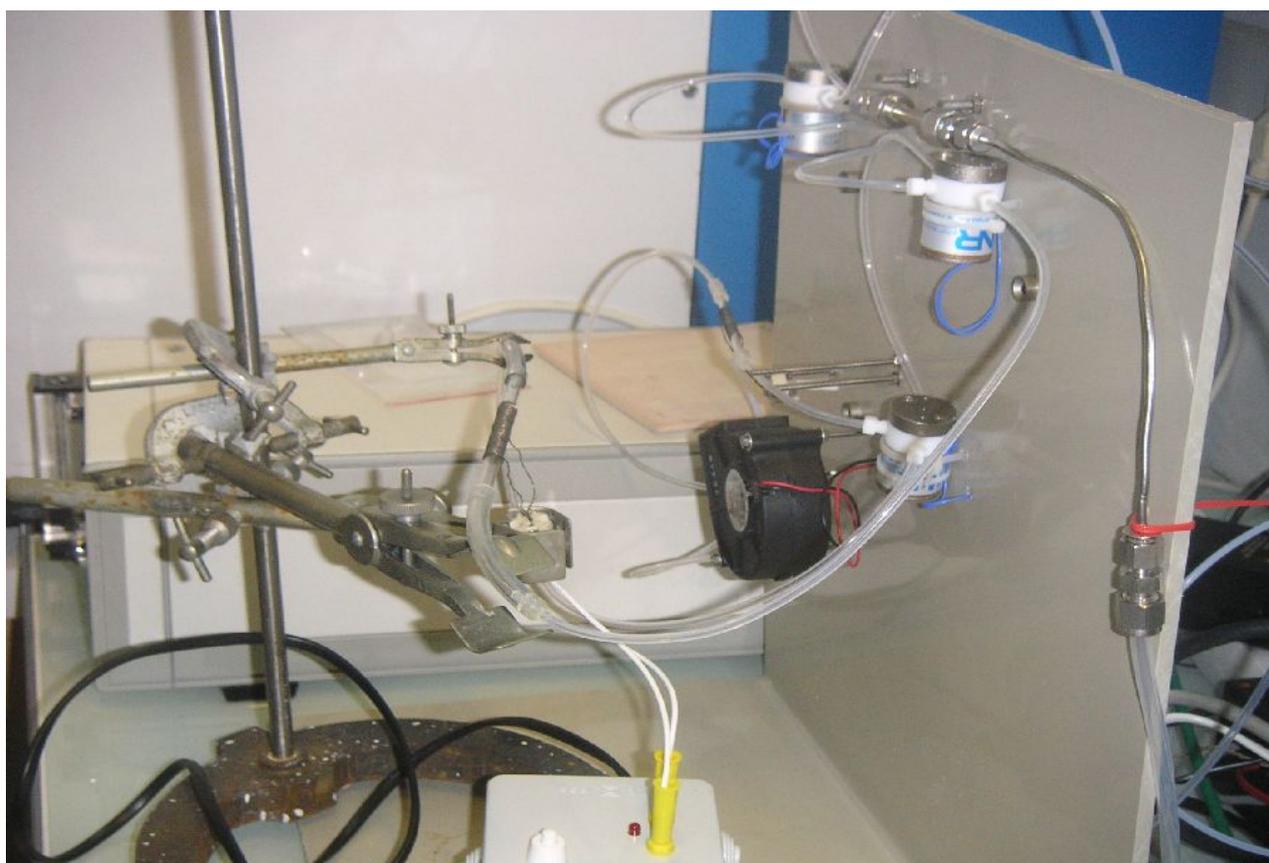


Analyse du Mercure et des Métaux présents dans l'air et dans les Retombées Atmosphériques : Optimisation et Applications des Méthodes



Rédigé par Baptiste LIGAT

Responsable de Stage : Rémi LOSNO

Second responsable : Sylvain TRIQUET

BTS Techniques Physiques pour l'Industrie et le Laboratoire (TPIL)

École Nationale de Chimie Physique et Biologie (ENCPB Paris 13)

Année 2009

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je souhaite témoigner ma reconnaissance à Monsieur Rémi LOSNO, mon maître de stage, chercheur et professeur d'université, pour m'avoir accueilli et consacré pendant la durée de mon stage une large partie de son temps, à me montrer et à m'expliquer les différentes tâches et fonctions que je devais réaliser au quotidien dans l'unité ; pour m'avoir fait découvrir un domaine scientifique qui m'était jusqu'alors inconnue et qui a permis la réalisation de ce stage.

Ensuite, je remercie monsieur Sylvain TRIQUET, responsable et ingénieur de l'équipe, pour son aide, pour la confiance qu'il m'a témoignée en me confiant d'importants travaux pour le bon fonctionnement de l'unité et pour m'avoir transmis une partie de son savoir sur les mesures de particules et les analyses de mercures.

Je remercie également Mademoiselle Kafila SAIAGH, Etudiante en stage dans la même unité, pour son aide et pour m'avoir consacré du temps en explications sur les différents instruments et travaux que j'allais utiliser ou effectuer.

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes de l'équipe GEAIME qui m'ont aidé d'une manière ou d'une autre dans la réalisation de ce stage et de ce mémoire.

TABLES DES MATIERES

| | |
|--|----|
| • Introduction | 05 |
| • Présentation de l'entreprise | 07 |
| | |
| I- Chimie du mercure | 11 |
| A- <i>Définition et Propriété physico-chimiques</i> | 11 |
| B- <i>Sources d'émission du mercure</i> | 11 |
| C- <i>Le Cycle du mercure</i> | 12 |
| D- <i>Toxicité du mercure</i> | 13 |
| E- <i>Conclusion</i> | 14 |
| | |
| II- Analyse du mercure | 15 |
| A- <i>Échantillonnage</i> | 15 |
| 1- Site de prélèvement..... | 15 |
| 2- Préparation des flacons de prélèvement..... | 16 |
| 3- Collecte des échantillons en solution | 16 |
| 4- Collecte des échantillons de mercure gazeux..... | 17 |
| B- <i>Analyse du mercure total dans les échantillons</i> | 18 |
| 1- Principe de l'analyseur..... | 18 |
| 2- Description de l'analyse par spectrométrie de fluorescence atomique..... | 19 |
| 3- Logiciel d'analyse et de contrôle des opérations..... | 19 |
| 4- Description du montage pour analyse de mercure en solution..... | 20 |
| 5- Description du montage pour analyse de mercure gazeux..... | 21 |
| C- <i>Étalonnage</i> | 22 |
| D- <i>Les différents facteurs de variations des données</i> | 23 |
| E- <i>Les tests expérimentaux effectués</i> | 25 |
| F- <i>Optimisation de la méthode d'analyse</i> | 31 |
| G- <i>Conclusion et transition</i> | 33 |
| | |
| III- Physique du Plasma | 34 |
| A- <i>Définition et Propriété du Plasma</i> | 34 |
| B- <i>Exemple de source de plasma</i> | 34 |
| C- <i>Description d'une torche à plasma</i> | 35 |
| | |
| IV- Analyse de la composition chimique d'un échantillon par ICP | 36 |
| A- <i>Définition et principe</i> | 36 |
| B- <i>Étalonnage</i> | 36 |
| C- <i>Techniques analytiques par ICP</i> | 38 |

| | | |
|------|---|----|
| 1- | ICP AES..... | 38 |
| 2- | ICP-MS..... | 39 |
| D- | <i>Logiciels d'analyses et de contrôle des opérations</i> | 41 |
| E- | <i>Tests et Résultats</i> | 41 |
| 1- | Facteurs de variations..... | 41 |
| 2- | Tests expérimentaux effectués..... | 42 |
| F- | <i>Conclusion et Transition</i> | 42 |
| | | |
| V- | Décontamination et contrôle de propreté | 43 |
| A- | <i>Lavage et réutilisation des systèmes de collecte</i> | 43 |
| 1- | Nécessiter | 43 |
| 2- | Protocole de décontamination des systèmes de collecte..... | 43 |
| B- | <i>Contrôle de propreté de la salle blanche</i> | 44 |
| 1- | Description d'une salle blanche..... | 44 |
| 2- | Classes de propreté..... | 44 |
| 3- | Capteur de particule..... | 45 |
| 4- | Contrôle de propreté..... | 45 |
| | | |
| VI- | Conclusion et Perspective | 46 |

• **BIBLIOGRAPHIE**

Introduction

Ce stage de première année de BTS TPIL en entreprise s'est déroulé au laboratoire LISA (Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques) à L'Université Paris XII Créteil et à l'université Paris VII DIDEROT.

L'atmosphère terrestre est un milieu complexe dans lequel se trouvent à la fois des phases gazeuses, liquides (telle que les nuages, le brouillard, les précipitations, etc...) et solides (telle que aérosols, noyaux de condensation, etc...). Nombre de ces aérosols sont des noyaux de condensation nuageuse, nommés CCN ou Cloud Condensation Nuclei. Les CCN sont susceptibles de se dissoudre dans la goutte d'eau nuageuse où ils sont présents, alors la composition chimique initiale de la gouttelette d'eau nuageuse est influencée par la composition chimique des CCN. Il en est de même pour la pluie qui en découle.

Ces noyaux de condensation solides contiennent des métaux et des métalloïdes qui vont être entraînés par la circulation générale de l'air, voyager ainsi sur des distances plus ou moins longues et retomber sous forme de gouttes d'eau sur le sol ou les océans. C'est pourquoi, les précipitations peuvent représenter aussi bien une menace qu'un intérêt pour l'environnement et la biogéochimie. En effet, l'apport aux océans de certains métaux servant de nutriments joue un rôle important pour le développement du phytoplancton, en revanche les métaux lourds ont la possibilité de s'accumuler dans la chaîne alimentaire. L'atmosphère peut donc être un facteur de modification de l'environnement en agissant sur son bilan radiatif et les cycles biogéochimiques continentaux et océaniques.

Parmi les différents métaux présents dans l'atmosphère, on trouve le mercure. Il s'agit du métal qui aurait le plus d'impact sur notre environnement. Pouvant être libéré de façon naturelle ou par l'homme du fait de l'industrialisation, la pollution au mercure est considérée comme l'une des priorités environnementales à l'échelle mondiale depuis un peu plus de vingt ans. Cette priorité est due au fait que le mercure a un comportement différent de celui des autres métaux lourds. En effet, la principale caractéristique de cet élément est qu'il est à nouveau émis dans l'atmosphère après avoir été déposé sur une surface et qu'il est majoritairement dans l'atmosphère sous forme d'atome à l'état gazeux pendant une période variant de 6 mois à 2 ans alors que les autres métaux sont pour la plupart présents dans des phases solides et qu'ils ne sont présents dans l'atmosphère que durant une dizaine de jours. Le mercure possède aussi un cycle particulier : 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, tels que le Méthyle et le Diméthyle Mercure. Ces composés organiques sont très toxiques et s'accumulent fortement dans la chaîne alimentaire marine, dont une partie va

retourner dans l'atmosphère où il se transforme rapidement en mercure élémentaire (Hg^0). L'homme, qui est au bout de la chaîne alimentaire est donc celui sur lequel le mercure aura le plus d'impact.

Le laboratoire a pour rôle de déterminer, d'analyser, d'étudier et d'essayer de mieux comprendre le cycle des aérosols, et ici en particulier de ceux qui contiennent du mercure, afin de mieux déterminer les impacts de ces noyaux sur le bilan radiatif et biogéochimiques terrestre .

Dans le cadre de ce stage, des mesures du mercure présent dans les pluies et dans des échantillons d'air ont été effectuées en utilisant les techniques d'analyse du mercure par séparation sur or, puis de détermination par spectrométrie de fluorescence atomique. Suite à l'analyse, le flux de retombées de mercure, ainsi que sa concentration massique dans l'air, pourront alors être calculées. Un contrôle, ainsi qu'une optimisation de la méthode d'analyse de mercure gazeux atmosphérique auront aussi été mise en place parallèlement à ce travail. Dans un second temps, j'ai participé à l'étude complète de la composition chimique d'échantillons de pluie à l'aide de techniques d'analyse de pointe utilisant le plasma : l'ICP-AES et l'ICP-MS. Enfin, j'ai participé à de nombreuses autres tâches essentielles au travail d'un technicien de laboratoire, dont le contrôle de l'atmosphère d'une salle blanche. Je vous fournirai quelques résultats obtenus lors de ces contrôles.

Présentation de L'entreprise

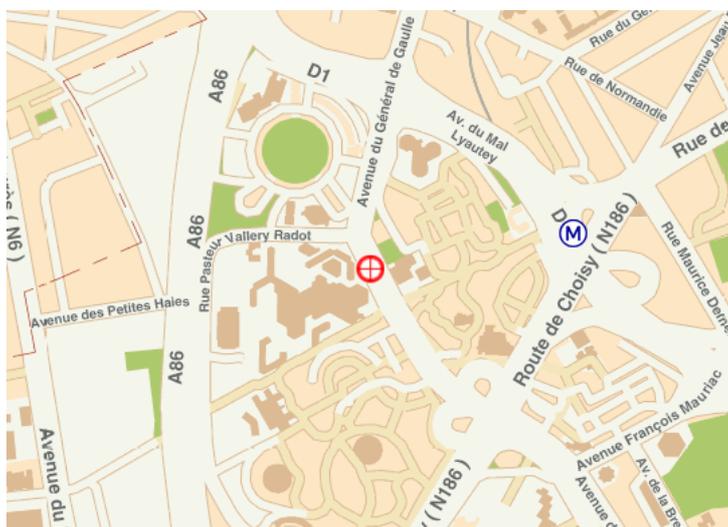
- Présentation

Ce stage s'est déroulé au sein du Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, le LISA. Ce laboratoire constitue une unité mixte de recherche avec l'Université Paris VII, l'Université Paris XII et le CNRS (UMR 7583). Ce travail s'est déroulé au sein de l'équipe GEAIME, qui étudie les aérosols et leurs impacts sur les écosystèmes et le climat.

- Localisation

Mon stage s'est effectué sur deux différents sites de cette unité de recherche.

- A l'Université Paris XII Créteil, 61 avenue du Général de Gaulle 94010 Créteil cedex



- A l'Université Paris VII Denis Diderot, Bâtiment Lamarck, Rue Hélène Brion 75205 Paris cedex 13



- Activité

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

- Cycle de l'aérosol désertique et des métaux traces dans l'atmosphère (solubilisation de nutriments minéraux dans les nuages, rôle catalytique).

