

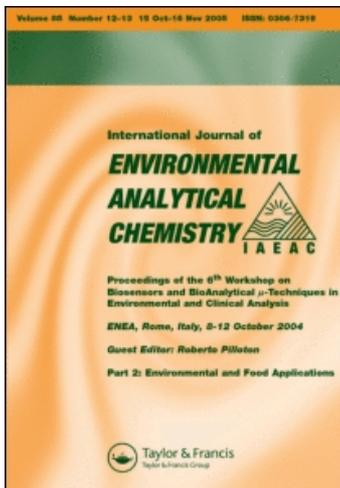
This article was downloaded by:

On: 18 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



International Journal of Environmental Analytical Chemistry

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713640455>

Déposition du Chlorure de Mercure à la Surface des Eaux

F. Cupelin^a; J. CL. Landry^a

^a Service Cantonal d'écotoxicologie, Geneva, Switzerland

To cite this Article Cupelin, F. and Landry, J. CL.(1988) 'Déposition du Chlorure de Mercure à la Surface des Eaux', *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 32: 3, 269 – 278

To link to this Article: DOI: 10.1080/03067318808079117

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03067318808079117>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Déposition du Chlorure de Mercure à la Surface des Eaux

F. CUPELIN and J.-CL. LANDRY

Service Cantonal d'écotoxicologie, 1211 Geneva, Switzerland

Dedicated to Prof. W. Haerdi on the occasion of his 60th birthday.

(Received 13 August 1987; in final form 22 August 1987)

The present work had as its objective the determination of the deposition rate of mercuric chloride. The laminar film model used in this study gave a value of 19 ± 3 cm/min for the deposition rate.

KEY WORDS: Mercuric chloride, deposition rate.

Le but de ce travail a été de déterminer la vitesse de déposition du chlorure de mercure II. Le modèle utilisé a été celui d'un film laminaire. La vitesse de déposition mesurée est de 19 ± 3 cm/min.

MOTS CLES: Chlorure de mercure II, vitesse de déposition.

INTRODUCTION

Les composés gazeux et les particules présents dans l'atmosphère sont en partie éliminés à la surface de la terre par un ensemble de réactions que l'on appelle déposition.

Ces dernières années, de nombreuses études ont été consacrées à la détermination quantitative de la déposition de la plupart des polluants d'origine anthropogénique.^{1,2} Par contre, la déposition des

principaux composés mercuriés retrouvés dans l'atmosphère, Hg, HgCl₂, Hg(CH₃)₂, Hg(CH₃) est mal connue. En opposition à cette connaissance sommaire, la spéciation et la mesure quantitative des composés mercuriés dans l'atmosphère a fait l'objet de nombreux travaux.^{3,4}

Parmi les espèces identifiées dans l'atmosphère, les composés de Hg(II) jouent un rôle prépondérant, mis en évidence notamment par les travaux sur le mercure dans l'eau de pluie. Ces éléments nous ont incités à entreprendre l'étude de la déposition du chlorure de mercure.

METHODOLOGIE

La détermination de la vitesse de déposition à l'interface air/eau peut être estimée par le modèle du film laminaire⁵ qui admet de part et d'autre de l'interface une couche laminaire. La réalisation expérimentale de ce modèle est appelée "cuve agitée". Elle a été utilisée avec succès pour la détermination de la vitesse de déposition du dioxyde de soufre⁶ et celle du dioxyde d'azote.⁷

Pour un régime stationnaire l'équation de Fick peut s'écrire:

$$F = -\theta \frac{\Delta C}{\Delta X}$$

où θ est la constante de diffusion (cm²/min)

X la distance à l'interface (cm)

F flux de HgCl₂ transféré à l'interface (mole/cm² · min)

C concentration de HgCl₂ dans la phase gazeuse (mole/cm³).

Le modèle du film laminaire est, de plus, subordonné aux hypothèses suivantes:

- 1° Le système hétérogène, atmosphère-hydrosphère, est régi par une circulation turbulente des deux côtés de l'interface.
- 2° Il existe une couche limite des deux côtés de l'interface, d'épaisseur uniforme, où l'écoulement est laminaire.
- 3° Le transfert a lieu à travers une surface plane illimitée.
- 4° Le volume de la couche limite est négligeable par rapport au volume de la phase adjacente.

