

N° : T - 108  
Date : 31 décembre 1999  
Page : 1 de 10

## 1 PORTÉE

- 1.1 La présente méthode est utilisée pour doser le mercure (Hg) dans la fumée principale de tabac. Elle permet de piéger les phases particulaire et gazeuse de la fumée, puis de doser le mercure dans ces phases.
- 1.2 Ce système de piégeage et d'analyse ne permet pas de distinguer le mercure présent dans la phase particulaire de celui dans la phase gazeuse.

## 2 MÉTHODES APPLICABLES

- 2.1 American Society for Testing and Materials (ASTM) : Méthode D 1193-77 - Standard Specification for Reagent Water, Version 1977.
- 2.2 Méthode d'analyse T-115 de Santé Canada : Dosage du « goudron », de l'eau, de la nicotine et du monoxyde de carbone dans la fumée principale de tabac, 1999-12-31.

## 3 DÉFINITIONS

- 3.1 Pour une définition des termes utilisés dans le présent document, se reporter à la méthode T-115.

## 4 RÉSUMÉ DE LA MÉTHODE

- 4.1 20 cigarettes\* conditionnées sont fumées mécaniquement, conformément à la norme ISO 3308, sur une machine à fumer rotative à 20 canaux de type Borgwaldt. L'analyte est prélevé par passage de la fumée principale de tabac dans deux impacteurs contenant une solution acidifiée de permanganate de potassium. Les solutions de piégeage sont ensuite soumises à une digestion par micro-ondes.

\*Pour l'analyse d'autres produits du tabac, choisir un nombre de produits tel que les filtres pourront piéger toute la matière solide.

- 4.2 Une fois la digestion terminée, on retire les récipients du système de digestion, puis on les laisse refroidir. L'excès de permanganate de potassium est réduit avec du chlorhydrate d'hydroxylamine et la solution est transvidée dans une fiole jaugée, puis complétée avec de l'eau de type I.
- 4.3 Le produit de digestion est analysé par spectrométrie d'absorption atomique à vapeur froide, à une longueur d'onde de 253,7 nm. Cette méthode utilise un vaporisateur à débit constant pour réduire le mercure divalent jusqu'à son degré d'oxydation zéro, avec du chlorure stanneux. L'agent réducteur et l'échantillon sont entraînés par une pompe péristaltique dans un serpentin de mélange jusqu'à un séparateur gaz/liquide. La vapeur de mercure est entraînée par un courant d'azote dans une cuve à circulation située dans le compartiment du brûleur.

*Nota* : La réaction étant très sensible aux variations de température, il faut vérifier fréquemment la réponse en la comparant à celle obtenue avec des étalons.

**Important** : La propreté de la verrerie et du milieu où s'effectue l'analyse influent directement sur l'exactitude et la précision de la méthode. Pour obtenir des mesures exactes, il faut laver toute la verrerie avec du HCl dilué (1+1), puis la rincer avec de l'eau de type I, et ce, immédiatement avant son utilisation.

*Nota* : L'analyse et l'évaluation de certains produits à l'aide de cette méthode peuvent nécessiter l'utilisation de substances ou d'équipement potentiellement dangereux. Le présent document n'entend pas répondre à tous les aspects concernant la sécurité de son utilisation. Avant d'utiliser cette méthode normalisée, toute personne a la responsabilité de consulter les autorités compétentes et de prendre des mesures de protection de la santé et des mesures de sécurité qui tiennent compte des règlements en vigueur.