- Devenir troposphérique du carbone organique
- Pollution urbaine et régionale (ozone, photo oxydants, particules, dégradation des matériaux) allant d'une échelle locale à l'échelle continentale
- Impact des retombées atmosphériques sur les bâtiments et les écosystèmes
- L'évolution passée et future du climat (étude et qualification du rôle des particules)
- Spectroscopie et atmosphère : capacité de l'atmosphère à transformer et à éliminer les composés qui y sont émis, souvent appelée capacité oxydante de l'atmosphère
- L'origine, la nature et la répartition de la matière organique dans l'univers (planétologie) et son rôle dans les processus initiaux qui ont conduit à l'apparition de la Vie (exobiologie)

Mais le LISA joue aussi un rôle important dans l'animation et le déroulement des programmes de recherches nationaux, telle que

- Programme National de Chimie Atmosphérique (PNCA)
- Programme National de Planétologie (PNP)
- Programme « Sol Érosion » (PROSE)
- PRIMEQUAL-CMD (EUROTRAC 2)
- Programme Exobiologie du CNES

...et internationaux, dont :

- Banizoumbou, Niger – 1993-1998 – programmes PROSE et EDERS
- Goa, Inde – 2000 – programme INDOEX
- Yulin, Chine – 2002 – programme ACE-Asia
- Le Caire, Égypte – 2005-2006 – programme CACHE
- Banizoumbou, Niger – 2004-2009 – programme AMMA

Pour mener à bien ces recherches, le LISA regroupe des scientifiques de plusieurs disciplines (physiciens, géochimistes, environnementalistes et de nombreux chimistes) et les approches mises en œuvre combinent expérimentations en laboratoire, campagnes de terrain et de modélisation.

- Forme juridique

Laboratoire de recherche publique

- Opération de concentration

Il s'agit d'une unité de recherche rassemblant 3 établissements :

- L'Université Paris VII Denis Diderot
- L'Université Paris XII Val de Marne (Créteil)
- Le CNRS

Le LISA collabore aussi avec tous les grands laboratoires nationaux dans son domaine scientifique, dont

- Laboratoire de Modélisation du Climat et de l'environnement (CEA Saclay)
- Centre des Faibles radioactivités (CEA-CNRS Gif/Yvette)
- Laboratoire d'Aérodynamique (Université P. Sabatier de Toulouse)
- Centre d'Etudes Spatiales de la Biosphère (Cesbio, CNES-CNRS, Toulouse)
- Laboratoire de Météorologie Physique (Université B. Pascal, Clermont-Ferrand)
- Groupe de Recherche sur l'Environnement et la Chimie Appliqué (GRECA, Grenoble)
- Service d'Aéronomie du CNRS (Verrière-le buisson)
- Centre de Géochimie de la Surface (CNRS, Strasbourg)
- SNECMA (Villaroche-Melun)

Et aussi avec de grands organismes et laboratoires étrangers, tel que :

- Université de Miami (USA)
- Département des Sciences Géologiques – Université de Bologne (Italie)
- NASA – Goddard Space Flight Center (greenbelt, USA)
- Max Planck Institut für Aeronomie (Lindau, Allemagne)

Le but de cette association est de pouvoir partager connaissances et ressources afin d'effectuer les analyses les plus précises et dans les meilleurs délais.

Le LISA compte environ 80 personnes, dont 24 enseignants-chercheurs et CNRS, et environ 40 étudiants en Master, doctorants ou post-doctorants. Il dispose d'un important potentiel technique et expérimental réparti sur 1600 m² de locaux à Créteil et d'une antenne opérationnelle sur le site de l'Université Paris VII Diderot.

- Présentation de l'équipe GEAIME

Cette équipe est spécialisée sur les « aérosols-climats ». Les trois milliards de tonnes de particules solides ou liquides (aérosols) injectées chaque année dans l'atmosphère jouent un rôle fondamental dans le fonctionnement du système terrestre. Ces aérosols participent activement à la redistribution de la matière entre les différents réservoirs naturels que sont les continents, les océans et l'atmosphère. Ils constituent des supports privilégiés pour la condensation de l'eau atmosphérique et pour certaines réactions chimiques. Enfin, au cours de leur séjour dans l'atmosphère, ces particules absorbent et diffusent les rayonnements solaires et telluriques affectant ainsi le bilan radiatif et par là même le climat de la planète. Les activités de l'équipe concernent les thèmes suivants

- Le développement de modèle-sources d'aérosols permettant de disposer d'évaluations précises des émissions d'aérosols naturels aux échelles de temps et d'espace adaptées
- La caractérisation des propriétés chimiques, minéralogiques et optiques des particules constituant l'aérosol
- L'évaluation du rôle climatique des différents types d'aérosols

DIRECTION, ADMINISTRATION ET SERVICES COMMUNS :

Antenne de Jussieu
Secrétariat : E. COHEN (20%)

Directeur : J.M. FLAUD
Directeurs Adjoints : G. BERGAMETTI et M.C. GAZEAU
Secrétariat de Direction : I. ROSETZKY

Gestion générale : M. PAUL
Comptabilité : A. FORTIN et S. DAVID (50%)
Missions : F. RADI
Bibliothèque : G. DUFOUR et P. FORMENTI
Infrastructure : M. MAILLE (5%)
Informatique : C. PENNANECH

GROUPES OPERATIONNELS :

| RESPONSABLES | MODELISATION | MEASURE ET REACTIVITE DES ESPECES D'INTERET ATMOSPHERIQUE | GRAPPE D'ETUDE DES AEROSOLS ET DE LEUR INTERACTIONS AVEC LES MATERIAUX ET L'ENVIRONNEMENT | GRAPPE Physico.-Chimie Organique Spatiale | SPECTROSCOPIE & ATMOSPHERES | DEPARTEMENT TECHNIQUE |
|-------------------------------------|--|---|--|---|---|--|
| CHERCHEURS | M. BEEKMANN B. AUMONT G. BERGAMETTI C. BOISSARD I. COLL G. DUFOUR (50%) A.L. DUTOT G. FORET B. MARTICORENA | J.F. DOUSSIN A. BORBON A. COLOMB Y. KATRIB H. MAC LEOD E. PERRAUDIN B. PICQUET-VARRAULT | S. ALFARO A. CHABAS J.L. COLIN K. DESBOUEFS F. DULAC (50%) P. FORMENTI S. LAFON R. LOMBARDO T. LOSNO J.-P. OUISEFIT M. SCHWELL F. STEINER C. AGHNATIOS | F. RAULIN Y. BENILAN P. COLL H. COTTIN N. FRAY M.C. GAZEAU A. JOLLY R. STERNBERG | L. COUDERT P. CHELIN G. DUFOUR (50%) C. GUTLE J.M. HARTMANN I. KLEINER F. KWABIA TCHANA J. ORPHAL A. PERRIN H. TRAN C.E. KEIM K. SUDARMO | DIRECTEUR : N. GRAND P. AUSSET E. BON NGUYEN (50%) B. CHATENET S. CHEVAILLIER M. DAVID (50%) R. DURAND-JOLIBOIS M. EREMEKO M. JEROME M. MAILLE (45%) C. PENNANECH S. PERRIER C. PHILIPPON (CDD) E. M. RAY (40%) C. SCHMECHTIG (80%) S. TRICQUET E. PANGUI P. ZAPF |
| POST-DOC, ATER ET AUTRES CHERCHEURS | C. BOUJET A. COMAN T. RAVANTOS DURAN D. ZYRYANOV | K. MIET A. JAMMOUL | | E. ES-SEBBAR | | |
| DOCTORANTS | A. BOYNARD L. HAMAHOUI C. PIERRE B. SAPOLIN G. SIOUR R. VALORSO Q. ZHANG | J. BECHARA F. GAIE-LEVREL J. KERDOUCI N. MAURIN S. ROSSIGNOL J. WANG | V. FLORES L. GENTAZ A. KLAVAR R. PARIS M. SOW | E. ARZOLIMANIAN T. FERRADAZ C. FREISSINET Y. Y. GUAN E. INIGUEZ L. LE ROY A. NOBLET | J. KOUBEK V. SIRONNEAU C. VIATTE | |
| MASTERS | A. DEROUBAIX B. GAUBERT | W. AT-HELAL C. DEJEAN V. MICHOU A. MOLLER-MALHEIROS | R. SINEGRE | | J. FLEUR G. VALETTE | |

THEMATIQUES :

| THEME 1 : Pollution oxydante de l'échelle locale à l'échelle continentale | THEME 2 : Devenir du carbone et ses impacts | THEME 3 : Cycle de l'aérosol désertique | THEME 4 : Spectroscopie et atmosphère | THEME 5 : Exo/astrobiologie : physicochimie organique planétaires |
|---|---|---|---------------------------------------|---|
| M. BEEKMANN | J.F. DOUSSIN | B. MARTICORENA | I. KLEINER | Y. BENILAN |

| | |
|--------------------------------|------------|
| Chercheurs : | 15 |
| Enseignants-chercheurs : | 31 |
| ITA/IATOS : | 24 |
| Post-doc, ATER et autres CDD : | 10 |
| Doctorants : | 28 |
| MASTERS : | 9 |
| EFFECTIF TOTAL | 117 |

I- Chimie du Mercure

A- Définition et propriétés physico-chimiques

Le mercure, provenant du mot latin « hydragyrum » qui signifie « argent liquide », est le seul élément chimique parmi tous les métaux connus à être à l'état liquide à pression et température ambiante : son point de fusion est de $-38,9^{\circ}\text{C}$ et son point d'ébullition est de $357,3^{\circ}\text{C}$. C'est un métal lourd comme le cadmium, le zinc et le plomb, et il fait partie des neurotoxines : des poisons du système nerveux qui affectent l'influx nerveux et provoquent d'autres dérèglements du système nerveux. Connue depuis l'antiquité par les grecs qui l'utilisaient pour amalgamer l'or, il fut également étudié par les alchimistes qui le considéraient comme le « vif d'argent ».

Le mercure est représenté en chimie par le symbole Hg, d'un numéro atomique de 80, d'un poids atomique de $200,59 \text{ g/mol}$, d'une masse volumique de $13,58 \text{ g/cm}^3$ à une température de 25°C et d'une tension de vapeur de 14 mg/m^3 qui le classe parmi les volatils. Il est le seul élément en dehors des gaz nobles à exister dans l'atmosphère sous forme de vapeur monoatomique Hg (0). Le mercure est aussi un excellent conducteur d'électricité grâce à sa faible résistivité ($96 \cdot 10^{-8}$) et peut se contracter ou se dilater linéairement en réponse à des changements de température et de pression. Il peut également former avec d'autres métaux des alliages (amalgames) notamment avec des 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 traces 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 ; +2 et transitoirement sous forme organique. La forme majoritaire dans l'atmosphère est la forme atomique Hg (0) sous forme gazeuse insoluble dans l'eau. La durée de vie du mercure élémentaire dans l'atmosphère varie entre 6 mois et deux ans, ce qui est très supérieur à la durée de vie des autres métaux présents dans l'atmosphère qui est d'environ une semaine.

B- Source d'émission du mercure

On trouve deux sources d'émission du mercure

- Les sources naturelles, qui produisent du mercure majoritairement sous forme atomique gazeuse. Ces sources sont constituées par les sols et les roches mercurifères, le volcanisme, la biomasse et les embruns marins. L'émission des sources naturelles représente 2500 tonnes de mercure par an dans le monde.

- Les principales émissions anthropiques sont dues à l'exploitation des mines, aux centrales à charbon, au traitement des minerais, à la fabrication de l'acier, à 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 de CITEPA). Selon la nature des combustibles ou des processus de combustions, des formes élémentaires et divalentes du mercure pourront être émises (Domergue, 2003).

C- Le cycle du Mercure

Le mercure émis dans l'atmosphère se trouve principalement sous forme élémentaire gazeuse Hg^0 , mais il peut également être émis sous forme $Hg(II)$ telle que la forme $HgCl_2$. Mais cette forme ne constitue que 1% du mercure gazeux (Lindbergh et Straton, 1998). Le Mercure au degré d'oxydation +I est lui aussi émis dans l'atmosphère mais il n'est pas stable, ce qui lui procure une durée de vie très limitée.

Une fois dans l'atmosphère, la longue durée de vie du Hg^0 lui permet d'être transporté par les vents sur de très longues distances, au cours desquelles il finit par s'oxyder, passant ainsi de Hg^0 à $Hg(II)$ ou Hg^{2+} . Il s'agit du principal mécanisme du dépôt atmosphérique, réalisable grâce au pouvoir oxydant de l'ozone présent dans l'air (voir figure 1).

| | | | | |
|--------|-----------|-----------|-------------|------------------------------|
| | Oxydation | | méthylation | |
| Hg^0 | —————> | Hg^{2+} | —————> | $HgCH_3^+$ ou $Hg(CH_3)_2$. |

Tableau : principales voies de transformations chimiques et biologiques

Cette forme ionique est instable et peut réagir rapidement avec la phase aqueuse et la phase particulaire présentes dans l'atmosphère et ainsi retombe sous forme de dépôt humide (pluie) ou de dépôt sec. Une fois déposé dans l'environnement, celui-ci peut soit se réduire en Hg^0 qui est de nouveau émis dans l'atmosphère, soit subir une méthylation. Cette transformation se fait sous effet des bactéries sulfato-réductrices ainsi que des bactéries méthanogènes (Morel et al. 1998) et le transforme en méthyle et diméthylmercure. Ces composés organiques sont extrêmement toxiques et peuvent se bio accumuler dans les organismes vivants, entrant ainsi dans l'écosystème. Une autre partie du mercure présent dans l'environnement se lie au soufre et compose le cinabre

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

Cycle biogéochimique conceptuel du mercure

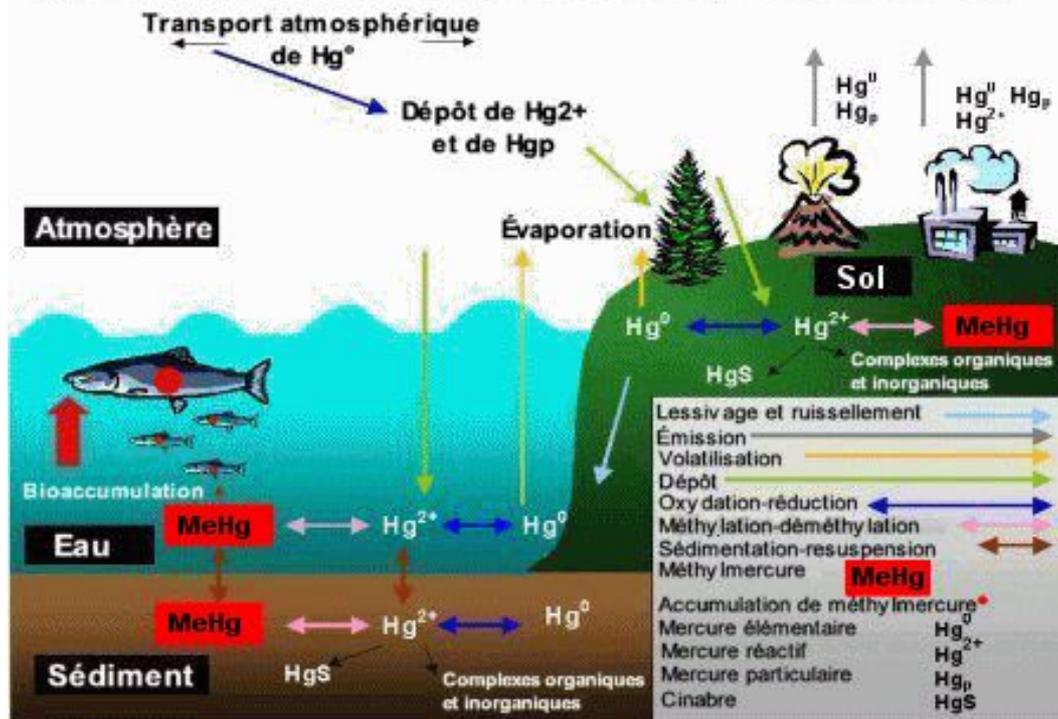


Figure : Schéma du cycle biogéochimique du mercure

Tout ceci nous permet de résumer le cycle du mercure en 5 étapes

- 1- L'émission à partir des deux types de sources
- 2- Le transport
- 3- Le dépôt sur les écosystèmes terrestres et aquatiques
- 4- La conversion biologique
- 5- Sa bioaccumulation

D-Toxicité du mercure

Le mercure est dangereux pour la santé, il affecte principalement les fonctions cérébrales et rénales et est soupçonné d'être la cause de certains cancers. Il est d'autant plus toxique qu'il s'évapore facilement et que ses vapeurs sont aisément assimilées par l'organisme. De plus, l'absorption simultanée de cuivre, de zinc ou de plomb tend à accroître le pouvoir nocif du mercure.