On obvie à la difficulté de mesure ΔX , en définissant l'ensemble des paramètres des phases aqueuse et vapeur.

Dans le cas du modèle de la cellule agitée on peut définir la vitesse de déposition par

$$v = \frac{F}{C}$$

où v est la vitesse de déposition de HgCl_2 (cm/min)

C s'écrit:

$$C = \frac{M_1}{D_1 + D_2}$$

où M_1 est le débit massique de $(\text{HgCl}_2)_{\text{vap}}$ passant au-dessus de l'interface air/eau (nmole/min) et D_1 , le débit de gaz correspondant (L/min),

et D_2 le débit d'air de dilution (L/min).

La mesure du flux de $(\text{HgCl}_2)_{\text{vap}}$, F , se fait par l'intermédiaire de l'évolution de la concentration de Hg(II) , $C(\text{Hg}_{\text{aq}})$, dans la phase aqueuse

$$F = \frac{\Delta Q}{S \cdot \Delta t}$$

où ΔQ est la variation au nombre de mole de HgCl_2 ayant traversé la surface, S , de l'interface par unité de temps, Δt (min).

$$\Delta Q = \Delta C(\text{Hg}_{\text{aq}}) \cdot V$$

où V est le volume de la solution aqueuse.

La déposition de HgCl_2 dans la phase aqueuse, M_2 (pmole/min), s'écrit:

$$M_2 = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = \frac{\Delta C(\text{Hg}_{\text{aq}}) \cdot V}{\Delta t}$$

et

$$F = \frac{M_2}{S}$$

expérimentalement, la pente de la courbe $C(H_{g_{aq}}) = f(t)$ donne la valeur

$$\Delta C(H_{aq}) / \Delta t.$$

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation de la source de chlorure mercurique

Le dispositif expérimental utilisé à cette fin est représenté dans la Figure 1. Le chlorure de mercure utilisé est un sublimat Merck art. 4419.

Environ 10 g de $HgCl_2$ sont placés dans le ballon. Le réfrigérant alimenté en eau froide est placé au-dessus du ballon. Un courant

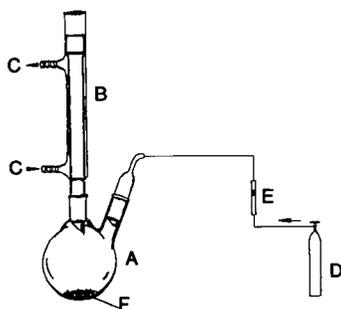


Figure 1 Préparation de la source de $HgCl_2$.

- A : ballon sphérique vol. 100 ml
- B : réfrigérant droit (20 cm de longueur)
- C : circuit de refroidissement eau froide
- D : cylindre d'air reconstitué
- E : débit-mètre, type: Krohne
- F : $HgCl_2$ solide.

d'air reconstitué balaye l'ensemble du dispositif à un débit de 2 L/min. Le chlorure mercurique est chauffé par un bec Bunsen. Lorsque les parois du réfrigérant sont recouvertes d'une couche homogène de chlorure mercurique solide (blanc), le réfrigérant est séparé du ballon. Un courant d'air reconstitué de 4 L/min est appliqué à travers le réfrigérant pendant 15 minutes afin d'éliminer les particules de HgCl_2 qui n'adhèrent pas suffisamment aux parois du réfrigérant.

Dosage du mercure Hg(II) en milieu aqueux

La solution étalon renferme

1 g/L de mercure sous forme de HgCl_2 dans de l'eau tridistillée.

La solution de chlorure d'étain est préparée en dissolvant

50 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Merck No. 7815 dans de l'acide chlorhydrique concentré (Merck No. 317) en chauffant légèrement si nécessaire.

On ajoute un granule d'étain métallique et on dilue à 500 mL avec de l'eau tridistillée.

Un spectrophotomètre d'absorption atomique Pye Unicam SP 2900 muni d'un générateur de vapeur Varian modèle 65 a servi aux dosages.

