

Dosage de traces de mercure dans l'atmosphère

Autor(en): **Aubort, J.-D. / Rollier, H. / Ramuz, A.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **68 (1977)**

Heft 1

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982222>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Dosage de traces de mercure dans l'atmosphère

J.-D. Aubort, H. Rollier et A. Ramuz
Laboratoire cantonal, Epalinges-Lausanne

Introduction

Le mercure élémentaire (Hg°) peut être dosé directement dans l'air par absorption atomique sans flamme à 253,7 nm, en utilisant une cellule de mesure de chemin optique important (1). Cette technique est peu sensible, mais convient néanmoins à la surveillance d'atmosphères industrielles confinées. Les traces de mercure présent (éventuellement sous forme de combinaisons organiques volatiles du type RHgX ou R_2Hg) dans les atmosphères libres doivent être déterminées indirectement, en les concentrant par absorption sur un support adéquat. Un grand volume d'air peut être ainsi échantillonné et le mercure dosé consécutivement par spectrophotométrie d'absorption atomique après désorption. Le support est soit liquide, par exemple une solution aqueuse acide de KMnO_4 (2) ou l'isopropanol (3), soit solide, par exemple le charbon activé (4), l'or (5) ou l'argent (6). Des dispositifs complexes ont été décrits qui utilisent plusieurs absorbants fixant sélectivement Hg° , Hg^{++} , RHgX et R_2Hg (7).

Pour la surveillance de routine des atmosphères urbaines ou des immissions industrielles il faut disposer d'un équipement simple, robuste, très sensible et financièrement accessible aux organismes de protection de la qualité de l'air. Le dispositif décrit ci-dessous remplit ces conditions; il utilise comme support capteur l'amiante dorée dont *D. H. Anderson* et coll. (8) n'ont pas su reconnaître les très grandes qualités. Lors du prélèvement, le mercure contenu dans l'air échantillonné est fixé par amalgamation sur l'or. Dans un deuxième temps, il est désorbé thermiquement et dosé par absorption atomique sans flamme.

Partie expérimentale

Prélèvement des échantillons

Le dispositif de prélèvement, illustré à la figure 1, comprend les éléments suivants:

Tube d'absorption (A): tube de verre Pyrex, diamètre extérieur 6 mm, diamètre intérieur 4 mm, longueur 250 mm. Au centre, on place de l'amiante dorée — préparée selon la réf. 8 avec de l'amiante Merck no 1560 et de l'acide tétrachloro-

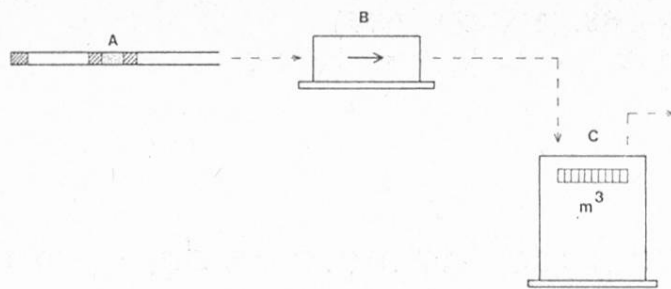


Fig. 1. Dispositif de prélèvement. A = tube d'absorption. B = pompe à membrane.
C = compteur à gaz.

aurique Merck no 1582 — sur une longueur de 20 mm, modérément tassée. Elle est maintenue en place par deux tampons de laine de verre silanisée (Applied Science Laboratories no 14502) de 10 mm de long. Lors du prélèvement un tampon supplémentaire de laine de verre silanisée de 20 mm de long est placé à l'entrée du tube d'absorption, pour retenir les particules solides les plus grossières*. Il est retiré pour l'opération de dosage.

Pompe (B): modèle courant à membrane permettant d'obtenir un débit de l'ordre de 1 à 2 l/min.