La toxicité du mercure dépend de son degré d'oxydation : au degré 0, il est plus toxique sous forme de vapeur et il est bien plus toxique au degré II qu'au degré d'oxydation I. L'effet de la toxicité du mercure chez l'homme se dévoilant sous sa forme vapeur commence par les voies respiratoires, pour se solubiliser dans le plasma, le sang et l'hémoglobine. Par le sang, il attaque les reins, le cerveau et le système nerveux. Le risque chez les femmes enceintes est aussi présent : cette toxine se déplace facilement au travers du placenta pour atteindre le fœtus. Même après la naissance les risques perdurent puisque le lait maternel est aussi contaminé.

Afin de limiter les risques d'empoisonnement au mercure, l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) a mis en place des règles et des seuils de précaution, dont voici quelques extraits

- La dose hebdomadaire maximale du mercure ne doit pas dépasser les 5µg/kg de poids corporel.
- Il convient en milieu industriel de ne pas dépasser une concentration de 0,05 mg/m³ de mercure. Attention cependant, la limite est abaissée à 0,01 mg/m³ pour les formes organiques du mercure.
- L'eau potable ne doit pas contenir plus de 1 µg/L de mercure
- Pour l'adulte, les premiers effets visibles d'une intoxication au mercure ont lieu pour une concentration minimum de 100µg/L de sang. La valeur limite pour les travailleurs exposés est généralement fixée à 15 µg/L de sang, 5 µg/L de sang pour la population générale.
- **L'utilisation de cet élément est proscrite et son rejet est contrôlé.**

E- Conclusion

Le mercure est donc un élément persistant dans l'environnement. Il existe sous forme gazeuse, organique et inorganique et possède une réactivité limitée dans l'atmosphère, lui conférant ainsi une longue durée de vie (environ un an). En revanche, une fois oxydé en Hg (II), ce métal devient plus réactif et peut se déposer dans l'environnement par voie sèche et humide. La grande particularité du cycle du mercure est qu'une fois déposé, celui-ci a la possibilité d'être de nouveau émis dans l'atmosphère grâce à l'activité bactérienne, qui constitue ainsi une source secondaire diffuse. Sa toxicité, variant selon la spécification et la place des êtres vivants dans la chaîne alimentaire, et sa longue durée de vie en font une des préoccupations majeures pour la santé.

II- Analyse du mercure

A- Échantillonnage

1- Site de prélèvement

Les sites de prélèvement sont situés à Créteil et Vouzon (voir figure 2).



Figure : Sites de prélèvement du mercure

Ces deux sites ont été choisis afin de faire la comparaison du taux de mercure entre un milieu urbain et une zone rurale.

Créteil représente parfaitement un milieu urbain : en effet, la ville se trouve à proximité d'une portion de l'autoroute A 86, d'habitations, d'usines, d'une fonderie etc... Les différents polluants émis de ces endroits peuvent avoir un rôle considérable à jouer sur la variation du taux de mercure puisque celui-ci fait parti de ces polluants.

Vouzon est une zone rurale du Loir-et-Cher situé à 30 km d'Orléans. Il n'y a pas de source locale de pollution directe.

Les sites de prélèvement sont photographiés ci-dessous.



Figure : Photos des sites de prélèvement

2- Préparation des collecteurs

Le tableau ci-dessous 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. Les flacons de 60 ml et de 500ml sont préparés de la même manière.

| | Préparation des Collecteurs | |
|---------|--|--|
| N°Etape | Flacon FEP | Flacon LDPE/PP |
| 1 | Rinçage 3 fois à l'eau ultra pure (18,2 MΩ) des flacons acidifiés avant l'utilisation | Rinçage 3 fois à l'eau ultra pure (18,2 MΩ) des flacons acidifiés avant l'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 Ultra pur r Romil TM | Ajouter 600µl (60ml) ou 500µl (500ml) d'acide nitrique Supra pur r 65% Merck TM |
| 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 | |

Tableau : description des systèmes de préparations des collecteurs

3- Collecte des échantillons en solution

En raison de la volatilité du mercure, l'échantillonnage et la préparation des échantillons doivent faire l'objet d'une attention particulière. Les protocoles de décontamination sont longs et fastidieux (voir protocole de décontamination). Les échantillons de pluie sont recueillis dans un dispositif de collecte préalablement nettoyé et décontaminé. Le dispositif de collecte est constitué d'un cône cylindrique en forme d'entonnoir sur lequel est vissé un tube en Téflon qui plonge dans un flacon récepteur de 500 mL. L'entonnoir, le tube ainsi que le flacon récepteur sont en Téflon: en effet, il apparaît dans la littérature que le Téflon est un des matériaux avec lequel on observe une meilleure conservation des échantillons (avec le verre et le quartz).

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 60 mL 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 alors fermé à l'aide d'une clef pour assurer une étanchéité maximale du flacon au mercure gazeux, l'échantillon métaux est quant à lui fermé à la main, puis ces flacons sont ramenés en salle blanche le plus vite possible. Ce schéma résume les étapes d'une collecte.

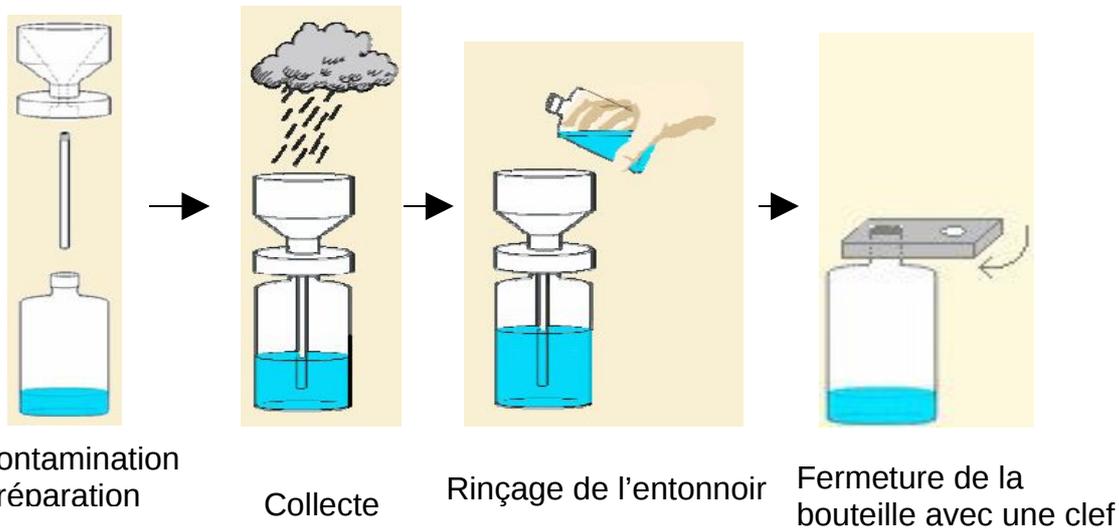


Figure : Protocole de collecte des échantillons

4- Collecte des échantillons de mercure gazeux

Afin d'effectuer nos prélèvements, nous utilisons le montage suivant (voir figure 5)

On branche une pompe à air à un compteur volumique et l'une des deux extrémités du piège. L'autre extrémité est connectée à un filtre. Grâce à la pompe, l'air est aspiré et purifié par le filtre. Cet air purifié est ensuite envoyé vers le piège qui absorbe le mercure contenu dans ces gaz. Puis le flux d'air est aspiré par la pompe et traverse le compteur qui mesure en litres la quantité d'air que lui apporte la pompe.

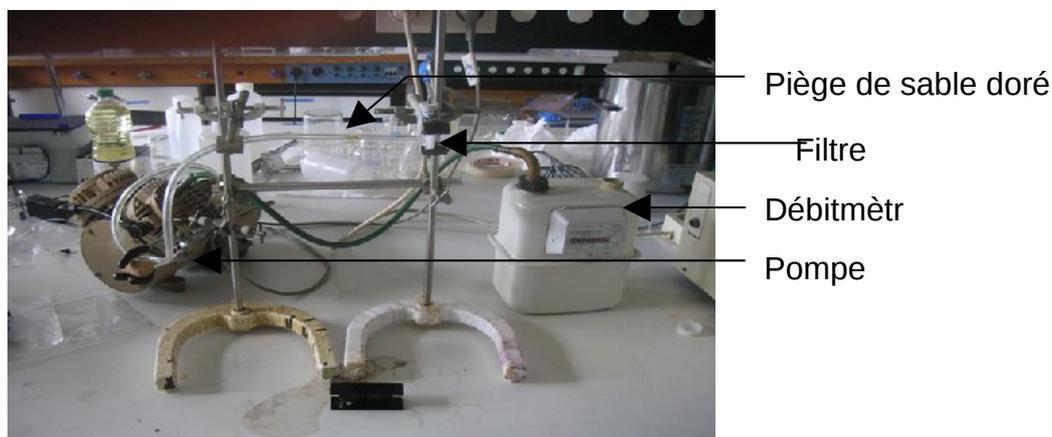


Figure 5 : Système de pompe d'air dans le piège

Le piège (voir figure ci-dessous)

Comme le laisse entendre son nom, le piège est un moyen de capturer, de contenir et de libérer le mercure présent dans un volume d'air donné. Il est constitué d'un tube en quartz contenant une petite masse de granules d'or, pour le piège servant à la collecte du mercure présent dans l'air, ou une petite masse de sable doré pour le piège fixé sur l'analyseur. Le mercure réagit fortement à l'or et se fixe sur lui. Mais cette réaction ne peut s'effectuer que sous des températures élevées car le

mercure fait partie des gaz volatils : il devient sous forme gazeuse à température élevée et ne peut pas se fixer sur une quelconque surface.



Figure 6 : Photo d'un piège de granules d'or

Le filtre (voir figure 7)

Le filtre a pour rôle de purifier l'air qui est envoyé dans le piège car il existe de nombreuses molécules présentes dans l'atmosphère capables de perturber les résultats des analyses. Le filtre ne laisse passer que les molécules dont la porosité est inférieure à la sienne, de manière à éviter que de trop grosses particules s'impactent dans le piège et perturbent l'analyse.



Figure 7: photo d'un filtre

Légende:

Taille: diamètre : 25mm

Taille de porosité : 0.2µm

Nature : PTFE

Marque du filtre : VWR

B- Analyse du mercure total dans les échantillons

1- Principe de l'analyseur

Le Laboratoire LISA utilise pour effectuer ces analyses de mercure le procédé de la spectrométrie de fluorescence atomique, appelée aussi fluorométrie ou spectrofluorométrie. Il s'agit d'un type de spectroscopie électromagnétique qui analyse la fluorescence d'un échantillon : elle implique l'utilisation d'un rayon de lumière qui va exciter les molécules de certains composés et celles-ci réémettent de la lumière de plus basse énergie, typiquement de la lumière visible.

2- Description de l'analyse par spectrométrie de fluorescence atomique

L'analyse de la concentration totale en mercure s'effectue par la méthode de spectroscopie de fluorescence atomique à vapeur froide (CVAFS). Une fois les vapeurs de mercure arrivées à la cellule du spectrophotomètre à fluorescence atomique (Modèle TERKAN), celles-ci sont soumises à l'excitation d'un faisceau lumineux de longueur d'onde de 254 nm et la fluorescence émise à la même longueur d'onde est mesurée par un détecteur orienté à 90° du faisceau d'excitation. Grâce à l'intensité du rayonnement émis par les molécules de mercure, le détecteur peut alors mesurer un signal électrique qu'il présente sous forme de pic en fonction du temps.

3- Logiciel d'analyse et de contrôle des opérations

L'ensemble des opérations citées précédemment sur le montage est contrôlé manuellement ou automatiquement à l'aide du logiciel « mercure gaz » (voir figure 8). Ce logiciel nous donne ainsi les mesures effectuées par le spectromètre sous forme de données et de graphes représentant le signal électrique en fonction du temps.

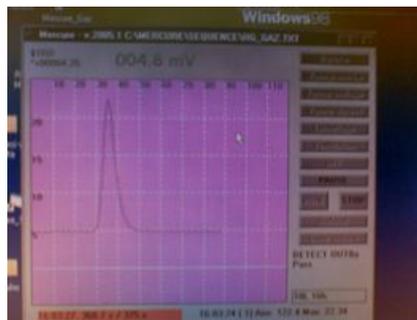


Figure 8: Photo du logiciel “mercure gaz” en fin d’analyse

Le programme « Mercure Gaz » nous présente les résultats sous forme de graphe dont la courbe ressemble à un pic, dont l'aire est automatiquement calculée par le programme. En transférant les résultats sous un format « Excel », cette aire de pic peut alors être utilisée pour les différents contrôles de l'appareil et pour les résultats définitifs à l'aide de la courbe d'étalonnage.

