

ANALYSE DU MERCURE DANS LES SÉDIMENTS MARINS PAR SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE ET GÉNÉRATION DE VAPEUR FROIDE

N. MZOUGHI *, A. EL ABED *, M.S. MEDIMAGH **

* *Institut National des Sciences et Technologie de la Mer, Salammbô, Tunisie*

** *Laboratoire de chimie Analytique et Environnement, Faculté des Sciences, Département de Chimie Tunis, Tunisie*

(Soumis en mai 1998, accepté en octobre 1998)

RESUME : La technique de vapeur froide en absorption atomique permet un dosage de mercure à des niveaux de concentration faibles. Dans les sédiments le mercure se trouve le plus souvent sous la forme sulfure ou sous une forme organique liée à l'activité des micro-organismes. Ainsi une minéralisation de l'échantillon est nécessaire. Parmi les nombreuses méthodes de minéralisation existant dans la littérature nous avons retenu le mélange d'acide [HNO₃/HCl (3/1)]. Les conditions opératoires optimisées, sont appliquées sur les minéralisats de quelques échantillons prélevés des stations des ports du Golf de Tunis, nous ont permis de constater que la concentration du mercure est comprise dans le domaine de 300 à 900 ng/g.

Mots clés : mercure, sédiments marins, vapeur froide, minéralisation.

ABSTRACT : Cold vapor in atomic absorption spectrometry technic allows the determination of mercury at low levels. In sediments, mercury occurs generally in sulfur or in the organic forms, this latter is linked to the micro-organism activities. Thus an appropriate procedure for sample digestion is required. Among the numerous methods of digestion included in the literature we retain the acid mixture procedure [HNO₃/HCl (3/1)]. After optimisation of the procedure of analysis, sediment samples collected from different ports in the Gulf of Tunis revealed that concentrations of mercury are in the range of 300-900 ng/g.

Key Words : mercury, marine sediment, Cold vapor, digestion.

INTRODUCTION

Le mercure est connu comme un métal lourd toxique. Il peut être sous trois degrés d'oxydation différents Hg (n.o=0), Hg₂²⁺ (n.o=1) et Hg²⁺ (n.o=2). Les ions Hg₂²⁺ et Hg²⁺ en équilibre peuvent réagir partiellement avec les acides organiques et les produits de fermentation à partir des bactéries pour donner le mercure métallique.

Dans les sédiments le mercure se trouve le plus souvent sous la forme sulfure ou sous la forme organique liée à l'activité des micro-organismes. Dans ces conditions une minéralisation de l'échantillon est nécessaire.

Par ce travail on propose :

- (i) un protocole opératoire de minéralisation permettant un taux de recouvrement de 100%
- (ii) une optimisation des paramètres de l'appareil de génération de vapeur froide
- (iii) une détermination de la limite de détection sur des minéralisats de sédiments de référence standards

PARTIE EXPERIMENTALE

Appareillage

L'analyse du mercure est réalisée à l'aide d'un appareil de type «Varian Spectr AA 10 Plus» double faisceau équipé d'un générateur de vapeur froide de type «VGA 76» (Vapor Generation Accessory). Le spectromètre d'absorption atomique est équipé d'un système de correction de fond à arc deutérium et d'une lampe à cathode creuse de mercure. Le gaz vecteur utilisé est l'argon de qualité U, l'acide et la solution de réduction sont aspirés dans la bobine de réaction à l'aide d'une pompe péristaltique.

Réactifs utilisés

Bichromate de potassium prolabo à 10% Pd/V

Chlorure stanneux pur prolabo : SnCl_2 20% Pd/V dans HCl Merck suprapur à 20% V/V

Acide nitrique Merck suprapur 10% V/V

Borohydrure de sodium NaBH_4 prolabo à 0.3% Pd/V dans NaOH Merck à 0.5% V/V

Préparation des échantillons de sédiments

Les sédiments marins prélevés des stations du Golf de Tunis (figure1) sont lyophilisés, broyés et tamisés. Le protocole opératoire est mis au point sur un échantillon de référence standard BCCS-1 provenant du centre de recherche du Canada, ce sédiment dont on connaît la concentration en mercure est prélevé de la Baie des Chaleurs au Golf de Saint Laurent au Canada. [1, 2]

OPTIMISATION DES CONDITIONS OPERATOIRES D'ANALYSE

Les conditions opératoires sont optimisées en utilisant des solutions étalons à partir d'une solution mère de type Merck à 1000 mg/l de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ dans HNO_3 à 0.5 mol/l. Les paramètres les plus importants à optimiser sont le «delay time» et la nature des réactifs de réduction des ions mercure.