Un aliquot de la solution à analyser est complété à 10 mL avec de l'eau tridistillée et placé dans le générateur de vapeur. 1 mL de solution de SnCl_2 est ajouté; on agite pendant 90 secondes, puis les vapeurs de mercure sont chassées dans une cellule de quartz au moyen d'un courant d'azote au débit de 4 L/min.

Mesure de la vitesse de déposition

Le dispositif expérimental utilisé est représenté dans la Figure 2. Il est constitué d'un réfrigérant droit (source de HgCl_2), d'un dispositif de dilution des vapeurs de chlorure de mercure, d'une cuve de polarographie Metrohm qui sert de cuve de mesure. Un courant d'air reconstitué de débit D_1 traverse le réfrigérant et entraîne les vapeurs de HgCl_2 qui sont diluées par un courant d'air reconstitué secondaire de débit D_2 . Les débits d'air sont mesurés au moyen de débitmètres Vögtlin. La source de mercure et la cellule de mesure

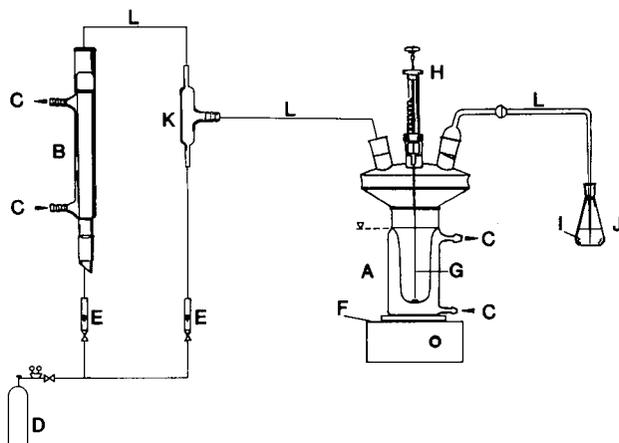


Figure 2 Dispositif expérimental utilisé pour la détermination de la vitesse de dépôt de $(\text{HgCl}_2)_{\text{vap}}$.

- A : cellule de mesure Metrohm
 - B : réfrigérant source $(\text{HgCl}_2)_{\text{vap}}$ (cf. Figure 1)
 - C : circuit eau thermostatée à $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$
 - D : cylindre air reconstitué
 - E : débit-mètre Vögtlin
 - F : agitateur magnétique (1 tour/s)
 - G : tuyau fin en téflon
 - H : seringue 1 mL pour prélèvements
 - I : 20 mL eau tridistillée
 - J : erlen 50 mL
 - K : mélangeur à 3 voies
 - L : circuit en verre
 - V : niveau de l'eau.
- } récupération des vapeurs

sont thermostatées à 25°C . L'aiguille d'une seringue prolongée d'un tube en téflon est plantée dans un septum sur un des cols de la cellule de mesure. Des aliquots sont prélevés dans la cellule au moyen de la seringue. L'air balayant la cellule de mesure sort par un des cols de la cellule et est conduit dans un erlenmeyer contenant de l'eau tridistillée. Un agitateur magnétique (vitesse de rotation d'environ un tour par seconde) permet l'homogénéisation de la solution.

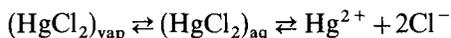
On étalonne d'abord le système de production du chlorure de

mercure en phase gazeuse. Pour cela, une cuve vide est fixée à la place de la cuve de mesure thermostatée. Le débit de l'air de dilution du mélange air et vapeur de HgCl_2 est réglé puis celui traversant la source de HgCl_2 . Toutes les 15 minutes on procède au prélèvement d'un aliquot dans l'erlenmeyer (cf. Figure 2) et à la mesure de la concentration du mercure. Dès que le débit de vapeur de chlorure de mercure est stationnaire, c'est-à-dire après environ 120 minutes, on remplace le récipient de verre par la cuve thermostatée (A) contenant 20 mL d'eau tridistillée. La surface de l'interface air/eau est de 5.72 cm^2 . La déposition du mercure est suivie en procédant à des prélèvements de 0.5 mL d'aliquots toutes les 30 minutes, puis à la mesure de la concentration du mercure.

