

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

DÉVELOPPEMENT D'UNE MÉTHODE DE DOSAGE
DU MERCURE DANS L'AIR À BASE D'HOPCALITE
PAR ANALYSE PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE

DANIEL LEYNI-BARBAZ
DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE ÉNERGÉTIQUE)
FÉVRIER 2001



**National Library
of Canada**

**Acquisitions and
Bibliographic Services**

**395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada**

**Bibliothèque nationale
du Canada**

**Acquisitions et
services bibliographiques**

**395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada**

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-65562-8

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

DÉVELOPPEMENT D'UNE MÉTHODE DE DOSAGE
DU MERCURE DANS L'AIR À BASE D'HOPCALITE
PAR ANALYSE PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE

présenté par : LEYNI-BARBAZ Daniel

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. KOCLAS Jean, Ph.D., président

M. ZIKOVSKY Lubomir, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. POISSANT Laurier, Ph.D., membre

À mes parents.

REMERCIEMENTS

Je tiens particulièrement à exprimer ma gratitude envers toutes les personnes qui par leur aide et leur présence m'ont permis de mener à terme ce projet.

Je remercie grandement le professeur Lubomir Zikovsky qui m'a accueilli dans son laboratoire et m'a permis de mener à terme ce projet. Je retiendrai de lui sa patience, ses conseils pédagogiques et sa bonne humeur ainsi que sa grande disponibilité. Je lui exprime donc mes plus grands remerciements et lui renouvelle toute ma sympathie.

Je tiens aussi à remercier le Docteur Greg Kennedy ainsi que Jean Saint-Pierre pour leurs conseils et leur assistance lors de mes expériences d'irradiation avec le SLOWPOKE-2.

Je tiens également à formuler de grands remerciements au Docteur Laurier Poissant d'Environnement Canada qui n'a pas hésité à partager son équipement de laboratoire dont l'appareil TEKRAN. Également, je tiens à remercier son assistant Martin Pilote pour son aide.

Je tiens aussi à remercier le professeur Robert Tardif du Département d'hygiène du travail et de l'environnement pour m'avoir prêté la pompe à prélèvement d'air pour réaliser cette étude.

Enfin, je tiens à remercier le professeur Daniel Rozon qui a su comprendre mon intérêt pour les sciences nucléaires.

RÉSUMÉ

L'analyse par activation neutronique (AAN) est utilisée pour doser le mercure dans divers échantillons relevant de l'environnement (eau, poisson, plantes, etc.). Pourtant, la mesure du mercure dans l'air demeure encore très peu étudiée par la technique AAN.

L'objectif de cette recherche était de développer une nouvelle méthode de dosage du mercure dans l'air, à base d'hopcalite (mélange de dioxyde de manganèse et d'oxyde de cuivre), par AAN avec le réacteur nucléaire SLOWPOKE-2 de l'École Polytechnique (Montréal, Québec, Canada).

Aux sites d'échantillonnage choisis (les bureaux d'Environnement Canada à Ville Saint-Laurent, l'Assomption et Saint-Anicet) un volume d'air déterminé était pompé à travers des tubes de verre contenant de l'hopcalite; puis, ce médium a été irradié sous un flux de neutrons d'environ 5×10^{11} neutrons/cm²/s dans le réacteur SLOWPOKE-2.

Les spectres des rayons gamma étaient recueillis à l'aide d'un détecteur au germanium. Des standards de mercure (Hg) et de sélénium (Se) irradiés étaient comptés à 279 keV pour Hg²⁰³, à 264 keV et à 279 keV pour Se⁷⁵, afin de permettre la détermination par la méthode semi-absolue de la quantité de mercure adsorbée.

Les résultats obtenus de mercure par la méthode AAN étaient ensuite comparés à ceux obtenus aux mêmes sites d'échantillonnage par la méthode de spectrofluorimétrie atomique à vapeur froide (SFAVF) au moyen d'un spectrofluorimètre de marque TEKRAAN © modèle 2537A.

Comme les pics d'énergie caractéristiques du Se⁷⁵ et du Hg²⁰³ avaient pu être observés dans les échantillons irradiés, cela indiquait que l'hopcalite était capable d'adsorber non

seulement le mercure mais aussi le sélénium. Mais, le sélénium était un interférent spectrale pour le mercure à 279 keV.

Les bureaux d'Environnement Canada présentaient des teneurs moyennes en mercure, obtenues par la méthode AAN, de $43.22 \text{ ng/m}^3 \pm 7.88\%$ comparativement à SFAVF où la valeur moyenne était de $41.35 \text{ ng/m}^3 \pm 7.29\%$. Pour chaque prise d'échantillonnage à ces bureaux, il n'y avait pas de différence significative à 5%. Par contre, aux sites l'Assomption et Saint-Anicet, la moyenne des teneurs en mercure mesurée par AAN était significativement différente (avec un risque de 1% à 2%) comparativement à la SFAVF.

En conclusion, l'AAN est une méthode efficace ne demandant pas de traitement chimique pour doser le mercure dans l'air. Toutefois, toute présence de sélénium dans l'air se traduisait par une interférence spectrale avec le mercure à 279 keV.

Pour les concentrations de mercure supérieures à la limite de détection, qui est de l'ordre de 14 ng/m^3 , l'AAN est une méthode sensible mais cesse de l'être lorsque les concentrations sont plus faibles.

ABSTRACT

Neutron activation analysis (NAA) is often used to quantify mercury in environmental samples (water, fishes, plants,...). Nevertheless, determination of mercury in air by NAA was rarely used in the past.

The purpose of this work was to develop a new method of determination of mercury in air, using hopcalite (mix of manganese dioxide and copper oxide) and NAA with SLOWPOKE-2 nuclear reactor of École Polytechnique (Montreal, Québec, Canada).

Several sampling sites (Offices of Environment Canada, Ville Saint-Laurent, l'Assomption and Saint-Anicet) were selected. Known volumes of air were pumped through glass tubes containing hopcalite which was irradiated by neutrons (flux of 5×10^{11} neutrons/cm²/s).

Gamma spectra were collected by a germanium detector. The irradiated standards of mercury (Hg) and selenium (Se) were counted at 279 keV peak for Hg²⁰³, at 264 keV peak and at 279 keV peak for Se⁷⁵, in order to determine adsorbed quantities of mercury by the semi-absolute method.

The results obtained with NAA method were compared with those of cold vapour atomic fluorescence spectrophotometry (CVAFS) method (apparatus TEKRAAN © 2537A).

The Selenium and Mercury were adsorbed by hopcalite because the specific peaks of Se⁷⁵ and Hg²⁰³ were founded in specimens. But there was a spectral interference between selenium and mercury at 279 keV peak.

The mean of mercury concentrations in Offices of Environment Canada was 43.22 ng/m³ $\pm$ 7.88% from NAA method versus 41.35 ng/m³ $\pm$ 7.29% from CVAFS method. There

were no significant differences for each sampling at these offices. But for l'Assomption and Saint-Anicet sites, there were significant differences between the mean concentrations of mercury by NAA method (error risks between 1% and 2%) versus CVAFS method.

In conclusion, NAA is an efficient method for the monitoring of mercury in air. However there was spectral interference between selenium and mercury at 279 keV peak. When concentrations of mercury are superior to detection limit which is approximately 14 ng/m^3 , then NAA is an efficient method but when they are less, then it is not.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	iv
REMERCIEMENTS.....	v
RÉSUMÉ.....	vi
ABSTRACT.....	viii
TABLE DES MATIÈRES.....	x
LISTE DES TABLEAUX.....	xv
LISTE DES FIGURES.....	xviii
LISTE DES SIGLES ET DES ABRÉVIATIONS.....	xix
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I - LE MERCURE.....	2
1.1 Historique.....	2
1.2 Toxicité du mercure.....	2
1.3 Propriétés physiques et chimiques du mercure.....	6
1.4 Le mercure atmosphérique.....	10
1.5 Le cycle du mercure.....	13
1.5.1 Le cycle global du mercure.....	17
1.5.2 Les cycles régionaux et locaux du mercure.....	19
1.5.3 Les processus atmosphériques du mercure.....	20

1.5.3.1	Les émissions dans l'atmosphère.....	20
1.5.3.2	La transformation et le transport atmosphérique.....	21
1.5.3.3	La déposition.....	22
1.5.3.4	Les ré-émissions dans l'atmosphère.....	25
1.5.4	Le devenir terrestre et aquatique du mercure.....	25
1.5.4.1	Le mercure dans les sols.....	26
1.5.4.2	La captation de mercure par les plantes et les animaux.....	27
1.5.4.3	Le mercure dans l'écosystème d'eau douce.....	29
1.5.4.4	Le devenir du mercure dans l'environnement marin.....	31
1.6	Les principales méthodes existantes de dosage du mercure dans l'air.....	31
1.6.1	Méthode de dosage du mercure dans l'air ambiant.....	31
1.6.2	Méthode de dosage du mercure dans les rejets à l'atmosphère.....	37
1.6.3	Méthode de dosage du mercure selon NIOSH.....	43
1.6.4	Méthode de dosage du mercure par spectrofluorimétrie atomique à vapeur froide (SFAVF).....	43
CHAPITRE II - L'ACTIVATION NEUTRONIQUE.....		47
2.1	Rappel sur la structure de l'atome.....	47
2.2	Rappel de terminologie.....	49
2.3	La radioactivité.....	51
2.4	Les différents types de rayonnements.....	52
2.4.1	Le rayonnement alpha (α).....	52
2.4.2	Le rayonnement bêta (β).....	53
2.4.3	Le rayonnement gamma (γ).....	55
2.4.4	Le rayonnement neutronique (n).....	56
2.5	Principe de l'analyse par activation neutronique	57
2.5.1	La méthode absolue.....	62
2.5.2	La méthode relative.....	63
2.5.3	La méthode semi-absolue.....	64

2.6	Effet d'ombre.....	65
2.7	Activité gamma.....	67
2.8	Interactions des rayons gamma avec la matière.....	68
2.8.1	L'absorption photoélectrique.....	68
2.8.2	La diffusion Compton.....	71
2.8.3	La production de paires.....	74
2.9	Bruit de fond.....	76
2.10	Interférences.....	77
2.11	Le temps mort.....	79
2.12	Conditions d'irradiation, de désactivation et de comptage.....	79
2.13	Erreurs statistiques.....	83
2.14	Limite de détection.....	84
CHAPITRE III - MATÉRIEL ET MÉTHODOLOGIE.....		87
3.1	Matériel.....	87
3.1.1	Le réacteur SLOWPOKE-2.....	87
3.1.1.1	Caractéristiques propres au réacteur.....	92
3.1.1.2	Caractéristiques propres au système d'irradiation.....	92
3.1.1.3	Caractéristiques propres à la piscine.....	93
3.1.2	Le système de comptage des rayons gamma.....	93
3.1.3	Le logiciel PCA utilisé pour déterminer les taux d'activation des échantillons.....	95
3.1.4	Le support catalytique.....	95
3.1.5	La pompe de prélèvement de l'air.....	96
3.1.6	L'instrument TEKRAN ©.....	97
3.2	Méthodologie.....	97
3.2.1	Procédure d'échantillonnage.....	97
3.2.1.1	Sites d'échantillonnage.....	98
3.2.1.2	Mode de prélèvement des échantillons.....	99

3.2.2	Procédure expérimentale pour l'analyse par activation neutronique.....	100
3.2.2.1	Préparation des échantillons pour l'activation.....	100
3.2.2.2	Préparation des standards pour l'activation	101
3.2.2.3	Préparation d'un tube contrôle d'hopcalite pour l'activation....	102
3.2.2.4	Irradiation des échantillons.....	102
3.2.2.5	Irradiation des standards.....	104
3.2.2.6	Irradiation du tube contrôle d'hopcalite pour l'activation.....	104
3.2.2.7	Comptage des gamma des échantillons irradiés.....	104
3.2.2.8	Comptage des gamma des standards irradiés.....	105
3.2.2.9	Comptage des tubes contrôles d'hopcalite.....	105
3.2.3	Procédure expérimentale pour la SFAVF.....	106
3.2.4	Méthodes de calcul utilisées pour traiter les données obtenues de l'analyse par activation neutronique.....	106
3.2.4.1	Données d'analyse des standards de mercure.....	107
3.2.4.2	Données d'analyse des standards de sélénium.....	108
3.2.4.3	Détermination de la limite de détection.....	109
3.2.4.4	Détermination de la teneur de sélénium dans les échantillons d'Environnement Canada.....	109
3.2.4.5	Détermination de la teneur de mercure dans les échantillons d'Environnement Canada.....	110
3.2.5	Méthodes statistiques pour comparer les deux méthodes, SFAVF et AAN.....	111
CHAPITRE IV - RÉSULTATS.....		113
4.1	Résultats de l'analyse par activation neutronique.....	113
4.1.1	Résultats des standards de mercure.....	113
4.1.2	Résultats des standards de sélénium.....	116
4.1.3	Résultats des échantillons.....	119
4.2	Résultats de la SFAVF.....	139

4.3	Résultats statistiques de la comparaison entre les teneurs moyennes des deux méthodes, SFAVF et AAN.....	144
CHAPITRE V - DISCUSSION.....		146
CONCLUSION.....		152
RÉFÉRENCES.....		153

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Principaux isotopes du mercure.....	9
Tableau 4.1 : Condition d'analyse des standards de mercure.....	114
Tableau 4.2 : Données d'analyse des standards de mercure à 279 keV.....	115
Tableau 4.3 : Condition d'analyse des standards de sélénium.....	116
Tableau 4.4 : Données d'analyse des standards de sélénium à 264 keV.....	117
Tableau 4.5 : Données d'analyse des standards de sélénium à 279 keV.....	118
Tableau 4.6A: Condition d'analyse des tubes d'échantillonnages d'hopcalite vierges.....	121
Tableau 4.6B: Données d'analyse à 264 keV et à 279 keV (pic du mercure Hg^{203}) des tubes d'échantillonnage d'hopcalite vierges.....	121
Tableau 4.7A: Détermination de la limite de décision et de la limite de détection à 279 keV (correspondant au pic du mercure Hg^{203}) des tubes d'échantillonnage d'hopcalite vierges.....	122
Tableau 4.7B: Détermination de la limite de décision et de la limite de détection à 264 keV (correspondant au pic du sélénium Se^{75}) des tubes d'échantillonnage d'hopcalite vierges.....	122
Tableau 4.8 : Condition d'analyse des blancs de terrain prélevés des bureaux d'Environnement Canada.....	123
Tableau 4.9 : Condition d'analyse des échantillons prélevés des bureaux d'Environnement Canada.....	124
Tableau 4.10 : Condition d'analyse des blancs de terrain prélevés aux sites extérieurs d'Environnement Canada.....	125
Tableau 4.11 : Condition d'analyse des échantillons aux sites extérieurs d'Environnement Canada.....	126
Tableau 4.12 : Données d'analyse des blancs de terrain prélevés des bureaux d'Environnement Canada.....	127

Tableau 4.13 : Données d'analyse des échantillons prélevés des bureaux d'Environnement Canada.....	128
Tableau 4.14 : Données d'analyse des blancs de terrain prélevés aux sites extérieurs d'Environnement Canada.....	129
Tableau 4.15 : Données d'analyse des échantillons aux sites extérieurs d'Environnement Canada.....	130
Tableau 4.16 : Détermination de la portion de sélénium présent dans les blancs de terrain prélevés des bureaux d'Environnement Canada.....	131
Tableau 4.17 : Détermination de la portion de sélénium présent dans les échantillons prélevés des bureaux d'Environnement Canada.....	132
Tableau 4.18 : Détermination de la portion de sélénium présent dans les blancs de terrain prélevés aux sites extérieurs d'Environnement Canada.....	133
Tableau 4.19 : Détermination de la portion de sélénium présent dans les échantillons aux sites extérieurs d'Environnement Canada.....	134
Tableau 4.20 : Détermination du mercure adsorbé dans les blancs de terrain prélevés des bureaux d'Environnement Canada.....	135
Tableau 4.21 : Détermination du mercure adsorbé dans les échantillons prélevés des bureaux d'Environnement Canada.....	136
Tableau 4.22 : Détermination du mercure adsorbé dans les blancs de terrain aux sites extérieurs d'Environnement Canada.....	137
Tableau 4.23 : Détermination du mercure adsorbé dans les échantillons aux sites extérieurs d'Environnement Canada.....	138
Tableau 4.24 : Données compilées de l'analyse du blanc de terrain mesuré par SFAVF dans les bureaux d'Environnement Canada.....	140
Tableau 4.25 : Données compilées de l'analyse des échantillons mesurés par SFAVF dans les bureaux d'Environnement Canada.....	140
Tableau 4.26 : Données compilées de l'analyse des échantillons mesurés par SFAVF aux sites extérieurs d'Environnement Canada.....	141

Tableau 4.27 : Tableau comparatif des teneurs en mercure dans les échantillons d'Environnement Canada, entre AAN et SFAVF.....	142
Tableau 4.28 : Tableau comparatif de la teneur en mercure du blanc de terrain d'Environnement Canada, entre AAN et SFAVF.....	143
Tableau 4.29 : Résultats statistiques de la comparaison des teneurs moyennes en mercure dans les échantillons d'Environnement Canada, entre AAN et SFAVF.....	145

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 :	Cycle global du mercure.....	15
Figure 1.2 :	Comparaison des inventaires et des flux de mercure pré-industriel et actuel.....	16
Figure 1.3 :	Cycle du mercure dans les lacs d'eau douce.....	28
Figure 1.4 :	Montage d'échantillonnage du mercure dans l'air ambiant.....	34
Figure 1.5 :	Montage analytique pour le dosage du mercure particulaire dans l'air ambiant.....	35
Figure 1.6 :	Montage analytique pour le dosage du mercure gazeux (élémentaire) dans l'air ambiant.....	36
Figure 1.7 :	Train d'échantillonnage du mercure gazeux élémentaire rejeté dans l'atmosphère.....	40
Figure 1.8 :	Train d'échantillonnage du mercure particulaire rejeté dans l'atmosphère.....	41
Figure 1.9 :	Montage analytique pour le dosage du mercure rejeté dans l'atmosphère.....	42
Figure 1.10 :	Diagramme de la circulation de l'air échantillonné au travers de l'appareil TEKRA [®]	46
Figure 2.1 :	Interaction d'un rayonnement gamma avec un électron lié dans l'absorption photoélectrique.....	69
Figure 2.2 :	Interaction d'un rayonnement gamma avec un électron libre dans l'effet Compton.....	72
Figure 3.1 :	Assemblage du réacteur SLOWPOKE-2 avec cœur, réflecteur et tubes d'irradiation.....	90
Figure 3.2 :	Système pneumatique d'irradiation du réacteur SLOWPOKE-2	91

LISTE DES SIGLES ET DES ABRÉVIATIONS

AAN	: Analyse par activation neutronique
SLOWPOKE	: Safe Low Power Critical experiment
B.E.S.T	: Bureau d'Étude sur les Substances Toxiques
t_i	: Temps d'irradiation
t_d	: Temps de désactivation
t_c	: Temps de comptage

INTRODUCTION

Le mercure est un élément très toxique pour l'humain nécessitant un suivi rigoureux en matière de santé publique. Plusieurs méthodes chimiques et physico-chimiques de dosage du mercure dans les tissus biologiques et dans l'environnement existent déjà, dont l'analyse par activation neutronique. L'objectif de cette présente étude consiste donc dans le développement d'une nouvelle méthode de dosage du mercure dans l'air en utilisant un mélange de dioxyde de manganèse et d'oxyde de cuivre (mélange encore appelé hopcalite) comme médium et en appliquant une irradiation sur les échantillons avec le réacteur nucléaire SLOWPOKE-2 de l'École Polytechnique (Montréal, Québec, Canada). Les mesures des échantillons obtenues par la méthode de l'activation neutronique sont comparées à celles obtenues par la méthode de spectrofluorimétrie atomique à vapeur froide au moyen d'un spectrofluorimètre de marque TEKRAM © modèle 2537A des Processus atmosphériques des toxiques d'Environnement Canada de Ville Saint-Laurent (Ville Saint-Laurent, Québec, Canada).

CHAPITRE I

LE MERCURE

1.1 Historique

La découverte du mercure dans un vase du tombeau de Kurna en Égypte par Schliemann en 1891 indique que les Égyptiens savaient déjà utiliser ce métal quinze ou seize siècles avant Jésus-Christ. Plus tard, dans des papyrus grecs trouvés à Thèbes, le nom de vif-argent a été plusieurs fois mentionné. Vers 700 avant Jésus-Christ, les Phéniciens utilisaient le mercure pour extraire et purifier l'or. Le mercure était connu des Grecs, vers 350 avant Jésus-Christ. Ainsi, Aristote a mentionné dans son *De anima* que le mercure ne peut se solidifier car il contient beaucoup d'air et d'eau (Duval, 1968, n° 1). Il lui a donné le nom d'argent liquide qui peut être préparé en triturant une pâte de cinabre et de vinaigre dans un mortier de cuivre avec un pilon de fer (ces métaux déplacent le mercure) (Lamure, 1962, n° 2). C'est dans l'ouvrage *Historia naturalis* de Pline l'Ancien que se découvre la désignation latine du mercure : Hydrargyrum (Duval, 1968, n° 1). Cet origine transparaît encore aujourd'hui dans le symbole du mercure, Hg, attribué en 1814 par Berzelius. Au Moyen-Âge, les alchimistes croyaient même possible la transmutation du mercure en or au moyen de la pierre philosophale. Albert Le Grand réussit pour la première fois la synthèse du cinabre en sublimant un mélange de mercure et de soufre (Lamure, 1962, n° 2).

1.2 Toxicité du mercure

La toxicité du mercure et de ses composés est connue depuis longtemps. La pensée traditionnelle des médecins du XVI^{ème} siècle était que le mercure administré sous n'importe quelle forme soit toxique (Goldwater, 1972, n° 3). Ainsi, Paracelse

Théophraste, médecin et alchimiste suisse du XVI^{ième} siècle, a même mentionné la pathologie causée par l'empoisonnement au mercure (Bidstrup, 1951, n° 4). Comme l'histoire du mercure dans la pratique médicale au XVI^{ième} siècle est lié à l'histoire de la Syphilis, l'application des médicaments mercuriels dans le traitement de cette maladie vénérienne a continué au XVII^{ième} siècle et au XVIII^{ième} siècle à être le terrain de contre-verse entre les mercurialistes et les anti-mercurialistes (Goldwater, 1972, n° 3). Au XVIII^{ième} siècle, plusieurs empoisonnements furent signalés parmi la population de mineurs, fabricants de miroirs et alchimistes (Bidstrup, 1951, n° 4). Plus tard, au XIX^{ième} siècle, de nombreux cas de signalement sont rapportés dans plusieurs pays comme l'Angleterre et l'Espagne (Vroom, 1972, n° 5). Mais malgré les effets toxiques du mercure, les sels mercuriels ont continué depuis l'antiquité à être utilisés pour leurs aspects médicaux, par exemple dans le traitement de la syphilis (inhalation ou fumigation de vapeur de mercure) et des affections cutanées (Goldwater, 1972, n° 3; Farler, 1952, n° 6; Magos, 1975, n° 7). Ainsi, le début du XX^{ième} siècle marquera l'utilisation du chlorure de mercure, HgCl_2 , à des fins thérapeutiques comme diurétique et comme médicament de chimiothérapie (Webb, 1966, n° 8). Mais très vite à cause de la toxicité du mercure, tous les remèdes à base de sels mercuriels ont fini par être abandonnés.

Il semblerait que l'absorption par voie orale des quantités de mercure métallique liquide de l'ordre de 100 à 500 g soient rapidement éliminées par la voie rectale et les effets toxiques se réduiraient alors à l'inflammation du tube digestif et à de la diarrhée (Lamure, 1962, n° 2). Un cas d'exposition grave au mercure élémentaire a été rapporté en 1976 (Celli, 1976, n° 9). Un jeune boxeur de 14 ans a été hospitalisé 2 jours après avoir reçu une administration intraveineuse de 20 ml de Hg (environ 270 g). Le mercure s'est retrouvé dans les poumons causant des embolies, dans l'abdomen et dans le cœur (ventricule droit), entraînant une fatigue généralisée avec difficultés respiratoires. Finalement après 5 mois, le sujet s'est rétabli.

La toxicité concerne surtout les sels solubles minéraux de mercure et les ions mercuriques qui sont les mieux absorbés, donc plus toxiques que les composés organiques. Par exemple, la dose létale la plus petite (DL) chez l'humain pour le composé HgCl_2 est 29 mg/Kg (Stokinger, 1981-a, n° 10). Pour le composé HgI_2 largement non ionisé, la DL chez l'humain est de 357 mg/Kg (Stokinger, 1981-a, n° 10). De plus, lorsque le sel est monovalent, la toxicité est plus faible. Par exemple, la DL_{50} (dose létale pour 50% des sujets) orale pour le HgCl chez le rat est de 210 mg/kg. Pour le HgI , la DL_{50} orale chez la souris est de 110 mg/kg (Stokinger, 1981-a, n° 10). Comme le mercure a une affinité particulière pour les groupements thiols des protéines, il s'y fixe pour donner des albuminates de mercure solubles (Lamure, 1962, n° 2). Les composés mercuriques même peu solubles sont aussi très toxiques (Lamure, 1962, n° 2).

Le mercure très divisé ainsi que ses composés peuvent être absorbés par toutes les surfaces du corps et peuvent s'accumuler dans les tissus. Toutefois, leur taux d'absorption dépend de la forme chimique du mercure et de la nature du tissu absorbant. Mais, leur élimination par les reins, les intestins, la bile, la salive et le lait se fait très lentement (Lamure, 1962, n° 2).

La vapeur de mercure est toxique et l'empoisonnement chronique au mercure s'appelle l'hydrargyrisme. La principale voie d'entrée de cet empoisonnement est l'appareil respiratoire, du fait de la tension de vapeur relativement élevée du mercure (Lamure, 1962, n° 2; Goldwater, 1977, n° 11). La vapeur de mercure élémentaire inhalée est presque entièrement absorbée avec 75 % retenue (Joselow, 1972, n° 12). Environ 7% de vapeur de mercure élémentaire inhalée est exhalée (Abou-Donia, 1992, n° 13).

Le cerveau est l'organe le plus à risque dans une exposition à la vapeur de mercure. Dans les cas sévères d'empoisonnement, il peut y avoir dégénérescence spongieuse du cortex cérébral (Stokinger, 1981-a, n° 10).

Les symptômes de l'hydrargyrisme dépendent généralement du composé chimique, de la durée d'exposition, de la quantité inhalée. Les principaux symptômes sont les suivants :

perturbations émotionnelles et psychiques (irascibilité du sujet), perte de concentration mentale, dépression avec maux de têtes et perte de mémoire, perturbations neurologiques avec neuralgies, augmentation de la salivation avec inflammation et ulcération des gencives et de la muqueuse buccale, chute des dents, troubles digestifs, affaiblissement, douleurs musculaires et articulaires, perturbation puis arrêt de la sécrétion urinaire, urémie importante, modification de la formule sanguine, tremblements des membres évoluant en paralysie (Lamure, 1962, n° 2; Stokinger, 1981-a, n° 10).

Des études ont montré que des animaux (rats, lapins, singes) exposés à la vapeur de mercure (1 mg Hg/m^3) présentaient dix fois plus de mercure dans leur cerveau que les animaux ayant reçus la même quantité de mercure sous forme de sels mercuriques (par exemple, le nitrate de mercure) (Berlin, 1969, n° 14). La rétention du mercure élémentaire dans le cerveau est très long et le temps de demi-vie serait de l'ordre de l'année chez des travailleurs exposés quotidiennement (Stokinger, 1981-a, n° 10).

Une étude réalisée auprès de 5 volontaires humains ayant inhalé un mélange de mercure stable et de mercure radioactif (Hg^{203} et Hg^{197}) à la concentration $0.05 \text{ mg de Hg/m}^3$ pendant des périodes allant de 14 à 24 min, a montré que les sujets avaient retenu 74% de la vapeur de mercure. Trois jours après exposition, les temps de demi-vie moyens de clairance du mercure était de : 1.7 jours pour les poumons, 21 jours pour la tête, 64 jours pour la région rénale, 43 jours pour la poitrine (Hursh, 1976, n° 15).

Du mercure peut être aussi éliminé dans les urines et dans les fèces plusieurs mois après la fin de l'exposition à la vapeur de mercure, avec une concentration urinaire moyenne diminuant de façon logarithmique avec le temps (Stokinger, 1981-a, n° 10). Il semble que son temps de demi-vie chez l'humain soit d'environ 58 jours (Jaffe, 1983, n° 16).

Il ne semble pas y avoir de corrélation entre l'excrétion urinaire de mercure élémentaire et l'évidence clinique de l'empoisonnement au mercure parce que lors d'une exposition prolongée il y a une baisse de l'excrétion urinaire du mercure à cause notamment de dommages rénaux (Stokinger, 1981-a, n° 10).

1.3 Propriétés physiques et chimiques du mercure

Le mercure peut se trouver à l'état natif, en globules contenant un peu d'argent ou associé au cinabre avec une densité de 13.6 (Duval, 1968, n° 1). Il se présente sous la forme d'un métal argenté, liquide à la température normale (25°C). En combinaison avec le soufre, le mercure donne le cinabre ou sulfure de mercure HgS , de couleur rouge clair. Associé parfois au cinabre se trouve le calomel Hg_2Cl_2 ou chlorure mercureux. Il peut aussi arriver que le sélénium remplace le soufre du cinabre ce qui donne le composé HgSe appelé onofrite ou tiemannite. Combiné à l'oxygène, le mercure forme l'oxyde de mercure HgO , lequel existe aussi à l'état naturel.

Le mercure peut être retrouvé par exemple sous forme d'élément métallique liquide, sous forme de vapeur dans l'air, sous forme de mercure inorganique I et II ou encore sous forme d'alkyl-mercure et de phényl-mercure. Stable à l'air et à l'eau, il ne l'est cependant pas avec les alcalins et les acides, à l'exception de HNO_3 concentré. De plus, avec une tension de vapeur (0,1601 Pa à 20°C) qui l'amène à se vaporiser rapidement une fois exposé à l'air libre, une solubilité dans l'eau d'environ 20 µg/L et une solubilité lipidique d'environ 5 à 50 mg/L, le mercure métallique présente réellement un risque toxicologique (Berlin, 1986, n° 17).

Pour évaluer la pression de vapeur plusieurs formules mathématiques existent comme par exemple :

- La relation suivante permet d'évaluer la pression de vapeur entre 0°C et 150°C (Stokinger, 1981-a, n° 10):

$$\log p = (-321.5 / T) + 8.025$$

(où p est la pression en mm Hg et T la température absolue en °K).

Par exemple : Dans l'air saturé à 20°C, la concentration est 13.18 mg/m³.

- Entre 0°C et 1000°C, une expression peut être applicable (Duval, 1968, n° 1):

$$\log p = 9.9073436 - (3276.628 / T) - (0.65109 \times \log T)$$

(où p est la pression en mm Hg et T la température absolue en °K).

<u>Par exemple</u> : T (°C) :	20°	40°
p (cm) :	0.001201	0.006079

Les deux formes ioniques du mercure, Hg^+ et Hg^{2+} , se complexent facilement avec des groupements chimiques tel le chlore (Cl) ou le soufre (S). À titre d'exemple, HgCl_2 est soluble dans l'eau (69 g/L à 20°C) et est très toxique. Par contre Hg_2Cl_2 est très peu soluble dans l'eau (2 mg/L à 25°C) mais est moins toxique. Enfin, le cinabre HgS n'est soluble dans l'eau qu'à 10 ng/L (Weast, 1978, n° 18). Les composés organiques de mercure comme les alkyl-mercures ou les aryl-mercures, présentent des stabilités et solubilités relatives en milieux lipidiques, fonction de l'énergie des liaisons carbone - mercure (Clarkson, 1988, n° 19).

Les données suivantes sur le mercure proviennent de l'ouvrage de Les Éléments chimiques de Emsley (Emsley, 1993, n° 20) :

Numéro atomique	80
Numéro de masse atomique relative ($^{12}\text{C} = 12,0000$)	200.59
Densité (kg.m^{-3} , à 293 °K)	13 546
Point de fusion (°K)	234.28
Point d'ébullition (°K)	629.73
H fusion (kJ.mol^{-1})	2.331
H vapeur (kJ.mol^{-1})	59.15

États d'oxydation :

$\text{Hg}^{\text{I}} (\text{d}^{10} \text{s}^1)$: Hg_2F_2 , Hg_2Cl_2 , etc... Hg_2^{2+} sels, la plupart
 sont insolubles sauf $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, $2\text{H}_2\text{O}$
 $\text{Hg}^{\text{II}} (\text{d}^{10})$: HgO , HgS , HgF_2 , HgCl_2 etc... Hg^{2+} sels,
 $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (aq.), $\text{HgN}(\text{OH})$, complexes de type
 $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$, $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$, etc...

