorbance des particules atomisées est mesurée à une longueur d'onde spécifique pour chaque élément.

### A-2.3 Fiabilité

Les termes relatifs à la fiabilité des méthodes qui se retrouvent au Tableau A-2.1 sont définis dans le document de référence DR-12-VMC du CEAEQ (2000).

**Tableau A-2.1:** Domaine d'application, limites de détection (LDM) et de quantification (LQM) de la méthode, fiabilité, justesse et pourcentage de récupération pour chaque métal.

	<b>Cd</b>	<b>Cu</b>	<b>Cr</b>	<b>As</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
DOMAINE (µg/L)	0-0.2	0-5	0-4	0-3	0-2.5	0-4	0-2.5
LDM (µg/L)	0.006	0.13	0.05	0.09	0.2	0.05	0.07
LQM (µg/L)	<b>0.02</b>	<b>0.44</b>	<b>0.15</b>	<b>0.21</b>	<b>0.46</b>	<b>0.19</b>	<b>0.22</b>
FIABILITÉ							
Sensibilité (Abs/µg/L)	0.55	0.054	0.072	0.034	0.027	n.d.	0.069
Réplicabilité (µg/L)	±0.0014	±0.034	±0.010	±0.019	±0.032	n.d.	±0.016
Répétabilité (µg/L)	±0.0013	±0.044	±0.015	±0.050	±0.035	n.d.	±0.037
JUSTESSE (%)	102±2	98±2	103±3	105±5	97±3	n.d.	114±14
% RÉCUPÉRATION	107±8	118±19	113±11	93±11	95±17	n.d.	110±14

n.d.: non déterminé

### A-2.4 Conservation

Les procédures pour la préparation du matériel comportent de nombreuses étapes qui doivent être rigoureusement suivies afin de prévenir la contamination des échantillons et des étalons (voir section 2.2). Tous les échantillons doivent être conservés à 4°C.

### A-2.5 Appareillage

Les marques de commerce apparaissant ci-dessous ne sont mentionnées qu'à titre indicatif.

- Spectrophotomètre d'absorption atomique: Varian, modèle SpectrAA-40 à correcteur Zeeman
- Atomiseur électrothermique: Varian, modèle GTA-96 à échantillonneur automatique
- Station de travail: Varian, modèle DS-15
- Lampes à cathode creuse: Cd, Cu, Cr, As, Ni, Pb, Zn
- Gaz: argon
- Imprimante

### A-2.6 Réactifs et étalons

- 1° Eau: eau ultrapure déminéralisée de résistance égale ou supérieure à 18 M $\Omega$  cm.
- 2° Acide nitrique: ultra pur Seastar<sup>TM</sup>, HNO<sub>3</sub> (CAS: 07697-37-2).
- 3° Solution étalon Cd 1000mg/L: qualité spectroscopique
- 4° Solution étalon Cu 1000mg/L: qualité spectroscopique
- 5° Solution étalon Cr 1000mg/L: qualité spectroscopique
- 6° Solution étalon Ni 1000mg/L: qualité spectroscopique
- 7° Solution étalon Pb 1000mg/L: qualité spectroscopique
- 8° Solution étalon Zn 1000mg/L: qualité spectroscopique
- 9° Solution de chlorure de lanthane LaCl<sub>3</sub> 10% (m/v): CAS: 10025-84-0

10° Solution La 1000mg/L

Dans une fiole jaugée de 50mL, diluer 885 $\mu$ L de la solution de chlorure de lanthane 10% (cf. 9°) dans environ 30 mL d'eau ultra pure et compléter au trait de jauge avec de l'eau ultra pure.

11° Solution Pd 10000mg/L: Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dans HNO<sub>3</sub> 15%, haute pureté Perkin Elmer

12° Solution Pd 1000mg/L

Mélanger 1mL de solution Pd 10000mg/L (cf. 11°) avec 9 mL d'eau ultra pure

13° Modificateur de matrice Pd:Ni:La

Mélanger un volume égal de Pd 1000mg/L (cf. 12°), de Ni 1000mg/L (cf. 6°) et de La 1000mg/L (cf. 10°).

14° Arséniate de sodium dibasique: Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (CAS: 10048-95-0)

15° Solution étalon As 1000mg/L

Dissoudre 0.2082g de Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (cf. 14°) dans environ 25mL d'eau ultra pure et compléter à 50mL.

16° Acide ortho-phosphorique 85% : qualité ACS H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (CAS: 7664-38-2)

17° Solution H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1000mg/L

Diluer 35 $\mu$ L d'acide ortho-phosphorique 85% (cf. 16°) dans 50 mL d'eau ultra pure.

18° Nitrate d'ammonium: qualité ACS NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (CAS: 6484-52-2)

19° Solution NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 10% (m/v)

Dissoudre 5g de nitrate d'ammonium (cf. 18°) dans 50 mL d'eau ultra pure.