## 5 APPAREILLAGE ET ÉQUIPEMENT

- 5.1 Équipement nécessaire au conditionnement, tel que défini dans la méthode T-115.
- 5.2 Équipement nécessaire au marquage de la longueur des mégots, tel que défini dans la méthode T-115.
- 5.3 Équipement nécessaire au fumage mécanique des produits du tabac, tel que défini dans la méthode T-115.
- 5.4 Impacteur de 70 mL, sans fritté.
- 5.5 Tubes de tygon de ¼ po, qualité ester.
- 5.6 Raccords en nalgène de ¼ po.
- 5.7 Disques (tampons) filtrants en fibre de verre, de 44 mm avec cassette.
- 5.8 Fioles jaugées de 50, 100 et 1000 mL.
- 5.9 Tubes à culture jetables, en verre borosilicaté, 20 mm X 150 mm.
- 5.10 Pipettes à piston ou micropipettes, pour la préparation des étalons d'analyse.
- 5.11 Pipette à piston (volume réglable de 1 à 5 mL).
- 5.12 Bouteilles de 125 mL, en polyéthylène haute densité (HDPE).
- 5.13 Spectrophotomètre d'absorption atomique Varian 400P, ou l'équivalent.
- 5.14 Échantillonneur automatique programmable Varian PSC-56, ou l'équivalent.
- 5.15 Dispositif générateur de vapeur Varian VGA-76, ou l'équivalent.
- 5.16 Cuve à circulation continue Varian, pour le mercure, ou l'équivalent.
- 5.17 Lampe à cathode creuse pour le Hg.
- 5.18 Système de digestion par micro-ondes CEM MDS-2100, ou l'équivalent.
- 5.19 Dispositifs (deux) de récipients de digestion CEM ACV-12, ou l'équivalent.

## 6 RÉACTIFS ET MATÉRIEL

*Nota* : Tous les réactifs doivent être, au minimum, des réactifs de qualité analytique.

- 6.1 HCl concentré.
- 6.2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré.
- 6.3 HNO<sub>3</sub> concentré.
- 6.4 Eau de type I conforme à la norme D1193 de l'ASTM.
- 6.5 Permanganate de potassium.
- 6.6 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30-32 %).
- 6.7 Chlorure stanneux.
- 6.8 Chlorhydrate d'hydroxylamine.

- 6.9 Étalons pour l'analyse par absorption atomique – solutions étalons de mercure à 1000 µg/mL dans du HNO<sub>3</sub> à 10 %.

## 7 PRÉPARATION DE LA VERRERIE

- 7.1 Le lavage et le séchage doivent être effectués de manière à ce que la verrerie ne constitue pas une source de contamination.
- 7.2 Toute la verrerie et tous les récipients de digestion doivent être nettoyés avec une solution diluée de HCl (1+1) puis rincés avec de l'eau de type I, et ce, immédiatement avant d'être utilisés.

## 8 PRÉPARATION DES SOLUTIONS

### 8.1 Solution de piégeage : acide sulfurique / permanganate de potassium (20 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (v/v) et 4 % KMnO<sub>4</sub> (p/v))

- 8.1.1 Verser environ 500 mL d'eau de type I dans une fiole jaugée de 1000 mL.
- 8.1.2 Ajouter prudemment 200 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré, agiter doucement en faisant tourner la fiole, puis **laisser la solution refroidir complètement jusqu'à la température ambiante avant de continuer.**
- 8.1.3 Ajouter 40 g de permanganate de potassium et agiter jusqu'à ce que le KMnO<sub>4</sub> semble dissous.
- 8.1.4 Compléter avec de l'eau de type I.

*Nota* : Lors de la dilution d'un acide concentré, il est très important de toujours ajouter l'acide à l'eau.

### 8.2 Solution de chlorhydrate d'hydroxylamine (20 % (p/v))

- 8.2.1 Ajouter 10 g de chlorhydrate d'hydroxylamine dans une fiole jaugée de 100 mL.
- 8.2.2 Ajouter environ 70 mL d'eau de type I pour dissoudre le solide.
- 8.2.3 Compléter avec de l'eau de type I.

### 8.3 Solution de chlorure stanneux (25 % SnCl<sub>2</sub> (p/v) dans du HCl à 20 % (v/v))

- 8.3.1 Peser 125 g de chlorure stanneux dans une fiole jaugée de 500 mL préalablement lavée à l'acide.
- 8.3.2 Ajouter 100 mL de HCl concentré pour dissoudre complètement le solide.

*Nota* : On peut chauffer modérément pour accélérer la dissolution.

- 8.3.3 Laisser la solution refroidir jusqu'à la température ambiante, puis compléter prudemment à 500 mL avec de l'eau de type I.

- 8.3.4** Bien mélanger et transvider la solution dans le flacon de 500 mL relié au canal du réducteur dans le système de vaporisation.

*Nota* : S'il y a formation d'un précipité dans la fiole ou le flacon, jeter la solution et en préparer une nouvelle. Il faut garder le chlorure stanneux en solution et éviter le plus possible la contamination.