Configuration électronique de l'état fondamental :	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$
Section efficace de capture de neutrons (barns)	374
Nombre d'isotopes (incluant les isobares)	37
Gamme isotopique	178 à 206

Principales raies du spectre atomique :

Longueur d'onde (nm):	Espèce :
253.652(AA)	I
365.015	I
404.656	I
435.833	I
1013.975	I

Propriétés naturelles : Tératogène et aucun rôle biologique

Concentration dans le corps humain :

Muscles (ppm)	0.02 à 0.7	;	Dose toxique (mg)	0.4
Os (ppm)	0.45	;	Dose léthale (mg)	150 à 300
Sang ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)	0.0078	;		

Tableau 1.1 Principaux isotopes du mercure

Noyau	Masse atomique	Abondance naturelle (%)	Demie vie	Mode, Énergie de désintégration (MeV)	Utilisation
Hg ¹⁹⁶	195.9658	0.15	stable		
Hg¹⁹⁷	196.9672	0	64.1h	CE(0.600) ;	traceur médical
Hg ¹⁹⁸	197.9667	10.1	stable		
Hg ¹⁹⁹	198.9682	17.0	stable		RMN
Hg ²⁰⁰	199.9683	23.1	stable		
Hg ²⁰¹	200.9703	13.2	stable		RMN
Hg ²⁰²	201.9706	26.65	stable		
Hg²⁰³	202.9728	0	46.6 j	- (0.492) ;	traceur médical
Hg ²⁰⁴	203.9734	6.85	stable		

AbondanceSoleil (relatif à H = 10¹²)

< 125

Écorce terrestre (ppm)

0.05

Eau de mer (ppm) :

Atlantique (en surface)

4.9 . 10⁻⁷

Atlantique (en profondeur)

4.9 . 10⁻⁷

Pacifique (en surface)

3.3 . 10⁻⁷

Pacifique (en profondeur)

3.3 . 10⁻⁷**Données géologiques :**

Principaux minerais

cinabre(HgS)

Production mondiale (tonnes/an)

8 400

Réserves (tonnes)

590 000

1.4 Le mercure atmosphérique

Avec le développement de l'activité industrielle, le mercure constitue désormais un risque potentiel car il est utilisé par plusieurs industries. Déjà plusieurs grandes conférences internationales pour traiter de la problématique du mercure comme polluant ont déjà eu lieu :

- la conférence internationale sur le mercure comme polluant environnemental, tenue à Gälve en Suède, en juin 1990,
- la II^{ème} conférence internationale sur le mercure comme polluant global, tenue à Monterey (Californie) aux USA, en juin 1992,
- la III^{ème} conférence internationale sur le mercure comme polluant global, tenue à Whistler, en Colombie Britannique, en juillet 1994.
- la IV^{ème} conférence internationale sur le mercure comme polluant global, tenue à Hambourg en Allemagne, en août 1996.
- la V^{ème} conférence internationale sur le mercure comme polluant global, tenue à Rio de Janiero au Brésil, en mai 1999.

Concrètement, la mesure du mercure atmosphérique devient une étape essentielle dans le contrôle et le suivi du cycle mercuriel. Par exemple plusieurs régions en Amérique du nord comme le Wisconsin du nord (Lamborg, 1995 Feb, n° 21), le Michigan (Hoyer, 1995, n° 22), le Québec (Poissant, 1995, n° 23) sont déjà régulièrement sous investigation pour connaître le niveau de mercure atmosphérique. L'Amérique du nord n'est pas seule car dans plusieurs pays des équipes de chercheurs mesurent en continu le niveaux atmosphérique du mercure. Par exemple, au Japon, Nakagawa et son équipe ont mesuré les niveaux atmosphériques du mercure pendant 17 années (1978 à 1994) à 3 stations environnementales (Nakagawa, 1995, n° 24). Dans le même type d'exemple, il y a la Slovénie (Gosar, 1997, n° 25) et la Russie (Fursoy, 1997, n° 26).

Le mercure peut être d'origine naturelle et d'origine anthropique. Ces deux sources contribuent à entretenir un cycle mercuriel.

Le mercure d'origine naturelle peut provenir de (US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27):

- la volatilisation du mercure dans l'environnement marin et aquatique,
- la volatilisation à partir des végétaux,
- les volatilisations biogéniques,
- les émanations d'origine géologique (sols et lieux géothermiques) et les émissions volcaniques.
- les feux de forêts.

Bien que la quantité de mercure d'origine naturelle soit difficile à évaluer, elle est estimée comprise entre 2500 et 150 000 tonnes par années (Lui, 1994, n° 28).

Le mercure est dit d'origine anthropique lorsqu'il est issu de l'activité industrielle. Les émissions totales mondiales de mercure anthropique sont évaluées à 3600 tonnes par années (Poissant, 1995, n° 29).

Les principales sources de mercure anthropiques proviennent principalement de la combustion du charbon, l'incinération des déchets, la combustion du bois et de l'industrie non métallique (Poissant, 1995, n° 29). Aux États-Unis, l'agence de protection de l'environnement dans son rapport de décembre 1997 a estimé que sur les 158 tonnes de mercure anthropique émis annuellement dans l'atmosphère, environ 87% proviennent des combustions (par exemple : combustion de charbon, d'huile, de gaz, de bois, de déchets) , 10% proviennent des manufactures (par exemple : usines de chlore, de lampes fluorescentes, de batteries) , 2% proviennent des occupations (par exemple : préparations dentaires, produits d'usage courant de laboratoires, bris de lampes et de thermomètres au mercure, peintures) et 1% des sources divers (par exemple : produits de gazon, huiles).

De plus, il y a 4 sources spécifiques qui ensemble comptent pour environ 80% du total des émissions anthropiques :

- les fournaies utilitaires aux charbons (environ 33%),
- la combustion des déchets municipaux (environ 19%),
- les chaudières commerciales et industrielles (environ 18%),
- l'incinération des déchets médicaux (environ 10%)

L'explication est due au fait que le mercure est un contaminant à l'état de trace dans les combustibles fossiles, fuel ainsi que dans les emballages alimentaires. À cause de son point d'ébullition relativement bas, le mercure est vite volatilisé lorsqu'il est soumis à des températures élevées et est alors relâché dans l'atmosphère avec les autres gaz (US. Environmental Protection Agency, 1997-a, n° 30).

Au Canada la Direction générale de la protection de l'environnement d'Environnement Canada de la Région de l'Atlantique a compilé dans un rapport les sources de mercure dans cette région (Doiron, 1998, n° 31). selon ce rapport, les émissions totales estimées de mercure provenant de toutes les sources anthropiques du Canada atlantique étaient de 958.3 kg/an. Les principales sources de ce rapport sont les suivantes :

- centrales électriques (292 kg/an),
- incinérateurs municipaux d'ordures ménagères (248.5 kg/an),
- combustion de mazout (services publics exclus)(133.4 kg/an),
- stations municipales d'épuration des eaux usées (94.1 kg/an).

Ensemble, ces 4 secteurs forment environ 80% de toutes les émissions de mercure connues du Canada atlantique. De plus, selon ce même rapport, les sources ponctuelles d'émission de mercure les plus importantes du Canada atlantique sont les incinérateurs municipaux d'ordures ménagères de Charlottetown (île du Prince Édouard) (143 kg/an) et de Sydney (Nouvelle-Écosse) (88 kg/an), les centrales thermiques au charbon de Lingan (Nouvelle-Écosse) (85 kg/an), de Belledune (Nouveau Brunswick) (50 kg/an), de Minto (Nouveau Brunswick)(49 kg/an) et de Trenton (Nouvelle-Écosse) (43 kg/an)et l'usine de chlore et de soude de Dalhousie (Nouveau Brunswick) (54.8 kg/an).

1.5 Le cycle du mercure

Compte tenu de sa pression de vapeur relativement élevée (environ 13.18 mg/m^3 à 20°C), le mercure est rapidement vaporisé aux conditions ambiantes. Ceci explique pourquoi la plupart du mercure atmosphérique est sous forme de vapeur.

Le mercure peut exister sous trois états d'oxydations (US. Environmental Protection Agency, 1997-a, n° 30):

- le mercure métallique $\text{Hg}(0)$
- le mercure mercurieux $\text{Hg}_{(2)}^+$ [$\text{Hg}(\text{I})$]
- le mercure mercurique Hg^{2+} [$\text{Hg}(\text{II})$]

Comme les propriétés chimiques d'un élément dépend de son état d'oxydation, la forme chimique du mercure règle donc ses transformations et ses interactions non seulement avec son environnement mais aussi avec les autres organismes. Les formes mercurieux et mercuriques peuvent former de nombreux composés inorganiques et organiques. Toutefois, la forme mercurieux est rarement stable dans les conditions environnementales ordinaires.

Le mercure tend à former des liaisons covalentes plutôt que des liaisons ioniques. C'est pourquoi la majorité du mercure présent dans les sédiments, l'eau, le sol, et les médiums biotiques (à l'exception de l'atmosphère) sont des sels de mercure inorganiques et organo-mercuriques (US. Environmental Protection Agency, 1997-a, n° 30). Les produits organo-mercuriques sont des composés comportant la liaison covalente carbone-mercure ce qui les différencient des produits mercuriques inorganiques qui n'ont pas la liaison covalente carbone-mercure mais restent cependant associés avec les matériaux organiques.

Les composés les plus souvent rencontrés dans les conditions environnementales sont :

- les sels mercuriques HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{OH})_2$ et HgS ;

- les composés méthyl-mercure (chlorure de méthyl-mercure (CH_3HgCl), hydroxide de méthyl-mercure (CH_3HgOH)) et en petites quantités d'autres organo-mercures (diméthyl-mercure, phényl-mercure).

Les composés de mercure en milieu aqueux sont souvent non dissociés. Par conséquent, les solubilités des composés mercuriques qui ne sont pas dissociés ne peuvent être basées sur les produits ioniques. Ainsi, la plupart des organo-mercuriques ne sont pas solubles dans l'eau et ne réagissent pas avec les acides ou les bases faibles à cause de la faible affinité de l'atome de mercure pour l'oxygène lié au carbone. Par contre, le composé CH_3HgOH est très soluble à cause de la présence des liaisons hydrogènes générées par le groupement OH (US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27).

La solubilité des sels mercuriques varie selon le cas. Par exemple, HgCl_2 est soluble dans l'eau alors que HgS est aussi réactif que les organo-mercuriques à cause de la forte affinité du mercure pour le soufre (US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27).

Dans le cycle général du mercure, le flux de mercure qui va de l'atmosphère à la terre ou à la mer résulte de plusieurs contributions (US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27) :

- le cycle naturel global du mercure,
- le cycle global perturbé par les activités humaines,
- les sources régionales et les sources locales.

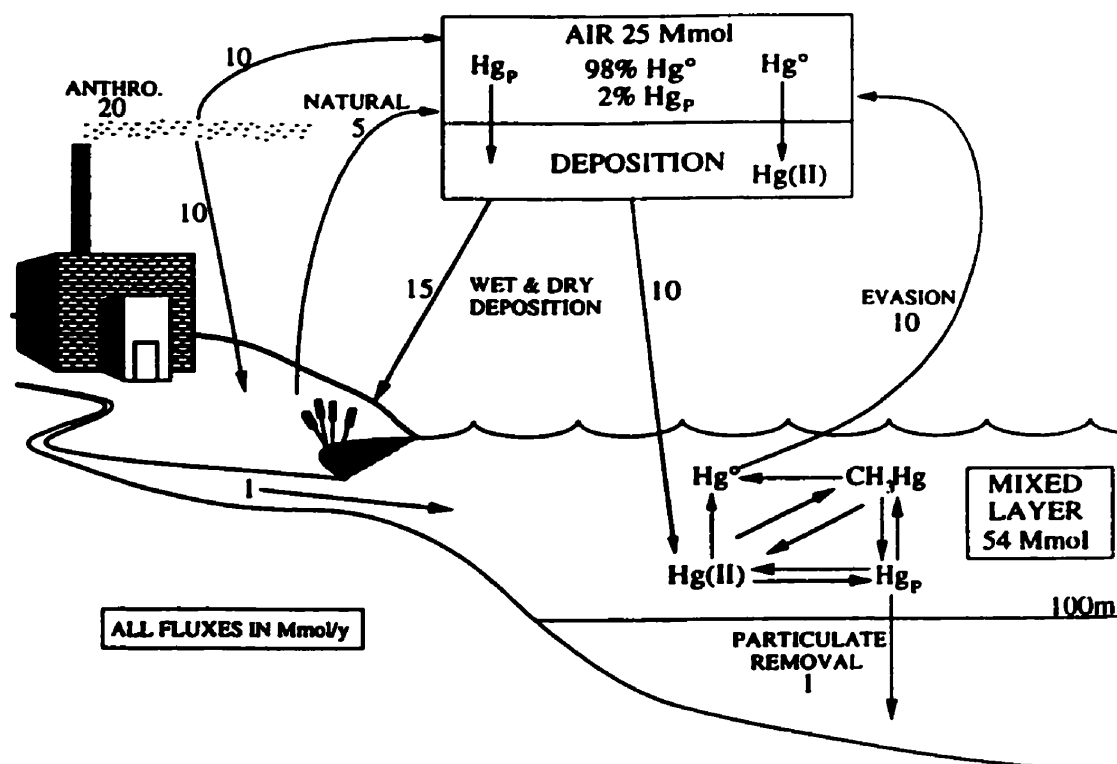
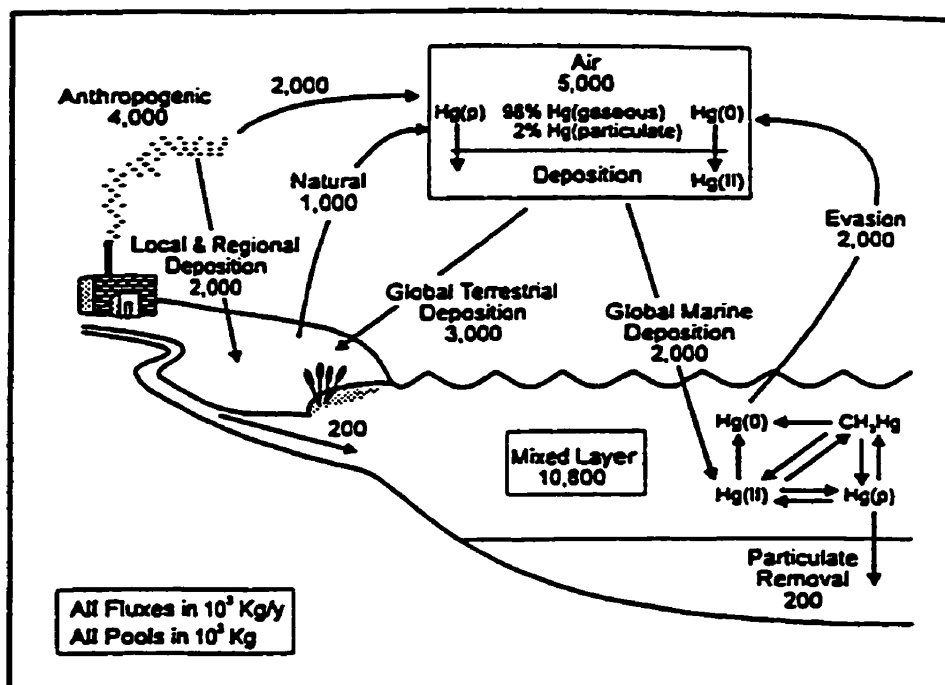


Figure 1.1 : Cycle global du mercure
 (US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27)
 (Mason, 1994, n° 36)

Current Mercury Budgets and Fluxes



Pre-Industrial Mercury Budgets and Fluxes

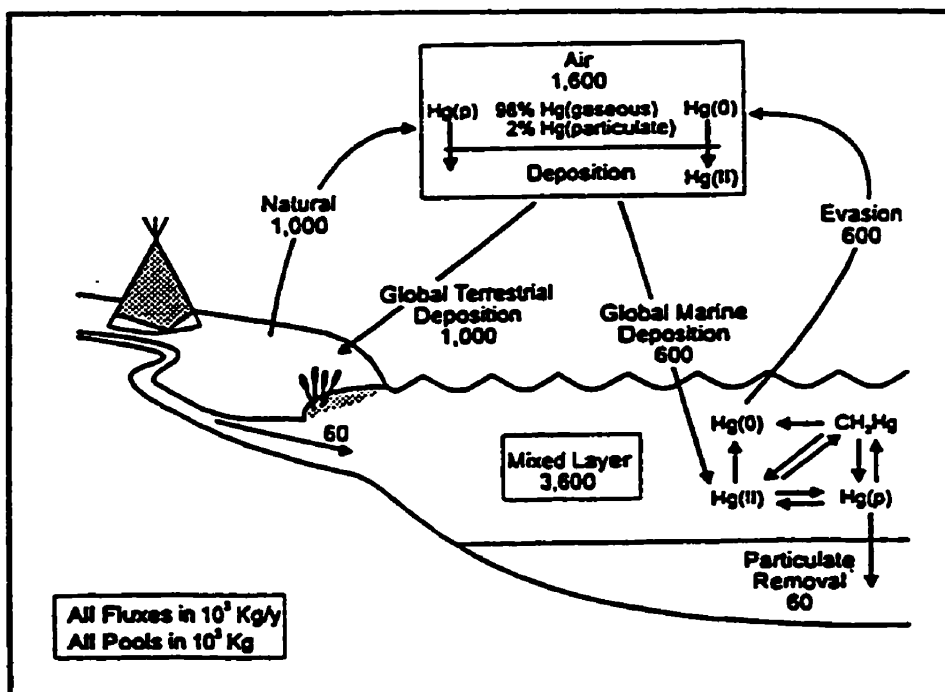


Figure 1.2 : Comparaison des inventaires et des flux de mercure pré-industriel et actuel

(US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27)

(Mason, 1994, n° 36)

1.5.1 Le cycle globale du mercure

Le mercure est naturellement présent dans l'environnement mais aussi à travers des biotiques. Selon Nriagu (1979) qui a estimé la distribution global du mercure, le dépôt le plus étendu serait constitué par les sédiments marins de l'océan (environ 3.3×10^{17} g). Ainsi, la quantité estimée de mercure (en gramme) se répartirait de la manière suivante (Nriagu, 1979, n° 32):

- l'atmosphère :	6.6×10^8 g ,
- la lithosphère qui inclut :	
- les sols :	2.1×10^{13} g ,
- les sédiments d'eaux douces :	2.1×10^{11} g ,
- les sédiments océaniques :	3.3×10^{17} g ,
- l'hydrosphère qui inclut :	
- les océans :	1.4×10^{13} g ,
- les eaux boueuses :	3.3×10^{13} g ,
- les lacs et rivières :	0.2×10^8 g ,
- les glaciers :	2×10^{11} g ,
- l'eau souterraine :	0.2×10^7 g ,
- la biosphère qui inclut :	
- le biota terrestre vivant :	1.7×10^{11} g ,
- le biota terrestre mort :	1.7×10^{11} g ,
- le biota marin vivant :	0.3×10^7 g ,
- le biota marin mort :	0.2×10^{10} g ,
- le biota d'eaux douces vivant :	0.4×10^7 g ,

Une estimation plus récente semble indiquer que la portion atmosphérique globale de mercure serait d'environ 5×10^9 g, autrement dit 7.5 fois plus élevée que l'estimé de Nriagu (1979) (US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27). Basée sur cette estimation de mercure annuel total entrant dans l'atmosphère, toutes sources étant confondues (5×10^9 g à partir des émissions réunies anthropiques, naturelles et océaniques), la totalité des sources américaines contribueraient pour environ 3% (estimations de 1995)(US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27).

Toutefois, comme le cycle du mercure est un cycle continu dans l'environnement, il est souvent difficile de séparer le mercure selon son origine, naturelle ou anthropique (figure 1.1). Par exemple, les émissions anthropiques de mercure élémentaire peuvent être oxydées et se déposer sous forme de mercure divalent près de la source d'émission. Le mercure déposé peut plus tard être réduit pour se retrouver sous la forme de mercure élémentaire. Et le cycle se reproduit ensuite.

L'émission de mercure anthropique se situerait environ entre 40 et 75% de la concentration totale de mercure atmosphérique (US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27). Le pourcentage de mercure atmosphérique qui a une origine anthropique est plus grand à proximité des sources d'émissions. En fait, la compréhension globale de la contribution du mercure anthropique est limitée par des incertitudes relatives au niveau des émissions naturelles aussi bien que la concentration et la source d'origine du mercure qui sont ré-émis dans l'atmosphère à partir des sols et des océans (US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27). Ainsi, selon des estimés récents, des 200 000 tonnes de mercure émises dans l'atmosphère depuis 1890, environ 95% résident dans les sols, environ 3% dans les eaux à la surface des océans et 2% dans l'atmosphère (US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27).

Approximativement 1/3 des émissions totales de mercure courant circulent des océans à l'atmosphère puis retournent aux océans. Une partie non négligeable de la fraction issue

des océans serait en fait du mercure anthropique recyclé. Ainsi, 20 à 30% des émissions océaniques courantes proviennent du mercure originellement mobilisé par les sources naturelles et une large fraction émise du sol et des végétaux est du mercure recyclé à partir des émissions anthropiques et naturelles. (US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27).

Cette évaporation de l'océan (10 Mmole/an) compterait pour environ 30% du flux de mercure total vers l'atmosphère alors que l'émission de mercure anthropique directement dans l'atmosphère se situerait entre 17.5 Mmole/an (Nriagu, 1989, n° 33; Nriagu, 1988, n° 34) et 22.5 Mmole/an (Lindqvist, 1991, n° 35)(figure 1.1) (Mason, 1994, n° 36). De plus, le flux de mercure $\text{Hg}(0)$ d'origine océanique serait approximativement égal à l'entrée de mercure dans l'atmosphère (Mason, 1994, n° 36).

Selon les mesures des 15 à 20 dernières années, la quantité de mercure atmosphérique globale totale a augmenté depuis le commencement de la période industrialisée d'un facteur de 2 à 5 (figure 1.2) (US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27).

1.5.2 Les cycles régionaux et locaux du mercure

Environ la moitié du total des émissions de mercure anthropique entrerait dans le cycle atmosphérique global (Mason, 1994, n° 32). Le reste circule à travers des cycles régionaux et locaux.

Le mercure $\text{Hg}(0)$ et le mercure $\text{Hg}(\text{II})$ émis peuvent se retrouver localement et régionalement autour de la source d'émission.

Une partie du mercure $\text{Hg}(0)$ émis peut être directement capté par des feuillages. Mais la plupart de mercure $\text{Hg}(0)$ qui n'est pas oxydé en mercure $\text{Hg}(\text{II})$ peut circuler longtemps car la forme $\text{Hg}(0)$ est faiblement insoluble dans l'eau. De plus, les émissions principales de mercure $\text{Hg}(\text{II})$ se déposent généralement par la voie humide qui facilite l'extraction

du mercure Hg(II) soluble ; mais des dépôts secs peuvent également se produire (US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27).

Assumant des taux d'émissions constants, la quantité de mercure déposée localement et régionalement peut varier en outre selon la forme chimique émise du mercure et des facteurs météorologiques (vents, précipitations) et topographiques (Dvonch, 1995, n° 37). Quelques exemples d'études de cycles de mercure dépendant des sources locales et régionales ont été donnés pour la région des Grands Lacs Supérieurs aux U.S.A. (Lamborg, 1995 Feb, n° 21; Glass, 1991, n° 38).

1.5.3 Les processus atmosphériques du mercure

Les processus atmosphériques impliqués dans le devenir et le transport du mercure sont divisés essentiellement en quatre étapes (figure 1.1 et figure 1.2) :

- les émissions dans l'atmosphère,
- la transformation et le transport dans l'atmosphère,
- la déposition d'origine atmosphérique,
- la ré-émission dans l'atmosphère.

1.5.3.1 Les émissions dans l'atmosphère

Le mercure est émis dans l'atmosphère à la fois via une voie naturelle et une voie anthropique.

Les émissions naturelles sont avant tout du mercure élémentaire Hg(0) .

Les émissions de mercure anthropique comportent les formes de mercure gazeuses et particulaires. Les émissions gazeuses incluent les 2 formes chimiques, élémentaire Hg(0) et oxydée Hg(II) , alors que les émissions particulaires sont composées principalement de la forme oxydée Hg(II) du fait de la pression de vapeur élevée du mercure élémentaire.

1.5.3.2 La transformation et le transport atmosphérique

Le temps de séjour du mercure libéré dans l'atmosphère varie considérablement suivant la forme de mercure émise autrement dit de l'état d'oxydation du mercure.

Le mercure élémentaire $\text{Hg}(0)$ a un temps de résidence moyen dans l'atmosphère d'environ un an. Quant au mercure oxydé $\text{Hg}(\text{II})$, il peut demeurer en moyenne dans l'atmosphère de quelques heures à quelques mois puis rapidement se déposer de manière sèche ou humide (US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27). Bien entendu, des temps de résidences plus longs pourraient éventuellement être observés. De plus, le temps de résidence atmosphérique pour le mercure $\text{Hg}(\text{II})$ associé à de fines particules peut se rapprocher de celui du mercure $\text{Hg}(0)$ (Porcella, 1996, n° 39).

La transformation du mercure $\text{Hg}(0)$ en mercure $\text{Hg}(\text{II})(\text{hydratée})$ et $\text{Hg}(\text{II})$ (particulaire) dans les nuages indique en outre la manière probable par laquelle les sources (naturelle et anthropique) de mercure aérien peuvent amener ce dernier à se déposer sur terre et dans l'eau. Ce dépôt peut toutefois survenir loin de la source à cause du taux lent de capture du mercure $\text{Hg}(0)$ (gazeux) des nuages d'eau. Ce mécanisme serait important dans la pollution au mercure en général contrairement à la déposition humide directe de mercure anthropique $\text{Hg}(\text{II})$ qui serait plus important localement (Lindqvist, 1991, n° 35).

Le mercure $\text{Hg}(\text{II})$ en phase vapeur se déposerait plus vite une fois libéré que le mercure $\text{Hg}(\text{II})$ particulaire (la plupart de la matière particulaire ayant un diamètre inférieur à $1\mu\text{m}$) (US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27).

Généralement les émissions aériennes de mercure $\text{Hg}(0)$ d'origine anthropique, les flux de mercure des sols contaminés et des nappes d'eaux ainsi que les flux naturels de mercure contribuent à entretenir le réservoir de mercure atmosphérique global pour une durée de six mois à 2 ans (US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27).

1.5.3.3 La déposition

Les espèces divalentes de mercure Hg(II) émises, soit sous forme vapeur ou soit sous forme de particule, peuvent être éliminées plus rapidement de l'atmosphère que le mercure élémentaire Hg(0) (Lindberg, 1991, n° 40).

Le mercure divalent, sous forme vapeur ou particulaire, peut se déposer à sec en l'absence de précipitations. Bien entendu, la vitesse de la déposition du mercure particulaire sera dépendante des conditions atmosphériques et de la taille des particules. Le mercure particulaire pourrait être aussi sujet à des dépositions humides par les précipitations. Sous forme vapeur, le mercure divalent pourrait aussi être retrouvé à la suite de précipitations. Toutefois, il est plus rapidement déposé par voie sèche et par voie humide que le mercure divalent particulaire, à cause de sa réactivité et de sa solubilité dans l'eau (Lindberg, 1992, n° 41; Petersen, 1995, n° 42).

Par contre, la vapeur de mercure élémentaire Hg(0) n'est pas susceptible à la déposition directe à la surface de la terre (Lindberg, 1992, n° 41). Le mercure élémentaire peut être formé dans le sol et dans l'eau par réduction des espèces de mercure divalent et peut aussi se volatiliser dans l'atmosphère (US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27). En fait, le mercure élémentaire aurait un rôle tampon en milieu aqueux ce qui limiterait la quantité de mercure divalent disponible à être méthylée (US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27).

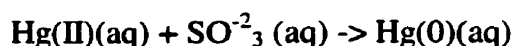
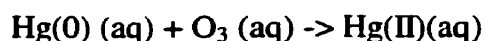
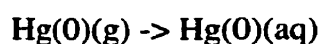
La déposition de mercure élémentaire via la captation par les feuilles et les plantes serait possible également. Par exemple, la voûte des forêts peut accumuler la vapeur de mercure élémentaire suite à des échanges gazeux avec la surface des feuilles suivie ensuite de l'assimilation du mercure à l'intérieur des feuilles pendant les heures de luminosité journalière (Lindberg, 1992, n° 41). Ce processus favorise un flux descendant de mercure élémentaire venant de l'atmosphère, ce qui a pour effet d'augmenter la vitesse de déposition du mercure. Cependant ceci apparaîtrait seulement lorsque les concentrations dans l'air de mercure élémentaire sont supérieures à celle à l'équilibre avec l'écosystème

forestier local . Lorsque les concentrations dans l'air sont plus faibles en mercure élémentaire, la forêt en devient alors une source pour l'atmosphère par le développement d'un flux ascendant de mercure élémentaire (US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27).

Sur une échelle régionale et locale, la déposition à sec du mercure élémentaire n'est pas vraiment significative dans le dépôt du mercure atmosphérique, même si environ 95% ou plus du mercure atmosphérique est constitué par du mercure élémentaire (US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27).

Il existe néanmoins une voie indirecte par laquelle la vapeur de mercure élémentaire dans l'atmosphère peut être déposée à la surface du sol.

Les réactions chimiques se déroulent en milieu aqueux (gouttelettes nuageuses, brouillard) où le mercure élémentaire $\text{Hg}(0)$ est oxydé en mercure divalent $\text{Hg}(\text{II})$ qui plus tard sera réduit en mercure élémentaire. Les réactions les plus importantes dans cet équilibre d'oxydation-réduction, en milieu aqueux, serait l'oxydation du mercure élémentaire avec l'ozone, la réduction du mercure divalent par les ions sulfites (SO_3^{2-}), ou la complexation du mercure divalent avec la suie pour former du mercure divalent particulaire (US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27) :



(g) = phase gazeuse (vapeur) de la molécule

(aq) = phase hydratée (aqueuse) de la molécule

(p) = phase particulaire de la molécule

Le mercure divalent Hg(II) , produit de l'oxydation du mercure Hg(0) par l'ozone O_3 , peut en retour être réduit en mercure Hg(0) par le sulfite SO_3^{2-} (aq). Cependant l'oxydation du mercure Hg(0) par l'ozone est une réaction beaucoup plus rapide que la réduction du mercure Hg(II) par le sulfite SO_3^{2-} (aq). C'est pourquoi une concentration à l'équilibre de mercure Hg(II) (aq) peut être observée dans l'atmosphère. Le mercure Hg(II) (aq) peut aussi être extrait de l'atmosphère par déposition humide. (US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27).

Une troisième réaction permet de transformer la plupart de mercure Hg(II)(aq) en forme particulaire Hg(II)(p) à cause de la présence d'une grande quantité de suie (supérieure à celle du mercure) dans l'atmosphère. La concentration de suie n'est pas un facteur limitant comparativement à celle du mercure Hg(II)(aq) et les atomes de soufre qui composent la suie se lient aisément au mercure Hg(II) (aq).

Le mercure Hg(II)(p) résultant peut alors être extrait de l'atmosphère par déposition humide, en autant que la particule soit encore associée avec la gouttelette de brouillard (nuages) ou par déposition sèche (après l'évaporation des gouttelettes de brouillard) (US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27).

Le mercure dans l'atmosphère se dépose principalement sous forme de mercure divalent Hg(II) , soit par déposition directe de mercure divalent Hg(II) ou soit après conversion de mercure élémentaire Hg(0) en mercure divalent Hg(II) via l'ozone.

Le premier processus peut entraîner des taux de déposition élevé autour des sources d'émission atmosphérique alors que le dernier processus peut entraîner un transport régional et global suivi de dépositions (US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27).

Une fois déposé, le mercure Hg(II) peut se lier fortement à certains constituants des sols. Il peut aussi se volatiliser de nouveau en mercure Hg(0) après réductions. Dans le sol mais aussi dans les nappes d'eau souterraines, le mercure Hg(II) peut être méthylé et former du méthyl-mercure. Ces 2 formes de mercure, Hg(II) et méthyl-mercure, peuvent

retourner dans l'atmosphère après réduction en mercure $\text{Hg}(0)$ (US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27).