4- Description du montage pour analyse de mercure gazeux

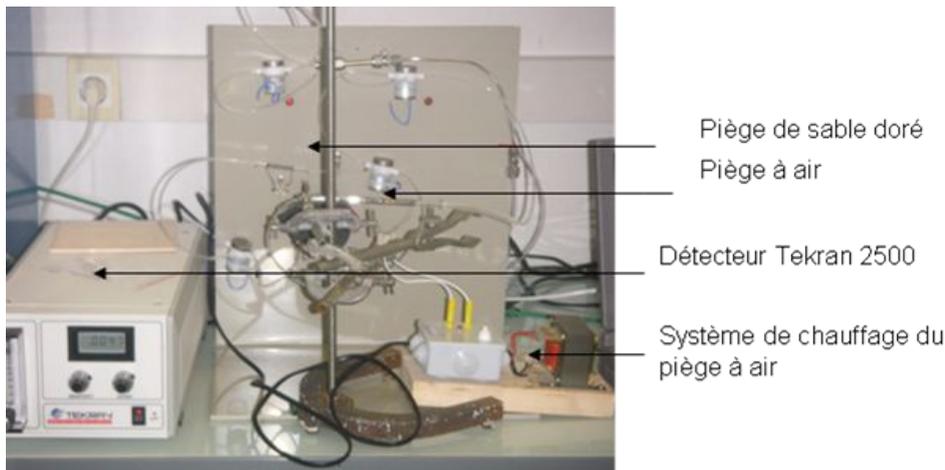


Figure 9: Photo de l'analyseur de mercure gaz

L'analyse de la concentration totale en mercure s'effectue à l'aide de la méthode de spectrométrie de fluorescence atomique à vapeur froide (CVAFS). Le spectromètre utilisé est relié à un montage composé de (voir figure 9) :

- Quatre vannes

. Une vanne d'entrée, qui est connectée à un réservoir contenant de l'argon sous forme gazeuse. En ouvrant cette vanne, on fait circuler le flux d'argon à travers tout le montage.

. Une vanne bullage, le seul élément du montage connecté à la vanne d'entrée, détermine le chemin que va suivre le flux d'argon. En effet cette vanne est connectée à l'échantillon et aussi au piège fixe du montage. En ouvrant cette vanne on dirige le flux d'argon vers l'échantillon suivi ensuite du piège fixe. En fermant la vanne, on dirige le flux d'argon directement vers le piège fixe.

. Une vanne intermédiaire, qui reçoit les flux d'argon en provenance de l'échantillon ou directement de la vanne bullage et qui les envoie sur le piège fixe.

. Une vanne « détecteur », reliée seulement au piège fixe et au spectromètre. Lorsque celle-ci est activée, le flux d'argon contenant les molécules de mercure est envoyé dans le détecteur. En étant fermée, la vanne libère les gaz dans l'atmosphère.

- Un piège fixe, situé entre la vanne intermédiaire et la vanne détecteur. Il est entouré d'un ressort métallique connecté à un générateur électrique. En faisant circuler un courant électrique dans celui-ci, on se met alors à chauffer et élève ainsi la température du piège.

- Un petit ventilateur électrique, qui refroidit le piège lorsque le système de chauffage se met en route afin d'éviter que l'or présent dans le piège fonde sous une température trop élevée.

- Un système de chauffage pour l'échantillon (uniquement si celui-ci est contenu dans un piège) : le même système que celui du piège fixe mais sans ventilateur et avec un contrôle manuel.

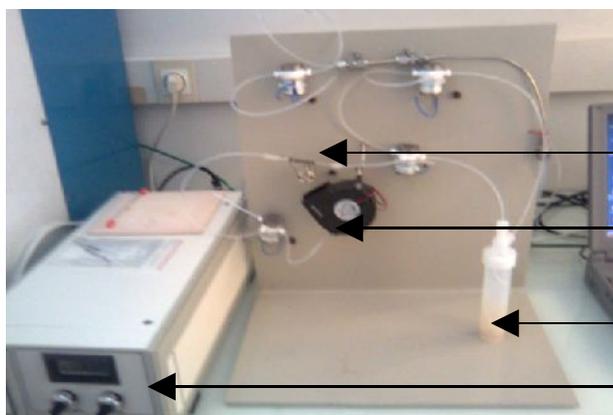
Tous les composants sont reliés entre eux grâce à des tuyaux en Téflon.

Le contrôle de toutes les opérations et l'observation des résultats sous forme graphique sont assurés par le logiciel "Mercure gaz".

L'analyseur fonctionne de la manière suivante pour un échantillon contenu dans un piège

- A un temps $t = 0$ s, La vanne d'entrée et celle de bullage sont ouvertes afin de faire circuler un flux d'argon constant sur l'ensemble du circuit.
- On met alors en marche le système de chauffage du piège contenant l'échantillon de mercure. Celui-ci va alors chauffer à une température de 550°C et se vaporise. En chauffant le piège, on va donc libérer le mercure qu'il contient.
- Ce mercure va ensuite être transporté jusqu'au piège fixe, sur lequel il va réagir avec le sable d'orée et se fixer dessus.
- A un temps $t = 180$ s, la vanne bullage va se refermer et le flux d'argon va alors aller directement vers le piège fixe.
- A un temps $t = 200$ s, la vanne détecteur va être ouverte l'argon va passer dans le détecteur.
- A un temps $t = 260$ s, le système de chauffage du piège va se mettre en route et va élever la température du piège afin de libérer le mercure qu'elle contient et de l'envoyer dans le spectroscope à l'aide du flux d'argon. Le spectroscope se met en marche.
- A un temps $t = 360$ s, le système de chauffage s'éteint.
- A un temps $t = 375$ s, tout le système s'arrête, l'analyse est terminée.

5- Description du montage pour analyse de mercure en solution



- Système de chauffage et Piège de sable
- Ventilateur
- Flacon de
- Détecteur Tekran 2500

Figure 10 : Photo de l'analyseur de mercure en

Le montage utilisé (voir figure 10) est le suivant : un flacon de dégazage dont le bouchon est équipé de deux entrées permettant la connexion du flacon avec le reste du montage est le point clé de l'analyseur. Ce flacon a pour rôle d'accueillir l'échantillon en solution.

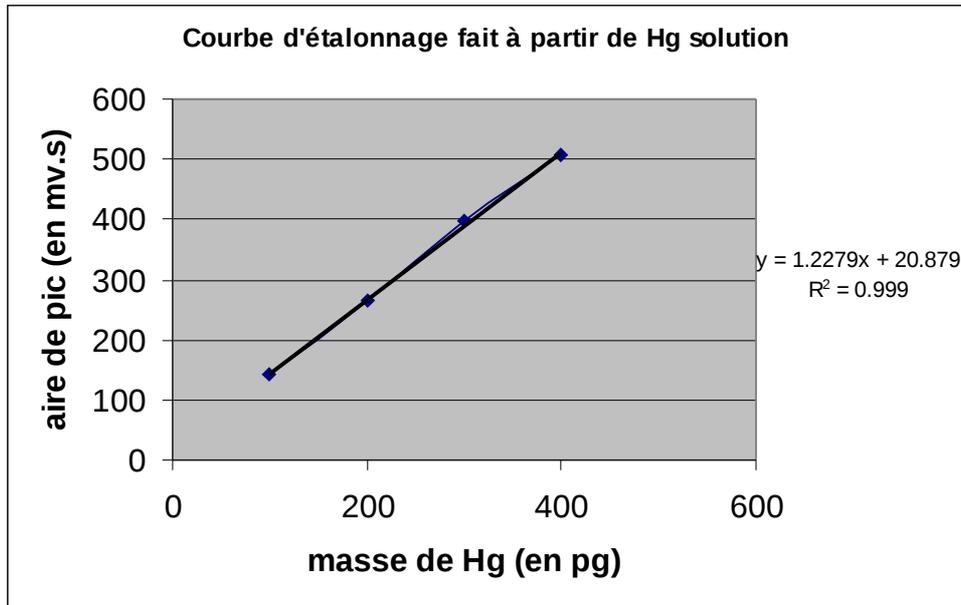
Afin de mesurer la concentration totale en mercure d'un échantillon, il est nécessaire de transformer l'ensemble des espèces contenant cet élément sous sa forme élémentaire. Le traitement de l'échantillon se fait en deux étapes : tout d'abord, une partie de l'échantillon est transférée dans un flacon en Téflon de 125mL dans lequel on ajoute une solution de chlorure de Brome BrCl afin d'oxyder tout le mercure sous sa forme Hg (II) . Ensuite, on transfère un volume connu

d'échantillon (10 mL au minimum) ainsi traité dans le flacon de dégazage. On commence par introduire une solution de Chlorure d'étain (SnCl_2) en excès pour réduire le mercure (II) en Hg^0 . L'analyte ainsi formé est extrait de la solution par barbotage d'argon et suit ensuite le procédé expliqué précédemment. L'extraction et l'analyse du mercure zéro sont répétées deux fois de manière à toujours s'assurer que la totalité du mercure a été mesurée. Les deux séquences analytiques (extraction 1 & 2) durent chacune 11 minutes. L'analyse dure quant à elle 31 min.

C- Étalonnage

Avant d'effectuer des mesures définitives sur taux de mercure, il est nécessaire d'établir une courbe d'étalonnage de l'aire de pic (en mV.s) en fonction de la masse de mercure (en pg). Le graphe obtenu doit être une droite linéaire qui est absolument indispensable pour connaître la masse de mercure présent dans l'air. En effet, l'analyseur nous donnera la représentation graphique d'un signal électrique, dont la valeur dépend de la quantité de mercure mesuré, en fonction du temps. Dans ce graphe, le signal électrique sera représenté par un pic. En calculant l'aire de ce pic et en utilisant alors la courbe d'étalonnage, il nous sera alors possible de connaître la quantité de mercure qui était présente dans le volume d'air prélevé.

Pour effectuer cet étalonnage, il faut brancher l'arrivée de flux d'argon, ainsi que le piège fixe de l'analyseur à un flacon contenant de l'eau à laquelle on ajoute 5 gouttes de chlorure d'étain. Ces gouttes vont libérer le mercure présent dans l'eau sous forme de $\text{Hg} (0)$ qui va être emporté par le flux d'argon et va pouvoir être analysé. Cette première étape est effectuée afin de pouvoir garantir une bonne extraction de l' $\text{Hg} (0)$ pour le reste de l'expérience. Après cela, on réalise la solution de chlorure de mercure II de concentration $1\mu\text{g/L}$. Cette solution est obtenue en diluant une solution mère à 1mg/L dans un volume de 500mL d'eau ultra pure avec 1% d'acide chlorhydrique ultra pure à laquelle sont ajoutée 50 gouttes de la solution de BrCl . Le Chlorure de Brome permet de garantir une bonne conservation en évitant le phénomène d'absorption aux parois. Cette solution étalon est stockée dans un flacon FEP ayant subi le protocole de décontamination. Ensuite, en utilisant une micro pipette allant de $20\ \mu\text{L}$ à 1mL , on prélève un volume donné de la solution étalon dans le réacteur de dégazage. Comme l'eau du réacteur a été entièrement été vidée de son mercure, on connaît alors la quantité de mercure précise que l'on va analyser. Cette dernière étape nous permet d'obtenir l'aire de pic en connaissant la quantité de mercure initiale. On peut alors tracer la courbe d'étalonnage (voir représentation graphique ci-dessous).



Grâce à l'équation de cette courbe, on peut alors retrouver la masse de mercure en fonction de l'aire de pic donné par le spectromètre à l'aide de l'équation citée ci-dessus : Si Y représente la valeur de l'aire de pic et x la valeur de la masse de Hg, alors pour $Y = 1.2279x + 20.879$ on obtient $x = (Y - 20.879) / 1.2279$. Et en connaissant le volume initial d'air prélevé, on est capable de donner la concentration massique du mercure dans l'atmosphère.

D- Les différents facteurs de variations des données

Le spectromètre est un appareil extrêmement sensible qui est normalement calibré pour mesurer uniquement l'intensité des rayonnements produits par le mercure. C'est pourquoi la présence d'autres molécules peut avoir pour conséquence de dérégler l'appareil et de provoquer des erreurs dans les mesures. C'est pourquoi il est nécessaire d'envoyer uniquement un échantillon de mercure pur avec des molécules neutres qui ne perturberont pas le cours de l'expérience, tel que l'argon. Mais le mercure est un élément chimique volatil pouvant facilement réagir avec son environnement, rendant son prélèvement et son analyse extrêmement compliquée. C'est pour cela qu'il existe de nombreux facteurs capables d'interagir sur le cours des expériences et qu'il faut prendre en compte, tel que

- Le volume d'air prélevé: la quantité de mercure n'a pas la même valeur pour n'importe quel volume d'air.
- Le Débit de pompage (en L/Min) : le débit peut à une certaine valeur, appelée "débit limite", influencer la quantité de mercure prélevée par le piège. En effet, si l'air passe trop vite dans le piège, une partie des molécules de mercure n'a pas le temps de réagir avec le sable doré et continue sa progression sans être prélevée par le piège. Plus la valeur du débit est supérieure à celle du « débit

limite », plus la capacité d'absorption du piège diminue, et plus le taux d'erreur dans les analyses augmente.

- La capacité du piège : en fonction de la quantité et de la qualité des sables dorés, le piège est capable d'emmagasiner une quantité limitée de mercure. C'est pourquoi le volume et le débit ont un rôle si important dans l'exactitude des résultats.
- Les tuyaux : le mercure est un élément pouvant se fixer sur la plupart des matières plastiques. C'est pourquoi on utilise un tuyau en Téflon, permettant ainsi à la totalité du mercure contenu dans les échantillons de circuler dans tout le montage.
- Les fuites d'air : un trou, une connexion mal établie, un instrument en mauvais état peuvent provoquer une entrée ou une sortie d'air, provoquant ainsi une perte ou un gain en mercure, influençant irrémédiablement les données.
- Un flacon mal nettoyé peut provoquer une perte ou gain de mercure.
- Un échantillon en solution non traité avec du chlorure de brome et du chlorure d'étain ne sera pas capable de libérer la quantité totale de mercure qu'il contient.

