

CONSERVATOIRE NATIONAL DES ARTS ET METIERS

PARIS

MEMOIRE

Présenté en vue d'obtenir

le DIPLOME d'INGÉNIEUR CNAM

SPECIALITE : CHIMIE OPTION GENIE ANALYTIQUE

Par

TRIQUET Sylvain

**ANALYSE DU MERCURE ET DES METAUX DANS LES RETOMBÉES
ATMOSPHERIQUES : OPTIMISATION DES METHODES**

Soutenu le 27 JUIN 2008

JURY :

PRESIDENT :
Christophe MOULIN

MEMBRES :
Marie Christine MOREL FOUCADE
Samy REMITA
Rémi LOSNO
Jean-Marie FLAUD
Noël GRAND

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier tout d'abord l'ensemble de la direction du laboratoire pour avoir accepté que je puisse réaliser mon mémoire en même temps que mes activités au LISA.

Un grand merci également à mon maître de stage, le professeur Rémi Losno, pour ses précieux conseils et pour sa gentillesse. Merci également pour m'avoir encouragé à poursuivre mes études et à m'inscrire au CNAM.

Mes remerciements vont également au professeur Jean-Louis Colin pour m'avoir permis d'intégrer ce laboratoire et pour m'avoir fait confiance.

Je voudrais également remercier les membres du jury qui ont bien voulu prendre de leur temps pour s'intéresser à ce travail.

Je souhaite remercier également Karine Desboeufs et Emilie Jurnet pour leurs encouragements dans les moments difficiles. Merci à Elisabeth Bon NGuyen pour son soutien. Merci encore à vous trois pour avoir effectué des prélèvements ayant servi à mon travail.

Un merci particulier à l'équipe administrative du laboratoire (Mireille Paul, Annie Fortin, Isabelle Rozetsky, Fazia Radhi et Sandrine David) pour leur efficacité qui m'a rendue à plusieurs reprises de grands services, pour leur grande gentillesse et leurs encouragements.

Je remercie également toutes les personnes que j'ai pu croiser au LISA. Merci à Carole, et à Katerina pour m'avoir accordé leur amitié. Merci à Jean-Michel, à Emile, à Malya et à Rodolphe pour leur bonne humeur et les bons moments partagés.

Enfin, je n'oublie pas de remercier ma famille et mes amis. Merci à mes parents que j'aime qui m'ont toujours soutenu. Et merci à Céline ma meilleure amie, pour les moments inoubliables qu'elle a bien voulu me faire partager et pour son soutien inconditionnel.

Merci à tous.

TABLES DES MATIERES

INTRODUCTION	- 5 -
I CHIMIE DU MERCURE	- 9 -
I.1 Description et propriétés physico chimiques	- 9 -
I.2 Les Sources d'émissions du mercure	- 10 -
I.3 Le cycle du mercure	- 10 -
I.4 Conclusion	- 13 -
II PROTOCOLES EXISTANTS AU LABORATOIRE	- 14 -
II.1 Localisation des sites de prélèvement :	- 14 -
II.2 Description du dispositif de collecte :	- 15 -
II.2.1 Support des collecteurs.....	- 15 -
II.2.2 Description du collecteur	- 15 -
II.3 L'échantillonnage	- 16 -
II.3.1 Préparation des systèmes de prélèvements.....	- 16 -
II.3.1.a Décontamination des préleveurs :.....	- 16 -
II.3.1.b Préparation des systèmes de collecte :	- 17 -
II.3.2 Echantillonnage	- 17 -
II.4 Traitement de l'échantillon.	- 18 -
II.5 Calcul des coûts de préparation actuel :	- 19 -
II.6 Conclusion:	- 20 -
III OUTILS ANALYTIQUES	- 21 -
III .1 Analyse du mercure total dans les échantillons :	- 21 -
III.1.1 Principe de l'analyseur :	- 21 -
III.1.2 Préparation de réactifs	- 23 -
III.1.3 Etalonnage	- 23 -
III.1.3.a Solution étalon	- 23 -
III.1.3.b Etalonnage	- 24 -
III.1.3.c Limite de détection analytique	- 24 -
III.1.3 Validation de la méthode	- 25 -
III.1.4 Optimisation de la technique d'analyse	- 26 -
III.2 Analyse par ICP AES	- 28 -
III.2.1 Principe	- 28 -

III.2.2 Etalonnage :	- 30 -
III.2.3 Caractéristique de la méthode :	- 31 -
<i>III.2.3.a Limite de détection</i> :	- 31 -
<i>III.2.3.b Validation de la méthode</i>	- 32 -
IV CONSERVATION DES METAUX	- 33 -
IV.1 LE MERCURE	- 34 -
IV.1.1 Conservation des échantillons non stabilisés	- 34 -
<i>IV.1.1.a Effet de la matrice</i>	- 34 -
<i>IV.1.1.b Influence de la spéciation</i>	- 34 -
IV.1.2 Conservation des échantillons stabilisés	- 36 -
<i>IV.1.2.a Influence du pH</i>	- 36 -
<i>IV.1.2.b Choix du flacon de stockage</i>	- 40 -
<i>IV.1.2.c Etude des différentes méthodes de conditionnement</i>	- 41 -
<i>IV.1.2.d Décontamination des flacons de stockage</i>	- 42 -
IV.2 LES AUTRES METAUX	- 43 -
IV.2.1 Flacon de stockage	- 43 -
IV.2.2 Effet de la matrice	- 44 -
IV.2.3 Influence du polymère sur la contamination de l'échantillon.	- 45 -
IV.3 CONCLUSION	- 48 -
V ANALYSE ET CONSERVATION DU MERCURE	- 49 -
V.1 Partie expérimentale : AMMA	- 49 -
V.1.1 Stratégie de prélèvement :	- 50 -
<i>V.1.1.a Choix du type de prélèvement</i> :	- 50 -
<i>V.1.1.b Choix du site de prélèvement et emplacement des collecteurs</i> :	- 51 -
<i>V.1.1.c Prévision des évènements de dimensionnement du collecteur</i> :	- 52 -
V.1.2 Préparation du matériel :	- 53 -
<i>V.1.2.a Les collecteurs</i> :.....	- 53 -
<i>V.1.2.b Les flacons de collectes</i> :	- 54 -
V.1.3 Le prélèvement :	- 54 -
V.1.4 Validation de la représentativité de la collecte:	- 55 -
<i>V.1.4.a Pluviométrie</i>	- 55 -
<i>V.1.4.b Vérification de la représentativité du fractionnement de l'échantillon</i>	- 56 -
<i>V.1.4.c Vérification de l'impact du transport sur la conservation des échantillons</i>	- 57 -
<i>V.1.4.d Mesure des blancs de collectes</i> :	- 59 -

IV.1.4.e Vérification de l'efficacité de rinçage du collecteur	- 59 -
V.1.5 Présentation des résultats de mesure	- 60 -
V.2 Partie expérimentale réalisée en France.....	- 62 -
V.2.1 Efficacité du rinçage du collecteur	- 62 -
V.2.2 Effet de la matrice sur la conservation d'un échantillon collecté en France.	- 63 -
V.2.2.a Présentation des blancs de collecte.....	- 63 -
V.2.2.b Présentation des mesures de retombées totales	- 63 -
V.2.3 Influence du polymère sur la conservation d'un échantillon réel.....	- 64 -
V.2.3.a Influence du polymère sur la collecte des retombées humides	- 64 -
V.2.3.b Influence du polymère sur les blancs de collecte et discussion	- 65 -
V.3 Conclusion	- 65 -
VI ANALYSE ET CONSERVATION DES METAUX	- 67 -
VI.1 Validation de l'analyse par ICP AES	- 67 -
VI.1.1 Etalonnage direct en matrice acide chlorhydrique	- 67 -
VI.1.1.a Résultats.....	- 68 -
VI.1.1.b Limite de détection	- 68 -
VI.1.1.c Vérification de la justesse de la mesure	- 68 -
VI.1.2 Ajouts dosés	- 69 -
VI.2 Conservation des métaux dans une matrice « acide chlorhydrique »	- 70 -
VI.3 Conclusion :	- 71 -
VII CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES:.....	- 72 -
BIBLIOGRAPHIE.....	- 74 -
ANNEXE 1: Certificat d'analyse de l'acide nitrique Normapur	- 80 -
ANNEXE 2 : Certificat de l'acide chlorhydrique Normapur.....	- 81 -
ANNEXE 3 : Certificat de l'acide chlorhydrique Ultra pur	- 82 -
ANNEXE 4 : Certificat de l'acide chlorhydrique Suprapur	- 83 -
ANNEXE 5 : Certificat de l'acide nitrique Suprapur	- 85 -
ANNEXE 6 : Certificat de l'acide nitrique ROMIL	- 87 -
ANNEXE 7 : Contrôle de la méthodes d'analyse par ICP-AES à l'aide de solutions étalons.....	- 88 -
.....	
ANNEXE 8 : Contrôle de la méthode d'analyse par ICP-AES à l'aide d'une solution standard	- 89 -
.....	

ANNEXE 9 : Comparaisons des droites d'étalonnages en matrice chlorhydrique et nitrique	- 90 -
ANNEXE 10 : Contrôle de la méthode d'analyse par ICP-AES pour les matrices chlorhydrique et nitrique à l'aide d'une solution étalon	- 91 -
ANNEXE 11 : Analyse par la méthode des ajouts dosés de la collecte du 08/06/2006.....	- 92 -
ANNEXE 12 : Analyse par la méthode des ajouts dosés de la collecte du 03/10/2006	- 93 -
ANNEXE 13 : Données des retombées humides dans la matrice chlorhydrique et nitrique d'échantillons collectés sur le site de Créteil.	- 94 -
LISTE DES FIGURES.....	- 96 -
LISTE DES TABLEAUX	- 99 -

INTRODUCTION

Ce travail de diplôme s'est déroulé au laboratoire LISA (Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques) dans l'équipe qui a en charge l'étude des processus atmosphérique de chimie multiphasiques dirigée par Jean-Louis Colin.

L'atmosphère est un milieu complexe où se trouve à la fois des phases gazeuse, liquide (nuages, brouillard, précipitations) et solides (aérosols, noyaux de condensation). Les aérosols et l'eau liquide représentent des phases minoritaires en masse. Les nuages, support de la phase aqueuse, ne peuvent se former sans la présence de noyaux de condensation solides appelés CCN (pour cloud condensation nuclei soit noyau de condensation nuageuse). Etant les supports des gouttes nuageuses, les CCN conditionnent les propriétés physiques et chimiques de ces gouttes. Les CCN présents dans la goutte d'eau nuageuse sont susceptibles de se dissoudre, leur composition chimique déterminent donc la composition chimique initiale de la gouttelette d'eau nuageuse et de la pluie qui en découle (Vong et al. 1997), par exemple son acidité (Calvert et al. 1985). D'autre part, les particules solides atmosphériques contiennent des métaux et des métalloïdes qui vont être entraînés dans la circulation générale de l'air et ainsi voyager sur des distances plus ou moins importantes avant de retomber sur le sol ou les océans. C'est pourquoi, les précipitations peuvent représenter aussi bien une menace qu'un intérêt pour l'environnement. En effet, l'apport aux océans de certain métaux servant de nutriments joue un rôle important pour le développement du phytoplanctons (Rich 1990), en revanche, les métaux lourds ont la possibilité de se bio accumuler dans la chaîne alimentaire (Mason et al. 2000).

L'atmosphère constitue un vecteur de transport de matière d'un point à un autre de la planète. Tout ceci va jouer un rôle important sur le bilan radiatif et sur les cycles biogéochimiques terrestres et océaniques. Le laboratoire s'efforce donc de mieux comprendre les interactions possibles entre les phases solides et liquides présentes dans les nuages (interaction sur la dissolution de différents composés sous l'influence de divers paramètres tels que la lumière, la capacité oxydante ou la présence de radicaux) afin de mieux déterminer les impacts sur le bilan radiatif et biogéochimique terrestre. L'équipe de recherche procède pour cela à des simulations expérimentales en laboratoire et à des prélèvements sur le terrain pour étudier la composition chimique des aérosols, des pluies, ainsi que les flux de dépôts atmosphériques (en zone source pour caractériser l'aérosol et en zone « après transports » pour caractériser le vieillissement de celui-ci). Différents prélèvements sont donc réalisés dans le cadre de missions spécifiques dans différentes régions du globe et plus particulièrement dans l'hémisphère sud et en Afrique de l'Ouest, afin de mieux caractériser la biodisponibilité de

certain métaux afin d'estimer leur impact sur le cycle biogéochimique marin (thèse d'Emilie Journet, 2008).

Le laboratoire s'intéresse aux mesures de dépôt également du point de vue sanitaire. En effet, depuis les années 1950, les phénomènes de pollution atmosphérique ont pris une importance en constante augmentation du point de vue environnemental, économique et sociopolitique (thèse de Sébastien Leblond, 2004).

Les métaux notamment, font l'objet d'une attention toute particulière en raison de leur toxicité et de leur bioaccumulation. Ces préoccupations ont amené les signataires de la convention de Genève (entrée en vigueur en 1983) à ajouter le protocole d'Aarhus en 1998 visant à réduire les émissions de cadmium, de plomb et de mercure ayant pour origine les sources industrielles, la combustion et l'incinération des déchets. C'est dans le but d'établir un programme de surveillance du dépôt afin de mieux évaluer l'impact de la pollution anthropique sur la santé publique et les écosystèmes que depuis 2001, le laboratoire participe à différents programmes menés par l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) et par le PIREN-SEINE (Programme Interdisciplinaire de Recherche sur l'Environnement de la Seine). Les éléments analysés étant les métaux et les métalloïdes dont beaucoup ont une origine anthropique.

Parmi tous les métaux, c'est aujourd'hui le mercure qui aurait le plus d'impact direct dans l'environnement. La pollution au mercure est considérée comme l'une des priorités environnementales à l'échelle globale depuis une vingtaine d'années (Lindberg, 1998). Son comportement est différent de celui des autres métaux lourds. La plus importante caractéristique de cet élément est qu'il est réémis dans l'atmosphère après avoir été déposé en surface et qu'il est présent majoritairement dans l'atmosphère sous forme d'atome à l'état gazeux alors que les autres métaux sont pour la plupart présents dans des phases solides (W. H. Schroeder, 1998). Son temps de résidence dans l'atmosphère varie entre 6 mois et 2 ans (Munthe et al. 1992) au lieu d'une dizaine de jours pour les autres métaux.

Les émissions de mercure ont origine à la fois naturelle et anthropique. Le cycle du mercure est particulier, puisqu'il se dépose sur la terre et dans les océans sous des formes oxydées dans des particules solides ou en solution dans l'eau de pluie. L'activité bactérienne dans les sols et dans les sédiments transforme alors une partie de ce mercure en composés organiques (méthyl mercure et diméthyl mercure) qui sont très toxiques et fortement bioaccumulés dans la chaîne alimentaire marine. Une partie de ce mercure organique est réémis dans l'atmosphère où il va rapidement se transformer en mercure élémentaire (Hg^0).

Dans le cadre des recherches mentionnées pour le programme PIREN-SEINE, des mesures sont effectuées sur deux sites en France. Le premier servant de point de référence, se situe en

zone rurale et permet la mesure du bruit de fond car il se trouve éloigné de toute source de pollution anthropique. Le deuxième site a été installé sur le toit du bâtiment abritant le laboratoire à l'Université Paris12 à Créteil afin de mesurer la pollution en zone urbaine, donc au voisinage immédiat des sources anthropiques. La technique la plus habituelle est de réaliser des mesures à l'aide de systèmes de collecte placés sur différents sites puis relevés périodiquement. Ces systèmes doivent être représentatifs du dépôt réel et conserver leur information jusqu'au moment de l'analyse chimique. Les informations ainsi produites intègrent le flux de retombées totales atmosphériques sur la période d'exposition du collecteur. La composition chimique des retombées totales est ainsi mesurée sur différents sites en France. Les durées d'exposition des collecteurs et donc la durée de prélèvement est variable et peut aller de quelques jours à un mois. Les collectes destinées à l'analyse du mercure sont faites séparément des autres métaux et métalloïdes car la matrice de conservation de l'échantillon est différente selon les cas (acide nitrique pour les métaux et chlorhydrique pour le mercure), ce qui multiplie et complique le travail et de préparation, de traitement de l'échantillon et ce qui a pour effet d'augmenter sensiblement le coût analytique.

L'analyse des métaux traces en solution aqueuse se pratique depuis de nombreuses années. Toutefois, des études récentes ont montré la difficulté de prélever, de stocker et d'analyser les échantillons. Windom et al. (1991) a ainsi montré que les contaminations chimiques ont compromis les mesures de concentration en métaux traces dans l'eau de mer pendant de nombreuses années. Il a été estimé que la différence de concentration entre la valeur mesurée et la valeur vraie pouvait atteindre dans certains cas, un facteur 100. En raison de protocoles de décontamination souvent inappropriés, les données obtenues avant 1975 sont maintenant considérées comme peu fiables. Le même problème a été constaté par d'autres chercheurs comme Benoit et al. (1997) pour l'eau douce. Les conditions de décontamination des systèmes de prélèvement et les techniques d'analyses ont beaucoup évolué et une partie du laboratoire LISA s'est spécialisée dans l'analyse des traces.

Le but de ce travail a été d'optimiser nos méthodes de collectes en cherchant la meilleure manière d'analyser le mercure et les autres métaux. Tout d'abord, j'ai travaillé à mieux comprendre les différents paramètres et facteurs susceptibles d'altérer la représentativité de l'échantillonnage en partant de la collecte jusqu'à l'analyse de l'échantillon. Puis, j'ai utilisé ces résultats pour optimiser les protocoles existants en cherchant à diminuer le coût des mesures environnementales, par exemple en tentant de joindre les protocoles liés au mercure et ceux des autres métaux et métalloïdes. Nous avons ainsi pu démontrer qu'il n'était pas possible de proposer un protocole unique d'échantillonnage commun au mercure et à l'ensemble des métaux et métalloïdes que nous devons ainsi analyser.

Pratiquement, l'étude s'est déroulée en plusieurs étapes. La première étape a consisté à vérifier si les protocoles existants pour le mercure étaient satisfaisants dans des situations difficiles, c'est-à-dire avec des températures élevées par rapport à un climat tempéré, (prélèvements au Niger) et à déterminer les effets de matrices. En effet, contrairement aux collectes effectuées en France depuis quelques années, la charge particulaire des pluies de mousson que nous avons à analyser est considérable. Les conditions climatiques sont également très différentes ce qui peut avoir des répercussions sur la conservation des échantillons. La deuxième étape a consisté à travailler sur les protocoles de collectes du mercure et des métaux pour en optimiser le déroulement, en réalisant différents tests sur le terrain en France.

I CHIMIE DU MERCURE

Ce chapitre présente la problématique du mercure présent dans l'environnement et plus particulièrement son cycle biogéochimique.

I.1 Description et propriétés physico chimiques

Le symbole chimique du mercure vient du latin Hydragyrum qui signifie « argent liquide ». Comme le cadmium, le zinc et le plomb, le mercure est un métal lourd et il peut être toxique pour les organismes vivants. En effet, cet élément fait partie des neurotoxines et affecte donc le système nerveux central en y causant un grand nombre de dérèglement.

Le numéro atomique de cet élément est 80, son poids atomique est de $200,59 \text{ g.mol}^{-1}$ et sa masse volumique à 25°C est de $13,58 \text{ g.cm}^{-3}$. Le mercure est le seul métal qui soit liquide à température et pression ambiantes. Sa tension de vapeur est de 14 mg.m^{-3} ce qui le classe parmi les volatils. Le mercure est le seul élément en dehors des gaz nobles à exister dans l'atmosphère sous forme de vapeur monoatomique $\text{Hg}(0)$. Le mercure possède d'autres propriétés particulières, ainsi, il conduit efficacement l'électricité grâce à sa faible résistivité ($96. 10^{-8} \Omega.\text{m}$), Il se contracte ou se dilate linéairement en réponse à des changements de températures et de pression et enfin, il peut former avec d'autres métaux des alliages (amalgames) notamment avec les métaux nobles (or, argent, ou palladium). Cette dernière propriété a d'ailleurs entraîné son utilisation à grande échelle dans les activités d'orpaillage.

Le mercure est présent à l'état de trace dans la croûte terrestre, où on le retrouve sous la forme d'un minerai appelé « cinabre » qui est un sulfure naturel de mercure (HgS). Le mercure existe à l'état naturel sous trois degrés d'oxydations différents : 0, +1 et +2 et transitoirement sous forme organique. La forme majoritaire dans l'atmosphère est la forme atomique $\text{Hg}(0)$ sous forme gazeuse insoluble dans l'eau. La durée de vie du mercure élémentaire dans l'atmosphère est de un an ce qui est très supérieur à la durée de vie des autres métaux dans l'atmosphère qui est environ une semaine. Les propriétés et la réactivité du mercure dépendent de sa spéciation. Dans le tableau I ci-après (Dommergue, 2003), sont référencées les principales espèces de mercure ainsi que leurs propriétés physico chimiques.

Tableau I						
Propriétés physico-chimiques de différentes espèces de mercure A. Daumergue, 2003						
	Hg°	HgCl ₂	HgO	HgS	CH ₃ HgCl	(CH ₃) ₂ Hg
Température de fusion (°C)	-39	277	Décomp. à 500°C	584 (Sublim.)	167 (Sublim.)	-
Point d'ébullition (°C) sous 1 bar	357	303	-	-	-	96
Pression de vapeur saturante (Pa)	0,180 à 20°C	0,899 à 20°C	9,20.10 ⁻¹² à 25°C	-	1,76 à 25°C	8300 à 25°C
Solubilité dans l'eau g.L ⁻¹	49,4.10 ⁻⁶ à 20°C	66 à 20°C	5,3.10 ⁻² à 25°C	~2.10 ⁻²⁴ à 25°C	~5-6 à 25°C	2,95 à 24°C
Constante de Henry Pa.m ³ .mol ⁻¹	0,32 à 25°C	3,69.10 ⁻⁵ à 20°C	3,76.10 ⁻¹¹ à 25°C	-	1,6.10 ⁻⁵ à 15°C	0,31 à 25°C
Coefficient de partage octanol/eau bio-accumulation si > à 5	4,2	0,5	-	-	2,5	180

I.2 Les Sources d'émissions du mercure

Les sources d'émissions du mercure sont à la fois naturelles et anthropiques.

Les sources naturelles produisent majoritairement du mercure sous forme atomique gazeuse (Lindberg et al 1998). Ces sources sont constituées par les sols et les roches mercurifères, le volcanisme, la biomasse (en particulier via des feux de forêt) et les embruns marins (Nriagu, 1989). L'émission des sources naturelles représente 2500 tonnes de mercure par an dans le monde (Nriagu, 1989).

Les sources anthropiques sont celles liées aux activités humaines. Les principales émissions sont dues à l'exploitation des mines, les incinérateurs de déchets, les centrales à charbon, le traitement des minerais, la fabrication de l'acier, la combustion des combustibles fossiles. Les sources anthropiques émettent en moyenne 2200 tonnes de mercure par an dans le monde. En France, les émissions totales en mercure représentent 7,9 tonnes sur l'année 2006 (données du CITEPA). Selon la nature des combustibles ou des processus de combustions, les formes élémentaires et divalentes du mercure pourront être émises (Dommergue, 2003).

I.3 Le cycle du mercure

Les étapes du cycle du mercure sont : 1- l'émission à partir des deux types de sources, 2- le transport, 3- le dépôt sur les écosystèmes terrestre et aquatique, 4- la conversion biologique et 5- sa bioaccumulation. La figure 1 ci-après présente un schéma simplifié de ce cycle du mercure.

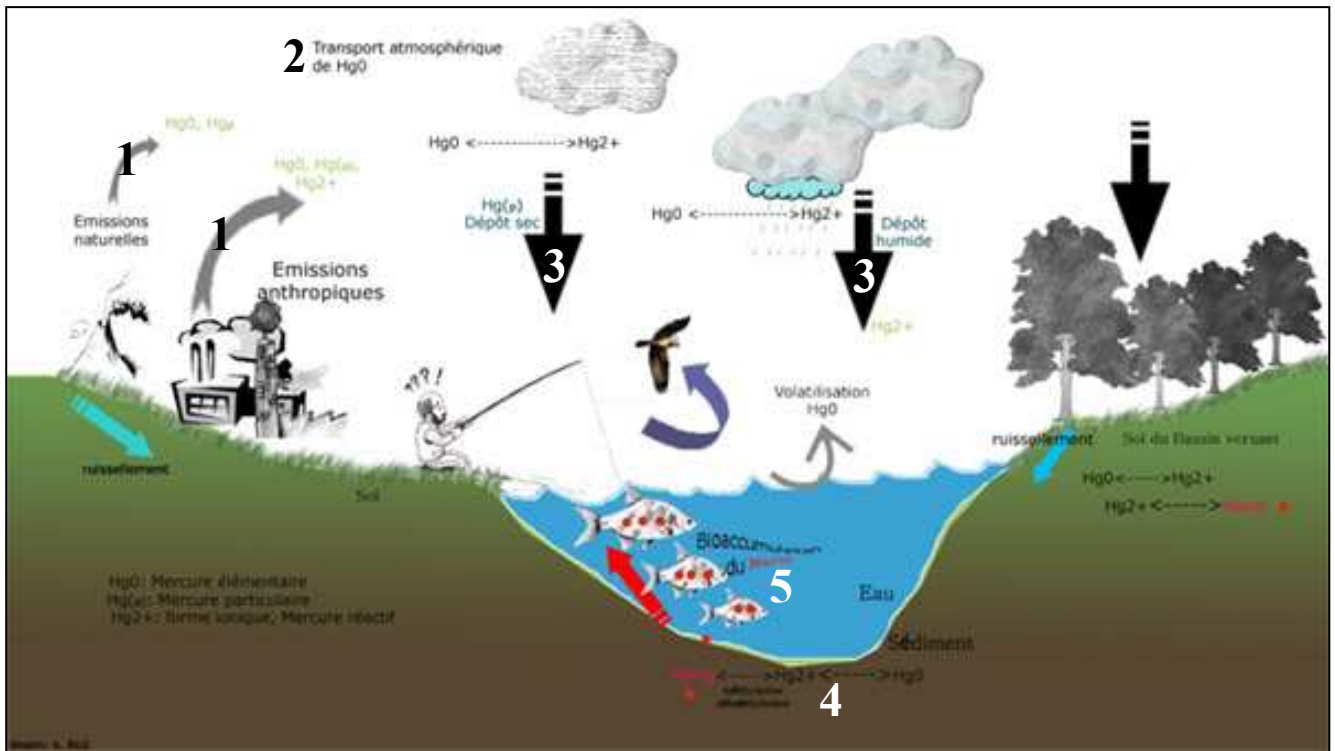


Figure 1
Cycle du mercure

http://www.e-sige.ensmp.fr/uved/risques/2.2.3/html/5_1.html consulté le 10/10/08

Le mercure au degré d'oxydation zéro est la forme principalement émise dans l'atmosphère, sa durée de vie moyenne y est de un an. Il peut être ainsi transporté par les vents sur de très longues distances. L'oxydation du mercure élémentaire $Hg(0)$ en mercure (II) est le principal mécanisme du dépôt atmosphérique. Il se réalise principalement grâce au pouvoir oxydant de l'ozone (Dommergue, 2003). Le tableau II ci-dessous présente les différentes voies d'oxydation du mercure élémentaire en mercure II.

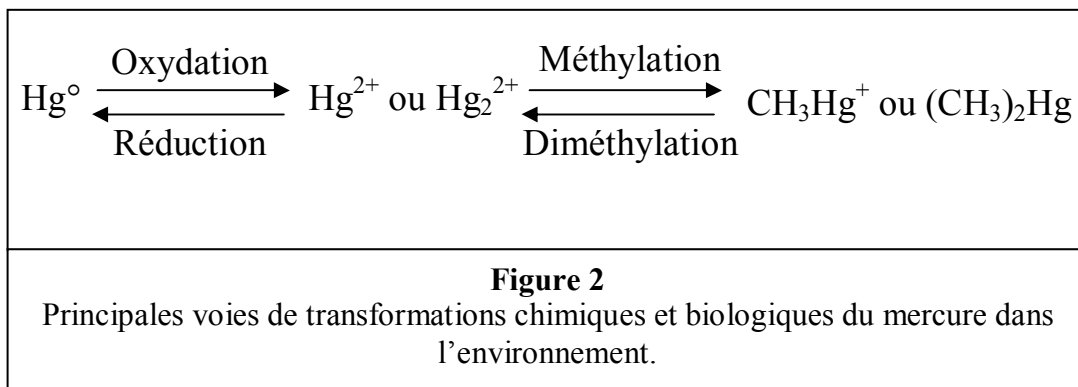
Tableau II		
Principales réaction d'oxydation du mercure en phase gazeuse		
Réaction	Constante de réaction en $Cm^3 \cdot molecule^{-1} \cdot s^{-1}$	Références
$Hg_{(g)} + O_{3(g)} \longrightarrow HgO_{(g,s)} + O_{2(g)}$	$(3 \pm 2C) \cdot 10^{-20}$	Hall (1995)
$Hg_{(g)} + H_2O_{2(g)} \longrightarrow Hg(OH)_{2(g,s)}$	$8,5 \cdot 10^{-19}$	Tokos et al. (1998)
$Hg_{(g)} + Cl_{(g)} \longrightarrow HgCl_{(g)}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$	Arya et al. (2002)
$Hg_{(g)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow HgCl_{2(g)}$	$2,6 \cdot 10^{-18}$	Arya et al. (2002)
$Hg_{(g)} + Br_{(g)} \longrightarrow HgBr_{(g)}$	$3 \cdot 10^{-13}$	Donohoue et al. (2006)
$HgBr_{(g)} + Br_{(g)} \longrightarrow HgBr_{2(g)}$	$3 \cdot 10^{-12}$	Calvert et Lindberg (2003)
$Hg_{(g)} + BrO_{(g)} \longrightarrow HgO_{(g)} + Br_{(g)}$	$1 \cdot 10^{-15}$	Raofie et Arya (2003)

Tableau II (suite)		
$\text{Hg}_{(g)} + \text{NO}_{3(g)} \longrightarrow \text{HgO}_{(g,s)} + \text{NO}_{2(g)}$	4.10^{-15}	Sommar et al. (1997)
$\text{Hg}_{(g)} + \text{OH}_{(g)} \longrightarrow \text{HgOH}_{(g)}$	$(8,7 \pm 2,8). 10^{-14}$	Sommar et al. (2001)
$\text{HgOH}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \longrightarrow \text{HgO}_{(g)} + \text{HO}_{2(g)}$		

Le mercure Hg(II) ainsi formé peut rapidement réagir avec la phase aqueuse et la phase particulaire présentes dans d'atmosphère et va ainsi retomber sous forme de dépôt humide (pluie) ou de dépôt sec. Une fois déposé dans l'environnement, le mercure (II) est soumis à l'activité bactérienne et se transforme en méthyl et diméthylmercure. Ces composés organiques sont hautement toxiques et peuvent se bio-accumuler dans les organismes vivants. Dans l'atmosphère, ils évoluent rapidement en mercure élémentaire. Le tableau III ci-dessous présente les différentes réactions chimiques du mercure en phase aqueuse.

Tableau III		
Réactions chimiques du mercure en phase aqueuse		
Réaction	Constante de réaction en $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	Références
$\text{Hg}_{(aq)} + \text{O}_{3(aq)} \longrightarrow \text{HgO}_{(aq)} + \text{O}_{2(aq)}$	$(4,7 \pm 2,2). 10^7$	Munthe (1992)
$\text{HgO}_{(aq)} + \text{H}^+_{(aq)} \longrightarrow \text{Hg}^{2+}_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)}$	$1,0. 10^{10}$	Pleijel et Munthe (1995)
$\text{Hg}_{(aq)} + \text{OH}_{(aq)} \longrightarrow \text{Hg}^+_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)}$	$2,0. 10^9$	Lin et Pehkonen (1997)
$\text{Hg}^+_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)} \longrightarrow \text{Hg}^{2+}_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)}$	$1,0. 10^{10}$	Lin et Pehkonen (1997)
$\text{Hg}^{2+}_{(aq)} + \text{HO}_{2(aq)} \longrightarrow \text{Hg}_{(aq)} + \text{O}_2 + \text{H}^+_{(aq)}$	$1,7. 10^4$	Pehkonen et Lin (1998)
$\text{Hg}^+_{(aq)} + \text{HO}_{2(aq)} \longrightarrow \text{Hg}^+_{(aq)} + \text{O}_2 + \text{H}^+_{(aq)}$	$1,0. 10^{10}$	Pehkonen et Lin (1998)
$\text{Hg}_{(aq)} + \text{HOCl}_{(aq)} \longrightarrow \text{Hg}^{2+}_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$	$2,09. 10^6$	Lin et Pehkonen (1998)
$\text{HgSO}_{3(aq)} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Hg}_{(aq)} + \text{HSO}_4^-_{(aq)} + \text{H}^+_{(aq)}$	$0,6 \text{ s}^{-1}$	Munthe et al. (1991)
$\text{Hg}(\text{OH})_2 \xrightarrow{h\nu} \text{Hg}_{(g)} + \text{produits}$	$3. 10^7 \text{ s}^{-1}$	Xiao et al. (1994)

La figure 2 (Poissant et al. 2002) présente les transformations courantes du mercure dans l'environnement aussi bien d'un point de vue chimique que biologique grâce à l'activité bactérienne. Le diméthyl mercure ne représente toutefois que 0,7% du mercure total gazeux (Fitzgerald 1991).



I.4 Conclusion

Le mercure élémentaire a une réactivité limitée dans l'atmosphère ce qui lui confère une longue durée de vie (environ un an). En revanche, une fois oxydé en mercure au degré d'oxydation (II), ce métal devient plus réactif et peut se déposer dans l'environnement par voie sèche ou humide. La grande particularité du cycle de ce métal, est que une fois déposé, celui-ci peut être réémis dans l'atmosphère grâce à l'activité bactérienne, constituant ainsi une source secondaire diffuse. La toxicité du mercure et son exceptionnelle durée de vie font de cet élément une des préoccupations majeures pour la santé.

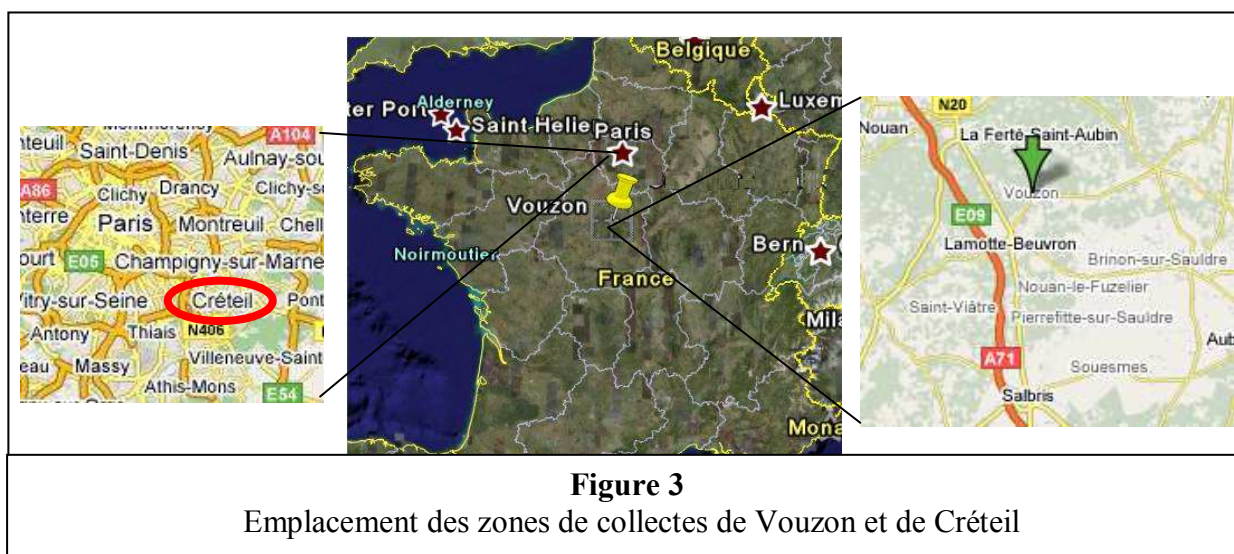
II PROTOCOLES EXISTANTS AU LABORATOIRE

Ce premier chapitre traite des conditions de prélèvements standard réalisés par le laboratoire. Les deux sites qui seront présentés ci-dessous sont deux sites où sont effectués des mesures en routine dans le cadre de projet ADEME ou PIREN SEINE cité dans l'introduction.

II.1 Localisation des sites de prélèvement :

Le site en zone rurale (Fig.3) se trouve en Sologne à 50 Km au sud d'Orléans dans la forêt domaniale de Lamotte Beuvron (47°39'N, 02°06'E) L'agglomération la plus proche (Vouzon, 1180 habitants) est localisée à 4 km de la station, la première habitation étant à plus de 1,5 km. Les grandes voies de circulation sont situées à 6 km pour l'autoroute A71 et 4 km pour la RN20. Les agglomérations possédant des activités industrielles notables (installations classées répertoriées par la DRIRE) sont situées à distance. Les installations les plus proches sont à Nouan le Fuzelier pour la fabrication de batteries (fermeture en 2001 et incinérateur fermé) et à Vernon en Sologne où l'incinérateur est encore en activité. Les collecteurs se trouvent sur une plateforme en bois de 3 mètres de hauteur dans une clairière dégagée et sécurisée par la mise en place d'un enclos grillagé afin d'éviter les passages d'animaux sauvages et de la visite intempestive de promeneurs curieux. Ce site est représentatif d'un milieu non perturbé.