20° Modificateur de matrice MIX-3

Mélanger un volume égal de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1000mg/L (cf. 17°), de HNO<sub>3</sub> ultra pur (cf. 2°) et de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 10% (cf. 19°).

21° Blanc analytique 0.2% HNO<sub>3</sub> (v/v)

Dans une fiole jaugée de 250mL, ajouter environ 200mL d'eau ultra pure. À l'aide d'une pipette munie d'un embout décontaminé, introduire 500 $\mu$ L d'acide nitrique (cf.2°) et compléter au trait de jauge avec de l'eau ultra pure.

22° Solutions étalons de Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn, As de 1000 $\mu$ g/L; 0.2% HNO<sub>3</sub>

Pour chaque élément, utiliser une fiole jaugée de 500mL contenant environ 400mL d'eau ultra pure. Introduire dans chaque fiole, 1mL de HNO<sub>3</sub> (cf. 2°) et 500 $\mu$ L de la solution étalon de 1000mg/L correspondante (cf. 3° à 8° et 15°). Compléter au trait de jauge avec de l'eau ultra pure.

23° Solutions étalons de Cd et Cu de 5 $\mu$ g/L

Dans une fiole jaugée de 100mL en polypropylène décontaminée, ajouter environ 50mL d'eau ultra pure. À l'aide d'une pipette munie d'un embout décontaminé, introduire 500 $\mu$ L de solution étalon de Cd ou de Cu 1000 $\mu$ g/L (cf.22°), 200 $\mu$ L de HNO<sub>3</sub> (cf. 2°) et compléter au trait de jauge avec de l'eau ultra pure.

24° Solutions étalons de Cd de 0.200, 0.150, 0.100, 0.050, 0.025  $\mu$ g/L

Pour chaque étalon, préparer une fiole jaugée de 100mL en polypropylène décontaminée et y ajouter environ 50mL d'eau ultra pure. À l'aide d'une pipette munie d'embouts décontaminés, introduire  $x$   $\mu$ L de la solution étalon de Cd 5 $\mu$ g/L (cf. 23°), 200 $\mu$ L de HNO<sub>3</sub> (cf. 2°) et compléter au trait de jauge avec de l'eau ultra pure. Les valeurs de  $x$  sont de 500 $\mu$ L (étalon 0.025 $\mu$ g/L), 1000 $\mu$ L (étalon 0.050 $\mu$ g/L), 2000 $\mu$ L (étalon 0.100 $\mu$ g/L), 3000 $\mu$ L (étalon 0.150 $\mu$ g/L) et 4000 $\mu$ L (étalon 0.200 $\mu$ g/L).

25° Solution étalon de Cr de 4 $\mu$ g/L

Dans une fiole jaugée de 100mL en polypropylène décontaminée, ajouter environ 50mL d'eau ultra pure. À l'aide d'une pipette munie d'un embout décontaminé, introduire 400 $\mu$ L de solution étalon de Cr 1000 $\mu$ g/L (cf.22°), 200 $\mu$ L de HNO<sub>3</sub> (cf. 2°) et compléter au trait de jauge avec de l'eau ultra pure.

26° Solutions étalons de Ni et Zn de 2.5 $\mu$ g/L

Dans une fiole jaugée de 100mL en polypropylène décontaminée, ajouter environ 50mL d'eau ultra pure. À l'aide d'une pipette munie d'un embout décontaminé, introduire 250 $\mu$ L de solution étalon de Ni ou de Zn 1000 $\mu$ g/L (cf.22°), 200 $\mu$ L de HNO<sub>3</sub> (cf. 2°) et compléter au trait de jauge avec de l'eau ultra pure.

## 27° Solution étalon d'As de 3 µg/L

Dans une fiole jaugée de 100mL en polypropylène décontaminée, ajouter environ 50mL d'eau ultra pure. À l'aide d'une pipette munie d'un embout décontaminé, introduire 300µL de solution étalon d'As 1000µg/L (cf.22°), 200µL de HNO<sub>3</sub> (cf. 2°) et compléter au trait de jauge avec de l'eau ultra pure.

**A-2.7 Protocole d'analyse**

Pour toute série d'échantillons, les recommandations du document de référence DR-12-SCA-01 du CEAEQ (1996) sont suivies. La procédure plus spécifique à l'absorption atomique avec fournaise de graphite qu'on retrouve en Annexe à la section A-3 est aussi utilisée afin d'assurer une fréquence adéquate pour l'insertion d'éléments de contrôle et d'assurance qualité.

- 1° Effectuer la mise sous tension du spectrophotomètre, du poste de travail et de l'atomiseur électrothermique (four).
- 2° Faire circuler l'eau de refroidissement.
- 3° Ouvrir la bonbonne d'argon.
- 4° Ajuster les conditions d'opération de l'appareil selon le Tableau A-2.2.

