

CEA 1901 - FRANÇOIS H., VETTIER M. C., MOSER Y.

DOSAGE DES VAPEURS DE MERCURE DANS L'AIR. APPLICATION A UNE SURVEILLANCE D'AMBIANCE (1961).

Sommaire. - Les auteurs ont étudié une technique permettant le piégeage total et l'analyse précise des vapeurs de mercure dans l'atmosphère, dans le but d'une application à une surveillance d'ambiance.

La méthode analytique qui a été employée est particulièrement sensible et permet de déterminer à plus ou moins 2 pour cent le micro-gramme de mercure dans un échantillon de 1000 litres d'air. La durée totale de libération peut être estimée à 2 h. 30 environ, analyse incluse. Les opérations sont simples et peuvent être faites par un personnel spécialisé après un court entraînement.

CEA 1901 - FRANÇOIS H., VETTIER M. C., MOSER Y.

THE DOSAGE OF MERCURY VAPOURS IN AIR. APPLICATION TO AN ATMOSPHERIC CONTROL (1961)

Summary. - The authors have studied a technique making it possible to trap completely the mercury vapours in the atmosphere and to analyse them with precision ; their object is an application to an atmospheric control.

The analytical method used is particularly sensitive and makes possible the determination of 1 micro-gram of mercury in a 1000 litre sample of air with an accuracy of ± 2 per cent. The total time for the operation can be estimated to be about 2 1/2 hours, including the analysis. The operations are straightforward and can be carried out by specialised personnel after a short training.

PREMIER MINISTRE

**COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE**

**DOSAGE DES VAPEURS DE MERCURE DANS L'AIR
APPLICATION A UNE SURVEILLANCE D'AMBIANCE**

par

H. FRANÇOIS, M. C. VETTIER, Y. MOSER

Rapport CEA N° 1901

**CENTRE D'ÉTUDES
NUCLÉAIRES DE SACLAY**

Service de Contrôle des Radiations
et de Génie Radioactif

DOSAGE DES VAPEURS DE MERCURE DANS L'AIR
APPLICATION A UNE SURVEILLANCE D'AMBIANCE

par

H. FRANCOIS, M.C. VETTIER, Y. MOSER

DOSAGE DES VAPEURS DE MERCURE DANS L'AIR
APPLICATION A UNE SURVEILLANCE D'AMBIANCE

Nous avons étudié une technique permettant le piégeage total et l'analyse, aussi précise que possible, des vapeurs de mercure dans l'atmosphère, dans le but d'une application à une surveillance d'ambiance.

Si les troubles causés par inhalation de vapeurs de mercure sont bien décrits dans la littérature, il n'en est pas de même des doses susceptibles de provoquer l'hydrargyrisme.

Nous avons rassemblé dans le tableau n° 1 les limites maximales admissibles qui ont été publiées ou qui nous ont été communiquées par différents auteurs.

TABLEAU N° 1

Auteurs	Références	Doses en microgrammes/m ³
SHEPHERD M. et ses collaborateurs	[1]	100
STOCK A.	[2]	2 à 3
Ministère Tchécoslovaque de la Santé Publique	[3]	50
SERGEANT, DIXON et LIDZEY	[4]	100
Docteurs VIDAL et HUGOT citant :	[5]	
FABRE	[6]	60
SIMONIN	[7]	100
DEROBERT	[8]	820

L'examen de ce tableau montre que les divergences entre les valeurs données sont trop importantes pour rendre possible le choix d'une limite.

Une mise au point a été publiée récemment par ASER et ROTHSTEIN [9].

D'après cette étude il semble que les travaux de NEAL et de ses collaborateurs qui étudient l'action des vapeurs de mercure sur des groupes de personnes travaillant dans l'industrie du feutre, conduisent à des conclusions intéressantes. La limite admissible serait de 100 microgrammes par m³ d'air. Mais cette limite ne peut être considérée comme une limite parfaite de sécurité. Ces auteurs constatent en effet que des accidents surviennent lorsque le personnel

séjourne durant de longues périodes dans des atmosphères contenant 80 à 150 microgrammes par m³.

Nous avons relevé la statistique suivante (tableau n° 2) qui a été établie pour un personnel exposé de façon continue à des doses de l'ordre de 80 microgrammes par m³.

Durée de l'exposition	Pourcentage d'accidents
9 ans	1,0
10 à 19 ans	6,5
plus de 20 ans	10,0

M. TRUFFERT [10] nous a conseillé d'adopter 100 microgrammes par m³. Cette valeur étant généralement admise par les toxicologues.

A la suite de cette enquête, et dans l'état actuel des connaissances, nous pensons qu'il est raisonnable de choisir comme limite maximale admissible la valeur donnée par ASER et ROTHSTEIN.

Cette valeur est établie sur une statistique faite pendant plus de 20 années par des auteurs très spécialisés dans une industrie utilisant journallement le mercure métallique.

De plus, cette valeur est très voisine de celle qui nous a été indiquée par M. TRUFFERT et est en bon accord avec les résultats des travaux de SHEPHERD et SERGEANT et

de SIMONIN [1], [4], [7].

PIEGEAGE ET ANALYSE DES VAPEURS DE MERCURE

La limite maximale admissible étant extrêmement faible, il convient d'utiliser une méthode analytique aussi sensible et aussi précise que possible. De plus le piégeage des vapeurs de mercure doit être total. Il est nécessaire que l'analyse utilise un mode opératoire simple pouvant être exécuté par un personnel non spécialisé. Les résultats doivent être connus rapidement.