Compteur à gaz (C): compteur à soufflet de modèle courant (H. Wohlgrot, type C-O). Cet élément est superflu si la pompe est capable de maintenir un débit d'air constant à travers le tube d'absorption, contrôlé en permanence avec un débitmètre.

Echantillonnage

Le tube d'absorption est placé directement dans l'atmosphère à surveiller et l'air est aspiré au moyen de la pompe à un débit maximum de l'ordre de 1 l/min. Cette limite est imposée par la perte de charge et le risque de déplacement des tampons de laine de verre et de l'amianté dorée. Le volume d'air à échantillonner sera de quelques litres à 1 m³ et plus, selon la concentration présumée en mercure, qui peut varier entre quelques ng et plusieurs mg/m³**.

Pour le stockage et le transport, les tubes d'absorption vierges ou chargés, sont enveloppés chacun dans une feuille d'aluminium.

Dosage

Le dispositif de dosage, illustré à la figure 2, comprend les éléments suivants:

Source d'air vecteur (A): exempt de mercure, à débit constant de l'ordre de 0,2 à 0,3 l/min. Un cylindre d'air comprimé équipé d'un détendeur à deux étages

* L'utilisation d'autres filtres (papier, membrane) conduit à des pertes de mercure importantes.

** La quantité optimale de mercure à fixer est de 10 ng.

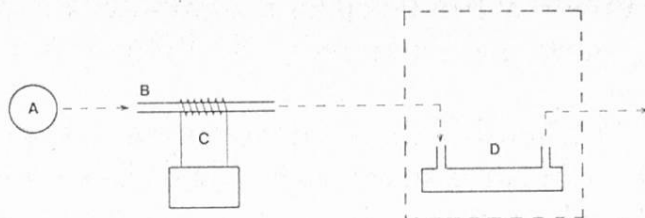


Fig. 2. Dispositif de dosage. A = source d'air vecteur. B = tube d'absorption. C = dispositif de chauffage. D = spectrophotomètre d'absorption atomique.

et d'un restricteur en acier fritté (ou une vanne à pointeau) est parfaitement adéquat.

Tube d'absorption (B) (voir description sous prélèvement des échantillons).

Dispositif de chauffage (C): 20 à 30 spires de fil de nichrome de diamètre env. 0,5 mm et de résistance totale env. 2,5 ohms sont bobinées étroitement autour du tube d'absorption sur toute la longueur de l'amiante dorée et des tampons de laine de verre (spirale d'env. 40 mm). Ce dispositif est alimenté à partir du réseau électrique par l'intermédiaire d'un transformateur abaisseur de tension fournissant 12 volts au secondaire. La puissance électrique optimale* développée dans le système est de l'ordre de 50 W.

Spectrophotomètre d'absorption atomique (D): «MAS-50» (Coleman, Perkin-Elmer) modifié (9), connecté à un enregistreur potentiométrique Metrohm E 478. La sensibilité de l'ensemble — ou de tout dispositif équivalent — doit être de 0,1 à 1,0 unité d'absorbance à pleine échelle. La cellule de mesure d'origine du «MAS-50» a été remplacée par un tube de verre pyrex de diamètre intérieur de 10 mm et d'une longueur de 150 mm, muni de fenêtres de quartz scellées avec une résine époxy. Les tubulures d'entrée et de sortie ont été disposées aussi près que possible des extrémités.

Les liaisons entre A, B et D sont réalisées au moyen de tuyau silicone.

Standard Hg⁰: env. 100 g de mercure p. a. sont placés dans un flacon de polyéthylène de 500 ml, plongé dans un bain thermostaté à $25^{\circ} \pm 0,1^{\circ}$. A l'équilibre, l'air dans le flacon contient 19,9 ng Hg/ml pour une pression atmosphérique de 760 torr (10). Une correction de pression n'est nécessaire que si l'on effectue des mesures de grande précision. Un trou de 0,5 mm de diamètre, percé dans le bouchon permet de prélever des volumes mesurés d'air saturé de vapeur de Hg.

