



## LE MERCURE (Hg )DANS L'ATMOSPHERE ET SES RETOMBÉES

Rédigé par Kafila SAIAGH

Responsable de stage : Rémi Losno.

L3 sciences chimiques et biologiques . Université Paris 12 Val-de-Marne

avril 2009-juin 2009

# LE MERCURE (Hg) DANS L'ATMOSPHERE ET SES RETOMBÉES

Responsable de stage : Rémi Losno.

Rédigé par Kafila SAIAGH

L3 sciences chimiques et biologiques . Université Paris 12 Val-de-Marne

avril 2009-juin 2009

## REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à remercier la direction du LISA pour m'avoir permis de faire mon stage de L3 au sein de leur laboratoire.

Je remercie également mon maître de stage , Rémi Losno, pour ses conseils et pour sa gentillesse.

Un grand merci à Sylvain Triquet, pour le temps qu'il m'a accordé, pour ce qu'il m'a appris et pour sa sympathie.

Mes remerciement vont également à Servanne Chevaillier pour l'aide qu'elle a pu m'apporter et pour sa bonne humeur.

## **RESUME:**

Ce stage s'est déroulé au LISA , le Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques.

Il s'est fait en deux temps:

Tout d'abord , des analyses d'échantillons de pluie afin d'en trouver la concentration en mercure ont été faites. Pour cela, la technique utilisée est celle de l'analyse du mercure par séparation sur or puis détermination par fluorescence atomique. Ainsi, les flux des retombées de mercure ont pu être calculés. Les analyses ont principalement été effectués dans les pluies d'une zone urbaine, Créteil, et d'une zone rurale, Vouzon. Un cycle saisonnier a été constaté à Vouzon contrairement à Créteil. Des recherches restent encore à faire pour expliquer ce phénomène.

Dans un second temps, des tests ont été menés dans le but de développer une méthode de mesure du mercure gazeux. Celle ci permettrait de mesurer des gradient de concentration dans des milieux peu contaminés en mercure. La linéarité des mesures jusqu'au moins 20 L d'air pompé ainsi que leur constance dans des intervalles de temps courts ont été montrés. D'autres tests restent à faire ,notamment la détermination du débit optimum, afin d'optimiser la méthode de mesure et avoir des mesures les plus précises possibles.

Mots clés: mercure gazeux , mercure en solution, analyse, méthode de mesure.

## **ABSTRACT:**

This internship was done in LISA , a laboratory that works on the atmosphere.

This work were divided in two parts:

First, analysis in rain samples have been done to find mercury concentration . The technique used is the analysis of mercury by separation on gold and it decision by atomic fluorescence. In this way, it was possible to calculate flows of mercury repercussions. The analysis have been done with samples of a urban zone, Créteil and a rural zone, Vouzon. A seasonal cycle have been noted contrary to Créteil. More research is needed to understand this phenomenon.

Secondly, in orther to develop a measure method of gazed mercury , tests have been done. This would make possible to measure gradients of concentration in places that are'nt contaminated much. Measures linearity until at least 20 L pumped, and it constancy in short time have been showed. But others tests have to be done , for example to find the optimal flow, in orther to optimize the mehode of measure and to make it the most precise possible.

Key words: mercury in solution, gazed mercury, analysis, measure methode

## SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES.....	-7-
LISTE DES TABLEAUX.....	-8-
PRESENTATION DU LABORATOIRE-	9-
INTRODUCTION-	10-
I/ BIOGEOCHIMIE DU MERCURE-	11-
I.1. Physicochimie du mercure.....	-11-
I.2. Cycle du Mercure .....	-11-
I.3. Toxicité.....	-13-
I.4. Conclusion.....	-13-
II/ ECHANTILLONNAGE-	13-
II.1. Site de prélèvement.....	-13-
II.2. Collecte des échantillons en solution.....	-14-
II.3. Collecte du mercure gazeux.....	-15-
III. TECHNIQUE ANALYTIQUE-	16-
III.1. principe de la technique.....	-16-
III.2. Traitement préalable des échantillons.....	-16-
III.3. appareillage.....	-16-
III.3.a. Montage pour le mercure en solution.....	-16-
III.3.b. Montage pour le mercure gazeux.....	-17-
III.4. Étalonnage.....	-18-
III.5. déroulement d'une mesure.....	-18-
III.6. Limite de détection de l'appareil.....	-20-

## IV. RESULTATS-20-

IV.1. Mesure de Hg en solution.....	-20-
IV.1.a. répétabilité des résultats.....	-21-
IV.1.b. Conservation d'échantillons dans du BrCl.....	-22-
IV.2. Mercure gazeux.....	-24-
IV.2.1. Débit constant, volume pompé variable.....	-24-
IV.2.2. Débit constant , Volume constant.....	-24-

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVE ..	-26-
---------------------------------------	------

ANNEXE 1 : Protocole de décontamination des flacons .....	-27-
---	------

ANNEXE 2 : Protocole de préparation des réactifs.....	-28-
---	------

ANNEXE 3 : Programme analytique de l'analyseur de mercure .....	-29-
30-	

ANNEXE 4 : Résultats des analyses des échantillons de pluie de Créteil et de Vouzon-	31-
--	-----

BIBLIOGRAPHIE.....	-32-
--------------------	------

## LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Principales voies de transformations chimiques et biologiques du mercure dans l'environnement.....	-12-
Figure 2 : Cycle du mercure.....	-12-
Figure 3 : Emplacement des zones de Créteil et de Vouzon.....	-13-
Figure 4 : Site de prélèvement de Créteil (toit de l'université) et de Vouzon.....	-14-
Figure 5 : Schéma et photographie du système de collecte.....	-15-
Figure 6 : Système de pompe d'air dans le piège .....	-15-
Figure 7 : Photo de l'analyseur du mercure en solution.....	-17-
Figure 8 : Photo de l'analyseur du mercure gaz.....	-17-
Figure 9 : Droite d'étalonnage de l'analyseur de mercure du 06/04/09.....	-18-
Figure 10 : pics obtenus pour 100 pg de mercure injecté et pour un blanc.....	-19-
Figure 11 : Flux de retombées de mercure à Vouzon de janvier 2008 à décembre 2008.....	-20-
Figure 12 : Flux de retombées de mercure à Créteil de février 2008 à mars 2009.....	-21-
Figure 13 : Situation géographique des îles Kerguelen .....	-23-
Figure 14 : masse de mercure mesurée dans l'air en fonction du temps avec volume et débit de pompe constant.....	-24-
Figure 15 : masse de mercure mesurée en fonction du volume d'air pompé.....	-25-
Figure 16 : schéma de l'analyseur de mercure zero.....	-26-

## LISTE DES TABLEAUX

**Tableau I** : valeurs de blancs et calcul de la limite de détection .....-  
20-

**Tableau II** : Coefficient de variation des mesures de mercure dans des échantillons de Vouzon....-  
22-

**Tableau III** : Coefficient de variation des mesures de mercure dans les échantillons des îles  
Kerguelen.....-  
23-



## **PRESENTATION DU LABORATOIRE**

Ce Stage s'est déroulé au sein du LISA le Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques. Ce laboratoire constitue une unité mixte de recherche Université Paris7, Université Paris 12 et CNRS (UMR 7583).

Le LISA regroupe des environnementalistes, des géochimistes, des physiciens et une majorité de chimistes. Leurs recherches tournent autour des thèmes suivant:

- cycle de l'aérosol désertique
- devenir troposphérique du carbone organique.
- Pollution oxydante de l'échelle locale à l'échelle continentale.
- Impact des retombées atmosphériques sur les bâtiments et les écosystèmes.
- Exo/Astro biologie.
- Spectroscopie et atmosphère.

Le laboratoire est constitué de cinq équipes de recherche:

- Modélisation.
- Mesure et réactivité
- Spectroscopie et Atmosphères
- Physico-Chimie Organique Spatiale
- GEAIME (Groupe d'Etude des Aérosols et de leur Impact sur les Matériaux et l'Environnement) .

Ce travail s'est déroulé au sein de l'équipe GEAIME , qui étudie les aérosols et leurs impacts sur les écosystème et le climat.

## **INTRODUCTION:**

Parmi les polluants atmosphériques, les métaux lourds font l'objet d'une attention particulière : leur capacité d'accumulation et leur toxicité ont poussé les pouvoirs publics à réglementer leurs émissions en fixant des teneurs limite. En effet , le protocole d'Aarhus de 1998 (dans le cadre de la convention de Genève sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance de 1979) a été ratifié par une trentaine de gouvernements. Ce protocole prévoit la réduction de la pollution de l'air pour trois métaux lourds: le mercure, le plomb et le cadmium. Ces trois éléments toxiques se distinguent des autres: d'une part, ils sont persistant dans l'environnement, et d'autre part, ils n'ont pas d'utilité connue dans les processus biologiques contrairement à d'autres métaux (rapport d'information n° 261 2000-2001 du sénat en France).