Nous avons tenté de mettre au point un appareillage et un ensemble de manipulations répondant à ces conditions.

Aucune des techniques utilisant le barbotage ou le lavage à contre-courant dans une colonne à anneaux de RASCHIG ne s'est révélée satisfaisante. Nous avons pu constater des erreurs de l'ordre de 30 à 40% dues à la fixation incomplète des vapeurs de mercure dans les pièges.

Les adsorbants solides, mouillés ou non par des solutions oxydantes sont d'une bonne efficacité mais ces systèmes conduisent à des processus analytiques beaucoup trop compliqués.

C'est à la suite de ces constatations que nous avons songé à utiliser une méthode de piégeage à très basse température.

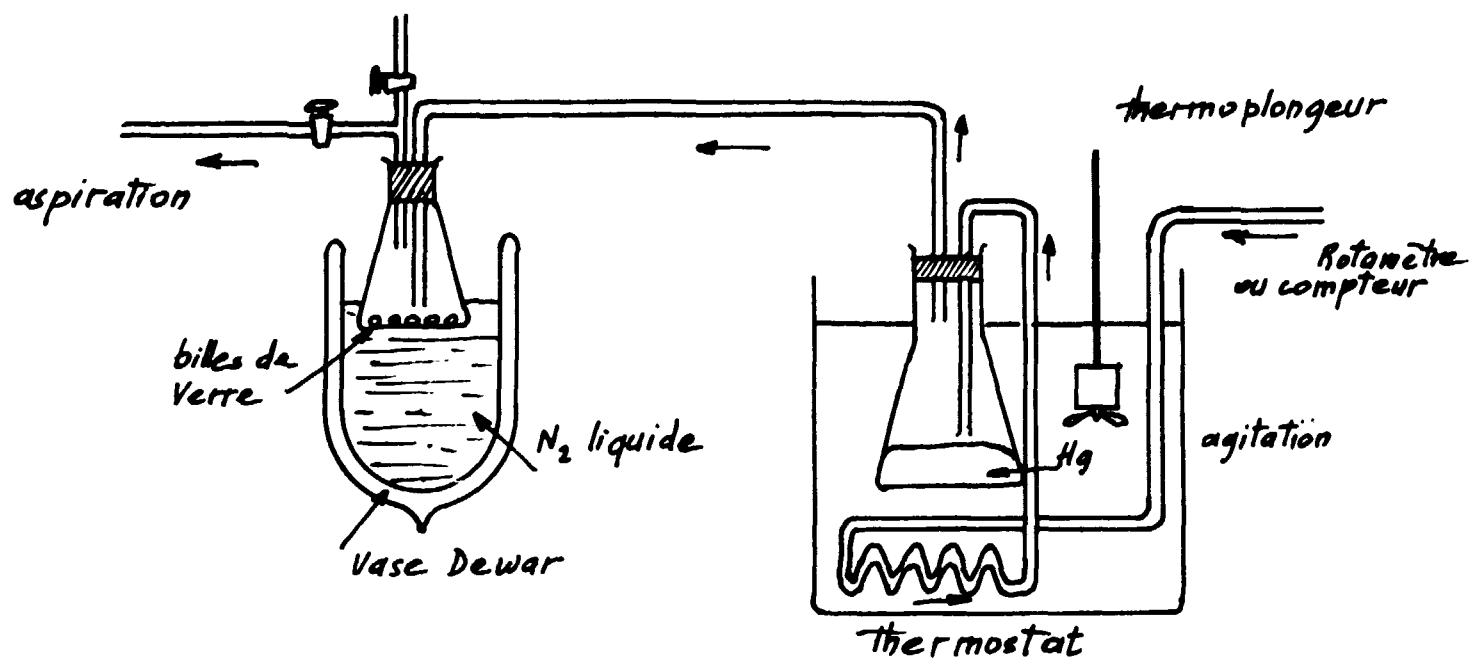
Le piège se compose d'un erlenmeyer à large col dont le fond est tapissé de billes de verre sur une épaisseur de 5 mm environ. Le tube d'arrivée de l'air à analyser mesure 15 mm de diamètre utile. Un ajutage permet l'évacuation de l'air et l'introduction d'un mélange oxydant destiné à faire passer le mercure en solution à la fin du prélèvement. L'ensemble est placé dans un vase DEWAR qui est rempli d'azote liquide.

L'appareillage que nous avons utilisé pour faire cette étude se compose :

- d'un rotamètre,
 - de plusieurs échangeurs de température,
- et
- d'un récipient maintenu à température constante où l'air se charge de vapeurs de mercure,
- et enfin
- le piège à air liquide.

L'ensemble de l'appareil, excepté le piège et le rotamètre, est plongé dans un bain thermostaté par un thermoplongeur et muni d'un système d'agitation (fig. 1)

Nous avons pu vérifier la totale efficacité du piège en faisant des groupes mesures systématiques sur des pièges disposés en série.