L'opération de dosage se déroule selon le schéma suivant:

1. Mise en place du tube d'absorption chargé avec le mercure contenu dans l'air échantillonné, qui a été débarrassé du tampon de laine de verre à l'entrée.

* Elle sera ajustée en augmentant ou en diminuant le nombre de spires de fil de nichrome, pour obtenir des pics d'absorption intenses et brefs (désorption totale de 10 ng Hg 30 à 45 secondes après la mise sous tension).

2. Passage de l'air vecteur à froid pendant 2 minutes ou plus. Si de l'eau s'est condensée dans le tube, il est nécessaire de l'évaporer intégralement à froid avant de poursuivre.
3. Mise sous tension du dispositif de chauffage jusqu'à désorption totale du mercure (0,5 à 1,5 minutes); enregistrement du pic d'absorption.
4. Refroidissement du tube pendant 2 minutes, sans interrompre le courant d'air vecteur.
5. Injection en tête du tube, à travers la paroi du tuyau silicone, d'un volume V_1 de standard Hg^0 au moyen d'une seringue «gastight» Hamilton série 1000.
6. Chauffage du tube et enregistrement du pic d'absorption (comme sous 3.).
7. Refroidissement du tube pendant 2 minutes (comme sous 4.).

Les étapes 5, 6 et 7 sont répétées avec un volume V_2 de standard Hg^0 . Pour obtenir une précision optimale, V_1 et V_2 doivent correspondre à des quantités de mercure respectivement inférieure et supérieure à celle fixée au cours du prélèvement. L'ensemble des opérations doit être répété pour chaque tube d'absorption à chaque prélèvement.

Les opérations de dosage terminées, le tube d'absorption est prêt pour un nouveau prélèvement.

La concentration en mercure de l'air échantillonné est calculée au moyen de la relation:

$$\text{Concentration} = \frac{9,95 \cdot H_e}{V_e} \left(\frac{V_1}{H_1} + \frac{V_2}{H_2} \right) \text{ (ng/m}^3\text{)}$$

avec: H_e, H_1, H_2 = hauteurs des pics d'absorption correspondant au volume V_e de l'échantillon prélevé et aux volumes V_1 et V_2 (exprimés en ml) de standard Hg^0

V_e = volume d'air échantillonné (exprimé en m^3)

Discussion de la méthode

L'influence des paramètres expérimentaux a été étudiée au moyen d'un grand nombre de tests, qui ont permis d'apporter les conclusions résumées ci-après.

- La longueur optimale de la zone d'amiante dorée dans le tube d'absorption est de 20 mm. Avec 10 mm, la fixation du mercure à débit élevé peut être incomplète, avec 40 mm, la perte de charge à travers le tube devient trop importante.
- Le débit d'air lors du prélèvement peut atteindre et même dépasser 1 l/min. La saturation de l'atmosphère en eau ou avec de l'acide nitrique à 10% n'affecte pas la fixation du mercure.
- Le débit d'air lors du dosage a une influence importante sur la réponse. Il doit être stabilisé efficacement à une valeur qui représente le meilleur compromis entre le temps de libération et la hauteur du pic d'absorption atomique.

- La sensibilité du système est très élevée, la limite de détection pouvant atteindre 0,1 ng. Il est ainsi possible de mesurer des concentrations «géologiques» de mercure, soit environ 2 ng/m³.
- La réponse du système est linéaire pour des quantités de mercure inférieures à 50 ng (fig. 3 et également fig. 2 de la référence 9). Au-dessus de cette limite, il est nécessaire de multiplier les points d'étalonnage.
- La reproductibilité évaluée en injectant de façon répétée des volumes identiques de standard Hg⁰ sur le même tube d'absorption est excellente (fig. 3). En opérant avec soin, les hauteurs des pics d'absorption ne diffèrent pas de plus de 1 à 2%. Des prélèvements effectués en parallèle avec deux tubes d'absorption différents dans la même atmosphère ont donné des résultats très comparables. Les écarts sont toujours inférieurs à 10%.
- Le prix d'un tube d'absorption étant très modeste, il est possible d'en préparer un grand nombre, ce qui facilite l'organisation de campagnes de prélèvement. D'autre part, un tube peut être réutilisé de nombreuses fois avant que des signes de fatigue ne se manifestent.