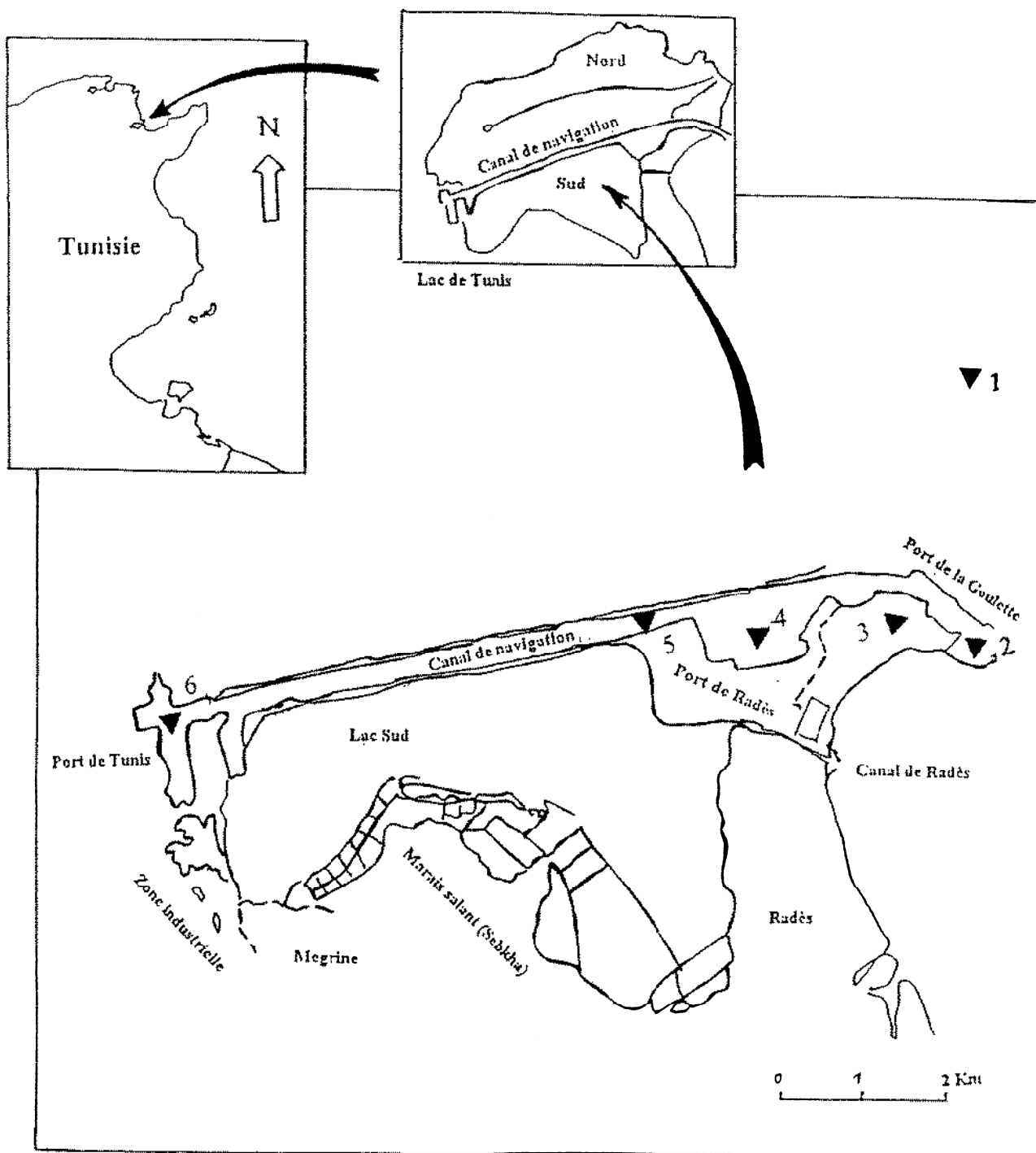


Figure 1: Plan de situation des stations de prélèvement

Influence du «delay time» sur l'intensité du signal

Le «delay time» est le temps de pompage correspondant au volume d'échantillon nécessaire pour remplir le système jusqu'à la cellule de réaction [3, 4]. Il s'agit donc de trouver le temps minimum de remplissage de tout le système de génération de vapeur froide correspondant à une absorbance constante pour une concentration donnée. Une fois déterminé on utilise dans la pratique un temps de latence légèrement supérieur.