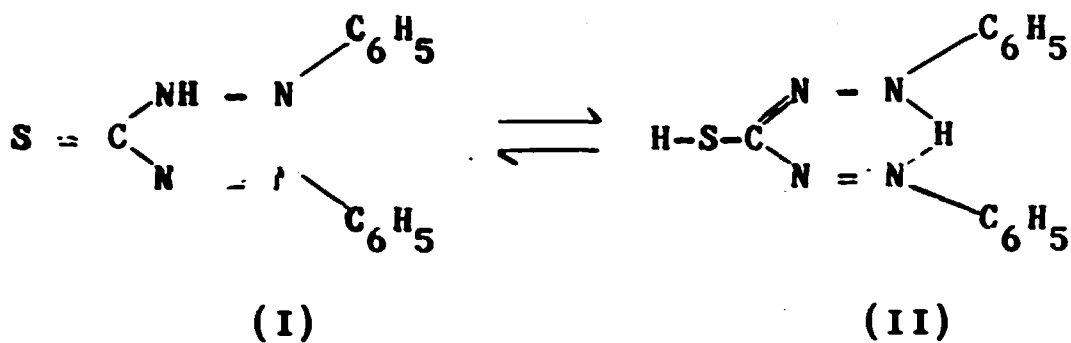
Appareillage d'étude

Fig. 1

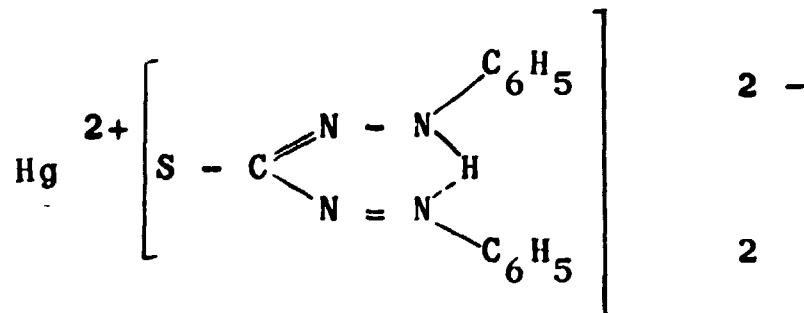
PRINCIPE DE L'ANALYSE

Nous utilisons le complexe coloré que forme avec le mercure, la diphenylthiocarbazone.

Ce complexe est selon H. IRVING [11] et ses collaborateurs un sel de la forme thio-enolique (II) de la diphenylthiocarbazone.



correspondant à la formule suivante (1)



La diphenylthiocarbazone en solution dans le chloroforme ou dans le tétrachlorure de carbone extrait le mercure contenu dans une solution aqueuse pour donner le dithizonate de mercure.

L'analyse par mesure photométrique directe est difficile. Nous avons constaté que le dithizonate subissait une décoloration photochimique très rapide. Le phénomène a été décrit et étudié par W.O. WINKLER [12]. L'emploi de tétrachlorure de carbone soigneusement bidistillé, et l'addition d'acide acétique ralentissent considérablement cette décomposition.

Nous avons voulu éviter aux utilisateurs l'usage des techniques d'extraction qui sont longues et délicates.

Le dosage photocolorimétrique du dithizonate formé et de la dithizone en excès est difficilement applicable à une surveillance d'ambiance. La dithizone subit des oxydations

(1) Cette formule est différente de celles qui avaient été proposées par FISHER [14] formes thioenolique et forme thiocetone.

et son titre varie avec le temps. Dans ces conditions il faudrait préparer chaque jour une nouvelle solution et faire un étalonnage préalable.

En fait nous nous sommes affranchis de la concentration initiale de la dithizone en reprenant la méthode de J.P. REITH et W. GERRISTMA [13] que nous avons adaptée à notre problème.

On constate en effet que pour une longueur d'onde voisine de 500 m μ , l'absorption de la dithizone est pratiquement négligeable par rapport à l'absorption du dithizonate. Au contraire, vers 610 m μ la dithizone absorbe davantage que le dithizonate (courbe n° 1).

$$D = \log \frac{I_0}{I} \text{ (densité optique à 500 m}\mu\text{)}$$

$$D' = \log \frac{I_0'}{I'} \text{ (densité optique à 610 m}\mu\text{)}$$

ϵ 'Dit	coefficient d'extinction de la dithizone à 610 m μ		
ϵ Dit	"	"	" 500 m μ
ϵ Hg	"	"	" 500 m μ
ϵ 'Hg	"	"	" 610 m μ

l = longueur de la cuve utilisée

On aura à 500 m μ :

$$D_{500} = \epsilon_{Hg} l C_{Hg} + \epsilon_{Dit} l C_{Dit} \quad (1)$$

Et à 610 mμ :

$$D_{610} = \epsilon'_{Hg} l C_{Hg} + \epsilon'_{Dit} l C_{Dit} \quad (2)$$

De (1) et (2), on tire :

$$C_{Hg} = \frac{\epsilon'_{Dit} D - \epsilon_{Dit} D'}{\epsilon_{Hg} \epsilon'_{Dit} - \epsilon_{Dit} \epsilon'_{Hg}} \quad (3)$$

Nous avons déterminé les coefficients d'extinction du dithizonate et de la dithizone en remarquant que ces composés suivent la loi de BEER dans le domaine de concentration qui nous intéresse. Les valeurs des coefficients d'extinction sont un peu supérieures aux valeurs publiées par REITH et GERRISTMA (tableau n° 2)

Produits	ϵ (REITH et GERRISTMA) [13]	ϵ (FRANCOIS et collaborateurs)
<u>Dithizone</u>		
$\lambda = 610 \text{ m}\mu$	0,270	0,300
$\lambda = 500 \text{ m}\mu$	0,079	0,092
<u>Dithizonate de mercure</u>		
$\lambda = 610 \text{ m}\mu$	0,004	0,008
$\lambda = 500 \text{ m}\mu$	0,322	0,460

N.B. La densité optique est proportionnelle à la concentration c , à la longueur de la cuve l et au coefficient d'extinction.

$$D = \epsilon l c$$

Si la loi de BEER est suivie ϵ correspond à la pente de la droite représentative de la fonction $D = f(c)$.