**Tableau A-2.2.** Conditions d'opération pour l'analyse de Cd, Cu, Cr, As, Ni, Pb et Zn par AAFG.

	<b>Cd</b>	<b>Cu</b>	<b>Cr</b>	<b>As</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
# Programme	13	9	15	26	19	23	29
Mesures de pics	surface	surface	surface	surface	hauteur	surface	surface
Courant de lampe (mA)	4	4	7	8	8	5	5
Largeur de fente (nm)	0.5	0.5	0.2	0.5	0.2	0.5	1.0
Hauteur de fente	normale	normale	réduite	normale	normale	normale	normale
Longueur d'onde (nm)	228.8	324.8	357.9	193.7	232.0	283.3	213.9
Mode d'injection	premix.	automix.	automix.	automix.	automix.	automix.	automix.
Temps de mesure (s)	2.0	2.0	2.0	4.0	1.0	2.0	1.0
Replica	2	2	2	2	2	1	2
Correction bruit fond	oui						
Absorbance max.	0.70	0.80	2.00	0.95	1.00	0.60	0.90

- 5° Placer la lampe correspondant à l'élément à doser et vérifier l'alignement vertical et horizontal.
- 6° Vérifier l'état de la tige de graphite et des électrodes. Changer si nécessaire.
- 7° Changer de tige de graphite après environ 100 atomisations.
- 8° Nettoyer les fenêtres de quartz de la fournaise.
- 9° Rincer la pointe du tube de l'échantillonneur avec de l'acétone.

- 10° Aligner le tube de l'échantillonneur avec le trou de la tige de graphite. Ajuster la hauteur de la pointe au dessus du fond de la tige de graphite à environ 1/3 du diamètre de la tige.
- 11° Utiliser de l'acide nitrique 0.01% (v/v) comme solution de rinçage.
- 12° Purger la seringue.
- 13° Ajuster les conditions de fournaise pour chaque élément selon le Tableau A-2.3.

**Tableau A-2.3:** Conditions de fournaise et paramètres de l'échantillonneur pour les différents éléments étudiés.

<b>Cd</b>						
<b>PARAMÈTRES DE FOURNAISE</b>						
Étape No.	Température (°C)	Temps (s)	Débit gaz (L/min)	Type gaz	Lecture	
1	100	5.0	3.0	Normal	Non	
2	125	50.0	3.0	Normal	Non	
3	140	5.0	3.0	Normal	Non	
4	500	10.0	3.0	Normal	Non	
5	500	5.0	3.0	Normal	Non	
6	500	2.0	0.0	Normal	Non	
7	2200	0.9	0.0	Normal	Oui	
8	2200	1.0	0.0	Normal	Oui	
9	2300	1.0	3.0	Normal	Non	
<b>PARAMÈTRES DE L'ÉCHANTILLONNEUR</b>						
Solution(µg/L)	Volume Solution (µL)	Volume Blanc (µL)	Volume Modificateur (µL)*			
Blanc	---	40	7			
Std 1: 0.025	40	0	7			
Std 2: 0.050	40	0	7			
Std 3: 0.100	40	0	7			
Std 4: 0.150	40	0	7			
Std 5: 0.200	40	0	7			
Échantillon	40	0	7			
Injection multiple	Oui	Injection à chaud	Oui	Dernière étape séchage	2	
Nombre	3	Température injection	90°C	Taux injection	1	

\*Mix-3

<b>Cu</b>						
<b>PARAMÈTRES DE FOURNAISE</b>						
Étape No.	Température (°C)	Temps (s)	Débit gaz (L/min)	Type gaz	Lecture	
1	90	5.0	3.0	Normal	Non	
2	120	55.0	3.0	Normal	Non	
3	800	10.0	3.0	Normal	Non	
4	800	1.0	3.0	Normal	Non	
5	800	2.0	0.0	Normal	Non	
6	2400	0.8	0.0	Normal	Oui	
7	2400	2.0	0.0	Normal	Oui	
8	2500	1.0	3.0	Normal	Non	
<b>PARAMÈTRES DE L'ÉCHANTILLONNEUR</b>						
Solution(µg/L)	Volume Std 5 (µL)	Volume Blanc (µL)	Volume Modificateur (µL)			
Blanc	---	30	0			
Std 1: 0.500	3	27	0			
Std 2: 1.000	6	24	0			
Std 3: 2.000	12	18	0			
Std 4: 3.000	18	12	0			
Std 5: 5.000	30	0	0			
Échantillon	30	0	0			
Injection multiple	Oui	Injection à chaud	Oui	Dernière étape séchage		2
Nombre	3	Température injection	90°C	Taux injection		1