Le mercure, a un comportement différent des autres métaux lourds : il est présent dans l'atmosphère majoritairement à l'état gazeux contrairement aux autres métaux qui sont présent à l'état solide (W.H. Schroeder,1998). Cette propriété fait de lui un élément susceptible d'être transporté à longue distance et un élément particulièrement persistant, pouvant rester jusqu'à deux ans dans l'atmosphère (Munthe et al.1992). Une fois déposé, celui ci se trouve ré émis dans l'atmosphère grâce à l'activité microbienne. En effet, les bactéries transforment le mercure en composé organique qui entre dans la chaîne alimentaire marine. Une partie de ce mercure organique se trouve ensuite émis à nouveau dans l'atmosphère ( Morel et al. 1998).

Les émissions de mercure connaissent leur apogée lors de la révolution industrielle. Grâce aux plans environnementaux, ses émissions ont connu une diminution de près de 70% depuis les années 90 (d'après l'Ifen, l'Institut français de l'environnement). Cependant, la lutte contre la pollution au mercure reste une priorité. En février 2009, lors du Conseil d'administration du Programme des Nation Unies pour l'environnement (PNUE), l'établissement d'un traité international historique pour gérer le mercure obtient le feu vert.

La connaissance de la répartition du mercure (et donc pouvoir appréhender la totalité des problèmes et leur éventuelles solutions) ne peut se faire que par l'obtention de données quantitatives fiables.

Dans le cadre de ce stage, des mesures de mercure présent dans les pluies seront effectuées en utilisant les techniques d'analyse du mercure par séparation sur or puis détermination par fluorescence atomique. Suite à l'analyse, le flux de retombées atmosphérique de mercure pourra alors être calculé. Dans un second temps, je participerai à la mise au point d'une méthode de mesure du mercure gazeux atmosphérique.

## **I/ BIOGEOCHIMIE DU MERCURE:**

### **I.1 Physicochimie du mercure**

Ce qui suit est une synthèse du dossier « le mercure dans l'environnement » du site internet <http://www.ec.gc.ca/MERCURY/FR/index.cfm>:

Le mercure, de symbole chimique Hg, fait partie des métaux lourds. Son nom vient du latin « hydrargyrum » signifiant argent liquide. En effet, c'est un métal argenté liquide à température et pression ambiante : son point de fusion est de  $-38,9^{\circ}\text{C}$  et son point d'ébullition est de  $357,3^{\circ}\text{C}$ . C'est le plus volatil des métaux. C'est un élément persistant de l'environnement.

Il peut également se combiner avec d'autres métaux comme l'or ou l'argent et former ainsi un amalgame.

Le mercure existe sous différentes formes dans la nature :

- mercure organique avec les degrés d'oxydation I ou II, comme le diméthylmercure ( $\text{Me}_2\text{Hg}$ ) qui est la forme la plus toxique.
- mercure inorganique:
  - $\text{Hg}^{\circ}$  mercure élémentaire
  - $\text{Hg}^{2+}$  cation mercurique,
  - $\text{Hg}^+$  cation mercurieux qui peut se combiner avec du soufre pour donner du sulfure de mercure ( $\text{HgS}$ ) composant du cinabre.

## I.2 Cycle du Mercure

On distingue deux types de sources d'émissions : les sources naturelles et les sources anthropiques. Les données suivantes sont extraites du dossier « le mercure » parue dans la revue Géochronique, mars 2005:

Les sources naturelles produisent majoritairement du mercure sous forme gazeuse:

- érosion et altération des roches (environ 600t par an)
- éruptions volcaniques et feux de forêt (1000t par an)

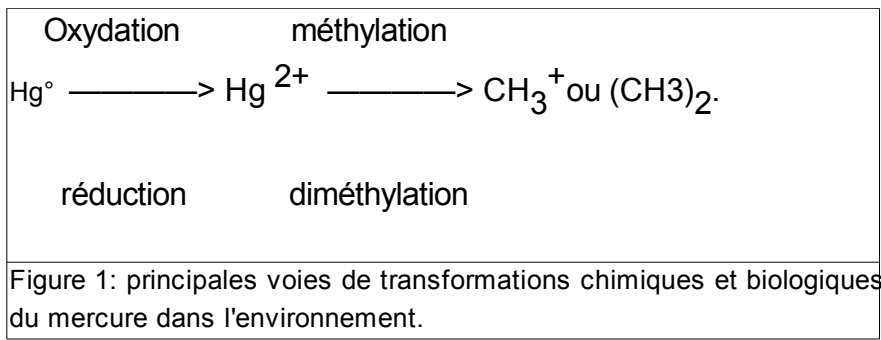
On estime que les sources continentales émettent 1000 tonnes de mercure par an et les sources océaniques jusqu'à environ 2000 tonnes une grande partie étant due à des réémissions de dépôts de mercure venant d'activités humaines. Les sources anthropiques sont constituées principalement par les exploitations minières, le traitement des combustibles fossiles et l'incinération des déchets.

Le mercure se trouve émis dans l'atmosphère principalement sous forme élémentaire gazeuse  $\text{Hg}^{\circ}$ . Il peut également être émis sous forme  $\text{Hg(II)}_{(g)}$  comme par exemple  $\text{HgCl}_{2(g)}$ . Cette forme constitue 1 % du mercure gazeux (Lindberg et Stratton, 1998). Le mercure I n'est pas stable, il a une durée de vie très limitée dans l'atmosphère. Une fois dans l'atmosphère, le mercure  $0$  au contraire persiste de un à deux ans et peut diffuser (sous l'effet des vents) puis retomber loin des points d'émissions.  $\text{Hg}^{\circ}$  s'oxyde sous l'effet de l'ozone et se retrouve sous forme  $\text{Hg}^{2+}$ .

Cette forme ionique est instable et peut réagir rapidement avec l'eau atmosphérique ou être adsorbé sur des petites particules (Hg particulaire). Le mercure retombe alors respectivement sous forme de dépôt humide ou de dépôt sec.

Une fois  $\text{Hg}^{2+}$  retombé, celui-ci peut soit se réduire en  $\text{Hg}^{\circ}$  qui va donc être réémis dans l'atmosphère, soit se méthyler. Cette méthylation se fait sous l'effet de bactéries sulfato-réductrices ainsi que des bactéries méthanogènes (Morel et al. 1998). Une partie de ce mercure devenu organique va entrer dans l'écosystème et se bioaccumuler, une autre va être réémis dans l'atmosphère. Une partie va également se lier au soufre et composer le cinabre.

La figure 1 ci après (Poissant et al. 2002) représente les principales transformations du mercure dans l'environnement.



Le cycle biogéochimique du mercure est repris dans la figure 2 ci dessous

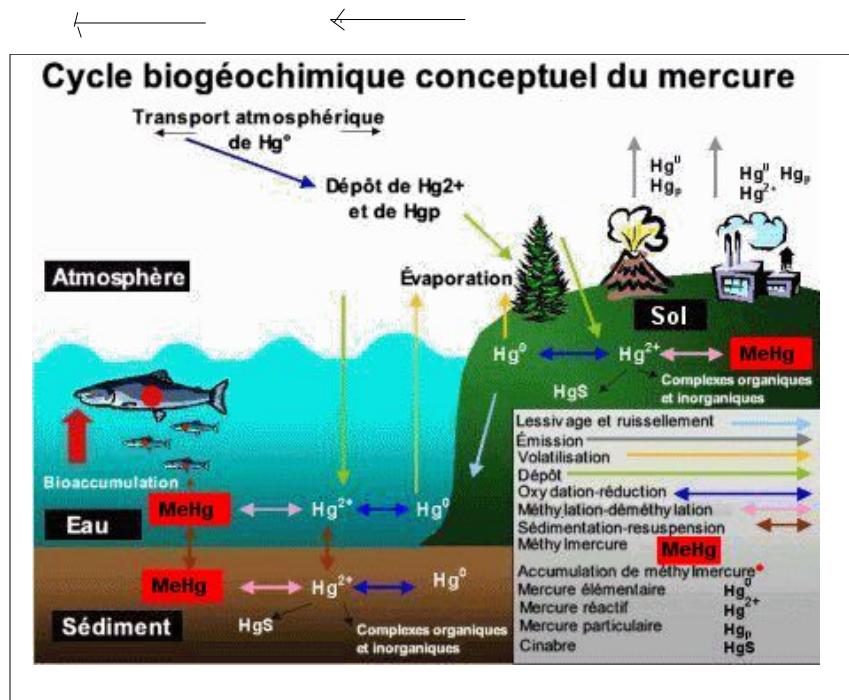


Figure 2 : cycle du mercure d'après <http://www.ec.gc.ca/MERCURY/EH/FR/eh-hc.cfm>

### I.3 Toxicité

Le mercure pose un problème de toxicité vis à vis de l'environnement et de la santé humaine.