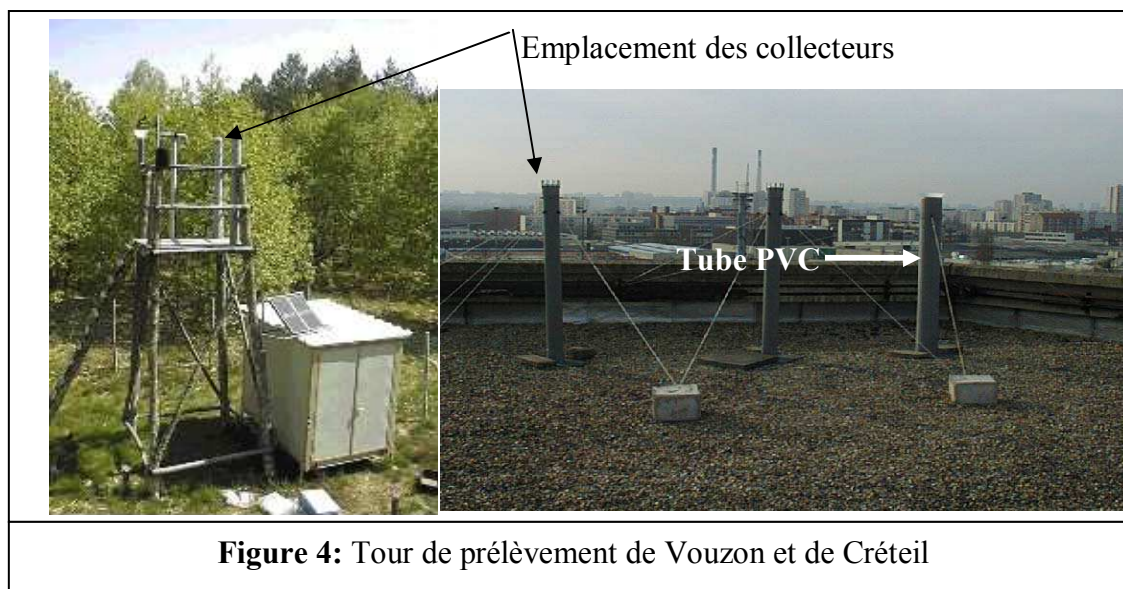
Les retombées atmosphériques sont mesurées en milieu urbain (Fig.3) sur le toit d'un bâtiment de l'Université Paris 12 à Créteil, soit à une altitude de 25 m au dessus du sol (48°47'N, 2°26'E). Ce site intègre bien les sources ponctuelles de contamination caractéristiques d'un milieu urbain telles que les habitations proches, une zone industrielle, un incinérateur à ordures ménagères, une centrale thermique EDF et une portion de l'autoroute A86.



II.2 Description du dispositif de collecte :

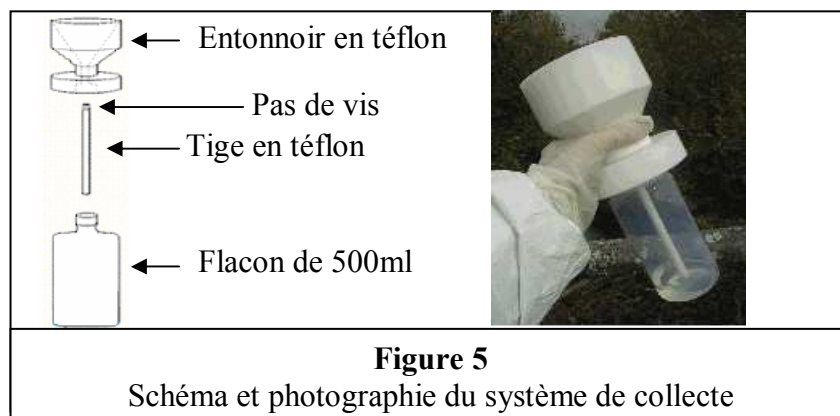
II.2.1 Support des collecteurs

Pour minimiser les perturbations induites par les manipulateurs, les collecteurs sont placés à 2 m au dessus de la plateforme d'opération (Fig.4). Pour limiter la prolifération d'algues et les réactions photochimiques dans le flacon, le collecteur est disposé à l'abri de la lumière dans un tube PVC. Une couronne anti-oiseaux, composée de pics en PVC, vient chapoter le statif du collecteur.



II.2.2 Description du collecteur

Le dispositif pour la collecte du dépôt total (dépôt sec et humide), est constitué d'un entonnoir cylindrique à intérieur conique de 12 cm de diamètre d'ouverture auquel est vissé un tube de 16 cm de long et de 4 mm de diamètre intérieur plongeant dans un flacon récepteur de 500 ml. Ce flacon contient à son installation 50ml d'une solution acidifiée destinée à la conservation de l'échantillon. Le tube plonge dès le début dans cette solution de conservation et permet ainsi de se prémunir de la perte en éléments volatils. La figure 5 permet de comprendre le schéma de montage du dispositif. Usinés par la société des Plastiques Nobles (SPN), l'entonnoir et le capillaire sont en Téflon (PTFE).



II.3 L'échantillonnage

Pour pouvoir correctement échantillonner sur le terrain, il faut disposer d'un matériel adapté qui a été préparé au laboratoire dans un environnement à empoussièrisme contrôlé (en salle blanche). La première étape de l'échantillonnage consiste donc en la décontamination complète du préleveur décrit précédemment ainsi qu'à la préparation de deux solutions d'eau ultra pure acidifiées contenues dans deux flacons de 60ml. Une fois le matériel décontaminé et conditionné convenablement, celui-ci peut être assemblé sur le terrain pour réaliser la collecte. Une fois l'échantillon collecté, celui-ci est ramené au laboratoire pour être traité puis analysé. L'ensemble de ces étapes seront décrites ci-dessous.

II.3.1 Préparation des systèmes de prélèvements

II.3.1.a Décontamination des préleveurs :

L'analyse des métaux traces nécessite un nettoyage rigoureux du matériel. Le laboratoire a pour cela mis en place trois protocoles (Tableau IV). Le premier étant pour la décontamination des collecteurs, le deuxième pour le lavage des flacons servant à la collecte du mercure et le dernier pour le nettoyage des flacons servant à la collecte des métaux. Il est à noter que les flacons pour la collecte du mercure sont en téflon FEP, et pour les métaux en polyéthylène basse densité (LDPE) ou polypropylène (PP).

Tableau IV			
Protocole de décontamination des systèmes de collecte			
N° étape	Collecteur	Flacon FEP	Flacon LDPE/PP
1	lavage à l'eau tiède avec liquide vaisselle et éponge puis rinçage à l'eau du robinet	Idem collecteur	lavage à l'eau tiède avec liquide vaisselle et éponge puis rinçage à l'eau du robinet
2	Trempage 24h dans un bain contenant 2% V/V (Décon 90/ eau osmosée)	Idem collecteur	Trempage 24h dans un bain contenant 2% V/V (Decon 90®/ eau osmosée)
3	Rinçage 3 fois minimum à l'eau osmosée	Idem collecteur	Rinçage 3 fois minimum à l'eau osmosée
4	Trempage une semaine dans un bain d'acide nitrique à 10% Normapur® (cf. annexe 1) 35% (v/v HNO ₃ /eau osmosée)	Idem collecteur	Trempage 24 heures dans un bain contenant 2% v/v d'acide chlorhydrique Normapur® dans de l'eau osmosée
5	Rinçage 3 fois minimum à l'eau osmosée	Idem collecteur	Rinçage 3 fois minimum à l'eau osmosée et passage en salle blanche
6	Trempage une semaine dans un bain d'acide chlorhydrique à 10% Normapur® 36% (v/v HCl/eau osmosée) (cf. annexe 2)	Idem collecteur	Rinçage 3 fois à l'eau ultra pure (18,2 MΩ)
7	Rinçage 3 fois minimum à l'eau osmosée et passage en salle blanche	Rinçage 3 fois minimum à l'eau osmosée et passage en salle blanche	Remplissage des bouteilles sous hotte à flux laminaire de classe 1 avec une solution d'acide chlorhydrique 0,2M (acide Ultra pure dans l'eau ultra pure) (cf annexe 3)

Tableau IV (suite) Protocole de décontamination des systèmes de collecte			
8	Rinçage 3 fois à l'eau ultra pure (18,2 MΩ)	Rinçage 3 fois à l'eau ultra pure (18,2 MΩ)	Emballage des flacons dans un sac en polyéthylène thermo soudé et stockage 3 semaines avant utilisation
9	Trempage une semaine dans un bain dans une solution à 0,2M (acide Suprapur® dans l'eau ultra pure) (cf annexe 4).	Remplissage des bouteilles sous hotte à flux laminaire de classe 1 avec une solution d'acide chlorhydrique 0,2 M (acide Ultrapur® dans l'eau ultra pure)	Rinçage 3 fois à l'eau ultra pure (18,2 MΩ) avant utilisation
10	Rinçage 3 fois à l'eau ultra pure (18,2 MΩ) et séchage sous une hotte à flux laminaire de classe 1	Fermeture des flacons à l'aide d'une clef	<div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: flex-start;"> <div style="margin-bottom: 10px;"> Travail en zone normale</div> <div> Travail en salle blanche de classe 100</div> </div>
11	Emballage du collecteur dans un sac en polyéthylène thermo soudé	Emballage des flacons dans un sac en polyéthylène thermo soudé et stockage 3 semaines avant utilisation	
12		Rinçage 3 fois à l'eau ultra pure (18,2 MΩ) avant utilisation	

Durant la procédure de décontamination, il faut absolument éviter toute rayure ou altération mécanique de la surface qui est en contact avec l'échantillon.

II.3.1.b Préparation des systèmes de collecte :

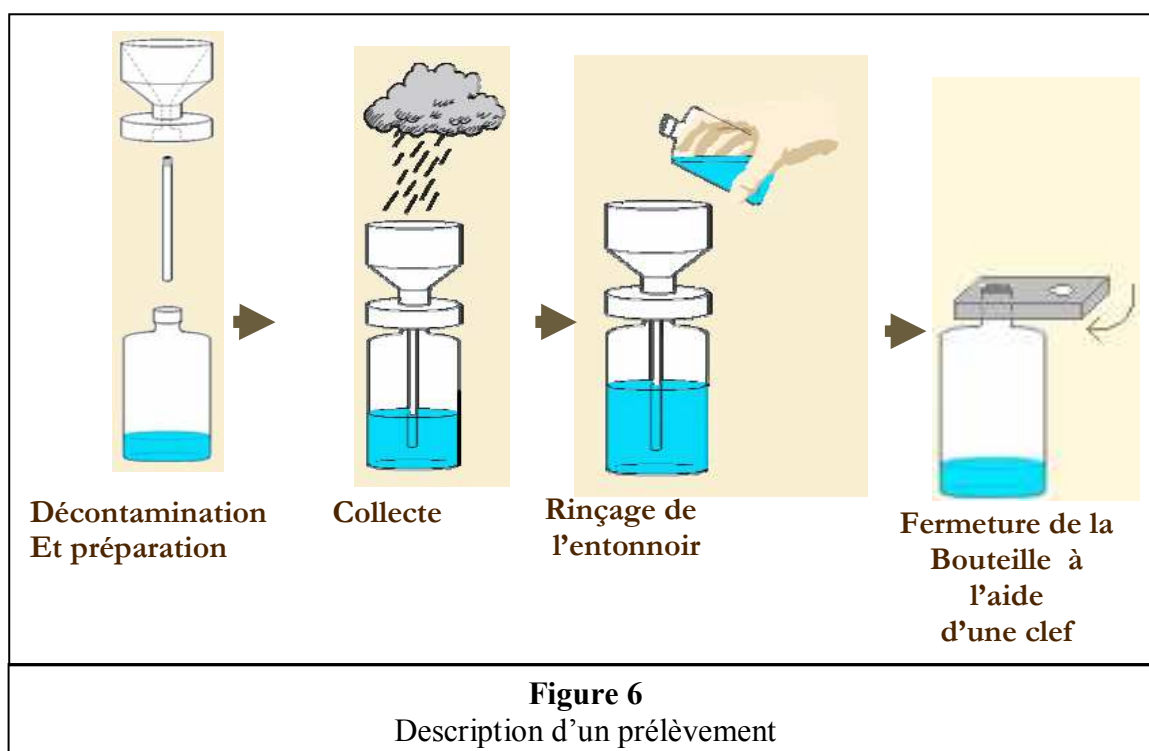
Le tableau ci-dessous (Tableau V), résume les étapes de préparation des collecteurs. Toutes les opérations avant installation sur le terrain sont effectuées en salle blanche et sous hotte à flux laminaire de classe 1 (iso 3). Les flacons de 60 ml et de 500 ml sont préparés de la même manière.

Tableau V Préparations des collecteurs		
N° étape	Flacon FEP	Flacon LDPE/PP
1	Rinçage 3 fois à l'eau ultra pure (18.2 MΩ) des flacons acidifiés avant utilisation	Rinçage 3 fois à l'eau ultra pure (18.2 MΩ) des flacons acidifiés avant utilisation
2	Remplir ces bouteilles avec 50ml pour la bouteille de 500ml ou 60ml pour la bouteille de 60ml d'eau ultra pure	Remplir ces bouteilles avec 50ml pour la bouteille de 500ml ou 60ml pour la bouteille de 60ml d'eau ultra pure
3	Ajouter 1200µl (60ml) ou 1ml (500ml) d'acide chlorhydrique Ultrapur® Romil™ 33%	Ajouter 600µL (60ml) ou 500µl (500ml) d'acide nitrique Suprapur® 65% Merck™ (cf annexe 5).
4	Fermer les flacons à l'aide d'une clef	Les emballer séparément dans un sac thermo soudé
5	Les emballer séparément dans un sac thermo soudé	

II.3.2 Echantillonnage

Le collecteur en téflon et les deux flacons sont triplement emballés dans des sacs en polyéthylène thermo soudés avant d'être stockés dans une caisse en plastique pour le transport.

Une fois sur place, on dispose côte à côte le collecteur qui a servi au prélèvement encore monté de son flacon de collecte, le nouveau collecteur dans son sac d'emballage et le nouveau flacon de collecte de 500ml pré acidifié. On commence par rincer le collecteur en place avec les 60ml d'eau acidifiée. Puis, on dévisse le flacon de collecte plein pour le fermer avec le bouchon du flacon de collecte neuf, celui-ci étant immédiatement vissé au collecteur neuf et installé sur son support en PVC. L'échantillon « mercure » est fermé à la clef pour assurer une étanchéité maximale du flacon au mercure gazeux, l'échantillon métaux est lui fermé à la main puis ces flacons sont ramenés en salle blanche le plus vite possible. La figure 6 résume les étapes d'une collecte.



II.4 Traitement de l'échantillon.

L'échantillon « mercure » est ramené en salle blanche le plus vite possible (quelques heures), puis est emballé dans un sac thermo soudé et stocké à température ambiante jusqu'à analyse. L'échantillon « métaux » est lui aussi ramené en salle blanche le plus vite possible, puis emballé dans un sac thermo soudé en attendant l'étape supplémentaire de filtration à 0.45µm sur filtre en acétate de cellulose. Cette étape de filtration est le plus souvent réalisée peu de temps avant l'analyse.

La durée de stockage actuelle des échantillons peut varier de quelques jours à plusieurs mois en fonction de la charge de travail analytique à effectuer.

Les filtres en acétate de cellulose et leur boîte de pétri ont subi le protocole de décontamination suivant (Tableau VI et VII):

Tableau VI Décontamination des boîtes de pétries		Tableau VII Décontamination des filtres en acétate de cellulose
N° opération	Préparation des boîtes de pétries	Lavage des filtres
1	Lavage à l'éponge et au produit vaisselle	Mettre les filtres dans une boîte ayant subi le même protocole que les boîtes de pétries
2	Rinçage 3 fois à l'eau du robinet	Remplir la boîte d'acide HCl 2% Suprapur®
3	Trempage 24 heures dans un bac de Decon® à 2% dans l'eau osmosée	Laisser tremper les filtres pendant 2 heures
4	Rinçage trois fois à l'eau osmosée	Vider l'acide et remplir la boîte d'eau ultra pure
5	Trempage 24 heures dans un bac de HCl Normapur® à 2% dans l'eau osmosée	Laisser tremper pendant 4 heures
6	Rinçage trois fois à l'eau osmosée	A l'aide d'une pince en téflon, rincer sous hotte à flux laminaire les filtres à l'eau individuellement
7	Rinçage trois fois à l'eau ultra pur	Les faire sécher sous hotte dans la moitié de la boîte de pétrie
8	Trempage 1 semaine dans un bac HCl Suprapur® à 2% dans l'eau ultra pur	<div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center;"> <div style="display: flex; align-items: center; margin-bottom: 5px;"> <div style="width: 20px; height: 10px; background-color: #cccccc; margin-right: 5px;"></div> Travail en zone normale </div> <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="width: 20px; height: 10px; background-color: #ffff00; margin-right: 5px;"></div> Travail en salle blanche de classe 100 </div> </div>
9	Rinçage trois fois à l'eau ultra pur	
10	Séchage sous hotte à flux laminaire	

II.5 Calcul des coûts de préparation actuels :

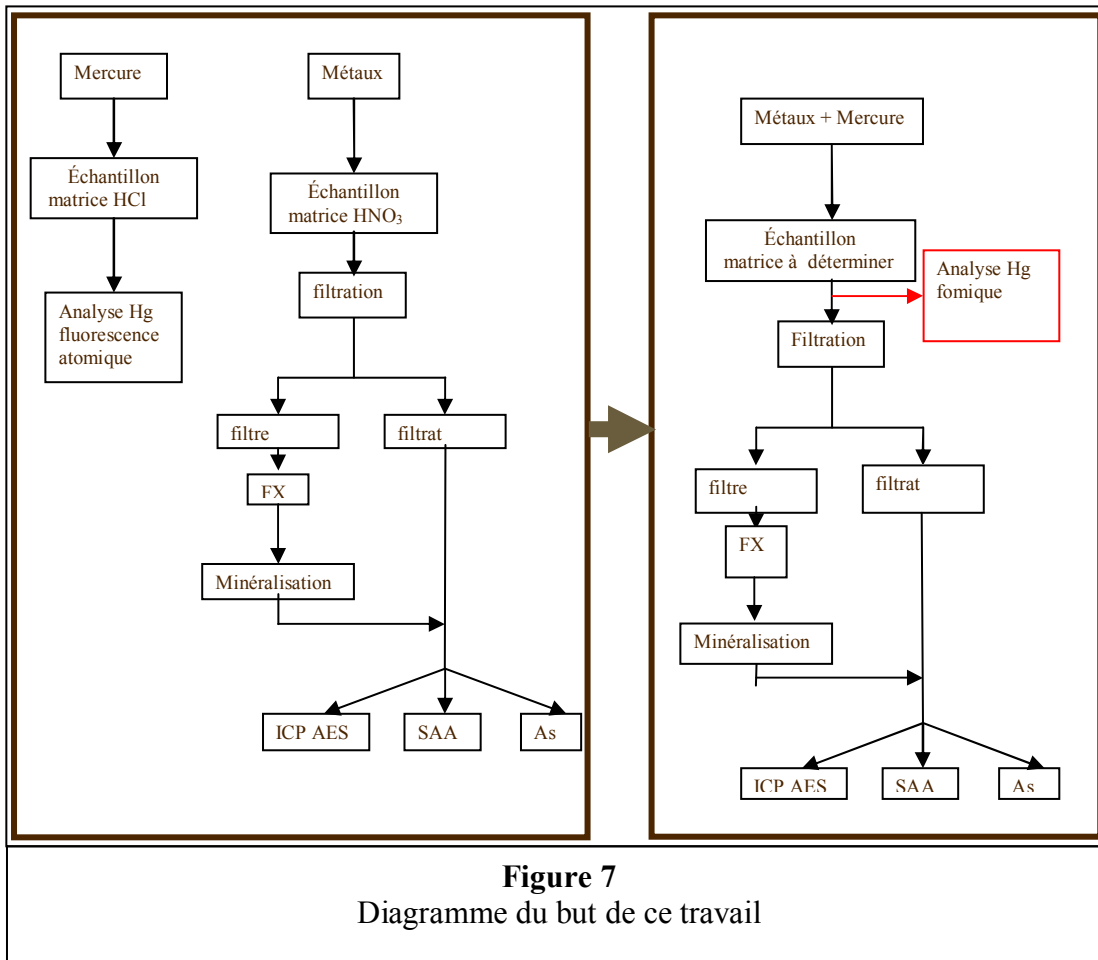
Les tarifs indiqués dans le tableau VIII représentent le coût de préparation des systèmes de collecte mais ne tiennent pas compte du coût analytique qui sera présenté dans le chapitre suivant.

Tableau VIII Calcul du coût de préparations de collectes		
Opération	Coût en euros Hors Taxes	
	analyse mercure	analyse métaux
Décontamination en salle de lavage des flacons	8	2
Décontamination en salle blanche des flacons	5	2
Décontamination des entonnoirs	3	3
préparation des flacons	1	0,1
TOTAL	17	7
Main d'œuvre	61	61
Coût de la préparation	78	68

Si l'on ne tient compte que des coûts des consommables, on observe une différence de prix de 10 euros entre les deux systèmes pour un coût total de 24 euros. En revanche, le coût de l'opérateur représente le facteur prédominant sur le prix total des préparations.

II.6 Conclusion:

Comme le suggère la figure 7, la préparation des collectes nécessite une importante préparation et utilise de nombreux réactifs afin de pouvoir réaliser toutes les analyses. C'est pourquoi, pouvoir regrouper les deux collectes dans un même flacon permettrait de réduire les coûts de préparation. Les tarifs indiqués dans le tableau V représentent le coût de préparation des systèmes de collecte mais ne tiennent pas compte du coût analytique qui sera identique dans les deux cas de figure.



En conséquence, regrouper les deux collectes permettrait de réaliser une économie d'environ 70 euros par échantillon. De plus, le prix de l'immobilisation des flacons ainsi que le gain sur les frais de transport du matériel lors des missions ne sont pas pris en compte ici ce qui augmenterait encore l'économie réalisée.

III OUTILS ANALYTIQUES

III.1 Analyse du mercure total dans les échantillons :

III.1.1 Principe de l'analyseur :

L'appareillage ainsi que le programme servant à la programmation de la séquence analytique a été développé grâce à une collaboration entre moi-même et le professeur Rémi Losno.

L'analyse de la concentration en mercure total s'effectue par la méthode de spectrométrie de fluorescence atomique à vapeur froide (CVAFS). Le principe du dosage (fig.8) repose sur la volatilité du mercure élémentaire (Hg^0) à température ambiante. Le mercure élémentaire est extrait de l'échantillon puis véhiculé par un flux d'argon préalablement purifié et ensuite amalgamé et pré concentré sur un piège de sable doré. Ce dernier est enfin chauffé à environ $550^{\circ}C$ à l'aide d'une résistance située autour du piège pour libérer le mercure élémentaire qui, toujours transporté par un flux d'argon, est amené jusqu'à la cellule de détection du spectrophotomètre de fluorescence atomique (modèle TEKTRAN 2500). Là, la vapeur de mercure est soumise à l'excitation d'un faisceau lumineux de longueur d'onde $254nm$ et la fluorescence émise à la même longueur d'onde est mesurée par un détecteur orienté à 90° du faisceau d'excitation.

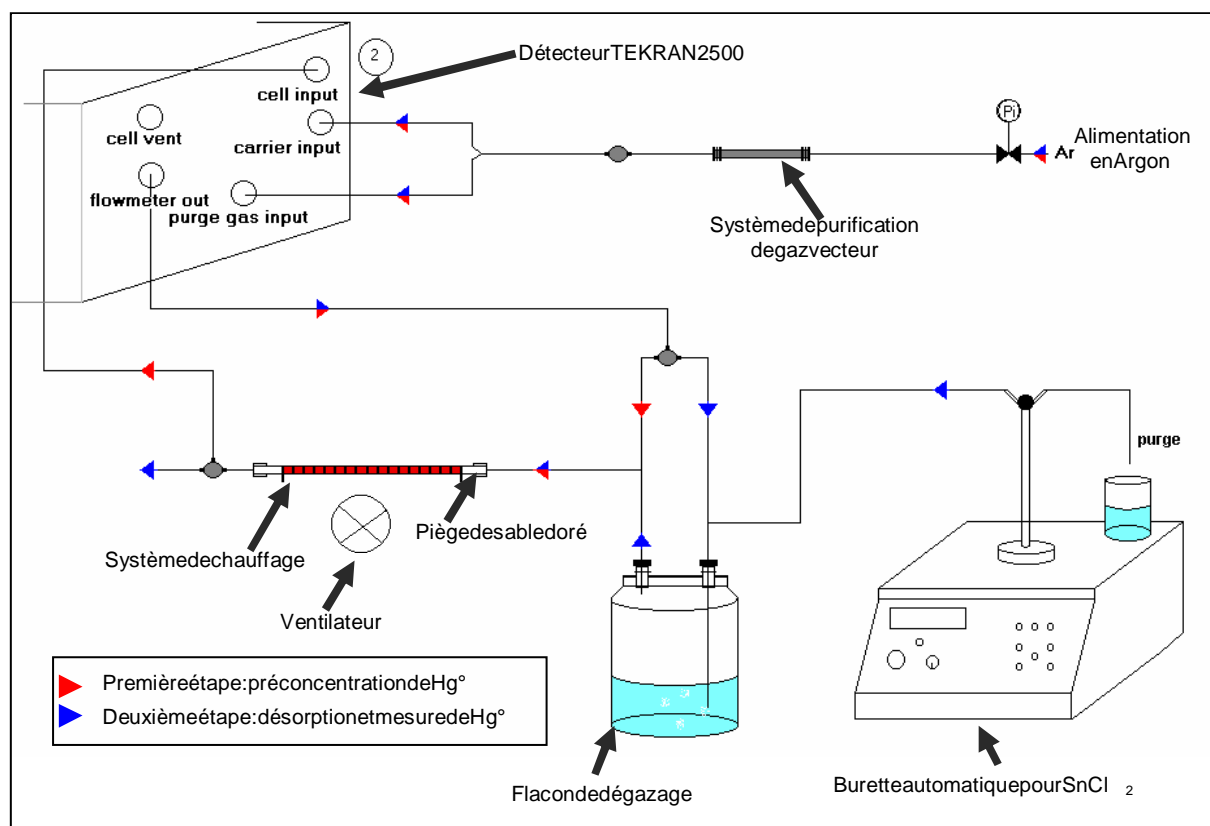


Figure 8
Schéma de l'analyseur de mercure

Afin de mesurer la concentration en mercure total d'un échantillon, il est nécessaire de transformer l'ensemble des espèces contenant cet élément sous sa forme élémentaire. Le traitement de l'échantillon se fait en deux étapes. Tout d'abord, une partie de l'échantillon est transférée dans un flacon en téflon de 125ml dans lequel on ajoute une solution de BrCl afin d'oxyder tout le mercure sous sa forme Hg(II). Ensuite, on transfère un volume connu d'échantillon (10ml au minimum) ainsi traité dans le flacon de dégazage. On commence par introduire une solution de Chlorure d'étain (SnCl₂) en excès pour réduire le mercure (II) en Hg⁰. L'analyte ainsi formé est extrait de la solution par barbotage d'argon. L'extraction et l'analyse du mercure zéro est répétée deux fois de manière à toujours s'assurer que la totalité du mercure a été mesurée. Les deux séquences analytiques (extraction 1 et 2) durent chacune 11 minutes. L'analyse dure quant à elle 31 minutes. L'ensemble du programme analytique est reporté ci-dessous (tableau IX). Les chiffres mentionnés représentent la durée (en secondes) de l'ordre en temps relatif.

Tableau IX			
Détail du programme analytique			
Programme	Suite du programme	Liste des commandes	signification
0, ARGON-ON	60, BULLAGE-ON	ARGON	Gère l'allumage de l'argon
0, SIGNAL-CLEAR	681, BULLAGE-OFF	SIGNAL-CLEAR	Efface la dernière acquisition
0, BULLAGE-ON	20, DETECT-ON	BULLAGE	Gère le bullage d'argon
0, DETECT-OFF	40, BASE1-ON	DETECT	Gère la detection
1, INJECT-ON	20, BASE1-OFF	INJECT	Gère l'injection de SnCl ₂
5, INJECT-OFF	1, CHAUFFE-ON	BASE	Gère l'acquisition de la ligne de base
676, BULLAGE-OFF	1, SIGNAL-ON	CHAUFFE	Gère le chauffage du piège
20, DETECT-ON	80, CHAUFFE-OFF	COOL	Gère le ventilateur pour refroidir le piège
40, BASE1-ON	20, COOL-ON	TRAITE	Gère le traitement du signal
20, BASE1-OFF	9, SIGNAL-OFF	La durée de l'ordre est exprimée en secondes.	
1, CHAUFFE-ON	1, BASE2-ON		
1, SIGNAL-ON	10, COOL-OFF		
80, CHAUFFE-OFF	2, BASE2-OFF		
20, COOL-ON	1, DETECT-OFF		
9, SIGNAL-OFF	30, FIN		
1, BASE2-ON			
10, COOL-OFF			
2, BASE2-OFF			
1, TRAITE			
0, DETECT-OFF			

III.1.2 Préparation de réactifs

Les réactifs se préparent de la façon suivante :

-Solution de BrCl

Dissoudre dans un flacon en téflon FEP 0,3g de bromate de potassium puis 0,45g de bromure de potassium dans 6ml d'eau ultra pure puis ajouter 24 ml d'acide chlorhydrique Romil Ultra pur. Les cristaux de $KBrO_3$ et KBr sont préalablement chauffés au four à $250^\circ C$ pendant au moins 12 heures pour le purifier d'éventuels résidus de mercure.

- Solution de $SnCl_2$

Dissoudre dans un flacon en verre 10,5g d'étain dans 28,5 ml d'acide chlorhydrique de la marque Romil™ à chaud ($60^\circ C$ environ) sous une hotte. Ajouter ensuite 71,5ml d'eau ultra pure.

III.1.3 Etalonnage

III.1.3.a Solution étalon

L'étalonnage se réalise à l'aide d'une solution de mercure II à une concentration de $1\mu g.L^{-1}$. Cette solution est obtenue en diluant une solution mère à $1mg.L^{-1}$ dans un volume de 500ml d'eau ultra pure avec 1% d'acide chlorhydrique ultra pur à laquelle est ajoutée 50 gouttes de la solution de BrCl pour garantir une bonne conservation en évitant le phénomène d'adsorption aux parois. Cette solution étalon est stockée dans un flacon en FEP ayant subit le protocole de décontamination décrit dans le tableau X. La solution mère à $1mg.L^{-1}$ a été préparée en diluant une solution certifiée à $1g.L^{-1}$ dans une bouteille en verre de 250ml

N° étape	Flacon FEP	N° étape	Flacon FEP
1	lavage à l'eau tiède avec liquide vaisselle et éponge puis rinçage à l'eau du robinet	10	Fermeture des flacons à l'aide d'une clef
2	Trempage 24h dans un bain contenant 2% V/V (Décon 90/ eau osmosée)	11	Emballage des flacons dans un sac en polyéthylène thermo soudé et stockage 3 semaines
3	Rinçage 3 fois minimum à l'eau osmosée	12	Rinçage 3 fois à l'eau ultra pure (18,2 MΩ)
4	Trempage une semaine dans un bain d'acide nitrique à 10% Normapur® 35% (v/v HNO_3 /eau osmosée)	13	Remplissage des bouteilles sous hotte à flux laminaire de classe 1 avec une solution d'acide chlorhydrique 0,2M (acide Ultrapur® dans l'eau ultra pure) et ajout de 50 gouttes de la solution de BrCl
5	Rinçage 3 fois minimum à l'eau osmosée	14	Fermeture des flacons à l'aide d'une clef
6	Trempage une semaine dans un bain d'acide chlorhydrique à 10% Normapur® 36% (v/v HCl/eau osmosée)	15	Après 24heures minimum rincer la bouteille 3 fois à l'eau ultra pure
7	Rinçage 3 fois minimum à l'eau osmosée et passage en salle blanche	16	Utiliser la bouteille immédiatement après séchage sous hotte à flux laminaire
8	Rinçage 3 fois à l'eau ultra pure (18,2 MΩ)		<div style="display: flex; align-items: center; gap: 10px;"> <div style="width: 20px; height: 20px; background-color: #cccccc; border: 1px solid black;"></div> Travail en zone normale <div style="width: 20px; height: 20px; background-color: #ffff00; border: 1px solid black;"></div> Travail en salle blanche de classe 100 </div>
9	Remplissage des bouteilles sous hotte à flux laminaire de classe 1 avec une solution d'acide chlorhydrique 0,2M (acide Ultrapur® dans l'eau ultra pure)		

III.1.3.b Etalonnage

L'étalonnage se réalise en masse sur une gamme allant en général de 0 à 400pg de mercure. Pour cela, on injecte à l'aide d'une micro pipette allant de 20µl à 1ml un volume donné de la solution étalon dans le réacteur de dégazage. Afin d'avoir un volume de solution suffisant dans le réacteur pour garantir une bonne extraction du mercure zéro, le réacteur a d'abord été conditionné en réalisant un cycle analytique avec environ 20 ml d'eau osmosée. Tout le mercure présent dans cette eau a donc été éliminé et c'est donc dans cette solution qu'est réalisée l'étalonnage. La figure 9 présente une droite étalon type.

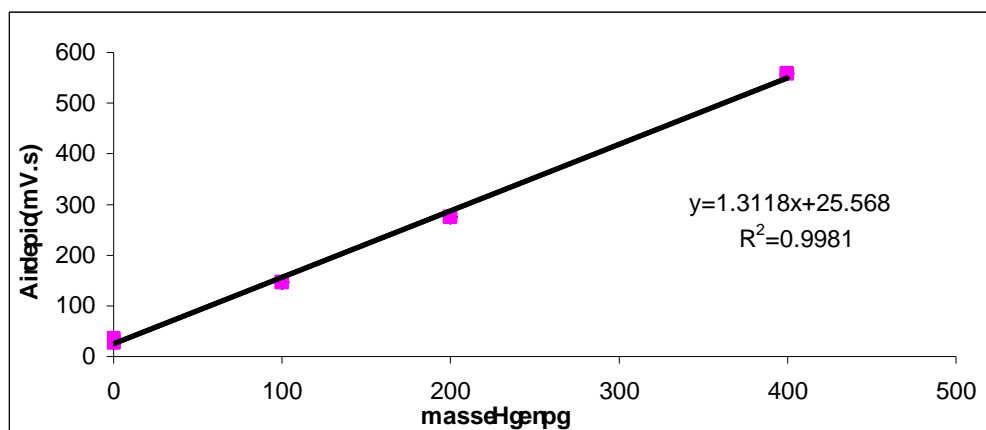


Figure 9
Droite d'étalonnage de l'analyseur de mercure du 21/12/2006

Sur 48 droites d'étalonnages réalisées sur une période de un an, la pente moyenne est de 1,1 avec un écart type de 0,3.

III.1.3.c Limite de détection analytique

Dans le tableau XI, est répertorié une série d'analyse de blanc analytique. Chacune des valeurs ayant été obtenue en utilisant la droite d'étalonnage établie le même jour que l'analyse et calculée par la méthode des moindres carrés. Ces blancs représentent la masse de mercure mesurée pour une analyse ou seule a été injectée la solution de chlorure d'étain. La limite de détection a été déterminée comme étant égale à 3 fois l'écart type de ces mesures de blancs, ce qui donne 17pg.

Tableau XI	
Mesure des blancs	
Date	masse en pg
24/08/2006	-1,8
28/08/2006	8,4
28/08/2006	9,8
30/08/2006	-2,9
18/04/2004	7,7
18/04/2004	12,0
20/07/2007	7,5
Moyenne	5,8
écart type	5,8
LD	17

On peut remarquer la présence de valeurs négatives dans ce tableau qui sont dues au mode de calcul de l'ordonnée à l'origine par la méthode des moindres carrés. Cette méthode étant peu adaptée pour le calcul de points proche de cette ordonnée.

L'avantage d'une calibration en masse est que l'on s'affranchit d'un volume fixe d'échantillon et par conséquent, lors d'analyse de traces, on peut suffisamment augmenter le volume d'échantillon pour arriver à mesurer une masse de mercure qui devient supérieure à la limite de détection.