Dans l'équation (1) posons :

$$\epsilon_{\text{Hg}} \epsilon'_{\text{Dit}} - \epsilon_{\text{Dit}} \epsilon'_{\text{Hg}} = \Delta$$

$$\text{Posons : } \frac{1}{\Delta} = K$$

et

$$\epsilon'_{\text{Dit}} D - \epsilon_{\text{Dit}} D' = \Lambda$$

$$\text{on obtient : } C_{\text{Hg}} = K \Lambda$$

En utilisant les résultats obtenus en mesurant une série d'étalons, on peut tracer la courbe $C_{\text{Hg}} = K \Lambda$ (courbe n° 2) en appliquant la formule :

$$\Lambda = 0,300 D_{500} - 0,092 D_{610} \text{ pour } K = 7,3$$

Pour faciliter la lecture et connaître immédiatement le résultat, il est possible en faisant varier la concentration de la dithizone libre pour une concentration constante de mercure de tracer la courbe n° 3, c'est-à-dire :

$$D_{610} = f(D_{500})$$

Nous obtenons une série de droites parallèles, à partir desquelles nous déduisons le réseau n° 4 en portant en abscisses les concentrations et en ordonnées les valeurs de D_{500} . Chaque droite correspond à une valeur donnée de D_{610} . Le nomogramme se lit en sélectionnant la valeur de D_{610} jusqu'à la valeur conjuguée de D_{500} . On obtient immédiatement en abscisses la valeur de C_{Hg} .

MODE OPERATOIRE

Réactifs.

a) Préparation de la solution de dithizone.

Dissoudre 0,250 g de dithizone dans 50 cm³ de tétrachlorure de carbone fraîchement bidistillé (couper têtes et queues de distillation). Extraire ensuite par quatre fois 100 cm³ d'ammoniaque $\frac{N}{100}$; acidifier à l'acide chlorhydrique $\frac{1}{2}$.

Redissoudre dans trois fois 20 cm³ de tétrachlorure de carbone. Laver à l'eau permutée, décantier et filtrer sur papier filtre. Amener à 1 000 cm³ avec du tétrachlorure de carbone et ajouter 5 cm³ d'alcool éthylique. On obtient une meilleure conservation en utilisant un récipient de stockage en verre coloré soigneusement bouché et maintenu au réfrigérateur.

b) Les étalons sont préparés en dissolvant du chlorure mercurique et en opérant par dilutions sulfuriques pour obtenir une gamme de concentration comprise entre 0,4 γ/cm^3 et 3 γ/cm^3 .

c) Préparation des solutions d'attaque. Ces solutions sont préparées en ampoules de 100 cm³ ou de 50 cm³ d'une solution contenant 50% de $\text{MnO}_4\text{K} \frac{N}{10}$ et 50% de $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}$.

d) Préparer une solution d'hydroxylamine saturée et une solution d'acide acétique à 30%.

DÉSCRIPTION DE L'APPAREILLAGE (fig. n° 2)