1.5.3.4 Les ré-émissions dans l'atmosphère

La ré-émission, dans l'atmosphère, du mercure déposé est surtout le fait de l'évasion du mercure élémentaire $\text{Hg}(0)$ à partir des océans. Le mercure anthropique émis est déposé dans les océans sous forme de mercure $\text{Hg}(\text{II})$ puis réduit en mercure $\text{Hg}(0)$, lequel volatil sera ré-émis plus tard. Cette évasion de l'océan (10 Mmole/an) représenterait environ 30% du flux de mercure total vers l'atmosphère (Mason, 1994, n° 36) (figure 1.1).

De plus, 70 à 80% des émissions de mercure total courant sont attribuées à des activités anthropiques (Fitzgerald, 1996, n° 43). L'équilibre en mercure entre l'atmosphère et les océans peut être plus long que le temps de résidence du mercure élémentaire $\text{Hg}(0)$ dans l'atmosphère (environ une année). C'est pourquoi, si la taille du réservoir de mercure océanique augmente de manière substantielle, les sources de mercure anthropique introduiraient alors des perturbations à long terme du cycle de mercure global. C'est pourquoi si tous les émissions cessaient aujourd'hui, cela devrait prendre environ 15 années pour que le réservoir de mercure dans les océans et dans l'atmosphère retournent aux conditions pré-industrielles (Fitzgerald, 1996, n° 43).

En fin de compte, les ré-émissions de mercure anthropique influencent à long terme le cycle bio-géochimique global du mercure (US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27).

1.5.4 Le devenir terrestre et aquatique du mercure

Une fois déposé, les espèces de mercure $\text{Hg}(\text{II})$ sont susceptibles à des réactions chimiques et biologiques.

1.5.4.1 Le mercure dans les sols

Les conditions du sol comme le pH, la température et les constituants humiques favorisent la formation de composés de mercure inorganique Hg(II) comme le HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{OH})_2$ et les composés inorganiques Hg(II) complexés avec des anions organiques (Schuster, 1991, n° 44).

Bien que les composés inorganiques Hg(II) sont tout à fait solubles (donc mobiles théoriquement), ils peuvent former des complexes principalement avec les matières organiques du sol (de type acide humique et de fulvique) mais aussi avec des colloïdes minéraux (US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27). Ceci est dû en grande partie par l'affinité du mercure Hg(II) et de ses composés inorganiques pour des groupements fonctionnels contenant du soufre. Cette complexation limite la mobilité du mercure dans les sols.

Toutefois, le mercure dans le sol, lié à de la matière organique brute est aussi susceptible d'être élué par des torrents eau. Cependant du mercure Hg(II), adsorbé sur des ligands organiques solubles ou sur d'autres formes de composés carbonés organiques solubles, peuvent de cette façon être solubilisé. L'entrée de mercure d'origine atmosphérique dans le sol excède grandement la quantité lessivée issue du sol, c'est pourquoi la quantité de mercure à s'écouler n'est qu'une petite fraction de la quantité de mercure emmagasinée dans le sol. Par conséquent, l'affinité des espèces de mercure pour le sol montre de ce fait que le sol constitue un large réservoir pour les émissions de mercure anthropique (US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27; Meili, 1991, n° 45). Toutefois, même si les émissions anthropiques cessaient entièrement, le lessivage du mercure issu du sol de diminuerait pas pour autant avant de nombreuses années (US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27).

Le mercure élémentaire Hg(0) peut être formé dans le sol par réduction des composés et des complexes de mercure Hg(II) médiée par des substances humiques (Nriagu, 1979, n°

32) et par la lumière (Carpi, 1997, n° 46). Ce mercure Hg(0) diffuserait alors à travers le sol et entrerait de nouveau dans l'atmosphère.

Le méthyl-mercure peut aussi être formé par divers processus comme ceux de types microbiens qui agissent sur des substances mercuriques Hg(II). Environ 1 à 3% du mercure total à la surface du sol est du méthyl-mercure et tel est le cas des espèces de mercure Hg(II) qui se lient largement à de la matière organique. L'autre 97% à 99% de mercure total du sol est considéré en grande partie être des complexes Hg(II), bien qu'un faible pourcentage soit du mercure Hg(0) (US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27).

1.5.4.2 La captation de mercure par les plantes et les animaux animaux

Les complexes de méthyl-mercure et de mercure Hg(II) dans le sol sont disponibles pour la captation par les plantes, ce qui potentiellement finit par les accumuler dans la chaîne alimentaire terrestre.

La contribution atmosphérique du contenu en mercure total dans les feuilles est de l'ordre de 90 à 95% et dans les racines de l'ordre de 30 à 60% (Mosbaek, 1988, n° 47). Les concentrations de mercure dans les feuilles dépassent celles des légumes et des fruits, dans lesquels il n'est pas très clair que le mercure vient de l'air ou du sol (US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27).

Les plantes ont aussi la capacité de méthyler le mercure et également de convertir du mercure Hg(0) absorbé à partir de l'air en mercure Hg(II). C'est pourquoi, le pourcentage de méthyl-mercure présent dans les plantes pourrait ne pas provenir uniquement de la captation du mercure par les racines (US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27).

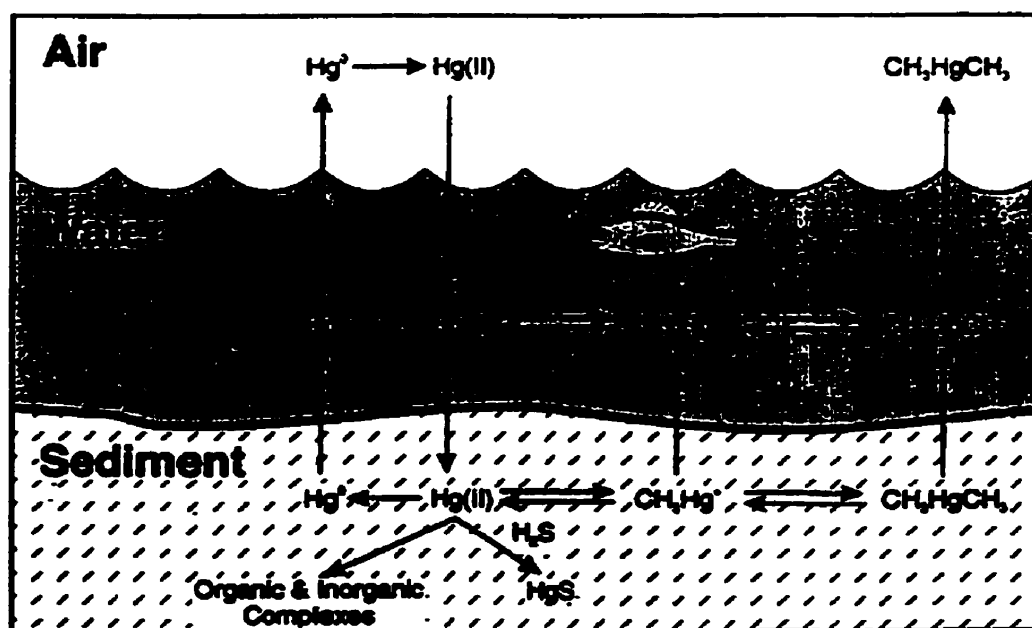


Figure 1.3 : Cycle du mercure dans les lacs d'eau douce

(US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27)

(Mason, 1994, n° 36)

1.5.4.3 Le mercure dans l'écosystème d'eau douce

Le mercure peut entrer dans l'environnement d'eau douce par plusieurs chemins (US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27) (figure 1.3):

- Le mercure Hg(II) et le méthyl-mercure issus de la déposition atmosphérique peuvent entrer directement dans les nappes d'eau.
- Le mercure Hg(II) et le méthyl-mercure peuvent s'écouler des nappes d'eau (en suspension ou liés à l'humus du sol ou encore attachés au carbone organique dissous).
- Le mercure Hg(II) et le méthyl-mercure peuvent s'écouler dans les nappes d'eau par la voie des eaux souterraines.

Dans l'eau douce, les mêmes transformations et complexations qui surviennent aux différentes formes de mercure dans le sol, y trouvent également leur place du fait de l'environnement aqueux (US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27).

De plus, une rivière ou un lac d'eau douce possède un plus grand volume d'eau que de sédiments. Le mercure dans les sédiments peut être soit des complexes organiques de HgCl_2 ou de Hg(OH)_2 , lesquels sont susceptibles à la méthylation ou devenir des formes les moins réactives comme HgS et HgO . La plupart du mercure dans cet environnement aqueux (Hg(II) et méthyl-mercure) est lié à de la matière organique comme le carbone organique dissous, les carbohydrates, les acides humiques et les acides aminés ou bien est en suspension (US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27; Lindqvist, 1991, n° 35).

Du mercure $\text{Hg}(0)$ peut aussi être généré dans cet environnement d'eau douce par réduction du mercure $\text{Hg}(\text{II})$ via l'acide humique ou par déméthylation du méthyl-mercure médiée par la lumière solaire. Une partie restera à l'état de gaz dissous alors que la plus grande partie se volatiliserait (US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27).

Pour beaucoup de lacs, la sédimentation du mercure $\text{Hg}(\text{II})$ et du méthyl-mercure liées à de la matière particulaire serait le processus dominant dans le retrait du mercure de l'eau (US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27; Sorensen, 1990, n° 48).

Le mercure dans les cours d'eau, dans les sédiments et autres biota aquatiques serait disponibles pour la captation par des organismes aquatiques. La méthylation devient alors une étape clé dans la pénétration du mercure dans la chaîne alimentaire (Sorensen, 1990, n° 48).

La biotransformation des mercures inorganiques en formes organiques méthylées peut se passer dans les sédiments et dans les cours d'eau (US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27; Winfrey, 1990, n° 49).

Des processus abiotiques (par exemple via les acides humiques et fulviques en solution) permettent aussi de méthyler des ions mercuriques (Nagase, 1982, n° 50).

Toutefois tous les composés de mercure qui entrent dans l'écosystème aquatique ne sont pas tous méthylés car des déméthylations et la volatilisation du diméthyl-mercure diminuent la quantité de méthyl-mercure disponibles dans l'environnement aquatique (US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27). Des méthylations par des bactéries peuvent aussi se passer en conditions anaérobies et à pH faible (US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27; Winfrey, 1990, n° 49). De plus, l'acidification anthropique des lacs contribue à augmenter le taux de méthylation rendant ainsi le méthyl-mercure disponible à l'accumulation dans les poissons via la chaîne alimentaire aquatique. Presque 100% de mercure retrouvé dans les poissons est méthylé

(Bloom, 1991, n° 51). Une relation existe donc entre la quantité de méthyl-mercure présent dans les poissons et le pH des lacs. Ainsi, il y a plus de méthyl-mercure retrouvé dans la chair des poissons lorsque les lacs sont plus acides (US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27; Winfrey, 1990, n° 49).

1.5.4.4 Le devenir du mercure dans l'environnement marin

Le mercure trouvé dans les océans et dans les sédiments constitue un vaste réservoir de mercure total pour la planète et non seulement pour l'atmosphère. Les différentes formes de mercure présents dans les océans et les sédiments peuvent y être transformées par des facteurs biotiques et abiotiques. La principale forme significative de mercure ayant une importance en santé publique et écologique est le méthyl-mercure, car il a tendance à s'accumuler et à se concentrer dans la chaîne alimentaire marine posant de grands risques potentiels pour la consommation des espèces. Le méthyl et le di-méthyl-mercure ont été mesurés dans les océans (US. Environmental Protection Agency, 1997-b, n° 27).

1.6 Les principales méthodes existantes de dosage du mercure dans l'air

Mesurer le mercure dans l'air n'est pas facile et peu de méthodes ont été développées.

1.6.1 Méthode de dosage du mercure dans l'air ambiant

Cette méthode décrite dans le rapport n° 79-13 du Bureau d'Étude sur les Substances Toxiques (B.E.S.T.) des Services de protection de l'Environnement du Québec permet de doser du mercure gazeux (élémentaire) et particulaire dans l'air ambiant, avec un champ

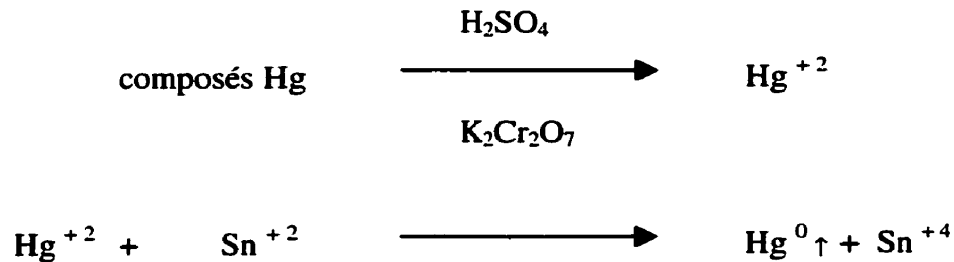
d'application optimal situé entre 1 et 100 ng/m³ d'air pour un volume total prélevé de 5 m³ (B.E.S.T., 1979, n° 52).

Le principe de base de cette méthode utilise la propriété que possède le mercure de s'amalgamer avec les métaux précieux. Ici, l'air est aspiré à travers un filtre pour retenir le mercure particulaire et à travers des tubes de verre contenant de la laine d'argent sur laquelle le mercure gazeux élémentaire s'amalgame.

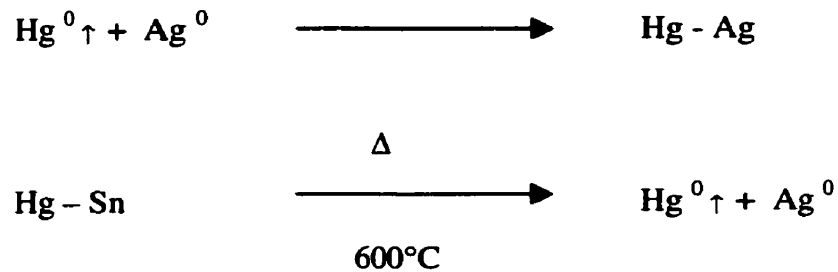
Le mercure gazeux dégagé ensuite par le chauffage de la laine d'argent est alors dosé comme le mercure particulaire par spectrophotométrie d'absorption atomique ou au détecteur U.V à 253,7nm, via l'utilisation d'une cellule d'absorption en verre munie de fenêtres de quartz.

Les équations chimiques oeuvrant dans cette méthode sont :

- Pour le mercure particulaire :



- Pour le mercure gazeux :



La figure 1.4 représente le montage d'échantillonnage pour le dosage du mercure dans l'air ambiant. La figure 1.5 et la figure 1.6 représentent respectivement le montage analytique pour le dosage du mercure particulaire dans l'air ambiant et le montage analytique pour le dosage du mercure gazeux (élémentaire) dans l'air ambiant.

La limite de détection de cette méthode définie à partir d'un signal réponse double de celui du bruit de fond est de 2 ng de mercure. Le domaine d'utilisation est situé entre 5 et 500 ng de mercure.

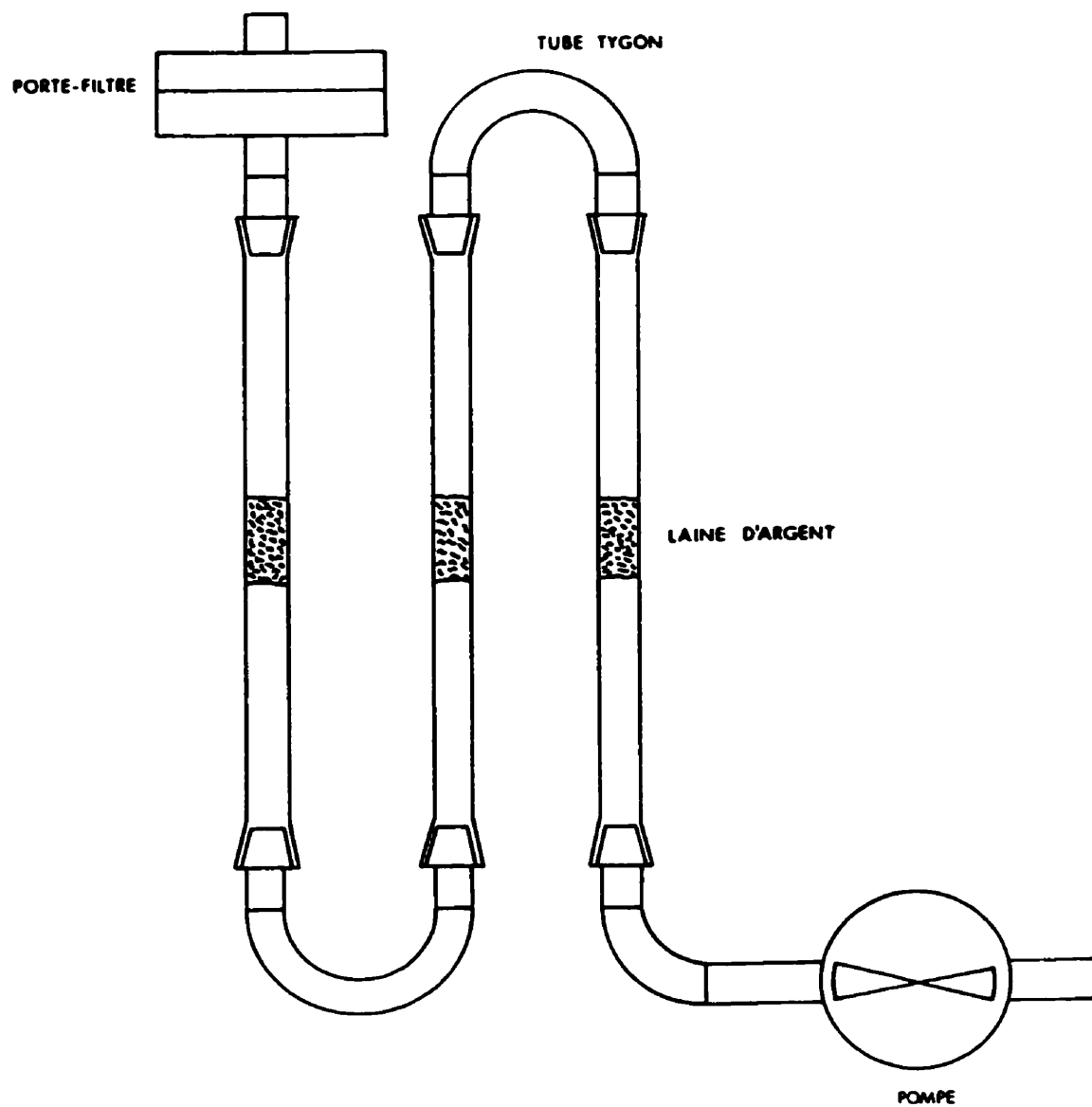


Figure 1.4 : Montage d'échantillonnage du mercure dans l'air ambiant
(B.E.S.T., 1979, n° 52)

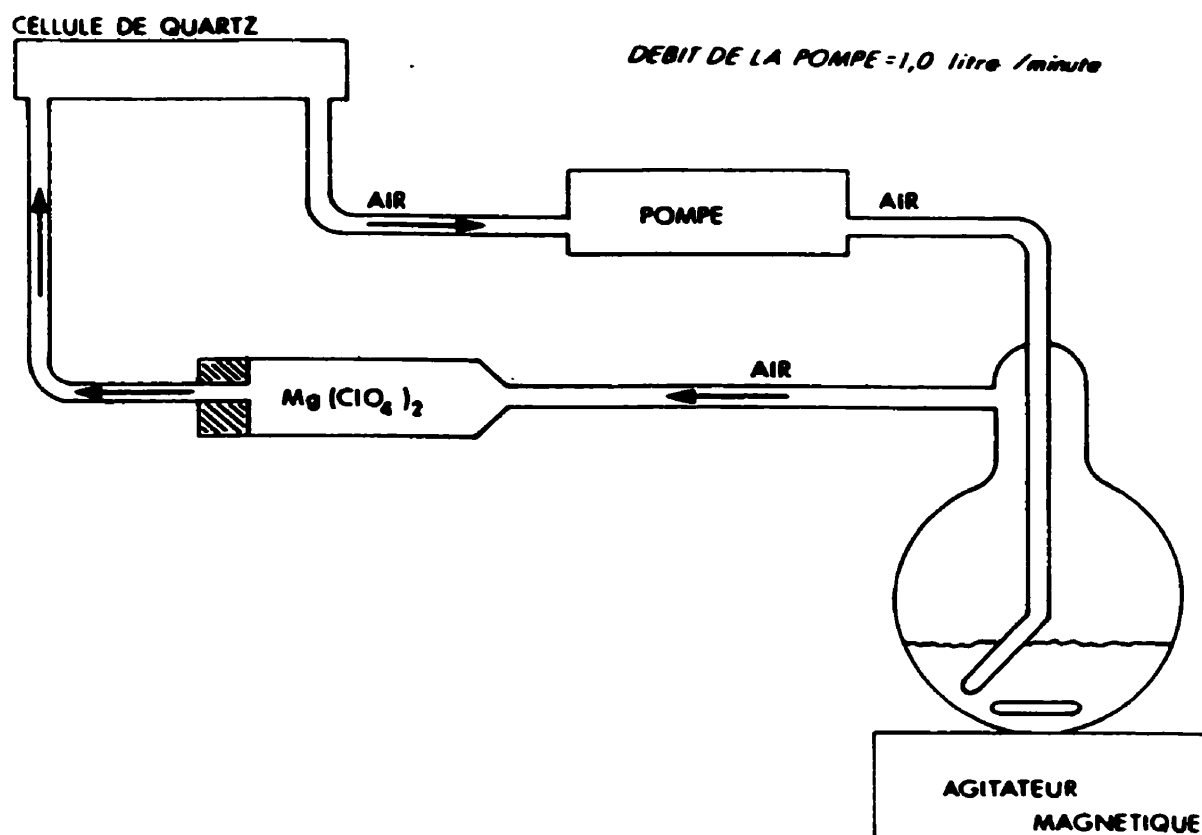


Figure 1.5 : Montage analytique pour le dosage du mercure particulaire dans l'air ambiant

(B.E.S.T., 1979, n° 52)

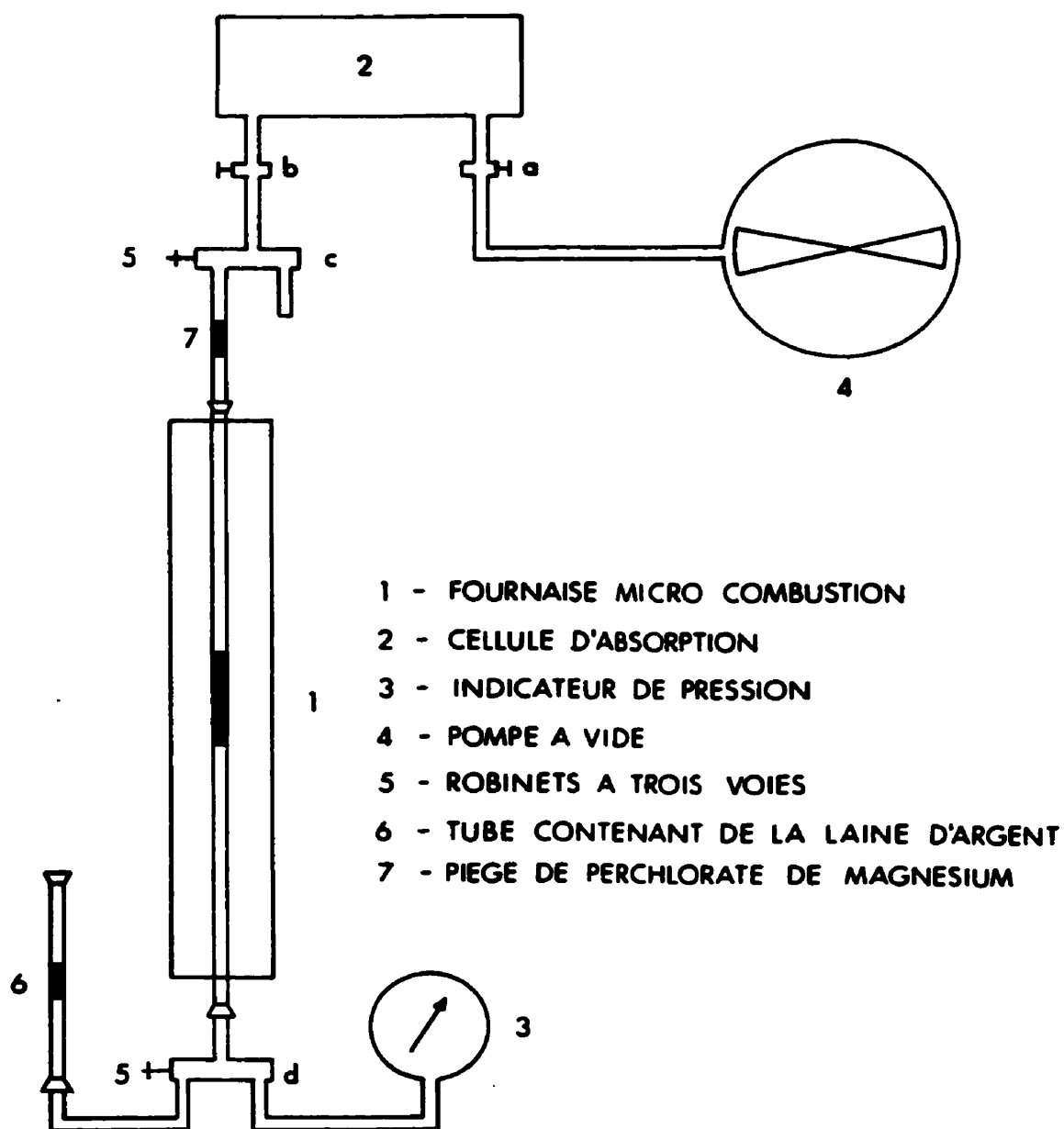


**Figure 1.6 : Montage analytique pour le dosage du mercure gazeux (élémentaire)
 dans l'air ambiant
 (B.E.S.T., 1979, n° 52)**

Toutefois cette méthode présente des inconvénients dont la principale est de suivre un protocole de dosage analytique pour les deux types de mercure avec production d'une courbe d'étalonnage pour le mercure particulaire et d'une courbe d'étalonnage pour le mercure gazeux élémentaire. Également, le fait de décontaminer toute la verrerie ainsi que la laine d'argent afin de les rendre exemptes de toute contamination possible par le mercure rend fastidieuse cette méthode. De plus, la présence de chlore ou de produits sulfureux gazeux (comme SO_2) baisse l'amalgamation du mercure sur la laine d'argent. Enfin, le montage d'une trappe desséchante au perchlorate de magnésium est rendue nécessaire car lors du processus de récupération du mercure particulaire et élémentaire, il y a formation d'eau susceptible de se condenser sur les cellules d'absorption.

1.6.2 Méthode de dosage du mercure dans les rejets à l'atmosphère

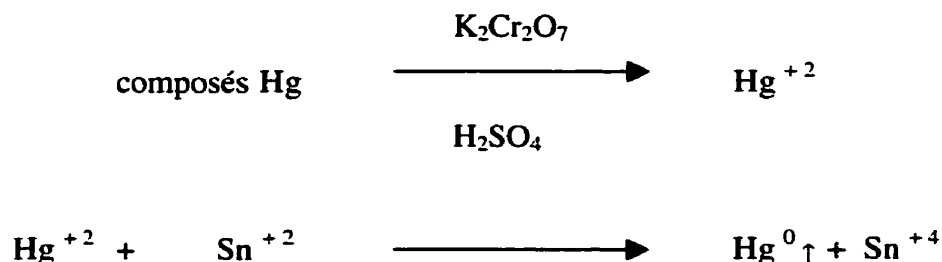
Cette méthode a aussi été décrite dans le rapport n° 79-13 du B.E.S.T. (B.E.S.T., 1979, n° 52). Elle a été développée dans le but de doser le mercure particulaire et le mercure gazeux élémentaire rejetés par différentes usines comme les usines chimiques dont celles utilisant le mercure (manufacturier de thermomètres, baromètres) et celles qui participent à l'extraction des métaux non ferreux.

Le champ d'application optimal de la méthode se situe entre 1 et 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ d'air pour un volume total prélevé de 0.5 m^3 .

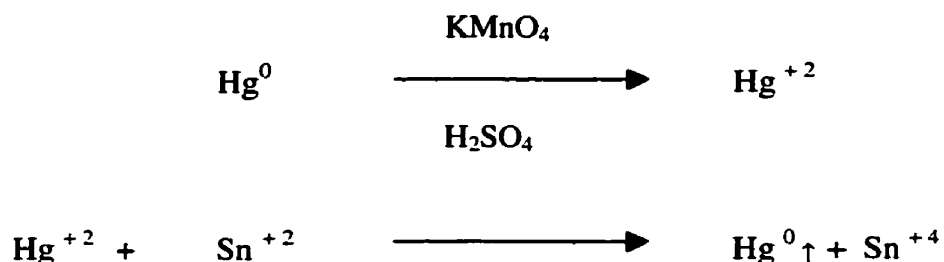
Le principe de base de cette méthode est d'aspirer à l'aide d'une sonde introduite dans un évacuateur de l'usine un certain volume d'air et faire circuler celui-ci au travers d'une série de barboteuse du type Greenburgh-Smith pour permettre ainsi la réduction du mercure par les solutions collectrices des barboteuses, en mercure élémentaire qui sera dosé par spectrophotométrie d'absorption atomique ou par spectrophotométrie U.V. à 253.7 nm.

Les équations chimiques oeuvrant dans cette méthode sont :

- Pour le mercure particulaire :



- Pour le mercure gazeux :



La figure 1.7 et la figure 1.8 représentent respectivement le train d'échantillonnage du mercure gazeux élémentaire et du mercure particulaire rejetés dans l'atmosphère. La figure 1.9 représente le montage analytique pour le dosage du mercure rejeté dans l'atmosphère.

La précision de cette méthode de dosage est d'environ $\pm 5\%$ et sa limite de détection définie à partir d'un signal réponse double de celui du bruit de fond est de $2 \mu\text{g/l}$ du milieu collecteur.

Cette méthode présente sensiblement les mêmes inconvénients que la précédente comme la nécessité de respecter un protocole de dosage analytique pour les deux types de mercure avec production d'une courbe d'étalonnage pour le mercure particulaire et d'une

courbe d'étalonnage pour le mercure gazeux élémentaire. Également, le fait de décontaminer toute la verrerie afin de la rendre exempte de toute contamination par le mercure rend fastidieuse cette méthode. Enfin, la présence d'une trappe desséchante au $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ est rendue nécessaire pour les mêmes raisons que la méthode précédente.