III.1.3 Validation de la méthode

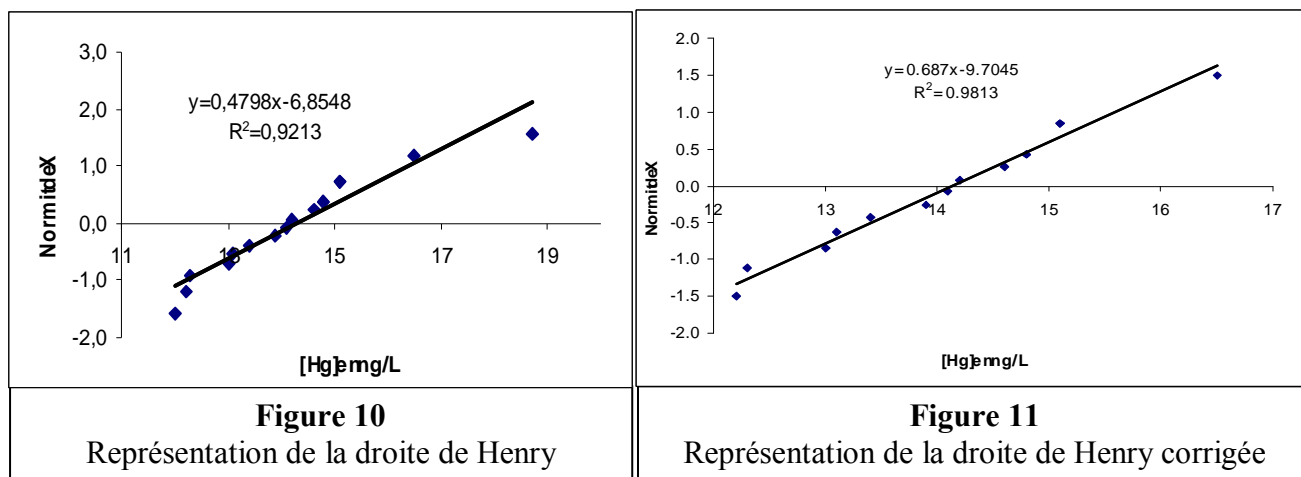
La répétabilité et la justesse de l'analyse ont été testées avec une solution standard commerciale nommée ORMS3 (voir le certificat en annexe). Cet échantillon est une eau de rivière conservée dans une ampoule scellée en verre avec un volume donné de BrCl. Chacune des ampoules contient 30ml de solution. N'ayant pas trouvé dans le commerce une eau de pluie certifiée, j'ai choisi l'eau de rivière qui se rapproche le plus de la matrice des échantillons. Le Tableau XII, présente l'ensemble des résultats obtenus sur une période d'environ un an. L'analyte étant déjà conservé dans une solution de BrCl, l'échantillon est directement injecté dans le réacteur du système sans minéralisation préalable.

date de l'analyse	[Hg] ng.kg ⁻¹
21/08/2006	18,7
05/10/2006	16,5
05/10/2006	14,8
05/10/2006	14,6
06/10/2006	13,1
06/10/2006	14,2
11/10/2006	15,1
11/10/2006	14,8
23/01/2007	12,3
23/01/2007	13,0
26/04/2007	14,1
26/04/2007	15,1
26/04/2007	13,4
16/08/2007	12,0
16/08/2007	12,2
16/08/2007	13,9
Médiane	14,1
écart type	1,7
RSD	12,0%

[Hg] ng.kg ⁻¹	effectif cumulé	fréquence cumulée	NORMIT
18,7	16	0,9	1,6
16,5	15	0,9	1,2
14,8	11	0,6	0,4
14,6	10	0,6	0,2
13,1	5	0,3	-0,5
14,2	9	0,5	0,1
15,1	13	0,8	0,7
14,8	11	0,6	0,4
12,3	3	0,2	-0,9
13	4	0,2	-0,7
14,1	8	0,5	-0,1
15,1	13	0,8	0,7
13,4	6	0,4	-0,4
12	1	0,1	-1,6
12,2	2	0,1	-1,2
13,9	7	0,4	-0,2

Afin de vérifier s'il existe un biais analytique sur cette méthode, j'ai décidé de tracer la droite de Henry (Fig. 8) à l'aide des données statistiques présentées dans le tableau XIII. En effet, le diagramme de Henry est une méthode pour visualiser les chances qu'a une distribution d'être

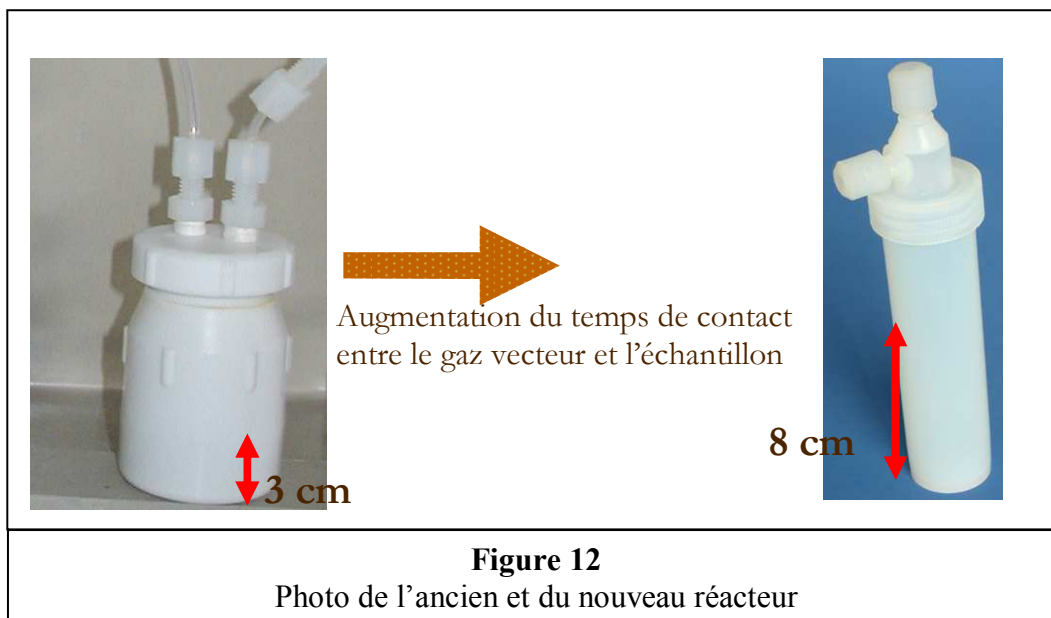
gaussienne. La majorité des points de la figure 10 s'alignent sur une droite mais l'analyse du 21/08/2006 est assez éloignée de la droite de Henry. J'ai donc décidé d'éliminer ce résultat. La droite de Henry présentée sur la figure 11 a bien l'ensemble de ses points alignés. On ne peut donc rejeter l'hypothèse d'une distribution gaussienne, ce qui permet d'affirmer que la méthode n'a pas subi de biais au cours du temps. Les analyses de la journée du 21/08/3006 n'ont donc pas été prises en compte dans l'exploitation des données.



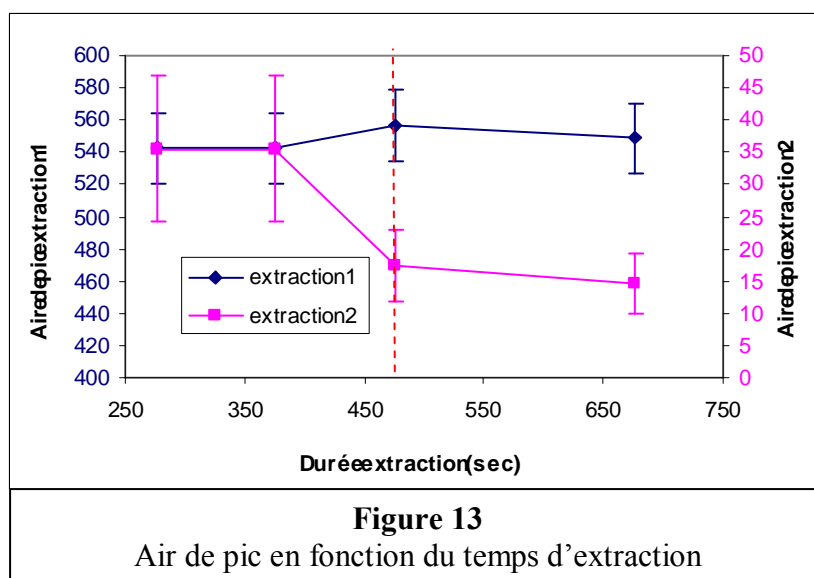
La répétabilité sur ces 14 analyses non exclues est donc de 8.5% avec une médiane de 14.1 ng.kg^{-1} . La valeur certifiée est de $12.6 \pm 1.1 \text{ ng.kg}^{-1}$ ce qui n'inclus pas la valeur moyenne mesurée mais si l'on tient compte de la répétabilité analytique, l'intervalle de la concentration certifié et celui de la valeur mesurée se recouperent.

III.1.4 Optimisation de la technique d'analyse

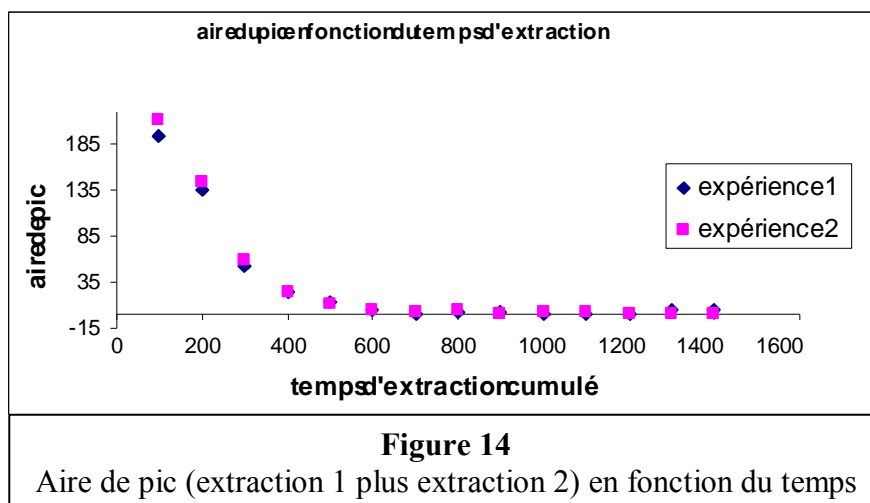
Un des objectifs de mon travail a également été d'optimiser la méthode d'analyse afin de diminuer la durée de la séquence analytique. La durée d'une analyse de mercure est en moyenne 31 minutes. Le but de ce chapitre est de montrer le travail effectué pour l'optimiser et donc diminuer d'autant le coût opérateur par analyse. En effet, vu le nombre d'échantillon à traiter en constante augmentation, j'ai décidé d'optimiser la géométrie du réacteur de réduction du mercure afin de gagner en efficacité. Comme le montre la figure 12, le principal changement est d'augmenter la durée d'échange entre les phases gaz et aqueuse en augmentant pour un même volume d'échantillon la hauteur de colonne d'eau traversée par les bulles d'argon.



Afin d'optimiser les durées d'extraction, deux expériences ont été réalisées. La première consiste à analyser pour un volume donné un étalon à 600pg avec un temps d'extraction n°1 et 2 croissant. La figure 13 permet ainsi de constater que la durée d'extraction 1 est optimum à 8 minutes, en effet, c'est le temps au bout duquel l'aire du signal 1 cesse d'augmenter et l'aire du signal de la deuxième extraction augmente fortement.



La deuxième expérience consiste à observer l'intensité du signal du fluorimètre en fonction du temps d'extraction (le pas de temps étant fixé à 100 secondes) pour un échantillon à 600pg (fig. 14). Ceci démontre que la totalité des 600pg est mesurée au bout de 10 minutes. Ce qui nous permet de diminuer la durée de l'extraction n°2 et de la réduire à 2 minutes. La nouvelle séquence analytique dure 21 minutes soit 9 minutes de moins qu'avec l'ancien réacteur. Ce qui permet une augmentation de productivité de 30%. La mesure d'un étalon haut de 600pg donne une réponse avec une RSD de 1,31%.



Pour chacune de ces expériences, j'ai du réécrire le programme d'analyse.

III.2 Analyse par ICP AES

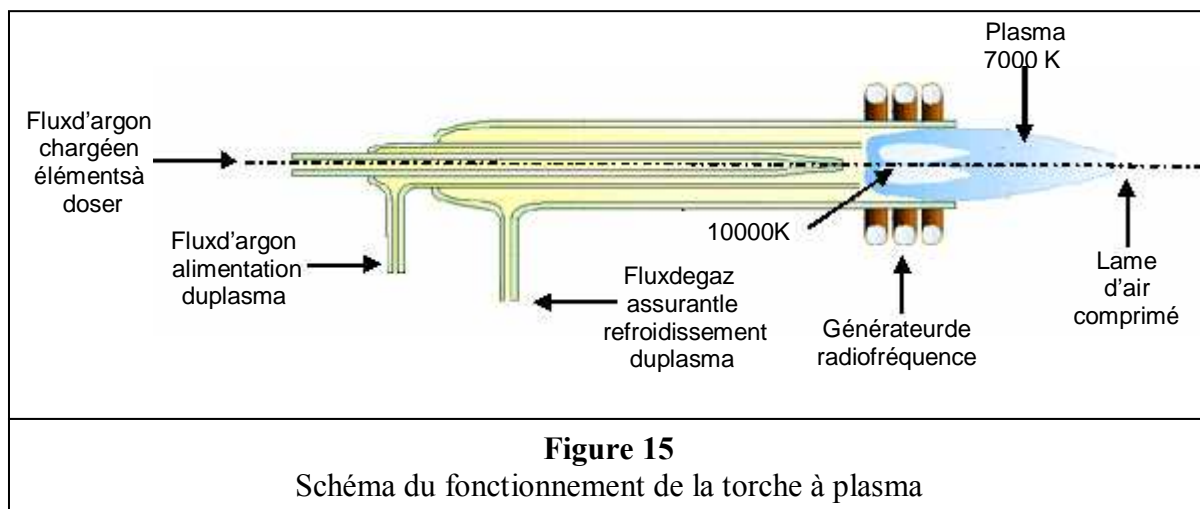
III.2.1 Principe

Cette technique analytique consiste à mesurer les raies d'émission des éléments atomisés et excités sous l'effet thermique du plasma. L'échantillon est dispersé en micro gouttelettes à l'aide d'un nébuliseur ultrasonique. Ces gouttelettes sont ensuite séchées puis dirigées vers une flamme à 8000K où tous les éléments présents sont atomisés dans un état excité. Un spectromètre UV-Visible mesure simultanément l'ensemble des photons émis aux différentes longueurs d'onde par relaxation des éléments excités ou ionisés. Chacune des longueurs d'ondes étant caractéristique d'un élément donné, l'intensité d'émission est proportionnelle à la quantité de cet élément présent dans la flamme ce qui permet de déterminer la composition de l'échantillon.

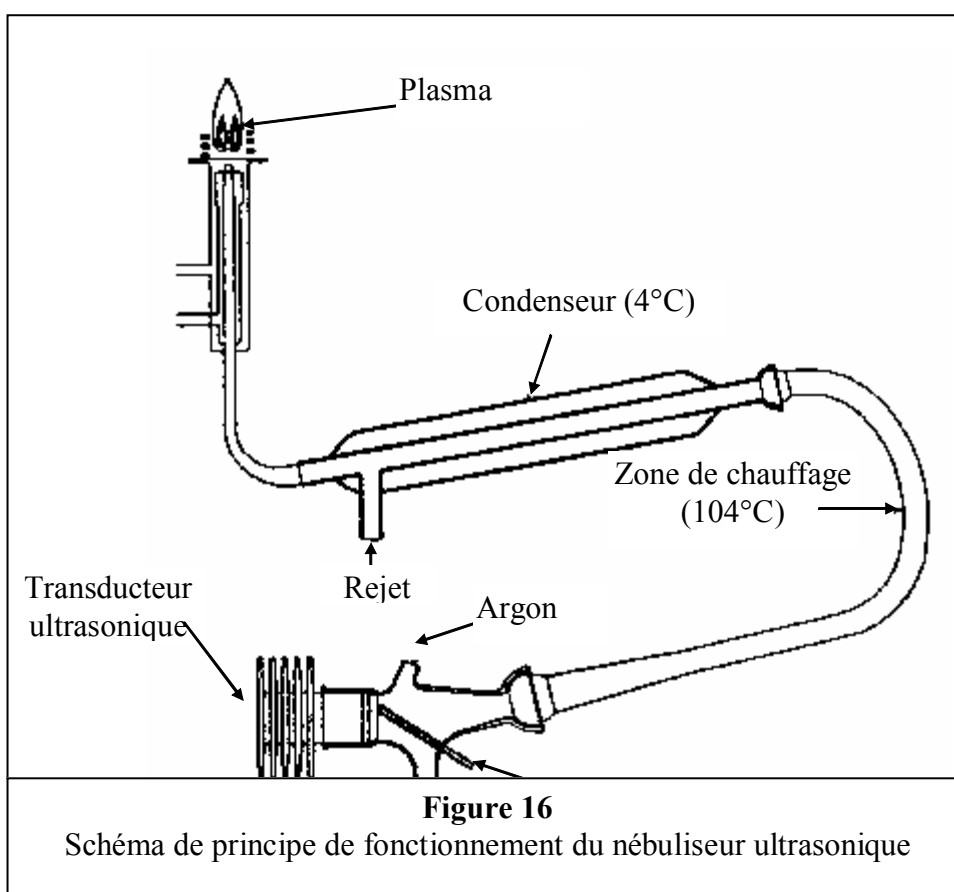
L'ICP AES utilisée pour ce travail est un appareil Optima 3000 de Perkin-Elmer. Cet appareil fonctionne en mode simultané, c'est-à-dire que tous les éléments sont analysés en même temps et donc dans les mêmes conditions opératoires ce qui réduit considérablement le temps d'analyse.

La source d'émission choisie est une torche à plasma axiale (fig. 15). Ce type de torche est particulièrement bien adaptée pour nos analyses car la mesure des photons est effectuée dans

l'axe du plasma ce qui permet d'intégrer l'ensemble des photons émis sur toute la longueur de la flamme de façon à obtenir une sensibilité maximale.



Le nébuliseur utilisé pour les analyses est un nébuliseur ultrasonique dont le schéma est présenté ci-dessous. Ce type de nébuliseur est également optimal pour améliorer la sensibilité de l'analyse (Desboeufs et al. 2003). La figure 16 illustre le principe général de la nébulisation.



III.2.2 Etalonnage :

L'étalonnage se fait par calibration externe à partir de solutions multi-élémentaires préparées comme décrit ci-après. La calibration est vérifiée régulièrement en cours d'analyse par insertion d'étalons au milieu des échantillons afin de s'assurer qu'il n'y a pas de dérive des résultats.

Les solutions étalons sont préparées selon le protocole de Losno et al. (2000) dont voici un bref résumé :

Les concentrations ont été déterminées par étalonnage externe réalisé par dilution d'une solution mère multi-élémentaire de 1 mg.L^{-1} en Na, Mg, Al, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Pb, Ba, V, Hg, Cd, Zr, Sb, Rb, Sn et Nb, et d'une solution mono-élémentaire de 1 ppm en Si. La solution mère multi-élémentaire a été réalisée à partir de solutions mono-élémentaires à 1g/L réalisées dans le laboratoire. A partir de cette solution mère à 1 ppm, nous avons préparé les différents étalons par dilution dans de l'eau MilliQ acidifiée à l'acide nitrique 1%.

-Fabrication de la solution mère 1 : à 1 mg.L^{-1} en élément : Na (de Na_2SO_4 anhydre), K de (KCl anhydre), Rb (solution commerciale), Mg (métal attaqué par HCl), Ca (CaCO_3 anhydre attaqué par HCl 1g/L), Sr (solution commerciale), Ba (solution commerciale), Al (métal attaqué par HCl), Ti (solution commerciale), V (solution commerciale), Cr (métal attaqué par H_2SO_4 ou HCl), Mn (métal attaqué par HCl), Fe (métal attaqué par HCl), Co (métal attaqué par HNO_3), Ni (métal attaqué par HCl), Cu (métal attaqué par HNO_3), Zn (métal attaqué par HCl), Zr ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ dans l'acide nitrique 1%), Cd (métal attaqué par HNO_3), Hg (solution commerciale), Pb (acétate de plomb anhydre), Sn (métal attaqué par HNO_3), Sb (métal attaqué par HNO_3).

-Solution mère 2: Ge 1ppm (GeO_2 dissous dans une solution de soude)

-Solution mère 3: Li ($0,321 \text{ g.L}^{-1}$), tétraborate de lithium $3,91 \text{ g.L}^{-1}$.

-Solution mère 4: SiO_2 (100 mg.L^{-1}), silice pure pour chromatographie attaquée par de la soude concentrée.

-Solution mère 5: P (1 g.L^{-1}).

-Solution mere 6: S (1 g.L^{-1}), Na_2SO_4 anhydre.

-Solution mère 7: As (1 g.L^{-1}), à partir d'une solution commerciale 1 g.L^{-1} .

-Solution mère 8 : Ag (1 mg.L^{-1}), solution de nitrate d'argent.

Par dilution de la solution mère n°1 dans une solution d'acide nitrique 1%, on fabrique ce qu'on appelle « l'étalon cationique » à 100 ppb, 10 ppb, 5 ppb et 2 ppb. Ces étalons sont conservés dans des flacons en polyéthylène.

L'étalon de Germanium à 10 ppb est obtenu par une dilution au centième de la solution mère n°2 dans l'acide nitrique 1%. L'étalon argent est réalisé de la même manière avec la solution mère n°8. Ces étalons sont conservés dans un flacon en polyéthylène.

L'étalon nommé « anions forts » est fabriqué par dilution des solutions mères 3 à 7 dans l'acide nitrique de façon à obtenir les concentrations suivantes : As 50 ppb, S 1 ppm, Si 93,4 ppb, Li 160 ppb et P 500 ppb.

La solution « anions faibles » est réalisée en diluant au dixième la solution « anions forts » dans une matrice eau ultra pure enrichie à 1% d'acide nitrique. Ces étalons sont conservés dans une bouteille en téflon FEP.

Les blancs d'étalonnage sont réalisés avec la solution d'acide nitrique à 1%.

Lors des différentes analyses, la méthode utilisée en routine pour l'analyse des métaux traces pour les collectes de Vouzon et Créteil a été utilisée. J'ai évalué les caractéristiques de la méthode en procédant à différentes analyses.

III.2.3 Caractéristique de la méthode :

III.2.3.a Limite de détection :

La limite de détection est calculée en prenant trois fois l'écart type sur la valeur des blancs. 11 blancs (matrice 2% acide nitrique dans de l'eau ultra pure) ont été analysés. Les limites de détection en fonction de l'élément et de la longueur d'onde observée sont présentées dans le tableau XIV.

Elément	Na	K	Rb	Mg	M	Ca	Ca	Ca	S
concentrationppb	1,50	4,45	12,94	0,17	0,99	0,92	0,85	0,02	
Elément	Sc	Ba	Ba	Ba	Sc	Sc	TB	TB	
concentrationppb	0,02	0,21	0,03	0,11	0,59	0,53	0,09	0,13	
Elément	TB	V	C	C	C	Mn	Mn	Fe	
concentrationppb	0,12	0,10	0,18	0,31	0,25	0,04	0,03	4,98	
Elément	Fe	As	238,892	Cd	C	Co	Ni	Ni	Cu
concentrationppb	4,85	1,03	0,20	0,15	0,20	0,29	0,23	0,14	
Elément	Cu	Cu	Zr	Zr	S	Sn	Sn	Zn	Zn
concentrationppb	0,53	1,32	0,09	0,19	1,16	4,17	2,69	2,83	
Elément	Pb	Pb	Pb	Hg	Cd	Cd	Cd	Ag	
concentrationppb	1,20	3,00	2,17	6,32	0,13	0,13	0,08	0,17	
Elément	Ag	As	As	As	P	P	P	L	
concentrationppb	0,33	5,59	6,65	7,33	2,23	1972,67	532,36	0,07	
Elément	Si	Si	Sr	Sr	S	Zn	Ge	Ge	
concentrationppb	65,08	164,43	1,06	3,17	0,98	1,53	0,27	3,97	
Elément	Mn	Mn	W	W					
concentrationppb	0,78	1,43	2,00	5,18					

III.2.3.b Validation de la méthode

Les échantillons sont mesurés successivement au moins trois fois. Le résultat est calculé comme la moyenne de ces trois répliqués et son incertitude est estimée à partir de l'écart type des trois répliqués. Afin de déterminer la linéarité de la méthode, deux solutions étalons ont été de nouveau analysées. Les résultats figurant dans le tableau en annexe 7, montrent que la méthode donne les résultats attendus pour 20 éléments et pour au moins une longueur d'onde. La méthode n'est toutefois pas satisfaisante (écart avec la concentration théorique supérieur à 10%) pour les éléments suivants : Mg, Ca, Al, Ni et Hg. Cette validation n'est toutefois pas réalisée avec une matrice exactement semblable à l'échantillon.

Pour contrôler la justesse d'une méthode analytique, il faut analyser un échantillon standard certifié ayant une matrice la plus proche possible de l'échantillon. Nous disposons pour cela, d'une solution d'eau du fleuve Saint Laurent (Ottawa) nommée SLRS-4 qui est un matériau de référence distribué par le conseil national de recherche du Canada. Le standard SLRS-4 est conservé acidifié à un pH de 1,6 avec une solution d'acide nitrique ultra pur. Les valeurs certifiées ainsi que les concentrations mesurées sont présentées dans l'annexe 8.

Si l'on compare les 19 valeurs certifiées des analytes avec celles mesurées, on se rend compte que seules 14 sont supérieures à la limite de détection analytique. Parmi ces analytes, les analyses des éléments : Ca, Ba, V, Cr, Mn, Fe, et Cu sont justes (pour les longueurs d'ondes d'observation indiquées en vert dans le tableau) puisqu'elles présentent un résultat inclus dans l'intervalle des éléments. Les éléments Al et Ni présentent un résultats qui s'écarte de la valeur réelle de moins de 15%. En revanche l'analyse des éléments Zn, Sr, Mg, K et Na est très éloignée des valeurs certifiées. Toutefois, les concentration des éléments Na, K et Mg, sont très au-dessus de la gamme d'étalonnage ce qui peut contribuer à expliquer le manque de justesse de la mesure. De plus, nous avons vu que la méthode analytique analysait d'autres éléments qui ne sont pas contrôlés par ce standard et qu'il conviendrait d'en vérifier la justesse.

IV CONSERVATION DES METAUX

La durée de conservation d'un échantillon est dépendante du type de traitement que l'on souhaite effectuer. Le stockage à long terme est important pour respecter certaines contraintes comme la disponibilité des techniques analytiques ou l'archivage de la solution dans une banque d'échantillon. Toutefois, la conservation à court terme reste en général plus aisée à obtenir. On définit celle-ci comme le temps incompressible de conservation qui correspond au moins au temps d'échantillonnage (pour une collecte mensuelle, cette durée de conservation doit être au minimum d'un mois).

La conservation des métaux dans des échantillons environnementaux a fait l'objet de nombreuses études ces dernières années. En effet, l'analyse des éléments présents à une concentration de quelques ppb ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ ou $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour les solutions très diluées) à quelques ppt (ng.kg^{-1}) nécessite des conditions particulières afin d'éviter tous phénomènes de contamination ou de perte d'analyte liés à l'échantillonnage et au stockage. L'analyse de traces est très sensible aux contaminations et aux phénomènes d'adsorption sur les parois. La communauté scientifique a pris conscience de l'importance des conditions de stockage et de prélèvement pour l'analyse de traces il y a une trentaine d'années environ. Ceci implique souvent une surestimation des concentrations données dans d'anciennes publications. Shiller et al. (1985) a montré par exemple que la teneur en zinc dissous dans les eaux fluviales avait un ordre de grandeur deux fois inférieur à celui proposé par Martin et al. (1979) qui était de 450 nmol.kg^{-1} .

Dans le chapitre suivant, le problème de conservation des métaux en général et du mercure sera traité séparément car ce dernier est connu pour se comporter différemment des autres métaux avec des conditions de conservation plus difficiles à respecter. Il a été démontré que de nombreux facteurs pouvaient influencer le stockage des analytes: le flacon de stockage, le réactif de conditionnement de l'échantillon, la matrice de l'échantillon, la concentration en analyte, les conditions de stockage. L'ensemble de ces paramètres sera discuté ci-dessous afin de définir les conditions optimales de conservation de l'échantillon.

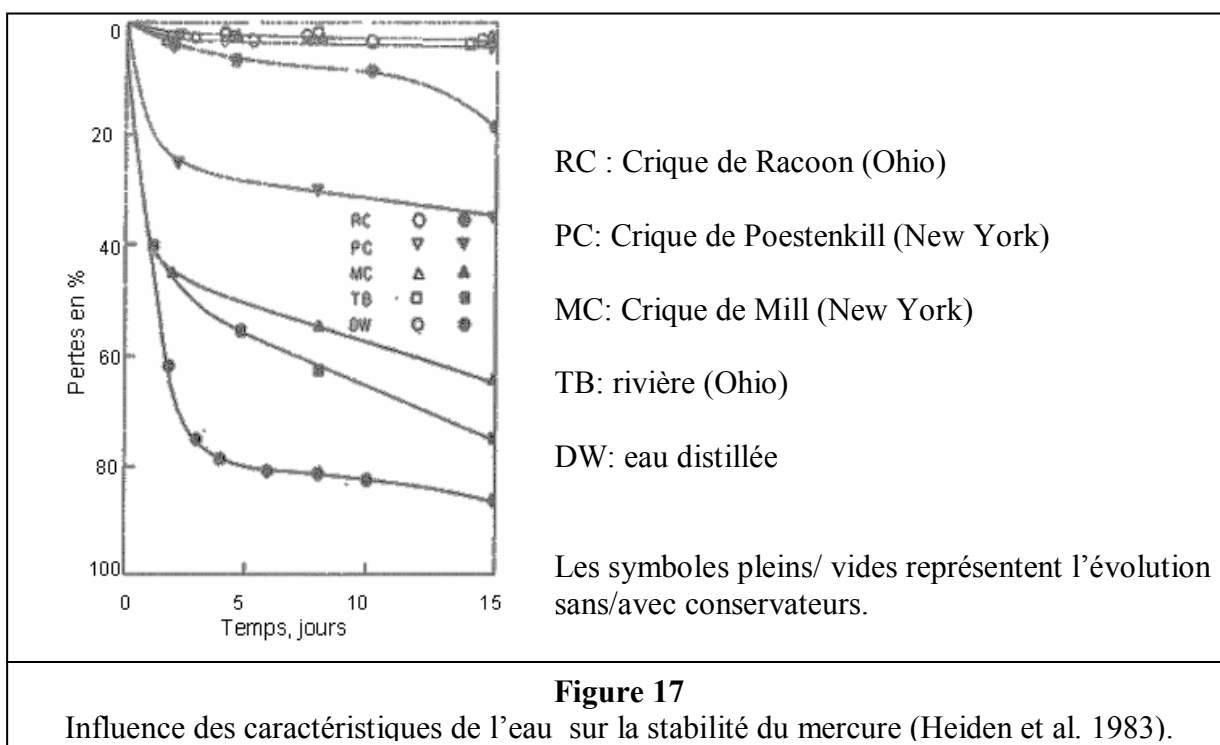
IV.1 LE MERCURE

IV.1.1 Conservation des échantillons non stabilisés

IV.1.1.a Effet de la matrice

La conservation du mercure semble dépendre fortement de la composition chimique de l'échantillon. Heiden et al. (1979 et 1983) ont d'ailleurs montré que la matrice « eau distillée » stabilisait moins bien le mercure que les matrices « eau naturelle ». Hall et al. (2002) ont également constaté une différence de conservation du mercure total dans des eaux de fleuves différentes (Ottawa, Gatineau, Rideau) et l'eau ultra pure. Ces quatre matrices ayant été dopées au préalable à 50 ng.L^{-1} en mercure (II) et ayant subi l'ajout de divers conservateurs.

La figure ci-dessous (Fig. 17) montre le pourcentage en perte de mercure en fonction du temps pour une solution à $1 \mu\text{g.L}^{-1}$. Les échantillons sont stockés dans des bouteilles en polyéthylène. On remarque pour ces différentes solutions, que le mercure se conserve moins bien dans une matrice simple que dans une matrice naturelle.



IV.1.1.b Influence de la spéciation

Une autre étude (Parker et al. 2004) a présenté la conservation du mercure organique, ionique et total dans une matrice eau filtrée conservée dans une bouteille en téflon. On observe (Fig.18) que le mercure total de concentration voisine de 1 ng.L^{-1} se conserve bien sur une période allant jusqu'à 35 jours, en revanche, le mercure (II) voit sa concentration doubler alors que le diméthyle mercure voit sa concentration divisée par deux dans la même période.

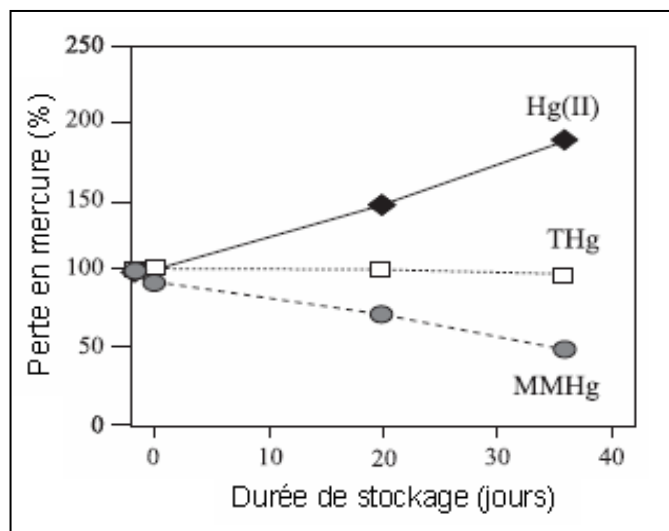


Figure 18
Stabilité du mercure (II), du mercure total, et du diméthyle mercure dans une eau de Green Lake (WA) [THg]≈1 ng/l (Parker et al. 2004).

Le mercure zéro étant extrêmement volatil et étant l'espèce prépondérante dans l'atmosphère, certaines recherches ont été menées afin de déterminer l'impact de ce mercure élémentaire sur les échantillons liquides. Morita et al. (1983) a étudié l'interaction entre une phase aqueuse et le mercure sous forme gazeuse dans une cellule de mesure en quartz. La variation de l'absorbance du mercure zéro dans cette cellule à une longueur d'onde de 253.7 nm traduit la variation de la concentration en mercure zéro tout au long de l'expérience. La figure 19 montre que plus la solution est concentrée en chlorure de mercure (II) plus rapide est l'absorption du mercure (0) par cette solution, ce qui se traduit par une diminution de la mesure de l'absorbance. Le mercure gazeux réagit avec le mercure (II) à la surface de la solution non agitée pour former du mercure (I) puis est oxydé en mercure (II).

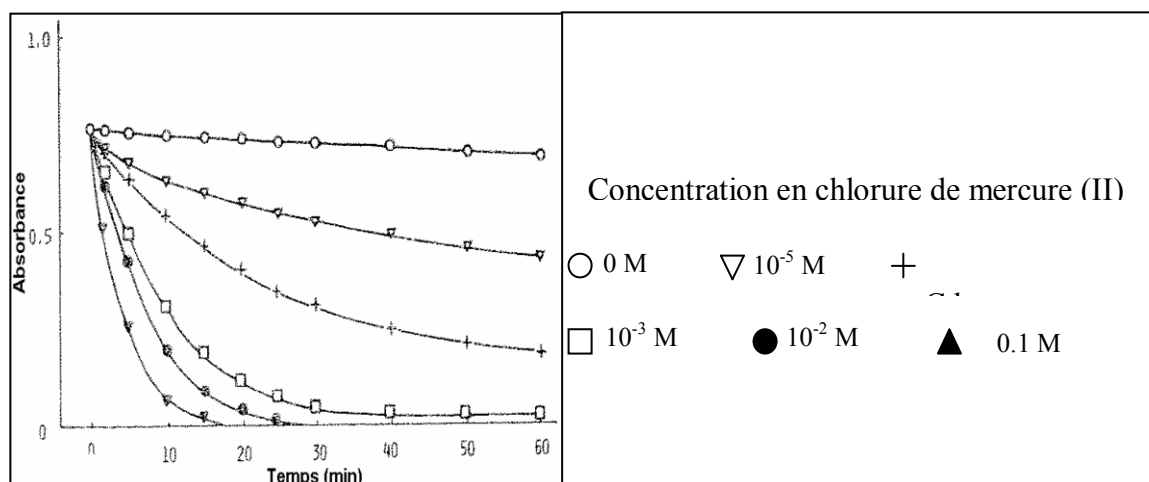
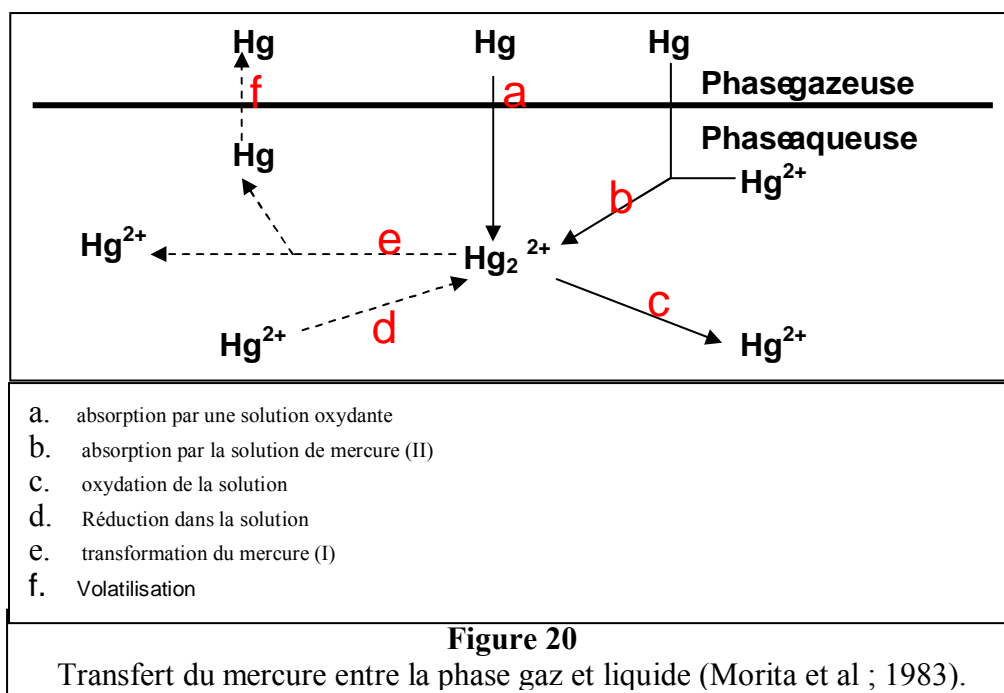


Figure 19
Evolution de l'absorbance du mercure zéro en fonction du temps et de la concentration en mercure (II) (Morita et al ; 1983).

Le mécanisme réactionnel global proposé par l'auteur est résumé dans la figure 20.



On a montré ci-dessus que lorsque la matrice n'est pas stabilisée, la spéciation, la concentration, et les conditions de stockage (ambiance chargée en mercure élémentaire) perturbaient parfois dramatiquement le résultat obtenu. Pour des conservations à long terme, il est indispensable d'étudier le stockage avec un modificateur de matrice.

IV.1.2 Conservation des échantillons stabilisés

IV.1.2.a Influence du pH

L'un des plus importants facteurs influençant la conservation du mercure est le pH de la solution. Sur des échantillons artificiels constitués d'un mélange d'eau désionisée et de mercure (II), Parker et al.(2005) ont pu constater que plus le pH de l'échantillon est élevé (Fig.21), plus il y a de mercure adsorbé sur les parois d'une bouteille en téflon. L'expérience a consisté à stocker une solution assez concentrée en mercure (4000 ng.L⁻¹ de mercure II) à deux pH différents puis à vider son contenu et à minéraliser le flacon avec de l'eau ultra pure et une solution de BrCl pour enfin réaliser l'analyse.