RESULTATS ET DISCUSSION

Mélange air/vapeur de HgCl_2

L'efficacité de l'absorption de vapeur de HgCl_2 en milieu aqueux a été contrôlée en plaçant deux absorbeurs (flacons-laveurs) en série. La totalité de la vapeur de HgCl_2 est absorbée dans le premier absorbeur. C'est pourquoi, par la suite, nous n'avons placé qu'un erlenmeyer à la sortie de la cellule de mesure. Nous avons alors procédé à la mesure du débit massique de chlorure mercurique, M_1 . L'ensemble des résultats figure dans le Tableau 1 et dans la Figure 3. Le calcul de la masse de chlorure de mercure émise par la source est basé sur les réactions suivantes:



La concentration Hg^{2+} est déterminée.

Pendant une période d'environ une demi-heure, le débit massique en chlorure mercurique de la source est variable. Il y a une fixation de HgCl_2 sur les parois de verre du système jusqu'à l'obtention d'un équilibre. Cette adsorption est irréversible dans nos conditions expérimentales. Cela signifie que le passage d'un courant d'air ne permet pas de désorber les vapeurs de chlorure de mercure. Par contre, elle est réversible en milieu aqueux: par lavage des parois en verre, le mercure est éliminé. Après cette première période le débit massique en chlorure de mercure est constant. La quantité de

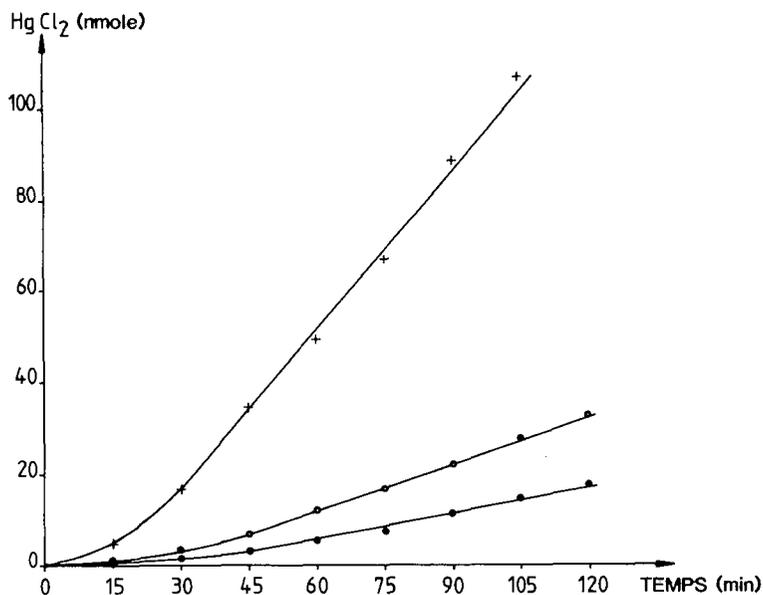


Figure 3 Masse de HgCl_2 émise par la source au cours du temps pour différents débits d'air d'entraînement. ● 0.25 L/min; ○ 0.5 L/min; + 1 L/min.

Tableau 1 Mesure du débit massique de la source de chlorure mercurique pour différents débits d'air. Masse de HgCl_2 émise par la source [nmole]

<i>T</i> (min)	Débit d'air [L/min]		
	0.25	0.50	1.00
0	0.00	0.00	0.00
15	3.20	4.97	27.1
30	7.10	14.3	60.4
45	12.9	25.6	126
60	19.7	40.9	182
75	27.4	62.2	224
90	40.5	80.3	325
105	52.3	100	392
120	65.6	119	—

T = durée d'entraînement de la vapeur de chlorure de mercure.

chlorure de mercure émis par la source permet de calculer la concentration de $(\text{HgCl}_2)_{\text{vap}}$ en tenant compte des débits d'entraînement et de dilution.

Vitesse de déposition du HgCl_2

Afin d'éviter une adsorption de chlorure de mercure sur les parois de verre de la cellule de mesure, celle-ci est placée dans le système dès l'instant où la concentration en vapeur de chlorure de mercure est constante. Le niveau de l'eau contenue dans la cellule est situé à la hauteur du rodage sphérique mâle faisant partie du couvercle de la cellule de mesure (cf. Figure 2).