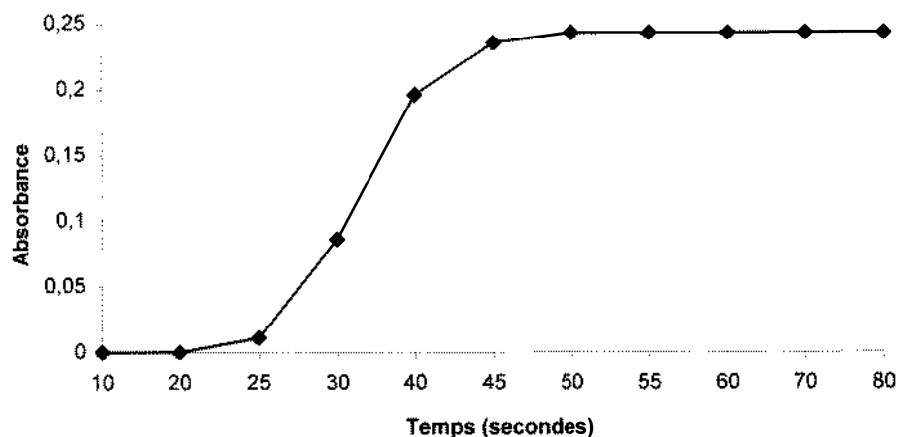


Figure 2: Variation de l'absorbance en fonction du «delay time»

La Figure 2 montre que le «delay time» minimum est de 50 secondes, pour la suite de nos travaux nous avons utilisé un «delay time» de 60 secondes.

Choix du réactif de réduction

Une analyse bibliographique [5 - 7] a montré qu'on peut utiliser deux réactifs de réduction des ions Hg^{2+} : le chlorure d'étain $SnCl_2$ et le borohydrure de sodium $NaBH_4$.

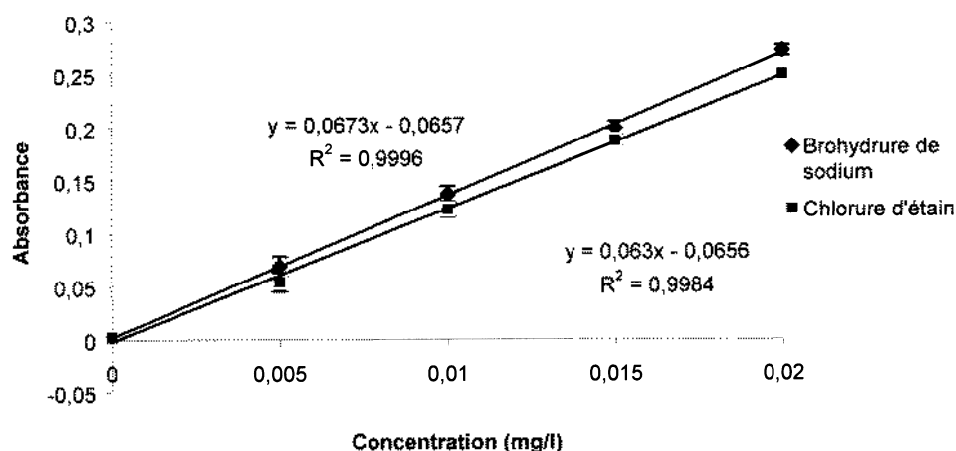


Figure 3: Choix de réactif de réduction du mercure

La figure 3 montre que les deux réactifs de réduction présentent un comportement similaire quoique une légère augmentation de l'absorbance est observée dans le cas du borohydrure de sodium.

Néanmoins des auteurs [4] attribuent au borohydrure de sodium des problèmes d'interférences, ce qui nous a conduit à fixer notre choix sur le chlorure d'étain.

La confirmation de bon choix de nos conditions opératoires est obtenue en estimant la sensibilité pratique de l'appareil. En effet le fabricant (Varian) préconise une sensibilité de 0.12 ng/ml, en utilisant nos conditions optimisées nous avons trouvé une sensibilité de 0.13 ng/ml.