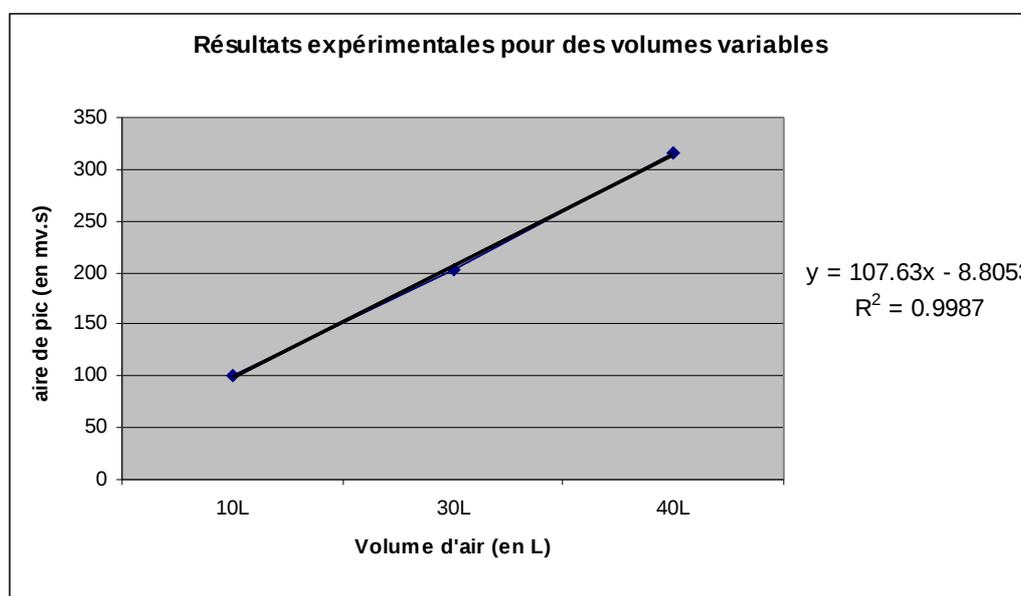
E- Les Tests expérimentaux effectués

Étant donné le grand nombre de facteurs de variation existant, il est nécessaire d'effectuer de nombreux tests avant d'obtenir des mesures définitives sur le mercure. Voici les tests que j'ai effectués durant mon stage :

1^{ère} expérience : Analyse d'un échantillon de mercure gazeux prélevée à différents volumes (de 5L à 40L) et à débit de pompage constant (1L/Min).

Le but de cette expérience est de mettre en valeur le lien entre l'aire du pic obtenu et la concentration massique du mercure dans l'air. Le pic observé provient d'un signal électrique émit par le spectromètre en fonction du volume de mercure présent dans un échantillon. Comme nous l'avons vu grâce à la courbe d'étalonnage, l'aire de pic est proportionnelle à la concentration massique. Or selon la formule : $C_M = \text{masse} / \text{Volume}$; on peut en déduire que théoriquement, la concentration massique est proportionnel au volume d'air prélevé, donc l'aire de pic est proportionnelle au volume. Pour vérifier cela, on va comparer le volume à l'aire de pic du signal. Voici les données obtenues par l'analyseur :

| Débit de la pompe (en L/Min) | Volume d'air prélevé (en L) | Aire de pic (en mV.s) |
|------------------------------|-----------------------------|-----------------------|
| 1 | 5 | 55 |
| 1 | 10 | 101 |
| 1 | 30 | 202 |
| 1 | 40 | 316 |

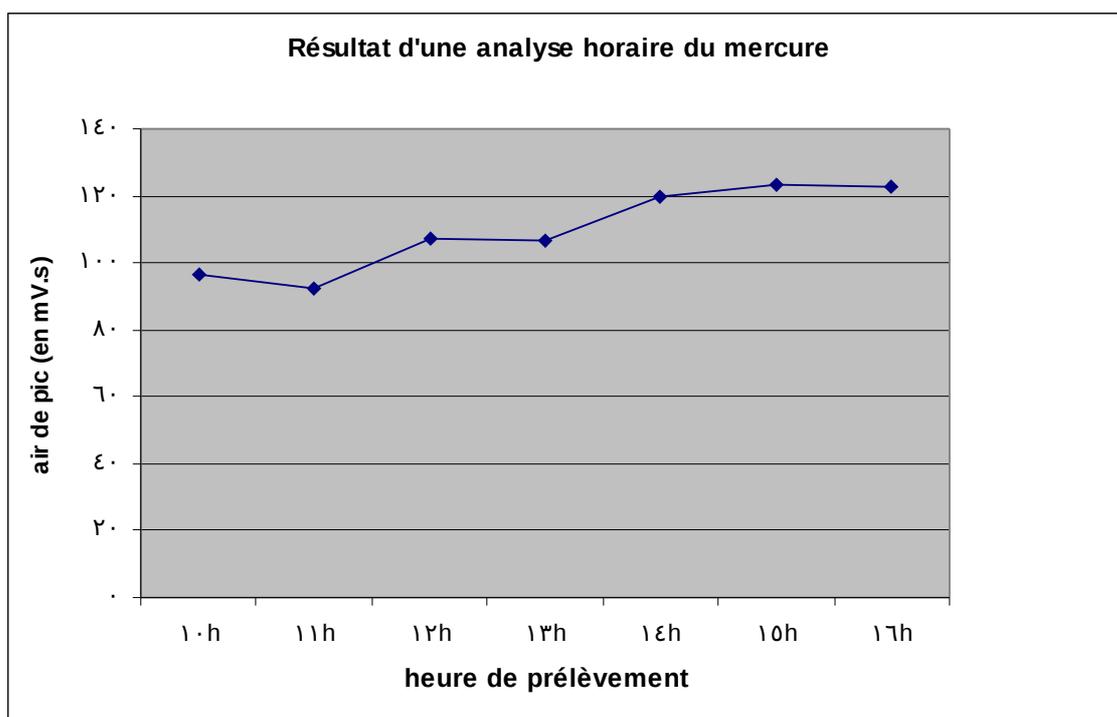


On observe que la courbe représentant l'aire de pic en fonction du volume peut être considérée comme une droite étant donnée la faible variation des résultats par rapport à la courbe de tendance. Donc il y a bien proportionnalité entre l'aire de pic et le volume, donc entre la concentration massique et l'aire du pic. Donc le spectromètre semble fonctionner correctement.

2nd expérience : Analyse d'échantillons de mercure gazeux prélevés à volume et débit constant à chaque heure de la journée.

Le but de cette expérience est de vérifier la répétabilité de la méthode. Pour cela, on émet l'hypothèse que la concentration en mercure est à peu près constante sur une courte période dans l'air du laboratoire. Donc à chaque heure de la journée, pour un même volume et un même débit, on doit obtenir une faible variation du signal.

| horaire de prélèvement | Débit de la pompe (en L/Min) | Volume d'air prélevé (en L) | Aire de pic |
|------------------------|------------------------------|-----------------------------|-------------|
| 10h | 1 | 10 | 97 |
| 11h | 1 | 10 | 93 |
| 12h | 1 | 10 | 107 |
| 13h | 1 | 10 | 107 |
| 14h | 1 | 10 | 119 |
| 15h | 1 | 10 | 124 |
| 16h | 1 | 10 | 122 |

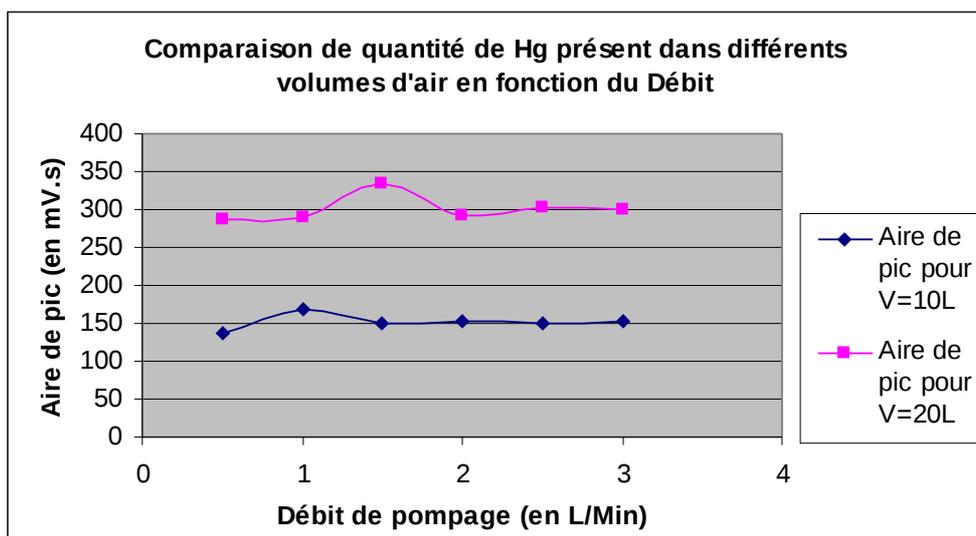


On observe que l'aire du signal reste à peu près constante en fonction du temps avec une progression à peu près monotone, donc on considère que le signal est régulier.

3^{ème} expérience : Analyse de mercure gazeux prélevé à volume fixe sur différents débits de pompage (0 ; 5 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5 ; 3L/Min).

Le but de cette expérience est d'observer la variation de la quantité de mercure piégé en fonction du débit. En effet, chaque piège possède ce que l'on appelle un « débit limite », c'est-à-dire une valeur maximum à laquelle on peut aspirer le mercure le plus rapidement possible. En théorie, pour tout débit inférieur ou égal à cette valeur, on obtient le même signal électrique pour des prélèvements à volume fixe. Mais au dessus de cette valeur, on doit normalement commencer à observer une saturation du piège suivit d'une baisse d'efficacité d'absorption du mercure à cause de la trop grande vitesse de l'air qui ne laissent pas le temps à l'or de capturer le mercure. Voici les valeurs expérimentales.

| Débit de la pompe (en L/Min) | Volume d'air prélevé (en L) | Aire de pic (en mV.s) |
|------------------------------|-----------------------------|-----------------------|
| 0.5 | 10 | 137 |
| 1 | 10 | 169 |
| 1.5 | 10 | 149 |
| 2 | 10 | 154 |
| 2.5 | 10 | 150 |
| 3 | 10 | 152 |
| 0.5 | 20 | 288 |
| 1 | 20 | 290 |
| 1.5 | 20 | 334 |
| 2 | 20 | 291 |
| 2.5 | 20 | 301 |
| 3 | 20 | 301 |

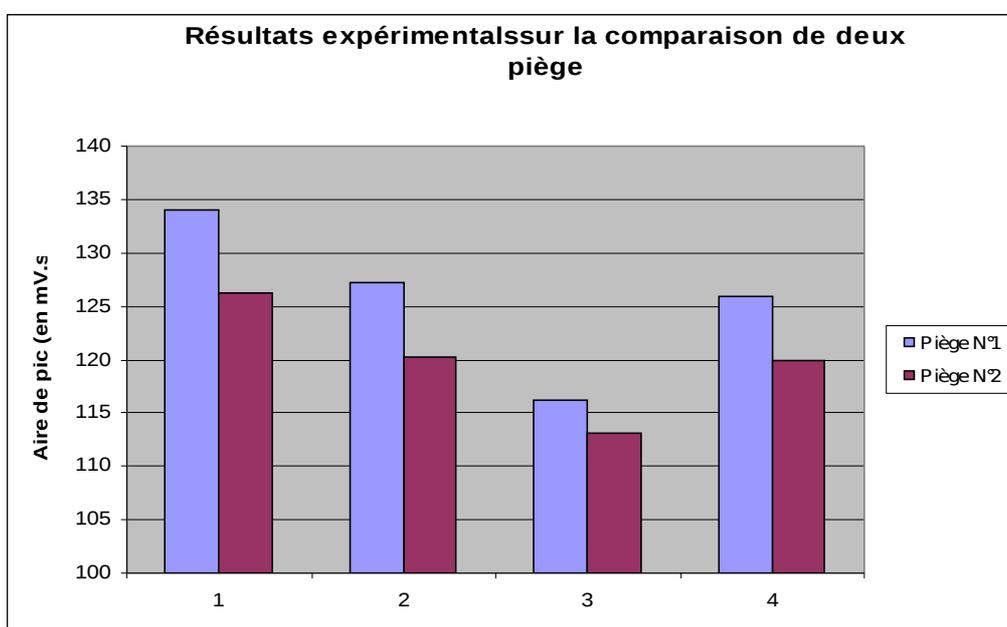


On observe dans des débits variant entre 0,5 et 3L/min que l'aire du pic reste constante. Ce qui signifie que le débit limite a une valeur supérieure à 3L/min. Il nous est donc possible de pomper à une vitesse de 3L/min sans que cela ne perturbe nos résultats.

4^{ème} expérience : Analyse d'échantillons de mercure gazeux prélevés à un volume et à un débit constant à l'aide de deux pièges à or différents.

Le but de cette expérience est de vérifier la reproductibilité du signal en utilisant deux pièges à or. Mais cette expérience nous permet aussi de déterminer les capacités des deux pièges : en observant la différence de niveau entre les deux droites, on est capable de déterminer les spécificités des capacités des pièges. Voici les résultats expérimentaux :

| Débit de la pompe (en L/min) | Volume d'air prélevé (en L) | Aire de pic du piège n°1 | Aire de pic du piège n°2 | Écart entre les deux pièges |
|------------------------------|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| 1 | 10 | 134 | 126 | 5.00% |
| 1 | 10 | 127 | 120 | 5.00% |
| 1 | 10 | 116 | 113 | 2.00% |
| 1 | 10 | 125 | 119 | 4.00% |

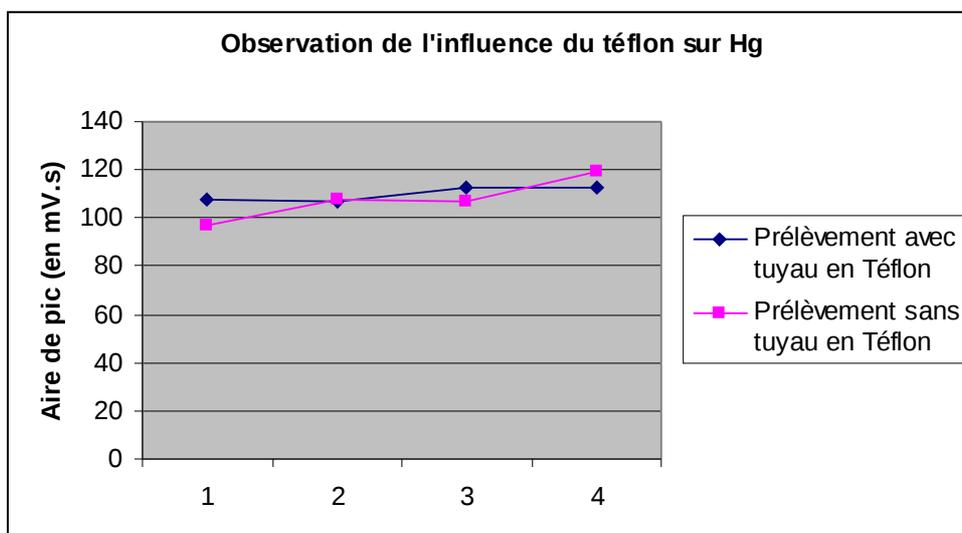


Si on porte la quantité de mercure retenue par un piège en fonction de celle retenue par l'autre, on observe une droite, témoignant de la proportionnalité des résultats observée ci-dessus. Le diagramme de comparaison nous permet d'observer que l'un des pièges a des capacités d'absorption environ 5% plus grande que celle de l'autre piège.

5^{ème} expérience : Analyse d'échantillons de mercure gazeux avec des tuyaux en Téflon.