En effet, le mercure même à concentration peu élevée est dangereux pour les écosystèmes terrestres et aquatiques. La forme organique du mercure s'accumule et sa concentration augmente en même temps que le niveau trophique : c'est le phénomène de bio amplification (Mason et al., 2000). Il entraîne donc une toxicité de plus en plus grande pour les organismes vivants d'un ordre plus élevé: l'Homme étant au bout de la chaîne alimentaire, il se trouve le plus touché .

Le mercure entraîne de troubles neurologiques, mais aussi des maladies immunologiques, cardiovasculaires et rénales ( rapport d'information du Sénat « les effets des métaux

lourds sur l'environnement et la santé).

#### I.4 Conclusion:

Le mercure est donc un élément persistant dans l'environnement. Il existe sous forme gazeuse, organique et inorganique et son niveau de toxicité varie selon sa spéciation, et selon la place des être vivant dans la chaîne alimentaire. Sa toxicité et sa longue durée de vie en font une des préoccupations majeures pour la santé.

## II.ECHANTILLONNAGE

### II.1. Site de prélèvement

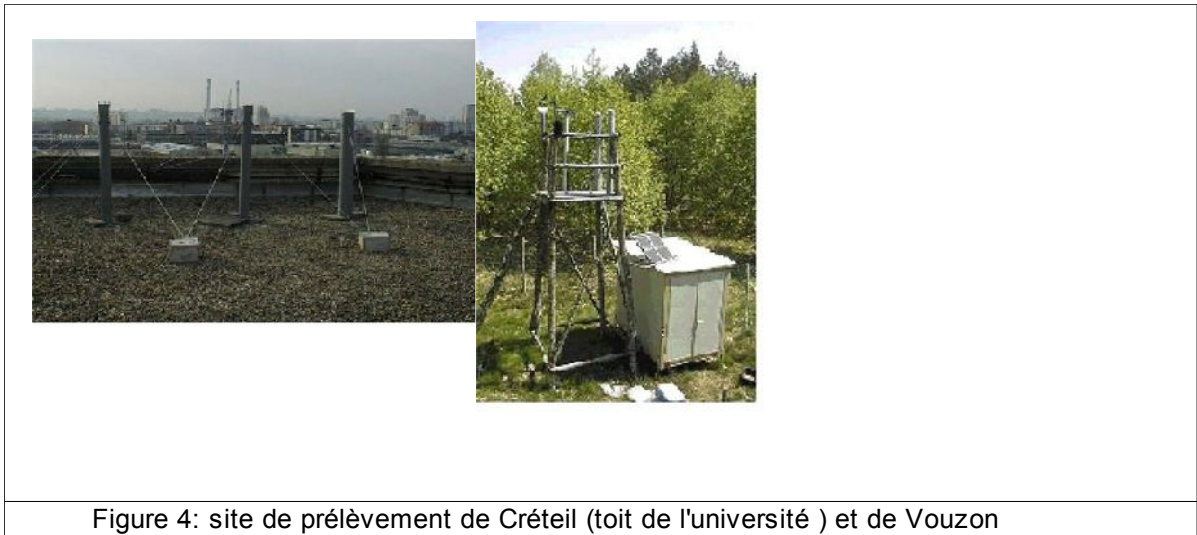
les sites de prélèvement sont situés à Créteil et Vouzon (figure 3 ).



Figure 3: Emplacement des zones de Créteil et Vouzon

Créteil représente parfaitement un milieu urbain : à proximité se trouve une portion de l'autoroute A 86, des habitations, une usine, une fonderie etc...

Vouzon est une zone rurale du Loir-et-Cher située à 30 km à vol d'oiseau d'Orléans. Il n'y a pas de sources locales de pollution directes. Les sites de prélèvement sont illustrés ci-dessous.



## **II.2. Collecte des échantillons en solution**

En raison de la volatilité du mercure, l'échantillonnage et la préparation des échantillons doivent faire l'objet d'une attention particulière. Les protocoles de décontamination sont longues et fastidieuses (annexe: protocole de décontamination).

Les échantillons de pluie sont recueillis dans un dispositif de collecte préalablement nettoyé et décontaminé. Le dispositif de collecte est constitué d'un cône cylindrique en forme d'entonnoir sur lequel est vissé un tube en Téflon qui plonge dans un flacon récepteur de 500 ml (mémoire ingénieur Triquet, 2008). L'entonnoir, le tube ainsi que le flacon récepteur sont en Téflon: en effet, il apparaît dans la littérature que le Téflon est un des matériaux avec lequel on observe une meilleure conservation des échantillons (avec le verre et le quartz).

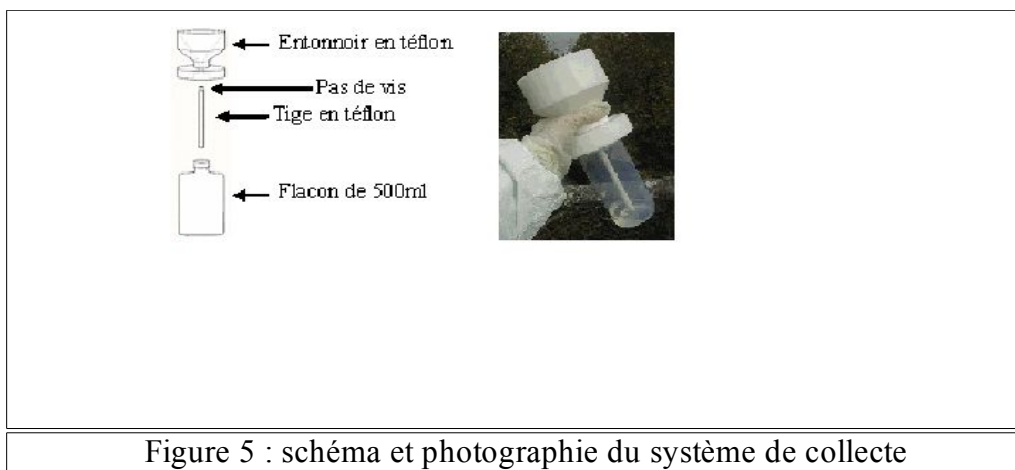


Figure 5 : schéma et photographie du système de collecte

Les flacons de collecte contiennent 50 ml d'eau acidifié afin de permettre la conservation du mercure dans l'échantillon (éviter l'adsorption du mercure par les parois du polymère constituant le flacon). Pour le mercure, l'acide utilisé est l'acide chlorhydrique.

Après la collecte, l'échantillon est fermé à l'aide d'une clé afin d'en assurer l'étanchéité au mercure gazeux. En effet, le mercure gazeux de l'air ambiant est susceptible de passer. Il en résultera une surestimation de la concentration en mercure lors de l'analyse.

Ensuite, l'échantillon est emmené rapidement en salle blanche et est emballé dans un sac thermosoudé. L'échantillon est alors conservé à température ambiante jusqu'à analyse.

### II.3. Collecte du mercure gazeux

La figure 7 représente le montage de l'analyseur du mercure gazeux atmosphérique. Après avoir pompé un volume précis d'air, le mercure atmosphérique se concentre dans un piège contenant des billes d'or.

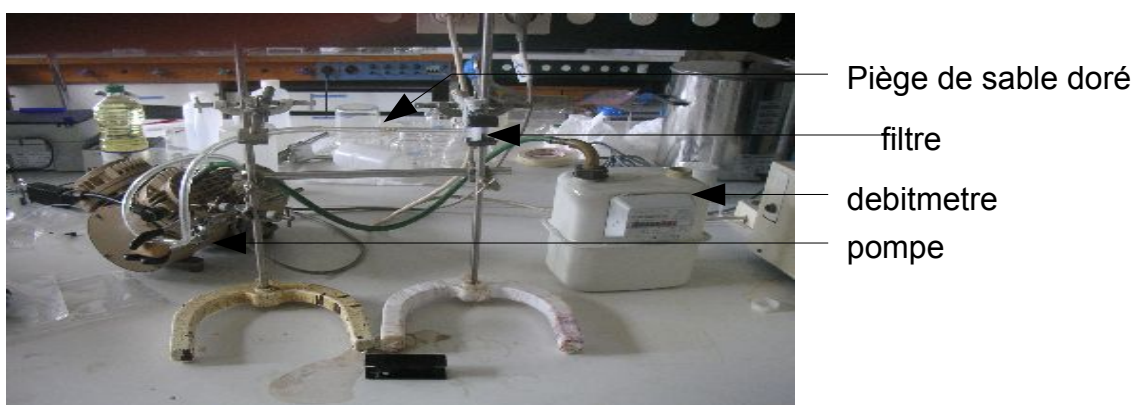


Figure 6 : Système de pompe d'air dans le piège

## III. TECHNIQUE ANALYTIQUE

L'analyse de la concentration en mercure totale se fait en utilisant la spectrométrie à fluorescence atomique à vapeur froide: CVAFS. On utilise le modèle TEKRAAN 2500.