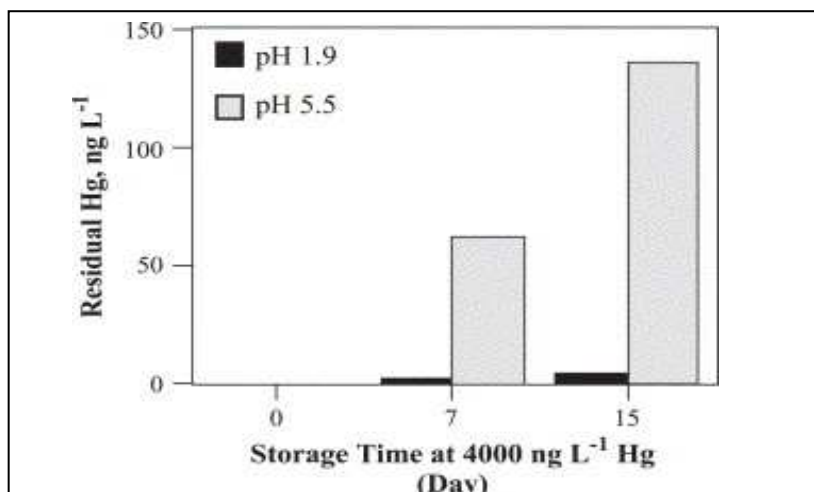


Figure 21

Extraction de la contamination en mercure dans la bouteille en téflon ayant servi à stocker une solution enrichie à un pH donné (Parker et al. 2005).

Comme le montre la figure ci-dessous (Fig.22), la nature de l'acide influence également la conservation des échantillons (Parker et al. 2005). L'acide chlorhydrique conserve mieux l'analyte que l'acide nitrique. Pour cette étude, l'échantillon était une eau naturelle filtrée à 0,2 μ m (Green Lake) dopée avec 10,0 ng.L⁻¹ de mercure (II) préalablement acidifiée. Chacune des valeurs présentées est issue d'un triplicat.

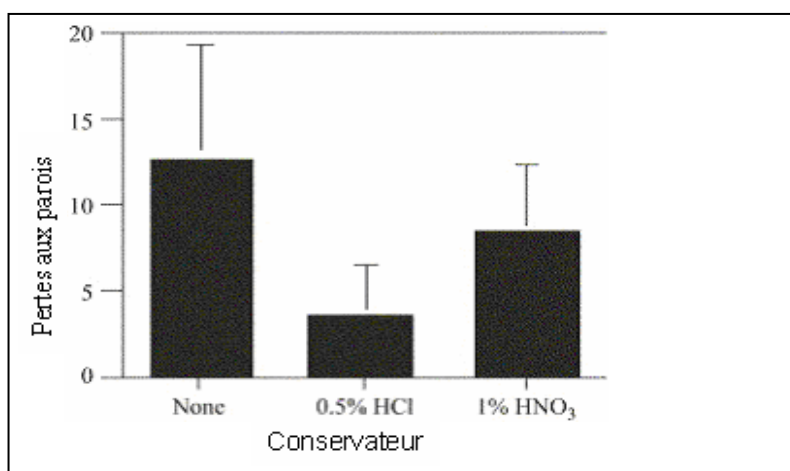


Figure 22

Pertes en mercure sur les parois du flacon en téflon d'une eau naturelle filtrée à 0.2 μ m (Parker et al. 2005).

La concentration du mercure joue un rôle important dans sa conservation mais comme le montre la figure 23 (Parker et al. 2005), les pertes en mercure sur les parois du flacon de stockage sont directement liées à la concentration de mercure inorganique. On observe qu'une augmentation de mercure inorganique dans une solution acidifiée à 0,5% en HCl et filtrée à 0,2 μ m (eau de Green Lake), provoque une hausse de l'adsorption sur les parois du flacon. Il est à noter que le dopage de la solution s'est réalisé avant l'acidification de celle-ci.

Cette adsorption diminue relativement quand la concentration en mercure augmente. Elle sera donc d'autant plus gênante que la concentration sera faible.

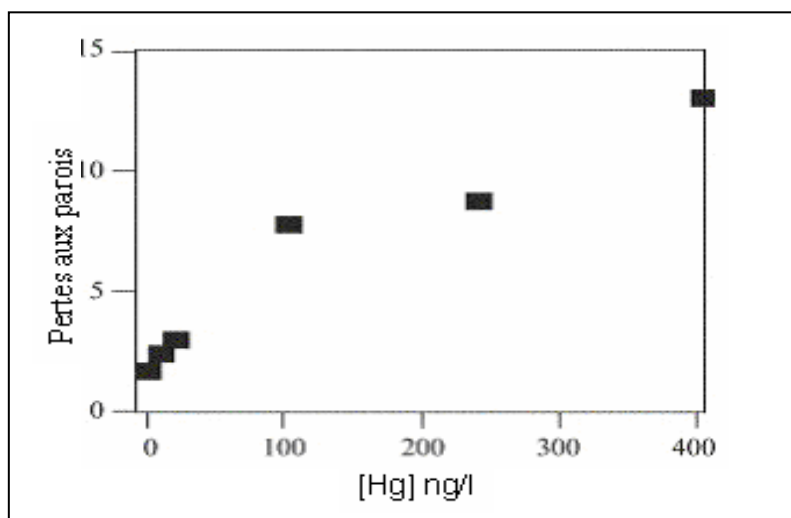


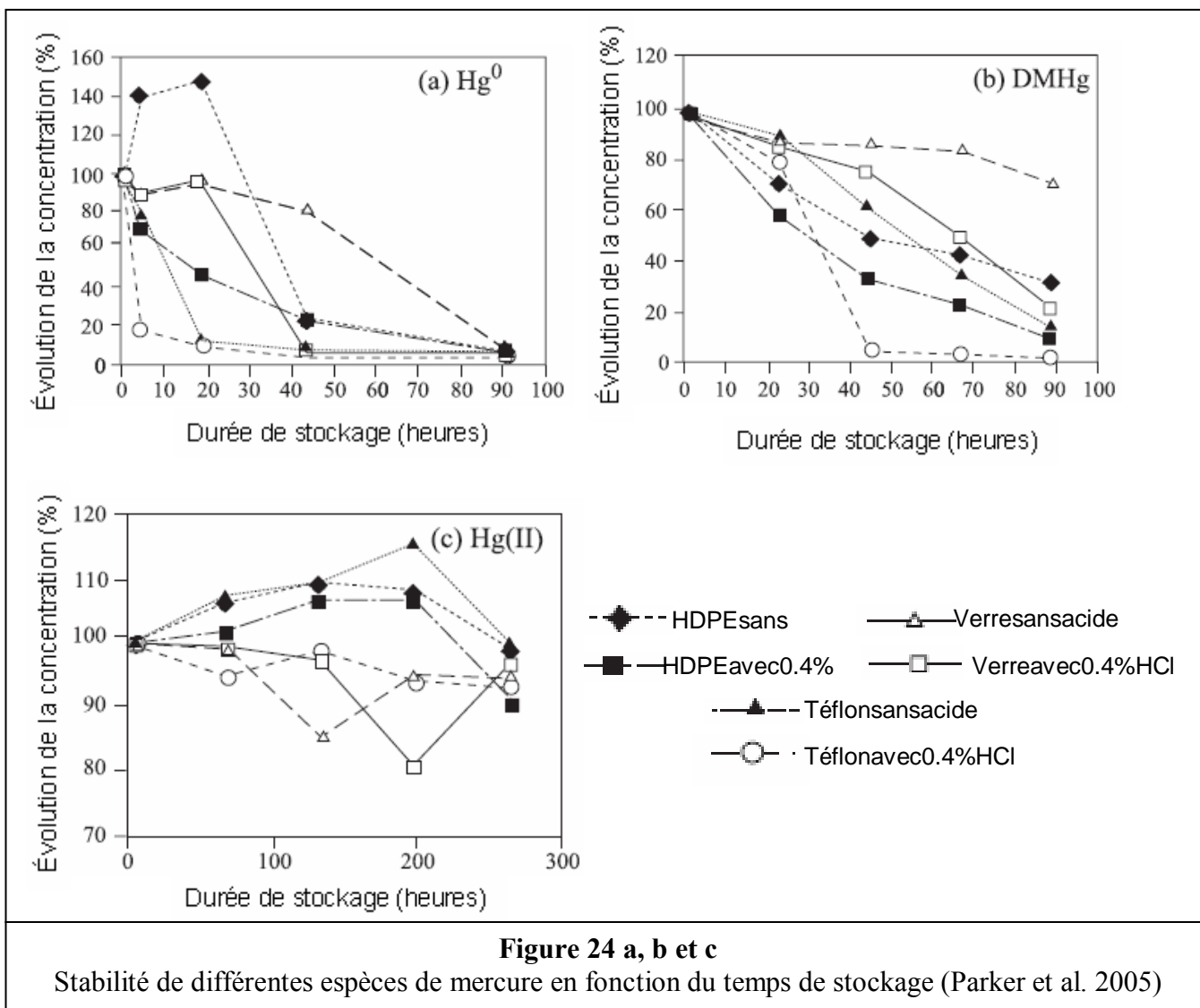
Figure 23
Pertes en mercure sur les parois du flacon en téflon, d'une eau naturelle filtrée à 0,2µm (Parker et al. 2005).

Lo et al. (1975) montre également qu'une solution à 5ppb en mercure stockée pendant 21 jours dans un flacon en polyéthylène perd 4% de sa concentration si la solution est conservée à pH 5 et 77% si la solution n'est pas acidifiée. L'impact du pH sur la conservation n'est toutefois pas si évident à déterminer car il semble y avoir une influence d'autres paramètres. En effet, il existe des données contradictoires dans la littérature notamment celles de Heiden et al. (1983) (tableau XV) qui ont montré qu'il n'y a pas de relation simple entre la perte de mercure et l'augmentation ou la diminution du pH pour une solution de mercure synthétisée dans de l'eau osmosée et stockée dans flacons fabriqués avec divers polymères.

Tableau XV Effet du pH sur la conservation du mercure dans divers containers (Heiden et al. 1983).				
Flacon de stockage	pH	% de perte en mercure		
		Stockage de 14h	Stockage de 3 jours	Stockage de 8 jours
Polyéthylène linéaire (III)	3	62 ± 1	80 ± 1	97 ± 1
	6	46 ± 1	79 ± 1	91 ± 1
	9	40 ± 1	50 ± 1	70 ± 1
Polyéthylène linéaire (VII)	3	5 ± 1	12 ± 1	26 ± 1
	6	10 ± 1	15 ± 1	39 ± 1
	9	5 ± 1	9 ± 1	22 ± 1
Polyéthylène conventionnel	3	21 ± 1	34 ± 1	52 ± 1
	6	23 ± 1	37 ± 1	70 ± 1
	9	14 ± 1	29 ± 1	34 ± 1
Polypropylène	3	57 ± 1	80 ± 1	81 ± 1
	6	50 ± 1	66 ± 1	80 ± 1
	9	32 ± 1	60 ± 1	82 ± 1

Les figures 24 a b et c montrent la conservation du mercure élémentaire, ionique et organique dans une matrice eau pure ou acidifiée stockée dans du polyéthylène haute densité, de verre ou du téflon. Les échantillons acidifiés sont stockés à température ambiante à la lumière naturelle tandis que les échantillons non acidifiés sont stockés au réfrigérateur dans le noir.

Pour différents containers, on observe d'après ces expériences que le mercure zéro ne peut se conserver que quelques heures dans des flacons en verre. Il en est de même pour le DMHg dans une matrice non acidifiée. Le mercure (II) quant à lui, est relativement stable au cours du temps lorsque la solution est acidifiée à 0,4% en HCl dans le verre et le téflon.



Nous avons vu précédemment que non seulement le pH de la solution était important mais la nature du polymère semble également jouer un rôle important et dépendant de l'agent de conditionnement (Cf. cas du DMHg dans le verre acidifié ou non).

IV.1.2.b Choix du flacon de stockage

Les flacons de stockage sont donc considérés comme un important facteur affectant la stabilité du mercure en solution. Le tableau ci-dessous (Tab. XVI) (Li-Ping-Yu et al. 2003), reprend diverses données citées dans la littérature sur la conservation du mercure dans des échantillons de matrices variées en fonction de la matière du flacon de stockage. Il apparaît dans ce tableau, que le verre, le téflon et le quartz sont les matériaux les plus à même d'assurer une bonne conservation des échantillons n'ayant pas subi d'ajout de conservateur.

Tableau XVI Conservation du mercure dans des échantillons de matrices variées en fonction de la matière du flacon de stockage (Li-Ping-Yu et al. 2003).						
Nature de l'échantillon	Spéciation du mercure	Concentration	Méthode analytique	Matériel de stockage	Perte en mercure	Réf.
Eau distillée	Hg ²⁺	25 µg/l	FAAS	PE	75% après 150h	R.M. Rosain et al. 1973
				PVC	90% après 150h	
				Soft Glass	85% après 350h	
Eau distillée	Hg ²⁺	1 µg/l	CVAAS	LPEIII ^a	97% après 8 jours	R.W. Heiden et al. 1983
				LPEVI ^a	26% après 8 jours	
				CPE ^b	52% après 8 jours	
				PP	81% après 8 jours	
Eau désionisée	Hg ²⁺	4 µg/l	CVAAS	PE	87% en 12 jours	M. Leermakers et al 1990
				Pyrex	86% en 20 jours	
Eau désionisée	CH ₃ HgCl	8 µg/l	CVAAS	PE	80% en 12 jours 94% en 30 jours	M. Leermakers et al 1990
				Téflon	Stables sur plusieurs mois	
				Verre	40% en 12 jours 80% en 30 jours	
Eau potable	Hg ²⁺	1 µg/l	CVAAS	PET et verre	Au-delà de 10 jours, pertes	D.D.
Eau	Hg ²⁺ et CH ₃ HgCl	0.412 µg/l et 0.0206 µg/l	AAS et LC-ECD	Pyrex, PE et PTFE	- Pertes en Hg ²⁺ plus rapide que celles en CH ₃ HgCl pour le PE	R. Ahmed et al 1986
Eau distillée	Hg ²⁺	30 µg/l 1 mg/l	Détection par radio	PE, PP, verre et quartz	Les pertes décroissent dans l'ordre suivant : PE>PP>verre>Pyrex	V. Krivan et al. 1988
Eau distillée et désionisée	CH ₃ HgCl	10 µg/l	HS-GC-MIP	PTFE	Stable jusqu'à 6 mois	P. Lansens et al. 1990
				Verre	50% après 2 semaines	
Hydrocarbure de pétrole	CH ₃ HgCl	16.8 ng/g	CVAAS	Verre	Mercure organiques stables jusqu'à 30 jours pour tous les flacons sauf PE Mercure (0) stable dans le verre, le téflon et l'aluminium Le mercure (II) est mal conservé dans tous les flacons excepté l'aluminium	N.S. Bloom et al. 2000
	(CH ₃) ₂ HgCl	16.8 ng/g		Téflon		
	Hg ⁰	3.8 ng/g		PE		
	Hg ²⁺	14.3 ng/g		Inox Aluminium		
Eau distillée	Hg ²⁺	0.1-10 µg/l	CVAAS	Verre PE	Stable au moins 5 mois Stable pendant 10 jours	C. Feldman 1974

FAAS : Spectrométrie d'absorption atomique flamme
 CVAAS : Spectrométrie d'absorption atomique à vapeur froide
 CVAAS : Spectrométrie de fluorescence atomique à vapeur froide
 LC-ECD : Chromatographie liquide à détection par capture d'électrons
 HS-GC-MIP : « headspace sampling » et chromatographie en phase gazeuse couplée à une détection « microwave induces plasma »
^aLPE : Polyéthylène linéaire
^bCPE : Polyéthylène conventionnel

Il a également été démontré que la porosité de certains polymères pouvait permettre le passage du mercure élémentaire sous forme gazeuse dans l'air ambiant et donc son oxydation dans l'échantillon, ce qui conduit à une surestimation de la concentration en analyte. Parker et al.

(2005) ont ainsi montré que le polyéthylène haute densité était beaucoup moins poreux que le polyéthylène basse densité.

IV.1.2.c Etude des différentes méthodes de conditionnement

Nous avons vu précédemment que le pH et la nature de l'acide jouaient un rôle dans la conservation du mercure mais plusieurs conservateurs ont été testés ces dernières années pour l'analyse du mercure (II) ou total. Dans le tableau ci-dessous, nous pouvons voir que la technique de conservation la plus courante est l'acidification avec ou sans l'ajout d'oxydant. L'ajout d'acide chlorhydrique est privilégié avec parfois, pour une conservation à long terme de l'échantillon, l'ajout de BrCl. La concentration en mercure utilisée dans ces travaux (tab. XVII) est cependant sensiblement plus importante que celles rencontrées dans nos échantillons environnementaux.

Tableau XVII					
Perte en mercure (II) (concentration initiale 5ppb) stockée 21 jours dans du polyéthylène (Lo et al. 1975).					
Conservateur ajouté à la solution	Perte totale en Hg en %	% Hg adsorbé sur les parois	% Hg Volatilisé	Conditions	Ref.
Sans conservateur	95 ± 2	77 ± 1	18 ± 2	[Hg (II)] initiale de 5ppb. Stockage 21 jours dans du polyéthylène.	Lo et al. 1975
HNO ₃ pH 0.5	16 ± 1	4 ± 1	12 ± 1		
K ₂ Cr ₂ O ₇ (0.05% en masse)	25 ± 1	24 ± 1	1 ± 1		
K ₂ Cr ₂ O ₇ (0.05%) + HNO ₃ pH 0.5	2 ± 1	2 ± 1	0 ± 1		
Au ³⁺ (HAuCl ₄ .3H ₂ O)0.2ppm	90 ± 2	86 ± 1	4 ± 2		
Au ³⁺ 0.2ppm + HNO ₃ pH 0.5	2 ± 1	2 ± 1	0 ± 1		
H ₂ O ₂ 0.1% volume	87 ± 2	37 ± 2	50 ± 3		
Acide Humique 50 mg/l	1 à 4 %			[Hg (II)] initiale de 1µg/l. Stockage 19 jours dans du polyéthylène et polypropylène.	Heiden et al. 1983
1% HNO ₃	≈ 70%			[Hg (II)] initiale de 1µg/l. Stockage 15 jours dans du polyéthylène.	
5% HNO ₃ K ₂ Cr ₂ O ₇ 0.05%	≈ 35%			Matrice eau distillée	
AuCl ₃ 5 mg/l	Stable			[Hg (II)] initiale de 0.5 à 1.5µg/l. Stockage 26 jours dans du polyéthylène et verre. Matrice eau désionisée et eau potable.	Fetemian et al. (1999)
BrCl	Aucune différence de conservation entre polyéthylène et téflon (eau fluviale Amérique du sud)				Fadin i et al. 1999.
BrCl				Mercure total stable sur plus d'un an dans une bouteille en verre ou téflon	Parker et al. 2005.
HCl 0.5%				Stable sur 300 jours dans le téflon et le verre au frais et dans le noir.	

Selon la norme EPA 1631 Révision E, la conservation des échantillons pour l'analyse du mercure total ou dissous peut se faire avec l'ajout de 5mL/L d'acide chlorhydrique 12N ou par

l'ajout de 5ml/L d'une solution de BrCl. Pour le mercure total Cossa et al. préconisent dans un guide sur la spéciation du mercure dissous dans les eau marines, l'acidification de l'échantillon par HCl à un pH inférieur à 2 et un stockage dans une bouteille en téflon fermée par un serrage du bouchon à l'aide d'une pince, le tout doublement emballé dans des sacs en polyéthylène.

IV.1.2.d Décontamination des flacons de stockage

L'analyse de traces nécessite de prendre un certain nombre de précautions notamment pour la décontamination des systèmes de prélèvement. En effet, rappelons que le mercure peut s'adsorber plus ou moins facilement sur les parois des flacons et que celui-ci peut être amené à être relargué dans l'échantillon lors de la minéralisation, lorsque celle-ci est nécessaire. Tout matériel de prélèvement utilisé sur le terrain ou en laboratoire doit donc être conditionné, manipulé et stocké de manière à éviter toute contamination possible. Cossa et al. et la norme EPA préconisent les protocoles suivants (tableau XVIII) pour la décontamination des flacons en téflon :

Tableau XVIII		
Protocoles de décontamination proposés dans la littérature		
	Cossa et al. 2003	EPA 1631 REVISION E
1	Lavage au détergent	Chauffage des bouteilles à 65-75°C avec HCl ou HNO ₃ 4 N 48heures.
2	Rinçage à l'eau du robinet puis eau déionisée	Rinçage 3 fois des flacons à l'eau ultra pure
3	Immersion des flacons dans HNO ₃ 50% v/v type ACS pendant 5 jours	Remplissage des flacons avec HCl 1% puis chauffage une nuit à 60-70°C
4	Rinçage à l'eau du robinet puis déionisée	Rinçage 3 fois des flacons à l'eau ultra pure
5	Immersion des flacons dans HCl 10% v/v type ACS pendant 5 jours	Remplissage des bouteilles avec Hcl 0,4% v/v et stockage en salle blanche de classe 100
6	Rinçage à l'eau déionisée	Bouchon serré à la pince puis flacon doublement emballé dans des sacs en polyéthylène et stocké dans une boîte en plastique jusqu'à utilisation
7	Remplissage des flacons avec une solution d'acide Ultrapur® 0,5% v/v et ajout de BrCl si analyse du mercure total	
8	Bouchon serré à la pince puis flacon doublement emballé dans des sacs en polyéthylène jusqu'à utilisation	

IV.2 LES AUTRES METAUX

De nombreux scientifiques ont rapporté des pertes significatives en métaux dans les échantillons environnementaux provenant de différents facteurs comme le type de polymère servant à conserver l'échantillon, le pH ou encore la concentration en analyte.

IV.2.1 Flacon de stockage

Le choix du flacon de conditionnement est un critère primordial pour la bonne conservation de l'échantillon. En effet, Amina et al. (1999) ont montré que la bonne conservation d'un échantillon non acidifié était dépendante de la nature du flacon de stockage. Comme le montrent les figures 25 a, b et c ci-dessous, des pertes en plomb, cuivre et cadmium ont été observées pour les contenants en PP et HDPE (polypropylène et polyéthylène haute densité) pouvant aller jusqu'à 50% en quelques heures.

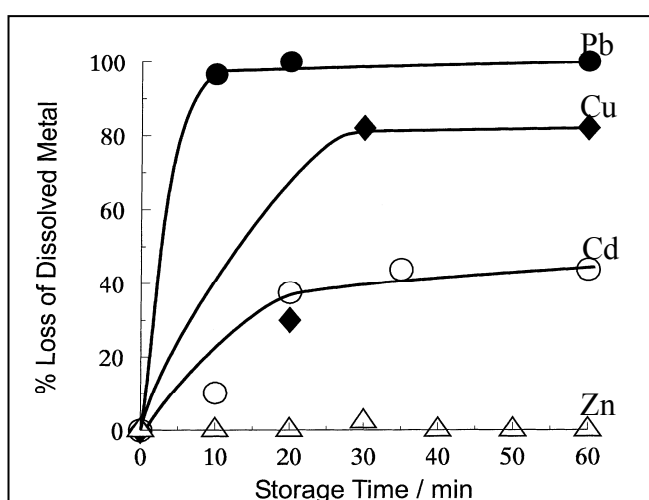


Figure 25 a

Perte de cadmium, de plomb, de cuivre, et de Zinc dissous dans une pluie en fonction du temps de stockage dans une bouteille en HDPE à 22°C, pH 5,5 Analyse par GFAAS. Date de collecte : 15 Juin 1993 (Amina et al. 1999).

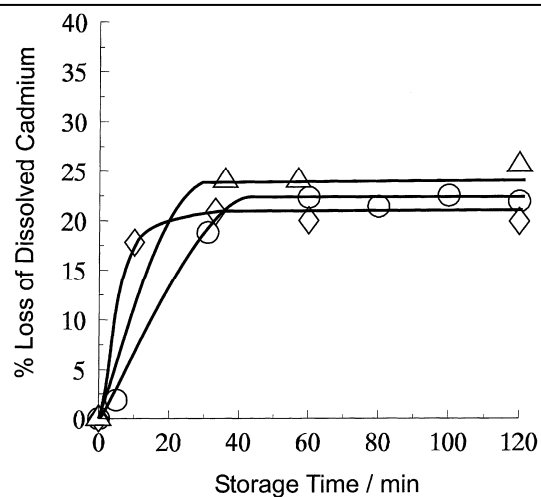


Figure 25 b

Perte de cadmium dissous dans une pluie collectée sur différents jours en fonction du temps de stockage dans une bouteille en HDPE à 22°C, pH 5,5 Analyse par GFAAS. Date de collecte : ○18/08/1993 pH 5,4 ; ◇20/08/1993 pH 5,4 ; △7/10/1993 pH 5,0 (Amina et al. 1999).

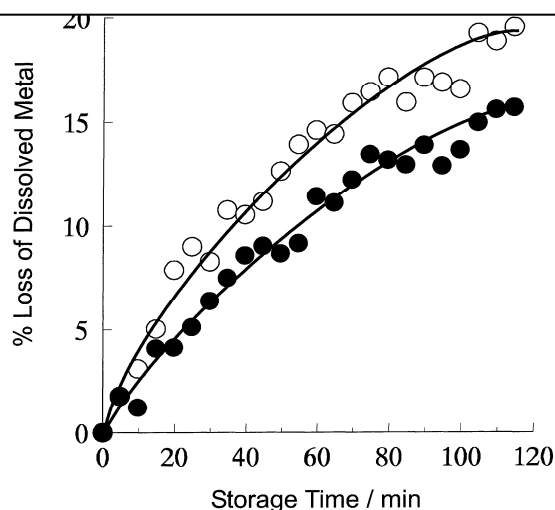


Figure 25 c

Perte de cadmium et de plomb dissous dans une pluie en fonction du temps de stockage dans une bouteille en PP à 22°C, pH 5 Analyse par ICP-MS. Date de collecte : 6/11/1993 (Amina et al. 1999).

Le téflon n'est en revanche pas cause de phénomène d'adsorption sur une période de plusieurs heures comme le montrent les figures ci-dessous. Les mesures des figures 26a et 26b, ont été réalisées par ICP-MS à un pH de 5.5 et une température de stockage des échantillons collectés le 2/11/1993 de 22°C.

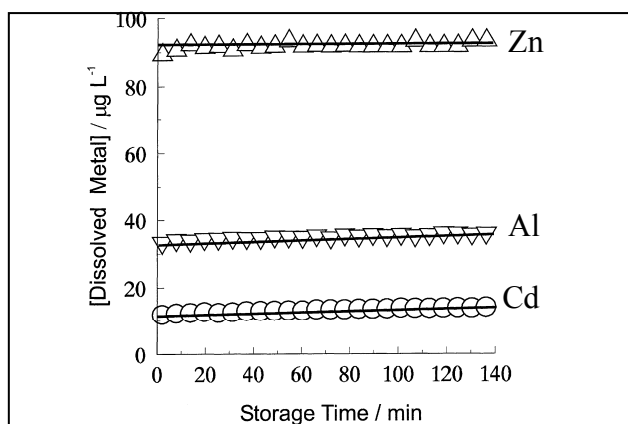


Figure 26a

Concentration en zinc, aluminium, et cadmium dissous dans un échantillon de pluie en fonction du temps de stockage dans une bouteille en téflon (Amina et al. 1999).

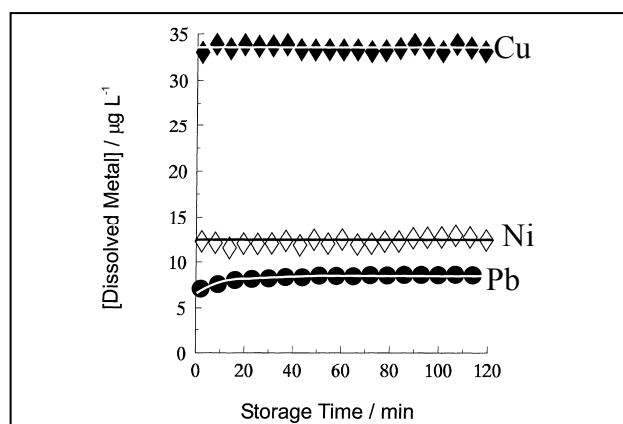


Figure 26b

Concentration en cuivre, nickel et en plomb dissous dans un échantillon de pluie en fonction du temps de stockage dans une bouteille en téflon (Amina et al. 1999).

IV.2.2 Effet de la matrice

Il a été remarqué à de nombreuses reprises, que le pH de la solution a un effet important sur la conservation des métaux. Comme le montre la figure 27 (Struempfer 1973), plus le pH est bas, meilleure est la conservation du plomb quelque soit le flacon utilisé. On remarque toutefois que le verre borosilicaté avec une acidification à pH2 est le plus recommandé. Il est à noter également que la post acidification dans le polypropylène et le polyéthylène peut permettre de désorber une fraction de l'analyte fixé sur les parois.

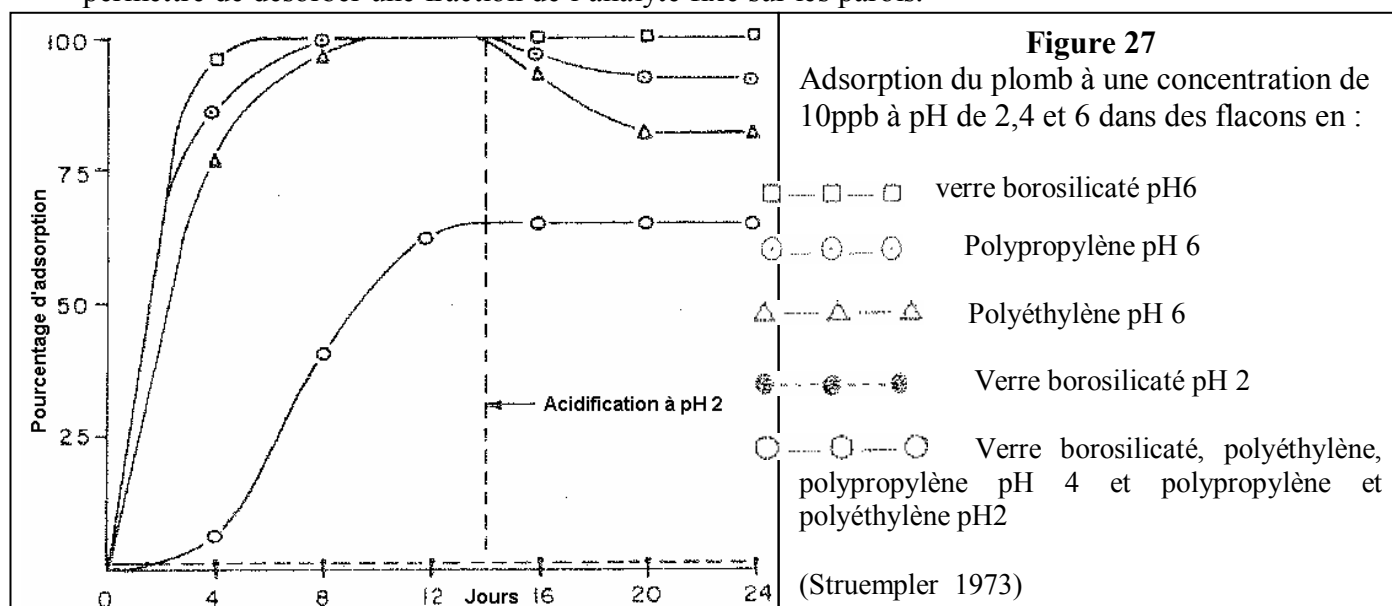


Figure 27

Adsorption du plomb à une concentration de 10ppb à pH de 2,4 et 6 dans des flacons en :

- verre borosilicaté pH6
- Polypropylène pH 6
- △ Polyéthylène pH 6
- Verre borosilicaté pH 2
- Verre borosilicaté, polyéthylène, polypropylène pH 4 et polypropylène et polyéthylène pH2

(Struempfer 1973)

Subramanian et al. (1978) ont montré (tableau XIX) que le stockage des échantillons synthétiques et naturels (eau fluviale) dans des flacons en pyrex et en polyéthylène ne souffrait pas de la perte en métaux sur une période d'au moins trente jours à condition de respecter un certain pH correspondant à l'analyte à analyser.

Tableau XIX pH nécessaire à la bonne conservation de certains métaux (Subramanian et al. 1979).	
Elément	pH
Aluminium, Fer, Plomb	< 1.5
Manganèse	< 2.5
Cadmium, Cuivre	< 4
Chrome, Nickel, Strontium	< 8

Les pertes en métaux sont également croissantes avec l'augmentation du pH quelle que soit la matrice de l'échantillon. Au cours de cette étude de conservation, il a également été noté que la conservation en métaux était moins bonne avec un échantillon naturel qu'avec un échantillon synthétique, ceci étant dû à des réactions possibles avec les composés organiques présents. On pourrait aussi émettre l'hypothèse la formation de sels complexes.

IV.2.3 Influence du polymère sur la contamination de l'échantillon.

La contamination induite par le prélèvement, le stockage et le traitement de l'échantillon peuvent induire une très nette surestimation de la concentration en métaux traces. Gasparon (1998) a étudié l'influence du polymère sur les blancs analytiques. L'étude compare les polymères suivants : Téflon PFA (perfluoroalkoxy), le polyéthylène haute densité et le polyéthylène basse densité. Les techniques de décontamination utilisées lors de l'étude sont détaillées dans le tableau ci-dessous :

Tableau XX Techniques de décontamination proposées par Gasparon (1998).		
Etape n°	PFA	LDPE et HDPE
1	Lavage au détergent	Lavage au détergent
2	Trempage dans l'eau régale à ébullition pendant 12 heures	Remplissage des bouteilles par une solution à 5% en acide nitrique dans l'eau MilliQ® pendant 5 mois à 20°C
3	Trempage dans l'acide nitrique 50% à ébullition pendant 12 heures	Retournement des bouteilles régulier pendant ces cinq mois.
4	Trempage dans l'eau ultra pure à ébullition pendant 12 heures	Emballage des bouteilles dans un sac en polyéthylène jusqu'à échantillonnage.
5	Séchage des bouteilles sous hotte à flux laminaire en polypropylène	
6	Emballage du flacon dans un film en polyéthylène	
7	Emballage des bouteilles dans un sac en polyéthylène	

Lors de cette étude, plusieurs types de « blanc » ont été réalisés :

- le blanc de laboratoire : les flacons sont remplis d'eau MilliQ acidifiée ou non avec plusieurs concentrations en acide nitrique.
- le blanc de procédure : les flacons sont remplis d'eau MilliQ et stockés en salle blanche puis analysés au même moment que les échantillons. Le temps de stockage des blancs étant supérieur à celui de l'échantillon, la concentration en contaminant correspond donc à la concentration maximale que l'on peut analyser avec l'échantillon.
- Le blanc de terrain : les flacons sont remplis d'eau MilliQ et subissent le même traitement que les échantillons (transport, acidification, filtration...).

L'étude des blancs de laboratoire montre que le HDPE bien décontaminé peut se comporter de la même façon que le PFA. Toutefois, l'utilisation du PFA reste préférable pour sa robustesse et sa facilité de décontamination. Les blancs de procédure sur 35 analytes sont eux identiques pour le LDPE et le HDPE excepté pour le vanadium, le baryum, le plomb et le zinc où la contamination est plus importante pour le LDPE. Les blancs de procédure sont identiques aux blancs de terrain pour le HDPE ce qui n'est pas le cas pour le LDPE ou le blanc de terrain (donc acidifié) présente une contamination en Li, V, Cu, Zn, Sr et Pb. Ceci tend à prouver que l'ajout d'acide nitrique n'influence pas le relargage de métaux dans le HDPE contrairement au LDPE. Concernant le téflon PFA, les blancs de terrain donnent des concentrations souvent inférieures aux limites de détections analytiques (tableau XXI).

Tableau XXI			
Comparaison entre les blancs de terrain et les limites de détections analytiques ($\mu\text{g/Kg}$) (Gasparon 1998). Les LD sont celles données par Bosnak et al. (1996).			
élément	Limite de détection		Blanc de terrain de téflon
	Absorption atomique flamme	Absorption atomique four graphite	
Be	1.5	0.008	0.0066
Cr	3	0.03	0.477
Ni	6	0.3	1.273
Cu	1.5	0.1	0.307
Zn	1.5	0.1	3.160
As	150	0.2	0.078
Se	100	0.3	2.015
Cd	0.8	0.008	0.007
Sb	45	0.15	0.017
Ba	15	0.35	0.033
Pb	15	0.06	0.012

On a vu que le PFA était préconisé par Gasparon pour la facilité de décontamination et la robustesse. Cossa (1999) propose toutefois un protocole pour l'analyse de trace identique pour le LDPE et le téflon : après un lavage au détergent et un rinçage à l'eau déionisée, l'ensemble du matériel en polyéthylène basse densité ou téflon neuf est mis à séjourner une semaine dans HNO₃ (grade ACS) (50%), est rincé à l'eau déionisée puis mis à séjourner une semaine supplémentaire dans HNO₃ (grade ACS) (10%), puis rincé abondamment à l'eau. Lors de nettoyages subséquents du flaconnage, seul le lavage à HNO₃ (10% 3 jours au moins) et le rinçage sont requis. Après le nettoyage, les flacons sont gardés remplis d'eau acidifiée (HNO₃ ou HCl Ultrapur® 0.1% V/V) et enveloppés dans deux sacs en PE jusqu'à utilisation.