Comme l'expérience suivante nécessite de prélever des échantillons d'air à l'extérieur du bâtiment, il est nécessaire de rallonger le montage de prélèvement avec un tuyau en Téflon afin de pouvoir atteindre la fenêtre. Ce tuyau fait la connexion entre le filtre et le piège à granules d'or. Mais avant de pouvoir commencer cette expérience, il est nécessaire d'effectuer auparavant un test afin de pouvoir vérifier si le tuyau en téflon ne provoque pas une perte de mercure, en raison de sa longueur ou des matériaux qui le composent. Ce test consistera à prélever des échantillons d'air identiques (même volume : 10 L ; même débit : 1 L/min) au sein du laboratoire en ajoutant et sans le tuyau en Téflon. Ce qui nous donne les résultats suivants :

| Tuyau en Téflon | Aire de pic (en mV.s) |
|-----------------|-----------------------|
| Avec | 108 |
| Avec | 107 |
| Avec | 113 |
| Avec | 113 |
| Sans | 97 |
| Sans | 107 |
| Sans | 107 |
| Sans | 119 |

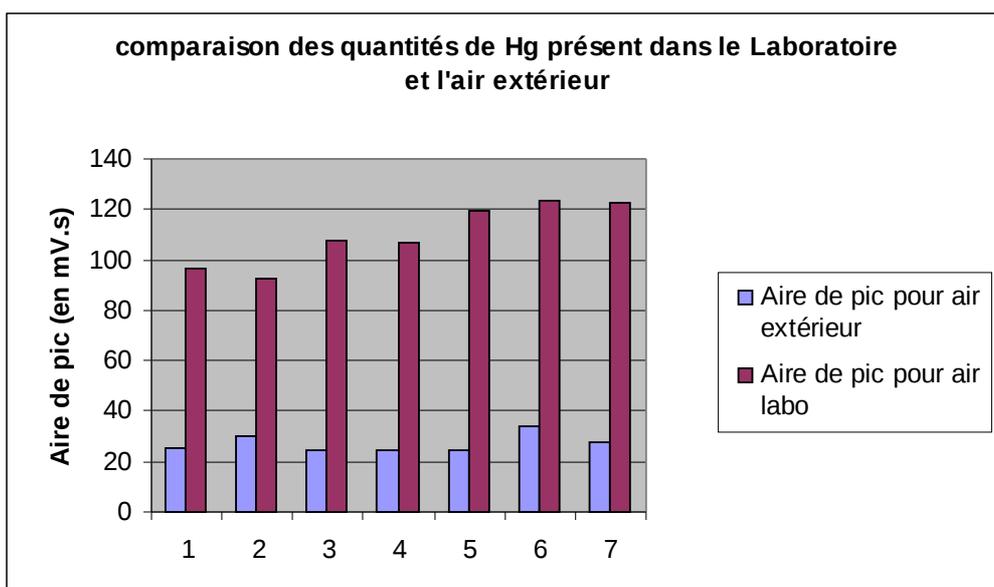


On observe que les résultats sont similaires les uns par rapport aux autres et qu'ils sont constants, avec ou sans tuyau en Téflon ajouté. On en déduit donc que le tuyau en Téflon n'influence en rien la quantité de mercure présente dans l'échantillon prélevé.

6^{ème} expériences : Analyse d'échantillons de mercure gazeux prélevés à l'air libre à volume et débit de pompage constant à chaque heure de la journée

Le but de cette expérience de vérifier de nouveau la linéarité du spectromètre mais aussi d'observer la différence de concentration massique de mercure entre l'air prélevé dans le laboratoire et l'air extérieur prélevé dans Créteil. Afin de pouvoir prélever de l'air extérieur, on ajoute à celui-ci un tuyau en Téflon dans lequel on connecte d'un côté le filtre, et de l'autre le piège. Nous précisons aussi que le tuyau en Téflon n'influence en rien la masse de mercure absorbée (ceci fut vérifié au cours de l'expérience 5). Grâce à cela, on obtient les valeurs suivantes :

| heure de prélèvement | Débit de la pompe (en L/Min) | volume d'air prélevé (en L) | Aire de pic pour air laboratoire (en mV.s) | Aire de pic pour air extérieur (en mV.s) | Facteur | moyenne facteur |
|----------------------|------------------------------|-----------------------------|--|--|---------|-----------------|
| 10 | 1 | 10 | 96.7 | 24.94 | 3.88 | 4.09 |
| 11 | 1 | 10 | 92.6 | 30.12 | 3.07 | |
| 12 | 1 | 10 | 107.3 | 24.59 | 4.36 | |
| 13 | 1 | 10 | 106.9 | 24.40 | 4.38 | |
| 14 | 1 | 10 | 119.6 | 24.72 | 4.84 | |
| 15 | 1 | 10 | 123.6 | 34.14 | 3.62 | |
| 16 | 1 | 10 | 122.5 | 27.56 | 4.44 | |



On remarque que l'air du laboratoire contient 4 fois plus de mercure que l'air extérieur. Et que les concentrations extérieures et intérieures varient peu au cours de la journée.

F- Optimisation de la méthode d'analyse

L'un des derniers travaux qui m'a été confié sur le mercure gazeux fut l'optimisation de la méthode d'analyse de celui-ci. Cette amélioration s'est effectuée au niveau de l'étalonnage : le but était de pouvoir l'effectuer à l'aide de mercure gazeux pur. Pour cela, il était nécessaire de connaître la « tension de vapeur de mercure⁽²⁾ », appelée aussi « pression de vapeur saturante », en fonction de la température du gaz. Pour cela on utilise le tableau suivant :

| T (en °C) | mmHg | Pa | T (K) | n /m3 | m g/m3 | m ng/mL | m pg/µL |
|-----------|----------|-------|-------|----------|--------|---------|---------|
| 0 | 0.000185 | 0.024 | 273 | 1.09E-05 | 0.002 | 2.18 | 2.18 |
| 2 | 0.000228 | 0.030 | 275 | 1.32E-05 | 0.003 | 2.67 | 2.66 |
| 4 | 0.000276 | 0.037 | 277 | 1.60E-05 | 0.003 | 3.20 | 3.20 |
| 6 | 0.000335 | 0.045 | 279 | 1.92E-05 | 0.004 | 3.86 | 3.86 |
| 8 | 0.000406 | 0.054 | 281 | 2.32E-05 | 0.005 | 4.64 | 4.64 |
| 10 | 0.00049 | 0.065 | 283 | 2.77E-05 | 0.006 | 5.57 | 5.57 |
| 12 | 0.000588 | 0.078 | 285 | 3.31E-05 | 0.007 | 6.63 | 6.63 |
| 14 | 0.000706 | 0.094 | 287 | 3.94E-05 | 0.008 | 7.91 | 7.91 |
| 16 | 0.000846 | 0.113 | 289 | 4.69E-05 | 0.009 | 9.41 | 9.41 |
| 18 | 0.001009 | 0.135 | 291 | 5.56E-05 | 0.011 | 11.15 | 11.15 |
| 20 | 0.001201 | 0.160 | 293 | 6.57E-05 | 0.013 | 13.18 | 13.18 |
| 22 | 0.001426 | 0.190 | 295 | 7.75E-05 | 0.016 | 15.54 | 15.54 |
| 24 | 0.001691 | 0.225 | 297 | 9.13E-05 | 0.018 | 18.30 | 18.30 |
| 26 | 0.002 | 0.267 | 299 | 0.000107 | 0.022 | 21.50 | 21.50 |
| 28 | 0.002359 | 0.314 | 301 | 0.000126 | 0.025 | 25.20 | 25.20 |
| 30 | 0.002777 | 0.370 | 303 | 0.000146 | 0.029 | 29.46 | 29.46 |

Tableau : Tableau des tensions de vapeur du mercure (Référence du tableau : Handbook, p D150)

A l'aide des tests précédents, on sait que pour un échantillon de 10L prélevé en air extérieur, le pic a une aire de 24.45 mV.s, ce qui nous donne une masse de mercure de 29.45 pg. On essaye alors d'effectuer un étalonnage autour de cette valeur. En connaissant la concentration massique du mercure dans le flacon, on est capable de savoir quel volume de mercure il faut prélever pour atteindre cette quantité d'Hg. Il nous est alors possible d'effectuer un intervalle de mesures en fonction du volume en µL. En connaissant l'intervalle, on peut commencer l'étalonnage. Et afin de pouvoir injecter ce mercure gazeux directement dans le montage, on remplace le piège mobile, ainsi que son système de chauffage, par un « septum », un instrument de connection en forme de T, lui permettant ainsi de se connecter au montage et recevoir les injections sur son dernier sommet. Les injections se font à l'aide d'une micro seringue adaptée pour les prélèvements de gaz.

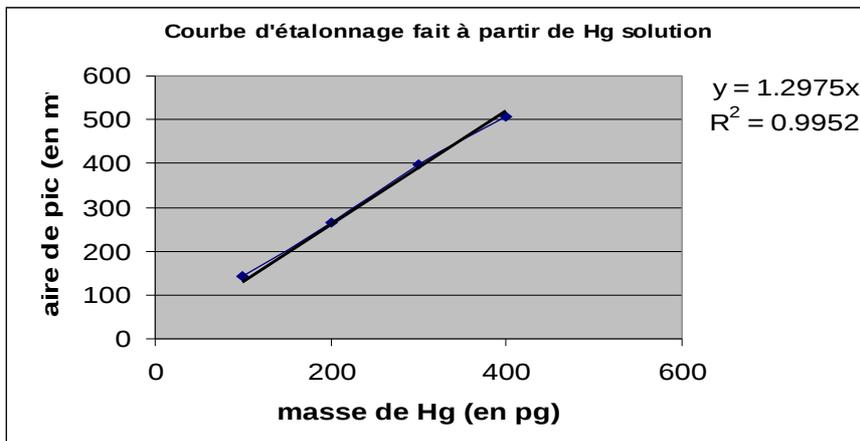
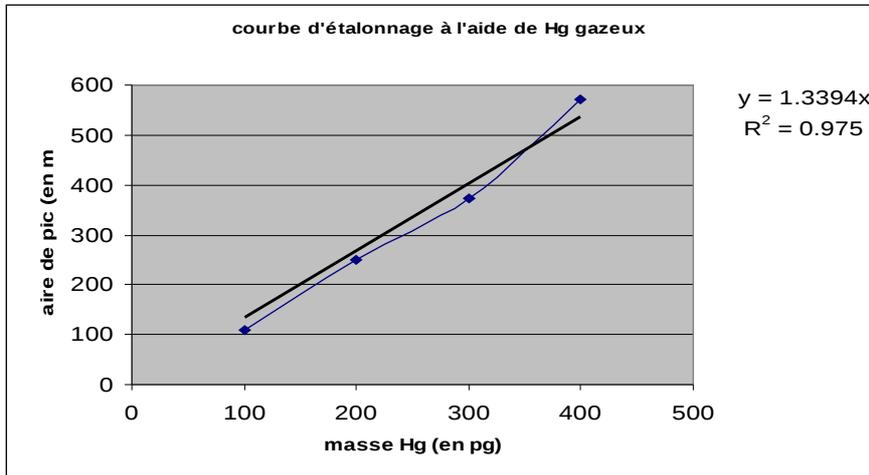
Cette expérience s'effectue en 3 étapes.

1. Préparation de l'expérience : on lance une analyse sans ajout de mercure afin de nettoyer d'éventuel résidu de mercure présent sur le piège de sable doré et on prélève à l'aide d'une seringue adaptée pour les gaz et pour les volumes de l'intervalle trouvé à l'aide des calculs précédents un volume précis de mercure.

⁽²⁾ Pression à laquelle la phase gazeuse de cette substance est en équilibre avec sa phase liquide

2. Mise en place de l'échantillon : on injecte à l'aide de la seringue le mercure gazeux qu'elle contient dans l'instrument en forme de T. Ensuite, on fait circuler l'argon à travers le circuit afin d'envoyer le mercure gazeux sur les pièges sur lesquels il va se fixer.
3. Analyse en faisant chauffer le piège : on répète cette opération deux fois afin de vérifier si tout le mercure gazeux a été analysé.

Après avoir répété cette expérience pour des volumes de prélèvement du mercure gazeux, on obtient la droite d'étalonnage illustrée ci-dessous :



Représentation graphique : Comparaison de la courbe d'étalonnage selon la nouvelle méthode (utilisation de mercure à l'état gazeux) et la méthode actuelle.

Si on compare cet étalonnage à celui obtenu à l'aide de mercure en solution, on observe que les droites respectives sont décrites par des équations dont le coefficient directeur est extrêmement proche, voire identique à l'arrondi 0,1. Ce qui nous permet de conclure que la droite d'étalonnage obtenue avec du mercure à l'état gazeux est satisfaisante pour la mesure de quantité de mercure dans l'air.

Cette nouvelle droite d'étalonnage faite à partir de mercure gazeux est plus précise pour nos expériences sur cet élément à l'état gazeux que la droite obtenue à partir d'une solution. Mais cette méthode reste encore à optimiser car la linéarité et la répétabilité des résultats avec de faibles quantités de mercure (inférieur à 100pg) ne sont pas encore satisfaisante.

De plus, cette technique d'étalonnage à aussi une autre fonction qui intéresse de près les spécialistes de la mesure : elle peut servir de moyen de contrôle de qualité des pièges de granules d'or utilisés au cours des expériences. C'est pourquoi, juste après le septum, on ajoute le piège mobile et son système de chauffage afin de vérifier sa capacité de piégeage. Si les données reçues à la fin de cette expérience sont cohérentes avec les résultats théoriques, alors cela signifie que le piège est en bon état.

G- Lien avec les études

Cette Analyse de mercure fait surtout appel à des connaissances en chimie, tel que la réaction de l'or avec le mercure. De plus, la méthode d'analyse par spectrométrie est étudiée lors de la première année du BTS. Celle-ci utilisant les caractéristiques chimiques des éléments afin de les identifier et de déterminer leur nombre, elle est la base même des connaissances en chimie dont dispose tout technicien de laboratoire.

Étant donné que cette étude du mercure utilise l'informatique afin de pouvoir calculer les résultats, elle nécessite aussi la connaissance des programmes basiques, telle que Excel.

Mais comme cette méthode s'appuie sur la volatilité du mercure et ses caractéristiques à l'état gazeux, et aussi sur l'utilisation d'argon pressurisé comme moyen de circulation pour le mercure, elle nous oblige à faire appel à des connaissances en thermodynamique.

H- Conclusion et transition

Bien que cette méthode d'analyse soit encore au stade expérimental et qu'elle nécessite encore de nombreuses améliorations, elle reste un moyen d'analyse très précis et extrêmement utile dans l'observation des variations de la quantité de mercure dans l'atmosphère, nous apportant une meilleure compréhension et appréhension de ce métal présent que nous respirons chaque jour. Mais le mercure n'est pas le seul élément nocif présent dans l'air. Il existe de nombreux éléments qui à forte ou faible concentration peuvent se révéler nocifs pour l'environnement et pour les êtres vivants. C'est pourquoi le laboratoire LISA va plus loin dans l'analyse des particules atmosphériques en faisant un contrôle régulier de la composition chimique globale de gouttelettes de pluie à l'aide de l'ICP, un appareil utilisant le principe de la spectrométrie qui est précédé par une ionisation à l'aide d'une flamme de **Plasma**.