#### **8.4 Solution d'acide chlorhydrique (20 % HCl (v/v))**

- 8.4.1** Verser environ 250 mL d'eau de type I dans une fiole jaugée de 500 mL préalablement lavée à l'acide.
- 8.4.2** Ajouter 100 mL de HCl concentré.
- 8.4.3** Laisser la solution refroidir jusqu'à la température ambiante, puis compléter prudemment à 500 mL avec de l'eau de type I.
- 8.4.4** Bien mélanger et transvider la solution dans le flacon de 500 mL relié au canal de l'acide dans le système de vaporisation.

### **9 PRÉPARATION DES ÉTALONS**

- 9.1** Immédiatement avant l'analyse, préparer tous les étalons d'analyse dans une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 12 % (v/v); ces étalons ne sont stables que pendant deux jours.
- 9.2** La solution étalon commerciale renferme 1000 µg/mL de Hg dans une solution de HNO<sub>3</sub> à 10 % (v/v), afin d'en assurer la stabilité. Les concentrations requises pour les étalons de mercure sont :

**Étalons :**

<b>Étalon 1</b>	0,300
<b>Étalon 2</b>	0,500
<b>Étalon 3</b>	1,500
<b>Étalon 4</b>	3,000
<b>Étalon 5</b>	5,000
<b>Unités de concentration</b>	ng/mL

- 9.3** Pour effectuer les dilutions requises, il faut préparer une solution étalon secondaire de 1 µg/mL dans une solution de HNO<sub>3</sub> à 10 % (v/v). Cette solution n'est stable que pendant une semaine, estime-t-on.
- 9.4** Les dilutions suivantes sont représentatives :

**Étalon primaire** = 1000 µg/mL

**Étalon secondaire** = 100 µL de la solution étalon primaire dans 100 mL = 1 µg/mL

Concentration de l'étalon = 0,300 ng/mL = 30 µL de la solution étalon secondaire dans 100 mL

Concentration de l'étalon = 0,500 ng/mL = 50 µL de la solution étalon secondaire dans 100 mL

Concentration de l'étalon = 1,500 ng/mL = 150 µL de la solution étalon secondaire dans 100 mL

Concentration de l'étalon = 3,000 ng/mL = 300 µL de la solution étalon secondaire dans 100 mL

Concentration de l'étalon = 5,000 ng/mL = 500 µL de la solution étalon secondaire dans 100 mL

*Nota* : Toutes les dilutions aqueuses d'étalons peuvent être effectuées à l'aide de pipettes à piston ou de micropipettes et de fioles jaugées. Si une pipette à piston est utilisée, son exactitude doit être vérifiée.

## 10 ÉCHANTILLONNAGE

- 10.1 L'échantillonnage des produits du tabac à analyser doit être effectué conformément à la méthode T-115.

## 11 PRÉPARATION DES PRODUITS DU TABAC

- 11.1 Le conditionnement du produit doit être effectué conformément à la méthode T-115.
- 11.2 La longueur de mégot des cigarettes, des équivalents-cigarettes, des bidis, des kreteks et des cigares doit être indiquée conformément à la méthode T-115.
- 11.3 La préparation des cigarettes à être fumées dans des conditions intenses doit être effectuée conformément à la méthode T-115.

## 12 PRÉPARATION DE LA MACHINE À FUMER

### 12.1 Conditions ambiantes

- 12.1.1 Les conditions ambiantes de fumage doivent être conformes à celles de la méthode T-115.

### 12.2 Conditions relatives à la machine à fumer

- 12.2.1 Les conditions relatives à la machine à fumer doivent être conformes à celles de la méthode T-115, avec les modifications suivantes :

12.2.1.1 À l'aide de tubes en tygon de qualité ester, relier directement, en série, deux impacteurs de 70 mL contenant chacun 30 mL de la solution de piégeage (20 % de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (v/v), 4 % de KMnO<sub>4</sub> (p/v)). Relier ces impacteurs au raccord arrière de la machine à fumer d'une part, et à la cassette auxiliaire du filtre sur le panneau de commande pneumatique.