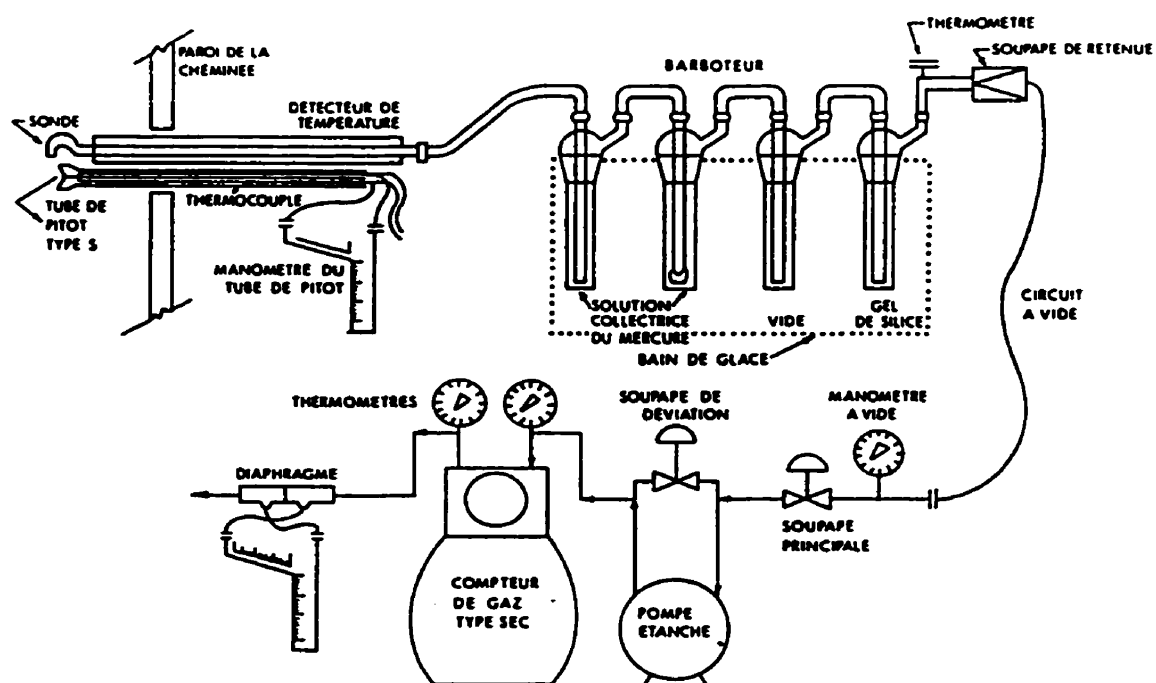


**Figure 1.7 : Train d'échantillonnage du mercure gazeux élémentaire
rejeté dans l'atmosphère
(B.E.S.T., 1979, n° 52)**

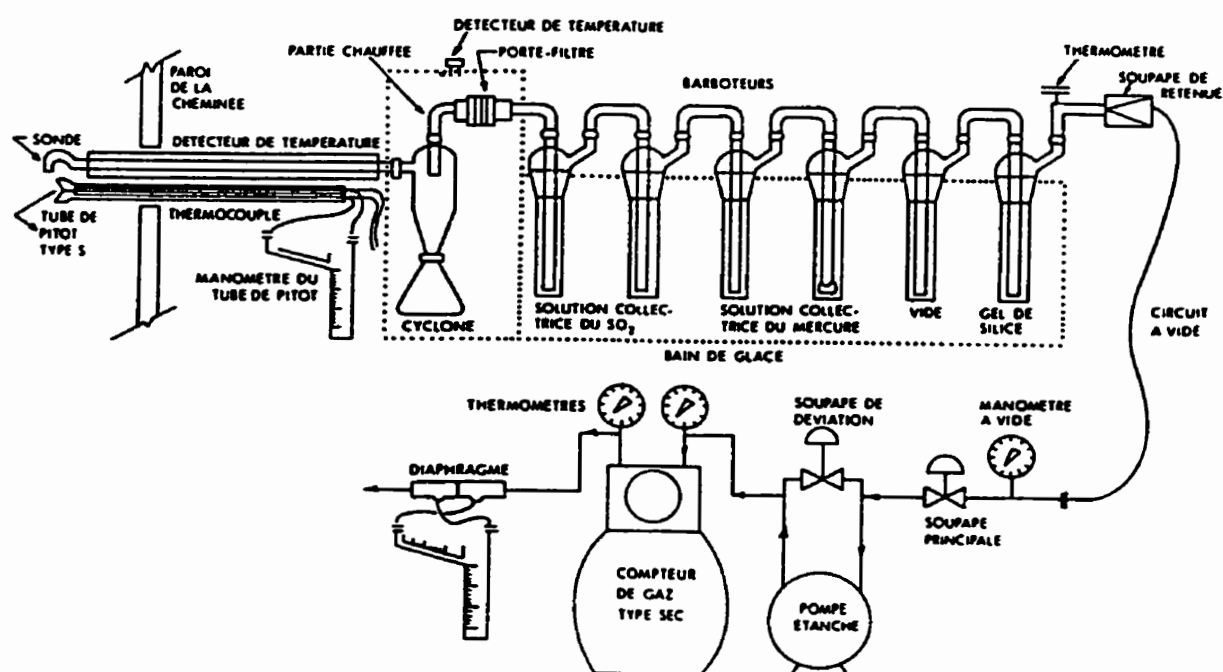


**Figure 1.8 : Train d'échantillonnage du mercure particulaire rejeté
dans l'atmosphère
(B.E.S.T., 1979, n° 52)**

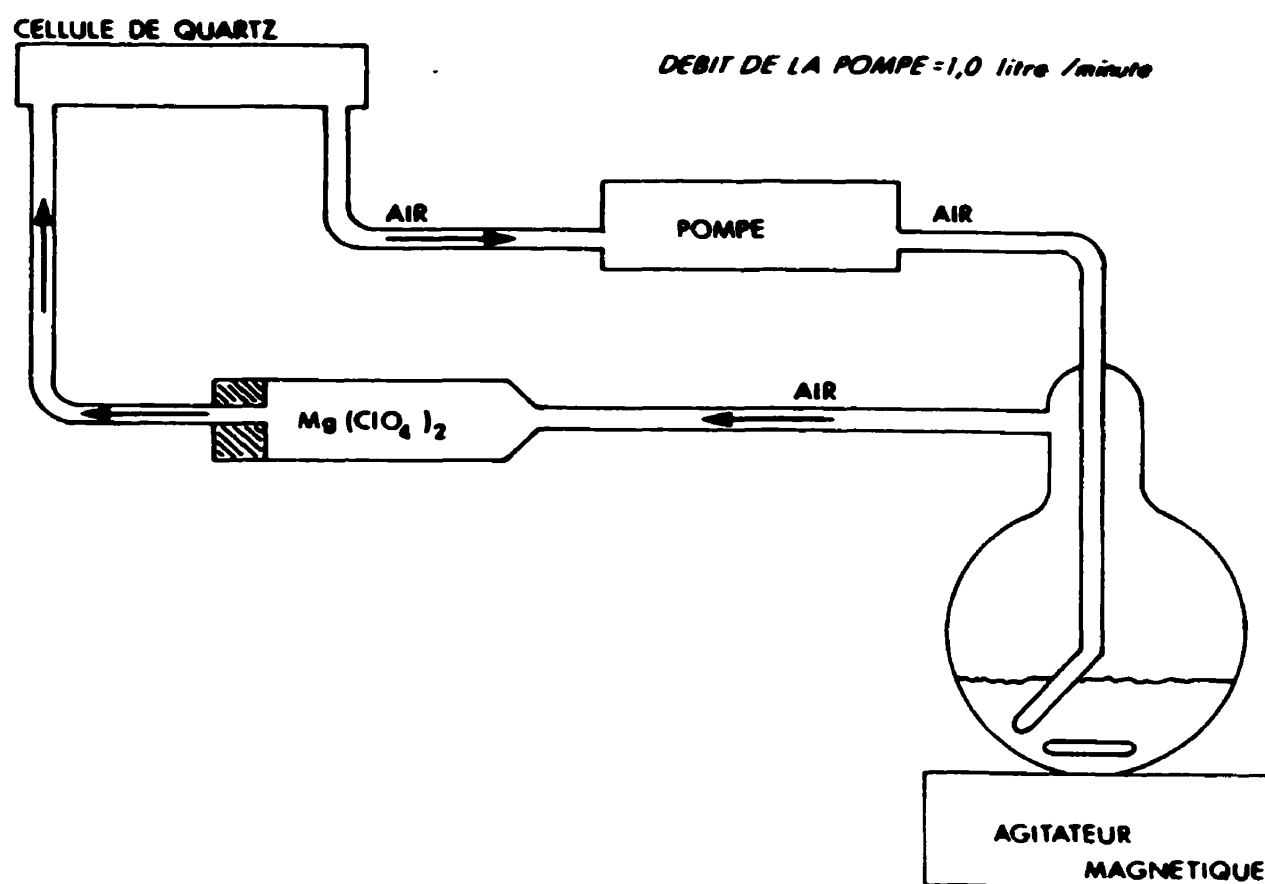


**Figure 1.9 : Montage analytique pour le dosage du mercure rejeté
dans l'atmosphère
(B.E.S.T., 1979, n° 52)**

1.6.3 Méthode de dosage du mercure selon NIOSH

Comme la spectrométrie par absorption atomique est souvent employée pour doser des métaux, l'organisme National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) l'a incorporée au sein d'une procédure pour le dosage du mercure : Mercury - Method n°6009 (Nicholson, 1994, n° 53). Cette procédure nécessite l'usage d'un mélange appelé hopcalite composé de dioxyde de manganèse (MnO_2) et d'oxyde de cuivre (CuO).

L'échantillonnage s'effectue au moyen d'un petit tube de verre contenant 200 mg d'hopcalite. Ce tube est relié à une pompe à air dont le débit est réglé entre 0.15 à 0.25 L/mn. Le volume d'air pompé peut varier de 2 L à 100 L. L'échantillonnage effectué, l'hopcalite est alors récupéré puis dissous dans un mélange acide nitrique / acide chlorhydrique. Cette solution finale est ensuite diluée avec de l'eau distillé. Finalement le mercure élémentaire est dosé par spectrométrie à absorption atomique avec vapeur froide par rapport à une courbe d'étalonnage (hauteur du pic versus concentration de la solution), à 253.7 nm. La plage de dosage s'étend de 0.1 à 1.2 μg /échantillon. La limite de détection est de l'ordre de 0.03 μg /échantillon.

L'hopcalite a été originellement utilisé comme matériel adsorbant (Rathje, 1976, n° 54). Plus tard, il fut démontré l'efficacité de l'hopcalite parmi plusieurs adsorbants pour la détermination des vapeurs de mercure (McCammon, 1980, n° 55). Depuis, d'autres études pour doser le mercure dans l'air avec l'hopcalite ont été réalisées (Magos, 1989, n° 56; Mnizek, 1999, n° 57).

1.6.4 Méthode de dosage du mercure par spectrofluorimétrie atomique à vapeur froide (SFAVF)

Avec l'application de la spectro-fluorimétrie atomique à vapeur froide (SFAVF), (Cold Vapour Atomic Fluorescence Spectrophotometry) (Bloom, 1988, n° 58), il est possible

actuellement de suivre le mercure atmosphérique en continu au Québec (Canada) (Poissant, 1995, n° 29; Poissant, 1996, n° 59; Poissant, 1998, n° 60). Au Canada, la compagnie TEKTRAN Inc. fabrique et commercialise les appareils TEKTRAN © qui permettent la mesure continue du mercure atmosphérique selon les principes de la détection par SFAVF en présence d'or ultra pur. Cette méthode permet non seulement une meilleure protection contre des lectures faux-positives mais aussi contre des interférences négatives.

Le département atmosphérique d'Environnement Canada (Ville Saint-Laurent, Canada) a standardisé une méthode pour la mesure en continue du niveau de mercure ambiant, utilisant préférentiellement le TEKTRAN © modèle 2537A.

Un volume déterminé d'air pompé est dirigé dans une cartouche contenant de l'or de très grande pureté. Le mercure présent dans cet air va s'amalgamer avec l'or. Lorsque la période d'échantillonnage est finie, une désorption thermique libère le mercure amalgamé qui est entraîné par un gaz porteur neutre, l'argon, vers une cuvette de quartz éclairée par une lampe U.V. au mercure émettant à une longueur d'onde de 253.7 nm. Cette radiation excite les atomes de mercure qui ré-émettent alors des photons par fluorescence à la même longueur d'onde. Un photomultiplicateur à filtre monochromatique capte la lumière incidente à angle droit, l'amplifie et la transforme en courant électrique. Comme la lumière fluorescente et d'excitation peuvent être distinguées entre elles, il est possible d'effectuer une mesure proportionnelle à la concentration du mercure dans l'échantillon.

Une température constante de $50^{\circ}\text{C} \pm 0.05^{\circ}\text{C}$ de la source de perméation permet d'assurer la stabilité de la perméation. Le taux de perméation est de 0.987 pg/sec (Poissant, 1995, n° 29). La valeur zéro de référence est obtenue par calibration automatique à partir d'air pur ou via une cartouche de charbon activé (Resisorb ©). La figure 1.10 montre un diagramme de la circulation de l'air échantillonné au travers de l'appareil TEKTRAN ©.

Les spécifications de l'appareil sont les suivants (Casimir, 1996, n° 61):

Limite de détection	$< 0.1 \text{ ng/m}^3$
Échelle de mesure	$0,2 - 2000 \text{ ng/m}^3$
Linéarité sur la gamme $1 - 200 \text{ ng/m}^3$	2%
Exactitude de la pente	2%
Précision de la pente	5%

Pour des concentrations de plus de 500 ng/m^3 , un résidu d'environ 0.5 ng/m^3 s'additionne sur la lecture suivante mais disparaît complètement à la deuxième lecture. Une description complète des principes de fonctionnement est faite par POISSANT et son équipe (Poissant, 1995, n° 29). La SFAVF est une technique plus sensible que celle de l'absorption atomique. N'étant pas sujette à des interférences positives, elle demeure linéaire sur une plus grande plage dynamique. Cependant, elle peut être sujette à l'extinction («quenching») à cause de molécules comme les iodures, bromures et sulfures d'hydrogène, qui inhibent de la fluorescence.

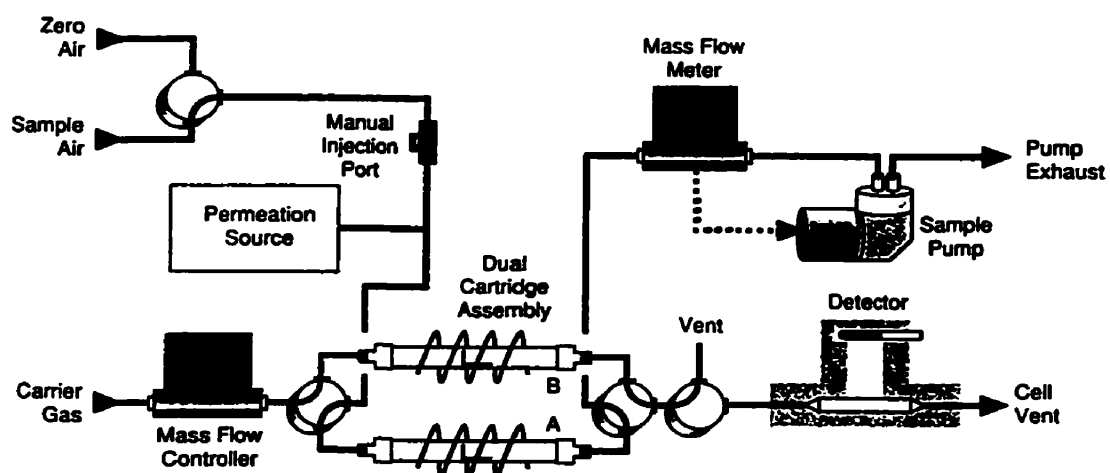


**Figure 1.10 : Diagramme de la circulation de l'air échantillonné
au travers de l'appareil TEKRAN ©
(TEKRAN Inc, Toronto, Ontario, Canada)**

CHAPITRE II

L'ACTIVATION NEUTRONIQUE

Bien que des auteurs aient déjà utilisé du chlorure de mercure marqué ($^{203}\text{HgCl}_2$) diffusant à travers l'hopcalite, dans la mise au point d'un système générant de la vapeur mercurielle pour leur expérience d'inhalation chronique de mercure chez des souris, il semble que l'utilisation de l'hopcalite, pour capter du mercure dans l'air, dans une méthode d'analyse par activation neutronique n'ait jamais été développée (Magos, 1989, n° 56).

Par contre l'analyse par activation neutronique est couramment utilisée pour quantifier des éléments chimiques. Par cette méthode, plusieurs auteurs ont déjà dosé le mercure ou ses composés mercuriques dans diverses matrices biologiques comme par exemple l'étude portant sur le dosage du mercure chez des chiens ayant reçus du chlorure de méthyl mercure (Friedman, 1974, n° 62), la quantification de mercure dans des foies de faisans (Ervin, 1973, n° 63), ou le dosage de mercure dans la nourriture (Tanner, 1972, n° 64).

L'analyse par activation neutronique peut être définie comme la détermination du poids d'un élément chimique dans un échantillon en mesurant la radioactivité (par exemple : les rayonnements gamma) induite dans cet échantillon par une irradiation à l'aide de neutrons.

2.1 Rappel sur la structure de l'atome

Un atome est constitué d'un noyau et des électrons. Les électrons ont une masse au repos de 9.109534×10^{-31} kg autrement dit de 5.485802×10^{-4} u (u = unité de masse atomique) et une charge de -1.6×10^{-19} C (C = Coulomb). Comme le kilogramme est

une unité de masse trop grande à l'échelle nucléaire d'où l'emploi de l'unité de masse atomique. Ainsi, une unité de masse atomique représente un douzième de la masse d'un atome de carbone 12 :

$$1 \text{ u} = 1/12 \text{ masse de l'atome de } \text{C}^{12} = 1660.5655 \times 10^{-24} \text{ kg.}$$

Le noyau est formé de neutrons et de protons.

Les neutrons ont une masse au repos de $1.6749543 \times 10^{-27} \text{ kg}$ autrement dit de 1.008665012 u et une charge de 0 Coulomb .

Les protons ont une masse au repos de $1.672648 \times 10^{-27} \text{ kg}$ autrement dit de 1.007276470 u et une charge de $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$.

Lorsque le nombre de protons égale le nombre d'électrons, la charge électrique globale de l'atome est nulle et l'atome est dit neutre, autrement dit non-ionisé. De plus, compte tenu de la présence de protons chargés positivement, le noyau atomique est toujours globalement positif.

Quatre phénomènes déterminent alors par leur effet combiné la stabilité nucléaire :

- les forces coulombiennes (ou forces électriques).

Ces forces varient selon l'inverse du carré de la distance entre les protons. Elles sont dues au fait que les protons possèdent une charge électrique positive qui entraîne par le fait même un effet déstabilisateur pour le noyau puisqu'ils auront tendance à se repousser mutuellement.

- les forces nucléaires.

Ces forces attractives assurent la cohésion du noyau et sont du type neutrons-neutrons, neutrons-protons et protons-protons. Toutefois, elles n'agissent que sur une distance faible de l'ordre du diamètre d'un nucléon.

- le rapport neutron sur proton.

- l'effet de parité.

Lorsque le nombre de neutrons N est pair et le nombre de protons Z est pair, un effet stabilisateur du noyau est observé.

Par contre, lorsque N est impair et Z est impair, un effet déstabilisateur du noyau est alors observé.

2.2 Rappel de terminologie

Lorsqu'un atome a un nombre donné de protons (ou d'électrons dans le cas d'un atome neutre), il prend alors le nom d'élément chimique. Les atomes d'un même élément (c'est à dire avec le même nombre de protons) différant par leur nombre de neutrons prennent le nom d'isotope. Ainsi le mercure est un élément chimique regroupant tous les atomes ayant 80 protons (donc aussi 80 électrons). Le mercure 197 (Hg^{197}) et le mercure 203 (Hg^{203}) sont deux isotopes du mercure.

Parmi ces isotopes, il faut distinguer les isotopes stables qui ne se transforment pas spontanément versus les isotopes instables qui se transforment spontanément par radioactivité. Les isotopes stables sont ceux pour lesquels le pourcentage d'abondance est indiqué alors que les isotopes instables sont ceux pour lesquels le temps de demi-vie et le mode de désintégration sont indiqués.

Mis à part quelques exceptions (exemple : uranium), les isotopes instables sont très peu présents dans la nature car même s'ils ont existé en grand nombre au moment de la formation de la Terre, ils ont depuis lors disparu en raison de leur radioactivité. Les isotopes stables sont présents dans la nature et leurs abondances relatives sont

généralement indépendantes de l'origine géologique ou géographique de l'échantillon analysé.

Un isotope est habituellement désigné par la notation :



où :

X est le symbole chimique de l'élément.

A est le numéro de masse atomique, autrement dit le nombre de nucléons c'est à dire le nombre de protons et de neutrons.

Z est le numéro atomique, autrement dit le nombre de protons dans le noyau.

Ainsi, le Hg^{197} possède une masse atomique de 197 (en fait 196.967187) et a 117 neutrons. Quant au Hg^{203} , sa masse atomique est de 203 (en fait 202.973467) et il possède 123 neutrons.

Comme le rayon des noyaux est très petit (de l'ordre de 10^{-13} cm) par rapport à celui des atomes (de l'ordre de 10^{-8} cm), la probabilité pour qu'une réaction nucléaire puisse avoir lieu est faible. C'est pourquoi, il faut la mesurer par une grandeur appelée section efficace σ , qui représente le rapport du nombre de réactions obtenues par seconde et par noyau sur le nombre de projectiles incidents par cm^2 et par seconde. Comme une section efficace est une surface, l'unité utilisée est alors le barn : $1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$. En fait une section efficace dépend du noyau bombardé ainsi que de la nature et de l'énergie du projectile utilisé. Dans le cas d'une réaction endo-énergétique, la section efficace est nulle en dessous du seuil d'énergie correspondant (Perdijon, 1967, n° 65).

2.3 La radioactivité

La radioactivité pourrait être définie comme étant la propriété qu'ont certains isotopes de se transformer spontanément par l'émission d'un rayonnement issu de leur noyau.

Lorsque l'énergie potentielle du noyau est au minimum, ce noyau se trouve dans son état fondamental. Suite à une collision avec un projectile nucléaire comme un neutron par exemple, le noyau atomique se retrouve alors dans un état excité. Le noyau dans un état excité finit par se désexciter en émettant des rayonnements et/ou des particules.

Généralement il ne demeure pas longtemps dans l'état excité. Son temps de présence y est de l'ordre de 10^{-14} seconde.

Les radio-isotopes (R.I.) obtenus par bombardement neutronique peuvent décroître de différentes façons pour se transmuter peu à peu en isotopes stables. Parmi les types de décroissance, il y a la transition isomérique qui est le réarrangement des nucléons à l'intérieur d'un noyau qui passe d'un état dit métastable à un état énergétique inférieur en émettant des rayons gamma (γ) (Perdijon, 1967, n° 65). Quant aux autres types de décroissance (capture d'électrons, α , β^- , β^+), elles conduisent à un noyau différent de celui du R.I. initial.

Beaucoup de R.I. peuvent se désintégrer par capture d'un électron de l'une des deux couches les plus proches du noyau : C'est la capture K ou L (Perdijon, 1967, n° 65).

Il peut y avoir compétition entre les différents modes de décroissance pour un même R.I. Mais de toute façon, la décroissance provoque l'émission de rayons X caractéristiques (K ou L) du produit de décroissance du R.I. Ces rayons X proviennent de transitions électroniques et ont des énergies de l'ordre de quelques dizaines keV (kilo électronvolt). Ces transitions électroniques peuvent être provoquées soit par capture d'électrons (K ou L), par excitation β ou γ , ou soit par conversion interne (Perdijon, 1967, n° 65). Dans la

conversion interne, un électron K ou L est éjecté sous l'effet d'un rayon gamma, ce qui aura pour effet de provoquer une atténuation de l'émission gamma.

2.4 Les différents types de rayonnements

Les 3 types principaux de rayonnements qui peuvent être issus d'un noyau atomique excité sont :

- le rayonnement alpha (α),
- le rayonnement bêta (β),
- le rayonnement gamma (γ),

Un type de rayonnement peut induire aussi la radioactivité dans les matériaux irradiés. Il s'agit du rayonnement neutronique (n).

2.4.1 Le rayonnement alpha (α)

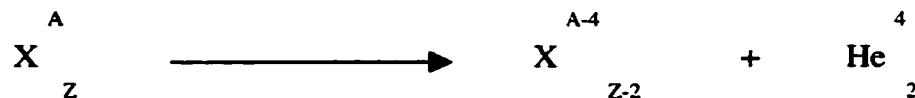
La particule α est une particule avec 2 charges positives, constituée de 2 protons et de 2 neutrons.

Il s'agit en fait d'un noyau d'hélium $\text{He} \begin{smallmatrix} 4 \\ 2 \end{smallmatrix}$.

Ces particules sont éjectées du noyau atomique, lors de la désintégration d'un R.I. et donnent un spectre de raies. La trajectoire de ces particules est la ligne droite.

Lorsque la radioactivité α se produit dans une transformation nucléaire, elle n'a lieu que lorsque le numéro atomique Z de l'atome X qui se désintègre est supérieur à 82.

Le schéma de désintégration est le suivant :



où A est le numéro de masse atomique et Z est le numéro atomique.

Il existe plusieurs émetteurs de radiations α comme l'uranium (U^{235} , U^{238}), le radium (Ra^{226}), le thorium (Th^{232}), l'américium (Am^{241}).

Les particules α émises sont essentiellement mono-énergétiques autrement dit elles possèdent une énergie discrète qui est spécifique de l'émetteur.

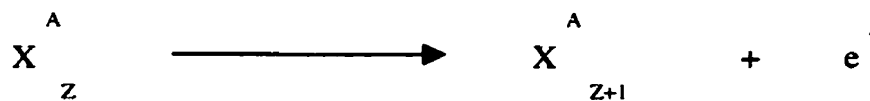
Les particules α sont peu pénétrantes. C'est pourquoi, dans l'air, elles ne parcourent que quelques centimètres et dans l'eau, au maximum 50 millimètres mais dans les solides, que quelques microns. De plus, toute leur énergie se trouve être vite transférée au milieu absorbant sur une courte distance. Par contre, étant très ionisantes, elles provoquent lors de leur passage dans la matière, la formation d'un grand nombre d'ions sur leur trajet.

2.4.2 Le rayonnement bêta (β)

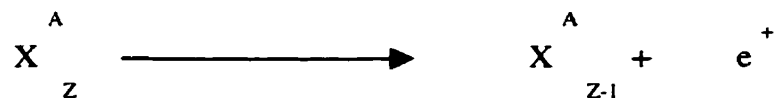
La particule β est une particule avec une charge négative ou positive qui se trouve être éjectée du noyau atomique lors de la désintégration d'un R.I. Lorsque la charge est négative, la particule est un électron chargé négativement (β^-). Par contre, lorsque la charge est positive, la particule prend alors le nom de positron (β^+), c'est à dire qu'il s'agit d'un électron chargé positivement.

Les positrons ont une durée de vie très courtes car ils s'annihilent en rencontrant un électron. Les masses des deux particules β sont alors transformées en énergie sous forme de deux rayons gammas γ de 0.511 MeV émis dans des directions opposées.

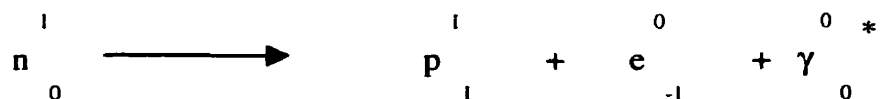
Le rayonnement β négatif (β^-) est aussi noté :



Le rayonnement β positif (β^+) est aussi noté :



Le schéma de base de la désintégration β^+ pourrait aussi s'écrire de manière simplifiée selon la notation suivante de façon à respecter les principes de conservation et la somme algébrique des charges et des masses atomiques :



où :

${}^1_0\text{n}$ est un neutron (de charge 0 et de masse 0),

${}^1_1\text{p}$ est un proton (de charge 1 et de masse 1),

${}^0_{-1}\text{e}$ est un électron (de charge -1 et de masse 0),

${}^0_0\gamma^*$ est un anti-neutrino numéro (de charge 0 et de masse 0).

Il existe plusieurs émetteurs de rayons β comme l'or (Au^{198}), le carbone (C^{14}), le cobalt (Co^{60}), le tritium (H^3), l'iode (I^{131}), le strontium (Sr^{90}).

Comme le rayonnement β est essentiellement constitué de particules de différentes énergies (poly-énergétiques), les particules β émises possèdent alors une énergie distribuée sur un spectre continu, s'étendant depuis zéro jusqu'à une énergie maximum caractéristique du R.I.

Les particules β sont modérément pénétrantes et leur pouvoir de pénétration est d'autant plus grand que l'énergie de la particule est élevée. En outre, la vitesse de la particule β peut atteindre 99% de celle de la lumière.

Plus pénétrantes que les particules α , les particules β parcourent quelques mètres dans l'air mais à peine quelques millimètres dans les tissus biologiques. Par contre, elles sont beaucoup moins ionisantes que les particules α . De plus, si des particules β d'énergie suffisamment élevée sont arrêtées par des éléments lourds, comme le plomb, alors elles produisent des rayons X, lors de leurs ralentissements. Par contre, il en est autrement s'il s'agit d'éléments légers, comme l'aluminium, qui atténuent adéquatement ces particules.

2.4.3 Le rayonnement gamma (γ)

Le rayonnement γ est un rayonnement électromagnétique, de très courte longueur d'onde mais avec une grande énergie, qui provient du noyau atomique. Il est constitué de photons, avec une distribution d'énergie discrète. La radiation γ est émise par un noyau atomique excité ou métastable, présentant un léger excès de masse, causée par exemple par une transition α ou par une transition β de moindre énergie. Ce noyau excité devient plus stable en émettant un rayonnement γ . Au cours de la réaction, il y a augmentation de l'énergie de liaison sans toutefois affecter la charge et le nombre de masse atomique du noyau.

Il existe plusieurs émetteurs de rayons γ comme l'or (Au^{198}), le césium (Cs^{137}), le cobalt (Co^{60}), l'iode (I^{131}), le sodium (Na^{24}). La radiation γ est plus pénétrante que les rayonnements α et β . Dans l'air, ils parcourent plusieurs centaines de mètres. À titre d'exemple, alors qu'un millimètre d'aluminium suffirait pour atténuer complètement le rayonnement β , il faut plusieurs centimètres pour atténuer un rayonnement γ .

2.4.4 Le rayonnement neutronique (n)

Le rayonnement neutronique est composé de neutrons qui sont des particules élémentaires électriquement neutres, émises par le noyau atomique au cours de certaines transformations nucléaires.

Le rayonnement neutronique est très pénétrant et très ionisant. Par conséquent, il est très dommageable pour les tissus biologiques. De plus, il induit la radioactivité dans les matériaux irradiés. L'absorption des neutrons (exemple : blindage, matériaux irradiés) conduit à l'émission de radiations γ .

Les sources de rayonnement neutronique sont :

- les réacteurs nucléaires (fission nucléaire de U^{235}),
- les générateurs de neutrons (accélérateurs),
- les sources isotopiques :

Par exemple :

${}^9_4\text{Be} (\gamma, n) {}^8_4\text{Be}$: spectre de 0 à 1 MeV.

${}^9_4\text{Be} (\alpha, n) {}^{12}_6\text{C}$: spectre de 0 à 6 MeV.

L'expression (x , y) exprime que le projectile nucléaire est x et la radiation résultante (rayonnement ou particule) est y.

Les neutrons peuvent provoquer avec les isotopes l'une ou plusieurs des réactions suivantes : (n, γ), (n, p), (n, α), (n, 2n), (n, 3n), (n, n').

Comme à chaque type de réactions correspond une section efficace σ représentant la probabilité de la réaction et comme σ dépend beaucoup de l'énergie des neutrons, il est alors possible de favoriser la formation d'un R.I. donné par le choix de l'énergie des neutrons.

Ainsi le choix des réactions (n, γ) ne devient appréciable qu'avec les neutrons thermiques (énergie inférieure à 0.5 eV) alors que d'autres types de réactions ne le sont qu'avec les neutrons rapides (énergie supérieure à 0.5 MeV).

C'est le cas par exemple de la réaction $^{16}_8\text{O} (n,p) ^{16}_7\text{N}^*$ qui ne s'effectue qu'avec des neutrons d'énergie supérieure à 9.6 MeV.

Pour l'irradiation en neutrons thermiques, il est nécessaire de ralentir les neutrons émis en utilisant un modérateur comme l'eau lourde ou un matériau hydrogéné (eau, paraffine) autour de la source.

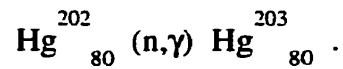
Par ailleurs, cette dépendance des sections efficaces par rapport à l'énergie des neutrons incidents montre la présence de résonances entraînant de brusques variations des sections efficaces en fonction de l'énergie des neutrons.

2.5 Principe de l'analyse par activation neutronique

L'analyse par activation est une méthode au cours de laquelle un échantillon est activé de manière soit continue, soit cyclique ou soit pulsée, par des projectiles nucléaires (primaires ou secondaires) qui peuvent être neutres (neutrons, radiations γ) ou chargées (protons, d).

La radiation émise par l'échantillon irradié est analysée pendant ou après l'activation. L'activation de l'échantillon peut être directe ou indirecte et dans ce cas, le dosage de l'élément recherché se fera par l'intermédiaire d'un autre élément. Les radio-isotopes peuvent être identifiés de façon quantitative ou de façon qualitative, en ayant recourt à des méthodes instrumentales, comme la spectrométrie, ou à des méthodes séparatives chimiques ou radio-chimiques.

Dans l'activation neutronique, l'élément cible est irradié par des neutrons. Par exemple dans cette recherche, la teneur en mercure a été quantifiée dans des échantillons en dosant l'isotope Hg^{203} du mercure formé selon la réaction suivante :



Un système d'analyse par activation neutronique comprend :

- une source de neutrons pour irradier l'échantillon cible,
- un système de comptage pour mesurer la décroissance.

L'activité induite dans l'échantillon est due à la formation de R.I.

Chacun des R.I. obtenus décroît selon une loi de décroissance radioactive qui exprime qu'à chaque instant t le nombre de noyaux de R.I. (N) qui se désintègrent est proportionnel au nombre de noyaux présents de R.I. :

$$dN = - \lambda . N . dt$$

λ est la constante radioactive du R.I. Elle est liée à la période T du R.I. qui est le temps qui doit s'écouler pour que la moitié des noyaux du R.I. se désintègrent :

$$T = \ln 2 / \lambda = 0.693 / \lambda$$

où $\ln 2$ est le logarithme népérien de 2.

Maintenant soit la réaction suivante :



Ce formalisme signifie que le radio-nucléide B est formé par l'irradiation de l'élément A (isotope stable), selon le mode (x , y) où le projectile nucléaire est x et où la radiation résultante (rayonnement ou particule) est y. Le radio-isotope B décroît en donnant l'élément C qui est un isotope stable.