<b>Cr</b>						
<b>PARAMÈTRES DE FOURNAISE</b>						
Étape No.	Température (°C)	Temps (s)	Débit gaz (L/min)	Type gaz	Lecture	
1	85	5.0	3.0	Normal	Non	
2	150	40.0	3.0	Normal	Non	
3	350	10.0	3.0	Normal	Non	
4	1000	5.0	3.0	Normal	Non	
5	1000	1.0	3.0	Normal	Non	
6	1000	2.0	0.0	Normal	Non	
7	2700	1.2	0.0	Normal	Oui	
8	2700	2.0	0.0	Normal	Oui	
9	2800	2.0	3.0	Normal	Non	
<b>PARAMÈTRES DE L'ÉCHANTILLONNEUR</b>						
Solution(µg/L)	Volume Std 5 (µL)	Volume Blanc (µL)	Volume Modificateur (µL)			
Blanc	---	50	0			
Std 1: 0.400	5	45	0			
Std 2: 0.800	10	40	0			
Std 3: 2.000	25	25	0			
Std 4: 3.200	40	10	0			
Std 5: 4.000	50	0	0			
Échantillon	50	0	0			
Injection multiple	Non	Injection à chaud	Oui	Taux injection		2
		Température injection	90°C			

As						
PARAMÈTRES DE FOURNAISE						
Étape No.	Température (°C)	Temps (s)	Débit gaz (L/min)	Type gaz	Lecture	
1	100	5.0	3.0	Normal	Non	
2	125	50.0	3.0	Normal	Non	
3	140	5.0	3.0	Normal	Non	
4	1400	10.0	3.0	Normal	Non	
5	1400	10.0	3.0	Normal	Non	
6	1400	2.0	0.0	Normal	Non	
7	2700	1.0	0.0	Normal	Oui	
8	2700	3.0	0.0	Normal	Oui	
9	2800	1.0	3.0	Normal	Non	
PARAMÈTRES DE L'ÉCHANTILLONNEUR						
Solution(µg/L)	Volume Std 5 (µL)	Volume Blanc (µL)	Volume Modificateur (µL)*			
Blanc	---	50	4			
Std 1: 0.72	12	38	4			
Std 2: 1.50	25	25	4			
Std 3: 2.10	35	15	4			
Std 4: 3.00	50	0	4			
Échantillon	50	0	4			
Injection multiple	Oui	Injection à chaud	Oui	Dernière étape séchage		2
Nombre	3	Température injection	90°C	Taux injection		3

\* Pd (1000mg/L):Ni (1000mg/L): La (1000mg/L) (1:1:1)

Ni						
PARAMÈTRES DE FOURNAISE						
Étape No.	Température (°C)	Temps (s)	Débit gaz (L/min)	Type gaz	Lecture	
1	95	5.0	3.0	Normal	Non	
2	110	30.0	3.0	Normal	Non	
3	250	20.0	3.0	Normal	Non	
4	900	5.0	3.0	Normal	Non	
5	900	2.0	3.0	Normal	Non	
6	900	2.0	0.0	Normal	Non	
7	2800	1.0	0.0	Normal	Oui	
8	2800	2.0	0.0	Normal	Oui	
9	2900	2.0	3.0	Normal	Non	
PARAMÈTRES DE L'ÉCHANTILLONNEUR						
Solution(µg/L)	Volume Std 5 (µL)	Volume Blanc (µL)	Volume Modificateur (µL)			
Blanc	---	50	0			
Std 1: 0.500	10	40	0			
Std 2: 1.000	20	30	0			
Std 3: 2.000	30	20	0			
Std 4: 3.000	40	10	0			
Std 5: 5.000	50	0	0			
Échantillon	50	0	0			
Injection multiple	Non	Injection à chaud	Oui	Taux injection		2
		Température injection	95°C			

<b>Pb</b>						
<b>PARAMÈTRES DE FOURNAISE</b>						
Étape No.	Température (°C)	Temps (s)	Débit gaz (L/min)	Type gaz	Lecture	
1	100	5.0	3.0	Normal	Non	
2	155	50.0	3.0	Normal	Non	
3	350	10.0	3.0	Normal	Non	
4	700	5.0	3.0	Normal	Non	
5	700	5.0	3.0	Normal	Non	
6	700	2.0	0.0	Normal	Non	
7	2100	0.8	0.0	Normal	Oui	
8	2100	1.0	0.0	Normal	Oui	
9	2300	1.0	3.0	Normal	Non	
<b>PARAMÈTRES DE L'ÉCHANTILLONNEUR</b>						
Solution(µg/L)	Volume Std 5 (µL)	Volume Blanc (µL)	Volume Modificateur (µL)*			
Blanc	---	50	3			
Std 1: 0.50	5	45	3			
Std 2: 1.00	15	35	3			
Std 3: 1.50	25	25	3			
Std 4: 2.00	35	15	3			
Std 5: 2.50	50	0	3			
Échantillon	50	0	3			
Injection multiple	Oui	Injection à chaud	Oui	Dernière étape séchage 2		
Nombre	3	Température injection	100°C	Taux injection 2		