III- Physique du Plasma

A- Définition et Propriété du Plasma

Le plasma est une phase de la matière constituée de particules chargées, telle que les ions et les électrons. Il est observé comme une « soupe » d'électrons extrêmement actifs dans laquelle « baignent » des noyaux d'atomes. Visible sur Terre seulement à très haute température, le plasma est tout simplement un gaz constitué de particules auxquelles on a réussi à arracher leurs électrons, d'où les surnoms de « gaz ionisé » ou de « quatrième état de la matière ».

Mais la transformation d'un gaz en plasma ne s'effectue pas à température constante pour une pression donnée, avec une chaleur latente de changement d'état, comme pour les autres états, mais il s'agit d'une transformation progressive. En chauffant un gaz à l'aide d'un champ électrique de forte intensité ou à des températures suffisamment élevées, les particules qui le composent commencent de plus en plus à s'agiter et à entrer en collision entre elles avec une violence de plus en plus croissante. Lorsqu'un gaz est suffisamment chauffé, les électrons des couches extérieures peuvent être arrachés lors des collisions entre les particules, ce qui forme le plasma. Globalement neutre, la présence de particules chargées donne alors naissance à des comportements inexistant dans les fluides, tel que la présence d'un champ électromagnétique.

Un plasma peut également se former à basse température si la source d'ionisation lui est extérieure, telle que l'ionosphère, couche élevée et froide de l'atmosphère terrestre qui subit en permanence un intense bombardement ionisant de particules venant du soleil. Les aurores boréales sont l'une des manifestations de ce plasma.

Ils sont couramment utilisés dans l'industrie notamment en micro électronique.

B- Exemple de source de plasma

Cet état est le plus commun dans l'univers, car il représente plus de 99% de la matière connue de celui-ci. Toutefois, il passe presque inaperçus dans notre environnement proche, « la Terre », étant données leurs conditions d'apparition très éloignées des conditions nécessaires aux besoins de la vie terrestre. Aussi on distingue les plasmas naturels surtout dans les étoiles, les nébuleuses gazeuses, quasar, pulsar, les aurores boréales, les éclairs, l'ionosphère et le vent solaire. A une autre échelle, on trouve également des plasmas industriels dans les téléviseurs, les tubes fluorescents, les propulseurs spatiaux et dans la fusion nucléaire.

C- Description d'une torche à plasma

Une torche à plasma (voir figures ci-dessous) est un système permettant de générer un jet de plasma. Celui-ci doit être pur afin d'éviter que des contaminants dans le gaz ne viennent éteindre la

torche. Les plus utilisées par le laboratoire LISA sont des torches à plasma d'argon inductif, dont voici la mode de fonctionnement

Le couplage est atteint par la génération d'un champ magnétique en faisant passer un courant électrique à haute fréquence à travers une bobine d'induction refroidie. Cet inducteur génère un champ magnétique oscillant rapidement, orienté dans le plan vertical de la bobine. L'ionisation de flux continu d'argon est initiée par une étincelle. Les électrons générés dans le champ magnétique sont accélérés perpendiculairement à la torche. A grande vitesse, les cations et les électrons entreront en collision avec les atomes d'argon pour ionisation supplémentaire, ce qui engendre une augmentation sensible de la température. Sous 2 ms, un état stable, caractérisé par une forte densité d'électrons, est créé. Afin de confirmer cette stabilité, on utilise la formule suivante :

Quand on perturbe un plasma à l'équilibre, les électrons vont se mettre à osciller avec une certaine fréquence :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_0 e^2}{\epsilon_0 m_e}}$$

appelée la fréquence de Langmuir ou fréquence plasma.

Un plasma est généré sur le haut de la torche. La température au sein du plasma s'étend de 6000 à 10000 K. Une longue queue, bien définie, émerge du haut du plasma haute température formée par le haut de la torche. Cette torche constitue une source spectroscopique. Elle contient tous les atomes et les ions à analyser qui ont été stimulés par la température du plasma.



Figure 11 : Torche à plasma d'argon

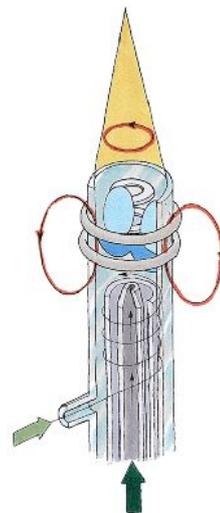


Figure 12 : Schéma d'une torche à plasma d'argon

IV- Analyse de la composition chimique d'un échantillon par ICP

A- Définition et Principe

L'ICP, ou *Inductively Coupled Plasma*, est une méthode d'analyse physique permettant de doser la quasi-totalité des éléments simultanément d'un échantillon afin de pouvoir connaître sa composition atomique.

La méthode consiste à ioniser l'échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon : les atomes de la matière à analyser sont transformés en ions dans la flamme extrêmement chaude (jusqu'à 8000 K, mais plus généralement 6000 K).

L'échantillon pénètre généralement dans le plasma sous une forme condensée (liquide ou solide), et doit donc subir les changements d'états suivants : fusion (pour les solides), vaporisation et ionisation. L'introduction a lieu au centre du plasma, parallèlement au flux de gaz plasmagène.

L'échantillon doit être introduit dans le plasma sous une forme finement divisée, ou suffisamment diluée, car les puissances utilisées (généralement inférieures à 2000 W de puissance incidente) ne permettent pas de traiter des particules de taille supérieure au micromètre durant leur temps de résidence au sein du plasma ; si l'on veut analyser un solide, il faut donc d'abord le transformer en une suspension de fines particules, portées par un courant de plasmagène (la plupart du temps de l'argon).

B- Étalonnage

L'étalonnage de l'ICP se fait par calibration externe réalisée 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 de résultats.

Les solutions étalons sont préparées selon le protocole suivant :

- les concentrations sont déterminées à l'aide d'un étalonnage externe réalisé par dilution d'une solution mère multi élémentaire de 1mg.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 1ppm en Si. La solution mère multi élémentaire a été réalisée à partir de solutions mono élémentaires à 1g/L. A partir de cette solution mère à 1ppm, nous avons préparé les différents étalons par dilution dans l'eau MilliQ⁽¹⁾ acidifiée à l'acide nitrique 1%.

⁽¹⁾ Eau Ultra pure, dont les principaux minéraux et ions ont été supprimés, au point d'être presque composé uniquement en H₂O à 100%, et ayant de grandes capacités d'absorptions

- Fabrication de la solution mère 1 : à 1mg/L en éléments : Na (de Na₂SO₄ anhydre), K (de KCl anhydre), Rb (solution commerciale), Mg (métal attaqué par HCl), Ca (de CaCO₃ 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 HNO₃ ou HCl) Mn (métal attaqué par HCl), Fe (métal attaqué par HCl), Co (métal attaqué par HNO₃), Ni (métal attaqué par HCl), Cu (métal attaqué par HNO₃) Zn (métal attaqué par HCl), Zr (ZrOCl₂, 8H₂O dans l'acide nitrique 1%), Cd (métal attaqué par HNO₃) Hg (solution commerciale), Pb (acétate de plomb anhydre), Sn (métal attaqué par HNO₃), Sb (métal attaqué par HNO₃).
- Solution mère 2 : Ge 1 ppm (GeO₂ dissous dans une solution de soude).
- Solution mère 3 : Li (0,321 g.L⁻¹), tétraborate de lithium 3,91g.L⁻¹.
- Solution mère 4 : SiO₂ (100mg.L⁻¹), silice pure pour chromatographie attaquée par de la soude concentrée.
- Solution mère 5 : P (1g.L⁻¹).
- Solution mere 6 : S (1g.L⁻¹) Na₂SO₄ anhydride.
- Solution mère 7 : As (1g.L⁻¹), à partir d'une solution commerciale 1g.L⁻¹.
- Solution mère 8 : Ag (1mg.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 que l'on appelle « 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 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 « anion faible » 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 de Téflon FEP.

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

C- Techniques analytiques par ICP

1- ICP AES



Figure 13 : Photo de l'ICP-AES de l'université Paris 7 Denis Diderot

L'ICP-AES, ou ICP *Atomic emission spectrometry* (voir figure ci-dessus), est l'analyseur utilisé pour la spectrométrie d'émission optique. Il permet, à partir du spectre d'émission d'une molécule fluorescente de l'identifier et de calculer la quantité de cet élément dans l'échantillon à analyser. Comme ce spectre est spécifique pour chaque élément chimique, il est effet utilisable pour la détermination de la composition chimique des échantillons.

Cette technique analytique consiste donc à mesurer les raies d'émission des éléments atomisés et excités sous l'effet thermique du plasma. A l'aide d'une pompe péristaltique, on aspire l'échantillon en petites parties qui sont ensuite dispersées en micro gouttelettes à l'aide d'un nébuliseur ultrasonique. Ces gouttelettes sont ensuite séchées puis dirigées vers une flamme à 8000 K où tous les éléments présents sont atomisés dans un état excité. Or les électrons des atomes excités, lorsqu'ils retournent à l'état fondamental, émettent un photon dont l'énergie (donc la longueur d'onde) est caractéristique de l'élément. Un spectromètre UV Visible mesure simultanément le rayonnement émis par relaxation des éléments excités ou ionisés. Chacune des longueurs d'onde émise 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 utilisé au sein des laboratoires de l'université Diderot 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 ; un type de torche particulièrement bien adapté pour ces analyses car la mesure du rayonnement 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.

2- ICP-MS



Figure 14: Photo de l'ICP-MS de l'Université Paris 7 Denis Diderot

L'ICP-MS, ou ICP Masse Spectrometry (voir figure ci-dessus), détecte les isotopes des éléments atomisés et ionisés dans le plasma par spectrométrie de masse. J'ai eu l'occasion d'assister à la mise en opération d'une ICP-MS Haute résolution qui venait juste d'être livrée au laboratoire. Son principe réside dans la séparation sous ultra vide d'ions en fonction de leur rapport masse/charge (m/z).

Les ions générés par les plasmas d'argon sont en général ionisés une seule fois. En partant de ce principe, il est possible que les ions, sous l'influence de champs électromagnétiques et en fonction de leur masse atomique (caractéristique intrinsèque de chaque élément), de leur charge électrique et de leur vitesse, puissent être séparés les uns des autres. Mais cela n'est possible que sous réserve d'adopter soit un dispositif d'analyse peu sensible à la variation initiale de vitesse, soit de filtrer les ions en fonction de cette vitesse avant l'analyse. Bien que plusieurs éléments puissent avoir la même masse, chaque élément possède une composition isotopique, c'est-à-dire une distribution de ses atomes entre plusieurs isotopes, unique. Cette caractéristique permet de s'affranchir des interférences isobariques (c'est-à-dire la superposition à la même masse mesurée des signaux de deux éléments partageant un isotope), et de certifier que le signal mesuré correspond à l'élément recherché.

Partant de ce principe, l'ICP-MS utilise alors 3 principaux composants, absents lors du précédent type d'ICP, qui sont un accélérateur de particules, un aimant et un détecteur de masse. Après être passé dans la flamme de plasma, les différentes particules de l'échantillon sont naturellement attiré jusqu'à l'accélérateur grâce au vide crée par les pompes à vide. A partir de ce point, les ions sont accélérés en étant dirigés vers l'aimant, où ils subissent alors les forces de Lorentz d'un champ magnétique qui les fait dévier de leur trajectoire en fonction d'une courbe (un arc de cercle) qui est propre à chaque isotope mais qui suivent tous l'équation suivante :

Le champ électromagnétique exerce la force suivante sur des particules possédant une charge électrique q non nulle

$$F = qE + qv \wedge B,$$

Où E et B sont le champ électrique et le Champ magnétique pris au point où se trouve la particule, dont la vitesse est v . Le calcul de la force ne se fait que lorsque l'on connaît la valeur des champs E et B .

Dès lors, les différents ions présents dans l'échantillon se séparent en fonction de leur rapport m/z . Le détecteur est alors placé sur la trajectoire d'un isotope précis à analyser, déterminé théoriquement à l'aide d'une formule de mécanique. Le détecteur reçoit les coups provoqués par la collision des particules sur sa surface et les compte en fonction du temps. En répétant cette opération pour chaque élément chimique, on est capable de déterminer la composition de l'échantillon.



Figure 15 : Accélérateur de particule



Figure 16 : Aimant



Figure 17 : Détecteur

D-Logiciels d'analyses et de contrôle des opérations

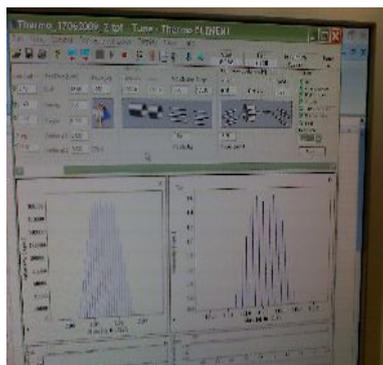


Figure 18: photo du logiciel de contrôle de l'ICP-MS durant une analyse

Ces logiciels (voir figure ci-dessus) présents et uniques pour chaque ICP ont une triple fonction

- Tout d'abord, ils permettent le contrôle manuel par ordinateur de chaque instrument de l'ICP, telle que le détecteur, l'aimant, l'accélérateur, les pompes à vides, la torche à plasma, le circuit de refroidissement les lentilles électrostatiques, etc.... ainsi que de toutes les caractéristiques chimiques et physiques des phénomènes physiques produits par ceux-ci. Par exemple, pour la flamme de plasma d'argon, on a la possibilité de régler son intensité, sa température, mais aussi la position de la flamme selon les facteurs X, Y et Z. Pour le détecteur de l'ICP MS, on peut régler sa position en fonction de l'élément que l'on veut analyser, mais aussi sa sensibilité.
- Ensuite, ces programmes informatiques ont pour rôle de recevoir des données initiales sur les échantillons, telle que leurs dispositions sur le banc d'échantillons, le lieu de prélèvement, la date de prélèvement, le nom, etc. mais aussi sur l'ordre de passage durant l'analyse, sur le banc d'étalonnage et sur l'auto nettoyage du système durant l'opération.
- Et pour finir, la dernière et plus importante fonction de ce programmes est le traitement des données enregistrées durant l'expérience et pouvant être présentées aussi bien sous forme numérique que sous forme graphique.