L'activité provenant du (ou des) radio-isotope(s) formé(s), autrement dit l'activité de l'élément B, est appelée activité induite par opposition à l'activité immédiate qui est causée par la radiation résultante y.

Les activités induites sont partiellement cumulatives alors que les activités immédiates ne le sont pas.

Soit N atomes stables qui sont irradiés par un flux de neutrons Φ (neutrons . cm⁻² . s⁻¹) pendant un temps dt.

Ainsi, le nombre d'atome radioactif N* formé dans ce temps dt est proportionnel à $\{\sigma \cdot \Phi \cdot N\}$ pendant que dans le même temps dt, il y a aussi désintégration de $\{\lambda \cdot N^*\}$.

Il est alors possible d'exprimer l'accroissement du nombre d'atomes radioactifs N* par la relation suivante :

Taux d'accroissement = taux d'activation - taux de décroissance

$$dN^*/dt = (\sigma \cdot \Phi \cdot N) - (\lambda \cdot N^*)$$

Par l'intégration de cette relation, le nombre d'atome radioactif à la fin de l'irradiation peut être obtenu :

$$\Rightarrow N^* = (1/\lambda) \cdot \sigma \cdot \Phi \cdot N \cdot (1 - e^{-\lambda t})$$

où :

N^* est le nombre de noyaux radioactifs (en atomes),

σ est la section efficace (en cm^2),

Φ est le flux neutronique (en neutrons / cm^2 / seconde),

N est le nombre de noyaux cibles (en atomes),

λ est la constante radioactive du radio-isotope,

t est le temps d'irradiation (en seconde),

Comme l'activité de saturation A_S est noté : $A_S = \sigma \cdot \Phi \cdot N$

Alors l'activité induite A_t à la fin du temps d'irradiation t , encore appelée aussi taux de désintégration à la fin du temps d'irradiation t , est obtenue en multipliant par λ le nombre N^* .

$$A_t = \lambda \cdot N^* = \sigma \cdot \Phi \cdot N \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t})$$

$$\Leftrightarrow A_t = A_S \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t})$$

Remarque :

En fait, cette équation n'est qu'une approximation car elle suppose que le nombre N de la cible ne varie pas au cours de l'irradiation. Or le nombre de noyaux stable N diminue selon une loi exponentielle en fonction du taux de formation du radio-isotope formé dans le temps :

$$N = N_0 \cdot e^{-\sigma \cdot \Phi \cdot t}$$

où

N_0 est le nombre de noyaux avant l'irradiation.

En remplaçant N par sa valeur dans l'expression :

$$dN^*/dt = (\sigma \cdot \Phi \cdot N) - (\lambda \cdot N^*)$$

cela donnerait alors :

$$A_t = \lambda \cdot N^* = [(\sigma \cdot \Phi \cdot N_0) / (\lambda - \sigma \cdot \Phi)] (e^{-\sigma \cdot \Phi \cdot t} - e^{-\lambda \cdot t})$$

Toutefois l'approximation reste bonne dans la plupart des situations. Certes, pour les irradiations longues d'éléments ayant de grandes sections efficaces, la consommation de la cible doit être prise en compte.

De plus, au delà du domaine des neutrons thermiques, le terme $\sigma \cdot \Phi$ est remplacé par l'expression : $[\sigma \cdot \Phi + I_0 \cdot \Phi_0]$

où : I_0 est l'intégrale de résonance du R.I. formé, en barns :

$$I_0 = \int_{0.55}^{+\infty} \sigma(E) dE/E$$

Φ_0 est la composante du flux épithermique.

Considérons l'approximation valide pour la relation suivante :

$$A_t = \lambda \cdot N^* = \sigma \cdot \Phi \cdot N \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t})$$

$$\text{Or } N = (1 / M) \cdot N_A \cdot m \cdot I$$

- où N_A est le nombre d'Avogadro ($6.022 \cdot 10^{23}$ atomes/mole),
 m est le poids de l'élément recherché dans l'échantillon (en grammes),
 I est l'abondance isotopique de l'élément (en %),
 M est la masse atomique de l'isotope irradié(en grammes)

Finalement :

$$A_t = (1/M) \cdot N_A \cdot m \cdot I \cdot \sigma \cdot \Phi \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t})$$

La sensibilité de la mesure basée sur l'activité induite dépend de Φ , σ , λ et t . Pour augmenter la sensibilité, il est nécessaire que le flux soit élevé et que le temps d'irradiation t soit très grand ($t \geq 4 T$). Idéalement, il serait aussi préférable que σ et I soient grands.

Dans le cas d'une famille radioactive, la situation deviendrait vite plus complexe.

2.5.1 La méthode absolue

La méthode absolue consiste à établir une relation directe entre le taux de comptage et la masse de l'élément dans un échantillon.

Comme la mesure de l'activité n'est pas obtenue immédiatement mais après un temps t_d appelé temps de désactivation, la désintégration radioactive doit alors être considérée.

La relation donnant l'activité devient alors :

$$A = 0,6 \cdot (1/M) \cdot m \cdot I \cdot \sigma \cdot \Phi \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t_i}) \cdot e^{-\lambda \cdot t_d}$$

où :

t_i est le temps d'irradiation de l'échantillon (en seconde)

t_d est le temps de désactivation (en seconde)

σ est la section efficace de l'élément dosé (en barns).

En pratique, la méthode absolue est peu utilisée à cause de la connaissance imprécise de la fluctuation dans l'espace et dans le temps du flux Φ .

2.5.2 La méthode relative

La méthode relative est utilisée lorsque l'échantillon et l'étalon sont irradiés en même temps.

L'activité de l'étalon est :

$$A_R = 0,6 \cdot (1/M) \cdot m_R \cdot I \cdot \sigma \cdot \Phi \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t_i}) \cdot e^{-\lambda \cdot t_d R}$$

(avec une masse m_R connue)

L'activité de l'échantillon est :

$$A_E = 0,6 \cdot (1/M) \cdot m_E \cdot I \cdot \sigma \cdot \Phi \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t_i}) \cdot e^{-\lambda \cdot t_d E}$$

Finalement, la masse de l'échantillon est :

$$m_E = (A_E \cdot m_R / A_R) \cdot e^{\lambda \cdot (t_d E - t_d R)}$$

Comme l'activité A est en relation avec le taux de comptage C par la relation :

$$A = \epsilon \cdot C$$

où ϵ est l'efficacité du système de comptage.

Par conséquent, la masse de l'échantillon devient :

$$m_E = (C_E \cdot m_R / C_R) \cdot e^{\lambda \cdot (t_d E - t_d R)}$$

2.5.3 La méthode semi-absolue

La méthode semi-absolue est souvent utilisée dans l'analyse par activation neutronique. Elle consiste à considérer des constantes d'activation expérimentales K , caractéristiques pour chaque détecteur, pour chaque pic caractéristique et pour chaque position de comptage (Bergerioux, 1979, n° 66). En fait, une constante d'activation exprime le nombre de coups enregistrés par microgramme pour un flux donné, lors d'un comptage immédiat après une irradiation infinie pendant un temps infini. Autrement dit, une constante d'activation K est la surface du pic qui est obtenue quand 1 gramme d'élément est irradié dans un flux neutronique de $1 \text{ neutron.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ jusqu'à saturation et compté immédiatement à la fin de l'irradiation jusqu'à décroissance totale.

$$S = m \cdot K \cdot \Phi \cdot e^{(-\lambda \cdot t_d)} \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t_i}) \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t_c})$$

où :

S est la surface du pic de l'élément compté (en nombre de coups)

m est la masse de l'élément (en μg)

K est la constante d'activation expérimentale (en coups $\cdot \text{cm}^2 \cdot \text{seconde} / \mu\text{g} \cdot \text{neutrons}$)

Φ est le flux neutronique (en neutrons / cm^2 / seconde),

t_i est le temps d'irradiation (en seconde)

t_d est le temps de désactivation (en seconde)

t_c est le temps de comptage (en seconde)

L'utilisation de la méthode semi-absolue est justifiée lorsque l'intensité du flux neutronique demeure stable et que le spectre d'énergie des neutrons ne varie pas de manière appréciable avec le temps.

Dans le cadre de la présente étude, la méthode semi-absolue est privilégiée pour la détermination de la quantité de mercure dans les différents échantillons du fait de la performance et de la stabilité du réacteur SLOWPOKE-2.

2.6 Effet d'ombre

Un effet d'ombre est observé lorsqu'il y a absorption des neutrons dans la masse de l'échantillon. Cependant cet effet est sensible dans le cas d'échantillon d'assez grandes dimensions ou dans le cas d'élément possédant une grande section efficace totale (Perdijon, 1967, n° 65).

Un coefficient d'absorption des neutrons peut être alors défini comme étant le rapport du flux moyen à travers l'échantillon sur le flux qu'il y aurait au même endroit en l'absence de l'échantillon (Perdijon, 1967, n° 65). L'activité induite due à un R.I. se calcule alors en remplaçant Φ par la relation suivante :

$$\Phi' = \mu_n \cdot \Phi$$

μ_n est le coefficient d'absorption des neutrons pour l'échantillon et pour l'énergie des neutrons utilisés.

Dans le calcul de μ_n , deux cas seraient à considérer (Perdijon, 1967, n° 65) :

♦ Cas où la diffusion est négligeable devant l'absorption :

Il s'agit du cas des échantillons n'ayant pas de trop grandes dimensions et constitués d'éléments très légers comme l'hydrogène. La section efficace totale macroscopique de l'échantillon est définie comme la somme des sections efficaces de chaque élément composant l'échantillon.

$$S_{\text{tot}} = \left(N / v \right) \sum_{i=1}^{i=n} \left(\sigma_i \cdot m_i / M_i \right)$$

où :

S_{tot} est la section efficace totale macroscopique de l'échantillon pour

l'énergie des neutrons utilisés (en cm^{-1}).

N est le nombre d'Avogadro ($6.02 \cdot 10^{23}$).

v est le volume de l'échantillon (en cm^3).

m_i est la masse de l'élément i pour l'énergie des neutrons utilisés (en grammes).

M_i est la masse atomique de l'élément i (en grammes).

σ_i est la section efficace totale de l'élément i pour l'énergie des neutrons utilisés (en cm^2).

Cette section efficace σ_i est la somme des sections efficaces d'absorption et de diffusion.

Elle est la probabilité pour que l'absorption ou la diffusion se produise.

♦ Cas où la diffusion n'est pas négligeable :

Dans ce cas, il est nécessaire de tenir compte de la section efficace de diffusion macroscopique.

$$S_{\text{diff}} = (N / v) \sum_{j=1}^{j=n} (\sigma_j \cdot m_j / M_j)$$

où :

S_{diff} est la section efficace de diffusion macroscopique

de l'échantillon pour l'énergie des neutrons utilisés (en cm^{-1}).

N est le nombre d'Avogadro ($6.02 \cdot 10^{23}$).

- v est le volume de l'échantillon (en cm^3).
- m_j est la masse de l'élément j pour l'énergie des neutrons utilisés (en grammes).
- M_j est la masse atomique de l'élément j (en grammes).
- σ_j est la section efficace de diffusion de l'élément j pour l'énergie des neutrons utilisés (en cm^2).

Comme la diffusion ralentit les neutrons, cela pourrait affecter les analyses par activation réalisée avec des neutrons rapides car le seuil d'énergie de la réaction nécessaire pour le dosage ne pourrait être atteint. Il peut y avoir aussi le risque d'augmentation du flux de neutrons thermiques par ralentissement des neutrons épithermiques (d'énergie entre 0.5 eV et 0.5 MeV).

2.7 Activité gamma

Les rayons γ sont dus à l'existence de niveaux énergétiques, encore appelés états isomériques, du produit de décroissance. Comme ces états sont très instables, ils finissent par retomber à l'état stable en émettant des rayons γ . Un état isomérique dont la période peut être mesurée, est dit métastable.

Les rayons γ issus du réarrangement des nucléons dans le noyau possèdent une énergie (quelques centaines de keV) supérieure à celle des rayons X.

Cette énergie ω_γ des rayons γ est alors caractéristique du produit de décroissance obtenu comme la période T l'est pour le R.I. formé. Il est ainsi possible par la connaissance de ces deux valeurs d'attribuer à quel radioisotope sont dus les rayons γ . Par conséquent, la mesure de l'activité γ permettrait aussi de calculer la quantité de l'élément présente dans l'échantillon (Perdijon, 1967, n° 65).

Cependant, les rayons γ peuvent aussi subir un phénomène d'absorption dans la masse de l'échantillon. Cet effet devient sensible dans le cas des échantillons lourds. Dans ce cas,

il faudrait alors apporter une correction en introduisant un coefficient μ_γ d'absorption des γ pour l'échantillon et pour l'énergie ω_γ des γ :

$$A_{\gamma}^{tdéc} = \mu_\gamma \cdot A_{\gamma}^{tdéc}$$

où :

$A_{\gamma}^{tdéc}$ est l'activité des γ d'énergie ω_γ (en quanta par seconde).

2.8 Interactions des rayons gamma avec la matière

Parmi les différents types d'interactions des rayons gamma avec la matière, essentiellement trois jouent un rôle important dans la mesure des radiations gamma :

- l'absorption photoélectrique,
- la diffusion Compton,
- la production de paires.

Ces mécanismes permettent le transfert partiel ou total de l'énergie du rayon gamma incident sur un atome du détecteur (germanium), à l'énergie de l'électron qui sera éjecté de l'atome. Finalement la détection du rayon gamma incident est corrélée avec la production de l'électron émis.

2.8.1 L'absorption photoélectrique

L'effet photoélectrique prédomine pour des rayons gamma incidents de faible énergie (de 10 à 100 keV). Dans cette interaction, un photon gamma incident percute un électron d'une orbitale interne d'un atome (cible) du détecteur (germanium) et disparaît. L'électron est expulsé et prend alors le nom de photo-électron. Un électron (de l'atome cible) d'une orbitale supérieure (donc plus énergétique) vient prendre la place de

l'électron expulsé (Knoll, 1989, n° 67). Ce saut s'accompagne de l'émission d'un photon, encore appelé photon de fluorescence.

Le rayon gamma incident peut transférer son énergie à un électron interne de l'atome cible car cet atome peut emmagasiner une partie du mouvement de recul (Meyerhof, 1970, n° 68). Le détecteur peut alors enregistrer un photopic ayant la même énergie que celle du rayon gamma incident car l'énergie cinétique de l'électron émis égale pratiquement l'énergie du gamma incident.

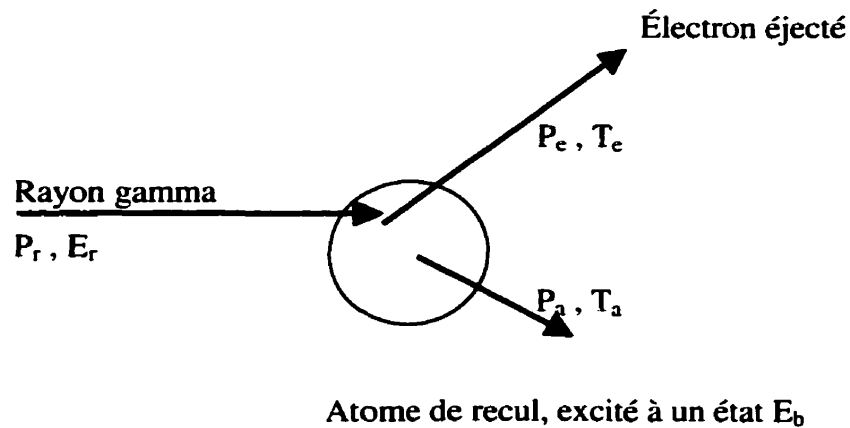


Figure 2.1 : Interaction d'un rayonnement gamma avec un électron lié dans l'absorption photoélectrique
(Meyerhof, 1970, n° 68)

La conservation de la quantité de mouvement s'écrit :

$$P_r = P_e + P_a$$

où :

P_r est la quantité de mouvement du rayon gamma incident.

P_e est la quantité de mouvement de l'électron éjecté.

P_a est la quantité de mouvement de l'atome de recul

La conservation de l'énergie s'écrit :

$$E_r = T_e + T_a + E_b$$

où :

E_r est l'énergie du rayon gamma incident : $E_r = h\nu$

E_b est l'énergie de liaison de l'électron dans l'atome et est aussi l'énergie d'excitation de l'atome après le départ de l'électron

T_e est l'énergie cinétique de l'électron éjecté

T_a est l'énergie cinétique de l'atome de recul.

Or T_a est de l'ordre de $(m / M) T_e$ où : m est la masse de l'électron.
 M est la masse de l'atome.

En fait $(m / M) \approx 0.0001$, cela permet de négliger T_a .

Par conséquent : $T_e = h\nu - E_b$

La probabilité d'émission photoélectrique augmente lorsque : $h\nu \rightarrow E_b$
 ou lorsque $\nu \rightarrow \nu_0$

($\nu_0 = E_b / h$ est la fréquence de discontinuité d'absorption) .

La raison s'explique par un effet de résonance. Une analogie pourrait être apportée par l'électrodynamique classique dans l'exemple d'un rayonnement électromagnétique de fréquence ν frappant un électron gravitant autour d'un noyau avec une fréquence ν_0 . Le plus grand transfert d'énergie vers l'électron a lieu lorsque que le rayon incident entre en résonance avec l'électron autrement dit lorsque $\nu = \nu_0$. Les photoélectrons ont une probabilité plus grande d'être éjectés de la couche K de l'atome cible car pour ces

électrons la condition classique de résonance est pratiquement satisfaite (Meyerhof, 1970, n° 68).

L'absorption photoélectrique s'accompagne toujours d'effet secondaire car l'atome cible ne restant pas dans son état excité E_b , il y aura alors des rayons X qui peuvent être émis de l'atome ou des électrons qui quittent les couches externes en emportant cette énergie d'excitation (électrons de Auger). Dans un matériau dense, les rayonnements secondaires seront de nouveau absorbés (Meyerhof, 1970, n° 68).

2.8.2 La diffusion Compton

Cet effet a été découvert par le physicien américain Arthur Holly Compton (1892-1962). La diffusion Compton prédomine pour des rayons gamma incidents d'énergie comprise entre 100 keV et 10 MeV.

Le photon gamma incident (de haute énergie) provoque l'arrachement d'un électron d'une orbite externe de l'atome cible. Lors du choc, une partie de l'énergie du photon gamma incident est transférée à l'électron : C'est la diffusion. Le photon gamma est alors dévié avec une énergie moindre que celle qu'il avait avant la collision et peut aussi à son tour interagir avec les atomes voisins. Possédant moins d'énergie, le photon émis présente alors une longueur d'onde supérieure (Knoll, 1989, n° 67).

Cette découverte a contribué à confirmer la « dualité onde-particule » de la lumière, c'est-à-dire que dans certaines conditions, une onde lumineuse peut se comporter comme une particule (photon).

La diffusion Compton est un effet indésirable (car on ne sait pas retrouver l'origine du photon gamma une fois dévié) alors que l'effet photo-électrique est à la base de la détection dans les gamma-caméras actuelles, par détection du photon de fluorescence.

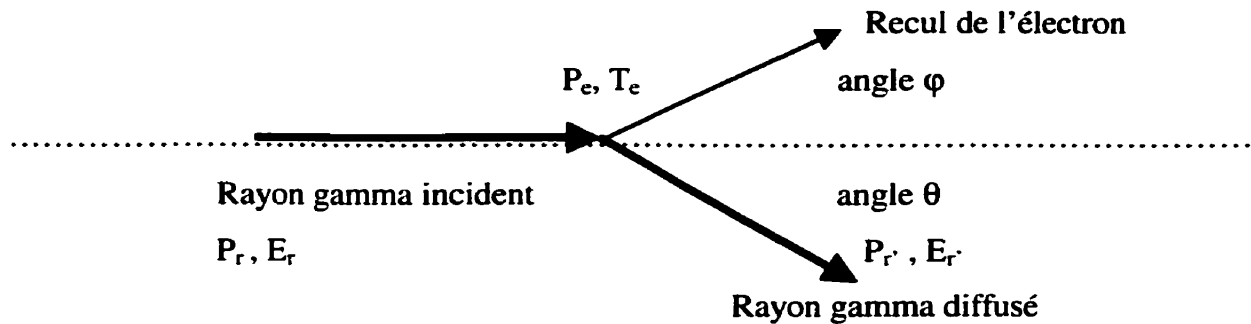


Figure 2.2 : Interaction d'un rayonnement gamma avec un électron libre dans l'effet Compton
(Meyerhof, 1970, n° 68)

La conservation de la quantité de mouvement s'écrit :

$$P_r = P_{r'} \cdot \cos \theta + P_e \cdot \cos \varphi$$

$$0 = -P_{r'} \cdot \sin \theta + P_e \cdot \sin \varphi$$

où : P_r est la quantité de mouvement du gamma incident : $P_r = h / \lambda$

P_e est la quantité de mouvement de l'électron éjecté avec un angle φ par rapport à la trajectoire du gamma incident.

$P_e = m \cdot v$ où m est la masse totale de l'électron
 v est la vitesse de l'électron

$P_{r'}$ est la quantité de mouvement du gamma diffusé avec un angle θ par rapport à la trajectoire du gamma incident.

La conservation de l'énergie s'écrit :

$$E_r = E_{r'} + T_e$$

où : E_r est l'énergie du gamma incident de longueur d'onde λ : $E_r = h\nu$

$E_{r'}$ est l'énergie du rayon gamma diffusé de longueur d'onde λ'

T_e est l'énergie cinétique de l'électron éjecté

En tenant compte des effets relativistes, dans les calculs :

$$E = m_0 \cdot c^2 + T$$

où E est l'énergie totale relativiste de la particule
 T est l'énergie cinétique de la particule
 m_0 est la masse de la particule au repos
 c est la vitesse de la lumière

Finalement, en éliminant P_e et φ , cela donne :

$$\lambda - \lambda' = [h / (m_0 \cdot c)] \cdot (1 - \cos \theta)$$

L'expression $[h / (m_0 \cdot c)]$ est appelé longueur d'onde de Compton de l'électron et a pour valeur (Meyerhof, 1970, n° 68):

$$[h / (m_0 \cdot c)] = 2\,426\text{ F} \quad (1\text{ F} = 1\text{ fermi} = 10^{-13}\text{ cm})$$

$$(m_0 \cdot c = 0.511\text{ MeV})$$

Le changement de longueur d'onde après le choc est indépendant de l'énergie du gamma incident.

Par exemple : Quand $E_r \gg m_0 \cdot c^2$ ou $\lambda \ll h / (m_0 \cdot c)$

(autrement dit pour des gamma de hautes énergies)

$$\Rightarrow \lambda \ll \lambda' \quad \text{pour tous } \theta \text{ sauf près de } 0$$

Les détecteurs gamma sont sensibles à l'ionisation produite par le recul des électrons. Lorsque le photon gamma diffusé a une énergie minimum, l'électron éjecté aura une énergie maximum (Meyerhof, 1970, n° 68): $T_e(\text{max}) = E_r - E_r(\theta)$

Il faut noter que si un rayon gamma est diffusé par un électron lié qui ne s'est pas détaché de l'atome, ce type de diffusion prend le nom de diffusion de Rayleigh. Par ailleurs, il peut arriver aussi qu'un gamma diffuse sur un noyau sans l'exciter (c'est la diffusion Thomson) ou en l'excitant (Meyerhof, 1970, n° 68).

Le devenir du photon gamma diffusé peut être de 3 façons :

1^{er} Cas : Une autre collision avec un autre électron de l'atome cible crée une nouvelle diffusion Compton.

Le détecteur enregistre un photopic d'énergie égale au gamma incident car les énergies partielles des électrons éjectés perçues par le détecteur sont cumulées.

2^e Cas : Une autre collision avec un autre électron de l'atome cible donne une absorption photoélectrique.

Le détecteur enregistre un photopic d'énergie égale au gamma incident car la diffusion Compton et l'absorption photoélectrique sont cumulatives.

3^e Cas : Disparition du photon gamma en dehors du volume sensible du détecteur.

Dans ce cas, il y a une perte d'un gamma diffusé d'énergie $E_r = hv'$.

Le détecteur enregistre un photopic d'énergie plus faible que celle du gamma incident : C'est le fond Compton. Il se situe à la partie gauche du spectre. Plus le fond Compton est important, plus il sera difficile de quantifier l'élément.

2.8.3 La production de paires

Au delà de 1,02 MeV, le rayon gamma incident, qui entre en collision avec un noyau de l'atome cible, peut entraîner la production d'une paire positron-électron et en même temps disparaît complètement.

Comme une énergie de $[2 m_0 \cdot c^2]$ est requise pour la création de la paire positron-électron, l'énergie du rayon gamma incident doit être au moins de 1.02 MeV (= 1002 keV) minimum pour rendre possible ce phénomène. Quand l'énergie du gamma incident est plus grande que 1.02 MeV, l'énergie en excès sera alors transférée sous forme d'énergie cinétique prise par la paire positron-électron (Knoll, 1989, n° 67).

La conservation d'énergie s'écrit (Meyerhof, 1970, n° 68):

$$h\nu = T_{e^-} + T_p + 2 m_0 \cdot c^2$$

où $h\nu$ est l'énergie du gamma incident

T_{e^-} est l'énergie cinétique de l'électron

T_{e^+} est l'énergie cinétique du positron

m_0 est la masse au repos de l'électron ou du positron.

Mais cette équation ne satisfait pas la conservation de la quantité de mouvement :

$$P_r = P_e + P_p$$

où P_r est la quantité de mouvement du gamma incident

P_e est la quantité de mouvement de l'électron émis

P_p est la quantité de mouvement du positron émis

C'est pourquoi une paire positron-électron peut être produite seulement au voisinage d'une particule qui peut absorber une certaine quantité de mouvement comme le cas d'un noyau (celui-ci n'emportera pratiquement aucune énergie).

L'énergie minimum pour créer une paire positron-électron se produit lorsque (Meyerhof, 1970, n° 68):

$$\begin{aligned} T_{e^-} + T_p &= 0 \\ \Rightarrow h\nu &= 2 m_0 \cdot c^2 \approx 1.02 \text{ MeV} \end{aligned}$$

L'électron et le positron émis voyagent sur quelques millimètres au mieux avant de perdre leur énergie cinétique dans le matériel absorbant (détecteur). Cette énergie déposée sera enregistrée par le détecteur à chaque production d'une paire positron-électron.

Cependant la production de paire peut se compliquer car le positron n'est pas une particule stable. En effet, une fois que son énergie cinétique devient très faible comparable à l'énergie thermique des électrons normaux du matériel absorbant, le positron sera annihilé ou se combinera au contact d'un électron normal du matériel absorbant.

Au point de rencontre du positron et d'un électron en orbite dans le matériel absorbant, il y a annihilation des deux particules avec émission de deux rayons gamma d'énergie chacun : $m_0 \cdot c^2 \approx 0.511 \text{ MeV}$ (Meyerhof, 1970, n° 68).

Le détecteur enregistre alors l'énergie des deux rayons gamma émis (d'énergie 0.511 MeV) comme étant égale à celle du gamma incident, à condition qu'ils restent dans son volume sensible :

- Si un gamma émis sort du volume sensible du détecteur, l'énergie du photopic enregistrée sera : $h\nu = m_0 \cdot c^2$
- Si deux gamma émis sortent du volume sensible du détecteur, l'énergie du photopic enregistrée sera : $h\nu = 2 m_0 \cdot c^2$

À ces deux situations limites correspondent deux photopics appelés pics d'échappement (Knoll, 1989, n° 67).

2.9 Bruit de fond

Le bruit de fond peut être dû aux rayonnements cosmiques, au milieu ambiant (présence de K^{40}), ou encore à des émissions thermo-ioniques spontanées dans le photomultiplicateur du spectromètre gamma aux basses énergies (Perdijon, 1967, n° 65). Pour réduire le bruit de fond, plusieurs procédés existent comme le blindage par un château de plomb, du détecteur ou en refroidissant le photomultiplicateur .

2.10 Interférences

Parfois la résolution du détecteur n'est pas suffisante pour séparer deux photopics qui se superposent. Lorsque la différence d'énergie entre deux photopics est trop faible pour qu'ils puissent être distingués, il y a alors interférence. Cette situation est embarrassante si les photopics qui se superposent sont dus à des éléments différents. Les interférences sont classées essentiellement en deux grandes catégories :

♦ Les interférences spectrales :

Il s'agit du cas où des éléments donnent naissance à des R.I. différents mais les énergies des photopics correspondants sont très voisines voire identiques.

Par exemple, la réaction $\text{Se}_{34}^{74} (n, \gamma) \text{Se}_{34}^{75}$ génère le sélénium Se_{34}^{75} qui possède les principaux photopics suivants :

<u>Pics (keV)</u>	<u>Intensité du pic (%)</u>
121.12	17.2
136.00	59.0
198.60	1.53
202.06	(s)
264.66	59.1
279.54	25.2
303.92	1.08
334.60	(s)
400.66	11.5

Quant à la réaction $\text{Hg}_{80}^{202} (n, \gamma) \text{Hg}_{80}^{203}$, elle génère le mercure Hg_{80}^{203} dont le principal photopic est :

<u>Pics (keV)</u>	<u>Intensité du pic (%)</u>
279.19	81.5

Le mercure Hg^{203} se dose à 279.19 keV. Mais le sélénium Se^{75} possède lui aussi un photopic à 279.54 keV. Or dans la pratique, il est souvent difficile de différencier les deux énergies 279.54 keV et 279.19 keV. Par conséquent, un photopic observé à 279 keV pourrait aussi bien signifier la présence du Se^{75} que du Hg^{203} . Il y a donc interférence spectrale entre le sélénium (Se^{75}) et le mercure (Hg^{203}) au niveau de l'énergie 279 keV.

Toutefois, il est possible de séparer ces interférences, par exemple :

- séparer les activités des R.I. (intéressant lorsque les périodes des interférents sont dans un rapport d'au moins de 1 à 4): soit favoriser les éléments de période courte en irradiant peu et en comptant tout de suite après, soit favoriser les éléments de période longue en irradiant longtemps et en attendant que la période courte soit diminuée pour compter.
- choisir un autre photopic en prenant le même R.I. ou un autre formé à partir d'une autre réaction ou à partir d'un autre R.I.
- doser l'interférent par un autre photopic.
- doser l'interférent en utilisant des neutrons d'une autre énergie.

♦ Les interférences nucléaires :

Les interférences nucléaires (I.N.) sont définies comme les réactions nucléaires qui modifient la relation linéaire entre la quantité de l'élément dosé et la radioactivité du radio-isotope mesuré.

Des éléments interférents produisent dans ce cas exactement le même R.I. avec le même photopic et la même période, selon plusieurs manières.

Ainsi, il y a :

- Les I.N. de premier ordre qui impliquent une seule réaction nucléaire.

Elles sont dues à une deuxième réaction donnant le même R.I. par (n, α), (n,p), (n,2n) ou (n, γ) (Perdijon, 1967, n° 65). Elles tendent à augmenter la teneur apparente de l'élément mesuré.

- Les I.N. de deuxième ordre qui impliquent une deuxième réaction nucléaire produisant le même R.I. formé à l'aide d'un autre projectile nucléaire que le projectile principal et à partir d'un autre élément. C'est par exemple l'activation avec les α issus des réactions (n,α) , ou avec les protons issus des réactions (n,p) ou par ralentissement des neutrons dans un milieu hydrogéné (Perdijon, 1967, n° 65). Elles tendent à augmenter la teneur apparente de l'élément mesuré.
- les I.N. complexes au cours desquelles le R.I. formé va produire par décroissance un R.I. qui interfère.

Il est possible de réduire les I.N. en choisissant convenablement les énergies des projectiles nucléaires (par exemple, neutrons thermiques ou neutrons rapides).

2.11 Le temps mort

Le temps mort est le temps pendant lequel le détecteur (le système de comptage) est insensible à l'arrivée d'un autre rayon γ .

Le temps mort peut être dû à des R.I. autres que celui utilisé pour le dosage mais aussi par le R.I. à mesurer. Lorsque le temps mort a pour source les autres R.I., il est préférable de laisser décroître les activités de ces autres R.I. avant de procéder au comptage γ du R.I. à mesurer. Essentiellement pour une bonne condition d'analyse il est préférable d'effectuer le comptage lorsque le temps mort du R.I. est inférieure à 10%.

2.12 Conditions d'irradiation, de désactivation et de comptage

Généralement avant de procéder à l'analyse par activation neutronique, il est recommandé de choisir les temps d'irradiation, de désactivation et de comptage de telle façon que l'activité de l'élément à doser soit maximale. Le temps de désactivation est le

temps qui s'est écoulé entre la fin de l'irradiation et le début du comptage. Toutefois, il n'est pas toujours possible et pratique d'adopter les résultats calculés des temps d'irradiation, de désactivation et de comptage. À titre d'information, les formules pour calculer les temps d'irradiation, de désactivation et de comptage sont présentées ci-dessous.