\*Mix-3

<b>Zn</b>						
<b>PARAMÈTRES DE FOURNAISE</b>						
Étape No.	Température (°C)	Temps (s)	Débit gaz (L/min)	Type gaz	Lecture	
1	90	5.0	3.0	Normal	Non	
2	120	45.0	3.0	Normal	Non	
3	350	5.0	3.0	Normal	Non	
4	350	1.0	3.0	Normal	Non	
5	350	2.0	0.0	Normal	Non	
6	1900	0.8	0.0	Normal	Oui	
7	1900	2.0	0.0	Normal	Oui	
8	2400	3.0	3.0	Normal	Non	
<b>PARAMÈTRES DE L'ÉCHANTILLONNEUR</b>						
Solution(µg/L)	Volume Std 5 (µL)	Volume Blanc (µL)	Volume Modificateur (µL)			
Blanc	---	10	0			
Std 1: 0.50	2	8	0			
Std 2: 1.00	4	6	0			
Std 3: 1.50	6	4	0			
Std 4: 2.00	8	2	0			
Std 5: 2.50	10	0	0			
Échantillon	10	0	0			
Injection multiple	Non	Injection à chaud	Oui	Taux injection 1		
		Température injection	90°C			

Ces conditions ne sont toutefois citées qu'à titre indicatif puisqu'une optimisation est parfois requise d'une tige de graphite à l'autre.

- 14° Conditionner la tige de graphite en effectuant 4-5 analyses à vide avant de commencer les analyses avec une nouvelle tige de graphite. Éviter le "tube clean" qui détruit prématurément les tiges de graphite.
- 15° Pour l'élément choisi, déposer sur le plateau de l'échantillonneur, la solution d'étalonnage la plus concentrée, le blanc analytique et le modificateur de matrice s'il y a lieu. Dans le cas du Cd, les cinq solutions d'étalonnage sont préparées et placées sur le plateau de l'échantillonneur. Pour les autres éléments, l'échantillonneur effectuera les dilutions nécessaires de l'étalon le plus concentré afin d'obtenir une courbe d'étalonnage. Les dilutions effectuées par l'appareil sont mentionnées plus haut pour chaque élément. Il n'est pas exclu que la méthode du Cd puisse aussi être modifiée afin d'utiliser l'échantillonneur pour faire les dilutions de l'étalon le plus concentré.
- 16° Suivre la procédure de contrôle de qualité en Annexe à la section A-3.
- 17° Une fois les analyses terminées, fermer le spectrophotomètre, l'atomiseur électrothermique et la station de travail. Ensuite, fermer l'eau de refroidissement et la bonbonne d'argon.

#### A-2.8 Calcul et expression des résultats

L'appareil effectue une courbe d'étalonnage de l'absorbance mesurée en fonction de la concentration des étalons.

Les résultats sont exprimés en  $\mu\text{g/L}$  pour chacun des métaux dosés selon l'équation suivante:

$$(A-6) \quad [M] = C \cdot F$$

où [M]: concentration du métal dans l'échantillon ( $\mu\text{g/L}$ )  
C: concentration du métal dans la solution dosée ( $\mu\text{g/L}$ )  
F: facteur de dilution de la solution dosée

#### A-2.9 Critères d'acceptabilité

Les critères d'acceptabilité sont définis au document DR-12-SCA-01 (CEAEQ, 2000) ainsi qu'en Annexe à la section A-3.

La valeur du blanc de méthode ne doit pas dépasser la valeur de la limite de détection pour chaque élément.

L'étalonnage est accepté si les contrôles arrivent à  $\pm 10\%$  de la valeur attendue.

Les résultats des duplicata ne doivent pas différer de plus de la valeur de la LDM ou de 10% de la valeur moyenne des duplicata.

Les ajouts dosés doivent permettre une récupération du composé d'intérêt dans la plage de récupération acceptée pour un élément et une matrice donnés, selon les critères d'acceptabilité définis par le responsable désigné.

Les chimistes peuvent valider les résultats des analyses à partir de l'étude de l'ensemble des données du contrôle de la qualité même s'il y a dépassement des critères.



### A-3 PROCÉDURE DE CONTRÔLE DE QUALITÉ

La procédure suivante devrait être suivie pour les analyses de métaux traces réalisées par spectrophotométrie d'absorption atomique avec fournaise de graphite.

#### A-3.1 Étalonnage

L'étalonnage de l'instrument est requis avant toute analyse d'échantillons et doit être répété à chaque fois qu'une nouvelle série d'analyses est initiée. De plus, une vérification doit être répétée périodiquement tout au long de l'analyse des échantillons.

- 1° Allouer une période de plus de 30 minutes au réchauffement de l'appareil lorsqu'une lampe à cathode creuse est utilisée.
- 2° Effectuer 2 analyses à vide afin d'éliminer les contaminations présentes dans une tige de graphite neuve et pour conditionner la tige.
- 3° Vérifier la stabilité de l'appareil en analysant 2 fois l'étalon le plus concentré. L'écart type sur ces 2 mesures ne devrait pas dépasser 5%. Comparer le signal obtenu à des mesures antérieures et/ou à la documentation du fournisseur afin d'identifier d'éventuels problèmes instrumentaux.
- 4° Effectuer 2 analyses du blanc analytique. Répéter cette étape si le signal est trop élevé.
- 5° Procéder à l'étalonnage initial en utilisant un blanc analytique et des étalons. Les étalons doivent être préparés avec au moins trois niveaux de concentration situés dans la zone linéaire d'absorbance pour le métal analysé. La matrice des étalons devrait se rapprocher le plus possible de celle des échantillons à analyser.