### **III.1.principe de la technique**

La spectrofluorométrie est une méthode d'analyse quantitative. Elle est basée sur la mesure de l'intensité de la lumière émise par fluorescence par une substance qui a été excitée par des photons du domaine du visible ou proche UV. Cette méthode analytique est très sensible et sélective.

Il existe une relation linéaire entre la concentration et l'intensité du signal.

### **III.2.traitement préalable des échantillons**

Dans l'échantillon, le mercure est présent sous plusieurs formes. Pour mesurer la concentration totale de mercure présent il est nécessaire de transformer toutes ces formes sous la forme élémentaire (volatile). Pour cela, on procède en deux étapes.:

- oxydation du mercure en  $Hg^{2+}$  : on ajoute du chlorure de brome.
- réduction du mercure (II) en  $Hg^0$  : on rajoute 5 gouttes de chlorure d'étain  $SnCl_2$  à 0.8 M (en excès).

Le protocole de préparation de ces réactifs se trouve en annexe 2.

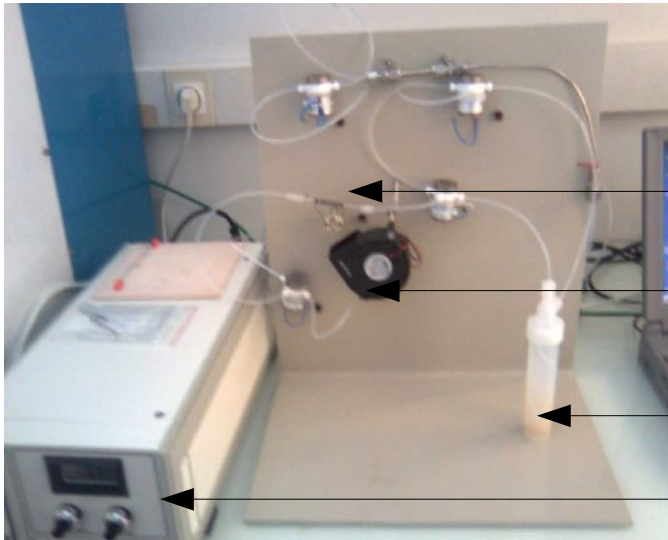
### **III.3.appareillage**

Le détail du programme analytique est précisé en annexe 3.

#### **III.3.a. Montage pour le mercure en solution**

Ci dessous la photographie du montage de l'analyseur du mercure contenue dans l'eau de pluie. On fait passer de l'argon dans le système. Après dégazage le mercure de l'échantillon se trouve concentré dans le piège de sable doré. Puis il est libéré après chauffage avant d'atteindre le détecteur.



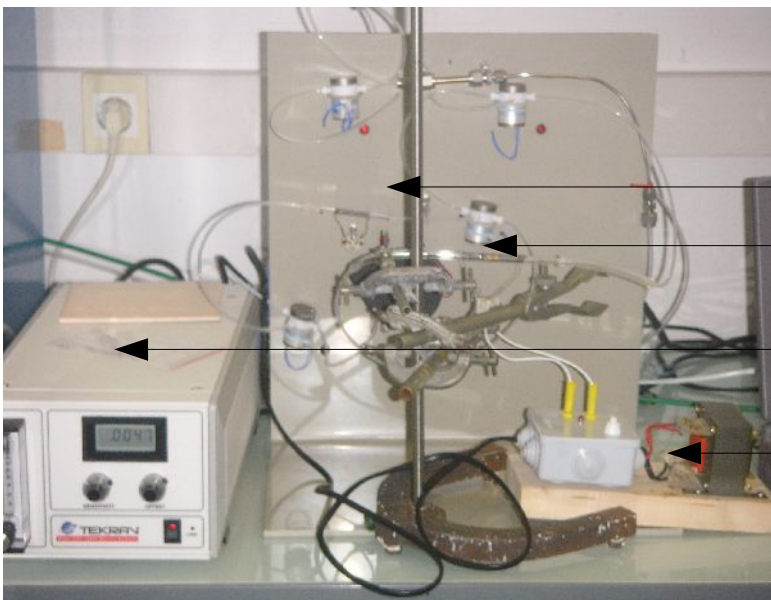


Système de chauffage et  
 Piège de sable doré  
 ventilateur  
 Flacon de bullage  
 Détecteur Tekran  
 2500

Figure 7 : Photo de l'analyseur de mercure en solution

### III.3.b. Montage pour le mercure gazeux

Après chauffage du piège à air, le mercure est libéré et se dirige (toujours via le flux d'argon) vers le deuxième piège où il est fixé à nouveau. On reprend à ce stade la même procédure que pour le mercure en solution.



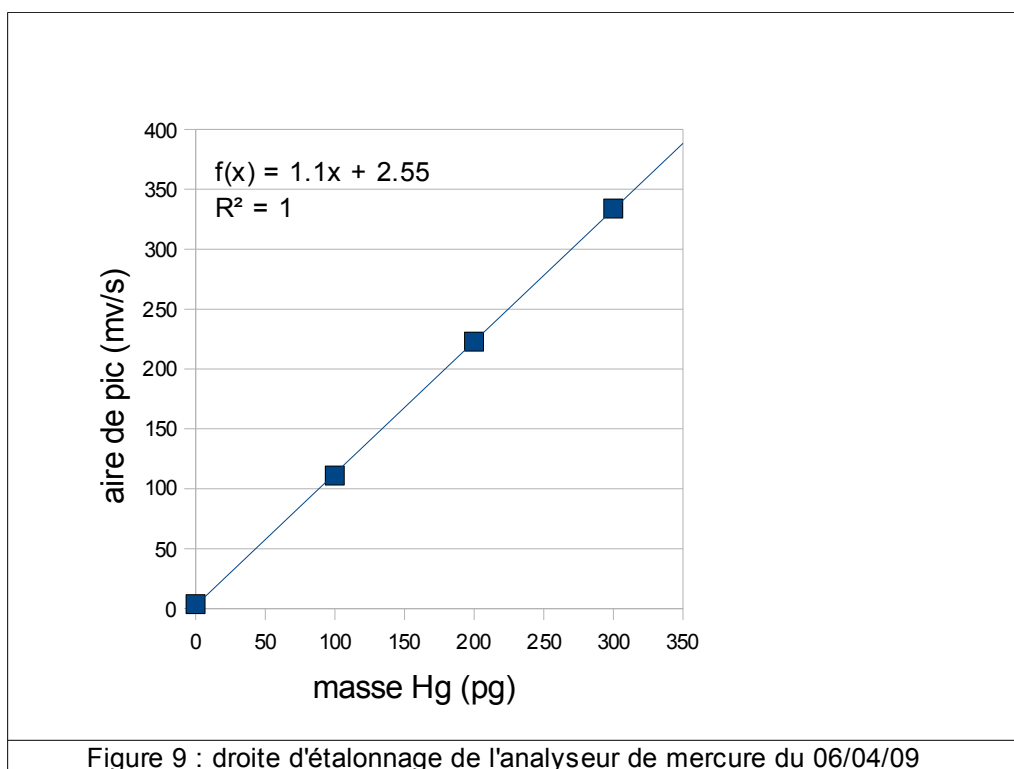
Piège de sable doré  
 Piège à air  
 Détecteur Tekran 2500  
 Système de chauffage du piège à air

Figure 8 : Photo de l'analyseur de mercure gaz

### III.4.étalonnage

Pour faire l'étalonnage, on utilise une solution mère à 1µg/L.