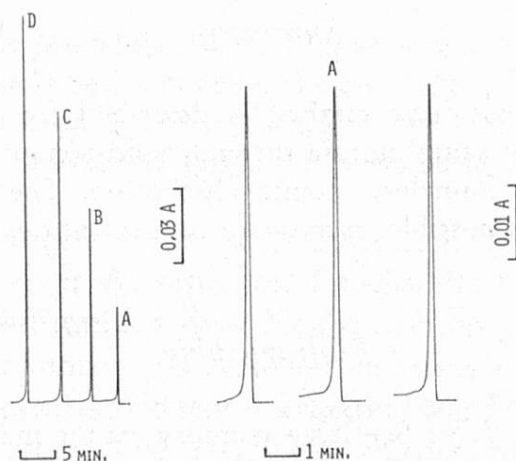


Fig. 3. Enregistrement de pics d'absorption correspondant à :
A : 6 ng Hg⁰, B : 12 ng Hg⁰, C : 18 ng Hg⁰ et D : 24 ng Hg⁰.

Certaines difficultés ont été rencontrées lors de prélèvements effectués dans des atmosphères très riches en poussières, dans un tunnel routier par exemple. Une technique indirecte peut alors être appliquée. Le mercure fixé lors du prélèvement est désorbé avec le dispositif de chauffage, et fixé sur un second tube d'absorption vierge. Celui-ci est ensuite analysé sans problème par le procédé habituel.

La technique décrite ici a été élaborée pour le dosage du mercure élémentaire (Hg⁰) dans l'air, mais on a constaté que le chlorure de méthylmercure (CH₃HgCl) est fixé et dosé avec la même efficacité que Hg⁰. Les composés volatils du type R₂Hg étant retenus par le sable doré (7), il est probable que l'amiante dorée est susceptible de permettre la détermination de l'ensemble du mercure Hg⁰ et de ses dérivés organiques dans l'atmosphère. Des essais complémentaires sont en cours dans le but de confirmer cette propriété.

Résumé

Une méthode économique, simple et sensible est décrite pour le dosage du mercure dans l'atmosphère. Dans un premier temps, l'air est échantillonné à travers de l'amiante dorée, qui fixe le mercure par amalgamation. Dans un second temps, le mercure libéré thermiquement est dosé par absorption atomique sans flamme. La limite de détection du dispositif étant de 0,1 ng Hg, il est possible de mesurer des concentrations de l'ordre de 2 ng/m³.

Zusammenfassung

Eine sparsame, einfache und empfindliche Methode für die Quecksilberbestimmung in der Atmosphäre wird beschrieben. Zuerst wird die Luft durch einen Kollektor mit vergoldetem Asbest eingesaugt und dabei das Quecksilber durch Amalgierung fixiert. Danach dosiert man das durch Wärme freigesetzte Quecksilber mittels flammenloser Atomabsorption. Da die Nachweisgrenze bei 0,1 ng Hg liegt, ist es möglich, Konzentrationen von 2 ng Hg/m³ zu bestimmen.

Summary

A low-cost, simple and sensitive method is described for measuring mercury in air. Mercury is first collected by sampling air through gold-coated asbestos, then quantitated by thermal desorption and flameless atomic absorption. The limit of detection of the system being 0.1 ng Hg, it is possible to measure concentrations as low as 2 ng/m³.