Le calcul de la quantité de chlorure mercurique déposé à l'interface, puis dissous dans la phase aqueuse tient compte de la diminution du volume de la phase aqueuse provoquée par le prélèvement des aliquots. La cuve étant cylindrique, la surface ne varie pas. Les résultats obtenus pour différentes concentrations de vapeur de mercure dans la phase gazeuse sont donnés dans le Tableau 2. Les mesures ont permis de constater que la quantité de chlorure mercurique "déposé" dans la phase aqueuse est proportionnelle au temps.

Tableau 2 Mesure de la vitesse de déposition de $(\text{HgCl}_2)_{\text{vap}}$ pour un débit d'air de 1 L/min et un interface air/eau de 5.72 cm^2

D_1 L/min	D_2 L/min	M_1 n mole/ min	C p mole/ cm^3	M_2 p mole/ min	F p mole/ $\text{cm}^2 \cdot \text{min}$	v cm/ min
0.15	0.85	0.34	0.34	44	7.7	23
0.25	0.75	0.81	0.81	81	14.1	17
0.50	0.50	0.81	0.81	81	15.4	19
0.50	0.50	1.28	1.28	125	21.7	17
0.50	0.50	1.44	1.44	125	21.7	15
0.25	0.75	1.51	1.51	151	26.5	18
1.00	—	2.25	2.25	298	52.3	23

D_1 = débit d'air à travers la source de HgCl_2

D_2 = débit d'air de dilution

M_1 = débit massique de $(\text{HgCl}_2)_{\text{vap}}$

M_2 = déposition de (HgCl_2) dans la phase aqueuse

C = concentration de $(\text{HgCl}_2)_{\text{vap}}$ dans la phase gazeuse

F = flux de $(\text{HgCl}_2)_{\text{vap}}$ à l'interface F

v = vitesse de déposition de $(\text{HgCl}_2)_{\text{vap}}$ = $\frac{F}{C}$

Le flux de chlorure de mercure, F , calculé en tenant compte de la surface de l'interface est par conséquent constant au cours du temps pour une concentration donnée de chlorure de mercure dans la phase gazeuse.

La principale difficulté rencontrée au cours de la détermination de la vitesse de déposition est l'obtention, pendant une période d'environ 2 heures, d'un régime stationnaire, sans avoir de contamination de la phase aqueuse autre que la déposition du HgCl_2 à l'interface.

CONCLUSION

La vitesse de déposition du chlorure de mercure, mesurée expérimentalement au moyen du modèle de la "cellule agitée", est de 19 ± 3 cm par minute. Elle confirme les estimations précédemment publiées par Lindqvist³ qui utilise pour le calcul de la déposition des formes solubles du mercure, une vitesse de déposition comprise entre 6 et 30 cm par minute.

La vitesse de déposition élevée du chlorure de mercure suggère que celui-ci doit être rapidement éliminé de l'atmosphère, soit par lavage, soit par déposition humide, y compris à la surface des océans. En principe, de par ses propriétés chimiques, la déposition du chlorure de mercure dans les milieux aqueux naturels doit être contrôlée par la résistance dans la phase gazeuse.

Remerciements

Nous remercions Madame Anne-Lise Burer qui a participé à ce travail en mettant à disposition ses compétences et ses idées ainsi que Madame Arlette Jetzer pour son assistance technique.

References

1. G. A. Sehmel, *Atmos. Environ.* **14**, 983 (1980).
2. E. C. Voldner, *Atmos Environ.* **20**, 2101 (1986).
3. O. Lindqvist, *Tellus* **37B**, 136 (1985).
4. R. Dumarey, *Environmental Pollution B*, **10**, 277 (1985).
5. W. Lewis, *Ind. Eng. Chem.* **16**, 1215 (1974).
6. D. Spedding, *Atmos. Environ.* **6**, 583 (1972).
7. F. Cupelin, *Thèse No. 1796*, Ed. George, Université de Genève, 75 pp. (1977).