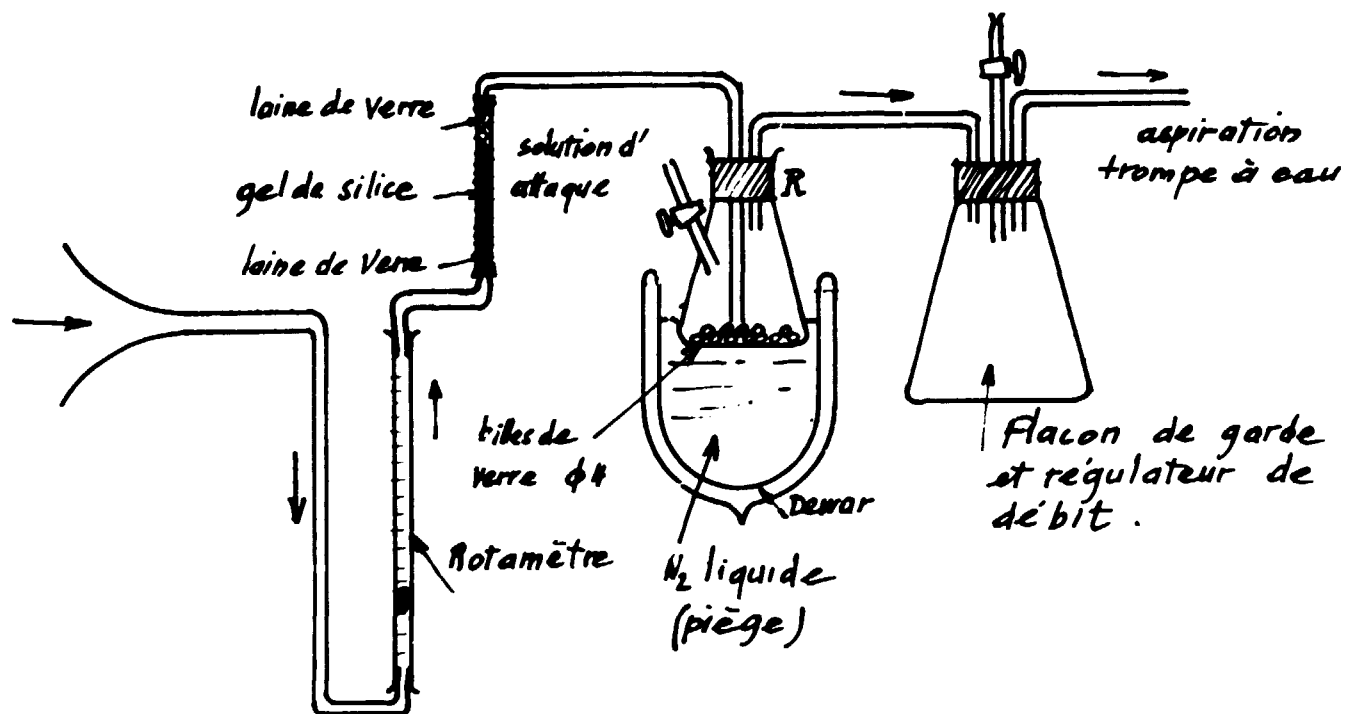


Fig. 2

Le montage est réalisé en tube de verre de diamètre intérieur 6 mm. L'air est aspiré à la sortie de l'appareil par une trompe à eau ou une petite pompe à membrane. L'air à analyser passe dans un rotamètre puis dans un filtre à gel de silice avant d'entrer dans le piège à azote liquide.

Le piège se compose d'un erlenmeyer de 1 000 cm³ à large col rodé sur lequel est fixé l'ajutage de sortie. Un ajutage latéral, comprenant un rodage et un robinet, permet d'adapter l'ampoule qui contient le liquide d'attaque.

Le fond du piège est tapissé de billes de verre.

Un erlenmeyer placé à la sortie du circuit d'analyse, permet par un système de trois tubulures, de jouer le rôle de récipient de garde et de régulateur de débit.

L'ensemble de l'appareil est d'un encombrement très réduit et peut être facilement transporté.

MARCHE D'UNE ANALYSE

On refroidit le fond du piège en plaçant le vase DEWAR à une hauteur convenable par rapport au niveau de l'azote liquide. Après cinq minutes, le refroidissement est suffisant et on commence l'aspiration. On règle le débit grâce au rotamètre et au système de régulation. Le passage de 200 litres d'air, dure 25 minutes environ.

Dès l'arrêt de l'aspiration, le DEWAR est abaissé. Après quelques minutes on introduit la solution d'attaque et on agite.

ANALYSE

- pipeter 10 cm³ de la solution,
- ajouter quelques gouttes de la solution d'hydroxylamine et 1 cm³ d'acide acétique à 30%,
- procéder à l'extraction par 10 cm³ de la solution de dithizone,
- agiter, décantier et filtrer rapidement,
- faire la mesure de la densité optique à 500 et 610 mμ.

On peut faire une lecture directe en utilisant le nomogramme n° IV. Pour la longueur d'onde 610 m μ , on obtient une densité D' et pour 500 m μ , une densité optique D. On lit alors directement la concentration qu'il suffit de multiplier par V (volume de solution d'attaque) pour connaître la concentration des vapeurs de mercure dans le volume d'air analysé.

CONCLUSION

La méthode analytique que nous employons est très sensible et permet de déterminer avec une précision de $\pm 2\%$, le microgramme de mercure dans un échantillon de 1 000 litres d'air. La lecture de densités optiques à deux longueurs d'onde et l'utilisation du nomogramme, permettent de s'affranchir du vieillissement des solutions de dithizone.