Bibliographie

1. James, C. H. and Webb, J. S.: Sensitive mercury vapor meter for use in geochemical prospecting. Bull. Inst. Mining Met. **691**, 633—641 (1964).
2. Kimura, Y. and Miller, V. L.: Mercury determination at the microgram level by a reduction-aeration method of concentration. Anal. Chim. Acta **27**, 325—331 (1962).
3. Quino, E. A.: Determination of dibutylmercury vapors in air. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. **23**, 231—234 (1962).
4. Moffit Jr., A. E. and Kupel, R. E.: A rapid method employing impregnated charcoal and atomic absorption spectrophotometry for the determination of mercury in atmospheric, biological and aquatic samples. At Absorption Newsletter **9**, 113—118 (1970).
5. Williston, S. H.: Mercury in the atmosphere. J. Geophys. Research **73**, 7051—7055 (1968).
6. Corte, G., Dubois, L. and Monkman, J. L.: A reference method for mercury in air. Sci. Total Environ. **2**, 89—96 (1973).
7. Braman, R. S. and Johnson, D. L.: Selective absorption tubes and emission technique for determination of ambient forms of mercury in air. J. Environ. Sci. Technol. **8**, 996—1003 (1974).
8. Anderson, D. H., Evans, J. H., Murphy, J. J. and White, W. W.: Determination of mercury by a combustion technique using gold as a collector. Anal. Chem. **43**, 1511—1512 (1971).

9. Aubort, J.-D. et Ramuz, A.: Amplificateur de courant photoélectrique à réponse logarithmique pour l'analyseur de mercure «MAS-50». *Trav. chim. aliment. hyg.* **68**, 151—154 (1977).
10. Long, S. J., Scott, D. R. and Thompson, R. J.: Atomic absorption determination of elemental mercury collected from ambient air on silver wool. *Anal. Chem.* **45**, 2227—2233 (1973).

Dr J.-D. Aubort
Dr A. Ramuz
Dr H. Rollier
Laboratoire cantonal
Les Croisettes
CH - 1066 Epalinges

Bücher - Livres

Evaluation of Certain Food Additives

Twentieth Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives.
WHO Technical Report Series No 599, Geneva 1976. (ISBN 92 4 120599 4).
32 Seiten, sFr. 6.—. Auch in Französisch, Russisch und Spanisch erhältlich
durch Verlag Hans Huber, Bern.

Wie in den vorausgegangenen Jahren, befaßte sich der Fachausschuß an seiner 20. Zusammenkunft mit einer Anzahl von Lebensmittelzusatzstoffen zum ersten Mal und unterzog einige Substanzen einer Neu beurteilung.

Für Magnesiumsilikat und Talk (Asbestnachweis!) in Lebensmittelqualität sollen neue, getrennte Spezifikationen erarbeitet werden. Für Zuckerester und Zuckerglyceride, zwei verschiedene Produkte, werden neue Spezifikationen aufgestellt.

Die eventuelle Toxizität und die analytischen Daten der chemisch modifizierten Stärken sollen aufgrund laufender Untersuchungen später wieder aufgegriffen werden; unterdessen werden keine neuen derartigen Stärken in Betracht gezogen.

Der Fachausschuß stellte nachdrücklich fest, daß Aromastoffe nicht von den für Zusatzstoffe geltenden toxikologischen Prüfungen ausgenommen werden sollten und daß ihre «Natürlichkeit» an sich kein Sicherheitszeugnis darstelle. Eine vorläufige Einteilung der sehr zahlreichen Aromastoffe, durch eine Arbeitsgruppe, nach dem gesundheitlichen Risiko wurde vorgeschlagen.

Untersuchungen haben gezeigt, daß die üblichen Einwände gegen die Verwendung therapeutischer Antibiotika in Lebensmitteln im Falle des antimykotischen Natamycins (Pimaricin) unbegründet sind.

Der Fachausschuß machte auf die möglichen Gefahren von seiten verschiedener Kontaminantien (Mykotoxine, Nitroverbindungen, bestimmte Metalle, polychlorierte Biphenyle) in Lebensmitteln sowie auf deren Zusammenwirken aufmerksam.

R. Gerber