◆ Choix du temps d'irradiation (t_i) :

Le choix convenable de t_i permet de favoriser la formation d'un R.I. et minimiser la formation d'un autre R.I. interférent.

Soit l'activité d'un R.I.1 : $A_{t1} = A_1 \cdot (1 - e^{-\lambda_1 \cdot t_1})$

Soit l'activité d'un R.I.2 : $A_{t2} = A_2 \cdot (1 - e^{-\lambda_2 \cdot t_2})$

Pour favoriser la formation du R.I.1 il faut maximiser la fonction suivante

$f(t) = A_{t1} - A_{t2}$ autrement dit il faut que la dérivée de cette fonction soit nulle :

$$\begin{aligned} df/dt = 0 & \Leftrightarrow [A_1 \cdot \lambda_1 \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t}] - [A_2 \cdot \lambda_2 \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t}] = 0 \\ & \Leftrightarrow [A_1 \cdot \lambda_1 \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t}] = [A_2 \cdot \lambda_2 \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t}] \\ & \Leftrightarrow \ln [A_1 \cdot \lambda_1 \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t}] = \ln [A_2 \cdot \lambda_2 \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t}] \end{aligned}$$

le temps optimum d'irradiation t s'obtient alors :

$$\Leftrightarrow t = \frac{\ln [(A_1 \cdot \lambda_1) / (A_2 \cdot \lambda_2)]}{(\lambda_1 - \lambda_2)}$$

à condition que : $\lambda_1 > \lambda_2$ et $(A_1 \cdot \lambda_1) / (A_2 \cdot \lambda_2) > 1$

● Choix du temps de désactivation (t_d) :

Le choix convenable de t_d permet de maximiser la production d'un R.I. et minimiser la production d'un autre R.I. interférent.

$$\text{Soit l'activité d'un R.I.1 : } A_{t1} = A_1 \cdot (1 - e^{-\lambda_1 \cdot t_i}) \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t_{d1}}$$

$$\text{Soit l'activité d'un R.I.2 : } A_{t2} = A_2 \cdot (1 - e^{-\lambda_2 \cdot t_i}) \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t_{d2}}$$

Il faut considérer un $t_i = \infty$ (ou 4 fois le temps de demi-vie du R.I à demi-vie la plus longue) et alors maximiser la fonction suivante $f(t_d)$ telle que :

$$f(t_d) = A_{t1} - A_{t2} = [A_1 \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t_d}] - [A_2 \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t_d}]$$

autrement dit il faut que la dérivée de cette fonction soit nulle :

$$df/dt_d = 0 \quad \Leftrightarrow \quad [A_1 \cdot \lambda_1 \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t_d}] - [A_2 \cdot \lambda_2 \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t_d}] = 0$$

$$\Leftrightarrow [A_1 \cdot \lambda_1 \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t_d}] = [A_2 \cdot \lambda_2 \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t_d}]$$

$$\Leftrightarrow \ln [A_1 \cdot \lambda_1 \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t_d}] = \ln [A_2 \cdot \lambda_2 \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t_d}]$$

Le temps optimum de désactivation t_d s'obtient alors :

$$\Leftrightarrow t_d = \frac{\ln [(A_1 \cdot \lambda_1) / (A_2 \cdot \lambda_2)]}{(\lambda_1 - \lambda_2)}$$

à condition que : $\lambda_1 > \lambda_2$ et $(A_1 \cdot \lambda_1) / (A_2 \cdot \lambda_2) > 1$

La détermination du t_d optimum est valide pour le R.I. dont la demi-vie est la plus longue.

Pour le R.I. dont la demi-vie est la plus courte, il faudrait considérer $t_d = 0$.

♦ Choix du temps de comptage (t_c) :

Le choix convenable de t_c permet de maximiser le nombre de coups enregistrés d'un R.I. et minimiser celui d'un autre R.I. interférent.

À la fin de l'irradiation :

- soit le nombre de coups enregistrés d'un R.I.1 après le comptage :

$$N_{t1} = A_1 \cdot (1 - e^{-\lambda_1 \cdot t_c}) / \lambda_1$$

- soit le nombre de coups enregistrés d'un R.I.2 après le comptage :

$$N_{t2} = A_2 \cdot (1 - e^{-\lambda_2 \cdot t_c}) / \lambda_2$$

Ici A_1 et A_2 sont les activités au début du comptage.

Pour avoir un temps de comptage optimal il faut alors maximiser la fonction suivante $f(t_c)$ telle que :

$$f(t_c) = N_{t1} - N_{t2} = [(A_1 \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t_c}) / \lambda_1] - [(A_2 \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t_c}) / \lambda_2]$$

autrement dit il faut que la dérivée de cette fonction soit nulle :

$$df/dt_c = 0 \quad \Leftrightarrow \quad [A_1 \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t_c}] - [A_2 \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t_c}] = 0$$

$$\Leftrightarrow [A_1 \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t_c}] = [A_2 \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t_c}]$$

$$\Leftrightarrow \ln [A_1 \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t_c}] = \ln [A_2 \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t_c}]$$

le temps optimum de comptage t_c s'obtient alors :

$$\Leftrightarrow t_c = \frac{\ln (A_1 / A_2)}{(\lambda_1 - \lambda_2)}$$

à condition que : $\lambda_1 > \lambda_2$ et $A_1 > A_2$

La détermination du t_c optimum est valide pour le R.I. dont la demi-vie est la plus courte. Pour le R.I. dont la demi-vie est la plus longue, il faudrait considérer $t_c = \infty$ ou 4 fois le temps de demi-vie.

2.13 Erreurs statistiques

Des lois statistiques décrivent le phénomène aléatoire qu'est la désintégration radioactive. Un atome radioactif formé peut se désintégrer ou survivre. Cette désintégration radioactive répond à la statistique de Bernouilli ou Binomiale.

$$P(D) = \frac{N! \cdot Q^D \cdot (1-Q)^{N-D}}{D! (N-D)!}$$

Où

$P(D)$ est la probabilité d'avoir D désintégrations à partir de N atomes radioactifs et Q est la probabilité qu'un atome se désintègre.

Il est plus facile de manipuler la distribution normale que la distribution binomiale. C'est pourquoi, la distribution binomiale est remplacée par la loi de Poisson pour estimer les erreurs statistiques au cours du comptage de la radioactivité.

$$P(D) = \frac{M^D \cdot e^{-M}}{D!}$$

Où : M est le nombre moyen de désintégrations pendant le comptage $M = N \cdot Q$

La probabilité est maximale quand $D = M$, c'est à dire que le nombre de désintégrations qu'on mesure pendant un comptage est à peu près égal au nombre moyen.

Dans la distribution de Poisson, l'écart type est $M^{0.5}$.

Les calculs lors du comptage sont donc effectués en utilisant la déviation standard

$\Sigma = \pm M^{0.5}$ où M est la moyenne.

L'erreur sur la concentration due au comptage est calculée en remplaçant le nombre d'impulsions sous le photopic par l'erreur statistique sur la surface du pic. Cependant, il faut soustraire le bruit de fond de l'activité sous le photopic pour avoir l'activité nette du photopic (Knoll, 1989, n° 67).

L'erreur relatif au photopic de l'élément dosé devient donc :

$$\Sigma = \frac{(T + B)^{0.5}}{S}$$

Où :

B est le bruit de fond au pic de l'élément mesuré

S est la surface nette du pic de l'élément mesuré,

T est la surface totale du pic de l'élément mesuré : $T = S + B$

2.14 Limite de détection

Généralement un signal (T) analytique (le photopic) est composé d'une partie bruit de fond (B) et d'une partie signal net (S): $T = S + B$

Il devient alors important de définir une limite de détection (LD) qui indique la masse (ou la concentration) la plus faible qu'il est possible de détecter dans l'échantillon.

Cependant, la LD peut être définie différemment selon plusieurs chercheurs comme par exemple par rapport à :

- la variabilité ou l'écart type du bruit de fond (ω_b),
- le niveau du bruit de fond ,
- l'activité absolue détectée ,

C'est pourquoi, de manière judicieuse la LD sera définie comme étant plus précisément le signal net suffisant pour permettre une identification quantitative.

La LD dépend principalement de la période de l'élément radioactif, de la composition chimique de l'échantillon, du flux neutronique, des interférences nucléaires et spectrales, du temps d'irradiation et du temps de désactivation.

Lors de la détermination de la LD, deux types d'erreurs peuvent être commises :

- le signal détecté est causé par une fluctuation du bruit de fond,
- le signal n'a pas été détecté mais une faible radioactivité est présente et par hasard le bruit de fond a été normalement faible pendant le comptage.

Afin de minimiser ces erreurs, l'introduction d'une limite de décision (LC) s'avère alors utile :

$$LC = K_b \times \omega_b$$

La LC correspond au niveau net du signal observé au dessus duquel le signal recueilli peut être reconnu comme détecté.

La LD est alors :

$$LD = LC + (K_s \times \omega_s) = (K_b \times \omega_b) + (K_s \times \omega_s)$$

Avec :

- K_b et K_s sont les abscisses de deux distributions normales qui décrivent les variabilités du bruit de fond et du signal. Ce sont en fait des intervalles d'acceptabilité.

- ω_b est l'écart type du bruit de fond : $\omega_b = B^{0.5}$
- ω_s est l'écart type du signal: $\omega_s = T^{0.5} = (S + B)^{0.5}$

Or la LD est atteinte lorsque le signal net (S) est égal à LD : $S = LD$

$$LD = (K_b \times \omega_b) + [K_s \times (LD + B)^{0.5}]$$

$$\Leftrightarrow LD = (K_b \times \omega_b) + [K_s \times (LD + \omega_b^2)^{0.5}]$$

Pour simplifier : $K_b = K_s = K$

La solution de l'équation devient alors : $LD = K^2 + (2 \times K \times \omega_b)$

À différents niveaux de confiance, pour la distribution de Student les intervalles d'acceptabilité (K) donnent :

<u>Niveau de confiance (%)</u>	<u>K</u>
90	1.28
95	1.645
99	2.33
99.5	2.58
99.8	2.88

Par exemple : À un niveau de confiance de 95%, cela donne :

$$LC = 1.645 \times \omega_b = 1.645 \times B^{0.5}$$

$$LD = 2.7 + (3.29 \times \omega_b) = 2.7 + (3.29 \times B^{0.5})$$

CHAPITRE III

MATÉRIEL ET MÉTHODOLOGIE

3.1 Matériel

Dans ce chapitre, va être passé en revue le matériel nécessaire pour effectuer une bonne analyse par activation neutronique des échantillons d'hopcalite obtenus au cours de l'expérience sur le dosage du mercure dans l'air.

Ce matériel comprend :

- le réacteur SLOWPOKE-2 de l'École Polytechnique de Montréal (Qc, Canada)
- le système de comptage des rayons γ émis par les échantillons d'hopcalite irradiés,
- le logiciel PCA pour permettre la visualisation et l'analyse des spectres de ces radiations pour chaque échantillon,
- le support catalytique qui est l'hopcalite à partir duquel une amalgamation avec le mercure dans l'air peut être possible,
- la pompe de prélèvement de l'air.

De plus, il est également présenté l'instrument TEKRAM © modèle 2537A à partir duquel sont obtenus les résultats du dosage du mercure dans l'air selon la méthode de spectrofluorimétrie à vapeur froide, lesquels résultats seront comparés dans un chapitre ultérieur à ceux obtenus par analyse par activation neutronique.

3.1.1 Le réacteur SLOWPOKE-2

Le réacteur SLOWPOKE-2 est un réacteur nucléaire de type piscine et comme l'indique son appellation SLOWPOKE-2 pour Safe Low Power Critical Experiment, son fonctionnement est sûr et économique. Son champ d'application permet essentiellement l'analyse par activation neutronique et la production de radio-isotopes. Ce type de

réacteur est principalement utilisé pour la recherche. Le SLOWPOKE-2 est conçu pour fonctionner à un flux de neutrons thermique de 10^{12} neutrons.cm⁻².s⁻¹, 24 heures par jour, avec une puissance maximale de 20 kW.

L'assemblage critique du réacteur est composé du noyau du réacteur, du combustible et du réflecteur (Figure 3.1) (EACL, 1975, n° 69).

Le coeur du réacteur a un diamètre de 22 cm sur une hauteur de 22 cm et se compose de 320 crayons de combustibles.

Chaque élément de combustible représente une petite tige d'un alliage d'oxyde d'uranium enrichi à 20% et d'aluminium, entourée par une mince gaine extérieure en aluminium. La masse critique de l'uranium U²³⁵ pour ce réacteur est environ 900 grammes.

Le réflecteur, composé à 100% de béryllium, entoure complètement le coeur du réacteur et comporte cinq sites d'irradiation d'échantillons et un site de détection neutronique. De plus, ce réflecteur est constituée d'une plaque inférieure circulaire, d'une bague annulaire et d'un ensemble de plaques (épaisseur de 1,34 cm) qui peuvent être placées au dessus du coeur pour maintenir le niveau de réactivité.

Afin de toujours maintenir le réacteur à sa criticité et garantir ainsi une stabilité dans la puissance, une barre de contrôle, composée de cadmium, avec un diamètre 4 mm et une hauteur 25,4 cm, peut être mue verticalement au centre du coeur.

Le coeur et son réflecteur sont enfermés dans une cuve en aluminium. De plus, la chaleur issue du noyau du réacteur est transférée par convection naturelle via un liquide caloporteur, qui n'est autre que l'eau légère, à la cuve du réacteur. Cette cuve est immergée dans une piscine remplie d'eau légère, qui sert de liquide modérateur. Ainsi, la chaleur issue de la cuve se transfère par convection naturelle à la piscine.

La partie relevant de l'assemblage d'irradiation d'échantillons peut comprendre jusqu'à 10 tubes d'irradiation et les commandes au pupitre.

D'une part, cinq tubes d'irradiation, situés à l'intérieur de l'espace annulaire en béryllium, permettent la réception de capsules de 7 cm^3 .

D'autre part, cinq tubes d'irradiation, situés à l'extérieur de l'espace annulaire en béryllium, permettent la réception de capsules de 27 cm^3 .

Les tubes d'irradiation sont branchés à un système de transfert pneumatique (Figure 3.2).

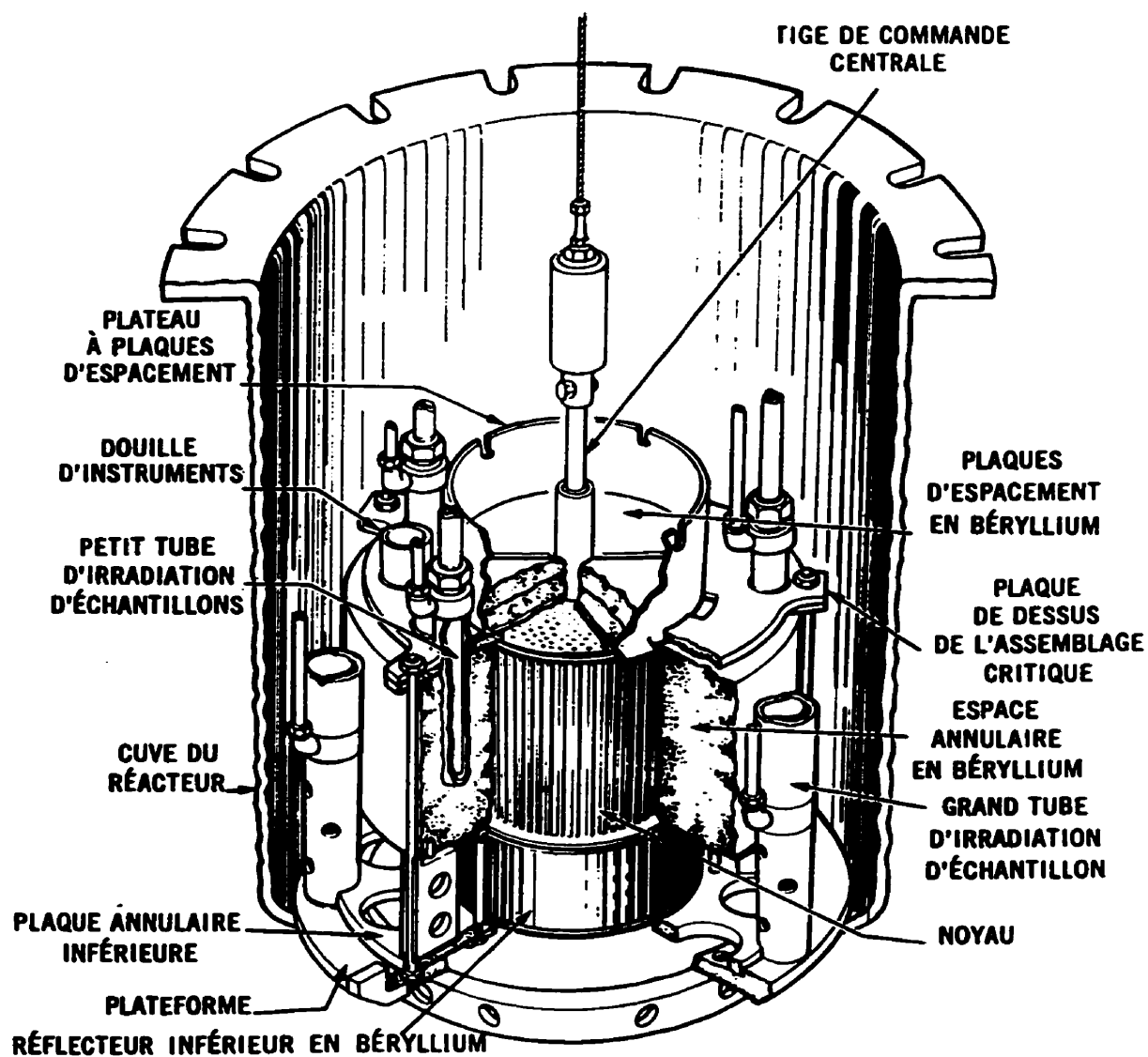


Figure 3.1 : Assemblage du réacteur SLOWPOKE-2 avec cœur, réflecteur et tubes d'irradiation

(EACL, 1975, n° 69)

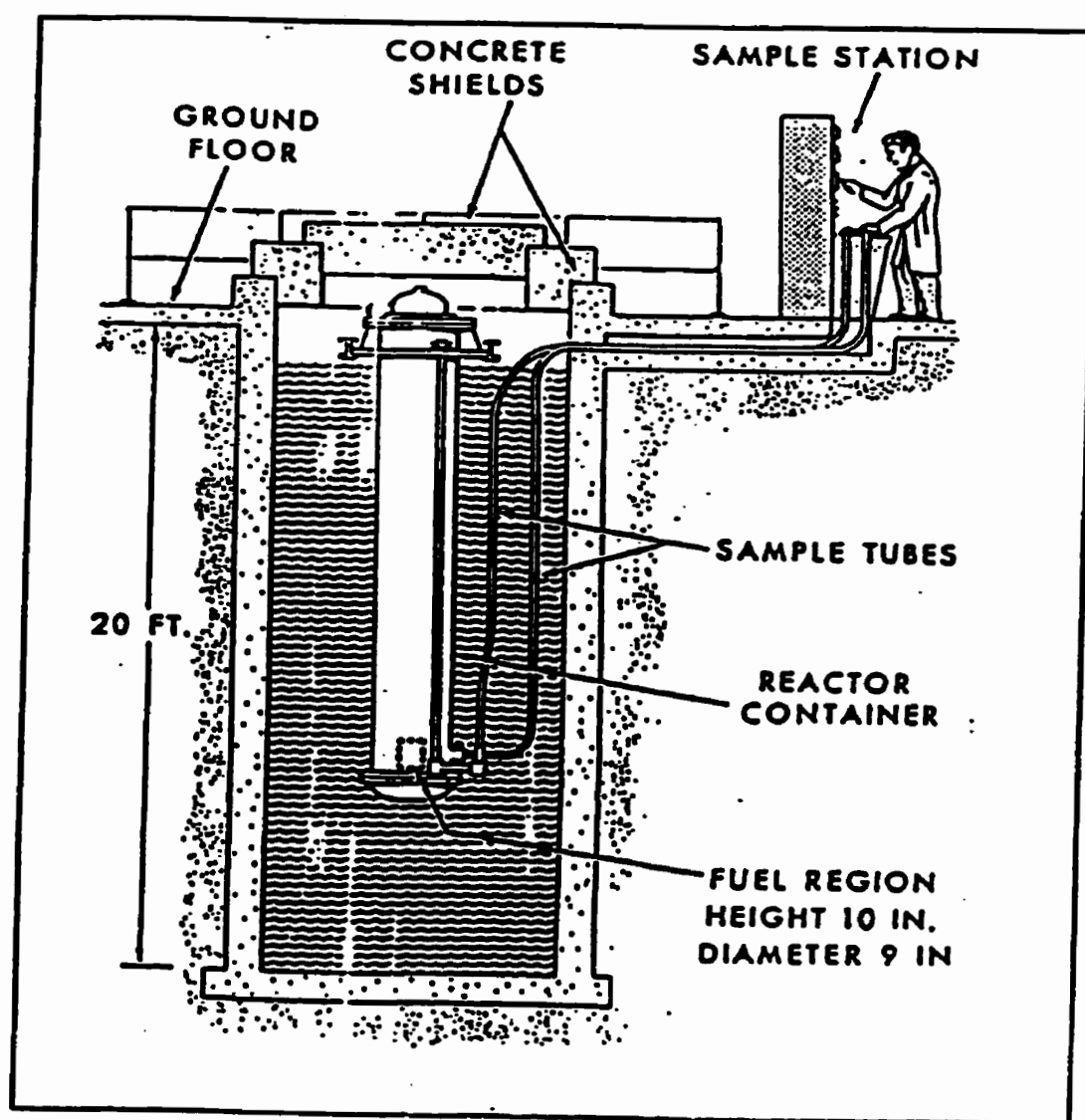


Figure 3.2 : Système pneumatique d'irradiation du réacteur SLOWPOKE-2

3.1.1.1 Caractéristiques propres au réacteur

Noyau :

Diamètre	22 cm
Hauteur	22 cm
Volume	8360 cm ³
Enrichissement de l'Uranium	20% U ²³⁵
Masse critique de l'uranium	900 g
Vie du combustible	10 ans à 10 ¹¹ n.cm ⁻² .s ⁻¹
Nombre d'éléments de combustible	198
Diamètre extérieur de la cuve du réacteur	0,61 cm
Longueur de la cuve du réacteur	5,273 cm
Température moyenne du noyau - différence de température de la piscine à 10 ¹² n/(cm ² .s)	17°C

3.1.1.2 Caractéristiques propres au système d'irradiation

Nombre de petits sites d'irradiation	5
Flux neutronique maximum	10 ¹² n.cm ⁻² .s ⁻¹
Variation du flux horizontal	< 1% cm ⁻¹
Variation du flux vertical	± 0,7% cm ⁻¹

Format des petites capsules (intérieur) :

- Diamètre extérieur	1,58 cm
- Longueur	5,4 cm
- Volume	7 cm ³

<u>Nombre de grands sites d'irradiation</u>	5
Flux neutronique maximum	$5 \times 10^{11} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
Variation du flux horizontal	$5\% \text{ cm}^{-1}$
Variation du flux vertical	$\pm 0,5\% \text{ cm}^{-1}$
<u>Format des grandes capsules (extérieur) :</u>	
- Diamètre	2,9 cm
- Longueur	5,4 cm
- Volume	27 cm^3

3.1.1.3 Caractéristiques propres à la piscine

Diamètre intérieur (minimum)	2,5 m
Profondeur (minimale)	6,1 m
Profondeur de l'eau au dessus du noyau	4,42 m
Profondeur de la surface de l'eau sous le plancher	0,9 m
Volume d'eau (approximativement)	$2,7 \text{ m}^3$

3.1.2 Le système de comptage des rayons gamma

Après l'irradiation des échantillons, un système de mesure de la radioactivité va permettre de caractériser et visualiser les radiations résultantes de ces derniers, en occurrence les rayons γ .

Le système de comptage des rayons γ comprend :

- un détecteur pour transformer les rayons γ en impulsions électriques,
- un amplificateur pour amplifier ces impulsions électriques,

- un analyseur multi-canaux qui traite les signaux électriques et les présente sous la forme d'un spectre complet des radiations γ .

Généralement, les systèmes modernes de détection des rayonnements s'appuient sur différents principes de fonctionnement :

- l'ionisation des gaz : cas des compteurs Geiger-Müller,
- l'excitation des cristaux résultant de la luminescence : cas des détecteurs à scintillation,
- l'ionisation des solides : cas des détecteurs semi-conducteurs.

En spectrométrie γ , les détecteurs les plus souvent employés sont les détecteurs à semi-conducteur car ils ont une très bonne résolution (Knoll, 1989, n° 67). Ce type de détecteur possède un semi-conducteur intrinsèque placé entre deux électrodes, ce qui fait qu'il se comporte comme une chambre d'ionisation lorsqu'une particule ionisante le traverse. Les chocs entre la particule et les atomes du cristal provoquent l'ionisation du milieu avec apparition de paires positron – électron dont le nombre est proportionnel à l'énergie perdue par la particule dans le cristal. Un champ électrique stabilisé entre les électrodes amène le déplacement et la collecte des charges négatives et positives. Finalement, chaque impulsion électrique qui sort du détecteur correspond à l'interaction d'une unité de radiation avec le détecteur.

Le détecteur à semi-conducteur employé dans cette étude est un détecteur au Germanium ultra-pur (HPGe) à haute efficacité de modèle Gem 25185-P (CANBERRA PACKARD CANADA, Montréal, Québec, Canada). Ce détecteur est refroidi continuellement avec l'azote liquide (environ -193°C) et maintenu sous tension. Le détecteur est protégé par un château de plomb dont la paroi est d'au moins 5cm.

3.1.3 Le logiciel PCA utilisé pour déterminer les taux d'activation des échantillons

Le logiciel utilisé pour la détermination des taux d'activations des échantillons est le logiciel PCA. Ce logiciel permet de visualiser le spectre des radiations γ sous une forme exploitable autrement dit sous la forme d'un graphique dont l'axe des abscisses est représenté par les canaux en keV et l'axe des ordonnées est représenté par le nombre d'impulsions (venant de l'analyseur) enregistrées pour chaque canal.

Par exemple, ce logiciel permet d'obtenir pour le canal 279 keV du mercure Hg^{203} , la surface nette du pic, le taux de comptage (Coups/seconde) et l'erreur relatif (en %) à ce pic. De plus, d'autres informations peuvent aussi être obtenues telles que le bruit de fond et le temps de comptage.

3.1.4 Le support catalytique

Le support utilisé pour la captation du mercure est l'hopcalite qui est un mélange de dioxyde de manganèse (MnO_2) et d'oxyde de cuivre (CuO).

L'hopcalite commerciale est enfermée dans un tube d'échantillonnage avec filtre en verre (ORBO tube, MSA Canada Inc., Ville Lasalle, Québec)

Les concentrations respectives de ce mélange sont les suivantes :

- MnO_2 : « 95% du poids total
- CuO : « 20% du poids total

L'hopcalite est une poudre granulaire de couleur noire, sans odeur.

Alors que l'humidité de l'air peut contribuer à réduire l'activité catalytique de ce mélange, l'eau quant à elle, le désactive.

Bien que l'hopcalite soit un agent oxydant non inflammable, il pourrait réagir de manière exothermique et amener l'ignition de composés organiques.

Du point de vue toxicologique, une inhalation chronique de ce mélange sur plusieurs mois pourrait être dommageable pour la santé et causer une irritation pulmonaire ainsi que des désordres du système nerveux central chez l'humain. Les symptômes de l'empoisonnement par le MnO_2 se manifestent sous la forme de maux de tête, malaises, somnolence, confusions mentales et problèmes de vision. À des stades avancés d'intoxication, les symptômes se rapprochent de ceux de la maladie de Parkinson. Quant au CuO , il peut causer une irritation pulmonaire. Toutefois, il n'existe actuellement aucunes informations émanant du NTP (National Toxicology Program), de l'IARC (International Agency for Research on Cancer ou d'OSHA (Occupational Safety and Health Administration) sur la carcinogénicité de l'hopcalite.

Selon les normes standard d'OSHA, la limite d'exposition admissible est de 5 mg/m^3 pour le Mn et 1 mg/m^3 pour le Cu. Ces valeurs restent aussi les mêmes pour les normes standard d'ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists), en terme de moyenne pondérée en temps (sur huit heures), c'est-à-dire 5 mg/m^3 pour le Mn et 1 mg/m^3 pour le Cu.

3.1.5 La pompe de prélèvement de l'air

Une pompe de prélèvement d'air (Gilian Instrument Corporation, Wayne, New Jersey, U.S.A) est utilisée pour pomper l'air selon un débit déterminé dont la moyenne est de $0,6 \pm 0,2 \text{ L/min}$.

3.1.6 L'instrument TEKRA[®]

L'instrument TEKRA[®] utilisé dans cette étude est le modèle 2537A (compagnie TEKRA Inc., Toronto, Ontario, Canada) du département atmosphérique d'Environnement Canada (Ville Saint-Laurent, Canada). Cet appareil permet des dosages de mercure atmosphérique selon les principes de la spectro-fluorimétrie atomique à vapeur froide (Cold Vapour Atomic Fluorescence Spectrophotometry - CVAFS). Les principes de la CVAFS ainsi que les caractéristiques de l'appareil sont décrits dans la section 1.6.4.

3.2 Méthodologie

La méthodologie comprend l'échantillonnage et les procédures menant à l'analyse par activation neutronique des échantillons prélevés aux sites choisis ainsi que la procédure de spectro-fluorimétrie à vapeur froide pour permettre la mesure du mercure dans l'air des mêmes sites. De plus, cette partie de méthodologie comporte aussi un chapitre sur les méthodes de calcul utilisées pour déterminer la teneur en mercure et en sélénium.

3.2.1 Procédure d'échantillonnage

L'échantillonnage concerne la manière d'obtenir les échantillons aux sites sélectionnés de prélèvement.

3.2.1.1 Sites d'échantillonnage

Les sites d'échantillonnage, situés dans la province de Québec (Canada), sont les suivants :

- les bureaux d'environnement Canada à ville Saint-Laurent.

La position de l'édifice est : Latitude Nord : 45°30'

Longitude Ouest : 73°40'

Les bureaux sont situés entre un quartier résidentiel et une zone industrielle et commerciale. L'édifice est bordé au sud par l'autoroute Métropolitaine (A-40). Au nord et à l'ouest de l'édifice se trouve un stationnement tandis qu'à l'est, se trouve un terrain vague.

Les instruments de mesure sont placés sur une table en bois, à 1 m du sol, dans une pièce. Des tubes de téflon reliés à l'appareil TEKRAAN © débouchent dans les bureaux de manière à recueillir l'air à plusieurs endroits.

- la station d'échantillonnage de l'Assomption.

La position de la station est : Latitude nord : 45°49'

Longitude Ouest : 73°26'

La station est située en milieu semi-urbain sur la rive nord du fleuve Saint-Laurent et de la rivière l'Assomption entre Montréal et Trois-Rivière. Les instruments de mesure sont placés sur une plate forme (30' x 30') en bois (cèdre de l'ouest) non traité, à 1 m du sol. Une clôture de 6 pieds en vinyle et acier galvanisé entoure la station. La surface du site est gazonné (30 m par 30 m environ). Des terres agricoles cultivées entoure le site au nord et nord-est alors qu'au sud se trouve une étroite bande de terre en friche. Le site qui est proche de la route 344 (moins de 50 m), est situé à environ 5 km au nord de l'autoroute 40. Une voie ferrée presque parallèle à la route 344, se trouve à environ 0.5 km au nord. Au nord de la voie ferrée se trouvent des boisés. Le site est à proche de l'entrepôt d'Agriculture Canada (hauteur d'environ 8 m) d'environ 50 mètres. La ferme

expérimentale est à environ 300 m du sud-est. À moins de 500 m à l'est, il y a une industrie de recyclage de plastique IPEX. La région immédiate au site comporte peu de relief.

- la station d'échantillonnage de Saint - Anicet,

La position de la station est : Latitude Nord : 45°07'

Longitude Ouest : 74°17'

La station est située en milieu rural sur la rive sud du Lac Saint-François (fleuve Saint-Laurent) entre Cornwall et Montréal.

Les instruments de mesure sont installés sur une plate forme (30' x 30') en bois (cèdre de l'ouest) non traité, à 1 mètre du sol. La station est entourée par une clôture de 6 pieds en vinyle et acier galvanisé .