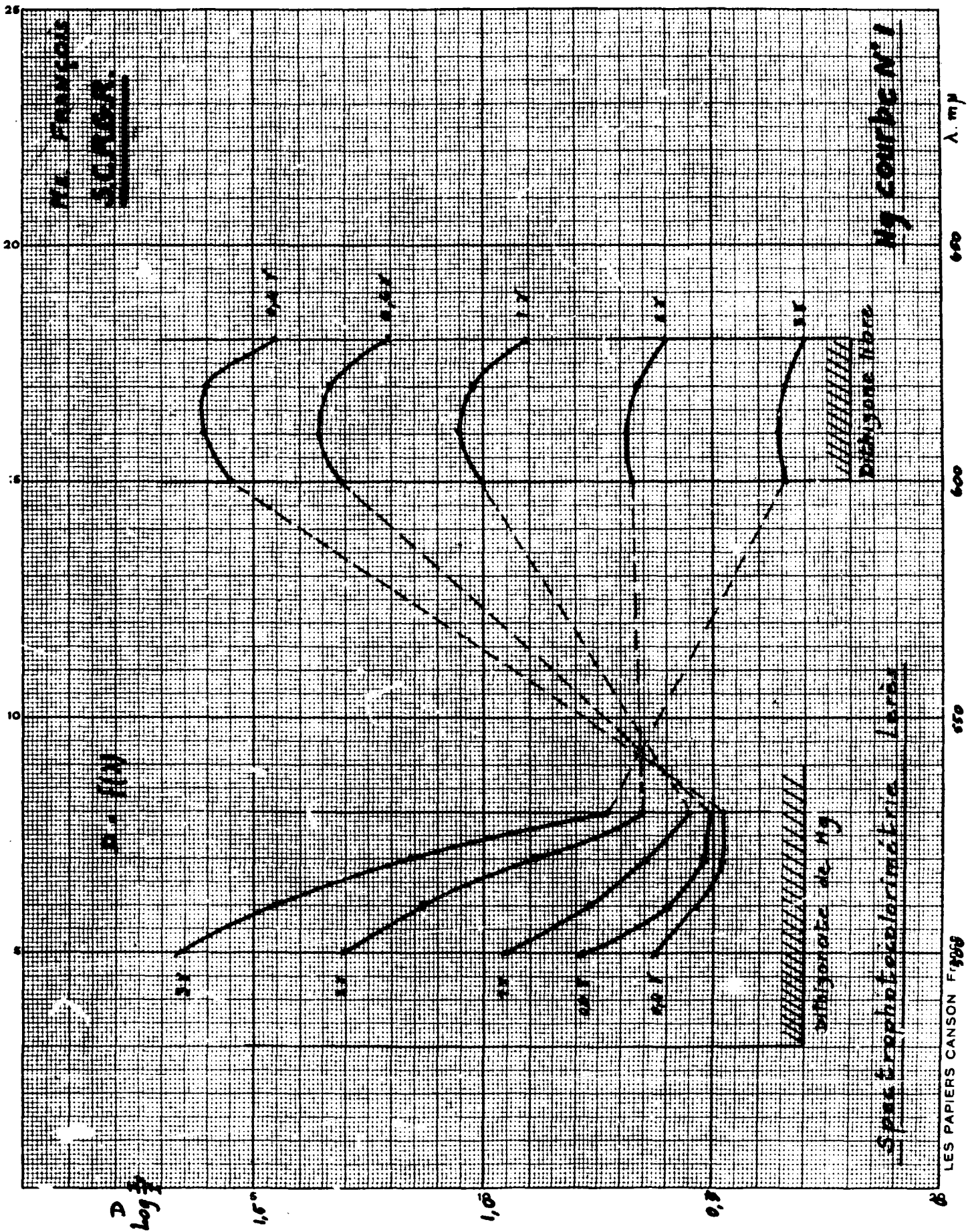
Ces solutions délicates à préparer peuvent ainsi être conservées et utilisées en totalité sans inconvénient.

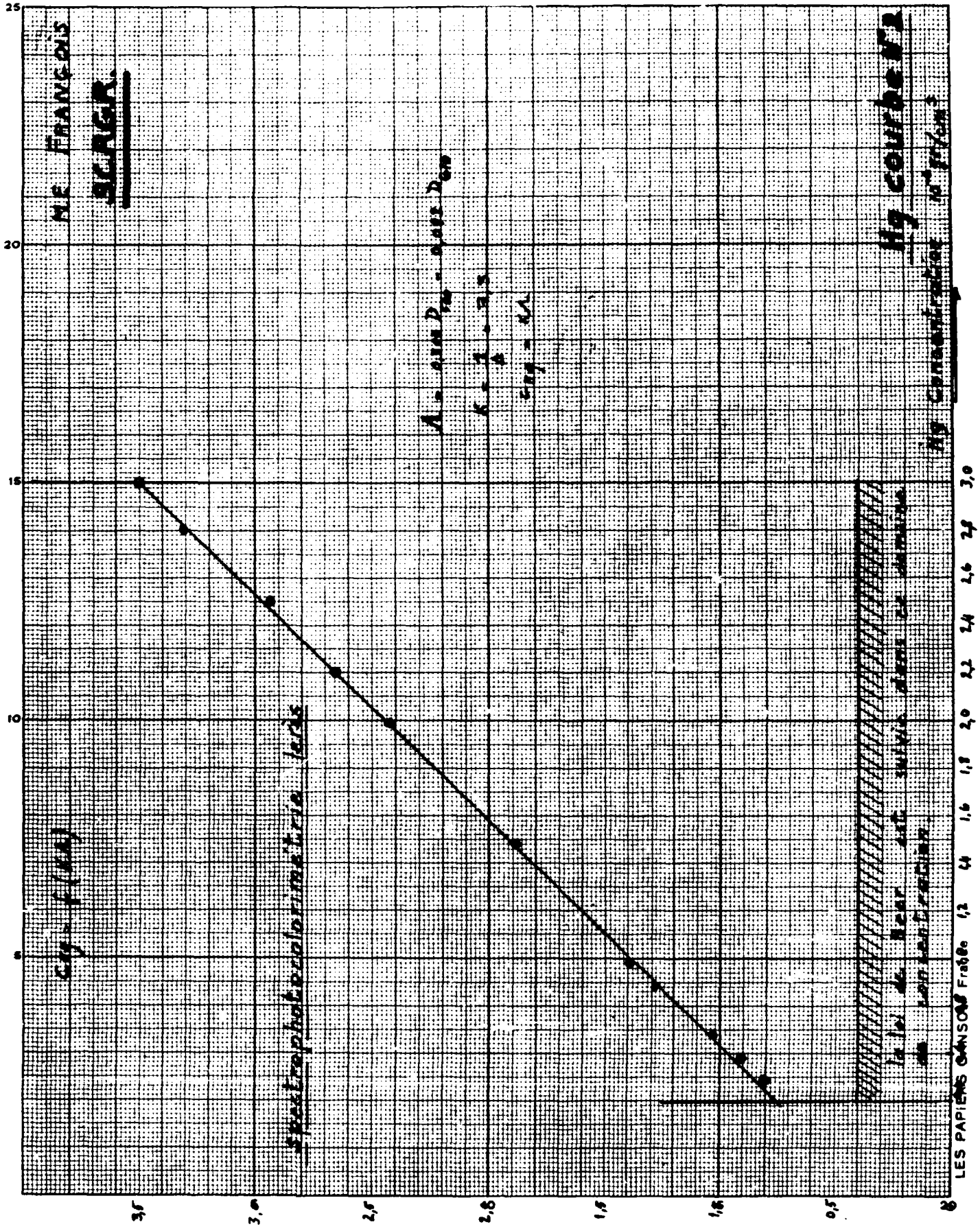
La durée totale de l'opération peut être estimée à 2 heures 30 environ, analyse incluse. La durée effective du travail de manipulation est de l'ordre de 15 minutes. Les opérations sont simples et peuvent être faites par un personnel non spécialisé, après un court entraînement.