12.2.1.2 S'assurer qu'il n'y a aucune fuite dans le montage avant de poursuivre.

12.2.1.3 Régler le panneau de commande pneumatique de la machine à fumer pour obtenir un volume de bouffée de 35 (± 0,2 mL) (les impacteurs étant déjà installés) et un temps de balayage de 1,85 s, ce temps étant mesuré à l'aide du chronomètre fourni.

## 13 PRODUCTION D'ÉCHANTILLONS

- 13.1 Fumer les cigarettes conformément à la méthode T-115.

- 13.2 Une fois le fumage terminé, tirer au total trois bouffées de rinçage pour s'assurer que toute la fumée dans l'espace mort du système a été entraînée dans les impacteurs.
- 13.3 Transvider ensuite les solutions de piégeage dans les récipients de digestion en vue de digérer les échantillons.

#### 14 ANALYSE DES ÉCHANTILLONS

- 14.1 Rincer les tubes reliés à chaque impacteur en appliquant une pression positive pour refouler les solutions de piégeage.
- 14.2 Transvider les solutions de piégeage dans un seul récipient de digestion par micro-ondes. Transvider d'abord le contenu du premier impacteur dans le récipient de digestion, puis verser le contenu du deuxième impacteur dans le premier. Entraîner ensuite l'acide résiduel qui reste dans le deuxième impacteur avec 5 mL de peroxyde d'hydrogène, puis ajouter 5 mL d'eau de type I. Transvider le contenu du premier impacteur dans le récipient de digestion, puis rincer le premier impacteur avec les liquides de rinçage du deuxième.
- 14.3 Ajouter prudemment les liquides de rinçage des impacteurs dans le même récipient de digestion (attention : il y aura une vive effervescence).
- 14.4 Installer la membrane de rupture et boucher le récipient de digestion.
- 14.5 Placer le récipient de digestion sur le plateau rotatif et le verrouiller en place.
- 14.6 Choisir l'échantillon qui semble le plus réactif et l'utiliser comme récipient de référence pour surveiller la pression et la température et contrôler le processus de digestion.
- 14.7 Mettre le plateau rotatif contenant les échantillons dans l'appareil de digestion par micro-ondes et entreprendre la digestion, conformément à l'annexe : Paramètres de digestion par micro-ondes.
- 14.8 Une fois l'étape de digestion terminée, retirer le plateau rotatif du four micro-ondes et laisser les échantillons refroidir jusqu'à la température ambiante avant d'ouvrir les récipients.
- 14.9 Ajouter goutte à goutte dans chaque récipient 5 mL de la solution de chlorhydrate d'hydroxylamine pour faire réagir l'excès de permanganate présent dans les échantillons.
- Nota* : Si la digestion semble incomplète en raison de la présence de goudron dans le produit de digestion, ajouter prudemment de 1 à 2 mL de solution de piégeage et répéter la digestion.
- 14.10 Une fois l'étape de digestion terminée, retirer le plateau rotatif du four micro-ondes et laisser les échantillons refroidir jusqu'à la température ambiante avant d'ouvrir les récipients.
- 14.11 Transvider le produit de digestion dans une fiole jaugée de 100 mL et compléter avec l'eau de type I ayant servi au rinçage du récipient de digestion.

*Nota* : Pour des raisons de stabilité, les échantillons doivent être analysés dans les 48 heures (préférentiellement dans les 24 heures) suivant la digestion et la dilution. La dilution manuelle (s'il y a lieu) du produit de digestion se fera seulement au moment de l'analyse.

#### **14.12 Dilution des échantillons pour l'analyse élémentaire**

**14.12.1** Aucune autre dilution n'est nécessaire et l'échantillon peut être analysé sans traitement ultérieur.

**14.12.2** Transvider une portion de l'échantillon dans un tube à culture jetable, en verre borosilicaté, de 20 mm x 150 mm, en vue de l'analyser. Conserver le reste de la solution dans la fiole jaugée de 100 mL jusqu'à la fin de l'analyse, afin de prévenir tout risque de contamination

*Nota* : Les volumes d'échantillons ont été établis à partir des valeurs « moyennes » signalées dans les publications. Il pourrait être nécessaire de modifier ces dilutions selon : **1.** le pays d'origine de l'échantillon; **2.** l'année de production (facteurs environnementaux); **3.** le type de sol et l'état du sol dans lequel l'échantillon a été cultivé; **4.** le type de tabac utilisé comme échantillon; et **5.** l'étage foliaire d'où proviennent les feuilles de l'échantillon de tabac (si celui-ci n'est pas un mélange).