#### A-3.2 Performance de l'instrument

Vérifier la performance de l'instrument ainsi que la validité de l'étalonnage en analysant un blanc analytique, un étalon de concentration intermédiaire et un échantillon de contrôle. Si la valeur mesurée de l'étalon ou de l'échantillon de contrôle diffère de plus de 10% de la valeur attendue, l'analyse devrait être interrompue et la source du problème identifiée. Une fois le problème corrigé, l'instrument devrait être étalonné de nouveau et la nouvelle courbe d'étalonnage re-soumise critères de validation.

- 1° Une fois l'étalonnage réalisé, celui-ci doit être vérifié en analysant un blanc analytique et un étalon intermédiaire dilué manuellement et situé en milieu de courbe. Cette étape a pour but de vérifier la courbe d'étalonnage réalisée à l'aide de l'échantillonneur automatique de l'appareil.
- 2° Un échantillon de contrôle est par la suite analysé. Il peut s'agir d'un échantillon certifié (préférable lorsqu'il est disponible) et/ou d'un standard externe (préparé à partir de solutions mères différentes de celles ayant servi à l'étalonnage). Le but de ce contrôle est de valider la courbe d'étalonnage i.e. de s'assurer qu'aucune erreur n'est survenue lors de la préparation des étalons.
- 3° Afin de vérifier que l'instrument demeure proprement étalonné sur une base continue, un blanc analytique, un étalon intermédiaire et un échantillon de contrôle devraient être réanalysés à tous les dix échantillons. Si la concentration mesurée de l'étalon et/ou de l'échantillon de contrôle dévie de plus de 10% de la concentration attendue:

- **En mode manuel:** l'instrument devrait être étalonné de nouveau ("Blank et Reslope"). Un échantillon de contrôle devrait être analysé à la suite du nouvel étalonnage. Les dix échantillons précédents doivent être ré-analysés par groupe de cinq en introduisant un étalon intermédiaire entre chaque groupe. Si la concentration de l'étalon intermédiaire dévie par plus de 10%, la source de la dérive de l'appareil devrait être recherchée.
  - **En mode automatique:** lorsque l'analyse est complétée, des corrections peuvent être appliquées sur les résultats. Les valeurs obtenues pour le blanc analytique peuvent être soustraites et un facteur de correction dû aux valeurs des étalons de contrôle peut être appliqué sur les résultats. Ces corrections doivent être validées par le chimiste responsable.
- 4° Si possible, un blanc analytique devrait être analysé à la suite d'un échantillon ayant une concentration supérieure à l'étalon le plus élevé de la courbe d'étalonnage. Cette procédure minimisera les effets de mémoire d'un échantillon à l'autre.
- 5° Afin d'estimer la dérive et/ou la dégradation de la tige de graphite, des échantillons devraient être ré-analysés (duplicata). Idéalement, un échantillon analysé en début de la période d'analyse devrait être repassé à la fin de la période. À cette fin, les procédures du document de référence DR-12-SCA-01 du CEAQ (1996) devraient être suivies.

### A-3.3 Échantillons fortifiés

L'utilisation d'échantillons fortifiés devrait faire partie de la procédure analytique de routine. Les échantillons fortifiés nous renseignent sur les problèmes éventuels reliés à des effets de matrice. À chaque fois qu'un échantillon ayant une nouvelle matrice est analysé, les interférences dues à cette nouvelle matrice devraient être vérifiées. Ces vérifications devraient se faire sur 10% des d'échantillons à analyser.

Deux aliquotes de volume identique d'un échantillon sont prélevées. Dans une des aliquotes on ajoute un faible volume de solution de concentration connue. La concentration de l'ajout devrait être de 0.5 à 1 fois la valeur de la concentration de l'échantillon dans lequel on effectue l'ajout, sans toutefois dépasser le domaine de linéarité de la méthode. Le pourcentage de récupération de l'ajout accepté devrait être situé entre 80 et 120%. Si le pourcentage de récupération diffère de cette gamme pour un échantillon fortifié, on devrait vérifier la récupération d'un ajout à l'aide d'un blanc analytique fortifié. On dira que le problème de récupération est relié à un effet de matrice et non à l'instrument si la récupération est bonne pour le blanc analytique. La méthode d'analyse devra donc être réévaluée et modifiée au besoin afin d'éliminer l'effet de matrice. S'il s'avère impossible de corriger le problème, un étalonnage suivant la méthode d'ajouts dosés devra être effectué afin de produire des résultats fiables. La courbe d'étalonnage devra être construite en ajoutant une série d'étalons à un échantillon. On obtient alors une courbe d'étalonnage dans la même matrice que les échantillons.