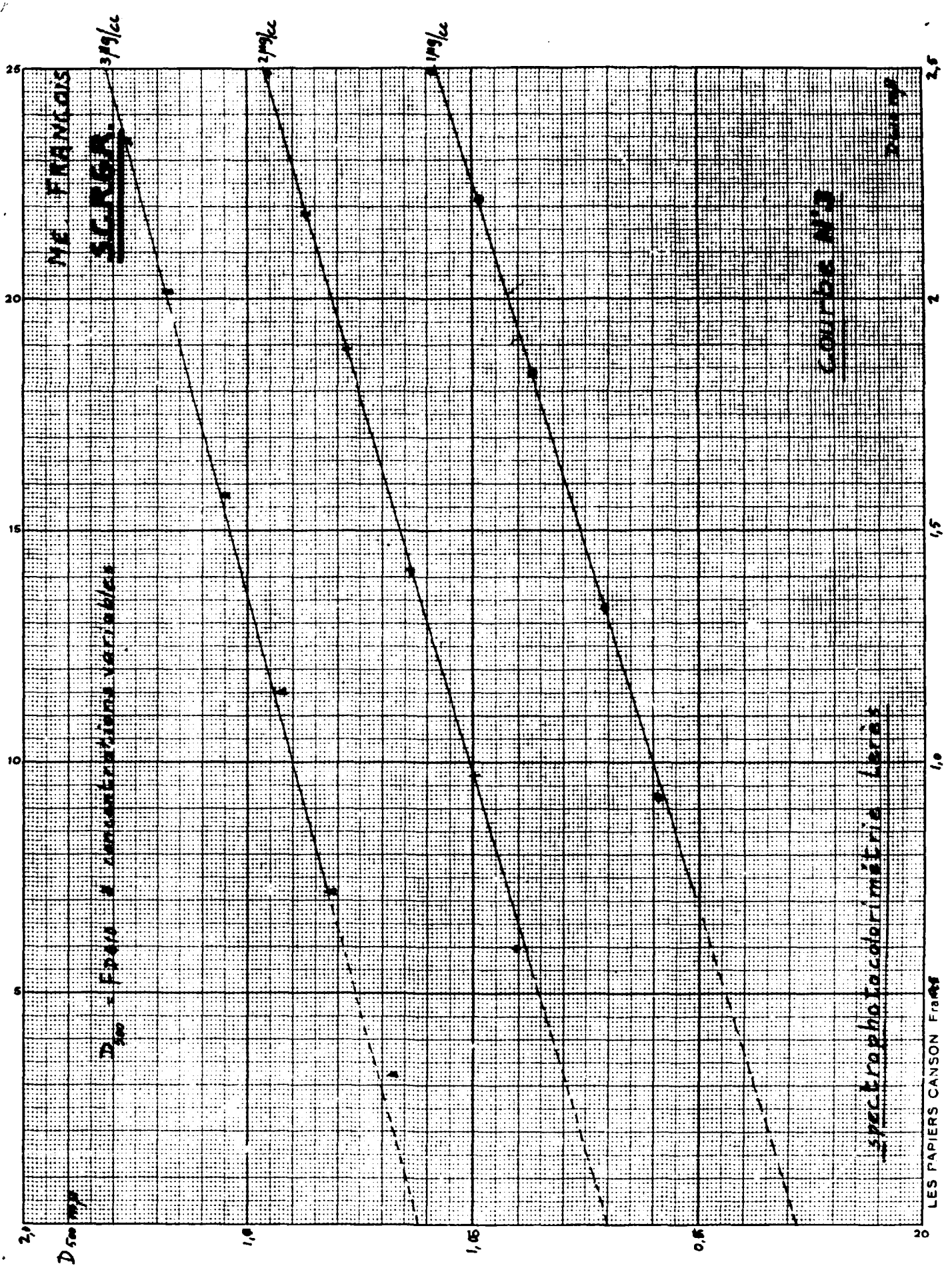
N.B. Les méthodes colorimétriques ont été réalisées sur le spectrophotocolorimètre enregistreur LERES.