E- Tests et Résultats

a. Facteurs de variations

Un ICP analyse la totalité des éléments chimiques contenus dans les échantillons. Bien que cela simplifie le prélèvement des échantillons, il existe encore de nombreux facteurs pouvant encore intervenir durant l'analyse :

- un instrument qui n'est pas régulièrement nettoyé à l'aide d'une solution spécifique risque de contaminer les échantillons suivants
- une fuite à l'intérieur de la machine peut provoquer de grosses erreurs sur les données et de gros dégâts au niveau des différents instruments présents dans l'ICP.

b. Tests expérimentaux

Les ICP effectuent des mesures nécessitant une précision de pointe pour des différents instruments qui le composent. C'est pourquoi chaque caractéristique de chaque élément de l'instrument joue un rôle crucial dans les mesures et est capable de les influencer grandement. C'est pourquoi il est nécessaire d'effectuer des tests afin de pouvoir régler correctement chaque instrument composant l'ICP. Voici quelques uns des tests que j'ai pu observer :

La première expérience à laquelle j'ai pu assister, après l'installation récente de l'ICP MS, était un contrôle du système et l'installation de son programme de contrôle. Le but étant de vérifier si l'intégralité des composants était opérationnelle pour les expériences futures, telle que la flamme de plasma, l'accélérateur, etc. Les réglages de ceux-ci se faisaient manuellement sur la machine mais surtout par ordinateur.

La seconde expérience que j'ai pu observer sur l'ICP MS consistait à essayer de trouver l'origine des différents isotopes de plomb présents dans plusieurs échantillons de pluie. Pour cela, on devait modifier les différents facteurs de position des lentilles, des détecteurs, de la torche afin d'essayer d'obtenir le meilleur signal possible en fonction des données étalons qui nous étaient imposé : les rapports isotopiques.

F- Conclusion et Transition

La technique d'analyse par spectrométrie précédé d'une ionisation à l'aide d'une flamme d'argon permet la détermination de la composition chimique totale d'un échantillon de pluie ; nous apportant ainsi plus d'information sur la composition chimiques de notre atmosphère. Incroyablement rapide et précis sur cette analyse, l'ICP est aujourd'hui l'un des instruments de pointes les plus utilisé et les plus demandé dans les milieux de recherches atomiques.

Mais le travail d'un technicien de Laboratoire ne se limite pas de manipuler ces instruments de pointes, mais aussi de préparer et d'entretenir les différents éléments nécessaires à la réalisation de ces expériences, comme par exemple la décontamination des flacons de collectes ou l'entretien des salles blanches.

V- Décontamination et Contrôle de Propreté

A- Lavage et Réutilisation des systèmes de collecte

1- Nécessité

Comme toute expérience de chimie ou de physique, il est nécessaire d'entretenir et de laver régulièrement le matériel et les instruments servant à la collecte, à la conservation et à l'analyse afin d'éviter la contamination des échantillons. De plus, comme on utilise des techniques analytiques donnant des résultats extrêmement précis et que les instruments sont extrêmement sensibles et faciles à détériorer, un lavage minutieux de chaque partie des instruments analytiques est nécessaire.

2- Protocole de décontamination des systèmes de collecte

| N°Etap e | 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 (Décon 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 R, 35% (v/v HNO ₃ /eau osmosée) | Idem collecteur | Trempage 24h dans un bain contenant 2% V/V d'acide chlorhydrique Normapur R dans 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 nitrique à 10% Normapur R, 36% (v/v HCl/eau osmosée) | Idem collecteur | Rinçage 3 fois minimum à l'eau ultra pure (18,2 MΩ) |
| 7 | Rinçage 3 fois minimum à l'eau osmosée et passage en salle blanche | Idem collecteur | Remplissage des bouteilles sous hottes à flux laminaire de classe 1 avec une solution d'acide chlorhydrique 0,2M (acide ultra pure dans l'eau ultra pure) |
| 8 | Rinçage 3 fois à l'eau ultra pure (18,2MΩ) | Idem collecteur | 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 R dans l'eau ultra pure) | Remplissage des bouteilles sous hottes à flux laminaire de classe 1 avec une solution d'acide chlorhydrique 0,2M (acide ultra pure 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 (18,2Mohm) et séchage sous une hotte à flux laminaire de classe 1 | Fermeture des flacons à l'aide d'une clef | |
| 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 pur (18,2 MΩ) avant utilisation | |

B- Contrôle de propreté de la Salle blanche

1- Description d'une salle blanche

Une salle blanche est une pièce ou une série de pièces où la concentration de particules est maîtrisée afin de minimiser l'introduction, la génération et la rétention de particules à l'intérieur, généralement dans le but spécifique industriel ou de recherche. Les paramètres tels que la température, l'humidité et la pression relative sont également contrôlés à un niveau précis.

Dans ces domaines, les objets et substances manipulés ont des tailles de l'ordre du micromètre ou du nanomètre et les particules de l'air non-purifié peuvent être bien plus grosses et se fixer dessus. De plus, certaines expériences chimiques ou biologiques peuvent être dangereuses pour l'homme et l'environnement si elles ne sont pas effectuées dans un milieu contrôlé. Dans le cas de la fabrication d'isotopes et pour d'autres expériences, ces travaux ont la possibilité d'être sensibles aux variations de certains facteurs dont la pression, la température, l'humidité, la présence de gaz, les vapeurs chimiques ou matière radioactive.

2- Classes de propreté

L'élément le plus important dans une salle blanche est la concentration massique de poussière et généralement, pour certaines salles blanches aux critères plus souples, c'est le seul paramètre contrôlé. On classifie les salles blanches suivant le nombre de particules par unité de volume. Il existe de nombreux protocoles standards de propreté des salles blanches, dont le traditionnel et généralement utilisée US FED STD 209 E qui utilisait les pieds cube. Mais il est désormais remplacé par le standard ISO 14644-1 exprimé en mètres cube qui correspond à la norme européenne. C'est ce standard qui est utilisé pour le contrôle de propreté de notre salle blanche. Voici son tableau de normes :

| Class | maximum particules/m ³ | | | | | | FED STD 209E équivalent |
|-------|-----------------------------------|---------|---------|----------|---------|--------|-------------------------|
| | ≥0.1 µm | ≥0.2 µm | ≥0.3 µm | ≥0.5 µm | ≥1 µm | ≥5 µm | |
| ISO 1 | 10 | 2 | | | | | |
| ISO 2 | 100 | 24 | 10 | 4 | | | |
| ISO 3 | 1000 | 237 | 102 | 35 | 8 | | Class 1 |
| ISO 4 | 10000 | 2370 | 1020 | 352 | 83 | | Class 10 |
| ISO 5 | 100000 | 23700 | 10200 | 3520 | 832 | 29 | Class 100 |
| ISO 6 | 1000000 | 237000 | 102000 | 35200 | 8320 | 293 | Class 1000 |
| ISO 7 | | | | 352000 | 83200 | 2930 | Class 10,000 |
| ISO 8 | | | | 3520000 | 832000 | 29300 | Class 100,000 |
| ISO 9 | | | | 35200000 | 8320000 | 293000 | Room air |

3- Capteur de particules

Le capteur de particules est un appareil de mesure qui détecte le nombre de particules, variant d'une taille de 0.1μ à 5μ , présentes dans l'air, telle que le pollen, la poussière, la fumée et les poils d'animaux, mais aussi la fumée de cigarette et la poussière domestique (voir figure 19).

Le capteur fonctionne sur le principe de la méthode du laser : en étant aspirées dans le capteur, les particules traversent un rayon laser auquel elles vont réagir : elles vont alors provoquer un flash de lumière. Le capteur mesure alors le nombre de particules en fonction du nombre de flashes, et l'intensité de celles-ci permet de déterminer la taille des molécules.



Figure 19 : Photo du Capteur de particule

4- Contrôle de propreté

Afin de pouvoir effectuer des mesures les plus précises possibles en fonction de la salle dans laquelle on effectue les contrôles, on choisit avant chaque utilisation le programme de norme selon lequel on veut connaître la classe de la salle, dans notre cas c'est « ISO 14644-1 ». Ensuite, on règle la classe dans laquelle on suppose que la salle appartient, ainsi que sa surface en m^2 et sa ventilation. Ceci nous permet de régler la précision à laquelle on veut que les mesures soient effectuées. Grâce à cela, la machine nous indique le nombre de points et de mesures qu'il faut effectuer dans la salle, ainsi que le volume d'air à prélever et le temps que durera l'opération. Après avoir réglé ces facteurs (ainsi que d'autres tels que l'heure, la date, etc...) ; on sélectionne le fichier dans lequel on veut enregistrer les mesures et on met en route le capteur de particules. Lorsque l'intégralité des mesures est terminée, on les transfère sur ordinateur à l'aide du programme LMS XChange V1.4. Celui-ci nous permet de convertir les données enregistrées sur l'appareil en choisissant les unités de tous les éléments mesurés par le capteur et de les enregistrer sous un fichier Excel.

VII- Conclusion

Tout d'abord, les enseignements apportés lors de la première année de BTS m'ont permis d'aborder les concepts fondamentaux nécessaires à la compréhension du fonctionnement des différents outils analytiques que j'ai eu à utiliser, tels que la thermodynamique, la chimie, la mécanique, l'optique mais aussi l'anglais. En effet, la plupart de la documentation concernant la compréhension et le mode d'emploi des différents instruments était en Anglais. De plus, lors de l'installation de l'ICP-MS, les techniciens venus nous expliquer le fonctionnement de l'appareil était étranger, ce qui m'a permis de mettre en application mon vocabulaire en anglais technique.

Mais avant tout, les objectifs des deux différentes parties de ce stage ont été réalisés.

D'une part, pour le travail à l'université Paris 7 Diderot, j'ai eu la chance de pouvoir observer le montage de l'ICP-MS. J'ai ainsi eu la possibilité de la connaître plus en détail le fonctionnement interne de cet outil de mesure de particules et d'apporter mon aide sur certains tests de contrôle. Ces nouvelles connaissances m'ont apporté la chance de pouvoir participer à de véritables expériences sur la détermination de la totalité des particules constituant l'eau de pluies tombant sur différents sites à différents endroits du globe.

D'autre part, pour l'étude du mercure au sein de l'Université Paris 12 de Créteil, des travaux sur le mercure présent dans les retombées atmosphériques, sous forme de pluie, ont été effectués. Des analyses ont été pratiquées sur des échantillons réels et nous avons pu déterminer des concentrations massiques de mercure atmosphérique à Vouzon et à Créteil. J'ai de la sorte contribué à renforcer les conclusions de mon prédécesseur. Le cycle du mercure est soumis, dans les zones rurales, à un cycle saisonnier marqué pouvant s'expliquer par l'abondance de la végétation et le rôle de l'humidité. Mais mon travail sur l'optimisation et l'application d'une méthode d'analyse pour le mercure à l'état gazeux fut sans doute le point le plus important durant toute la durée de ce stage. En effet, j'ai réalisé de nombreux tests sur le montage d'analyse pour les gaz, portant surtout sur la linéarité et la régularité du signal électrique envoyés par le spectromètre. Les principaux tests ont été effectués au niveau de la mise en place d'une méthode d'étalonnage à l'aide de mercure à l'état gazeux, dont les réglages les plus importants portaient sur un contrôle précis du débit d'argon envoyé dans le circuit. Nous avons également montré la sensibilité de notre instrumentation aux micro-fuites, démontrant la nécessité d'assurer une étanchéité totale aux gaz particulièrement au niveau du septum et de la seringue. Ces tests que j'ai réalisé ont permis de valider la méthode d'analyse, de l'optimiser en lui offrant une courbe d'étalonnage plus précise pour la mesure de la phase gaz. Ils ont en même temps permis un contrôle de qualité sur la totalité des instruments utilisés et indispensables sur ces expériences, tel que les pièges à sable dorés et à granules d'or.

Bibliographie

TRIQUET S., Analyse des métaux et du mercure dans les retombées atmosphériques : optimisation des méthodes, Mémoire d'ingénieur spécialité Chimie option Génie Analytique, CNAM, 2008, pp 1-101.

SAIAGH K., Le Mercure (Hg) dans l'Atmosphère et ses Retombées, Rapport L3 science chimique et biologique, Université Paris 12 Val-de-Marne, 2009.

TRASSY C. et MERMET J. M. Les Applications Analytiques des Plasmas HF, Technique et Documentation (Lavoisier), Paris, 1984.

MONTASER A. et GOLIGHTLY D.W., eds. Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry, VCH Publishers, Inc., New York, 1992.

Handbook of chemistry and physics, 52nd edition, 1971.

Site Internet

[http://fr.wikipedia.org/wiki/Torche_%C3%A0_plasma_\(chimie\)](http://fr.wikipedia.org/wiki/Torche_%C3%A0_plasma_(chimie))

http://fr.wikipedia.org/wiki/Physique_des_plasmas

http://fr.wikipedia.org/wiki/Pression_de_vapeur_saturante

[http://fr.wikipedia.org/wiki/Mercure_\(chimie\)](http://fr.wikipedia.org/wiki/Mercure_(chimie))

http://hiq.linde-gas.fr/International/Web/LG/FR/likelgspgfr.nsf/DocByAlias/anal_icp

RESUME

Ce stage s'est déroulé sur deux différents sites du LISA, le Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques : A l'Université Paris 12 Créteil et à l'Université Paris 7 Diderot.

Le Laboratoire LISA effectue de nombreux prélèvements de dépôt total atmosphérique (pluie, particules solides, gaz) afin de contrôler la composition chimique de la couche atmosphérique, surtout au niveau de certaines particules pouvant être toxique pour la faune et la flore, tel que le mercure.

Ce travail s'est fait en deux temps :

Le premier a été d'analyser des échantillons gazeux et liquide afin d'en trouver la concentration massique en mercure. Pour cela, la technique utilisée est celle de l'analyse du mercure par séparation sur or puis détermination par fluorescence atomique. Ainsi, les flux des retombées de mercure ont pu être calculés. Les analyses ont été principalement effectuées dans les pluies d'une zone urbaine, Créteil, et d'une zone rurale, Vouzon, et dans l'air provenant de la ville de Créteil.

Le second consistait à analyser la composition chimique d'échantillon de pluie à l'aide d'une machine de pointe nommée l'ICP. Cet instrument a pour objectif de calculer les différentes concentrations massiques de chaque élément présent dans un échantillon, généralement de l'eau de pluie. Pour cela, deux techniques de spectrométrie sont utilisées : l'un des instruments utilise la technique de fluorescence atomique, lui donnant le nom ICP AES, alors que l'autre utilise la masse atomique des molécules, lui donnant le nom de ICP-MS. Ces deux machines nous permettront alors de déterminer la composition chimique des eaux de pluie, nous indiquant ainsi elle est fortement polluée ou pas et nous indiquant quels endroits en France sont le plus contaminés.

Mots Clé : Mercure gazeux, Mercure en solution, ICP, Plasma, analyse