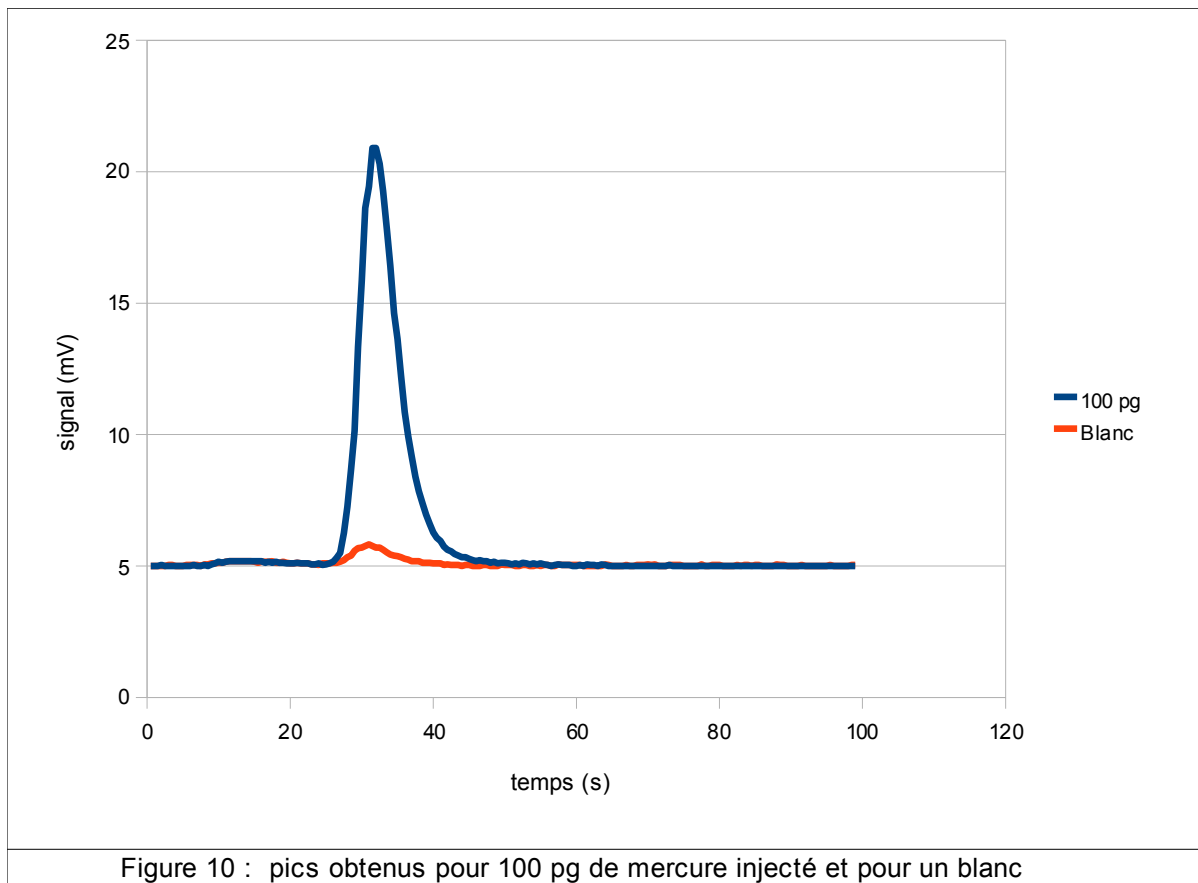
Tout d'abord on fait deux ou trois cycles analytique avec environ 30 ml d'eau osmosée dans laquelle on ajoute du  $\text{SnCl}_2$  : c'est l'étape de lavage. Cette étape permet d'avoir un volume suffisant dans le flacon de bullage. L'eau se trouve alors débarrassée de tout le mercure qu'elle contenait. Cette étape permet également à purger les système de toute contamination interne en mercure On peut ensuite mettre notre étalon en faisant des ajouts successifs de solution mère de 100, 200 et 300  $\mu\text{l}$  correspondant à des masses de 100, 200 et 300  $\mu\text{g}$ . On procède à un cycle d'analyses complet entre chaque ajout La droite d'étalonnage type que l'on obtient est illustré ci dessous :



Régulièrement, dans la même journée d'analyses il est nécessaire de vérifier qu'il n'y a pas eu de grande variabilité. Pour cela, on injecte une masse connue de mercure et on vérifie, grâce à l'équation de la droite d'étalonnage que l'on retombe bien sur cette masse. En général , la différence ne dépasse pas 5%. Si l'on observe une perte de signal trop importante, il est difficile de la corriger. Ces pertes peuvent être due au niveau de contamination des tuyaux du montage, ou alors à un piège en fin de vie. Il est alors nécessaire de tout recommencer après un nettoyage complet du système et un changement du piège.

### III.5.déroulement d'une mesure

On met un volume connu d'échantillon (entre 20 et 30 mL) dans le flacon de bullage. Suite à l'analyse on aura une aire de pic. La figure 10 représente les pics obtenus:



Le pic d'émission correspondant au passage de la vapeur de  $\text{Hg}^{\circ}$  survient environ 30 secondes après le début du chauffage et revient à la ligne de base après un peu moins d'une minute. Pour le blanc, on observe également un signal mais relativement faible. Ce pic correspond à une contamination par le mercure de l'atmosphère du laboratoire.

On pourra alors, en utilisant la droite d'équation de la droite d'étalonnage, en déduire la masse de Hg en pg présente dans le flacon de bullage. En divisant cette masse par le volume d'échantillon introduit dans ce flacon de bullage, on obtient la concentration de mercure en ppt (pg/ml ou ng/l). On multiplie alors cette concentration par le volume de l'échantillon récolté et on obtient la masse présente dans le flacon de collecte.

Les flux de mercure (dépôt), sur environ une année, peuvent être ensuite calculés en divisant la masse collectée par la surface du collecteur et le temps de prélèvement. Dans le but de vérifier nos analyses, des réplicats sont toujours effectués et la variation entre les deux séries de résultats est examinée afin de s'assurer qu'elle est située dans une gamme acceptable.

### III.6.Limite de détection de l'appareil:

La limite de détection de l'appareil est de 7 pg. Il s'agit donc de la plus petite quantité d'analyte que l'appareil peut détecter dans un échantillon. Elle est étroitement liée à la sensibilité de l'appareil mais aussi à la stabilité du système.

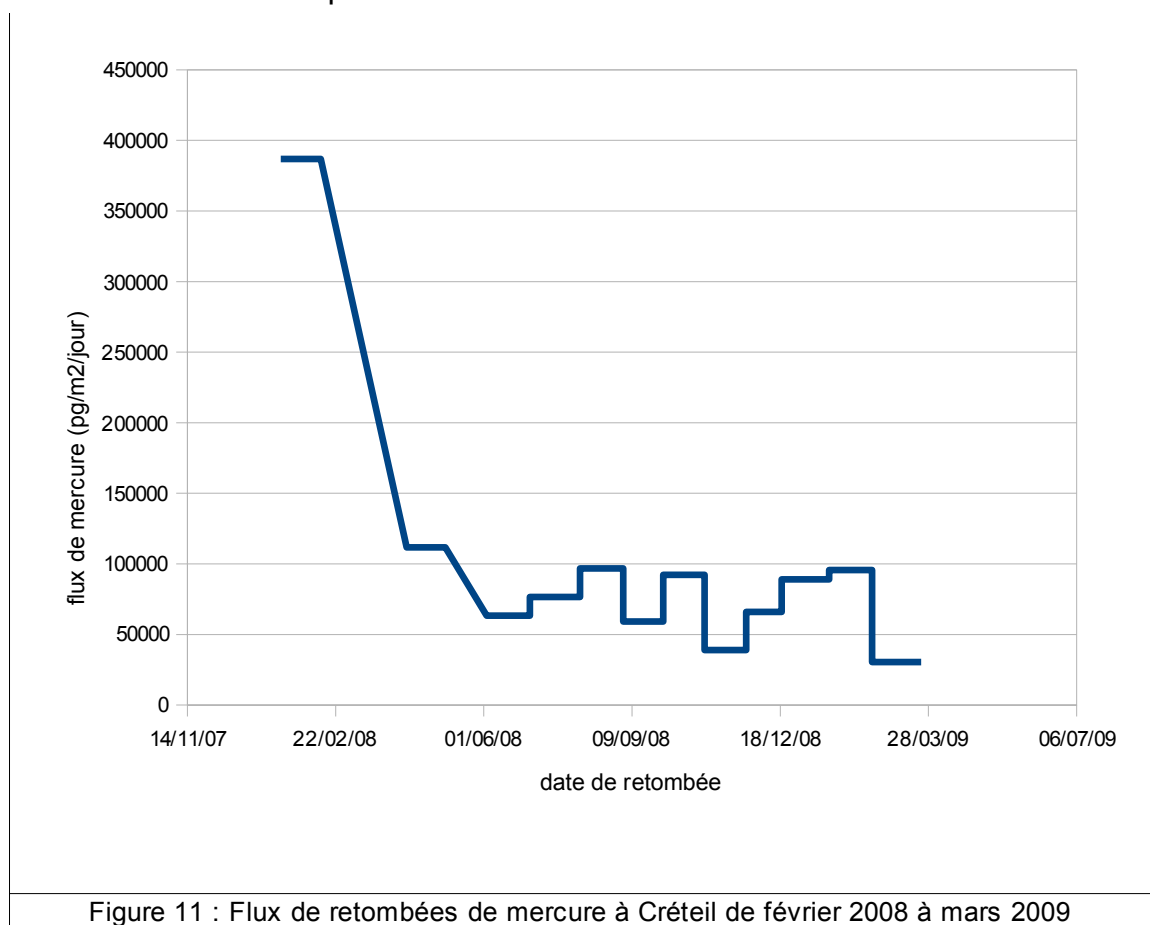
Elle est égale à trois fois l'écart type des valeurs mesurées pour les blancs. Le tableau I présente les résultats obtenus:

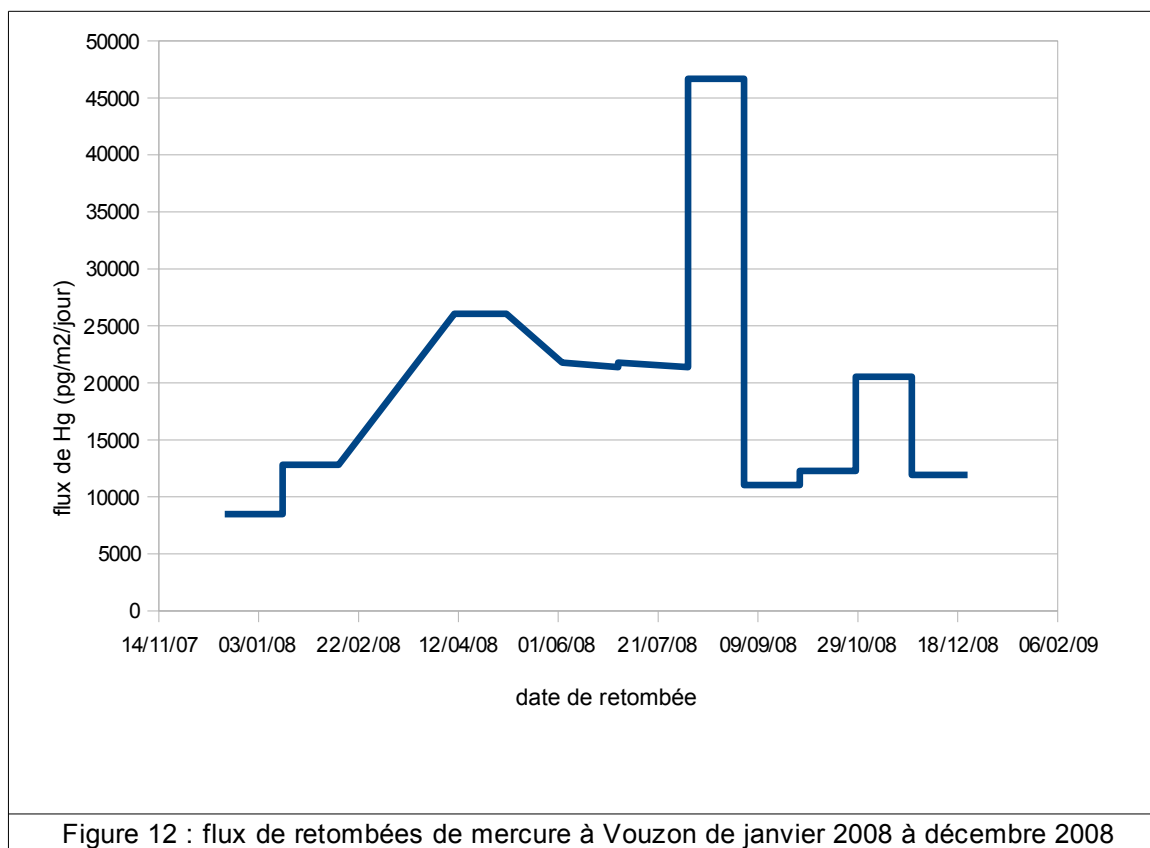
Tableau I		
valeurs de blancs et calcul de la limite de détection		
	Aire du pic (mV/s)	m Hg (pg)
Blanc 1	6.23	2.06
Blanc 2	4.54	0.17
Blanc 3	2.1	-2.57
écart type		2.33
<b>limite detect.</b>		<b>6.98</b>

## IV.RESULTATS

### IV.1.Mesure de Hg en solution

Voici les résultats obtenus pour les sites de Vouzon et de Créteil:





Comme on aurait pu prévoir, les flux de mercure mesurés à Créteil sont dans l'ensemble plus importantes que celles de Vouzon. En effet, on observe un flux à Créteil de 100,5 ng/m<sup>2</sup>/jour tandis qu'à Vouzon, le flux moyen est de 19,3 ng/m<sup>2</sup>/jour.

A Vouzon on observe une augmentation nette du mercure gazeux pendant la période d'été quand les températures sont plus élevées. A Créteil, pour la même période on n'observe pas de variation notable. Ceci peut s'expliquer par le fait que Vouzon est une zone très végétale et humide. Quand il fait chaud, il y a une augmentation de l'activité des bactéries. Plus de mercure est ainsi méthylié, et une plus grande partie de ce mercure devenu organique se retrouve émis à nouveau dans l'atmosphère.

On peut également remarquer une chute des quantités de Hg à Créteil entre janvier et juin 2008. Ceci est peut être dû à l'arrêt ou la fermeture d'une usine alentour.

#### IV.1.a.Répétabilité des résultats:

La répétabilité exprime l'étroitesse de l'accord entre les résultats des mesures successives d'un même échantillon (par exemple 3 sous-échantillons du même échantillon). Ces mesures sont effectuées dans les mêmes conditions : elles sont faites par le même manipulateur suivant la même méthode.

L'estimation quantifiée de la reproductibilité (et de la répétabilité) est souvent exprimée par le coefficient de variation:

$$CV = s/x_m$$

s= l'écart type

x<sub>m</sub>= moyenne des résultats.

Les coefficients de variation pour des résultats de Vouzon sont exprimés dans le tableau II ci dessous :

<b>tableau II</b>				
coefficient de variation des mesures de mercure				
dans des échantillons de Vouzon				
échantillon	[Hg] pg/ml	moyenne	écart type	CV(%)
06/05/08	5.3	5.29	0.01	0.12
06/05/08	5.29			
28/10/08	2.63	2.31	0.3	13.13
28/10/08	2.28			
28/10/08	2.03			
25/11/08	3.8	3.71	0.17	4.53
25/11/08	3.82			
25/11/08	3.52			
23/12/08	2.94	2.83	0.15	5.36
23/12/08	2.73			

Les coefficients de variation obtenus nous permettent de conclure à une répétabilité acceptable. Ceci montre d'une part que la méthode fonctionne correctement, et d'autre part, qu'il n'y a pas eu d'erreur d'échantillonnage important. En général, il est recommandé de répéter la mesure (de manière indépendante) 10 fois afin d'obtenir assez d'informations pour le calcul de l'écart type de répétabilité.

#### **IV.1.b. Conservation des échantillons dans du BrCl :**

Des mesures ont également été faites dans des échantillons des îles Kerguelen. Les îles Kerguelen constituent le territoire des Terres australes et antarctiques françaises et forment un archipel au sud de l'océan indien (figure 11).



Cette zone est reculée de toute pollution anthropique. Les échantillons que j'ai analysés sont très peu chargés en mercure et conservés dans de l'eau acidifiée contenant du BrCl. La reproductibilité des mesures sur ces échantillons est exprimée dans le tableau III ci-dessous :

La condition ayant varié entre les mesures est le manipulateur. Les mesures par les trois manipulateurs ont été faites à plusieurs mois d'intervalle sur des échantillons minéralisés une seule fois et conservés dans du BrCl.

échantillon	C Hg (pg/ml)			moyenne	écart type	CV (%)
K1	1.49	1.54	1.81	1.61	0.17	10.7
K2	1.55	1.58	1.81	1.65	0.14	8.6
K3	1.32	1.6	1.61	1.51	0.16	10.88
K4	2.15	1.25	0.94	1.45	0.63	43.36
K5	1.88	1.99	2.48	2.12	0.32	15.15
K6	0.57	0.8	1.26	0.88	0.35	39.86
K7	2.28	2.69	3.02	2.66	0.37	13.93
K8	2.05	2.02	2.08	2.05	0.03	1.47

Ces résultats montrent une augmentation de la concentration en mercure mesurée dans les mêmes échantillons. Le BrCl est très oxydant. Ainsi, le mercure 0 susceptible d'entrer dans les flacons va se trouver oxydé en mercure (II). Il en résulte une surestimation de la concentration en mercure et les conséquences en sont beaucoup plus importantes dans des échantillons peu concentrés. Il est donc nécessaire de prélever un volume d'échantillon du flacon de collecte et de le minéraliser avant chaque analyse.

#### **IV.2. Mercure gazeux**

Dans le but d'une mise au point de méthode, plusieurs tests sont effectués.