Domaine de linéarité et limite de détection

Le domaine de linéarité et la limite de détection peuvent être déduits respectivement de la figure 4 et de la figure 5.

En effet le domaine de linéarité nous renseigne sur la valeur maximale de la concentration à ne pas dépasser et la limite de détection nous renseigne jusqu'à quelle valeur inférieure on peut descendre tout en garantissant une analyse reproductible et précise.

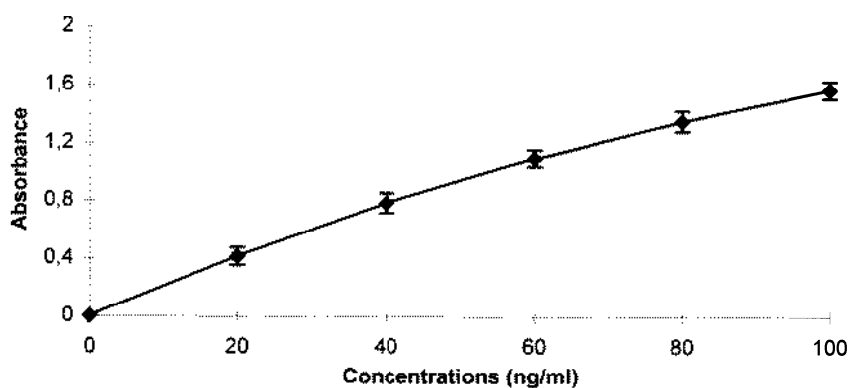


Figure 4: Domaine de linéarité de mercure

La figure 4 montre que le domaine de linéarité est limité par la valeur supérieure de 50 ng/ml.

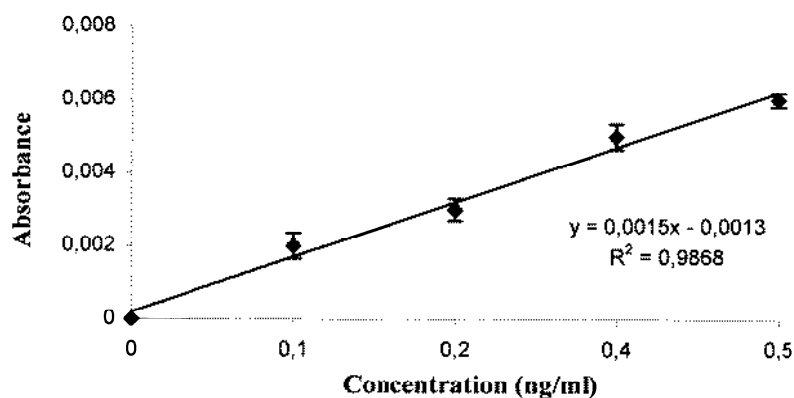


Figure 5: Limite de détection du mercure

La figure 5 représente une droite avec un coefficient de régression $R^2 = 0.9868$ pour des valeurs de concentrations faibles comprises entre 0.1 et 0.5 ng/ml.

Les paramètres d'analyse relatifs à l'appareillage sont les suivants :

Longueur d'onde: 253.7 nm

Intensité de la lampe: 4 mA

Largeur de la fente: 0.5 nm

Delay time: 60 secondes

Durée d'une mesure: 5 secondes

«Réplicats»: 5 (le résultat donné est la moyenne des cinq mesures)

Correction du bruit de fond : lampe au deutérium

Tenant compte des résultats obtenus à partir de la courbe relative au domaine de linéarité et de celle relative à la limite de détection on donne comme exemple sur la figure 6, une courbe d'étalonnage dans le domaine 0-10 ng/ml dont le coefficient de régression est égal à 0.9979.