### A-3.4 Production des résultats

Les données servant au contrôle de qualité qui ont été obtenues pendant les analyses sont le reflet de la qualité des résultats d'analyse des échantillons et devraient accompagner les résultats d'analyse des échantillons.

Les concentrations plus grandes que celles de la courbe d'étalonnage ne devraient pas être rapportées. La valeur la plus faible pouvant être rapportée est la valeur de la limite de détection (LDM) en autant que le plus faible étalon de la courbe d'étalonnage ne soit pas plus élevé que dix

fois la concentration de la LDM. Si un témoin est soustrait, on rapporte même les valeurs négatives.

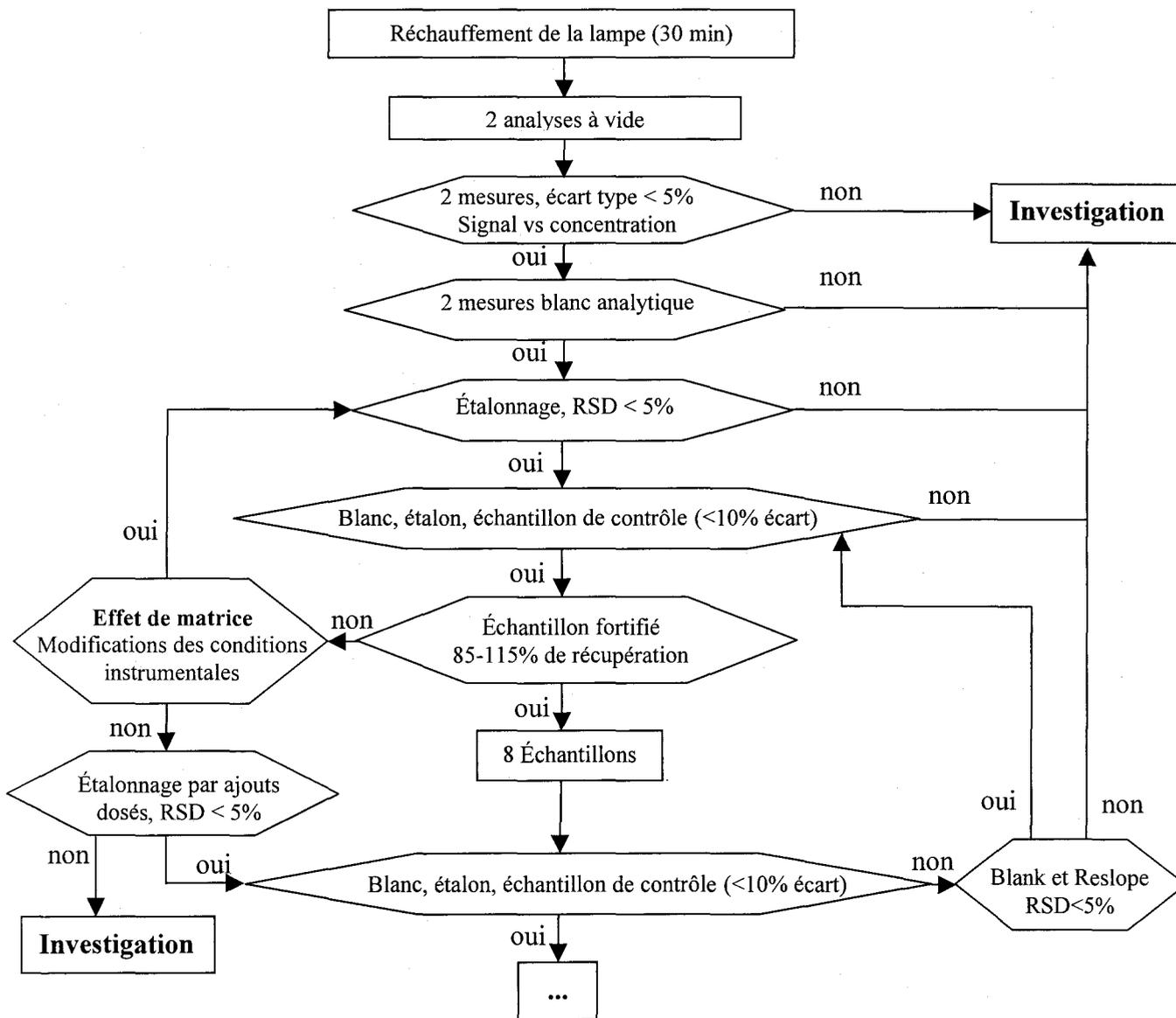


Figure A-1: Schéma représentant la séquence devant être suivie pour respecter les critères de contrôle de qualité lorsque l'instrument est opéré en mode manuel.

### A-3.5 Références

American Public Health Association, American Water Work Association, Water Pollution Environment Federation (1995) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association.

Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec (1996) *Lignes directrices concernant l'application des contrôles de qualité en physico-chimie*, Ministère de l'Environnement, Document de référence DR-12-SCA-01, 31 pages.