#### IV.2.1. Débit constant , Volume constant

Afin d'évaluer la variabilité des réponses en fonction du temps, on pompe 10 L à un débit constant de 1L/min toutes les heures . Voici ce qu'on obtient:

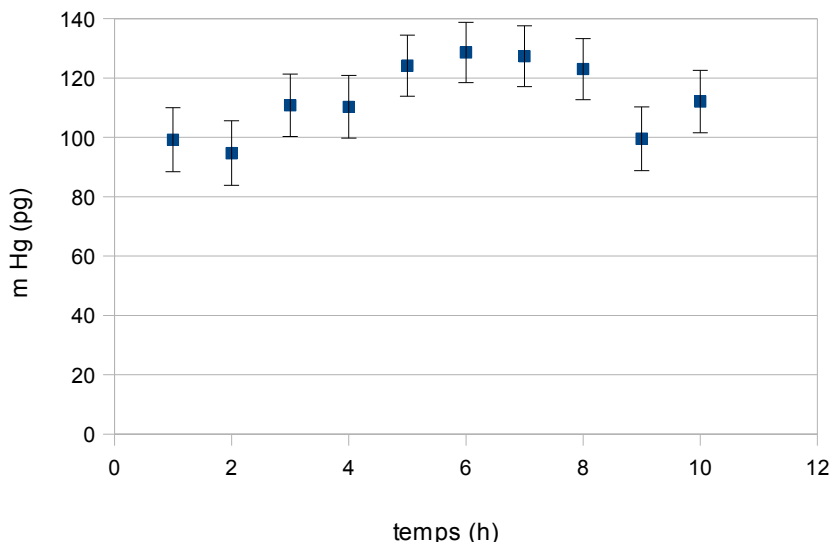


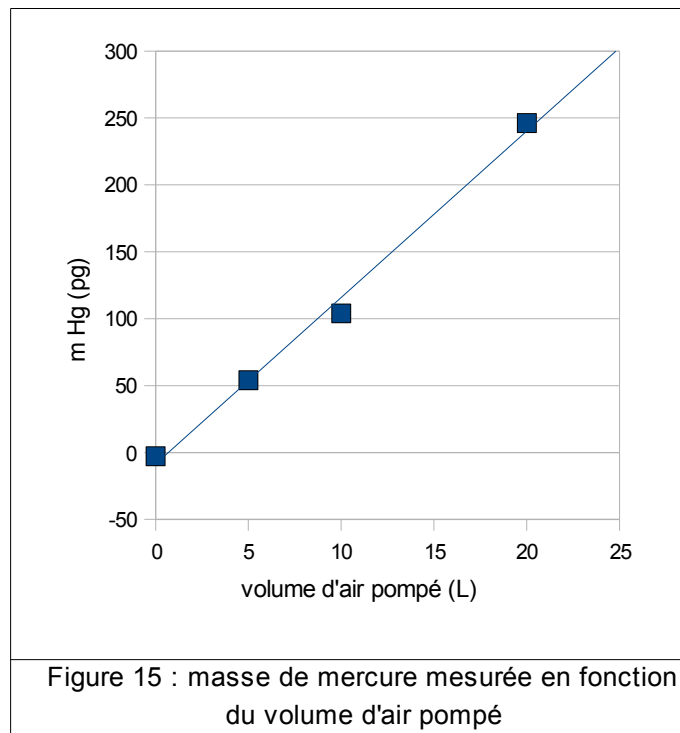
Figure 14 : masse de mercure mesurée dans l'air en fonction du temps avec volume et débit de pompe constant

Les fluctuations observés sont minimales et logiques: on ne s'attend pas à trouver la même masse de Hg présente dans l'air puisque celui-ci change tout le temps. On remarque qu'on est reproductible pendant des intervalles de temps courts. Ceci nous permettra donc de pouvoir se fier aux mesures obtenues pour les mesures suivantes dans des intervalles de temps courts.

#### IV.2.2 Débit constant, volume pompé variable

Dans un premier temps, on fait varier le volume d'air pompé en gardant un débit constant afin de s'assurer de la linéarité de la réponse. Ci-dessous, les résultats obtenus :





On observe une tendance linéaire. Le piège est donc efficace jusqu'au moins 20 L d'air pompé.

## **VI. CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVE:**

Un travail sur le mercure présent dans les retombées atmosphériques a été effectué. Des analyses et ainsi des flux de mercure atmosphériques à Créteil et à Vouzon ont été calculés: on observe à Vouzon un cycle saisonnier que l'on observe pas à Créteil. Ceci peut s'expliquer par l'abondance de végétation et l'humidité à Vouzon. Quand il fait chaud,

il y a alors une suractivité des bactérie qui méthylent donc plus de mercure. Ainsi, une plus grande proportion de mercure est réémis dans l'atmosphère. On suppose qu'il y a donc dans cette zone plus de mercure 0 produit. Dans le but entre autres, d'éclaircir ce point, le travail sur la méthode mesure du mercure gazeux est en cours de développement au laboratoire. La linéarité et la constance des mesure à intervalle de temps court dans le temps ont été vérifiés. Il reste notamment à déterminer le débit optimal de pompe . Le montage final voulu est représenté ci dessous:

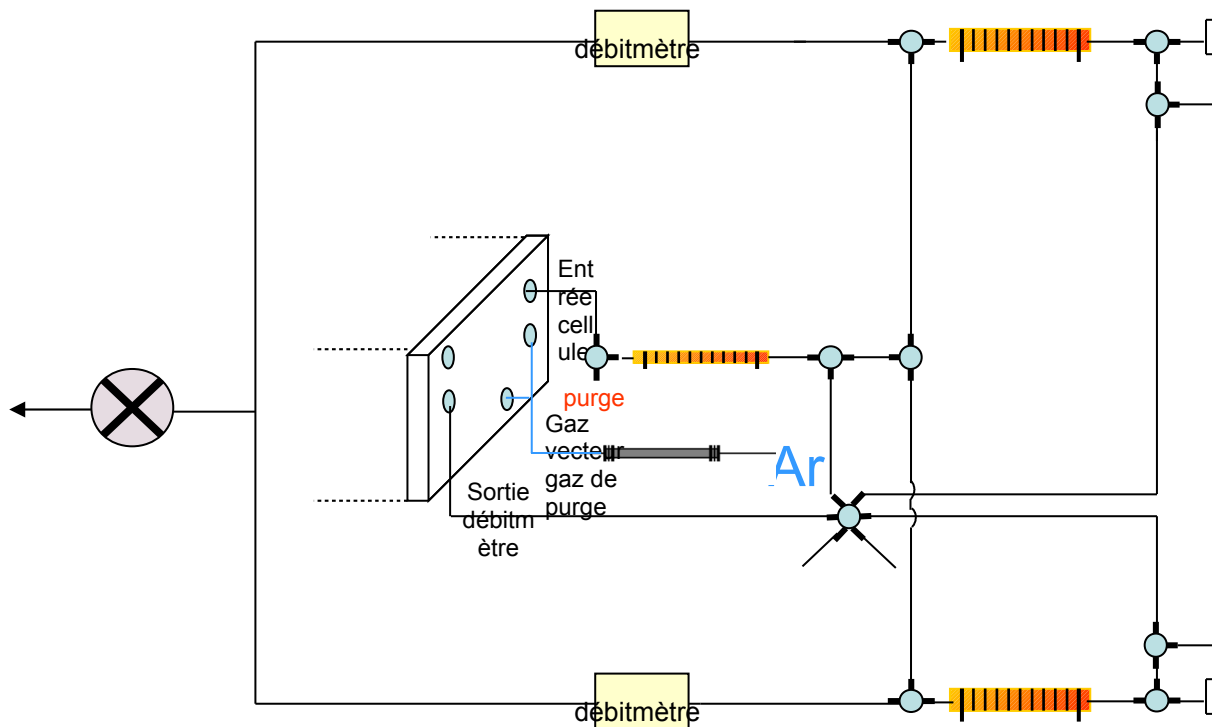


Figure 16 : schéma de l'analyseur de mercure zero

Cet analyseur devra permettre de mesurer des gradients de flux de mercure gazeux. Il faudra travailler à rendre les mesures les plus précises possibles pour obtenir des valeurs de différence entre deux points qui soient représentatives.

## ANNEXE 1: DECONTAMINATION DES FLACONS

- lavage à l'eau tiède et liquide vaisselle
- trempage dans un bain 2% V/V Decon pendant une semaine
- rinçage trois fois à l'eau osmosée.
- Trempage dans un bain d'acide nitrique 10 % pendant une semaine.
- Rinçage trois fois à l'eau osmosée.
- Trempage 24h dans un bain d'acide chlorhydrique 10% pendant 24h
- rinçage trois fois à l'eau osmosée.