Gasparon (1998) a montré l'importance du choix du flacon non pas sur la conservation mais sur la contamination de l'échantillon (Tab. XXII). Lors de cette étude, le choix de l'acide (nitrique ou chlorhydrique) a également été étudié. Il est à noter cependant que les acides utilisés sont triplement distillés et que la comparaison de l'impact de l'acide sur la contamination a été réalisée sur des échantillons d'eau de l'Antarctique donc avec de très faibles teneurs en métaux. Le tableau ci-dessous démontre tout de même que l'acide chlorhydrique est inapproprié pour le stockage des métaux traces ce qui est probablement dû au fait que le cycle de lavage des flacon n'inclus pas d'étape de décontamination à l'acide chlorhydrique. En effet, les valeurs en rouge dans ce tableau, indiquent nettement une contamination. Les échantillons nommés 3a et 3b ont été collectés au même moment, au même endroit et de la même manière mais, l'échantillon 3b a été collecté avec un échantillonneur en polystyrène comportant des pièces métalliques. Une contamination en plomb, en cuivre et en zinc montre que le prélèvement est tout aussi délicat que la conservation de l'échantillon.

Tableau XXII						
Analyses d'eau de l'Antarctique : influence de l'acidification et du prélèvement sur la contamination de l'échantillon (résultats en ppb) (Gasparon 1998).						
Elément	Echantillon 1		Echantillon 2		Echantillon 3a	Echantillon 3b
	Acidification HNO ₃	Acidification HCl	Acidification HNO ₃	Acidification HCl		
Lithium	3.891	4.581	0.153	0.199	0.856	0.778
Béryllium	0.013	0.013	0.008	0.010	0.010	0.010
Scandium	1.936	3.009	1.128	2.120	2.439	2.165
Vanadium	26.201	478.479	32.276	676.133	12.776	10.925
Chrome	3.487	61.111	3.104	59.891	1.619	1.559
Cobalt	1.029	1.740	0.259	0.346	0.283	0.336
Nickel	6.106	10.673	2.737	4.151	3.388	3.222
Cuivre	3.872	3.601	0.347	0.616	0.984	3.702
Zinc	18.709	15.117	15.756	21.068	5.890	12.454
Gallium	1.042	10.021	0.882	5.962	0.792	0.693
Rubidium	4.341	4.430	0.360	0.445	0.953	0.947
Strontium	279.012	292.081	4.208	4.767	31.468	26.782
Yttrium	0.027	0.023	0.009	0.011	0.010	0.014
Zirconium	0.047	0.046	0.016	0.026	0.020	0.032
Niobium	0.056	0.053	0.028	0.037	0.027	0.031

Tableau XXII (suite)

Analyses d'eau de l'Antarctique : influence de l'acidification et du prélèvement sur la contamination de l'échantillon (résultats en ppb)

Caesium	0.020	0.022	0.008	0.011	0.008	0.008
Baryum	8.327	8.240	0.301	0.367	0.912	1.346
Lanthane	0.050	0.034	0.011	0.013	0.011	0.025
Cérium	0.084	0.058	0.010	0.010	0.010	0.043
Praeseodymium	0.019	0.015	0.008	0.009	0.008	0.011
Neodymium	0.038	0.030	0.011	0.009	0.010	0.025
Samarium	0.038	0.035	0.029	0.030	0.024	0.027
Europium	0.010	0.009	0.006	0.007	0.006	0.006
Gadolinium	0.019	0.018	0.011	0.014	0.010	0.010
Terbium	0.004	0.003	0.002	0.003	0.003	0.003
Dysprosium	0.013	0.012	0.008	0.010	0.010	0.009
Holmium	0.005	0.005	0.004	0.005	0.004	0.004
Erbium	0.008	0.008	0.006	0.007	0.006	0.006
Ytterbium	0.006	0.005	0.004	0.005	0.004	0.004
Lutétiium	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002
Hafnium	0.012	0.013	0.007	0.009	0.007	0.007
Tantale	0.005	0.006	0.003	0.004	0.003	0.005
Plomb	0.631	0.638	0.018	0.039	0.038	5.863
Bismuth	0.007	0.025	0.003	0.013	0.004	0.007
Thorium	0.013	0.011	0.002	0.003	0.003	0.012
Uranium	0.075	0.074	0.004	0.005	0.008	0.009

IV.3 CONCLUSION

Comme nous l'avons vu précédemment, l'analyse du mercure nécessite des conditions particulières. Parmi les conservateurs testés, il semble que l'or, le dichromate de potassium, l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique soient les plus appropriés. Toutefois, dans le but de ce mémoire, il est nécessaire de trouver un réactif de conditionnement qui stabilise les métaux y compris le mercure sans apporter de contamination métallique qui détériorerait la limite de détection de certains éléments que ce soit par le manque de pureté ou la présence de métaux dans celui-ci. Le choix de l'étude s'est donc porté naturellement sur les acides chlorhydrique et nitrique car ce dernier, bien qu'étant moins efficace pour la conservation du mercure est recommandé pour le stockage des autres métaux et métalloïdes. C'est d'ailleurs celui utilisé à l'heure actuelle pour ces éléments par le laboratoire. De plus, cette étude comparative se justifie par le fait qu'il a été montré dans ce chapitre que la stabilité des métaux dépend également de la composition globale de l'échantillon et pas seulement du réactif de conditionnement, ce qui peut également justifier l'effet de l'utilisation de l'acide nitrique pour une collecte globale.

La composition de la matrice de l'échantillon jouant un rôle important, il sera également discuté dans la suite de ce rapport de l'impact de la nature du polymère du flacon sur le stockage des échantillons réels et non simulés pour obtenir une conclusion la plus fiable possible.

V ANALYSE ET CONSERVATION DU MERCURE

V.1 Partie expérimentale : AMMA

La campagne AMMA (analyses multi disciplinaires de la mousson Africaine) est une étude internationale de la mousson africaine ayant été réalisée pour améliorer notre compréhension de la mousson d'Afrique de l'Ouest et mieux comprendre son influence sur l'environnement physique, chimique et de la biosphère aux échelles régionale et globale. Cette campagne a aussi permis de produire les connaissances qui permettront de relier la variabilité du climat aux problèmes de santé, des ressources en eau et de sécurité alimentaire pour les nations d'Afrique de l'Ouest et définir les stratégies de surveillance appropriées (site Internet AMMA France). Ce projet international s'étend sur 10 ans et s'appuie sur plusieurs séries d'observations sur toute l'Afrique de l'Ouest avec une intensification des mesures en 2006. Le LISA a ainsi pu réaliser de nombreuses mesures sur place comportant de nombreux prélèvements d'aérosols ainsi que des prélèvements de pluies de mousson.

Le laboratoire met en œuvre depuis plusieurs années des protocoles de prélèvement de métaux traces et du mercure sur des sites essentiellement situés en France. La campagne AMMA se différencie des campagnes habituelles par le transport par avion, les températures élevées (35 à 40°C), la charge particulaire des pluies de mousson, la durée de stockage de l'échantillon avant leur retour en laboratoire. Ayant fait partie de la campagne de terrain AMMA durant l'été 2006, j'ai eu l'opportunité d'installer des systèmes de collecte au Niger durant les mois de Juin et Juillet. Les échantillons ayant pu être prélevés sont des retombées totales (pluie plus particules plus ou moins solubles). Ces prélèvements permettront d'une part de vérifier l'efficacité des protocoles de collecte de mercure dans des situations difficiles, mais aussi de réaliser une vérification des effets de matrices en analysant le mercure également dans les systèmes normalement dévolus aux autres métaux.

V.1.1 Stratégie de prélèvement :

V.1.1.a Choix du type de prélèvement :

Selon l'avis de personnes habituées des conditions climatiques au Niger, la grande majorité des pluies ont lieu juste après la ligne de grain (figure 28 et 29).

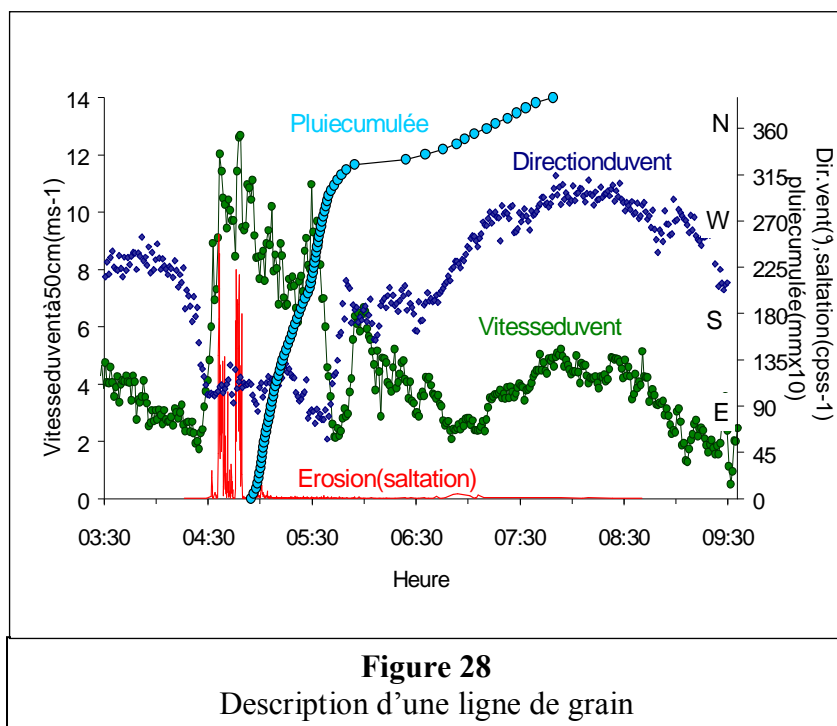


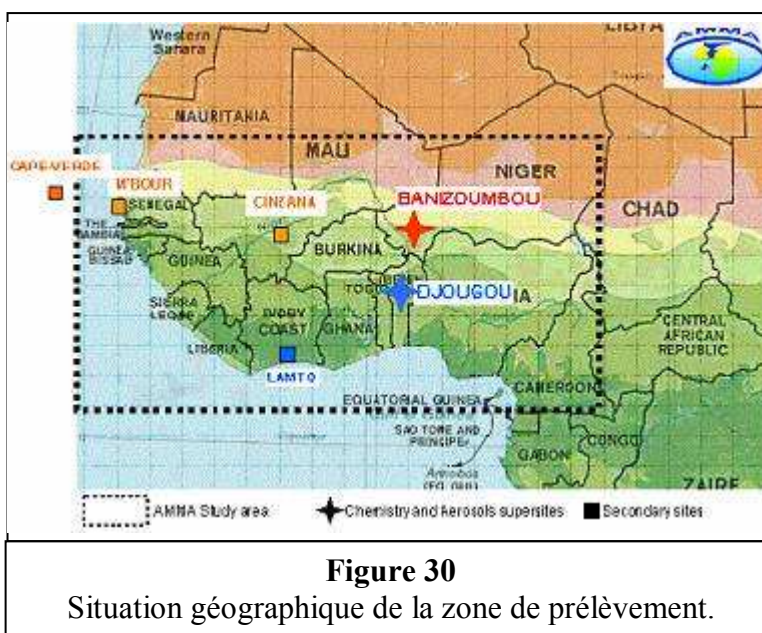
Figure 29
Photo d'une ligne de grain

Comme le montrent les figures 28 et 29, lors du passage d'une ligne de grain, les précipitations sont précédées par un vent violent et donc par un soulèvement de poussière important. Pour la majeure partie de la précipitation, nous observons sur le graphique un vent venant du sud-est. Réaliser une mesure de flux continu s'avère donc difficile dès l'instant où je ne souhaite pas

recupérer dans le système de collecte une trop grande quantité de poussière due au soulèvement dans les retombées humides. En effet, l'information majeure se trouve dans la phase aqueuse. Les collectes se sont donc faites de manière événementielle pour éviter de récupérer dans ces collecteurs trop de phase solide sèche.

V.1.1.b Choix du site de prélèvement et emplacement des collecteurs :

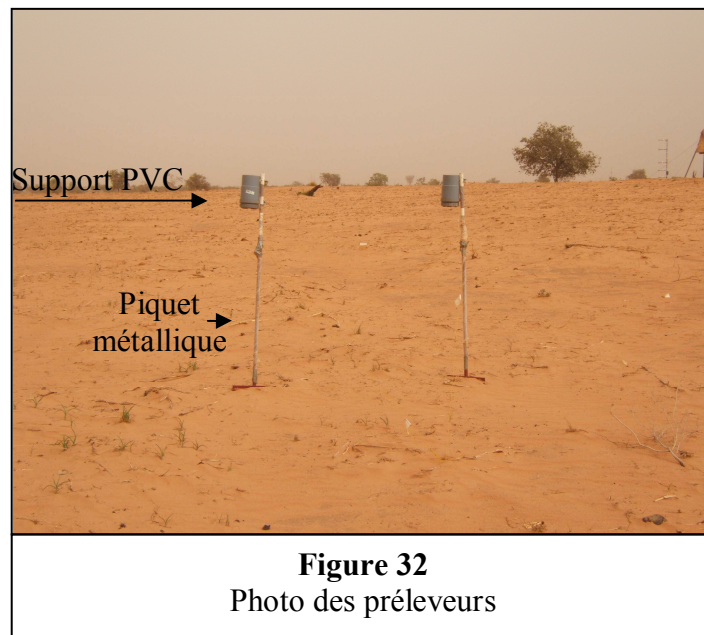
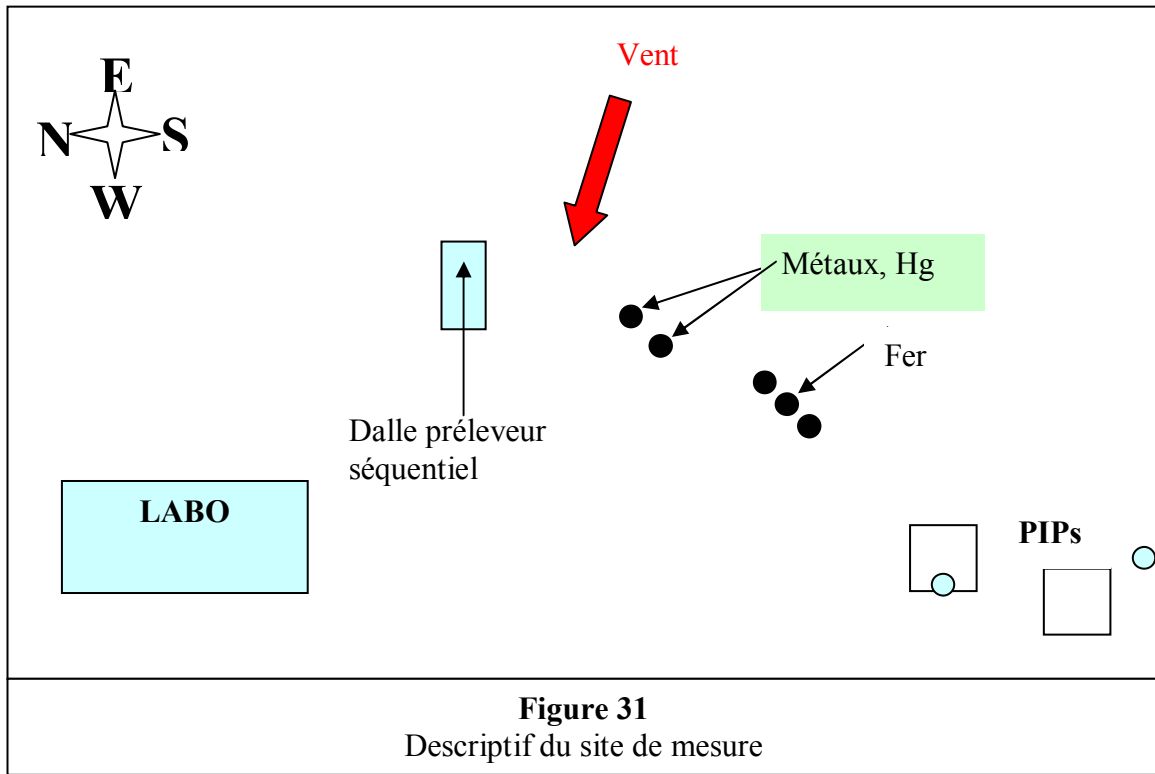
Le site de prélèvement se trouve en zone rurale à Banizoumbou (Fig. 30) à environ 70km de Niamey (coordonnées GPS : 12° 31' ; 2° 37').



La figure 31, montre le schéma d'installation de la zone de collecte. Cette zone comprend :

- un bâtiment servant à abriter le matériel de pesée et les hottes à flux laminaire
- les préleveurs de métaux
- un préleveur séquentiel qui a pour but de récupérer les retombées humides en plusieurs fractions
- les PIPs : veines de prélèvement de poussière iso cinétique de particules.

Les préleveurs étaient situés de manière à ce que le vent n'apporte aucune contamination due aux différentes installations du site. Les collecteurs sont situés à 1.50m au dessus du sol supportés par des piquets métalliques (Fig.32) que j'ai recouvert d'un film de polyéthylène afin d'éviter au maximum des émissions de particules métalliques produites par l'abrasion de ces supports lors des lignes de grain. Ce revêtement de protection était changé régulièrement en fonction de l'état d'usure.



V.1.1.c Prédiction des évènements de dimensionnement du collecteur :

Afin de pouvoir déterminer le nombre prévisible d'évènement de précipitation, de prévoir la quantité de matériel et déterminer le diamètre des collecteurs nécessaire pour recueillir suffisamment d'échantillon à envoyer sur place, j'ai examiné les données de mesures de précipitation des années 1996, 1997 et 1998 sur les périodes de la campagne c'est-à-dire sur les mois de Juin et Juillet. Les informations recueillies sont listées dans le tableau XXIII.

Tableau XXIII			
Données sur les moussons des années précédentes			
	Année		
Information	1996	1997	1998
Nombre de pluie	15	14	18
Hauteur max de pluie	71.5 mm	80 mm	27 mm
Hauteur minimum de pluie	1 mm	0.5 mm	1 mm
Volume de pluie maximum calculé pour un diamètre de collecte de 12cm	809 ml	905ml	305 ml
Volume de pluie minimum calculé pour un diamètre de collecte de 12cm	11 ml	6 ml	6 ml
Volume moyen calculé pour un diamètre de collecte de 12cm	157 ml	183 ml	80 ml
Nombre de pluie < 20ml	1	3	6
Nombre de pluie > 500ml	1	2	0

J'ai prévu de récolter un nombre d'échantillon égal au nombre moyen d'événement de précipitation sur cette période (sur les 3 ans), c'est-à-dire :16 (la période réelle de mesure s'étant arrêté le 18 Juillet, ceci m'a permis d'obtenir un nombre suffisant d'échantillon.

En utilisant les entonnoirs Téflon de 12cm de diamètre (soit 113 cm²), le volume moyen calculé récoltable par pluie sur les 3 ans est de 140ml, avec 3 pluies au total supérieures à 400ml. J'ai donc décidé d'utiliser les systèmes de collecte avec entonnoirs téflon de 12cm de diamètre avec un flacon de collecte de 500ml en téflon.

V.1.2 Préparation du matériel :

Dans le but de vérifier le protocole de prélèvement du mercure mais aussi de réaliser une vérification des effets de matrices et donc de comparer les analyses du mercure soit dans HCl ou HNO₃, les systèmes de collecte « mercure » ont été préparés selon le protocole habituel. Le protocole de préparation du système de collecte métaux a en revanche subi plusieurs modifications.

V.1.2.a Les collecteurs :

En raison du coût et du manque de disponibilité des entonnoirs en téflon, il n'a été emmené sur le terrain que 2 collecteurs métaux et 2 autres pour le mercure. Les collecteurs seront rincés à l'eau MQ après chaque collecte puis à l'acide chlorhydrique 0.2M supra pure puis de nouveau rincés à l'eau ultra pure et séchés sous hotte à flux laminaire. Il n'y a pas eu de roulement de collecteur, le second a été gardé propre en cas de chute ou de contamination excessive du premier.

V.1.2.b Les flacons de collectes :

J'ai choisi d'utiliser des flacons en FEP pour les deux collectes car souhaitant analyser le mercure sur l'ensemble des échantillons, les polymères utilisés couramment pour l'analyse des métaux et métalloïdes n'étaient pas préconisés d'après la bibliographie. Les flacons ont subi le même protocole de décontamination que ceux en FEP utilisés par le laboratoire.

20 kits ont été préparés et numérotés de 1 à 20 (20 métaux et 20 mercure). Ils contiennent chacun un flacon de 60ml et un de 500ml acidifiés en téflon. Chaque flacon est numéroté, fermé à la clef et emballé individuellement dans un sac thermo soudé. Chaque couple de flacons de 500ml et 60ml sont ensuite regroupés dans un sac thermo soudé.

Dans le tableau ci-dessous (tab. XXIV), figure l'ensemble des étapes de la préparation des systèmes de collecte. Dans ce tableau, hormis l'utilisation de flacons en FEP, nous pouvons voir qu'une autre grande différence est l'utilisation d'acide ultra pur afin d'abaisser la concentration en mercure du blanc « métaux » à une valeur proche du blanc « mercure ».

Tableau XXIV	
Préparations des flacons pour la mission AMMA	
Flacon PFA pour le mercure	Flacon PFA pour les métaux
Rinçage 3 fois à l'eau ultra pure (18.2 MΩ) des flacons acidifiés avant utilisation	Rinçage 3 fois à l'eau ultra pure (18.2 MΩ) des flacons acidifiés avant utilisation
Peser les flacons vides	Peser les flacons vides
Remplir les flacons de 60ml avec 60ml d'eau ultra pure. Remplir ceux de 500ml avec 50ml d'eau ultra pure.	Remplir les flacons de 60ml avec 60ml d'eau ultra pure. Remplir ceux de 500ml avec 50ml d'eau ultra pure.
Ajouter 1000µl d'acide chlorhydrique Ultrapur® Romil™ 33% pour le flacon de 500ml et 1200µl pour celui de 60ml	Ajouter 500µL d'acide nitrique Ultrapur® 65% Romil™ (cf. annexe 6) pour le flacon de 500ml et 600µl pour celui de 60ml
Fermer les flacons à l'aide d'une clef	Fermer les flacons à l'aide d'une clef
Les emballer séparément dans un sac thermo soudé	Les emballer séparément dans un sac thermo soudé

V.1.3 Le prélèvement :

Dès qu'une annonce de ligne de grain nous était transmise, les collecteurs et leurs flacons de 500 ml étaient placés sur leur support. Les bouchons des flacons étaient conservés dans une boîte propre prévue à cet effet. Pour éviter de trop contaminer l'échantillon durant le passage de la ligne de grain, des sacs plastiques propres étaient placés au dessus du collecteur puis enlevé peu de temps après le début de la pluie (Fig. 33). En effet, au début des précipitations, l'air se trouve purifié des nombreuses particules en suspension dans l'air. On peut voir ci-dessous, une photo montrant l'installation d'un prélèvement juste avant une ligne de grain. La mise en place de l'entonnoir et l'installation du sac plastique étaient réalisés sous hotte à flux laminaire.

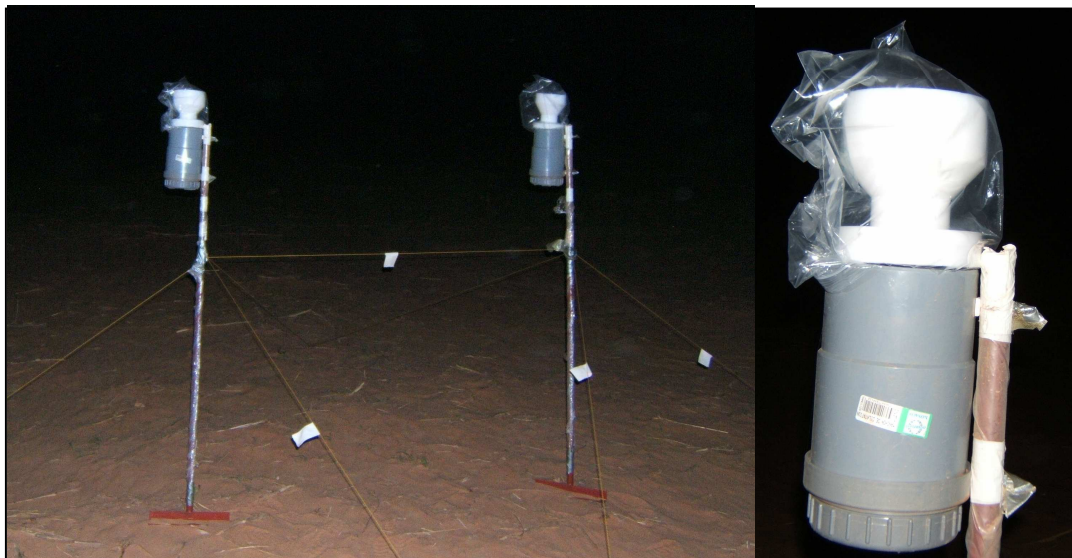


Figure 33

Photo des installations juste avant une ligne de grain

Après la pluie, le collecteur était rincé avec un flacon de 60ml d'une solution acidifiée puis le flacon de 500ml était dévissé de l'entonnoir puis fermé à la clef afin de mieux s'assurer de son étanchéité vis-à-vis de l'atmosphère ambiante. L'échantillon était ensuite conservé au réfrigérateur.

Nettoyage des entonnoirs :

Nous avons toujours utilisé les mêmes entonnoirs durant la totalité de la campagne de terrain. Entre chaque prélèvement, ils étaient donc rincés à l'eau osmosée, à l'acide chlorhydrique supra pur 0.2 M puis à l'eau Milli-Q® et enfin les collecteurs ont été mis à sécher sous hotte à flux laminaire avant un stockage sous emballage plastique thermo soudé.

V.1.4 Validation de la représentativité de la collecte:

V.1.4.a Pluviométrie

Durant la campagne de terrain, neuf événements ont pu être collectés par moi-même ou bien par un autre membre de l'équipe. Sur les figures ci-dessous (Fig. 34 et 35), on constate qu'il y a parfois une nette différence sur la quantité de pluie récoltée entre les deux collecteurs. Ceci est principalement dû au fait que le retrait de la protection entourant les collecteurs étaient enlevées l'une après l'autre. En effet, les précipitations sont très intenses au début de l'évènement. De plus le vent local assez fort et turbulent a pu contribuer à cette différence en empêchant un dépôt homogène dans les deux collecteurs. A l'exception des pluies du 02 et 04/06/2006 où l'écart de volume dépasse les 30% et la pluie du 08 et

27/06/2006 ou il atteint respectivement 23.5% et 21.1%, l'écart pour les autres collectes ne dépassent pas les 13%. Les écarts entre les collectes sont uniquement sur les précipitations de faible importance.

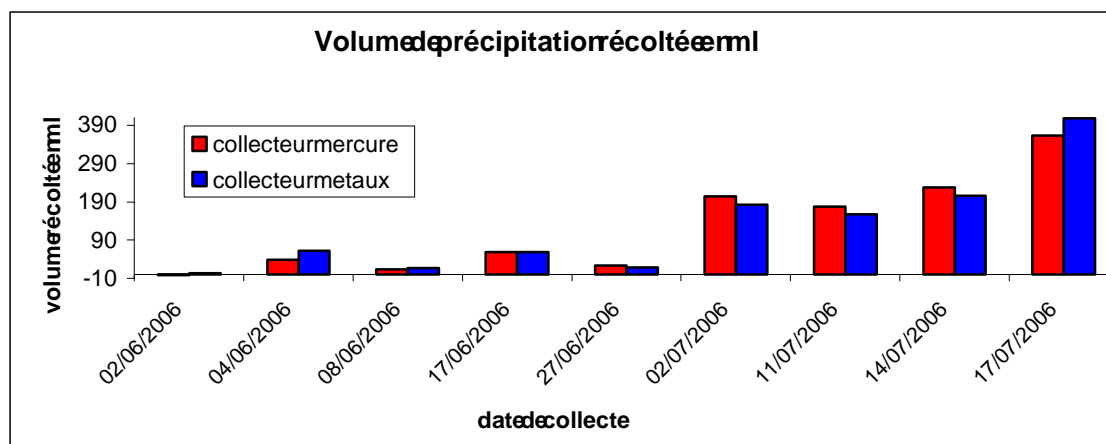


Figure 34
Volume de pluie en ml récoltée durant les différents évènements

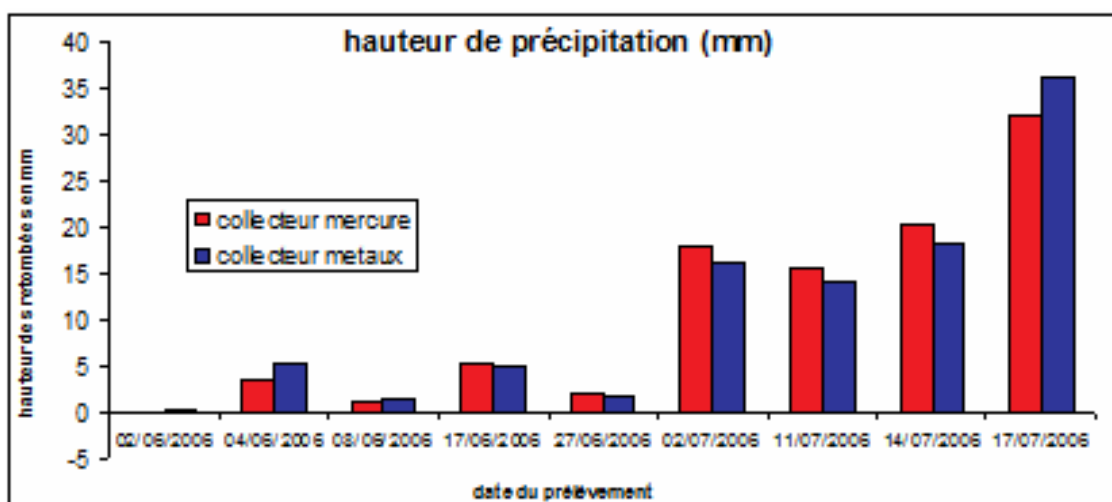


Figure 35
Hauteur de pluie en mm récoltée durant les différents évènements

V.1.4.b Vérification de la représentativité du fractionnement de l'échantillon

Les échantillons issus du Niger sont fortement chargés en particules contrairement aux échantillons habituellement collectés. L'analyse se faisant avec des échantillons non filtrés, de manière à limiter les contaminations et les pertes en mercure volatil, il était important de déterminer l'homogénéité du fractionnement de l'échantillon après agitation manuelle. En effet, le mercure est présent dans la phase aqueuse mais aussi adsorbé dans la phase particulaire.

Tableau XXV						
Vérification de l'homogénéité du fractionnement de l'échantillon						
	[Hg]ng/lmatricemercure ; [Hg]ng/lmatricemétaux					
N°échantillon	minéralisationn°1	minéralisationn°2	minéralisationn°3	minéralisationn°4	MOYENNE	RSD
2	35,25	34,76	36,45	37,18	35,91	3,08%
13	14,36	12,96	14,27		13,86	5,66%
18	10,12	10,10	11,53		10,58	7,73%

Le tableau XXV présente les résultats de trois échantillons ayant été fractionnés au moins trois fois. L'écart type ne dépasse pas pour les trois échantillons et pour les deux matrices les 8%, ce qui est inférieur à la répétabilité de 12% calculée précédemment. Pour gagner du temps, j'ai donc considéré qu'une vive agitation manuelle était suffisante pour fractionner l'échantillon de manière représentative.

V.1.4.c Vérification de l'impact du transport sur la conservation des échantillons

V.1.4.c.a Mesure de solution témoins

Dans la perspective d'étudier la conservation des échantillons dans des conditions difficiles (fig.36), des solutions témoin ont été préparées. 2 flacons de 125ml en FEP ont été emmenés sur le terrain et un autre est conservé à 4°C au labo (pour chacune des matrices). Ces échantillons synthétiques ont été fabriqués pour avoir une matrice la plus proche possible de la réalité.

Les solutions témoin ont été préparées de la manière suivante :

- Matrice HCl du 22/05/06 :

500ml de solution a été préparé dans un flacon en LDPE propre de la manière suivante :

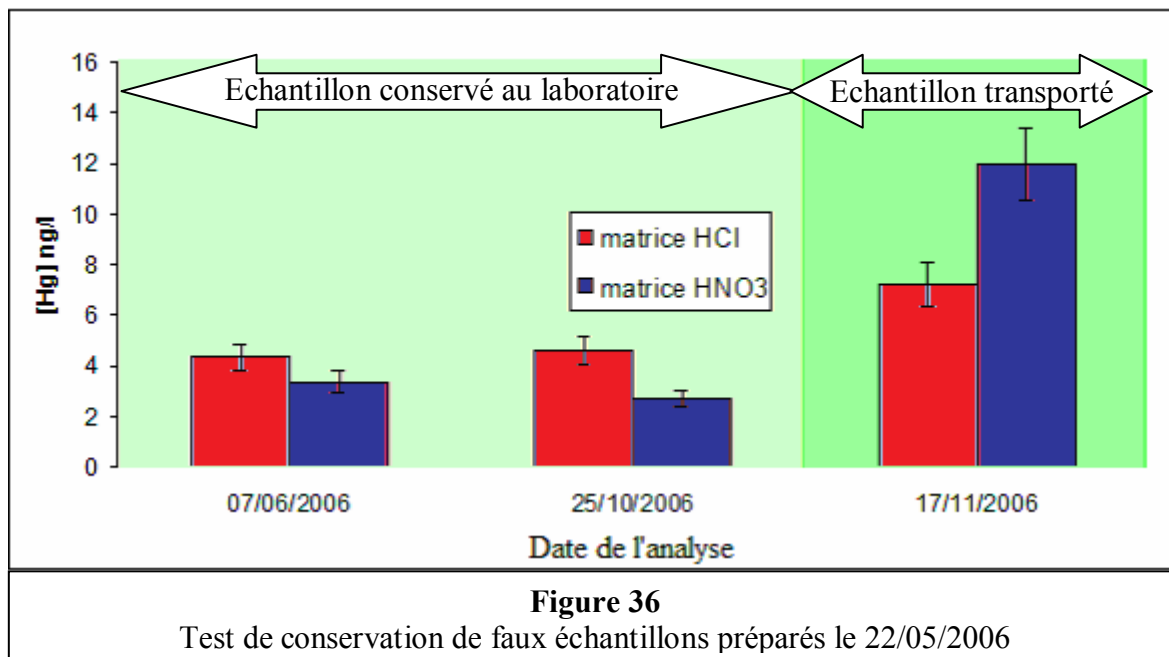
4,8mg de sol du Niger<20µm ont été mélangés dans environ 500g d'eau MQ acidifiée avec 2,2ml de HCl Romil™ (acidité minimum pour une récolte de 400ml de pluie).

Au bout de une heure, le mélange à été filtré à 0,45µ sur filtre en acétate de cellulose puis répartis dans 3 flacons en FEP de 125ml.

- Matrice HNO₃ du 22/05/06 :

500ml de solution a été préparé dans un flacon en LDPE propre avec 7,1mg de sol du Niger<20µm et mélangés dans environ 500g d'eau MQ acidifiée avec 1,1ml de HNO₃ Romil™ (acidité minimum pour une récolte de 400ml de pluie).

Au bout d'une heure, le mélange à été filtré à 0,45µ sur filtre en acétate de cellulose puis répartis dans 3 flacons en FEP de 125ml.



Pour des raisons techniques et de manque de matériel de collecte, je ne disposais pas de la quantité d'échantillon nécessaire pour réaliser des triplicats et ainsi obtenir un calcul d'erreur pour ces résultats. Toutefois, la répétabilité étant de 12% sur le standard, on peut affirmer d'après la figure 36 que la concentration de l'échantillon conservé au laboratoire reste stable pour la matrice HCl et diminue légèrement pour la matrice HNO₃. En revanche l'échantillon transporté subit une nette augmentation de concentration. Cette augmentation est moindre pour la matrice acide chlorhydrique. Ceci nous permet d'affirmer que les conditions de stockage des échantillons durant le transport ne sont pas optimum et qu'un échantillon réel a toutes les chances de se contaminer durant le transport et le stockage à température ambiante au Niger (environ 35°C). Toutefois, l'utilisation d'acide chlorhydrique semble préférable. Il est à considérer toutefois que cette contamination est maximale. En effet, ces échantillons tests ont suivi un trajet aller identique aux échantillons mais le retour des échantillons s'est réalisé au fur et à mesure du retour en France des opérateurs, contrairement aux flacons tests qui sont arrivés en France le 10 Novembre ce qui représente trois mois de stockage dans un environnement non contrôlé et à température ambiante.

V.1.4.c.b Mesure des flacons non utilisés et transportés :

Une série de flacons pré acidifiés n'ayant pas été utilisés sur le terrain ont été analysés à leur retour. Il est important de souligner que sur le terrain, ces flacons ont été stockés à température ambiante et sont retournés au laboratoire plusieurs mois après les échantillons ce qui laisse à penser que la contamination mesurée est supérieure à celle obtenue pour les échantillons. A leur retour de mission (10/11/2006), ils ont été stockés au réfrigérateur avec les échantillons.

L'analyse de la solution destinée au rinçage du collecteur et au stockage de l'échantillon donne les résultats suivants :

	n°9			N°12			n°14		
	Col.	rin.	TOTAL	col.	Rin.	TOTAL	col.	rin.	TOTAL
[Hg]ng/l	1.79	5.28		9.74	0.86		12.38	1.95	
masse en pg dans le flacon	95	324	419	496	57	553	642	132	774

Ce tableau permet de dire que la masse totale de mercure mesurée due à la contamination dans la matrice HCl est au maximum de 582 pg avec une RSD de 31% soit 582 ± 18 pg. Les valeurs sont assez dispersées.

V.1.4.d Mesure des blancs de collectes :

Afin de réaliser un calcul de limite de détection satisfaisant, il était prévu de réaliser un minimum de 3 blancs de terrain c'est-à-dire trois rinçages des systèmes de collecte installés sur le site. Ayant réalisé moi-même un blanc, j'ai souhaité que le personnel présent en mon absence fasse de même ce qui n'a malheureusement pas été exécuté en raison de problèmes techniques.

Date du blanc	Matrice	masse Hg en pg	[Hg] en ng/L
16/06/2006	HCl	214	1,82
16/06/2006	HNO ₃	167	1,47

D'après les valeurs de blancs ci-dessus, nous pouvons affirmer que la contamination en matrice HCl et HNO₃ sont assez voisines et sont du même ordre de grandeur que la contamination des systèmes de collecte (flacon de collecte et de rinçage) transportés. Je rappelle toutefois que les systèmes de collectes transportés sont restés sur le terrain trois mois supplémentaires puisqu'ils sont arrivés au laboratoire avec le reste du matériel de la mission. Cette différence de temps de stockage peut expliquer cette légère différence.