#### **14.13 Dosage du Hg par absorption atomique à vapeur froide**

**14.13.1** Analyser les échantillons en utilisant les paramètres établis pour l'appareil, à une longueur d'onde de 253,7 nm et une largeur de fente de 0,5 nm.

**14.13.2** Il est important de doser le Hg dans les échantillons dans les 48 heures suivant leur digestion.

**14.13.3** Si les échantillons ne sont pas analysés dans ce délai, remettre le produit de digestion dans le récipient de digestion et procéder à la digestion secondaire.

*Nota* : Les paramètres peuvent varier légèrement d'un appareil à l'autre.

#### **14.14 CALCULS**

**14.14.1** Les résultats fournis par le logiciel, obtenus à partir de la relation entre la concentration et la réponse de l'appareil, sont en ng/mL en solution. En multipliant cette valeur par le facteur de dilution de l'échantillon, puis en divisant le produit par le nombre de cigarettes fumées, on obtient le résultat en ng/cigarette

**14.14.1.1** Diviser par 1000 pour convertir en µg/cigarette les résultats exprimés en ng/cigarette.

*Nota* : Le calcul suivant est un exemple typique :

**14.14.1.1.1 Résultat d'analyse (par cigarette) :**

Analyte [ng/cigarette] = (Résultat d'analyse [ng/mL] x 100 mL x facteur de dilution add.) / nbre de cigarette (40)

**15 CONTRÔLE DE LA QUALITÉ**

**15.1** Chaque série d'analyses devrait comprendre l'analyse de chacun des éléments suivants pour chaque journée de fumage mécanique ou pour tout bloc comptant jusqu'à 24 analyses (20 à 22 échantillons véritables) :

**15.1.1** Blanc de réactifs (**BR**) : pour déterminer la contamination de fond due aux solutions et à la verrerie utilisées pour l'analyse.

**15.1.2** Blanc fortifié (**BF**) : pour déterminer s'il y a eu perte d'analyte au cours du processus d'analyse.

**15.1.3** Échantillon de référence : pour déterminer la reproductibilité d'une analyse à l'autre pour l'ensemble de la méthode.

**15.1.4** Échantillon en double : pour déterminer la reproductibilité de la méthode au cours de la même série d'analyses ou dans le même lot d'échantillons.

*Nota* : Nous recommandons comme évaluation initiale de la méthode, des réactifs et du matériel, d'analyser au moins cinq blancs avec cette méthode afin d'établir les paramètres de contrôle pour les niveaux prévus de contamination de fond, et ce, avant l'analyse de tout échantillon. L'obtention pour le **BR** de résultats situés à l'extérieur des limites de contrôle indique qu'il y a peut-être des problèmes de contamination ou qu'on a utilisé du matériel et des réactifs provenant de lots différents.

**15.2 Taux de récupération et niveaux de contamination**

**15.2.1** Le taux de récupération du mercure contenu dans le blanc fortifié (BF) se situe normalement entre 85 et 115 %. La dispersion dans cet intervalle est attribuée aux différences entre les blancs.

**15.2.2** La contamination, qui dépend du milieu ambiant du laboratoire d'analyse, doit être contrôlée pour chaque série d'échantillons qui sont digérés, car, en fin de compte, elle influe sur la précision de l'analyse.

**15.3 Limite de détection de la méthode (LDM) et limite de dosage (LDD)**

*Nota* : Des appareils différents auront une LDM et une LDD différentes selon le degré d'optimisation de l'appareil.

La LDM peut être définie des façons suivantes :

1. la concentration de l'analyte qui correspond à une absorbance de 0,004 unité (soit la masse caractéristique);

ou :

2. la concentration déterminée en analysant l'étalon le moins concentré, comme s'il s'agissait d'un échantillon, au moins 10 fois sur une période de plusieurs jours. La LDM est égale à trois fois l'écart-type de ces résultats;

ou :

3. la concentration déterminée au point numéro deux, mais en utilisant un blanc.