### Passage en salle blanche:

- rinçage trois fois à l'eau ultra pure.
- Remplissage des flacons avec une solution d'acide chlorhydrique à 0.2M

- dans chaque flacon, ajout de 10 gouttes de chlorure de Brome (BrCl) .
- Laisser au moins 12h

- rinçage trois fois à l'eau osmosée

### passage en salle blanche:

- rinçage trois fois à l'eau pure
- remplissage des flacons avec les échantillons à mesurer.
- On ferme les flacons à l'aide d'une clé afin d' en assurer l'étanchéité.

- Emballage dans des sacs en polyéthylène thermosoudés

- Ajout dans chaque flacon de 5 gouttes de BrCl.
- Laisser au moins 12h

Échantillons sont alors prêts pour les mesures

Des sources d'erreurs en analyse peuvent se trouver au niveau de l'étape de minéralisation:

erreurs	solution
volatilisation	fermeture des flacons avec une clé.
Contamination par le matériel, les récipients Adsorption et désorption	protocole de traitement des flacons vu ci dessus
contamination par l'air du laboratoire	utilisation de paillasses propres , salle blanche

## ANNEXE 2 : PROTOCOLE DE PREPARATION DES REACTIFS

Solution de chlorure de Brome (BrCl):

Dissoudre 0.3 g de bromate de potassium ( $\text{KBrO}_3$ ) puis 0.45 g de bromure de potassium (KBr) dans 6 ml d'eau ultra pure. Ajouter 24 ml d'acide chlorhydrique Romil ultra pure. Puis, afin de purifier les cristaux de  $\text{KBrO}_3$  et de KBr d'éventuelles traces de mercure, ceux ci sont chauffés au préalable au four à  $250^\circ\text{C}$  pendant au moins 12h.

Solution de chlorure d'étain (  $\text{SnCl}_2$  ) :

Dissoudre dans un flacon en verre 10.5 g d'étain dans 28.5 ml d'acide chlorhydrique Romil à chaud ( $60^\circ\text{C}$  environ) sous une hotte . Ajouter ensuite 71.5 ml d'eau ultra pure.

### ANNEXE 3 : PROGRAMME ANALYTIQUE DE L'ANALYSEUR DE MERCURE.

L'appareillage ainsi que le programme servant à la programmation de la séquence analytique a été développé au laboratoire à partir d'un spectromètre à fluorescence atomique Tekran 2500. Il est piloté par une suite d'ordres formant un script qui se déroule au cours du temps.

le programme analytique est reporté ci dessous:

0, ARGON-ON	60, BULLAGE-ON
0, SIGNAL-CLEAR	180, BULLAGE-OFF
0, BULLAGE-ON	20, DETECT-ON
0, DETECT-OFF	40, BASE1-ON
480, BULLAGE-OFF	20, BASE1-OFF
20, DETECT-ON	1, CHAUFFE-ON
40, BASE1-ON	1, SIGNAL-ON
20, BASE1-OFF	80, CHAUFFE-OFF
1, CHAUFFE-ON	20, COOL-ON
1, SIGNAL-ON	9, SIGNAL-OFF
80, CHAUFFE-OFF	1, BASE2-ON
20, COOL-ON	10, COOL-OFF
9, SIGNAL-OFF	2, BASE2-OFF
1, BASE2-ON	1, DETECT-OFF
10, COOL-OFF	30, FIN
2, BASE2-OFF	
1, TRAITE	
0, DETECT-OFF	

ARGON-ON : Gère l'allumage de l'argon

SIGNAL-CLEAR : efface la dernière acquisition

BULLAGE: gère le bullage d'argon.

DETECT: gère la détection.

BASE: gère l'acquisition de la ligne de base.

CHAUFFE: gère le chauffage du piège

COOL: gère le ventilateur pour refroidir le piège .

TRAITE: gère le traitement du signal

L'extraction et l'analyse du Hg<sup>0</sup> est faite deux fois pour être sûre que tout le mercure à été extrait et donc mesuré. Les deux séquences analytiques durent chacune 11minutes.

Voici le déroulement simplifié du programme :

1/ balayage du piège doré: l'argon circule dans le système sans passer par le flacon de bullage.

2/ barbotage d'argon: on fait circuler l'argon a travers le flacon de bullage: il y a alors dégazage de l'échantillon.

3/ balayage du piège doré . On assèche ainsi le piège dorée avant chauffage. on ferme la vanne conduisant l'argon à la cellule de dégazage.

4/on chauffe le piège doré . La vapeur de mercure est ainsi libéré de son amalgame d'or. La vanne qui conduit au fluoromètre qui était fermé s'ouvre et laisse passer le flux d'argon chargé de mercure et lui permet ainsi d'atteindre le détecteur de fluorescence. Il y est alors analysé: la vapeur de mercure est soumis à l'excitation d'un faisceau lumineux de longueur d'onde 254 nm et la fluorescence émise est mesurée à la même longueur d'onde.

5/le piège est refroidi par ventilation.

ANNEXE 4 : RESULTATS DES ANALYSES DES ECHANTILLONS DE PLUIE DE CRETEIL  
ET DE VOUZON

**Retombées de Créteil**

<b>date installation</b>	<b>date de collecte</b>	<b>Volume (ml)</b>	<b>[Hg] (pg/ml)</b>	<b>qtité Hg (pg)</b>	<b>qté Hg (pg)/m2/j</b>
16/01/08	12/02/08	263.5	112.01	29514.64	386813.39
10/04/08	06/05/08	230.27	35.64	8206.82	111693.92
03/06/08	02/07/08	168.56	30.84	5198.39	63430.59
02/07/08	05/08/08	180.25	40.76	7346.99	76464.24
05/08/08	03/09/08	382.67	20.71	7925.73	96709.54
03/09/08	30/09/08	128.89	35	4510.51	59113.86
30/09/08	28/10/08	249.93	29.19	7295.46	92198.17
28/10/08	25/11/08	273.55	11.26	3078.81	38909.18
25/11/08	19/12/08	237.11	18.86	4470.71	65916.33

**Retombées de Vouzon**

<b>date d'installation</b>	<b>date de collecte</b>	<b>Volume (ml)</b>	<b>[Hg] (pg/ml)</b>	<b>qtité Hg (pg)</b>	<b>qtité Hg(pg)/m2/j</b>
17/12/07	15/01/08	222.21	3.13	696.33	8492.35
15/01/08	12/02/08	307.59	3.3	1014.19	12810.6
10/04/08	06/05/08	361.89	5.29	1915.29	26053.71
03/06/08	01/07/08	206.33	8.35	1723.62	21771.68
01/07/08	05/08/08	255.68	8.27	2115.1	21373.21
05/08/08	02/09/08	303.04	12.19	3694.8	46670.29
02/09/08	30/09/08	204.76	4.27	874.1	11041.05
30/09/08	28/10/08	420.07	2.31	971.27	12268.42

## BIBLIOGRAPHIE

- Cossa D. , Méthodologie d'échantillonnage d'eaux naturelles en vue du dosage d'éléments à l'état de trace; IFREMER, (1999).
- LINDBERG S.E., 1998. Introduction : the fourth international conference on mercury as a global pollutant. Atmos. Environ., **32**, 807-808.
- LINDBERG S.E., STRATTON W.J., 1998. Atmospheric mercury speciation: concentrations and behaviour of reactive gaseous mercury in ambient air. Env. Sci. and Tech., **32**, 49-57.
- Morel F., Kraepiel A. et Amyot M. (1998) - The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. Annu. Rev. Ecol. Syst., 29, p. 543-66
- POISSANT L., DOMMERGUE A., FERRARI C.P., 2002. Mercury as a global pollutant. In from the impact of human activities on our climate and environment to the mysteries of titan. ERCA vol.5, ed. Boutron, C.F., EDP Sciences, Journal de Physique IV 12, 143-160
- QUEVAUVILLER P., Métrologie en chimie de l'environnement. Ed. Tec et Doc ,2006, 277 p;
- SCHROEDER W.H., MUNTJE J., 1998. Atmospheric mercury an overview. Atmos. Environ.,**32**, 809-822.
- SCHWEDT G., the Essential guide to Analytical chemistry. Ed John Wiley and Sons, 1997;
- TRIQUET S., Analyse des métaux et du mercure dans les retombées atmosphériques : optimisation des méthodes, Mémoire d'ingénieur spécialité Chimie option Génie Analytique, CNAM, 2008, pp 1-101.
- YU L.P., YAN X.P., Factors affecting the stability of inorganic and methylmercury during sample storage. Trends in Anal. Chem., 2003,**22**, 245-253.

### sites internet:

<http://www.ec.gc.ca/MERCURY/EH/FR/eh-hc.cfm> consulté le 03/04/09

rapport d'information du Sénat « les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé » <http://www.senat.fr/rap/l00-261/l00-261119.html>