La valeur du blanc de terrain reste bien inférieure aux masses de mercure récoltées dans les échantillons (de l'ordre du nanogramme) j'ai donc choisi de soustraire la valeur du blanc de terrain à la valeur des échantillons même si je ne possède qu'une valeur de blanc.

IV.1.4.e Vérification de l'efficacité de rinçage du collecteur

Afin de vérifier cette hypothèse et de contrôler l'efficacité de la décontamination des entonnoirs sur le terrain, trois rinçages successifs des deux entonnoirs ont été réalisés avec les solutions préparées au laboratoire. Les deux tableaux ci-dessous représentent les masses de mercure récupérées dans chacun des trois rinçages pour chacune des deux matrices. Les trois rinçages à l'acide nitrique donnent une masse en mercure identique alors qu'elle évolue d'un facteur deux entre chacun d'entre eux pour l'acide chlorhydrique.

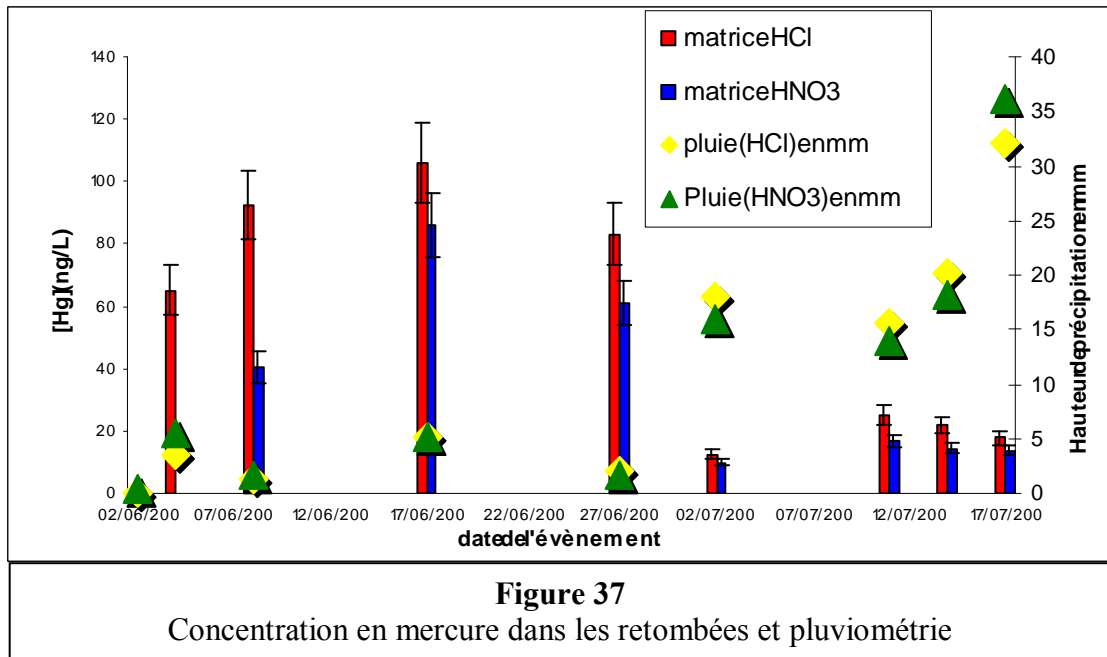
Tableau XXVIII			
Contrôle de l'efficacité du rinçage des collecteurs en matrice chlorhydrique			
N°rinçageHCl	Date	[Hg]ng/l	MasseHgtotaldans l'échantilloneng
A	25/06/2006	1.05	0.120
B	25/06/2006	2.07	0.244
C	25/06/2006	3.84	0.427

Tableau XXIX			
Contrôle de l'efficacité du rinçage des collecteurs en matrice nitrique			
N°rinçageHNO ₃	Date	[Hg]ng/l	masseHgdans l'échantilloneng
A	25/06/2006	1.066	0.121
B	25/06/2006	0.178	0.020
C	25/06/2006	0.808	0.094

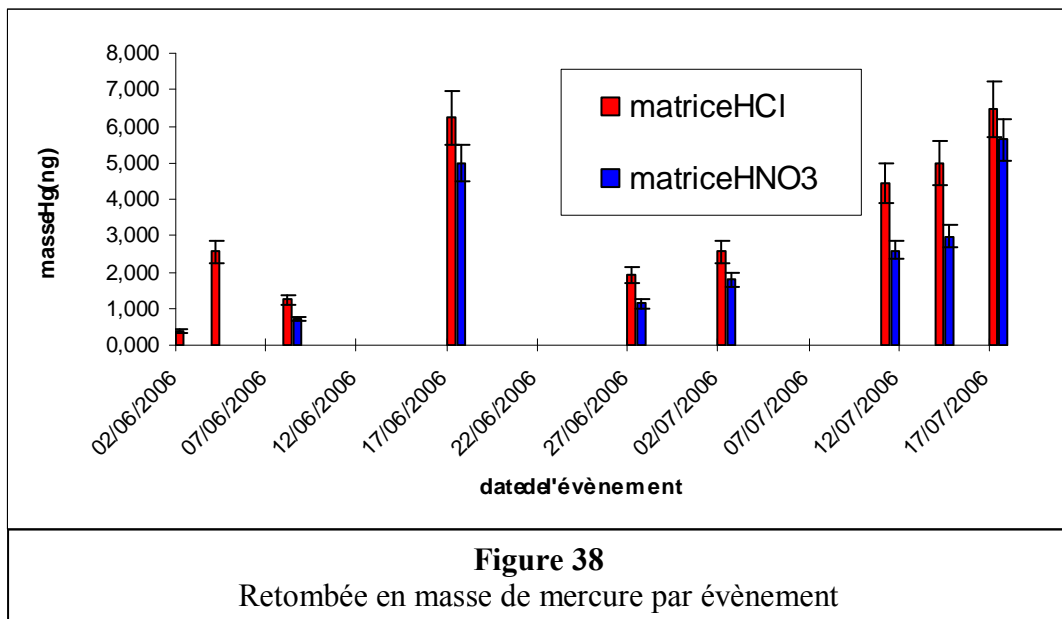
Ce test démontre d'une part que plus on rince l'entonnoir à l'acide chlorhydrique plus on extrait de mercure ce qui prouve le manque d'efficacité de la décontamination de celui-ci sur le terrain, et d'autre part, ce test confirme bien que l'acide nitrique est probablement inadapté pour le rinçage de l'entonnoir ayant pour but la collecte quantitative du mercure.

V.1.5 Présentation des résultats de mesure

La figure 37 présente les données concernant le mercure pour les deux matrices. La concentration en mercure dans les retombées est corrélée avec la hauteur des précipitations. En effet, plus la pluie est faible, plus la concentration en mercure est élevée. Ceci peut être dû au fait que la phase particulaire est plus concentrée en cas de faible précipitation. Nous observons également que la quantité de mercure mesurée est toujours supérieure dans la matrice acide chlorhydrique que dans la matrice acide nitrique. Ceci peut être surprenant vu les résultats de conservation de solutions témoins (paragraphe V.1.4.c) où l'échantillon conservé dans l'acide nitrique s'est contaminé. Toutefois, l'échantillon synthétique ayant servi de solution témoin présente une concentration très inférieure à celle des échantillons réels et nous avons vu dans la bibliographie que la bonne conservation de l'analyte pouvait dépendre de sa concentration.



La figure 38 représente la masse totale en mercure récoltée par événement. Ces masses de mercure sont toutes supérieures à trois fois la valeur des blancs ce qui permet de valider la méthode de collecte pour le Niger.



En conclusion, la méthode d'analyse du mercure mise au point au laboratoire est parfaitement utilisable en milieu difficile pour des masses totales collectées supérieures à 0,2 ng. Il faudrait toutefois trouver un moyen d'éviter la contamination due au transport pour optimiser la méthode. Il serait par exemple intéressant d'augmenter l'étanchéité de l'emballage.

Concernant le choix de la matrice de l'échantillon, la conservation des échantillons synthétiques ayant servi de témoins montre une contamination pour la matrice HNO₃ et une bonne conservation dans l'acide chlorhydrique. En revanche, les échantillons réels montrent

une concentration en mercure supérieure pour la matrice chlorhydrique par rapport à la matrice nitrique. Il ne s'agit pas ici d'une contamination de la matrice chlorhydrique car celle-ci aurait été observée dans la mesure du blanc et des flacons vierges transportés. En conséquence, la différence de valeur montre bien que l'acide nitrique n'est pas adapté pour la collecte du mercure.

V.2 Partie expérimentale réalisée en France

Dans le but de vérifier de manière concluante la validité du protocole de prélèvement des retombées totale en mercure, divers prélèvements ont été réalisés en France. Les différentes expériences présentées ci-dessous permettront de mettre en évidence l'influence du polymère de stockage ainsi que celle de la matrice pour un prélèvement dans des conditions climatiques clémentes et une charge particulaire faible. Il est important de noter que contrairement aux expériences réalisées en laboratoire citées dans la bibliographie, les analyses seront ici réalisées sur des échantillons réels collectés mensuellement.

V.2.1 Efficacité du rinçage du collecteur

Avant de réaliser des prélèvements supplémentaires, il était important de vérifier l'efficacité du rinçage pour les collectes « mercure » réalisées mensuellement en France. En effet, nous avons observé dans le paragraphe IV.1.e que le rinçage à l'acide chlorhydrique ne permettait pas d'extraire la totalité du mercure adsorbé sur les parois du collecteur. Afin de vérifier ce paramètre, quatre rinçages consécutifs avec chacun 60ml d'acide chlorhydrique ont été réalisés. Les résultats présentés dans la figure 39, prouvent bien que pour un collecteur placé durant une période d'un mois sur le terrain, celui-ci est rincé de manière satisfaisante au premier rinçage puisqu'il permet d'extraire la totalité du mercure adsorbé sur l'entonnoir. En effet, la concentration du deuxième rinçage est de $2,98 \text{ ng.L}^{-1}$, ce qui correspond à la concentration dans un blanc de collecte effectué le 21/03/2006 ($[\text{Hg}] = 3 \text{ ng.L}^{-1}$). Cette masse de mercure est très faible par rapport à une masse de dépôt total mensuelle moyenne (14 ng sur la période de Janvier à Mai 2006).

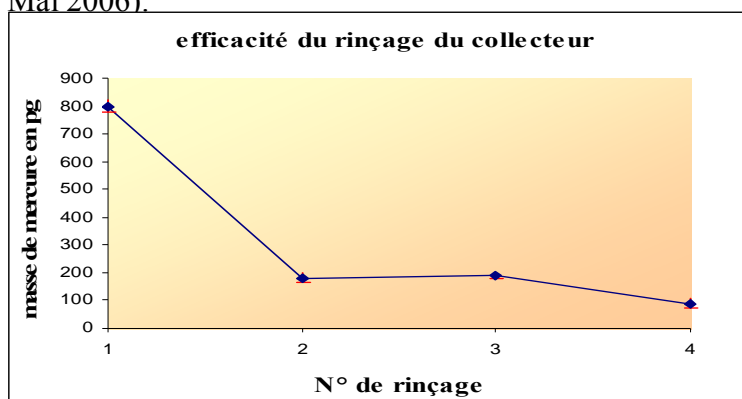


Figure 39:
Efficacité du rinçage du collecteur situé sur le site de Créteil

V.2.2 Effet de la matrice sur la conservation d'un échantillon collecté en France.

Afin de déterminer les effets de matrice pour une collecte effectuée dans des conditions plus clémentes (température, hygrométrie, charge particulaire), une série de collecte a été réalisée sur le site de Vouzon. Chacun des systèmes de collectes a été préparé comme lors de la campagne AMMA. Toutes les analyses ont été réalisées en août 2007.

V.2.2.a Présentation des blancs de collecte

Le tableau XXX ci-dessous présente les concentrations des blancs obtenus. Il n'y a pas de différences significatives entre ces résultats bien que ces blancs aient été réalisés à plusieurs mois d'intervalles.

dateblc	HCl		HNO3	
	Moy	Σ	Moy	Σ
21/03/2006	2,78	0,16	2,28	0,27
16/06/2006	1,29	0,31	0,28	0,39
11/07/2006			0,48	0,20

V.2.2.b Présentation des mesures de retombées totales

Les collectes ont été réalisées de manière mensuelles. Les données obtenues sont présentées dans le tableau XXXI et la figure 40 ci-dessous. Chacun des échantillons a été minéralisé une fois puis analysé en triplicat. Tout comme les résultats obtenus lors de la campagne AMMA, c'est la matrice HCl qui conserve le mieux l'échantillon.

datecollecte	Dateanalyse	HCl		HNO3	
		Moyng/L	RSD	Moyng/L	RSD
21/03/2006	16/08/2007	4,06	25,90%	1,83	17,43%
18/04/2006	22/08/2007	4,85	2,31%	2,12	23,16%
17/05/2006	22/08/2007	7,41	3,29%	4,27	5,98%
13/06/2006	27/08/2007	7,21	3,84%	7,74	0,64%
11/07/2006	29/08/2007	5,31	2,27%	4,34	1,56%

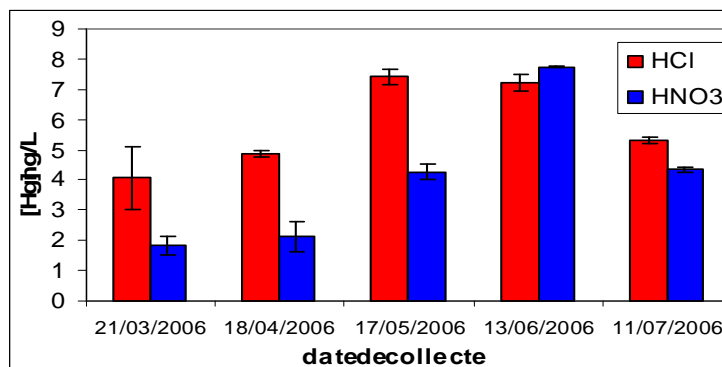


Figure 40
Concentration en mercure des échantillons collectés à Vouzon

V.2.3 Influence du polymère sur la conservation d'un échantillon réel.

Le coût d'une collecte ne se limite pas aux réactifs et aux analyses effectuées. En effet, le coût du matériel utilisé n'est pas négligeable. En considérant les frais d'immobilisation ou le prix d'un flacon de 500ml en fonction du polymère choisit (tableau XXXII) la différence de prix peut s'avérer importante. La plus part des métaux se conservant de manière satisfaisante dans les polymères polypropylène, polyéthylène haute et basse densité et dans le but réduire les coûts de collecte et de réaliser un prélèvement commun pour tous les métaux, j'ai décidé de vérifier en situation réelle, la possibilité de conserver le mercure dans un de ces polymères (bien moins coûteux que le téflon FEP).

Tableau XXXII				
Tarifs en euros des flacons de 500ml en fonction de sa composition (tarif 2007 VWR)				
Polymère	Polypropylène	Polyéthylène haute densité	polyéthylène basse densité	Téflon FEP
Prix	2.45	1.95	1.95	69.90

Pour cette étude, le site de Vouzon a été choisi. Deux collecteurs en matrice Chlorhydrique ont été installés, l'un avec un flacon dans un polymère donné, l'autre avec un flacon en téflon FEP servant de référence. Je me suis principalement intéressé au polypropylène et polyéthylène basse densité. Une seule mesure a été réalisée dans un flacon en polyéthylène haute densité.

V.2.3.a Influence du polymère sur la collecte des retombées humides

La figure 39 présente les résultats des prélèvements effectués et conservés dans les divers polymères. Notez que l'échelle des ordonnées de la figure 41 est en racine carrée de manière à pouvoir observer sur le même graphique des valeurs de flux très étendues.

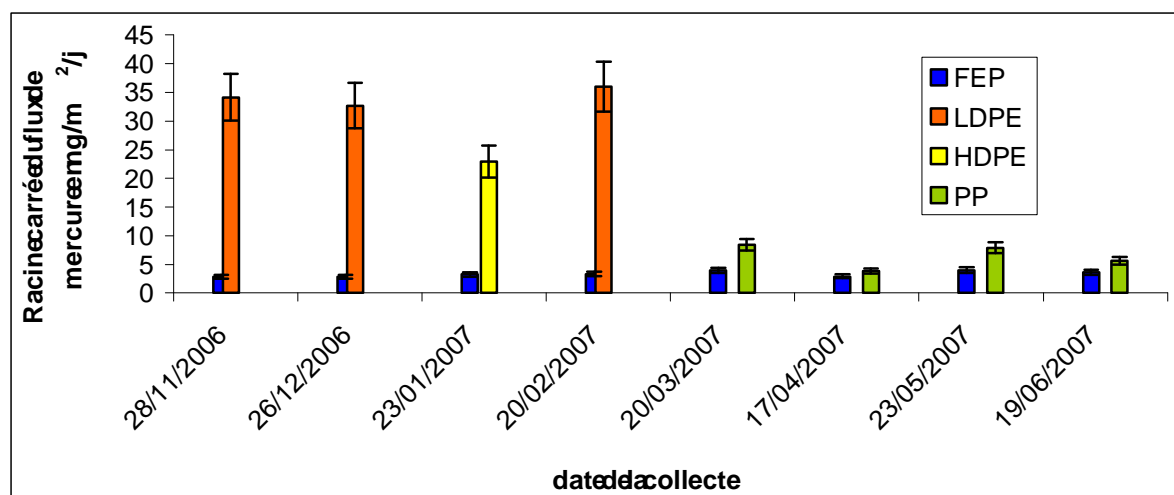
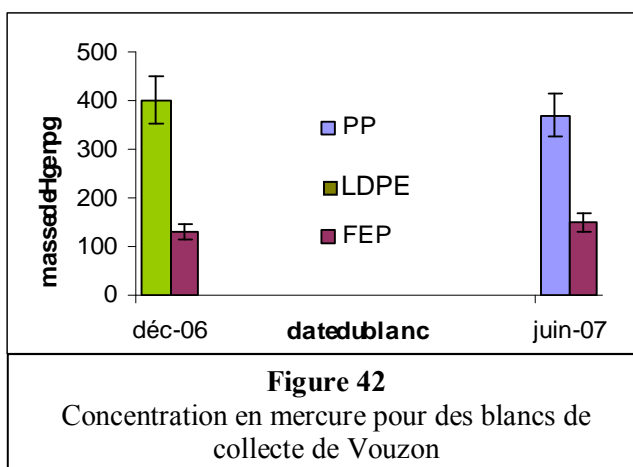


Figure 41
Effet du flacon sur la mesure du flux de retombée en mercure (FEP, LDPE, HDPE et PP)

Les valeurs obtenues pour les flacons en polypropylène sont deux à cinq fois plus élevées que pour le téflon. L'écart de concentration se creuse d'un facteur 100 entre le polyéthylène basse densité et le téflon et d'un facteur 50 entre le polyéthylène haute densité et le FEP.

V.2.3.b Influence du polymère sur les blancs de collecte et discussion



Comme le montre la figure 42, l'écart entre le blanc réalisé dans un flacon en FEP et celui conservé dans un flacon en PP est semblable à l'écart observé pour les échantillons collectés. La masse de mercure dans ces blancs est toutefois très inférieure aux échantillons. La contamination des flacons n'explique donc pas l'écart de concentration entre deux échantillons d'une même collecte (entre téflon et polypropylène).

L'écart de facteur 100 entre le LDPE et le FEP n'est pas vrai sur les blancs. En effet, la différence de masse de mercure entre les blancs FEP et LDPE n'est que d'un facteur 3. Cette différence ne peut pas s'expliquer par une contamination des échantillons lors du stockage car les blancs ont été conservés aussi longtemps que les échantillons. L'écart est donc dû à un temps d'exposition sur le terrain pour le blanc très inférieur à celui des échantillons. Contrairement à ce que l'on aurait pu attendre grâce à la bibliographie, on observe une augmentation de la concentration en mercure dans l'échantillon et non une augmentation de l'adsorption aux parois. Il semble donc que pour éviter l'adsorption du mercure zéro durant la période de collecte dans la solution, il soit impératif d'utiliser un flaconnage en Téflon.

V.3 Conclusion

Ces différentes expériences ont permis de mettre en évidence que les retombées totales en mercure se conservaient plus efficacement dans une matrice acide chlorhydrique. De plus, le mercure zéro semble se concentrer dans les échantillons lorsque le polymère utilisé pour le stockage n'est pas du téflon FEP. L'efficacité du rinçage du collecteur a été démontré pour la collecte mensuelle réalisée sur le site de Créteil ce qui tend à prouver que le rinçage réalisé lors de la campagne au Niger n'était pas totalement efficace. Ceci étant probablement dû à la

charge particulière des échantillons et à l'utilisation du même collecteur pour l'ensemble de la campagne.

VI ANALYSE ET CONSERVATION DES METAUX

La procédure standard utilisée par les laboratoires préconise l'utilisation de l'acide nitrique pour la conservation et l'analyse des métaux traces par ICP-AES (Desboeufs et al. 2003). Il a été établi que l'acide nitrique n'était pas approprié pour la conservation du mercure dans des échantillons naturels. En revanche, la bibliographie impose un pH inférieur à 2 pour la conservation des métaux et recommande l'utilisation d'acide nitrique sans pour autant exclure la possibilité d'utiliser de l'acide chlorhydrique pour la conservation de l'échantillon (chapitre IV.2).

Ce Chapitre posera donc la question de savoir comment analyser tous les métaux en matrice acide chlorhydrique par ICP-AES avec une qualité au moins équivalente à celle de l'acide nitrique.

VI.1 Validation de l'analyse par ICP AES

Afin de déterminer les éventuelles interférences analytiques, différents tests ont été exécutés avec la méthode présentée dans le chapitre III.2.

VI.1.1 Etalonnage direct en matrice acide chlorhydrique

Une gamme étalon a été réalisée de la manière suivante. Toutes les solutions mères sont celles fabriquées selon le protocole établi par Losno et al 2000. La gamme étalon cationique a été réalisée à l'aide de la solution mère N°1. La gamme anionique a été préparée à partir d'une solution contenant les éléments suivants : Se, B, As, P, Sn, et Sb à une concentration à 1g/L et Li à une concentration à 321mg/L. Les dilutions présentées dans le tableau XXXIII et XXXIV ci-dessous ont été réalisées dans une matrice eau ultra pure acidifiée à 2% en acide chlorhydrique Ultra Pur Romil™. Les gammes ont été conservées dans des flacons en polyéthylène basse densité sauf pour la silice où du FEP a été utilisé.

Tableau XXXIII										
préparation de la gamme cationique										
Gamme Cationique	msolutionmère(g)	0	0,5	1	2,5	5	12,5	25		
	Masseeauacidifiée (g)	256,6	500	507,4	500,1	500,2	250	267,7		
	[réelleppb	0,00	1,00	1,97	5,00	10,00	50,00	93,	39	

Tableau XXXIV										
préparation de la gamme anionique										
Gamme Anionique	msolutionmère(g)	0	0,5	1,01	2,5	5,01	12,5	25		
	Masseeauacidifiée (g)	256,6	500,2	499,3	500,7	502,7	258,5	255		
	[réelleppb	0,00	1,00	2,02	4,99	9,97	48,36	98,0	4	
	[Li]réelleppb	0,00	0,32	0,65	1,60	3,20	15,52	3	1,47	

VI.1.1.a Résultats

Afin de comparer l'étalonnage dans les deux matrices, j'ai réalisé dans la continuité d'une série d'analyse et donc dans les mêmes conditions la mesure des gammes étalons nitriques et chlorhydrique. Les données des différentes droites d'étalonnage sont décrites par le tableau de l'annexe 9.

Parmi les résultats obtenus, sur 26 éléments analysés, seuls 6 d'entre eux présentent un écart entre les pentes d'étalonnage des deux matrices, supérieur à 10% et 3 éléments ont au moins une longueur d'onde pour laquelle l'écart de pente est supérieur à 10%. Le type d'acide ne joue donc pratiquement pas sur la réponse de l'instrument pour les éléments dissous.

VI.1.1.b Limite de détection

La similitude des droites étalon m'a conduit à poursuivre cette étude en comparant les limites de détection définies comme étant égales à trois fois l'écart type sur la valeur des blancs (matrices ayant servi à la dilution des solutions mères). Quatre blancs ont été mesurés pour l'étude en matrice chlorhydrique et 11 blancs pour l'étude en matrice nitrique. Comme le montre le tableau XXXV, les limites de détections sont très voisines les unes des autres. Sur l'ensemble des éléments analysés, 19 présentent une limite de détection en matrice chlorhydrique inférieure à celle en matrice nitrique (Mg,Ca,Sr,Ba,Ti,V,Cr,Mn,Fe,Al,Co,Cu,Zn,Sn,Sb,Zr,Cd,As,P). Hormis deux éléments où l'on observe une forte différence probablement due à une contamination pour le potassium et à un problème de conservation pour le mercure, les limites de détection restent acceptables.

Tableau XXXV

Comparaison des limites de détection en ICP-AES

Elément	Na589,592	K766,491	Rb780,02	Mg285,213	Mg279,079	Ca317,933	Ca422,673	Sr407,771	Sr421,552	Ba233,527	
DLHCl	2,41	8,87	14,49	0,08	0,61	0,26	0,18	0,01	0,02	0,13	
DLHNO3	1,50	4,45	12,94	0,17	0,99	0,92	0,85	0,02	0,02	0,21	
Elément	Ba455,403	Ba230,424	Ti334,941	Ti336,121	Ti337,28	V292,402	Cr267,716	Cr2	05,552	Cr206,149	Mn257,61
DLHCl	0,03	0,09	0,02	0,01	0,10	0,06	0,07	0,68	0,52	0,02	
DLHNO3	0,03	0,11	0,09	0,13	0,12	0,10	0,18	0,31	0,25	0,04	
Elément	Mn260,569	Fe259,94	Fe238,204	Al396,152	Co238,892	Co228,616	Co230,786	Ni232,003	Ni231,604	Cu324,754	
DLHCl	0,02	0,24	0,06	1,01	0,10	0,19	0,31	0,37	0,23	0,05	
DLHNO3	0,03	4,98	4,85	1,03	0,20	0,15	0,20	0,29	0,23	0,14	
Elément	Cu224,7	Cu327,396	Zn213,856	Zn202,548	Sn283,999	Sb206,833	Zr343,823	Zr339,198	Pb220,353	Pb216,999	
DLHCl	0,12	0,10	0,06	0,18	0,75	1,48	1,08	1,18	1,99	3,54	
DLHNO3	0,53	1,32	0,09	0,19	1,16	4,17	2,69	2,83	1,20	3,00	
Elément	Pb261,418	Hg253,652	Cd226,502	Cd214,438	Cd228,802	As188,979	As193,696	As197,197	P213,618	Li670,781	
DLHCl	2,90	16,07	0,08	0,07	0,05	4,27	1,81	2,65	1,48	0,16	
DLHNO3	2,17	6,32	0,13	0,13	0,08	5,59	6,65	7,33	2,23	0,07	

VI.1.1.c Vérification de la justesse de la mesure

Nous avons vu précédemment que l'étalonnage en matrice acide chlorhydrique semblait possible. Toutefois, il est nécessaire de vérifier la justesse de la mesure. Tout d'abord, j'ai

choisi d'analyser avec leur gamme d'étalonnage correspondante (acide chlorhydrique et nitrique), deux solutions étalons. Les résultats sont présentés dans le tableau de l'annexe 10. Nous constatons une nette sous-estimation pour Na, K et Rb avec la méthode en matrice HCl, il en est de même pour le potassium avec la méthode d'analyse en HNO₃. Seuls les éléments Fe, Ni, Cu, Sn, Sb, Zr, Pb, Hg, As, Na et K présentent un écart supérieur à 10% par rapport à la concentration réelle de l'étalon en matrice chlorhydrique. Seuls les éléments Na, Rb, Mg, Ca, Al, Ni, et Zr présentent un écart supérieur à 10% par rapport à la concentration réelle de l'étalon en matrice nitrique. Par conséquent, les éléments et les longueurs d'ondes observées par la suite sont notés en vert dans tableau ci-dessus.

L'idéal pour contrôler la justesse d'une méthode analytique, est d'analyser un échantillon standard certifié ayant une matrice la plus proche possible de l'échantillon, mais nous ne disposons pas au laboratoire de standard en matrice acide chlorhydrique.

VI.1.2 Ajouts dosés

La vérification de la justesse pour une matrice simple ayant été réalisé, il était donc nécessaire de vérifier l'effet de matrice sur un échantillon réel. Pour cela, j'ai donc choisi de procéder à deux séries d'ajout dosé sur deux échantillons collectés sur le site de Vouzon. Les échantillons utilisés étaient destinés à l'analyse du mercure, leur matrice est donc bien acidifiée avec de l'acide chlorhydrique. Les échantillons ont été filtrés sur membrane en acétate de cellulose de 0,45µm de porosité. Chacun des échantillons ont été également analysés en étalonnage externe. Le Tableau ci-dessous résume la préparation des gammes d'ajouts. Il est à noter que chaque solution est préparée directement dans le godet de 15 ml du passeur d'échantillon de l'analyseur.

Véchantillon (ml)	Vétalonµl	Veau ultra pure(µL)	Gamme cationique		Gamme anionique	
			Cétalon ppb	[[ajout	Cétalon ppb	[[ajout
10	0	1	0	0	0	0
10	100	900	93,39	0,85	98,04	0,89
10	500	500	93,39	4,24	98,04	4,46
10	100	900	1000,00	9,09	1000,00	9,09
10	300	700	1000,00	27,27	1000,00	27,27
10	500	500	1000,00	45,45	1000,00	45,45

Les résultats sont présentés dans les deux tableaux en annexe 11 et 12. En observant les pentes de calibration, on se rend compte que pour un certain nombre d'éléments (Mg, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Al, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, As, P) les pentes sont proches de un (à moins de 5% près) pour

au moins une des raies observées, ce qui montre qu'il n'y a pas d'effet de la matrice acide chlorhydrique sur l'analyse. En revanche, pour certains éléments (Na, K, Rb, Ca, Sn, Sb, Zr, Hg, As, P, Li) les pentes sont différentes d'au moins 10% d'une pente égale à un ce qui montre un effet de matrice sur l'analyte.

En conclusion l'analyse par ICP-AES semble parfaitement possible pour la majorité des éléments sauf pour le cuivre. Toutefois, entre ces deux tableaux, on observe une forte variabilité des écarts avec les valeurs analysées en direct ce qui est dû à une concentration plus proche des limites de détection pour l'échantillon du 3/10/2006 que pour celui du 8/06/2006.

VI.2 Conservation des métaux dans une matrice « acide chlorhydrique »

Nous avons vu qu'il était faisable d'analyser les métaux dans une matrice d'acide chlorhydrique. Faute de temps pour ce travail, je n'ai pas eu la possibilité de réaliser une étude complète sur leur conservation dans cette matrice. Pour avoir une bonne idée de la conservation des métaux traces, je les ai analysés dans 11 échantillons « mercure » (matrice HCl) que j'ai pu comparer avec les échantillons de collecte de métaux. Toujours par manque de temps, les échantillons en matrices chlorhydrique n'ont pas été filtrés mais décantés avant l'analyse par ICP-AES. Toutefois, la comparaison est biaisée car la concentration en acide chlorhydrique est deux fois plus élevée que celle en acide nitrique. En effet, les échantillons collectés sur le terrain contiennent une phase particulière (aérosols) dont la dissolution peut dépendre du pH (thèse de Karine Desboeufs 2001) ce qui fausse les comparaisons pour les éléments les moins solubles. De plus, l'ion chlorure et l'ion nitrate peuvent avoir un rôle de complexant avec les métaux. Toutefois, je présente tout de même les écarts entre les deux résultats pour les échantillons dans le tableau XXXVII (page suivante) et pour les éléments connus pour être très solubles car ce sont ceux qui seront le moins affectés de la décantation de l'échantillon. Dans ce tableau, on observe une variation des concentrations entre les deux matrices très importante, y compris pour un élément très soluble comme le sodium. Les écarts présentés sont calculés par rapport à la matrice nitrique. Les données des retombées humides ayant servi à cette étude sont présentées dans l'annexe 12.

Tableau XXXVIIPrésentation des écarts de concentration entre les échantillons conservés dans les deux matrices avec HNO₃ comme référence

datecollecte	15/02/2005	26/04/2005	10/05/2005	25/05/2005	07/06/2005	21/06/2005	20/07/2005	18/08/2005	20/09/2005	05/10/2005	
Element	Ecart%	Ecart%	Ecart%	Ecart%	Ecart%	Ecart%	Ecart%	Ecart%	Ecart%	Ecart%	moyenne
Na589,592	-33.0%	-11.8%	-1.2%	-6.3%	-18.2%	-0.3%	-40.5%	-3.4%	-98.5%	-27.4%	-27.3%
K766,491	25.0%	53.6%	75.8%	411.3%	-9.6%	-0.1%	-15.8%	40.9%	-96.0%	19.3%	49.6%
Mg285,213	-22.6%	-14.9%	12.7%	9.7%	-11.9%	-0.3%	-14.4%	6.5%	-85.1%	-5.1%	-15.4%
Mg279,079	-20.9%	-10.5%	18.3%	13.3%	-8.9%	-0.3%	-13.3%	8.2%	-84.3%	-5.9%	-13.2%
Ca317,933	7.5%	-22.1%	21.0%	17.3%	-1.5%	-0.2%	51.0%	15.1%	-81.8%	-2.2%	-1.9%
Ca422,673	-2.6%	-26.8%	13.6%	8.2%	-9.6%	-0.3%	42.6%	7.4%	-85.8%	-9.0%	-9.0%
Sr407,771	-14.5%	-27.8%	2.6%	4.3%	-16.1%	-0.3%	-1.3%	-3.9%	-49.4%	-12.7%	-15.1%
Sr421,552	-14.5%	-27.6%	2.9%	4.9%	-14.9%	-0.3%	-1.9%	-5.1%	-50.3%	-12.8%	-15.1%
Ba233,527	1.7%	-23.8%	25.0%	5.0%	-9.5%	-0.4%	-7.6%	0.8%	-28.0%	29.1%	-4.2%
Ba455,403	-3.2%	-29.2%	15.1%	0.1%	-14.3%	-0.4%	-11.7%	-5.4%	-33.1%	24.3%	-9.5%
Ba230,424	-0.5%	-25.8%	21.2%	3.4%	-11.0%	-0.4%	-9.1%	-1.5%	-30.4%	25.8%	-6.3%
Ti334,941	45.0%	49.0%	83.3%	34.6%	26.8%	0.0%	45.4%	92.2%	276.2%	156.1%	80.9%
Ti336,121	76.5%	80.2%	126.7%	62.7%	55.1%	0.2%	77.0%	136.2%	527.4%	212.7%	137.5%
Ti337,28	41.9%	43.9%	84.8%	32.9%	24.8%	-0.0%	43.9%	89.6%	204.2%	158.1%	72.2%
V292,402	11.3%	-2.9%	25.9%	14.5%	-4.2%	-0.1%	30.3%	26.5%	4.6%	43.0%	13.7%
Mn257,61	43.1%	-18.0%	29.7%	14.5%	-4.4%	-0.3%	44.0%	18.9%	-68.8%	33.9%	6.5%
Mn260,569	43.6%	-17.6%	32.3%	14.7%	-3.6%	-0.3%	43.2%	20.1%	-68.6%	31.2%	6.7%
Al396,152	82.5%	21.7%	69.8%	30.3%	32.8%	0.03%	58.8%	84.3%	30.2%	154.1%	56.7%
Co238,892	36.9%	-41.4%	146.0%	277.7%	7.5%	-0.5%	-45.5%	78.9%	0.6%	<	46.1%
Co228,616	25.8%	<	16.2%	<	48.8%	-0.1%	36.1%	83.1%	<	76.5%	39.2%
Co230,786	<	<	<	<	<	<	<	11.4%	<	<	11.4%
Ni232,003	3.8%	12.0%	<	80.0%	-28.7%	-0.3%	50.8%	-15.3%	-45.0%	34.4%	7.5%
Ni231,604	9.5%	<	-11.5%	<	-52.4%	-0.4%	10.5%	30.8%	<	<	-8.8%
Cu324,754	-14.4%	-40.8%	0.2%	0.3%	-23.1%	-0.4%	-29.4%	-6.4%	-38.1%	12.1%	-18.3%
Cu224,7	-16.2%	-41.4%	-0.1%	2.1%	-22.1%	-0.4%	-28.7%	-4.8%	-35.4%	11.5%	-17.8%
Cu327,396	-15.5%	-35.8%	-3.1%	2.6%	-21.3%	-0.4%	-27.7%	-5.1%	-35.5%	14.0%	-16.9%
Zn213,856	-7.7%	-8.0%	34.9%	13.0%	-15.4%	-0.3%	-10.3%	142.3%	-31.4%	-1.6%	8.5%
Zn202,548	-4.3%	-5.0%	40.2%	16.5%	-12.0%	-0.3%	-6.7%	155.8%	-29.4%	1.8%	12.8%

VI.3 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons établi la possibilité d'analyser les métaux traces dans une matrice chlorhydrique. Toutefois, la bonne conservation de ces éléments dans cette matrice n'a pu être établie faute de temps. Cela dit, la comparaison des analyses de métaux traces dans les collectes destinées aux métaux et au mercure permet de constater que bien que les pH des solutions soit différents, la concentration en élément soluble comme le sodium présente un écart significatif pour un certain nombre de collecte. Cet écart de concentration n'étant pas systématique, il serait donc intéressant de réaliser des collectes simultanées avec les deux types de conservateur aux mêmes concentrations dans les flacons préparés.