On peut calculer la LDM (en ng/cigarette) en multipliant la LDM obtenue (en ng/mL) par le volume final, puis en divisant par le nombre de cigarettes fumées.

La valeur de la LDM (en ng/cigarette) peut être « adaptée » en modifiant le nombre de cigarettes fumées; toutefois, cette façon de procéder peut influencer sur l'importance de la contamination de fond observée.

La limite de dosage (LDD) est :

1. la concentration de l'étalon le moins concentré utilisé lors de la préparation de la courbe d'étalonnage (à l'exclusion du blanc);

ou :

2. la concentration déterminée en analysant l'étalon le moins concentré, comme s'il s'agissait d'un échantillon, au moins 10 fois sur une période de plusieurs jours. La LDD est égale à 10 fois l'écart-type de ces résultats.

ou :

3. la concentration déterminée au point numéro deux, mais en utilisant un blanc.

On peut calculer la LDD (en ng/cigarette) en multipliant la LDD obtenue (en ng/mL) par le volume final, puis en divisant le résultat par le nombre de cigarettes fumées.

L'effet sur la LDD de la modification du nombre de cigarettes fumées et des volumes utilisés pour l'extraction et les lavages est le même que pour la LDM.

#### **15.4 Stabilité des réactifs et des échantillons**

**15.4.1** Tel qu'indiqué précédemment, tous les échantillons et tous les étalons doivent être analysés dans les 48 heures (préférentiellement dans les 24 heures) suivant la digestion.

**15.4.2** Toutes les solutions utilisées (sauf la solution de piégeage) ne sont stables que pendant deux semaines, en raison de problèmes possibles de contamination.

**15.4.3** Les solutions de piégeage ne sont stables que pendant une journée au maximum, en raison de la précipitation du permanganate et de la possibilité de contamination.

## 16 MODIFICATIONS POUR CONDITIONS DE FUMAGE INTENSE

**16.1** Les modifications apportées en raison de conditions de fumage intense comprennent généralement, mais sans limiter ce qui précède, la réduction du nombre de produits du tabac fumés.

## 17 RÉFÉRENCES

- 17.1** Varian Instruments at Work: Rapid Determination of Mercury in Fish Tissue, a Rapid, Automated Technique for Routine Analysis, n° AA-60, mai 1986.
- 17.2** Varian Instruments at Work: Automated Cold Vapor Determination of Mercury: EPA Stannous Chloride Methodology, n° AA-51, septembre 1985.
- 17.3** Van Delft, W. & Vos G. Comparison of Digestion Procedures for the Determination of Mercury in Soils by Cold-Vapour Atomic Absorption Spectrometry, *Analytica Chimica Acta* 209, 1988, p.147-156.
- 17.4** Determination of ultratrace-level mercury in sediment and tissue by microwave digestion and atomic fluorescence detection. CEM reference R105.
- 17.5** The Determination of Total Mercury (Hg) in Air Sampling Solutions, Regulation respecting Mercury - made under the Occupational Health and Safety Act, O. Reg. 23/87, 1987, p. 47-55.

## ANNEXES

### Annexe 1 : Paramètres de digestion par micro-ondes

#### Paramètres de digestion par micro-ondes

Fabricant : CEM  
 Modèle : MDS 2100  
 Type de récipient de digestion : ACV - Récipient en composite de pointe

#### Programme de pression/température/temps de digestion des échantillons de fumée principale de tabac

Étape :	1	2	3	4	5
Puissance % :	70	70	70	0	0
Pression (lb/po <sup>2</sup> ) :	50	125	175	20	150
Temps d'exécution (minutes) :	20	15	20	20	20
Paramètre temps :	8	8	15	20	10
Température :	95	125	165	20	190
Vitesse du ventilateur :	50	50	50	80	

*Nota* : La température et la pression sont les paramètres de contrôle de ce programme de digestion; l'un de ces paramètres servira à définir le maximum atteint. Si la pression réglée n'est pas atteinte, le four micro-ondes fonctionne à la puissance désignée pour le temps programmé, c.-à-d. temps d'exécution.

*Nota* : Ces paramètres ne sont que les valeurs recommandées au départ. La méthode de digestion doit être optimisée pour l'application particulière et pour l'appareil utilisé.