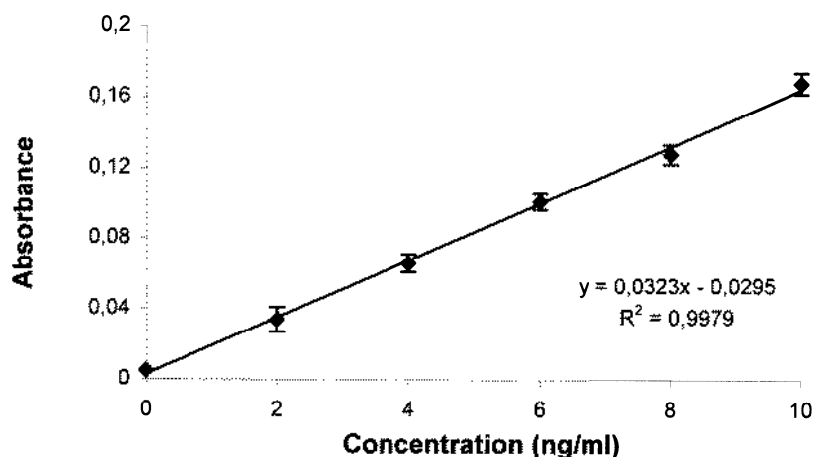


Figure 6: Courbe d'étalonnage du mercure pour des concentration variant de 0-10 ng/ml

Ainsi on dispose des conditions opératoires d'analyse du mercure par génération de vapeur froide couplée à un spectromètre d'absorption atomique. Ces conditions vont être utilisées pour analyser du mercure dans des minéralisats de sédiments marins.

L'optimisation de la méthode de minéralisation sera réalisée sur un sédiment de référence.

Méthodes de minéralisation du mercure dans les sédiments

La minéralisation avec des acides concentrés et oxydants à pour but de détruire la matière organique, de libérer le mercure et de le dissoudre sous son état le plus oxydé Hg^{2+} .

Il convient aussi, au cours de la minéralisation, d'éviter les pertes de mercure qui ont pour origine la formation de composés volatils comme $HgCl_2$.

De nombreuses méthodes de minéralisation existent dans la littérature, nous avons choisi d'en tester cinq dans notre laboratoire.

1^{ère} méthode: HNO_3/HCl (9/1) [8]

- Peser 0.2g de sédiment sec dans un réacteur en Téflon
- Ajouter 3ml de HNO_3/HCl (9/1) bien fermer et laisser une nuit à température ambiante.
- Chauffer à 50°C pendant une heure.
- Filtrer si nécessaire et jauger à 50 ml.

2^{ème} méthode: HNO_3/HCl (3/1) [9]

- Peser 0.5g de sédiment
- Ajouter 9 ml HNO_3 et 3 ml HCl
- Chauffer jusqu'à décoloration
- Refroidir et ajouter 5 ml de $K_2Cr_2O_7$
- Filtrer si nécessaire et jauger à 50 ml

3^{ème} méthode: H_2SO_4/HNO_3 (2/1) [10, 11]

- A 0.5g de sédiment on ajoute 10 ml HNO_3 et 20 ml H_2SO_4
- Chauffer à 60°C pendant une heure
- Refroidir et ajouter 1 ml de $KMnO_4$
- Filtrer si nécessaire et jauger à 50 ml

4^{ème} type: H_2SO_4/HNO_3 (1/2) [12]

- Ajouter à 0.2g de sédiment 4ml HNO_3 et 2ml H_2SO_4
- Chauffer à 60°C pendant une heure
- Refroidir, filtrer si nécessaire et jauger à 50 ml

5^{ème} type: HNO_3/HF [13]

- A 50 mg de sédiment on ajoute 0.4 ml HNO_3 + 2ml HF
- Chauffer à 125°C pendant 1h et 30 mn
- Après refroidissement, ajouter 1.9g de H_3BO_3 et jauger à 25 ml

Remarque : pour avoir une bonne homogénéité dans la prise d'essai, nous avons utilisé quatre fois la masse donnée dans la référence [13]

Toutes ces méthodes indiquées dans la littérature ont été essayées sur un sédiment de référence BCSS-1. Néanmoins la littérature cite des attaques par micro-ondes focalisées [14] non disponible dans notre laboratoire. Les résultats obtenus sont rassemblés sur le tableau I dans lequel les valeurs

des concentrations du mercure ([Hg] donnée) sont données avec un intervalle de confiance à 95% calculé à partir de l'expression $T = s.t(P, f)$ [15].

T : domaine de dispersion

s : variation standard

t : facteur « Student »

P : certitude statistique

f : nombre des degrés de liberté

Ce tableau montre que seules les deux méthodes de minéralisation du mercure par le mélange HNO_3/HCl donnent un taux de recouvrement compris dans le domaine indiqué par la référence. Pour la suite de notre travail nous avons choisi l'attaque par HNO_3/HCl (3/1) étant donné qu'on utilise moins d'acide nitrique.