VII CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVE:

L'objectif de ce travail a été double :

D'une part, j'ai établi la validité de nos protocoles de prélèvement de retombées totales de mercure dans des environnements difficiles. La méthode existante peut toutefois montrer ses limites dans des zones où les quantités de mercure sont très faibles étant donné qu'il a été établi que pour les collectes en Afrique, la contamination due au transport pouvait atteindre une masse de l'ordre de 773pg par échantillon ce qui peut ne pas être négligeable lors des mesures qui seront prochainement effectuées dans l'hémisphère sud (îles Kerguelen). Il est clair que les échantillons ont subi une contamination lors de leur conservation sur le terrain et au cours de leur transport. Ceci pourrait être atténué en gardant toujours les échantillons à température constante de manière à éviter les phénomènes de contraction et de dilatation des bouchons pouvant nuire à l'étanchéité de la bouteille vis-à-vis du mercure élémentaire. J'ai pu démontrer également que le fait d'utiliser le même collecteur sur le terrain pour de multiples collectes pouvait engendrer une contamination de l'échantillon lors de son rinçage à l'acide chlorhydrique. Bien qu'il soit impossible de changer de collecteur systématiquement lors de missions trop éloignées du laboratoire pour des raisons de coût de matériel et de manque d'infrastructure pour sa décontamination, il serait tout de même préférable de changer régulièrement le collecteur en faisant de multiples blancs de terrain pour mesurer la contamination des échantillons.

D'autre part, lors de mon travail, j'ai été amené à étudier la possibilité de réduire le coût de préparation et d'analyse des retombées atmosphériques. Du point de vue des techniques analytiques, j'ai optimisé la méthode d'analyse du mercure de manière à obtenir un gain de productivité de 30%. J'ai également essayé de réduire le coût de l'échantillonnage en vérifiant la possibilité de collecter les retombées en mercure dans d'autres polymères que le téflon. En effet, bien que l'étude bibliographique préconise l'usage de téflon, il est également mentionné que la matrice peut avoir une forte influence sur la stabilité de l'échantillon. Nous avons démontré toutefois que l'usage de téflon était indispensable pour la conservation du mercure et donc que le surcoût du polymère FEP était inévitable.

De plus, j'ai essayé de trouver une matrice commune pour la collecte et la conservation du mercure et des autres métaux traces. D'après l'étude bibliographique, il semble que les meilleurs conservateurs du mercure soient l'or, le dichromate de potassium, l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique et les acides humiques. Pour limiter les contaminations dues à la matrice, j'ai choisi d'étudier comme matrice commune, l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique. En observant les résultats de l'étude de l'effet de matrice réalisée sur le site de

Vouzon en France, on peut constater que l'acide nitrique ne conserve pas correctement le mercure (tableau XXVIII et XXIX).

J'ai donc décidé d'étudier la faisabilité de collecter et d'analyser les métaux en matrice acide chlorhydrique. L'analyse directe en matrice « chlorhydrique » des métaux par ICP-AES semble tout à fait possible car après analyse de deux échantillons par la méthode des ajouts dosés, je n'ai pas constaté d'effet de matrice majeur. En revanche, faute de temps, je n'ai pas étudié de manière suffisamment rigoureuse leur conservation dans cette matrice (particules solubles et insolubles). Il semble tout de même particulièrement utile de poursuivre cette étude en réalisant des mesures simultanées dans les deux matrices filtrées (chlorhydrique et nitrique) pour s'affranchir du problème de la solubilité de la phase particulaire en fonction de celui-ci.

BIBLIOGRAPHIE

AHMED R., STOEPLER M., 1986. Decomposition and stability studies of methylmercury in water using cold vapour atomic absorption spectrometry. *Analyst*, **111**, 1371- 1374.

AMINA L.R., CHAKRABARTI C.L., BACK M.H., GREGOIRE D.C., LU J.Y., SCHROEDER W.H., 1999. Stability of dissolved metals in environmental aqueous samples: rideau River surface water, rain and snow. *Analytica Chimica Acta*, **402**, 223-231.

ARIYA P.A., KHALIZOV A., GIDAS A., 2002. Reaction of gaseous mercury with atomic and molecular halogens : Kinetics, Products studies, and Atmospheric Implications. The *journal of Phys. Chem. A*, **106**, 7310-7320.

BENOIT G., HUNTER K.S., ROZAN T.F., 1997. Sources of trace metal contamination artefacts during collection, handling, and analysis of freshwaters. *Anal. Chem.*, **69**, 1006-1011.

CALVERT J.G., LAZRUS A., KOK G.L. HEIKES B.G., WALEGA J.G., LIND J., CANTRELL C.A., 1985. Chemical mechanism of acid generation in the troposphere. *Nature*, **317**, 27-35.

CALVERT J.G., LINDBERG S.E., 2003. A modeling study of the mechanism of the halogen–ozone–mercury homogeneous reactions in the troposphere during the polar spring. *Atmos. Environ.*, **37**, 4467-4481.

BLOOM N.S., 2000. Analysis and stability of mercury speciation in petroleum hydrocarbons. *Fresenius J Anal Chem.*, **366**, 438-443.

D. Cossa ; Méthodologie d'échantillonnage d'eaux naturelles en vue du dosage d'éléments à l'état de trace; IFREMER, (1999).

DOMMERGUE. A., 2003. *Dynamique du mercure dans les neiges de hautes et moyenne latitude : Etude in situ et en conditions simulées des mécanismes de réactivité et d'échanges*. Thèse de docteur en Sciences de la terre et de l'univers, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 253 p.

DONOHOUÉ D.L., BAUER D., COSSAIRT B., HYNES A.J., 2006. Temperature and pressure dependent rate coefficients for the reaction of Hg with Br and the reaction of Br with Br: A Pulsed laser photolysis-pulsed laser induced fluorescence study. *J. Phys. Chem. A*, **110**, 6623– 6632

FADINI P.S., JARDIM W.F., 2000. Storage of natural waters samples for total and reactive mercury analysis in PET bottles. *Analyst*, **125**, 549-551.

FATEMIAN E., ALLIBONE J., WALKER P.J., 1999. Use a gold as a routine and long term preservative for mercury in potable water, as determined by ICP-MS. *Analyst*, **124**, 1233-1236.

FELDMAN C., 1974. Preservation of dilute mercury solutions. *Anal. Chem.*, **46**, 99-102.

FITZGERALD P.A., VANDAL G.M., MASON R.P., 1991. Atmospheric cycling and air-water exchange of Hg over mid-continental lacustrine regions. *Water and Soil Pollution*, **56**, 745-767.

GASPARON M., 1998. Trace metals in water samples: minimising contamination during sampling and storage. *Env. Geology*, **36**, 207-214.

Hall B., 1995. The gas oxidation of elemental mercury by ozone. *Water Air and Soil Pollution*, **80**, 301-315.

HALL G.E.M., PELCHAT J.C., PELCHAT P., VAIVE J.E., 2002. Sample collection, filtration and preservation protocols for the determination of total dissolved mercury in waters. *Analyst*, **127**, 674-680.

HEIDEN R.W., AIKENS D.A., 1979. Pretreatment of polyolefin bottles with chloroform and aqua regia vapour to prevent losses from stored trace mercury (II) solutions. *Anal. Chem.*, **51**, 151-156.

HEIDEN R.W., AIKENS D.A., 1983. Humic acid as a preservative for trace mercury (II) solutions stored in polyolefin containers. *Anal. Chem.*, **55**, 2327-2332.

JOURNET E., 2008. *Étude du facteur minéralogique sur la solubilité et la spéciation redox du fer dissous dans le contexte biogéochimique du dépôt atmosphérique des aérosols désertiques*

sahélo-sahariens. Thèse de docteur en Chimie de la pollution atmosphérique et physique de l'environnement, Université Denis Diderot Paris7, 256p.

KRIVAN V., HAAS H.F., 1988. Prevention of loss of mercury(II) during storage of dilute solutions in various containers. *Fresenius journal of Anal. Chem.*, **332**, 1-6.

LANSSENS P., MEULEMAN C., BAEYENS W., 1990. Long term stability of methyl mercury standard solutions in distilled, deionized water. *Anal. Chim. Acta.* **229**, 281-285.

LEBLOND S., 2004. *Etude pluridisciplinaire du transfert des métaux de l'atmosphère vers les mousses (Scleropodium purum (Hedw.) Limpr.) : Suivi sur un site rurale (Vouzon, France)*. Thèse de docteur en Chimie de la pollution atmosphérique et physique de l'environnement, Université Denis Diderot Paris7, 224 p.

LEERMAKERS M., LANSSENS P., BAEYENS W., 1990. Storage and stability of inorganic and methylmercury solutions. *Fresenius journal of Anal. Chem.*, **336**, 655-662.

LIN C.J., PEHKONEN S.O., 1997. Aqueous free radical chemistry of mercury in the presence of iron oxides and ambient aerosols. *Atmos. Environ.*, **31**, 4125-4137.

LIN C.J., PEHKONEN S.O., 1998. Oxidation of elemental mercury by aqueous chlorine (HOCl/OCl): Implications for tropospheric mercury chemistry. *Journal of Geophysical research*, **103**, 28093-28102.

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.

LO J.M., WAI C.M., 1975. Mercury loss from water during storage: mechanisms and prevention. *Anal. Chem.*, **47**, 1869-1870.

LOSNO R., COLIN J.L., GOMBERT S., COSTES S., LEBLOND S., RAUSCH C., COSSA D., 2000. Les dosages de retombées métalliques d'origine atmosphérique en France par

l'utilisation de mousses comme bioaccumulateurs des métaux (campagne 2000). *Rapport final du contrat ADEME N° 0062011*.

MASON R.P., LAPORTE J.M., ANDRES S., 2000. Factors controlling the bioaccumulation of mercury, methylmercury, arsenic, selenium, and cadmium by freshwater invertebrates and fish. *Archives of environmental contamination and toxicology*, **38**, 283-297.

MORITA H., MITSUHASHI T., SAKURAI H., SHIMOMURA S., 1983, Absorption of mercury by solutions containing oxidants. *Anal. Chim. Acta.*, **153**, 351-355.

MUNTHER J., XIAO Z.F., LINDQVIST O., 1991. The aqueous reduction of divalent mercury by sulfite. *Water Air and Soil Pollution*, **56**, 621-630.

MUNTHER J., 1992. The aqueous oxidation of elemental mercury by ozone. *Atmos. Environ.*, **26A**, 1461-1468.

MUNTHER J., MCELROY W.J., 1992. Some aqueous reactions of potential importance in the atmospheric chemistry of mercury. *Atmos. Environ.*, **26A**, 553-557.

NRIAGU J.O., 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, **338**, 47-49.

PARKER J.L., BLOOM N.S., 2005. Preservation and storage techniques for low-level aqueous mercury speciation. *Sci. Of Total Env.*, **337**, 253-263.

PEHKONEN S.O., LIN C.J., 1998. Aqueous photochemistry of divalent mercury with organic acids. *Journal of the Air and Waste Management Association*, **48**, 144-150.

PLEIJEL K., MUNTHER J., 1995. Modeling the atmospheric mercury cycle—chemistry in fog droplets. *Atmos. Environ.*, **29**, 1441-1457.

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.

- RAOFIE F., ARIYA P.A., 2003. Reactions of BrO with mercury: kinetic studies. *Journal de Physique IV*, **107**, 1119-1121.
- RICH H.W., MOREL F.M.M., 1990. Availability of well-defined iron colloids to the marine diatom *thalassiosira weissflogii*. *Limnol. Oceanogr.*, **35**, 652-662.
- ROSAIN R.M., WAI C.M., 1973. The rate loss of mercury from aqueous solution when stored in various containers. *Anal. Chim. Acta.*, **65**, 279-284.
- SCHROEDER W.H., MUNTHER J., 1998. Atmospheric mercury an overview. *Atmos. Environ.*, **32**, 809-822.
- SHILLER A.M., BOYLE E., 1985. Dissolved zinc in rivers. *Nature*, **317**, 49-52.
- SOMMAR J., HALLQUIST M., LJUNGSTROM E., LINDQVIST O., 1997. On the gas phase reactions between volatile biogenic mercury species and nitrate radical. *Journal of Atmos. Chem.*, **27**, 233-247.
- SOMMAR J., GARDFELDT K., STOMBERG D. FENG X., 2001. A kinetic study of gas-phase reaction between the hydroxyl radical and atomic mercury. *Atmos. Environ.*, **35**, 3049-3054.
- STRUEMPLER A.W., 1973. Adsorption characteristics of silver, lead, cadmium, zinc and nickel on borosilicate glass, polyethylene, and polypropylene container surfaces. *Anal. Chem.*, **45**, 2251-2254.
- SUBRAMANIAN K.S., CHAKRABARTI C.L., SUEIRAS J.E., MAINES I.S., 1978. Preservation of some trace metals in sample of natural water. *Anal. Chem.*, **50**, 444-448.
- TOKOS J.J.S., HALL B., CALHOUN J.A., PRESTBO E.M., 1998. homogeneous gas-phase reaction of Hg° with H_2O_2 , O_3 , CH_3I , and $(CH_3)_2S$: Implications for atmospheric Hg Cycling. *Atmos. Environ.*, **32**, 823-827.
- VONG R.J., BAKER B.M., BRECHTEL F.J., COLLIER R.T., HARRIS, J.M., KOWALSKI A.S., MCDONALD N.C., MCINNES L.M., 1997. Ionic and trace metals composition of cloud water collected on the Olympic peninsula of Washington State. *Atmos. Environ.*, **31**, 1991-2001.

WINDOM H.L., BYRD J.T., SMITH R.G., HUAN F., 1991. Inadequacy of NASQAN data for assessing metal trends in the nation's rivers. *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1137-1142.

XIAO Z.F., MUNTHER J., STROMBERG D., LINDQVIST O., 1994. Photochemical behavior of inorganic mercury compounds in aqueous solution. In *Mercury as Global Pollutant Integration and Synthesis*, ed. Watras, C.J., Huckabee, J.W., Lewis Publishers, Boca Raton, pp. 581-592.

YU L.P., YAN X.P., 2003. Factors affecting the stability of inorganic and methylmercury during sample storage. *Trends in Anal. Chem.*, **22**, 245-253.

Sites internet:

AMMA FRANCE: <http://amma.mediasfrance.org/france/index> consulté le 18/05/08.

LE MECURE DANS L'ENVIRONNEMENT : <http://www.ec.gc.ca/MERCURY/EH/FR/eh-b.cfm>. Consulté le 18/05/08.

Cycle du mercure : http://www.e-sige.ensmp.fr/ued/risques/2.2.3/html/5_1.html
http://www.e-sige.ensmp.fr/ued/risques/2.2.3/html/5_1.html consulté le 10/10/08.

ANNEXE 1: certificat d'analyse de l'acide nitrique Normapur



Certificate of Specification

Material : 20429.291 Acide nitrique 65 % AnalaR NORMAPUR
Batch :

CHARACTERISTICS	SPECIFICATIONS
Titre	Min. 65,0 %
Métaux lourds (en Pb)	Max. 0,2 ppm
Résidu de calcination (SO ₄)	Max. 5 ppm
Silicium dioxyde	Max. 0,2 ppm
Cl (Chlorure)	Max. 0,5 ppm
PO ₄ (Phosphate)	Max. 2 ppm
SO ₄ (Sulfate)	Max. 1 ppm
Al (Aluminium)	Max. 0,1 ppm
As (Arsenic)	Max. 0,01 ppm
Ba (Baryum)	Max. 0,05 ppm
Ca (Calcium)	Max. 1 ppm
Cd (Cadmium)	Max. 0,01 ppm
Co (Cobalt)	Max. 0,01 ppm
Cr (Chrome)	Max. 0,05 ppm
Cu (Cuivre)	Max. 0,05 ppm
Fe (Fer)	Max. 0,2 ppm
K (Potassium)	Max. 0,2 ppm
Mg (Magnésium)	Max. 0,2 ppm
Mn (Manganèse)	Max. 0,01 ppm
Mo (Molybdène)	Max. 0,02 ppm
Na (Sodium)	Max. 3 ppm
Ni (Nickel)	Max. 0,05 ppm
Pb (Plomb)	Max. 0,05 ppm
Sr (Strontium)	Max. 0,02 ppm
Zn (Zinc)	Max. 0,1 ppm

We certify that this batch conforms to the specifications listed above.

BDL : Below detected limit.

Isabelle Guilpain Head of laboratory - Briare

VWR International

Document printed on 14.04.2008

This document has been produced electronically and is valid without a signature.

VWR International bvba/sprl
Haasrode Research Park Zone 3
Geldenaaksbaan 464
B-3001 Leuven
Tel. +32 (0)16 385 011

Page 1 / 1

ANNEXE 2 : certificat de l'acide chlorhydrique Normapur



Certificate of Specification

Material : 20254.321 Acide chlorhydrique 32 % AnalaR NORMAPUR
Batch :

CHARACTERISTICS	SPECIFICATIONS
Titre	31,5 → 33,0 %
Coloration	Max. 10 APHA
Densité (20/4)	1,140 → 1,180
Chlore libre	Max. 0,5 ppm
Résidu de calcination (SO ₄)	Max. 5 ppm
Br (Bromure)	Max. 50 ppm
NH ₄ (Ammonium)	Max. 1 ppm
PO ₄ (Phosphate)	Max. 0,5 ppm
SO ₃ (Sulfite)	Max. 1 ppm
SO ₄ (Sulfate)	Max. 1 ppm
Al (Aluminium)	Max. 0,05 ppm
As (Arsenic)	Max. 0,01 ppm
Ba (Baryum)	Max. 0,02 ppm
Be (Béryllium)	Max. 0,02 ppm
Bi (Bismuth)	Max. 0,1 ppm
Ca (Calcium)	Max. 0,5 ppm
Cd (Cadmium)	Max. 0,01 ppm
Co (Cobalt)	Max. 0,01 ppm
Cr (Chrome)	Max. 0,02 ppm
Cu (Cuivre)	Max. 0,02 ppm
Fe (Fer)	Max. 0,2 ppm
Ge (Germanium)	Max. 0,05 ppm
Hg (Mercure)	Max. 0,01 ppm
K (Potassium)	Max. 0,2 ppm
Li (Lithium)	Max. 0,01 ppm
Mg (Magnésium)	Max. 0,1 ppm
Mn (Manganèse)	Max. 0,01 ppm
Mo (Molybdène)	Max. 0,02 ppm
Na (Sodium)	Max. 0,5 ppm
Ni (Nickel)	Max. 0,02 ppm
Pb (Plomb)	Max. 0,02 ppm
Sr (Strontium)	Max. 0,01 ppm
Ti (Titane)	Max. 0,1 ppm
Tl (Thallium)	Max. 0,05 ppm
V (Vanadium)	Max. 0,01 ppm
Zn (Zinc)	Max. 0,05 ppm

VWR International bvb/spt
Haarlose Research Park Zone 3
Geledebaan 464
B-3001 Leuven
Tel: +32 (0)16 385 011

Page 1 / 2

ANNEXE 3 : Certificat de l'acide chlorhydrique Ultra pur



"Part per Trillion
- Like a Leaf
in a Forest"



ISO 9002
BSI FM 27511

Certificate of Analysis

Certificate Number: R533453

Date Issued: 19/11/04

Page 1 of 1 pages

Description:

Hydrochloric Acid

Category & Code:

ROMIL-UpA™ Ultra Purity Acid

SS42

Specification:

HCl MW 36.46 d 1.18 CAS[7647-01-0]

Assay 33-36%

Trace elemental impurities: parts per trillion level

Application: Ultra trace inorganic analysis

Batch Number:

R533453

Date of Test:

August 2004

Expiry Date:

2 Years from Date Certificate Issued

Parameter:

Test Result:

Assay

34%

Trace elemental impurities (ppt):

Ag	<5	Eu	<0.01	Nd	<0.05	Tb	<0.01
Al	<20	Fe	<20	Ni	<10	Te	<10
As	<20	Ga	<1	Pb	<1	Th	<0.05
Au	<10	Gd	<0.01	Pd	<10	Ti	<10
B	<20	Hf	<0.05	Pr	<0.05	Tl	<0.1
Ba	<1	Hg*	<100	Pt	<1	Tm	<0.01
Be	<5	Ho	<0.01	Rb	<1	U	<0.01
Bi	<0.05	In	<0.1	Re	<0.1	V	<1
Ca	<20	K	<10	Rh	<1	W	<10
Cd	<0.1	La	<0.05	Ru	<10	Y	<0.1
Ce	<0.05	Li	<1	Sb	<50	Yb	<0.01
Co	<3	Lu	<0.01	Sc	<1	Zn	<5
Cr	<10	Mg	<5	Se	<50	Zr	<1
Cs	<0.05	Mn	<2	Sm	<0.01		
Cu	<5	Mo	<10	Sn	<20		
Dy	<0.01	Na	<10	Sr	<1		
Er	<0.01	Nb	<1	Ta	<20		

Approved Signatory:

Dr Peter D Ford

Technical Director

Printed from a master computer file which has been authorised by the signatory.

Analytical Method: Most elements are determined by magnetic sector ICP-MS using sample preconcentration. The results are an average of three aliquots subsampled from three samples representative of the lot. The samples are slowly evaporated to dryness, the resulting residue is reconstituted in a small volume of 2% Nitric Acid ROMIL-UpA. Operations are conducted under Class 100 or better clean-room conditions. Elements that suffer from isobaric interference (eg, Ca, Fe, K) are analysed by GFAAS. For volatile elements (indicated by *), the acid samples are diluted then directly injected into the ICP-MS. Values below 3 times the standard deviation of the blank are shown with '<', and no blank value is subtracted.

ROMIL Ltd The Source Convent Drive Waterbeach Cambridge GB-CB5 9QT

Tel: +44 (0)1223 863 873 Fax: +44 (0)1223 862 700 Eml: pure.chemistry@romil.com Web: www.romil.com

ANNEXE 4 : Certificat de l'acide chlorhydrique Suprapur



Specification

<http://certificates.merck.de>

Date of print: 14.04.2008

1.00318.1000 Hydrochloric acid 30% Suprapur®

Specification Values

	min	30.0	%
Assay (acidimetric)			
Colour	max	10	Hazen
Bromide (Br)	max	10	ppm
Free chlorine (Cl)	max	300	ppb
Phosphate (PO ₄)	max	10	ppb
Sulphate (SO ₄)	max	300	ppb
Sulfite (SO ₃)	max	500	ppb
Ag (Silver)	max	1.0	ppb
Al (Aluminium)	max	1.0	ppb
As (Arsenic)	max	1.0	ppb
Au (Gold)	max	1.0	ppb
Ba (Barium)	max	1.0	ppb
Be (Beryllium)	max	1.0	ppb
Bi (Bismuth)	max	1.0	ppb
Ca (Calcium)	max	5.0	ppb
Cd (Cadmium)	max	0.5	ppb
Co (Cobalt)	max	1.0	ppb
Cr (Chromium)	max	1.0	ppb
Cu (Copper)	max	1.0	ppb
Fe (Iron)	max	5.0	ppb
Ga (Gallium)	max	0.5	ppb
Ge (Germanium)	max	10.0	ppb
Hg (Mercury)	max	2.0	ppb
In (Indium)	max	0.5	ppb
K (Potassium)	max	10.0	ppb
Li (Lithium)	max	0.5	ppb
Mg (Magnesium)	max	2.0	ppb
Mn (Manganese)	max	0.5	ppb
Mo (Molybdenum)	max	0.5	ppb

Specification

1.00318.1000 Hydrochloric acid 30% Suprapur®

	Specification Values	
NH ₄ (Ammonium)	max 500	ppb
Na (Sodium)	max 10.0	ppb
Ni (Nickel)	max 1.0	ppb
Pb (Lead)	max 0.5	ppb
Pt (Platinum)	max 0.5	ppb
Sb (Antimony)	max 0.5	ppb
Sn (Tin)	max 1.0	ppb
Sr (Strontium)	max 0.5	ppb
Ti (Titanium)	max 1.0	ppb
Tl (Thallium)	max 0.5	ppb
V (Vanadium)	max 1.0	ppb
Zn (Zinc)	max 1.0	ppb
Zr (Zirconium)	max 0.5	ppb
Residue on ignition (as sulphate)	max 2	ppm

Actual analysis values are subject to unavoidable systematic variations in this concentration range

The actual values are subject to unavoidable systematic variations in this concentration range.

Dr. Kerstin Reider

responsible laboratory manager quality control

This document has been produced electronically and is valid without a signature

ANNEXE 5 : Certificat de l'acide nitrique Suprapur



Specification

<http://certificates.merck.de>

Date of print 14.04.2008

1.00441.0250 Nitric acid 65% Suprapur®

Specification Values

Assay (acidimetric)	min 65.0	%
Chloride (Cl)	max 50	ppb
Phosphate (PO ₄)	max 10	ppb
Sulphate (SO ₄)	max 200	ppb
Ag (Silver)	max 0.5	ppb
Al (Aluminium)	max 5.0	ppb
As (Arsenic)	max 0.5	ppb
Au (Gold)	max 0.1	ppb
Ba (Barium)	max 0.5	ppb
Be (Beryllium)	max 0.5	ppb
Bi (Bismuth)	max 0.5	ppb
Ca (Calcium)	max 2.0	ppb
Cd (Cadmium)	max 0.5	ppb
Co (Cobalt)	max 0.5	ppb
Cr (Chromium)	max 1.0	ppb
Cu (Copper)	max 0.5	ppb
Fe (Iron)	max 2.0	ppb
Ga (Gallium)	max 0.1	ppb
Ge (Germanium)	max 0.1	ppb
Hg (Mercury)	max 1.0	ppb
In (Indium)	max 0.5	ppb
K (Potassium)	max 2.0	ppb
Li (Lithium)	max 0.5	ppb
Mg (Magnesium)	max 1.0	ppb
Mn (Manganese)	max 0.5	ppb
Mo (Molybdenum)	max 0.5	ppb
Na (Sodium)	max 10.0	ppb
Ni (Nickel)	max 5.0	ppb
Pb (Lead)	max 2.0	ppb

Specification

1.00441.0250 Nitric acid 65% Suprapur®

	Specification Values	
P (Platinum)	max 0.5	ppb
Sb (Antimony)	max 0.5	ppb
Sn (Tin)	max 0.5	ppb
Sr (Strontium)	max 0.5	ppb
Ti (Titanium)	max 1.0	ppb
Tl (Thallium)	max 0.5	ppb
V (Vanadium)	max 0.5	ppb
Zn (Zinc)	max 2.0	ppb
Zr (Zirconium)	max 1.0	ppb
Residue on ignition (as sulphate)	max 2	ppm

Actual analysis values are subject to unavoidable systematic variations in this concentration range

The actual values are subject to unavoidable systematic variations in this concentration range.

Dr. Kerstin Reider

responsible laboratory manager quality control

This document has been produced electronically and is valid without a signature

ANNEXE 6 : Certificat de l'acide nitrique ROMIL

NitricAcidUpA REVISED01/10/04&01/03/05

CodeSS12

StandardPack500ml(FEP)



R:35S:23b-26-36-45EC:[231-714-2]

HNO3MW63.01d1.42CAS[7697-37-2]

Assay67-69%

Traceelementalimpurities:partspertillionlevel

BatchvaluesreportedonaccompanyingCertificateofAnalysis

Storeindark.

Application:Ultratraceinorganicanalysis

Typicalvalueselementalimpuritiesatimeofmanufacture				re(ppm):			
Ag	<2	Er	<0.01	Na	<10	Sn	<20
Al	<10	Eu	<0.01	Nb	<1	Sr	<1
As	<10	Fe	<20	Nd	<0.05	Ta	<10
Au	<10	Ga	<1	Ni	<10	Tb	<0.01
B	<20	Gd	<0.01	Pb	<1	Te	<5
Ba	<1	Ge	<1	Pd	<10	Th	<0.05
Be	<5	Hf	<0.05	Pr	<0.05	Ti	<10
Bi	<0.1	Hg	<100	Pt	<1	Tl	<0.1
Ca	<20	Ho	<0.01	Rb	<1	Tm	<0.01
Cd	<1	In	<1	Re	<1	U	<0.01
Ce	<0.05	K	<10	Rh	<1	V	<1
Co	<1	La	<0.05	Ru	<10	W	<5
Cr	<10	Li	<1	Sb	<10	Y	<1
Cs	<0.05	Mg	<5	Sc	<1	Yb	<0.01
Cu	<3	Mn	<2	Se	<20	Zn	<10
Dy	<0.01	Mo	<1	Sm	<0.01	Zr	<1

ConcentratedNitricAcidcan decompose nitrogen oxides (NOx) through a reaction of heat/light resulting in a yellow colouration. However, this does not affect the performance of the acid with respect to trace metals or oxidising power. Storage in a cool dark place is recommended.

ANNEXE 7 : Contrôle de la méthode d'analyse par ICP-AES à l'aide de solutions étalons

Contrôle de la méthode d'analyse						
	10ppb			50ppb		
	Concentrationppb	Ecart type	Ecart %	Concentrationppb	Ecart type	écart%
Na589,592	<	0,4		49,2	0,9	-1,7%
K766,491	9,8	0,8	-2,3%	48,2	4,5	-3,7%
Rb780,02	<	5,0		51,3	15,9	2,5%
Mg285,213	14,3	0,2	30,0%	51,3	0,6	2,6%
Mg279,079	14,1	0,5	28,9%	51,5	0,2	2,9%
Ca317,933	8,3	0,4	20,2%	55,5	0,1	9,9%
Ca422,673	8,7	0,5	15,1%	57,4	0,5	12,9%
Sr407,771	9,7	0,2	-3,1%	49,8	0,7	-0,3%
Sr421,552	9,7	0,2	-2,8%	49,9	0,7	-0,1%
Ba233,527	9,1	0,1	10,1%	47,6	0,5	-5,1%
Ba455,403	9,8	0,2	-2,5%	50,1	0,7	0,1%
Ba230,424	9,3	0,1	-7,5%	48,4	0,6	-3,2%
Sc361,384	9,8	0,5	-1,6%	51,5	1,4	2,9%
Sc357,253	9,2	0,7	-8,5%	61,9	1,4	19,2%
Ti334,941	10,3	0,2	2,5%	53,7	0,6	7,0%
Ti336,121	10,1	0,3	0,7%	52,8	0,6	5,4%
Ti337,28	10,3	0,3	2,7%	53,8	0,8	7,1%
V292,402	9,3	0,1	-7,0%	48,7	0,5	-2,7%
Cr267,716	9,2	0,1	-8,3%	51,2	0,3	2,3%
Cr205,552	9,3	0,3	-7,9%	49,2	0,4	-1,7%
Cr206,149	9,5	0,3	-5,1%	49,1	0,8	-1,9%
Mn257,61	9,4	0,2	-6,0%	49,5	0,6	-1,1%
Mn260,569	9,4	0,1	-6,3%	49,6	0,6	-0,8%
Fe259,94	9,1	0,1	10,5%	51,3	0,2	2,6%
Fe238,204	9,2	0,1	-9,0%	51,6	0,5	3,1%
Al396,152	11,8	1,0	15,5%	51,7	1,0	3,3%
238,892	9,2	0,2	-8,6%	49,1	1,6	-1,8%
Co228,616	9,5	0,3	-4,9%	49,4	0,5	-1,2%
Co230,786	9,5	0,3	-4,8%	49,1	0,5	-1,8%
Ni232,003	9,5	0,1	-5,1%	50,3	0,1	0,6%
Ni231,604	8,5	0,2	17,5%	49,5	0,4	-1,0%
Cu324,754	8,3	0,3	20,7%	52,9	0,6	5,4%
Cu224,7	8,4	0,2	19,7%	54,4	0,5	8,0%
Cu327,396	9,1	0,5	-9,5%	53,5	0,7	6,6%
Zn213,856	9,5	0,1	-5,0%	50,1	0,5	0,1%
Zn202,548	9,2	0,1	-8,4%	49,2	0,8	-1,7%
Sn283,999	9,2	0,3	-9,1%	47,4	0,7	-5,5%
Sb206,833	10,2	1,4	1,8%	48,0	1,0	-4,2%
Zr343,823	4,3	0,7		43,5	3,4	14,9%
Zr339,198	4,4	0,7		43,5	3,4	15,0%
Pb220,353	6,8	0,6	47,8%	48,1	0,6	-3,9%
Pb216,999	4,0	1,7		44,8	2,4	11,7%
Pb261,418	9,7	0,8	-3,6%	50,0	0,8	0,1%
Hg253,652	23,7	2,1	57,8%	74,8	7,6	33,2%
Cd226,502	7,869	0,1	27,1%	45,8	0,5	-9,1%
Cd214,438	8,190	0,1	22,1%	45,8	0,5	-9,3%
Cd228,802	9,469	0,1	-5,6%	49,4	0,4	-1,2%
Ag328,068	10,209	0,4	2,0%	0,2	0,1	
Ag338,289	10,065	0,3	0,6%	<	0,3	

ANNEXE 8 : Contrôle de la méthode d'analyse par ICP-AES à l'aide d'une solution standard

Mesure d'une solution standard SLRS-4					
Élément	Concentration ppb	écart type	valeur certifiée	incertitude certifiée	écart %
Na 589,592	4032,7	100,7	2400	200	40,5%
K 766,491	958,5	19,1	668	20	30,3%
Mg 285,213	2179,2	38,4	1600	100	26,6%
Mg 279,079	2205,9	31,0	1600	100	27,5%
Ca 317,933	4919,3	80,9	6200	200	-26,0%
Ca 422,673	6326,5	133,9	6200	200	2,0%
Sr 407,771	30,8	0,6	26,3	3,2	14,7%
Sr 421,552	31,0	0,4	26,3	3,2	15,0%
Ba 233,527	12,7	0,1	12,2	0,6	4,0%
Ba 455,403	14,1	0,2	12,2	0,6	13,7%
Ba 230,424	13,0	0,1	12,2	0,6	6,0%
V 292,402	0,3	0,1	0,3	0,1	6,4%
Cr 267,716	< limite de détection		0,3	0,1	
Cr 205,552	0,3	0,1	0,3	0,1	3,0%
Cr 206,149	0,4	0,2	0,3	0,1	16,5%
Mn 257,61	3,5	0,1	3,4	0,2	4,9%
Mn 260,569	3,6	0,1	3,4	0,2	5,5%
Fe 259,94	98,7	1,3	103	5	-4,4%
Fe 238,204	101,2	1,9	103	5	-1,7%
Al 396,152	62,8	0,8	54	4	14,0%
Co 238,892	< limite de détection		0,03	0,003	
Co 228,616	< limite de détection		0,03	0,006	
Co 230,786	< limite de détection		0,03	0,006	
Ni 232,003	0,8	0,1	0,7	0,1	14,5%
Ni 231,604	0,5	0,1	0,7	0,1	-48,8%
Cu 324,754	1,1	0,1	1,8	0,1	-71,0%
Cu 224,7	< limite de détection		1,8	0,1	
Cu 327,396	1,8	0,3	1,8	0,1	-0,6%
Zn 213,856	1,5	0,1	0,9	0,1	36,9%
Zn 202,548	0,4	0,2	0,9	0,1	123,8%
Sb 206,833	< limite de détection		0,2	0,04	
Pb 220,353	< limite de détection		0,1	0,01	
Pb 216,999	< limite de détection		0,1	0,01	
Pb 261,418	< limite de détection		0,1	0,01	
Cd 226,502	< limite de détection		0,1	0,002	
Cd 214,438	< limite de détection		0,1	0,002	
Cd 228,802	< limite de détection		0,1	0,002	
As 188,979	< limite de détection		0,7	0,1	
As 193,696	< limite de détection		0,7	0,1	
As 197,197	< limite de détection		0,7	0,1	

ANNEXE 9 : Comparaison des droites d'étalonnages en matrice chlorhydrique et nitrique

Coordonnées des droites d'étalonnages extenes							
Elément	MatriceHCl			matriceHNO3			écartabsolu entrelespentes
	Pente	ordbrig	coeffcorr	Pente	ordbrig	coeffcorr	
N 589,592	24,321	-190,173	0,9959	24,652	-202,215	0,9966	1,3%
K 66,491	38,267	1044,054	0,9979	39,316	949,981	0,9991	2,7%
Rb 780,020	15,125	-846,644	0,9968	14,295	-928,806	0,9922	5,8%
Mg 285,213	604,044	-160,833	0,9998	587,860	630,831	0,9992	2,8%
Mg 79,079	13,748	5,749	0,9998	13,636	23,318	0,9993	0,8%
Ca317,933	133,266	-40,273	0,9999	155,586	252,211	0,9980	14,3%
Ca 22,673	290,057	-225,434	0,9998	322,255	501,369	0,9975	10,0%
Sr 407,771	9083,015	-3317,246	1,0000	9107,812	-1970,043	1,0000	0,3%
Sr 421,552	4856,426	-1737,782	1,0000	4866,534	-1094,637	1,0000	0,2%
Ba 233,527	45,060	-26,220	0,9999	47,307	-28,261	0,9999	4,7%
Ba 55,403	2194,947	-595,630	1,0000	2191,925	-270,331	1,0000	0,1%
Ba 230,424	69,052	33,976	0,9999	71,181	34,147	0,9999	3,0%
Tb 34,941	1160,554	-387,972	1,0000	1103,259	-43,079	0,9999	5,2%
Ti336,121	685,337	-202,817	0,9999	784,459	43,328	0,9998	12,6%
Tb 37,280	658,998	-455,043	0,9999	612,383	-146,718	0,9997	7,6%
V 292,402	183,830	-39,489	0,9999	187,302	-32,007	1,0000	1,9%
Cr 267,716	65,839	-35,276	0,9998	66,126	-29,225	0,9999	0,4%
Cr 205,552	16,050	1,291	0,9999	16,429	4,466	1,0000	2,3%
Cr 206,149	11,193	4,286	0,9999	11,464	6,822	1,0000	2,4%
Mn 257,610	754,673	-229,763	0,9999	770,832	-180,705	1,0000	2,1%
Mn 260,569	327,557	-138,954	0,9999	333,117	-124,998	1,0000	1,7%
Fe259,940	149,695	-108,439	0,9995	167,833	-48,641	0,9999	10,8%
Fe238,204	40,319	-18,183	0,9994	45,488	1,005	0,9998	11,4%
Ag 96,152	103,881	3,300	0,9999	99,195	118,257	0,9999	4,7%
Cd 38,892	86,617	-3,860	0,9999	88,373	3,654	1,0000	2,0%
Cd 28,616	30,505	-11,516	0,9999	31,196	-7,246	1,0000	2,2%
Cd 30,786	20,590	2,609	0,9999	21,201	2,702	1,0000	2,9%
Ni 32,003	16,113	-2,044	0,9999	16,056	0,925	1,0000	0,4%
Ni 31,604	13,668	-1,444	0,9998	13,917	-2,834	0,9999	1,8%
Cu 24,754	197,035	67,537	0,9996	178,681	234,651	0,9997	10,3%
Cu224,700	15,676	1,976	0,9996	14,116	13,671	0,9992	11,1%
Cu327,396	233,888	-98,129	0,9998	209,882	102,848	0,9995	11,4%
Zr 213,856	120,511	48,249	0,9999	124,196	68,936	1,0000	3,0%
Zr 202,548	18,652	-8,565	0,9998	19,951	-9,614	1,0000	6,5%
Sn283,999	6,005	44,354	0,9992	7,463	44,595	0,9998	19,5%
Sb 206,833	0,901	4,966	0,9975	0,978	5,302	0,9986	7,9%
Zr343,823	296,383	-347,406	0,9961	349,742	-498,866	0,9976	15,3%
Zr339,198	534,277	-782,888	0,9964	633,338	-1140,075	0,9976	15,6%
Pb 220,353	2,272	15,712	0,9985	2,304	17,091	0,9987	1,4%
Pb 216,999	0,804	4,631	0,9974	0,810	3,158	0,9983	0,8%
Pb 261,418	3,758	23,914	0,9998	3,853	23,763	0,9998	2,5%
Hg253,652	0,696	-19,578	0,9921	0,982	-9,491	0,9150	29,1%
Cd 26,502	46,610	-1,017	0,9997	50,483	-9,520	0,9997	7,7%
Cd 14,438	27,098	8,187	0,9997	29,211	2,902	0,9997	7,2%
Cd 28,802	59,495	-2,884	0,9998	59,731	6,306	1,0000	0,4%
As 188,979	0,470	-0,488	0,9983	0,442	-0,777	0,9998	6,4%
As 193,696	0,346	1,431	0,9963	0,314	1,172	0,9999	10,1%
As197,197	0,578	3,751	0,9992	0,478	3,358	0,9970	21,0%
P 213,618	4,183	-3,324	0,9997	4,631	-6,983	1,0000	9,7%
Li670,781	1270,548	128,477	0,9998	2117,498	-5596,606	0,9995	40,0%
Moyenne							7,1%