3.2.1.2 Mode de prélèvement des échantillons

La procédure expérimentale utilisée est inspirée en partie de la méthode 6009 de dosage du mercure élémentaire par absorption atomique selon NIOSH (Nicholson, 1994, n° 53). Les débits d'air présentés dans le NMAM (Manual of Analytical Methods) pour la captation du mercure à partir de l'hopcalite varient de 0,15 L/min à 0,25 L/min. De plus, bien que la plage d'étude de la méthode NMAM soit de 0,002 à 0,8 mg de Hg/m³ pour un échantillon d'air de 10 L, la plage de travail conseillé peut être de 0,01 à 0,5 mg de Hg/m³ pour un même échantillon d'air de 10 L.

Le débit d'air utilisé dans la présente étude, pour chaque échantillonnage, est en moyenne de $0,6 \pm 0,2$ L/min. Il est surtout imposé par l'utilisation du type de pompe à prélèvement. Afin de minimiser un biais possible causé par un débit d'air pouvant être trop élevé, deux tubes d'hopcalite sont placés en série pour permettre le maximum de captation du mercure.

Les deux tubes d'échantillonnage en verre contenant de l'hopcalite sont reliés en série via des conduits en téflon à la pompe de prélèvement d'air dont le débit de pompage est calibré avant chaque expérience. Le tube d'échantillonnage le plus éloigné de la pompe porte le nom de tube distal tandis que le tube le plus proche est le tube proximal.

À la fin de chaque expérience, les tubes d'échantillonnage sont bouchés et placés dans l'attente d'être préparés à l'irradiation. Les conduits reliant les tubes d'échantillonnage en verres sont en téflon car ce matériau est reconnu pour être inerte et ne pas permettre une possible diffusion du mercure pompé au travers des conduits.

3.2.2 Procédure expérimentale pour l'analyse par activation neutronique

Avant de procéder à l'activation neutronique des échantillons il est nécessaire de les préparer pour être envoyés dans le réacteur SLOWPOKE-2.

3.2.2.1 Préparation des échantillons pour l'activation

Les tubes d'échantillon en verre bouchés aux deux extrémités sont ouverts afin de récupérer l'hopcalite qui sera transféré directement dans des petits tubes de polypropylène. Chaque petit tube de polypropylène est ensuite placé dans une navette d'irradiation en polypropylène, à raison de deux petits tubes par navette.

La récupération de l'hopcalite se fait sous une hotte pour minimiser au mieux le biais qui pourrait résulter de la présence de mercure dans l'air du laboratoire de radiochimie ou issu de la respiration humaine. Le poids de l'hopcalite issu de chaque tube d'échantillon en verre est aussi noté par prévention, juste pour prévenir un éventuel écart important de poids entre les tubes d'hopcalite.

De plus, il est connu que le mercure possède une section efficace de capture de neutrons, relativement grande, de 374 barns (Emsley, 1993, n° 20), c'est pourquoi, dans l'objectif de réduire l'effet d'ombre autrement dit réduire les effets de l'absorption des neutrons par les noyaux de mercure, les échantillons sont dilués dans du sucre.

Le sucre possède la particularité d'être composé d'atomes de carbone, d'oxygène et d'hydrogène qui présentent de faibles sections efficaces de capture :

- la section efficace de capture du carbone est 0.0035 barns,
- la section efficace de capture de l'oxygène est 0.00028 barns,
- la section efficace de capture de l'hydrogène est 0.332 barns.

3.2.2.2 Préparation des standards pour l'activation

Comme il y a une interférence spectrale entre le sélénium Se^{75} et le mercure Hg^{203} au niveau de l'énergie 279 KeV, des standards de mercure et des standards de sélénium devaient être préparés.

Les standards de mercure sont préparés à partir du chlorure de mercure HgCl_2 et de l'oxyde de mercure HgO alors que les standards de sélénium sont préparés à partir du dioxyde de sélénium SeO_2 .

Par ailleurs, tous les standards de mercure et de sélénium sont dilués lors de leur préparation dans du sucre afin de réduire les effets de l'absorption des neutrons par les noyaux de mercure et de sélénium.

À titre d'information, la section efficace de capture du sélénium est 11.7 barns.

Tous les standards de mercure et de sélénium sont pesés précisément et placés dans des petites tubes de polypropylène. Chaque petit tube de polypropylène est ensuite placé dans une navette d'irradiation en polypropylène, à raison de deux petits tubes par navette.

3.2.2.3 Préparation d'un tube contrôle d'hopcalite pour l'activation

Des tubes d'échantillonnage d'hopcalite n'ayant jamais été utilisés, autrement dit vierges, ont été préparés selon les mêmes procédures que celles citées en 3.2.2.1. Cette préparation servait à vérifier si du mercure pouvait être déjà présent en dose quantifiable dans ces tubes commerciaux en verre d'hopcalite hermétiquement fermés.

3.2.2.4 Irradiation des échantillons

Chaque navette d'irradiation contenant les échantillons est envoyé directement dans le réacteur à l'aide du système d'envoi pneumatique. À la fin de l'irradiation, le système pneumatique transfère la navette d'irradiation hors du réacteur dans un réceptacle blindé en plomb.

La détermination du temps d'irradiation t_i pourrait se faire selon la formule de la section

$$t_i = \frac{\ln [(A_1 \cdot \lambda_1) / (A_2 \cdot \lambda_2)]}{(\lambda_1 - \lambda_2)}$$

à condition que : $\lambda_1 > \lambda_2$ et $(A_1 \cdot \lambda_1) / (A_2 \cdot \lambda_2) > 1$

où :

A_1 serait l'activité de saturation du Hg^{203} ,

A_2 serait l'activité de saturation du Se^{75} .

λ_1 serait la constante de désintégration du Hg^{203}

λ_2 serait la constante de désintégration du Se^{75}

En acceptant l'approximation $A_1 = A_2$, le temps t_i devient alors :

$$t_i = \frac{\ln(\lambda_1 / \lambda_2)}{(\lambda_1 - \lambda_2)}, \text{ à condition que : } \lambda_1 > \lambda_2$$

Comme $\lambda_1 = 1.72157 \cdot 10^{-7}$ et $\lambda_2 = 6.69828 \cdot 10^{-8}$

l'application numérique donne alors :

$$\Rightarrow t_i = \frac{\ln(\lambda_1 / \lambda_2)}{(\lambda_1 - \lambda_2)} = 2493.13 \text{ heures}$$

Mais ce résultat est difficilement applicable dans la pratique et surtout est contraignant car il nécessite de laisser le réacteur en fonction continuellement durant plusieurs semaines.

Le temps d'irradiation choisi pour les échantillons est supérieur à 5 heures. L'irradiation est longue afin de permettre le plus d'activation possible des noyaux de mercure dans les échantillons, compte tenu des très faibles quantités attendues.

Par ailleurs, compte tenu du fait que l'hopcalite est riche en cuivre (Cu) et en manganèse (Mn), une irradiation trop longue activerait aussi beaucoup ces deux éléments dont certaines demi-vies sont relativement longues. Par exemple, le Mn^{54} a une demi-vie de 312.5 jours et le Cu^{67} a une demi-vie de 61.9 heures.

3.2.2.5 Irradiation des standards

De la même façon, chaque navette d'irradiation contenant les standards est envoyé directement dans le réacteur à l'aide du système d'envoi pneumatique. À la fin de l'irradiation, le système pneumatique transfère les navettes d'irradiation hors du réacteur dans un réceptacle blindé en plomb.

Le temps d'irradiation des standards de mercure et de sélénium est de 100 secondes. Il n'est pas nécessaire de le choisir plus grand car sinon il y aurait une trop grande activation du mercure et du sélénium ce qui contribuerait à augmenter le temps mort lors du comptage et nécessiterait aussi un temps d'attente avant de compter.

3.2.2.6 Irradiation des tubes contrôles d'hopcalite pour l'activation

Des tubes d'échantillonnage d'hopcalite contrôles furent irradiés pendant une durée comparable à celle des autres tubes d'échantillonnage d'hopcalite pour les expériences autrement dit environ 6 heures. L'objectif était de pouvoir confirmer l'absence de mercure et de vérifier si du sélénium pouvait y être présent.

3.2.2.7 Comptage des gamma des échantillons irradiés

Compte tenu de certains temps de demi-vie relativement long du manganèse, les comptages des échantillons devaient s'effectuer après un temps de désactivation suffisant pour avoir un bruit de fond et un temps mort raisonnables. La durée des temps de comptage des échantillons étaient d'au moins 6 heures afin d'être certain de pouvoir mesurer le pic du mercure Hg^{203} à 279 keV. Mais du fait de l'interférence spectrale entre le sélénium Se^{75} et le mercure Hg^{203} à 279 keV, la stratégie a été de doser l'interférent

^{75}Se au niveau d'un de ses autres photopics autre que celui à 279 keV. De tous les principaux photopics de sélénium ^{75}Se , seul le pic à 264 keV semblait le plus judicieux à mesurer compte tenu de l'importance de son intensité (59.1 %). Concrètement, le comptage des gamma du sélénium ^{75}Se est mesuré à 264 keV et à 279 keV.

3.2.2.8 Comptage des gamma des standards irradiés

Le comptage des standards irradiés est moins problématique. Après un court temps de désactivation, suffisant pour permettre une bonne mesure des pics de mercure, il fut procédé au comptage des standards. Il n'était pas nécessaire que le temps de comptage des standards soit grand car les pics de sélénium et de mercure sont facilement mesurables. Le temps de comptage s'étendait de 15 minutes à 1 heure. Les standards de sélénium ^{75}Se furent mesurés à 264 keV et à 279 keV. Les standards de mercure Hg^{203} furent mesurés à 279 keV.

3.2.2.9 Comptage des tubes contrôle d'hopcalite

Les comptages des tubes d'échantillonnage d'hopcalite contrôles étaient effectués de la même façon que celles décrites dans la section 3.2.2.7. Les comptages étaient effectués après un temps de désactivation d'environ 13 jours. Concrètement, il était nécessaire de contrôler la présence du mercure Hg^{203} à 279 keV et la présence du sélénium ^{75}Se à 264 keV et à 279 keV.

3.2.3 Procédure expérimentale pour la SFAVF

Pendant la durée de l'expérimentation, l'air pompé circule à travers un réseau de tube téflon jusqu'à l'appareil TEKRAAN © modèle 2537A. Les mesures de mercure à partir de l'air pompé sont continuellement enregistrées sur un ordinateur toutes les 5 minutes.

À la fin de l'expérience, le temps est noté. Les mesures sont alors reprises et compilées pour donner la moyenne et l'écart type.

3.2.4 Méthodes de calcul utilisées pour traiter les données obtenues de l'analyse par activation neutronique

La méthode généralement adoptée dans cette recherche était la méthode semi-absolue :

$$S = m \cdot K \cdot \Phi \cdot e^{(-\lambda \cdot t_d)} \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t_i}) \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t_c})$$

où :

S est la surface du pic de l'élément compté (nombre de coups),

m est la masse de l'élément (en μg)

K est la constante d'activation expérimentale ($\text{coups} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{seconde} / \mu\text{g} \cdot \text{neutrons}$)

Φ est le flux neutronique (en neutrons / cm^2 / seconde),

t_i est le temps d'irradiation (en seconde)

t_d est le temps de désactivation (en seconde)

t_c est le temps de comptage (en seconde)

λ est la constante de désintégration de l'élément.

Comme le paramètre K est une constante expérimentale dépendant de l'élément mesuré et de l'appareillage utilisé, il doit être déterminé en premier abord.

3.2.4.1 Données d'analyse des standards de mercure

Les résultats du comptage des gamma des standards de mercure permettaient de déterminer en premier lieu les constantes K (d'activation) expérimentales pour chaque standard irradié selon la formule :

$$K = \frac{S}{[m \cdot \Phi \cdot e^{(-\lambda_{\text{Hg}^{203}} \cdot t_d)} \cdot (1 - e^{-\lambda_{\text{Hg}^{203}} \cdot t_i}) \cdot (1 - e^{-\lambda_{\text{Hg}^{203}} \cdot t_c})]}$$

où :

S est la surface du pic de mercure Hg^{203} à 279 keV (nombre de coups),

m est la masse de mercure (en μg)

$\lambda_{\text{Hg}^{203}}$ est la constante de désintégration du mercure Hg^{203} .

La constante de désintégration $\lambda_{\text{Hg}^{203}}$ est obtenue à partir du temps de demi-vie du mercure Hg^{203} ($T_{\text{Hg}^{203}} = 46.6 \text{ jours} = 4026240 \text{ secondes}$)

$$\lambda_{\text{Hg}^{203}} = \ln 2 / T_{\text{Hg}^{203}}$$

$$\lambda_{\text{Hg}^{203}} = 1.721574423 \times 10^{-7} \text{ seconde}^{-1}$$

La constante (d'activation) expérimentale K moyenne est la moyenne des constantes expérimentales k de chaque échantillon de standards calculées selon la méthode semi-absolue.

La déviation standard relative (DSR) était aussi calculée pour indiquer l'erreur sur cette moyenne K :

$$\text{DSR} = 100 \times \text{Écart type} / \text{moyenne}$$

3.2.4.2 Données d'analyse des standards de sélénium

Le comptage des gamma des standards de sélénium a donc été effectué à 264 keV et à 279 keV tel que expliqué antérieurement.

Pour chacune de ces deux énergies, les résultats du comptage des gamma des standards de sélénium permettaient également de déterminer en premier lieu les constantes K (d'activation) expérimentales pour chaque standard irradié selon la formule :

$$K = \frac{S}{[m \cdot \Phi \cdot e^{(-\lambda_{Se75} \cdot td)} \cdot (1 - e^{-\lambda_{Se75} \cdot ti}) \cdot (1 - e^{-\lambda_{Se75} \cdot tc})]}$$

où :

S est la surface du pic de sélénium Se^{75} (à 264 keV ou à 279 keV).

(avec $S = n / C$ où n est le nombre de coups et C le taux de comptage)

m est la masse de sélénium (en μg)

λ_{Se75} est la constante de désintégration du sélénium Se^{75} .

La constante de désintégration λ_{Se75} est obtenue à partir du temps de demi-vie du sélénium Se^{75} ($T_{Se75} = 119.77$ jours = 10348128 secondes).

$$\lambda_{Se75} = \ln 2 / T_{Se75}$$

$$\lambda_{Se75} = 6.698285724 \times 10^{-8} \text{ seconde}^{-1}$$

La constante (d'activation) expérimentale K moyenne est la moyenne des constantes expérimentales k de chaque échantillon de standards calculées selon la méthode semi-absolue (calcul pour chacun des deux canaux). La déviation standard relative (DSR) était aussi calculée pour indiquer l'erreur sur cette moyenne K :

$$DSR = 100 \times \text{Écart type} / \text{moyenne}$$

3.2.4.3 Détermination de la limite de détection

La limite de détection (LD) est déterminée selon la formule du chapitre 2.13 pour un niveau de confiance de 95% :

$$LD = 2.7 + (3.29 \times B^{0.5})$$

En appliquant la méthode semi-absolue, il est alors possible d'avoir le résultat de la LD en terme de masse (en grammes).

Cette LD est déterminée pour le sélénium Se^{75} à 64 keV et à 279 keV et aussi pour le mercure Hg^{203} à 279 keV.

Pour le sélénium et le mercure, seuls les photopics dont la surface comptée est supérieure à la LD correspondante ont été considérés.

3.2.4.4 Détermination de la teneur de sélénium dans les échantillons d'Environnement Canada

Comme la constante d'activation expérimentale K a été calculée pour les standards de sélénium à 264 keV, il a alors été possible de déterminer la teneur de sélénium dans les échantillons d'Environnement Canada.

La formule utilisée s'obtenait par la méthode semi-absolue :

$$m = \frac{S}{[K \cdot \Phi \cdot e^{(-\lambda_{Se75} \cdot td)} \cdot (1 - e^{-\lambda_{Se75} \cdot ti}) \cdot (1 - e^{-\lambda_{Se75} \cdot tc})]}$$

où :

S est la surface du pic de sélénium Se^{75} à 264 keV (nombre de coups),

m est la masse de sélénium (en μg)

λ_{Se75} est la constante de désintégration du sélénium Se^{75} .

Une fois la teneur de sélénium déterminée, il faut calculer la surface du pic de sélénium qui correspondrait à cette teneur à 279 keV étant donné l'interférence spectrale entre le sélénium et le mercure à cette énergie.

Par conséquent :

$$S = m \cdot K \cdot \Phi \cdot e^{(-\lambda_{\text{Se}^{75}} \cdot t_d)} \cdot (1 - e^{-\lambda_{\text{Se}^{75}} \cdot t_i}) \cdot (1 - e^{-\lambda_{\text{Se}^{75}} \cdot t_c})$$

où :

S est la surface du pic de sélénium Se^{75} à 279 keV (nombre de coups),

m est la masse de sélénium précédemment déterminée (en μg),

k est la constante (d'activation) expérimentale à 279 keV.

$\lambda_{\text{Se}^{75}}$ est la constante de désintégration du sélénium Se^{75} .

3.2.4.5 Détermination de la teneur de mercure dans les échantillons d'Environnement Canada

Du fait de la présence d'une interférence spectrale entre le mercure Hg^{203} et le sélénium Se^{75} à 279 keV, il faut soustraire la surface du pic de Se^{75} de celle du pic du Hg^{203} à 279 keV, pour chaque échantillon. La teneur du mercure Hg^{203} se calcule aisément :

$$m = \frac{S}{[K \cdot \Phi \cdot e^{(-\lambda_{\text{Hg}^{203}} \cdot t_d)} \cdot (1 - e^{-\lambda_{\text{Hg}^{203}} \cdot t_i}) \cdot (1 - e^{-\lambda_{\text{Hg}^{203}} \cdot t_c})]}$$

où :

S est la surface du pic de mercure Hg^{203} à 279 keV,

m est la masse de mercure (en μg),

K est la constante (d'activation) expérimentale à 279 keV.

$\lambda_{\text{Hg}^{203}}$ est la constante de désintégration du mercure Hg^{203} .

Cependant la teneur de mercure mesurée dans les échantillons est une teneur brute à laquelle devrait être retranchée la teneur de mercure présente dans les blancs de travail. Le résultat final serait une teneur nette en mercure, mesurée dans les échantillons d'Environnement Canada.

3.2.5 Méthode statistique pour comparer les deux méthodes, SFAVF et AAN

Chacune des méthodes, SFAVF et AAN, permettent d'obtenir respectivement une teneur moyenne de mercure (en ng Hg/m³), M et m. Afin de comparer ces deux moyennes, l'analyse statistique s'est portée sur le test de comparaison de deux moyennes observées, basé sur l'écart réduit.

Si chacune de ces deux teneurs égalait η , la différence $\delta = M - m$ serait nulle. Les fluctuations de la différence (M - m) seront connues s'il est possible de connaître la probabilité pour que l'écart δ sorte d'un intervalle choisie (+e ; -e) ou le risque d'erreur du pari correspondant à cet intervalle (Schwartz, 1980, n° 70).

L'écart δ est considéré suivre une loi de probabilité normale, dont la moyenne est 0 et dont la variance σ_{δ}^2 est la somme des variances des deux moyennes M et m :

$$\sigma_{\delta}^2 = (\sigma_a^2/N_a) + (\sigma_b^2/N_b)$$

L'écart type est:

$$\sigma_{\delta} = \sqrt{(\sigma_a^2/N_a) + (\sigma_b^2/N_b)}$$

Ces fluctuations sont décrites par la table de l'écart réduit ε .

$$\varepsilon = \frac{(M - m)}{\sqrt{(\sigma_a^2/N_a) + (\sigma_b^2/N_b)}}$$

Où :

M est la moyenne de la teneur en mercure dans la méthode SFAVF

m est la moyenne de la teneur en mercure dans la méthode AAN

σ_a^2 est la variance estimée pour la méthode SFAVF

σ_b^2 est la variance estimée pour le méthode AAN

N_a est le nombre de mesure dans la méthode SFAVF

N_b est le nombre de coups dans la méthode AAN

Pour la méthode AAN, il est aisé de trouver le terme (σ_b^2/N_b) car l'expression

$$(\sigma_b / \sqrt{N_b})$$

représente l'erreur standard (standard error) pour le pic à 279 KeV.

À titre d'exemple, la table de l'écart réduit donne :

Pour $\varepsilon = 1.960$: le risque d'erreur α est 0.05

Pour $\varepsilon = 2.576$: le risque d'erreur α est 0.01

Ainsi :

Si $|\varepsilon| < 1.960$: la différence n'est pas significative à 5%
le risque de se tromper est inférieur à 5%

Si $|\varepsilon| > 1.96$: la différence est très significative et
le risque correspondant à ε fixe le degré de
signification.

CHAPITRE IV

RÉSULTATS

4.1 Résultats de l'analyse par activation neutronique

Les résultats de l'analyse par activation neutronique sont exposés en deux parties.

La première concerne les résultats des standards de mercure à partir desquels a été déterminée la constante expérimentale k moyenne nécessaire pour quantifier le mercure selon la méthode semi-absolue. Comme le sélénium est un élément qui interfère, il a fallu aussi le quantifier.

La seconde partie expose les résultats de l'analyse des échantillons prélevés.

4.1.1 Résultats des standards de mercure

Le tableau 4.1 résume les conditions utilisées pour analyser les standards de mercure : HgO et HgCl_2 .

Tableau 4.1 : Condition d'analyse des standards de mercure

Standards Hg²⁰³	Ti (s)	Td (s)	Tc (s)	Flux (neutron/cm²/s)	Produit (mg)	Quantité de mercure (µg)
HGSTA	100	248820	2600	5.42×10^{11}	40 mg HgO	37045.2
HGSTB	100	251700	1400	5.59×10^{11}	15 mg HgO	13891.9
HGSTC	100	255600	3400	5.59×10^{11}	62 mg HgO	57420.1
HGSTD	100	1622220	3600	5.59×10^{11}	62 mg HgO	57420.1
HGSTE	100	90000	2100	5.31×10^{11}	15 mg HgCl ₂	11082.4

Le tableau 4.2 expose les données de l'analyse des mêmes standards de mercure à 279 keV selon les conditions du tableau 4.1.

Tableau 4.2 : Données d'analyse des standards de mercure à 279 keV

Standards Hg²⁰³	HGSTA	HGSTB	HGSTC	HGSTD	HGSTE
Surface du pic à 279 keV (Coups)	252166	56307	498726	435239	81789
Erreur sur la surface (%)	0.21	0.43	0.15	0.15	0.36
Constante expérimentale k (coups . cm² . s / µg. neutrons)	0.00170	0.00182	0.00161	0.00168	0.00226
Constante expérimentale moyenne K (coups . cm² . s / µg. neutrons)	0.00182				
Déviatiion standard relative (%)	14.50				

4.1.2 Résultats des standards de sélénium

Le tableau 4.3 résume les conditions utilisées pour analyser les standards de sélénium à partir du dioxyde de sélénium (SeO_2).

Tableau 4.3 : Condition d'analyse des standards de sélénium

Standards Se^{75}	Ti (s)	Td (s)	Tc (s)	Flux (neutron/cm²/s)	Produit SeO_2 (mg)	Quantité de sélénium (μg)
SEST1	100	340620	2500	5.42×10^{11}	64.5 mg	45899.2
SEST2	100	344520	3720	5.59×10^{11}	10.3 mg	7329.6
SEST3	100	336720	3551	5.42×10^{11}	64.5 mg	45899.2
SEST4	100	1024500	1800	5.42×10^{11}	32 mg	22771.7
SEST5	100	1026840	7900	5.42×10^{11}	33 mg	22771.7
SEST6	100	1035000	600	5.42×10^{11}	64.5 mg	45899.2
SEST7	100	1200240	3600	5.42×10^{11}	32 mg	22771.7
SEST8	100	1205040	1200	5.42×10^{11}	33 mg	22771.7

Le tableau 4.4 expose les données de l'analyse des mêmes standards de sélénium à 264 keV selon les conditions du tableau 4.3 .

Tableau 4.4 : Données d'analyse des standards de sélénium à 264 keV

Standards Se⁷⁵	Surface du pic à 264 keV (Coups)	Erreur sur la surface (%)	Constante expérimentale k (coups.cm².s/μg. neutrons)	Constante expérimentale k moyenne (coups.cm².s/μg. neutrons)	Déviati on standard relative (%)
SEST1	100006	0.3	0.00366	0.00351	2.43
SEST2	23601	0.70	0.00353		
SEST3	138413	0.29	0.00357		
SEST4	32400	0.60	0.00348		
SEST5	143219	0.28	0.00350		
SEST6	21042	0.74	0.00336		
SEST7	64036	0.42	0.00348		
SEST8	21406	0.72	0.00349		

Le tableau 4.5 expose les données de l'analyse des mêmes standards de sélénium à 279 keV selon les conditions du tableau 4.3.

Tableau 4.5 : Données d'analyse des standards de sélénium à 279 keV

Standards Se⁷⁵	Surface du pic à 279 keV (Coups)	Erreur sur la surface (%)	Constante expérimentale k (coups.cm².s/μg. neutrons)	Constante expérimentale k moyenne (coups.cm².s/μg. neutrons)	Déviati on standard relative (%)
SEST1	43947	0.52	0.00161	0.00154	2.42
SEST2	10319	1.07	0.00154		
SEST3	61042	0.44	0.00157		
SEST4	14400	0.91	0.00154		
SEST5	63021	0.43	0.00154		
SEST6	9245	1.09	0.00147		
SEST7	28120	0.64	0.00152		
SEST8	9485	1.10	0.00154		

4.1.3 Résultats des échantillons

Les tableaux 4.6A, 4.6B et 4.7A présentent respectivement les conditions d'analyse, les données d'analyse et la détermination de la limite de décision et de la limite de détection à 279 keV, pic du mercure Hg^{203} , des tubes d'échantillonnage d'hopcalite vierge, pris en exemple.

Quant au tableau 4.7B, il présente la détermination de la limite de décision et de la limite de détection à 264 keV, pic du mercure Se^{75} , des tubes d'échantillonnage d'hopcalite vierge, pris en exemple.

Les tableaux 4.8 et 4.12 résument respectivement les conditions et les données d'analyse des blancs de terrain prélevés dans les bureaux d'Environnement Canada.

Les tableaux 4.9 et 4.13 résument respectivement les conditions et les données d'analyse des échantillons prélevés dans les bureaux d'Environnement Canada.

Les tableaux 4.10 et 4.14 résument respectivement les conditions et les données d'analyse des blancs de terrain prélevés aux sites de l'Assomption et de Saint Anicet.

Les tableaux 4.11 et 4.15 résument respectivement les conditions et les données d'analyse des échantillons prélevés aux sites de l'Assomption et de Saint Anicet.

Les tableaux 4.16 et 4.20 fournissent respectivement les résultats de la détermination de la teneur en sélénium et de la teneur en mercure présent dans les blancs de terrain prélevés dans les bureaux d'Environnement Canada.

Les tableaux 4.17 et 4.21 fournissent respectivement les résultats de la détermination de la teneur en sélénium et de la teneur en mercure présent dans les échantillons prélevés dans les bureaux d'Environnement Canada.

Les tableaux 4.18 et 4.22 fournissent respectivement les résultats de la détermination de la teneur en sélénium et de la teneur en mercure présent dans les blancs de terrain prélevés aux sites de l'Assomption et de Saint Anicet.

Les tableaux 4.19 et 4.23 fournissent respectivement les résultats de la détermination de la teneur en sélénium et de la teneur en mercure présent dans les échantillons prélevés aux sites de l'Assomption et de Saint Anicet.

Tableau 4.6 A :
Condition d'analyse de tubes d'échantillonnages d'hopcalite vierges

Noms	Ti (s)	Td (s)	Tc (s)	Flux (neutron/cm ² /s)
Tube H	21600	1171160	56740	5.42 x 10 ¹¹
Tube H1	21600	1169146	58694	5.42 x 10 ¹¹

Tableau 4.6B :
Données d'analyse à 264 keV et à 279 keV (pic du mercure Hg²⁰³)
des tubes d'échantillonnage d'hopcalite vierges

Noms	Pic d'énergie à 264 keV			Pic d'énergie à 279 keV		
	Surface (Coups)	Bruit de fond (coups)	Erreur (%)	Surface (Coups)	Bruit de fond (coups)	Erreur (%)
Tube H	354 **	16424	51.5	478 *	15668	37.3
Tube H1	190 **	24732	117.3	340 *	15940	52.8

* : Pic en dessous de la limite de détection (voir Tableau 4.7A)

** : Pic en dessous de la limite de détection (voir Tableau 4.7B)

Tableau 4.7A :

Détermination de la limite de décision et de la limite de détection à 279 keV
(correspondant au pic du mercure Hg²⁰³) des tubes d'échantillonnage
d'hopcalite vierges

Pic à 279 keV	LC (Cps)	LC moyenne ± DSR (Cps)	LC (ng)	LC moyenne ± DSR (µg)	LD (Cps)	LD moyenne ± DSR (Cps)	LD (ng)	LD moyenne ± DSR (ng)
tube H	205.9	206.8 ± 0.6	7.1	7 ± 1.8	414.5	416.3 ± 0.6	14.3	14.1 ± 1.8
tube H1	207.7		6.9		418.1		13.9	

Tableau 4.7B :

Détermination de la limite de décision et de la limite de détection
à 264 keV (correspondant au pic du sélénium Se⁷⁵) des tubes d'échantillonnage
d'hopcalite vierges

Pic à 264 keV	LC (Cps)	LC moyenne ± DSR (Cps)	LC (ng)	LC moyenne ± DSR (ng)	LD (Cps)	LD moyenne ± DSR (Cps)	LD (ng)	LD moyenne ± DSR (ng)
tube H	210.8	234.7 ± 14.4	21.8	23.9 ± 12.05	424.4	472.3 ± 14.4	43.9	48 ± 11.9
tube H1	258.7		25.9		520.1		52.07	

Tableau 4.8 :
Condition d'analyse des blancs de terrain prélevés des bureaux
d'Environnement Canada

Noms	Durée de prélèvement (min)	Ti (s)	Td (s)	Tc (s)	Flux (neutron/cm²/s)
BLANC distal	1450	25680	3042960	86800	5.58×10^{11}
BLANC médial	1450	25680	2981760	62500	5.58×10^{11}
BLANC proximal	1450	25680	3130140	59666	5.58×10^{11}

Tableau 4.9 :
Condition d'analyse des échantillons prélevés des bureaux
d'Environnement Canada

Noms	Durée de pompage (min)	Air pompé (m ³)	Ti (s)	Td (s)	Tc (s)	Flux (neutron/cm ² /s)
Éch. 1 distal	1450	1.0034	27240	1198800	76318	5.48 x 10 ¹¹
Éch. 1 proximal				1380000	90529	5.58 x 10 ¹¹
Éch. 2 distal	2940	2.0433	27600	1196700	91600	5.29 x 10 ¹¹
Éch. 2 proximal				1104840	88000	5.48 x 10 ¹¹
Éch. 3 distal	1440	1.00485	27240	1265760	89960	5.42 x 10 ¹¹
Éch. 3 proximal				1448760	89300	5.42 x 10 ¹¹
Éch. 4 distal	1440	0.9864	2700	1669860	94000	4.70 x 10 ¹¹
Éch. 4 proximal				1672200	93100	5.05 x 10 ¹¹
Éch. 5 distal	1440	0.8352	29100	8702700	89400	5.29 x 10 ¹¹
Éch. 5 médial				8612700	89900	5.48 x 10 ¹¹
Éch. 5 proximal				1670100	92000	5.48 x 10 ¹¹

Tableau 4.10 :
Condition d'analyse des blancs de terrain prélevés aux sites extérieurs
d'Environnement Canada

Noms	Durée de prélèvement (min)	Ti (s)	Td (s)	Tc (s)	Flux (neutron/cm²/s)
BLANC Site L'Assomption	1335	23940	2160060	100400	5.05×10^{11}
BLANC distal Site Saint- Anicet	1620	22320	4665600	65500	5.58×10^{11}
BLANC proximal Site Saint- Anicet	1620	22320	4755100	74322	5.58×10^{11}

Tableau 4.11 :**Condition d'analyse des échantillons aux sites extérieurs d'Environnement Canada**

Noms	Durée de pompage (min)	Air pompé (m ³)	Ti (s)	Td (s)	Tc (s)	Flux (neutron/cm ² /s)
L'Assomption Éch. 6 distal	1335	0.93183	23940	2069460	89100	5.48 x 10 ¹¹
L'Assomption Éch. 6 médial				1984860	84800	5.58 x 10 ¹¹
L'Assomption Éch. 6 proximal				2260500	50816	4.70 x 10 ¹¹
St-Anicet Éch. 7 distal	1620	1.12104	22320	4512420	75800	5.58 x 10 ¹¹
St-Anicet Éch. 7 proximal				4589100	76000	5.58 x 10 ¹¹