Creed J. T., Martin T. D., Lobring L. B., O'Dell J. W. (1992) Determination of Trace Elements by Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. Dans: Smoley C.K. *Methods for the Determination of Metals in Environmental Samples*, CRC Press, pp. 139-171.

## A-4 DONNÉES BRUTES POUR LA VALIDATION DES ANALYSES

DATE	Cd (µg/L)			Zn (µg/L)			Cu (µg/L)			As (µg/L)			Al (µg/L)		
	CEAEQ	INRS	CSL	CEAEQ	INRS	CSL	CEAEQ	INRS	CSL	CEAEQ	INRS	CSL	CEAEQ	INRS	CSL
23-11-1999	0.016	0.033	0.007	0.55	0.48	0.57	0.88	0.81	0.90	0.58	0.75	0.63	15.4	19.3	17.2
08-12-1999	0.018	0.022	0.013	0.61	0.62	0.82	0.93	0.82	0.90	0.59	0.72	0.55	27.4	29.6	27.5
21-12-1999	0.015	0.020	0.011	0.61	0.58	0.59	0.94	0.81	0.87	0.61	0.74	0.64	21.3	24.6	23.1
05-01-2000	0.018	0.020	0.013	0.71	0.67	0.67	0.81	0.76	0.88	0.61	0.73	0.63	20.5	22.6	20.41
19-01-2000	0.017	0.020	0.025	0.79	0.75	0.81	0.99	0.86	1.04	0.56	0.59	0.77	16.1	20.5	17.3
02-02-2000	0.013	0.017	0.009	0.73	0.67	0.74	0.88	0.79	0.86	0.59	0.78	0.60	17.0	19.3	19.1
16-02-2000	0.026	0.030	0.020	0.75	0.69	0.74	0.88	0.73	0.85	0.58	0.73	0.58	13.0	16.4	16.2
01-03-2000	0.016	0.022	0.012	1.02	1.08	0.93	1.03	0.90	0.92	0.67	0.77	0.62	15.5	18.6	17.1
15-03-2000	0.018	0.023	0.016	1.24	1.06	1.22	0.98	1.07	0.97	0.49	0.57	0.51	20.0	20.7	20.4
29-03-2000	0.019	0.025	0.008	1.04	0.95	1.03	1.05	0.96	1.04	0.42	0.43	0.41	50.9	57.4	56.2
19-04-2000	0.015	0.018	0.013	0.71	0.69	0.72	0.99	0.91	0.98	0.34	0.50	0.42	25.0	27.4	24.8
03-05-2000	0.051	0.048	0.068	0.88	0.83	0.98	0.99	0.88	1.05	0.37	0.50	0.50	29.0	31.5	29.7
17-05-2000	0.041	0.042	0.052	0.75	0.71	0.76	1.13	1.02	1.16	0.49	0.51	0.55	27.0	29.1	27.6

DATE	Cr (µg/L)		Ni (µg/L)		Fe (µg/L)		Ca (mg/L)		K (mg/L)		Mg (mg/L)	
	CEAEQ	INRS	CEAEQ	INRS	CEAEQ	INRS	CEAEQ	INRS	CEAEQ	INRS	CEAEQ	INRS
23-11-1999	0.20	0.12	0.70	0.61	29.7	29.7	24.1	23.4	1.35	1.38	6.02	5.78
08-12-1999	0.24	0.14	0.73	0.59	38.8	38.5	23.6	22.8	1.31	1.33	5.91	5.63
21-12-1999	0.23	0.13	0.91	0.53	28.9	28.4	23.9	23.7	1.30	1.30	6.15	5.87
05-01-2000	0.24	0.13	0.77	0.57	27.4	28.0	26.9	26.6	1.36	1.36	6.82	6.49
19-01-2000	0.23	0.14	0.74	0.56	27.2	29.7	25.5	26.2	1.39	1.40	6.36	6.17
02-02-2000	0.23	0.14	0.62	0.58	33.0	31.8	27.5	26.6	1.42	1.40	7.00	6.54
16-02-2000	0.24	0.13	0.68	0.52	29.0	26.4	27.8	26.4	1.39	1.35	6.80	6.38
01-03-2000	0.24	0.14	0.77	0.51	28.5	27.5	26.8	26.0	1.45	1.37	6.565	6.17
15-03-2000	0.21	0.14	0.63	0.59	30.0	30.0	23.4	21.9	1.57	1.55	5.76	5.45
29-03-2000	0.27	0.17	0.81	0.67	74.0	73.4	19.4	18.4	1.43	1.40	4.63	4.45
19-04-2000	0.21	0.14	0.62	0.64	32.0	33.2	23.0	20.8	1.41	1.36	5.96	5.42
03-05-2000	0.20	0.13	0.69	0.55	36.0	36.6	22.2	20.9	1.26	1.21	5.54	5.13
17-05-2000	0.18	0.13	0.77	0.53	30.0	29.6	21.9	20.1	1.26	1.26	5.37	5.06