ANNEXE 10 : Contrôle de la méthode d'analyse par ICP-AES pour les matrices chlorhydrique et nitrique à l'aide d'une solution étalon

Analyses de deux étalons à 10 ppb							
matrice HCl				matrice HNO3			
Elément	moyenne	Σ	%d'erreur	Elément	moyenne	σ	%d'erreur
Na589,592	<LD			Na589,592	<LD		
K766,491	<LD			K766,491	9.78	0.75	2.22%
Mg285,213	9.31	1.40	6.93%	Mg285,213	14.28	0.22	-42.81%
Mg279,079	9.42	1.53	5.83%	Mg279,079	14.07	0.48	-40.69%
Ca317,933	9.40	2.32	6.03%	Ca317,933	8.32	0.41	16.81%
Ca422,673	9.47	2.56	5.33%	Ca422,673	8.69	0.47	13.10%
Sr407,771	9.37	0.30	6.33%	Sr407,771	9.70	0.22	2.98%
Sr421,552	9.38	0.28	6.15%	Sr421,552	9.72	0.19	2.75%
Ba233,527	9.21	0.04	7.91%	Ba233,527	9.08	0.06	9.20%
Ba455,403	9.36	0.33	6.36%	Ba455,403	9.75	0.20	2.46%
Ba230,424	9.18	0.10	8.23%	Ba230,424	9.30	0.05	6.99%
Ti334,941	9.42	0.44	5.81%	Ti334,941	10.26	0.19	-2.61%
Ti336,121	9.34	0.47	6.61%	Ti336,121	10.07	0.28	-0.75%
Ti337,28	9.36	0.57	6.44%	Ti337,28	10.28	0.31	-2.79%
V292,402	9.10	0.11	9.01%	V292,402	9.35	0.14	6.52%
Cr267,716	8.86	0.14	11.41%	Cr267,716	9.24	0.08	7.63%
Cr205,552	9.09	0.49	9.07%	Cr205,552	9.27	0.26	7.31%
Cr206,149	9.40	0.49	6.01%	Cr206,149	9.51	0.31	4.88%
Mn257,61	9.22	0.27	7.82%	Mn257,61	9.43	0.20	5.69%
Mn260,569	9.14	0.10	8.62%	Mn260,569	9.41	0.07	5.92%
Fe259,94	8.64	0.51	13.60%	Fe259,94	9.05	0.10	9.48%
Fe238,204	8.56	0.58	14.42%	Fe238,204	9.17	0.12	8.26%
Al396,152	9.15	1.77	8.52%	Al396,152	11.83	1.07	-18.33%
Co238,892	9.18	0.23	8.21%	Co238,892	9.21	0.16	7.90%
Co228,616	9.39	0.37	6.11%	Co228,616	9.54	0.25	4.63%
Co230,786	9.09	0.15	9.13%	Co230,786	9.54	0.27	4.57%
Ni232,003	9.18	0.35	8.25%	Ni232,003	9.51	0.09	4.89%
Ni231,604	8.16	-0.04	18.37%	Ni231,604	8.51	0.20	14.87%
Cu324,754	7.82	1.07	21.77%	Cu324,754	8.28	0.26	17.17%
Cu224,7	7.87	0.84	21.28%	Cu224,7	8.36	0.16	16.44%
Cu327,396	8.81	1.02	11.87%	Cu327,396	9.13	0.49	8.66%
Zn213,856	9.23	0.28	7.73%	Zn213,856	9.52	0.04	4.77%
Zn202,548	9.23	0.17	7.74%	Zn202,548	9.23	0.06	7.73%
Sn283,999	8.22	0.65	17.81%	Sn283,999	9.17	0.28	8.30%
Sb206,833	6.85	2.10	31.51%	Sb206,833	10.19	1.36	-1.88%
Zr343,823	7.29	-0.10	27.11%	Zr343,823	4.34	0.69	56.63%
Zr339,198	7.29	-0.31	27.11%	Zr339,198	4.40	0.67	55.97%
Pb220,353	5.65	1.30	43.50%	Pb220,353	6.77	0.59	32.34%
Pb216,999	<			Pb216,999	4.01	1.65	59.94%
Pb261,418	9.09	0.97	9.11%	Pb261,418	9.65	0.83	3.50%
Hg253,652	<			Hg253,652	23.70	2.12	-137.00%
Cd226,502	7.86	-0.14	21.44%	Cd226,502	7.87	0.08	21.31%
Cd214,438	8.27	-0.09	17.30%	Cd214,438	8.19	0.14	18.10%
Cd228,802	9.08	0.23	9.19%	Cd228,802	9.47	0.06	5.31%

ANNEXE 11 : Analyse par la méthode des ajouts dosés de la collecte du 08/06/2006

Ajouts dosés pour la collecte du 08/06/2006									
Elément	Valeuranalyse directe	Pente	écartpente %par rapportà1	ord.Origine	coefcorr.	Y=Y0	dilution		écart%
Na589,592	100,81	1,190	19,04%	90,038	0,9998	75,64	8	3,20	17,47%
K766,491	150,94	1,214	21,40%	131,384	0,9949	108,22		119,04	21,13%
Rb780,02	<LD	0,883	-11,69%	1,235	1,0000	1,40		1,54	<
Mg285,213	74,38	1,048	4,81%	67,239	0,9999	64,15	70,	57	5,12%
Mg279,079	75,10	1,055	5,51%	67,629	0,9998	64,10	70,	51	6,12%
Ca317,933	341,99	1,229	22,94%	309,410	0,9981	251,67		276,83	19,05%
Ca422,673	346,21	1,344	34,41%	311,950	0,9990	232,08		255,29	26,26%
Sr407,771	0,93	1,005	0,50%	0,744	1,0000	0,74		0,81 1	2,35%
Sr421,552	0,93	1,007	0,69%	0,739	1,0000	0,73		0,81 1	2,87%
Ba233,527	1,32	0,993	-0,73%	1,080	1,0000	1,09		1,20	9,43%
Ba455,403	1,34	1,007	0,75%	1,105	1,0000	1,10		1,21 9	,60%
Ba230,424	1,29	0,986	-1,38%	1,163	1,0000	1,18		1,30	-0,21%
Ti334,941	1,17	1,004	0,41%	0,930	0,9999	0,93		1,02 1	3,16%
Ti336,121	1,17	0,989	-1,11%	0,928	0,9999	0,94		1,03	11,74%
Ti337,28	1,16	0,989	-1,12%	0,924	0,9999	0,93		1,03 1	1,78%
V292,402	0,41	0,986	-1,44%	0,269	0,9999	0,27		0,30 2	7,61%
Cr267,716	<LD	0,992	-0,78%	-0,349	0,9999	<		<	<
Cr205,552	<LD	0,995	-0,45%	-0,089	1,0000	<		<	<
Cr206,149	<LD	0,992	-0,78%	0,184	0,9999	0,19		0,20	<
Mn257,61	6,54	0,998	-0,24%	5,813	0,9999	5,83		6,41 1	,93%
Mn260,569	6,45	0,997	-0,27%	5,706	0,9999	5,72		6,29	2,46%
Fe259,94	55,87	1,124	12,44%	50,442	0,9999	44,86		49, 35	11,67%
Fe238,204	56,49	1,131	13,15%	50,984	0,9999	45,06		49 ,56	12,25%
Al396,152	48,26	1,010	1,05%	43,368	0,9999	42,92		47, 21	2,18%
Co238,892	<LD	0,994	-0,61%	-0,065	0,9999	<		<	<
Co228,616	<LD	0,997	-0,33%	-0,046	0,9999	<		<	<
Co230,786	<LD	0,997	-0,34%	-0,126	0,9999	<		<	<
Ni232,003	<LD	1,012	1,21%	-0,065	0,9999	<		<	<
Ni231,604	<LD	1,006	0,58%	-0,987	0,9998	<		<	<
Cu324,754	0,37	1,006	0,58%	-0,003	0,9998	0,00		0,00	100,99%
Cu224,7	0,60	1,028	2,77%	-0,186	0,9997	<		<	<
Cu327,396	1,21	1,004	0,39%	0,824	0,9999	0,82		0,90 2	5,42%
Zn213,856	3,57	1,010	0,98%	3,133	0,9999	3,10		3,41 4	,46%
Zn202,548	3,43	1,008	0,83%	2,964	0,9999	2,94		3,23 5	,59%
Sn283,999	<LD	1,157	15,73%	-0,608	0,9999	<		<	<
Sb206,833	<LD	0,879	-12,07%	-1,802	0,9998	<		<	<
Zr343,823	<LD	0,915	-8,50%	-1,185	0,9983	<		<	<
Zr339,198	<LD	0,920	-8,05%	-1,225	0,9982	<		<	<
Pb220,353	<LD	1,030	3,01%	-2,572	0,9997	<		<	<
Pb216,999	<LD	1,043	4,30%	-5,129	1,0000	<		<	<
Pb261,418	<LD	1,030	3,00%	1,304	0,9992	1,27		1,39	<
Hg253,652	<LD	1,271	27,10%	-11,238	1,0000	<		<	<
Cd226,502	<LD	0,978	-2,23%	-0,968	0,9999	<		<	<
Cd214,438	<LD	0,973	-2,67%	-0,557	0,9998	<		<	<
Cd228,802	0,10	0,990	-0,99%	-0,064	1,0000	<		<	<
As188,979	<LD	1,017	1,66%	1,576	0,9999	1,55		1,71	<
As193,696	2,34	1,055	5,49%	-1,306	0,9986	<		<	<
As197,197	<LD	0,949	-5,05%	3,955	0,9987	4,17		4,58	<
P213,618	48,31	1,027	2,71%	45,030	0,9995	43,84		48,2 3	0,17%
P177,428	<LD								<
P178,221	<LD								<
Li670,781	<LD	0,340	-66,00%	0,078	1,0000	0,23		0,25	<

ANNEXE 12 : Analyse par la méthode des ajouts dosés de la collecte du 03/10/2006

Ajouts dosés pour la collecte du 03/10/2006									
élément	valeur analysée directe	pente	écart pente % par rapport à 1	ord. Origine	coef corr.	Y=Y0	dilution	écart %	
Na589,592	91,93	1,183	18,27%	81,747	0,9987	69,12	76,03	-17,29%	
K766,491	80,50	1,132	13,16%	70,322	0,9938	62,15	68,36	-15,08%	
Rb780,02	<LD	0,783	-21,74%	9,009	1,0000	11,51	12,66	<	
Mg285,213	49,39	1,049	4,89%	44,574	0,9996	42,50	46,75	-5,35%	
Mg279,079	50,25	1,035	3,48%	45,377	0,9999	43,85	48,24	-4,00%	
Ca317,933	177,54	1,149	14,90%	160,043	0,9982	139,29	153,22	-13,70%	
Ca422,673	181,57	1,273	27,31%	163,304	0,9970	128,28	141,10	-22,28%	
Sr407,771	0,60	1,017	1,74%	0,314	0,9997	0,31	0,34	43,87%	
Sr421,552	0,60	1,019	1,95%	0,316	0,9997	0,31	0,34	43,45%	
Ba233,527	0,69	0,981	-1,87%	0,489	1,0000	0,50	0,55	-20,45%	
Ba455,403	0,69	1,021	2,09%	0,384	0,9997	0,38	0,41	39,96%	
Ba230,424	0,73	0,978	-2,18%	0,569	1,0000	0,58	0,64	-12,64%	
Ti334,941	0,44	1,000	0,01%	0,175	0,9998	0,18	0,19	55,92%	
Ti336,121	0,43	0,983	-1,69%	0,147	0,9998	0,15	0,16	-61,88%	
Ti337,28	0,46	0,984	-1,56%	0,198	0,9998	0,20	0,22	51,46%	
V292,402	0,23	0,978	-2,18%	0,038	0,9998	0,04	0,04	421,35%	
Cr267,716	<LD	1,002	0,23%	-0,633	0,9999	-0,63	-0,70	<	
Cr205,552	<LD	0,985	-1,48%	-0,202	0,9999	-0,20	-0,23	<	
Cr206,149	<LD	0,981	-1,88%	0,138	0,9998	0,14	0,15	<	
Mn257,61	2,82	0,993	-0,73%	2,372	0,9998	2,39	2,63	6,97%	
Mn260,569	2,81	0,992	-0,83%	2,341	0,9998	2,36	2,60	-7,44%	
Fe259,94	17,96	1,090	8,97%	16,264	0,9997	14,92	16,42	-8,60%	
Fe238,204	18,08	1,100	9,99%	16,384	0,9999	14,90	16,39	-9,35%	
Al396,152	19,82	1,005	0,46%	18,453	0,9996	18,37	20,20	1,92%	
Co238,892	0,13	0,987	-1,30%	-0,100	0,9997	-0,10	-0,11	-184,30%	
Co228,616	<LD	0,989	-1,10%	-0,044	0,9999	-0,04	-0,05	<	
Co230,786	<LD	0,996	-0,39%	-0,349	1,0000	-0,35	-0,39	<	
Ni232,003	<LD	0,995	-0,50%	-0,121	1,0000	-0,12	-0,13	<	
Ni231,604	<LD	0,995	-0,54%	-0,853	0,9998	-0,86	-0,94	<	
Cu324,754	0,14	1,008	0,84%	-0,533	0,9996	-0,53	-0,58	-529,58%	
Cu224,7	0,18	1,018	1,79%	-0,604	0,9996	-0,59	-0,65	-463,44%	
Cu327,396	0,48	1,004	0,43%	0,358	0,9999	0,36	0,39	17,90%	
Zn213,856	2,84	1,012	1,19%	2,398	0,9998	2,37	2,61	8,31%	
Zn202,548	2,72	1,005	0,45%	2,270	0,9999	2,26	2,49	8,60%	
Sn283,999	<LD	1,105	10,53%	-1,161	0,9994	-1,05	-1,16	<	
Sb206,833	<LD	0,842	-15,77%	-2,858	0,9938	-3,39	-3,73	<	
Zr343,823	<LD	0,767	-23,30%	-2,184	0,9955	-2,85	-3,13	<	
Zr339,198	<LD	0,768	-23,24%	-2,133	0,9962	-2,78	-3,06	<	
Pb220,353	<LD	1,026	2,61%	-2,775	0,9991	-2,70	-2,97	<	
Pb216,999	<LD	1,002	0,22%	-4,982	0,9985	-4,97	-5,47	<	
Pb261,418	<LD	1,018	1,80%	1,047	1,0000	1,03	1,13	<	
Hg253,652	<LD	0,836	-16,45%	2,808	1,0000	3,36	3,70	<	
Cd226,502	<LD	0,974	-2,62%	-1,101	0,9997	-1,13	-1,24	<	
Cd214,438	<LD	0,957	-4,28%	-0,543	0,9998	-0,57	-0,62	<	
Cd228,802	<LD	0,981	-1,89%	-0,104	1,0000	-0,11	-0,12	<	
As188,979	<LD	1,047	4,73%	-1,317	0,9891	-1,26	-1,38	<	
As193,696	<LD	0,890	-11,03%	0,699	0,9964	0,79	0,86	<	
As197,197	<LD	0,938	-6,21%	2,132	0,9944	2,27	2,50	<	
P213,618	32,31	1,031	3,13%	29,086	0,9998	28,20	31,02	-3,97%	
P177,428	<LD								
P178,221	<LD								
Li670,781	<LD	0,351	-64,95%	-0,104	0,9999	-0,30	-0,33	<	

ANNEXE 13 : Données des retombées humides dans la matrice chlorhydrique et nitrique d'échantillons collectés sur le site de Créteil.

datedecollecte	15/02/2005		26/04/2005		10/05/2005		25/05/2005		07/06/2005	
	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃
Na589,592	1701,4	2538,8	115,4	130,8	310,4	314,1	258,9	276,4	268,2	328,0
K766,491	190,7	152,-	103,0	67,1	215,0	122,3	161,0	31,5	184,6	204,3
Rb780,02	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Mg285,213	280,0	361,8	79,2	93,1	174,4	154,7	133,9	122,0	197,4	224,1
Mg279,079	283,1	357,6	82,3	91,9	178,1	150,6	136,6	120,6	201,2	220,8
Ca317,933	1317,5	1225,3	700,8	900,2	1369,6	1131,7	1247,4	1063,4	1789,2	1816,8
Ca422,673	1474,2	1512,7	727,7	994,3	1446,5	1273,8	1314,7	1215,1	1865,6	2064,1
Sr407,771	5,6	6,6	2,6	3,5	4,2	4,1	3,7	3,5	6,4	7,6
Sr421,552	5,7	6,6	2,6	3,5	4,2	4,1	3,7	3,5	6,4	7,5
Ba233,527	8,8	8,7	5,1	6,6	8,8	7,0	5,0	4,8	10,8	11,9
Ba455,403	9,2	9,4	5,1	7,2	9,0	7,9	5,1	5,1	11,1	13,0
Ba230,424	8,9	8,9	5,0	6,7	8,8	7,3	4,9	4,8	10,8	12,1
Ti334,941	8,9	6,1	3,7	2,5	6,0	3,3	4,7	3,5	9,5	7,5
Ti336,121	8,7	4,9	3,6	2,0	5,8	2,6	4,6	2,8	9,3	6,0
Ti337,28	8,7	6,2	3,7	2,5	5,9	3,2	4,7	3,5	9,4	7,5
V292,402	1,1	1,0	0,5	0,5	0,8	0,7	0,6	0,5	1,3	1,4
Cr267,716	0,4	0,3	<	<	0,3	<	0,1	<	0,7	0,3
Cr205,552	0,7	0,5	<	0,4	0,8	0,6	<	0,6	1,0	0,6
Cr206,149	0,9	0,8	0,6	0,4	0,8	0,7	<	<	1,3	0,6
Mn257,61	9,4	6,6	4,9	6,0	9,9	7,6	7,8	6,8	10,7	11,2
Mn260,569	9,4	6,6	4,9	6,0	10,0	7,6	7,8	6,8	10,7	11,1
Fe259,94	318,2	212,5	170,3	121,0	304,4	170,3	215,1	129,9	403,7	267,5
Fe238,204	325,9	218,7	174,6	123,8	312,6	174,1	220,2	132,6	414,8	274,0
Al396,152	276,8	151,7	93,0	76,4	180,5	106,3	151,2	116,0	310,4	233,8
238,892	0,4	0,3	0,1	0,3	0,8	0,3	1,0	0,3	0,9	0,9
Co228,616	0,2	0,2	<	<	0,2	0,2	<	<	0,4	0,2
Co230,786	<	0,2	<	<	<	<	<	<	<	0,3
Ni232,003	0,8	0,8	0,5	0,5	0,5	<	0,6	0,3	0,8	1,1
Ni231,604	0,4	0,4	<	<	0,2	0,3	<	0,2	0,3	0,6
Cu324,754	10,2	12,0	5,5	9,3	8,4	8,4	6,6	6,6	10,6	13,7
Cu224,7	10,1	12,1	5,4	9,3	8,4	8,4	6,6	6,5	10,7	13,7
Cu327,396	10,9	12,9	6,5	10,0	9,1	9,4	7,7	7,5	11,5	14,6
Zn213,856	23,7	25,7	16,7	18,1	25,9	19,2	19,5	17,3	27,1	32,0
Zn202,548	23,8	24,8	16,5	17,3	25,6	18,3	19,2	16,5	26,9	30,5
Sn283,999	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Sb206,833	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Zr343,823	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Zr339,198	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Pb220,353	<	1,8	<	1,3	2,2	2,5	<	<	2,1	2,5
Pb216,999	<	<	<	<	<	<	<	<	3,2	<
Pb261,418	5,1	8,3	<	3,9	10,3	10,5	12,2	4,3	4,1	7,7
Hg253,652	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Cd226,502	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Cd214,438	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Cd228,802	0,1	<	<	<	<	<	0,1	<	0,1	<
As188,979	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
As193,696	<	<	<	<	1,8	<	3,2	<	<	<
As197,197	3,7	<	<	<	<	<	<	<	<	<
P213,618	22,4	11,0	50,2	6,6	86,4	17,1	60,0	<	46,0	72,5
P177,428	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
P178,221	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Li670,781	0,4	0,2	<	<	<	0,1	<	<	0,4	0,2

datedecollecte	21/06/2005		20/07/2005		18/08/2005		20/09/2005		05/10/2005	
	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃
Na589,592	203,0	303,2	662,8	1113,0	669,6	693,3	212,2	13942,7	722,0	994,2
K766,491	171,2	187,0	347,5	412,6	331,2	235,1	161,6	4041,2	128,5	107,7
Rb780,02	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Mg285,213	185,8	263,4	305,0	356,1	293,8	275,7	120,1	807,8	183,4	193,2
Mg279,079	187,3	260,5	304,6	351,3	294,1	271,7	121,1	770,7	182,2	193,5
Ca317,933	1936,5	2524,5	4178,9	2767,9	2816,7	2447,4	1028,8	5643,5	1194,3	1221,6
Ca422,673	2055,7	2851,2	4663,9	3270,3	3080,7	2868,1	1113,0	7860,5	1314,2	1444,4
Sr407,771	6,0	8,9	9,5	9,6	7,9	8,2	7,4	14,7	3,7	4,3
Sr421,552	6,0	8,8	9,4	9,6	7,8	8,2	7,4	14,9	3,7	4,3
Ba233,527	8,1	12,4	14,4	15,5	12,8	12,7	5,3	7,3	7,6	5,9
Ba455,403	8,4	13,6	15,0	17,0	13,4	14,2	5,4	8,1	8,0	6,5
Ba230,424	8,2	12,7	14,4	15,8	13,0	13,2	5,3	7,7	7,7	6,1
Ti334,941	8,0	8,0	12,7	8,7	9,7	5,1	3,1	0,8	5,2	2,1
Ti336,121	7,8	6,4	12,3	6,9	9,4	4,0	3,0	0,5	5,0	1,6
Ti337,28	7,9	8,1	12,5	8,7	9,7	5,1	3,0	1,0	5,2	2,0
V292,402	0,8	0,9	1,7	1,3	1,4	1,1	0,6	0,6	0,6	0,4
Cr267,716	0,6	0,7	0,9	0,6	0,8	0,3	0,1	<	0,2	<
Cr205,552	1,1	1,2	1,3	0,7	1,2	0,8	0,8	0,3	<	0,4
Cr206,149	0,8	0,9	1,5	0,7	1,1	0,6	<	0,3	0,7	0,3
Mn257,61	10,1	13,9	22,2	15,4	17,8	15,0	7,0	22,4	7,0	5,3
Mn260,569	10,0	14,0	22,2	15,5	18,0	15,0	7,1	22,5	6,9	5,3
Fe259,94	362,6	367,1	502,9	341,8	497,1	234,8	213,8	90,3	275,1	101,1
Fe238,204	373,8	376,5	518,1	351,1	511,5	241,2	218,8	92,3	282,3	103,5
Al396,152	260,8	253,9	427,2	269,1	318,1	172,6	125,9	96,7	182,1	71,6
238,892	0,6	1,1	0,5	1,0	1,5	0,8	0,4	0,4	<	0,3
Co228,616	0,3	0,4	0,4	0,3	0,5	0,3	<	0,3	0,4	0,2
Co230,786	<	0,4	<	<	0,4	0,3	<	0,2	<	0,2
Ni232,003	0,9	1,3	1,6	1,1	0,9	1,1	0,6	1,0	0,7	0,5
Ni231,604	0,4	0,7	0,6	0,5	0,6	0,5	<	0,4	0,3	<
Cu324,754	11,6	20,5	15,5	22,0	17,1	18,3	8,6	13,9	10,1	9,0
Cu224,7	11,6	20,5	15,5	21,7	17,1	17,9	8,9	13,8	10,1	9,0
Cu327,396	12,4	21,2	16,3	22,6	17,8	18,7	9,4	14,6	11,2	9,8
Zn213,856	27,8	40,0	42,1	46,9	98,8	40,8	20,3	29,6	18,7	19,0
Zn202,548	27,4	38,6	41,6	44,6	98,4	38,5	20,0	28,3	18,4	18,1
Sn283,999	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Sb206,833	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Zr343,823	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Zr339,198	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Pb220,353	3,4	5,9	10,2	6,6	6,6	5,1	<	2,5	<	1,9
Pb216,999	<	3,1	8,9	3,9	<	4,1	<	<	<	<
Pb261,418	8,8	9,3	16,8	7,8	14,1	7,9	3,7	5,6	10,7	5,1
Hg253,652	<	<	<	<	<	<	<	11,8	<	<
Cd226,502	<	<	0,1	<	<	<	<	<	<	<
Cd214,438	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Cd228,802	<	0,1	0,1	0,1	0,1	<	0,1	<	<	<
As188,979	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
As193,696	<	<	<	<	<	<	2,0	<	<	<
As197,197	<	<	3,8	<	<	<	<	<	<	<
P213,618	49,0	49,1	68,3	65,8	70,8	36,2	100,4	382,1	21,6	16,3
P177,428	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
P178,221	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Li670,781	0,2	0,2	0,5	0,2	0,4	0,2	0,2	0,2	<	0,1

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Cycle du mercure.....	11
Figure 2 : Principales voies de transformations chimiques et biologiques du mercure dans l'environnement.....	13
Figure 3 : Emplacement des zones de collectes de Vouzon et de Créteil.....	14
Figure 4 : Tour de prélèvement de Vouzon et de Créteil.....	15
Figure 5 : Schéma et photographie du système de collecte.....	15
Figure 6 : Description d'un prélèvement.....	18
Figure 7 : Schématisation du but de ce travail.....	20
Figure 8 : Schéma de l'analyseur de mercure.....	21
Figure 9 : Droite d'étalonnage de l'analyseur de mercure.....	24
Figure 10 : Représentation de la droite de Henry.....	26
Figure 11 : Représentation de la droite de Henry corrigée.....	26
Figure 12 : Photo de l'ancien et du nouveau réacteur.....	27
Figure 13 : Aire de pic en fonction du temps d'extraction.....	27
Figure 14 : Aire de pic (extraction 1 plus extraction 2) en fonction du temps.....	28
Figure 15 : Schéma du fonctionnement de la torche à plasma.....	29
Figure 16 : Schéma de principe de fonctionnement du nébuliseur ultrasonique.....	29
Figure 17 : Influence des caractéristiques de l'eau sur la stabilité du mercure (Heiden et al. 1983).....	34
Figure 18 : Stabilité du mercure (II), du mercure total, et du diméthyle mercure dans une eau de Green Lake (WA) [THg]≈1 ng/l (Parker et al. 2004).....	35
Figure 19 : Evolution de l'absorbance du mercure zéro en fonction du temps et de la concentration en mercure (II) (Morita et al ; 1983).....	35
Figure 20 : Transfert du mercure entre la phase gaz et liquide (Morita et al ; 1983).....	36
Figure 21 : Extraction de la contamination en mercure dans la bouteille en téflon ayant servi à stocker une solution enrichie à un pH donné Parker et al. 2005).....	37
Figure 22 : Pertes en mercure sur les parois du flacon en téflon d'une eau naturelle filtrée 0.2µm (Parker et al. 2005).....	37
Figure 23 : Pertes en mercure sur les parois du flacon en téflon, d'une eau naturelle filtrée à 0.2µm (Parker et al. 2005).....	38

Figure 24 a, b et c : Stabilité de différentes espèces de mercure en fonction du temps de stockage (Parker et al. 2005).....	39
Figure 25 a : Perte de cadmium, de plomb, de cuivre, et de Zinc dissous dans une pluie en fonction du temps de stockage dans une bouteille en HDPE à 22°C, pH 5.5 Analyse par GFAAS. Date de collecte : 15 Juin 1993 (Amina et al. 1999).....	43
Figure 25 b : Perte de cadmium dissous dans une pluie collectée sur différents jours en fonction du temps de stockage dans une bouteille en HDPE à 22°C, pH 5.5 Analyse par GFAAS. Date de collecte : 18/08/1993 pH 5.4, 20/08/1993 pH 5.4, 17/10/1993 pH 5.0 (Amina et al. 1999).....	43
Figure 25 c : Perte de cadmium et de plomb dissous dans une pluie en fonction du temps de stockage dans une bouteille en PP à 22°C, pH 5 Analyse par ICP-MS. Date de collecte : 6/11/1993 (Amina et al. 1999).....	43
Figure 26a : Concentration en zinc, aluminium, et cadmium dissous dans un échantillon de pluie en fonction du temps de stockage dans une bouteille en téflon (Amina et al. 1999).....	44
Figure 26b : Concentration en cuivre, nickel et en plomb dissous dans un échantillon de pluie en fonction du temps de stockage dans une bouteille en téflon (Amina et al. 1999).....	44
Figure 27 : Adsorption du plomb à une concentration de 10ppb à pH de 2,4 et 6 dans des flacons en : verre borosilicaté pH6, Polypropylène pH 6, Polyéthylène pH 6, Verre borosilicaté pH 2 , Verre borosilicaté, polyéthylène, polypropylène pH 4 et polypropylène et polyéthylène pH2 (Struempfer et al. 1973).....	44
Figure 28 : Description d'une ligne de grain.....	50
Figure 29 : Photo d'une ligne de grain.....	51
Figure 30 : Situation géographique de la zone de prélèvement.....	51
Figure 31 : Descriptif du site de mesure.....	52
Figure 32 : Photo des préleveurs.....	52
Figure 33 : Photo des installations juste avant une ligne de grain.....	55
Figure 34 : Volume de pluie en ml récoltée durant les différents évènements.....	56
Figure 35 : Hauteur de pluie en mm récoltée durant les différents évènements.....	56
Figure 36 : Test de conservation de faux échantillons préparés le 22/05/2006.....	58
Figure 37 : [Hg] en ng/kg dans les retombées et pluviométrie.....	61
Figure 38 : Retombée en masse de mercure par évènement.....	61
Figure 39 : Efficacité du rinçage du collecteur situé sur le site de Créteil.....	62
Figure 40 : Concentration en mercure des échantillons collectés à Vouzon.....	63

Figure 41 : Effet du flacon sur la mesure de flux de retombée de mercure (étude du FEP et PP)	64
Figure 42 : Concentration en mercure pour des blancs de collecte de Vouzon.....	65

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I : Propriétés physico-chimiques de différentes espèces de mercure A. Daumergue , 2003...	9
Tableau II : Principales réaction d'oxydation du mercure en phase gazeuse.....	11
Tableau III : Réactions chimiques du mercure en phase aqueuse.....	12
Tableau IV : Protocole de décontamination des systèmes de collecte.....	16
Tableau V : Préparations des collecteurs	17
Tableau VI : Décontamination des boîtes de pétries.....	19
Tableau VII : Décontamination des filtres en acétate de cellulose.....	19
Tableau VIII : Calcul du coût de préparation de collectes.....	19
Tableau IX : Détail du programme analytique.....	22
Tableau X : Protocole de décontamination des flacons de stockage de la solution étalon de mercure II.....	23
Tableau XI : Mesure des blancs.....	24
Tableau XII : Analyse du standard.....	25
Tableau XIII : Traitement statistique des analyses du standard.....	26
Tableau XIV : Limite de détection analytique.....	31
Tableau XV : Effet du pH sur la conservation du mercure dans divers containers (Heiden et al. 1983).....	38
Tableau XVI : Conservation du mercure dans des échantillons de matrices variées en fonction de la matière du flacon de stockage (Li-Ping-Yu et al. 2003).....	40
Tableau XVII : Perte en mercure (II) (concentration initiale 5ppb) stocké 21 jours dans du polyéthylène (Lo et al. 1975).....	41
Tableau XVIII : Protocoles de décontamination proposés dans la littérature.....	42
Tableau XIX : pH nécessaire à la bonne conservation de certains métaux (Subramanian et al. 1979).....	45
Tableau XX : Techniques de décontamination proposées par Gasparon (1998).....	45
Tableau XXI : Comparaison entre les blancs de terrain et les limites de détections analytiques ($\mu\text{g/Kg}$) (Gasparon 1998). Les LD sont celles données par Bosnak et al. (1996).....	46
Tableau XXII : Analyses d'eau de l'Antarctique : influence de l'acidification et du prélèvement sur la contamination de l'échantillon (résultats en PPb) (Gasparon 1998).....	47

Tableau XXIII : Données sur les moussons des années précédentes.....	53
Tableau XXIV : Préparations des flacons pour la mission AMMA.....	54
Tableau XXV : Vérification de l'homogénéité du fractionnement de l'échantillon.....	58
Tableau XXVI : Concentration en mercure en ng/Kg dans les flacons pré acidifiés.....	59
Tableau XXVII : Blanc de terrain lors de la campagne AMMA.....	59
Tableau XXVIII : Contrôle de l'efficacité du rinçage des collecteurs en matrice chlorhydrique.....	60
Tableau XXIX : Contrôle de l'efficacité du rinçage des collecteurs en matrice nitrique.....	60
Tableau XXX : Concentration en ng/L dans les blancs de collecte.....	63
Tableau XXXI : Données des collectes de Vouzon.....	63
Tableau XXXII : Tarifs des flacons de 500 ml en fonction de sa composition (tarif 2007 VWR).....	64
Tableau XXXIII : Préparation de la gamme cationique.....	67
Tableau XXXIV : Préparation de la gamme anionique.....	67
Tableau XXXV : Comparaison des limites de détection en ICP-AES.....	68
Tableau XXXVI : Préparation de la gamme d'ajouts dosés.....	69
Tableau XXXVII : Présentation des écarts de concentration entre les échantillons conservés dans les deux matrices.....	71

RESUME

Le laboratoire LISA effectue de nombreux prélèvements de dépôt total atmosphérique (pluie plus particules solides). Les collectes sont effectuées suivant des protocoles légèrement différents selon qu'il s'agisse du mercure (conservé dans l'acide chlorhydrique) ou des autres métaux traces et métalloïdes (conservés dans l'acide nitrique). Ce travail s'est déroulé selon deux axes. Le premier a été de valider dans des conditions difficiles le protocole de collecte du mercure établi par le laboratoire. Le deuxième axe a été de rechercher un moyen de réduire les coûts de collecte et d'analyses des échantillons. J'ai donc étudié la possibilité de concevoir un protocole de prélèvement commun pour les deux collectes en recherchant une matrice commune afin de réduire les coûts de prélèvements. J'ai ainsi démontré que sur des échantillons réels collectés au Niger et sur un site rural en France, seul l'acide chlorhydrique permet la conservation du mercure en phase aqueuse. L'utilisation de cet acide pour la collecte des métaux n'a pas encore pu être validée, ce qui impose des collectes séparées. D'autre part, en optimisant le montage de l'analyseur de mercure, j'ai pu augmenter la productivité analytique de cet élément de 30%. L'étude de la contamination des collectes réalisées dans divers polymères impose l'utilisation de FEP ce qui empêche toute réduction significative du coût du système de collecte du mercure.

Mots clefs : collecte ; métaux ; mercure ; environnement, analyse

SUMMARY

The LISA laboratory carries out many samplings of atmospheric total deposition (rain plus solid particles). The sampling carried out split in two categories: mercury (preserved in hydrochloric acid) and other traces metals and metalloids (preserved in nitric acid). This work proceeded according to two axes. First was to validate under hard conditions the protocol of mercury sampling established by the laboratory. The second axis was to seek a means of reducing the costs of collection and analyses of the samples. I thus studied the possibility to set up a protocol of common taking away for the two collections by seeking a common matrix in order to reduce the costs of sampling. I thus showed that on real samples collected in Niger and on a rural site in France, only the hydrochloric acid allows the preservation of mercury in aqueous phase. On the other hand, this acid is unsuited for the collection of metals. This imposes separate collections. In addition, by optimizing the assembly of the mercury analyzer, I could increase the analytical productivity of this element of 30%. The study of the contamination of the collections carried out in various polymers imposes the use of FEP which also prevents any significant reduction of the cost of the system of mercury collection.

Keywords: collect, metals, mercury, environment, analysis