Tableau I: Résultats relatifs aux divers protocoles d'attaque du mercure dans les sédiments marins (application sur un sédiment de référence BCSS-1)

Milieu d'attaque	[Hg] trouvée (ng/g)	[Hg] dans BCSS1 (ng/g)	Conclusion
HNO_3/HCl (9/1)	124 ± 13	129 ± 12	acceptable
HNO_3/HCl (3/1)	134 ± 2	129 ± 12	acceptable
$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (2/1)	110 ± 15	129 ± 12	non acceptable
$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (1/2)	74 ± 4	129 ± 12	non acceptable
HNO_3/HF (2/1)	96 ± 4	129 ± 12	non acceptable

RESULTATS ET DISCUSSIONS

La méthode de minéralisation choisie est appliquée sur des échantillons prélevés dans des stations près des ports du Golf de Tunis. Les résultats sont présentés dans le tableau II.

Tableau II: Application du protocole d'attaque choisi sur des échantillons prélevés des ports de Tunis, Radès et la Goulette

Stations	St1 (Station de référence)	St2	St3	St4	St5	St6
[Hg] (ng/g)	306 ± 6	344 ± 4	329 ± 2	341 ± 9	383 ± 4	893 ± 4

Le tableau II présente les moyennes des résultats de 3 attaques et de 15 lectures pour chaque attaque. Chaque valeur est donnée avec son intervalle de confiance au niveau 95%. Il apparaît clairement que la station 6 est relativement la plus contaminée. Les stations 2,3,4,5 sont comparables et proches de la station de référence n°1. Seule la station 6 admet, un résultat supérieur à la limite toléré par les normes internationales soit 500 ng/g. [16]

CONCLUSION

L'analyse du mercure dans les sédiments par spectrométrie d'absorption atomique nécessite un traitement préalable de l'échantillon et une optimisation des paramètres opératoires du générateur de vapeur froide. Ainsi parmi 5 protocoles de minéralisation proposés par la littérature une seule a été retenue après une optimisation basée sur la justesse des résultats. Les conditions opératoires optimisées sont appliquées sur les minéralisats de quelques échantillons prélevés des stations des ports du Golf de Tunis nous ont permis de constater que la concentration du mercure est comprise entre 300 et 900 ng/g.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] UNEP/IAEA/IOC/NOAA *Standard and Reference Materials for Marine Pollution*, 1990, Manuals and guides, UNESCO.
- [2] D. Mee et B. Oregioni, 1991, Intercomparaison of trace element measurements in marine sediments SDM-2/TM. Report N°49 IAEA prepared in collaboration with UNEP.
- [3] J. Sanjuan et D. Cossa, *IFREMER*, 1993, rapport 93. 12.
- [4] S.J. Evans, M.S. Johnson et R.T. Leah, 1986, University of Liverpool. U.K.. Varian instruments at work, N° AA-60.
- [5] E. Rothery. 1989, VGA-76 Operation Manual Pub. N°85-100577-00, Varian Techtron pty.
- [6] K. Brodie, B. Frary, B. Sturman et L. Voth, 1983, Varian Instruments at Work. N° AA-38.
- [7] S. J. Evans, M. S. Johnson and R. T. Leah, 1986, Varian Instruments at Work. N°. AA-60.
- [8] UNEP/IAEA *Référence. Methods for Marine Pollution Studies*, 1985, N°26 (draft), UNEP.
- [9] K. A. Elrich et A. J. Horowitz.. Varian instrument at work, 1987, N° AA-72.
- [10] UNEP/IOC/IAEA *Référence for Marine pollution Studies*. 1995; N° 63, UNEP.
- [11] D. Mc Grath. *The Science of Total Environment*. 1995, 164, 125-133.
- [12] N. S. Bloom et E. A. Crecelius. *Mar. Chem.* 1987, 21, 337-390.

- [13] J. R. Toth et J. D. Ingle. *Anal. Chem. Acta.* **1977**, *92*, 409-412.
- [14] P. Thomas. *Spectra Analyse.* **1996**, *189*, 27-30.
- [15] D. S. Moore, G. P. Mc Cabe, Introduction to the practice of statistics, ed, W. H. Freeman and company, **1989**, 595-604.
- [16] Document de la FAO FIRI Rapport 471, **1992**, Organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture. Rome.