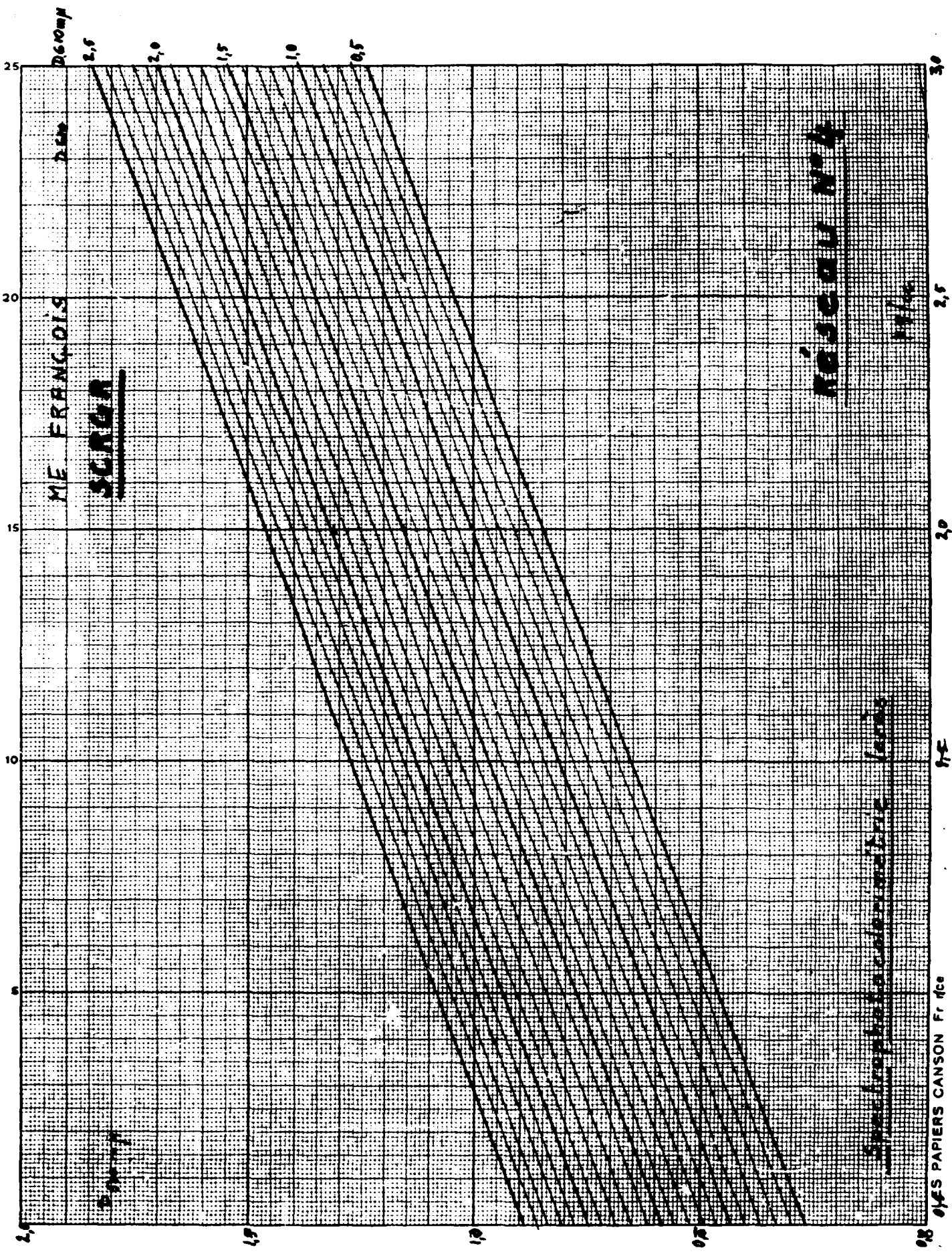
BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. SHEPHERD, Bur. Stand. J. Res. 26, 357-375, 1941
- [2] A. STOCK, Z. Phys. Chem. A 189, 63-09, 1941
- [3] Ministère Tchèqueoslovaque de la Santé Publique Pracovni Lekârstvi, 5, 103, 1953
- [4] G.A. SERGEANT, B.E. DIXON, R.G. LIDZEY, The Analyst, 82, 970, 27-33, 1957
- [5] VIDAL et HUGOT, Communication personnelle, C.E.N. Saclay
- [6] FABRE, Cours de la Faculté de Pharmacie de Paris
- [7] SIMONIN, Précis de Médecine du Travail, Maloine, Paris, 1950
- [8] DEROBERT, Intoxication et maladies professionnelles, Paris
- [9] ASER et ROTHSTEIN, At. Energy Project, NY, 11, 15, 1957
(UR 468)
- [10] P. TRUFFERT, Laboratoire Municipal, rue de Dantzig, Paris,
Communication personnelle
- [11] H. IRWING, S.J.H. COOKE, S.C. WOODGER, R.P.J. WILLIAMS,
J. Chem. Soc. 1847, 1949
- [12] W.O. WINKLER, J. Assoc. Official Agri. Chem. 23, 296, 1940
- [13] J.F. REITH et K.W. GERRISTMA, Rec. Trav. Chim. 64, 41, 1945
- [14] H. FISHER, Wiss. Veröffentlich Siemens Konzern, 4, 158, 1925









FIN