Tableau 4.12 :
Données d'analyse des blancs de terrain prélevés des bureaux
d'Environnement Canada

Noms	Surface du pic à 264 keV (Coups)	Bruit de fond du pic à 264 keV (Coups)	Surface du pic à 279 keV (Coups)	Bruit de fond du pic à 279 keV (Coups)	Erreur sur le pic à 264 keV (%)	Erreur sur le pic à 279 keV (%)	LD Calculée à 264 keV (Coups)	LD Calculée à 279 keV (Coups)
BLANC distal	701	17605	310 *	16670	26.5	59.2	439.3	427.5
BLANC médial	23 *	3165	4 *	1764	346.6	1485.8	187.8	140.9
BLANC proximal	14 *	1266	11 *	1351	360.5	473.6	119.8	123.7

* : Pic non considéré pour les calculs car en dessous de la LD
(également l'erreur sur le pic est élevée)

Tableau 4.13 :**Données d'analyse des échantillons prélevés des bureaux d'Environnement Canada**

Noms	Surface du pic à 264 keV (Coups)	Bruit de fond du pic 264 keV (Coups)	Surface du pic 279 keV (Coups)	Bruit de fond du pic à 279 keV (Coups)	Erreur sur le pic à 264 keV (%)	Erreur sur le pic à 279 keV (%)	LD calculée à 264 keV (Coups)	LD calculée à 279 keV (Coups)
Éch. 1 distal	326 *	13444	2194	15800	50.6	8.4	384.2	416.3
Éch. 1 proximal	955	19720	647	15156	21	27.2	464.7	407.8
Éch. 2 distal	821	22150	4947	25446	25.9	4.8	492.4	527.5
Éch. 2 proximal	517	11823	1025	22440	30.1	20.9	360.5	495.6
Éch. 3 distal	1064	19625	2387	18515	18.9	8.4	463.59	450.4
Éch. 3 proximal	830	17380	794	25104	22.8	28.5	436.5	524
Éch. 4 distal	746	14368	2064	17210	23.1	9.3	397.1	434.3
Éch. 4 proximal	964	16668	552	20380	19.3	36.9	427.5	472.4
Éch. 5 distal	824	16040	949	15165	22	18.7	419.37	407.9
Éch. 5 médial	761	15240	294 *	10797	23.3	50.4	408.9	344.6
Éch. 5 proximal	825	17315	283 *	13300	22.9	58	435.7	382.2

* Pic non considéré pour les calculs car en dessous de la LD
(erreur sur pic élevée)

Tableau 4.14 :
Données d'analyse des blancs de terrain prélevés aux sites extérieurs
d'Environnement Canada

Noms	Surface du pic à 264 keV (Coups)	Bruit de fond du pic à 264 keV (Coups)	Surface du pic à 279 keV (Coups)	Bruit de fond du pic à 279 keV (Coups)	Erreur sur le pic à 264 keV (%)	Erreur sur le pic à 279 keV (%)	LD calculée à 264 keV (Coups)	LD calculée à 279 keV (Coups)
BLANC Site L'Assomption	645	15156	24 *	21282	27.3	859.9	407.8	482.7
BLANC distal Site Saint- Anicet	355	7904	325 *	11214	35.9	46.5	295.2	351.1
BLANC proximal Site Saint- Anicet	438	10384	351 *	12355	33.3	45.1	338	368.4

* : Pic non considéré pour les calculs car en dessous de la LD
(également l'erreur sur le pic est élevée)

Tableau 4.15 :**Données d'analyse des échantillons aux sites extérieurs d'Environnement Canada**

Noms	Surface du pic à 264 keV (Coups)	Bruit de fond du pic à 264 keV (Coups)	Surface du pic à 279 keV (Coups)	Bruit de fond du pic à 279 keV (Coups)	Erreur sur le pic à 264 keV (%)	Erreur sur le pic à 279 keV (%)	LD calculée à 264 keV (Coups)	LD calculée à 279 keV (Coups)
L'Assomption Éch. 6 distal	558	10632	565	16485	26.5	32.5	342	425.2
L'Assomption Éch. 6 médial	717	20130	322 *	12776	28.3	50	469.5	374.6
L'Assomption Éch. 6 proximal	397	6876	4 *	9726	30	3487.1	275.5	327.2
St-Anicet Éch. 7 distal	385	18444	557	17184	50.2	33.6	449.6	434
St-Anicet Éch. 7 proximal	636	15150	273 *	12120	27.7	57.4	407.7	364.9

* : Pic non considéré pour les calculs car en dessous de la LD
(également l'erreur sur le pic est élevée)

Tableau 4.16 :
Détermination de la portion de sélénium présent dans les blancs de terrain prélevés
des bureaux d'Environnement Canada

Noms	Surface du pic Se ⁷⁵ à 264 keV (Coups)	Total de sélénium présent (ng)	Surface de sélénium incluse dans le pic 279 keV (Coups)
BLANC distal	701	48.6	309
BLANC médial	23 *	na	na
BLANC proximal	14 *	na	na

* : Pic non considéré pour les calculs car en dessous de la LD

na : Non applicable

Tableau 4.17 :
Détermination de la portion de sélénium présent dans les échantillons prélevés des
bureaux d'Environnement Canada

Noms	Surface du pic de Se ⁷⁵ à 264 keV (Coups)	Total de sélénium présent [blanc de travail non considéré] (ng)	Surface de sélénium dans le pic à 279 keV [blanc de travail non considéré] (Coups)
Éch. 1 distal	326 *	na	na
Éch. 1 proximal	955	48.5	421
Éch. 2 distal	821	42.4	362
Éch. 2 proximal	517	26.6	228
Éch. 3 distal	1064	64	469
Éch. 3 proximal	830	47.4	366
Éch. 4 distal	746	44.5	329
Éch. 4 proximal	964	54.1	425
Éch. 5 distal	824	68.3	363
Éch. 5 médial	761	59.1	335
Éch. 5 proximal	825	40	364

* : Pic non considéré pour les calculs car en dessous de la LD

Tableau 4.18 :

**Détermination de la portion de sélénium présent dans les blancs de terrain prélevés
aux sites extérieurs d'Environnement Canada**

Noms	Surface du pic de Se⁷⁵ à 264 keV (Coups)	Total de sélénium présent (ng)	Surface de sélénium incluse dans le pic à 279 keV (Coups)
BLANC Site L'Assomption	645	39.1	284
BLANC distal Site Saint Anicet	355	37.8	132
BLANC proximal Site Saint Anicet	438	41.4	163

Tableau 4.19 :
Détermination de la portion de sélénium présent dans les échantillons aux sites
extérieurs d'Environnement Canada

Noms	Surface du pic de Se⁷⁵ à 264 keV (Coups)	Total de sélénium présent [blanc de travail non considéré] (ng)	Surface de sélénium incluse dans le pic à 279 keV [blanc de travail non considéré] (Coups)
L'Assomption Éch. 6 distal	558	34.9	250
L'Assomption Éch. 6 médial	717	46	316
L'Assomption Éch. 6 proximal	397	51.4	175
Saint-Anicet Éch. 7 distal	385	35.1	167
Saint-Anicet Éch. 7 proximal	636	57.9	275

Tableau 4.20 :
Détermination du mercure adsorbé dans les blancs de terrain prélevés
des bureaux d'Environnement Canada

Noms	Surface totale du pic à 279 keV (avec Se) (Coups)	Surface nette du pic de Hg²⁰³ à 279 keV (sans Se) (Coups)	Hg²⁰³ adsorbé (sans Se) (ng)
BLANC distal	310 *	na	na
BLANC médial	4 *	na	na
BLANC proximal	11 *	na	na

* : Pic non considéré pour les calculs car en dessous de la LD

na : Non applicable

Tableau 4.21 :
Détermination du mercure adsorbé dans les échantillons prélevés des bureaux
d'Environnement Canada

Noms	Surface totale du pic à 279 keV (avec Se) (Coups)	Surface nette du pic de Hg ²⁰³ à 279 keV (sans Se) (Coups)	Hg ²⁰³ adsorbé [blanc de travail non considéré] (ng)	Total de Hg ²⁰³ adsorbé [blanc de travail considéré] (ng)	Hg ²⁰³ adsorbé par volume d'air pompé [blanc de travail considéré] (ng/m ³)
Éch. 1 distal	2194	2194 ± 184	44.3 ± 3.7	48.2 ± 4.8	48.1 ± 4.8
Éch. 1 proximal	647	226 ± 62	3.9 ± 1		
Éch. 2 distal	4947	4585 ± 220	79 ± 3.8	91.7 ± 6.4	44.9 ± 3.2
Éch. 2 proximal	1025	747 ± 156	12.7 ± 2.7		
Éch. 3 distal	2387	1918 ± 161	32.7 ± 2.7	41.1 ± 5.1	40.9 ± 5.1
Éch. 3 proximal	794	428 ± 122	8.4 ± 2.4		
Éch. 4 distal	2064	1735 ± 161	36.4 ± 3.4	38.9 ± 4.3	39.4 ± 4.4
Éch. 4 proximal	552	127 ± 47	2.5 ± 0.9		
Éch. 5 distal	949	586 ± 109	35.7 ± 6.7	35.7 ± 6.7	42.8 ± 8
Éch. 5 médial	294 *	na	na		
Éch. 5 proximal	283 *	na	na		

* : Pic non considéré pour les calculs car en dessous de la LD

Tableau 4.22 :
Détermination du mercure adsorbé dans les blancs de terrain aux sites extérieurs
d'Environnement Canada

Noms	Surface totale du pic à 279 keV (avec Se) (Coups)	Surface nette du pic de Hg²⁰³ à 279 keV (sans Se) (Coups)	Hg²⁰³ adsorbé (sans Se) (ng)
BLANC Site L'Assomption	24 *	na	na
BLANC distal Site Saint Anicet	351 *	na	na
BLANC proximal Site Saint Anicet	351 *	na	na

* : Pic non considéré pour les calculs car en dessous de la LD

na : Non applicable

Tableau 4.23 :
Détermination du mercure adsorbé dans les échantillons aux sites extérieurs
d'Environnement Canada

Noms	Surface totale du pic à 279 keV (avec Se) (Coups)	Surface nette du pic de Hg ²⁰³ à 279 keV (sans Se) (Coups)	Hg ²⁰³ adsorbé [blanc de travail non considéré] (ng)	Total de Hg ²⁰³ adsorbé [blanc de travail considéré] (ng)	Hg ²⁰³ adsorbé par volume d'air pompé [blanc de travail considéré] (ng/m ³)
L'Assomption Éch. 6 distal	565	315 ± 102	7.2 ± 2.3	7.2 ± 2.3	7.7 ± 2.5
L'Assomption Éch. 6 médial	322 *	na	na		
L'Assomption Éch. 6 proximal	4 *	na	na		
St-Anicet Éch. 7 distal	557	390 ± 131	16.8 ± 5.6	16.8 ± 5.6	15 ± 5
St-Anicet Éch. 7 proximal	273 *	na	na		

* : Pic non considéré pour les calculs car en dessous de la LD

na : Non applicable

4.2 Résultats de la SFAVF

Le tableau 4.24 montre les données compilées de l'analyse du blanc de travail mesuré par dans les bureaux d'Environnement Canada.

Le tableau 4.25 montre les données compilées de l'analyse des échantillons mesurés dans les bureaux d'Environnement Canada.

Le tableau 4.26 montre les données compilées de l'analyse des échantillons mesurés aux sites extérieurs d'Environnement Canada (l'Assomption et Saint-Anicet).

Deux tableaux résument respectivement les résultats des teneurs en mercure dans les échantillons d'Environnement Canada (tableau 4.27) et dans les blancs de terrain (tableau 4.28), entre les deux méthodes d'analyse par activation neutronique (AAN) et de spectrofluorimétrie atomique à vapeur froide (SFAVF).

Tableau 4.24 :

Données compilées de l'analyse du blanc de terrain mesuré par SFAVF dans les bureaux d'Environnement Canada

Noms	Durée de mesure (min)	Moyenne (ng Hg /m³)	Écart type (ng Hg/m³)	Médiane (ng Hg/m³)	Minimum (ng Hg/m³)	Maximum (ng Hg/m³)
BLANC	1450	0.02	0.03	0.0	0.0	0.1

Tableau 4.25 :

Données compilées de l'analyse des échantillons mesurés par SFAVF dans les bureaux d'Environnement Canada

Noms	Durée de mesure (min)	Moyenne (ng Hg /m³)	Écart type (ng Hg/m³)	Médiane (ng Hg/m³)	Minimum (ng Hg/m³)	Maximum (ng Hg/m³)
ÉCH.1	1450	42.7	5.4	42.0	34.6	54.2
ÉCH.2	2940	41.4	5.1	41.4	31.2	50.3
ÉCH.3	1440	39.4	4.2	39	31.6	50.7
ÉCH.4	1440	37.7	4.3	36.5	30.1	46.9
ÉCH.5	1440	45.5	11.5	39.8	33.7	75.3

Tableau 4.26 :
Données compilées de l'analyse des échantillons mesurés par SFAVF aux sites
extérieurs d'Environnement Canada

Noms	Durée de mesure (min)	Moyenne (ng Hg/m ³)	Écart type (ng Hg/m ³)	Médiane (ng Hg/m ³)	Minimum (ng Hg/m ³)	Maximum (ng Hg/m ³)
L'ASSOMPTION	1335	1.5	0.07	1.5	1.4	1.6
SAINT-ANICET	1620	1.5	0.07	1.5	1.2	1.5

Tableau 4.27 :

**Tableau comparatif des teneurs en mercure dans les échantillons d'Environnement
Canada, entre AAN et SFAVF**

Noms	Durée de mesure (min)	SFAVF		AAN	
		Moyenne (ng Hg/m ³)	Écart type (ng Hg/m ³)	Hg203 adsorbé [blanc de travail considéré] (ng)	Hg203 adsorbé par volume d'air pompé [blanc de travail considéré] (ng/m ³)
ÉCH.1	1450	42.7	5.4	48.2	48.1
ÉCH.2	2940	41.4	5.1	91.7	44.9
ÉCH.3	1440	39.4	4.2	41.1	40.9
ÉCH.4	1440	37.7	4.3	38.9	39.4
ÉCH.5	1440	45.5	11.5	35.7	42.8
L'ASSOMPTION	1335	1.5	0.07	7.2	7.7
SAINT-ANICET	1620	1.5	0.07	16.8	15

Tableau 4.28 :

**Tableau comparatif de la teneur en mercure du blanc de terrain d'Environnement
Canada entre AAN et SFAVF**

Noms	Durée de mesure (min)	SFAVF		AAN
		Moyenne (ng Hg/m ³)	Écart type (ng Hg/m ³)	Hg ²⁰³ adsorbé par volume d'air [blanc de travail considéré] (ng/m ³)
BLANC BUREAUX ENVIRON. CANADA	1450	0.02	0.03	na

na : Non applicable

4.3 Résultats statistiques de la comparaison entre les teneurs moyennes des deux méthodes SFAVF et AAN

Le tableau 4.29 expose les résultats statistiques de la comparaison entre les teneurs moyennes des deux méthodes SFAVF et AAN.

Les calculs nécessitent la formule basée sur l'écart réduit ε :

$$\varepsilon = \frac{(M - m)}{\sqrt{(\sigma_a^2/N_a) + (\sigma_b^2/N_b)}}$$

M est la moyenne de la teneur en mercure dans la méthode SFAVF

m est la moyenne de la teneur en mercure dans la méthode AAN

N_a est le nombre de mesure dans la méthode SFAVF

N_b est le nombre de coups dans la méthode AAN

σ_a^2 est la variance pour la méthode SFAVF

σ_b^2 est la variance pour le méthode AAN

À partir d'une table de l'écart réduit, pour tout écart réduit ε , un risque d'erreur α lui est correspondant.

Ainsi pour les calculs du tableau 29, il y avait les situations :

Pour $\varepsilon = 1.960$ le risque d'erreur α est 0.05

Pour $\varepsilon = 2.326$ le risque d'erreur α est 0.02

Pour $\varepsilon = 2.576$ le risque d'erreur α est 0.01

CHAPITRE V

DISCUSSION

Comme cette méthode de dosage de mercure dans l'air est inspirée de la méthode de NIOSH par le fait qu'elle utilise l'hopcalite (Nicholson, 1994, n° 53), il était important de vérifier que ce produit commercial contenu dans des tubes d'échantillonnage en verre soit exempt de mercure. Selon les conditions d'analyse du tableau 4.6A appliquées à deux tubes d'échantillonnage en verre contenant de l'hopcalite vierge, c'est à dire n'ayant jamais servi auparavant, les données d'analyse présentées dans le tableau 4.6B montrent qu'il y a bien des pics mesurés à 279 keV correspondant à l'énergie du mercure Hg^{203} , mais que les surfaces de ces pics sont en dessous de la limite de détection (LD) à cette énergie. Par conséquent, il est raisonnable de faire l'approximation que ces tubes d'hopcalite ne contiennent pas de mercure initialement. Cette approximation sera étendue à l'ensemble de tous les tubes commerciaux d'hopcalite.

De plus, comme il existe une interférence spectrale entre le mercure Hg^{203} et le sélénium Se^{75} à l'énergie 279 keV et que des comptages devaient être effectués à 264 keV, énergie du Se^{75} , il était important de vérifier également que ces deux tubes d'échantillonnage en verre contenant de l'hopcalite vierge ne comportaient pas initialement un pic à 264 keV. Ainsi, avec les conditions d'analyse du tableau 4.6A, les données d'analyse présentées dans le tableau 4.6B montrent qu'il y a bien des pics mesurés à 264 keV, mais que les surfaces de ces pics sont en dessous de la limite de détection (LD) à cette énergie. Dès lors, il est possible de faire l'approximation que ces tubes d'hopcalite ne contiennent pas de sélénium initialement. Cette approximation sera étendue à l'ensemble de tous les tubes commerciaux d'hopcalite.

Puisque la méthode semi-absolue était la méthode de choix dans la détermination des quantités de mercure adsorbées dans les tubes d'hopcalite après les prises d'échantillonnage, il était nécessaire de préparer des standards de mercure et de sélénium.

L'objectif était de déterminer les constantes expérimentales k moyennes respectivement pour les standards de mercure à 279 keV et pour les standards de sélénium à 264 keV et à 279 keV. Avec les conditions d'analyse des standards de mercure présentées dans le tableau 4.1, le tableau 4.2 montre que la constante expérimentale K moyenne du mercure à 279 keV était de $0.00182 \pm 14.50\%$ (coups.cm².s/μg.neutrons). De manière similaire, avec les conditions d'analyse des standards de sélénium présentées dans le tableau 4.3, le tableau 4.4 montre que la constante expérimentale K moyenne du sélénium à 264 keV était de $0.00351 \pm 2.43\%$ coups/μg tandis que le tableau 4.5 montre que la constante expérimentale K moyenne du sélénium à 279 keV était de $0.00154 \pm 2.42\%$ (coups.cm².s/μg.neutrons). Comme les déviations standards relatives sont faibles (inférieures à 15 %), les constantes K moyennes obtenues étaient considérées comme acceptables pour être utilisées dans les déterminations de la teneur en mercure et de la teneur en sélénium dans les échantillons.

La méthode développée dans cette étude étant une méthode active qui consistait à mesurer la quantité de mercure adsorbée sur l'hopcalite après le passage d'un volume d'air connu dans des tubes d'échantillonnage, il était important de mettre en place aux sites choisis des blancs de terrain, constitués par des tubes d'hopcalite ouverts aux deux extrémités, c'est à dire exposés passivement à l'air. Des blancs de terrain ont été préparés aux sites des bureaux d'environnement Canada. Avec des conditions d'analyse du tableau 4.8, les données du tableau 4.12 n'ont pas permis d'affirmer que du mercure a été adsorbé en quantité suffisante pour être quantifiable puisque les surfaces des pics à 279 keV, dans chacun des tubes de blanc de terrain, étaient en dessous de la LD (tableau 4.20). De plus, il faut signaler que seul le tube distal présentait un pic quantifiable de sélénium Se⁷⁵ à 264 keV avec une surface de 701 coups. La quantité de sélénium adsorbée était calculée à partir de cette surface de pic à 264 keV (tableau 4.16) pour permettre de déduire quelle serait la surface du pic de Se⁷⁵ que donnerait cette quantité à 279 keV, autrement dit 309 coups. En soustrayant cette surface (309 coups) à la surface

totale du pic à 279 keV (310 coups ; tableau 4.12), il est possible d'obtenir la surface nette du pic de mercure Hg^{203} à 279 keV, c'est à dire 1 coups (tableau 4.20). Cette valeur confirme bien que la surface du pic de Hg^{203} à 279 keV est bien en dessous de la LD et donc loin de pouvoir être quantifiable.

Lors du contrôle des tubes d'échantillonnage d'hopcalite vierges, la limite de décision trouvée à 279 keV était de $7 \text{ ng} \pm 1.8 \%$ (tableau 4.7A). Bien qu'une LD pouvait être calculée pour chaque tube d'échantillonnage et comme le temps d'irradiation pour l'analyse des tubes d'hopcalite vierge (tableau 4.6A) était proche de celui des autres tubes d'échantillonnage d'expérience (tableaux 4.8, 4.9, 4.10, 4.11), il est raisonnable de dire que la limite quantifiable de mercure dans les tubes d'expérience devrait être proche de la valeur $14.1 \text{ ng} \pm 1.8 \%$ (tableau 4.7A).

Avec les conditions d'analyse du tableau 4.9 et les données d'analyse du tableau 4.13, la portion de sélénium adsorbée dans les tubes d'échantillonnage aux sites des bureaux d'environnement Canada était calculée à 264 keV pour déduire la surface de pic que donnerait cette quantité de sélénium à 279 keV (tableau 4.17) et déterminer ainsi la surface nette à 279 keV de mercure pour chaque tube d'échantillonnage (tableau 4.21). Les résultats obtenus dans la quantification de mercure permettaient de dire que la moyenne des cinq essais aux sites des bureaux d'environnement Canada était alors de $43.2 \text{ ng/m}^3 \pm 1.5 \text{ ng/m}^3$ (où 1.5 ng/m^3 est l'erreur standard) (moyenne calculée à partir du tableau 4.21). Ceci semblait dire que compte tenu que l'erreur sur la moyenne était faible (1.5 %), le niveau de mercure dans ces bureaux était relativement constant.

Pour les prises d'échantillonnage effectuées aux sites extérieurs d'environnement Canada, des blancs de terrain devaient être aussi mis en place afin de voir quel serait éventuellement le niveau basal de mercure en mode passif à ces endroits. Avec des conditions d'analyse du tableau 4.10, les données du tableau 4.14 n'ont pas permis d'affirmer que du mercure a été adsorbé en quantité suffisante pour être quantifiable

puisque les surfaces des pics à 279 keV, dans chacun des tubes de blanc de terrain, étaient bien en dessous de la LD (tableaux 4.14 et 4.22). Toutefois, il faut signaler que les tubes semblaient contenir du sélénium adsorbé qui pouvait être quantifié (tableau 4.18).

Par contre pour les prises d'échantillons effectuées aux sites extérieurs d'environnement Canada et selon les conditions d'analyse du tableau 4.11 et après analyse des données des tableaux 4.15, 4.19 et 4.23, le site de Saint-Anicet semblait contenir plus de mercure adsorbé (15 ng/m^3) que le site de l'Assomption (7.7 ng/m^3). Mais selon le tableau 4.26, la SFAVF indiquaient que les deux sites avaient une concentration en mercure équivalente ($1.5 \text{ ng/m}^3 \pm 0.07 \text{ ng/m}^3$). Pour les échantillons d'hopcalite de Saint-Anicet, il est probable qu'une contamination ait pu survenir lors de l'analyse. La différence en teneur de mercure au site l'Assomption entre les deux méthodes s'expliquerait par des erreurs expérimentales.

En effectuant le test statistique de comparaison des moyennes pour les résultats obtenus de l'AAN et de la SFAVF (tableau 4.29), il résulte qu'il n'y avait aucune différence significative à 5% entre les deux méthodes lorsque les mesures étaient faites dans les locaux d'Environnement Canada. Cette constatation indique que le dosage du mercure dans l'air par AAN via l'hopcalite utilisé comme adsorbant semble fiable lorsque les concentrations de mercure sont de l'ordre de 40 ng/m^3 puisque la moyenne des teneurs en mercure mesurée par SFAVF aux sites des bureaux d'environnement Canada était de $41.3 \text{ ng/m}^3 \pm 1.3 \%$ et que celle par AAN était de $43.2 \text{ ng/m}^3 \pm 1.5 \%$ (moyennes calculées à partir du tableau 4.27). Par contre, lorsque la teneur attendue de mercure dans l'air est en dessous de la limite de détection, comme par exemple de l'ordre de 1.5 ng/m^3 , l'AAN avec l'hopcalite ne semblait plus être fiable puisqu'une grande différence significative à 5% était observée entre les méthodes, la SFAVF semblait être plus fiable (tableau 4.29). Cette constatation amène à penser que plus la teneur en mercure adsorbée est faible, plus il pourrait y avoir un écart important entre les deux méthodes, en

particulier si la surface mesurée du pic à 279 keV (pic du mercure Hg^{203}) se rapproche de la LD et si l'interférent spectral qu'est le sélénium est présent.

Quant aux blancs de terrain, les écarts entre les deux méthodes n'ont pu être déterminés car les mesures des tubes d'hopcalite par AAN montraient que les surfaces des pics à 279 keV étaient inférieures à la LD (tableaux 4.28, 4.20 et 4.22).

Finalement, l'AAN est une bonne méthode rapide mais ses limitations contribuent à engendrer des erreurs. L'AAN avec l'hopcalite, contrairement à la méthode n°6009 de NIOSH (Nicholson, 1994, n° 53), ne nécessite pas un traitement chimique du médium adsorbant. Cependant, elle demande la présence d'une infrastructure contrôlée et des règles de sécurité sévères puisque la recherche se fait avec des substances radioactives et avec l'aide d'un réacteur nucléaire. De plus, l'instrumentation électronique n'est pas toujours stable ce qui peut amener un déplacement du seuil énergétique et de l'amplification dans les canaux du système de comptage. Cette situation pourrait être une source d'erreur lors du comptage et de l'analyse du pic.

Il arrive que les propriétés intrinsèques des échantillons peuvent limiter l'application de l'AAN et donner des erreurs. Par exemple, dans le cas de cette étude, l'hopcalite est un médium de choix car le mercure s'y adsorbe facilement mais cet adsorbant contient du manganèse et du cuivre, lesquels s'activent beaucoup lors de l'irradiation nécessitant alors de ce fait même un temps d'attente avant le comptage de l'échantillon. Par conséquent, un pic de mercure Hg^{203} à 279 keV avec une petite surface pourrait être complètement couvert par le bruit de fond occasionné par les isotopes de manganèse et de cuivre, étant donné que ces derniers sont en grande quantité dans les tubes d'échantillonnage.

De plus, lorsqu'il y a interférence spectrale comme c'est le cas entre le sélénium Se^{75} et le mercure Hg^{203} à 279 keV, cela est une source non négligeable d'erreurs car il faut connaître la quantité de sélénium présent (à partir du pic 264 keV) et déterminer la surface qu'occuperait cette quantité à 279 keV.

Par ailleurs, si lors d'un comptage d'échantillon d'hopcalite, le réacteur était en fonctionnement et irradiait d'autres produits (indépendamment de l'étude) contenant du sélénium ou même du mercure, à la sortie du réacteur, il y aurait émission de rayons gamma qui interfèreraient avec le détecteur en cours de comptage. Il se pourrait que ce type de situation ait pu se produire lors des comptages des échantillons d'hopcalite des sites extérieurs, en particulier pour l'échantillon Saint-Anicet, puisque l'écart entre les deux méthodes, SFAVF et AAN, est grande sont grandes.

Un autre type d'erreur pourrait être aussi causé par les propriétés nucléaires des éléments à doser. Par exemple, le fait que certains éléments aient une section efficace de capture faible pour les neutrons thermiques (dans le cas de dosage par neutrons thermiques) rend ces éléments difficiles à doser. Par contre, les éléments ayant une grande section efficace de capture contribuent à augmenter l'effet d'ombre.

Par conséquent, bien que l'effet d'ombre ait été limité au maximum par l'addition de sucre dans les tubes de polypropylène à irradiation, le phénomène d'ombrage pouvait toujours être possible.

CONCLUSION

Cette étude a permis de montrer qu'il est possible de doser le mercure dans l'air en utilisant l'analyse par activation neutronique, lorsque le médium adsorbant était l'hopcalite. Il s'agit d'une méthode simple et rapide, ne nécessitant aucun traitement chimique de l'échantillon, et qui peut s'avérer utile lorsque les teneurs attendues de mercure dans l'air sont relativement grandes, de l'ordre de 40 ng/m^3 .

Toutefois, lorsque la teneur attendue de mercure dans l'air est en dessous de la limite de détection (de l'ordre de 14 ng/m^3), comme par exemple 1.5 ng/m^3 , l'analyse par activation neutronique utilisant l'hopcalite ne constitue plus une méthode sensible comme l'est la spectro-fluorimétrie atomique à vapeur froide.

De plus, l'étude a permis aussi de mettre en évidence que même si l'hopcalite est un médium de choix pour d'autre technique comme la spectrométrie à absorption atomique, il l'est beaucoup moins pour l'analyse par activation neutronique car il permet l'adsorption du sélénium qui est un interférent pour le mercure, en particulier à 279 keV (interférence entre le sélénium Se^{75} et le mercure Hg^{203}).

RÉFÉRENCES

1. Duval, C. (1968). Le Mercure. Collection « Que sais-je ? », N° 1317, 1^{ière} Edition, Presses Universitaires de France, Paris, France.
2. Lamure, J. and Brusset, H. (1962). Mercure. Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tome V, Masson et C^{ie} Editeurs, Paris, 433-554.
3. Goldwater, L. J. (1972). Mercury, a History of Quicksilver. York Press, Baltimore, Maryland, U.S.A.
4. Bidstrup, P., Bonell, J., Harvey, D. and Locket, S. (1951). Chronic Mercury Poisoning in Men Repairing Direct-Current Meters. Lancet, 251, 856-861.
5. Vroom, F. Q. and Greer, M. (1972). Mercury Vapor Intoxication. Brain, 95, 305-318.
6. Farler, E. (1952). The Evolution of Chemistry. Ronald Press, New-York, U.S.A.
7. Magos, L. (1975). Mercury and Mercurials. Br. Med. Bull., 31, 241-245.
8. Webb, J. (1966). Enzyme and Metabolic Inhibitors. Vol. 2, Academic Press, New-York, U.S.A.
9. Celli, B. and Khan, M. A. (1976). Mercury Embolization of the Lung. New England Journal of Medicine, Vol. 295, n° 16, 883-5.

10. Stokinger, H. E. (1981-a). Mercury. Patty's industrial hygiene and toxicology, Volume 2 A, Third Ed., Edition : Clayton, S. and Clayton, F., John Wiley and Sons, New York, U.S.A., 1769-1792.
11. Goldwater, L. J. and Stopford, W. (1977). Mercury. The Chemical Environment, Volume 6, Lenihan, J. and Fletcher, W. W., Academic Press, New York et San Francisco, U.S.A., 38-63.
12. Joselow, M. M., Luria, D. B. and Browder, A. A. (1972). Mercuralism : Environmental and Occupational Aspects. Ann. Intern. Med., 76, 119-130.
13. Abou-Donia, M. B. (1992). Neurotoxicology. CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, U.S.A.
14. Berlin, M., Fazackerley, J. and Nordberg, G. (1969). The Uptake of Mercury in the Brains of Mammals Exposed to Mercury Vapor and to Mercuric Salts. Archives of Environmental Health, Vol. 18, May 1969, 719-729.
15. Hursh, J. B., Clarkson, T. W., Cherian, M. G., Vostal, J. J. and Vander Mallie, R. (1976). Clearance of Mercury (Hg-197, Hg-203) Vapor Inhaled by Human Subjects. Archives of Environmental Health, Vol. 21, November / December, 302-309.
16. Jaffe, K. M., Shurtleff, D. B. and Robertson, W. O. (1983). Survival after Acute Mercury Vapor Poisoning. Role of Supportive Care. Am. J. Dis. Child, 137, 749-751.
17. Berlin, M. (1986). Mercury. Handbook on the Toxicology of Metals, Volume 2, Friberg, L. and al., Elsevier, Amsterdam, 387-435.

18. Weast, R. C. (1978). Handbook of Chemistry and Physics. 59th Ed., The Chemical Rubber Co., Publisher, West Palm Beach, Florida.
19. Clarkson, T. W., Friberg, L., Hursh, J. B. and Nylander, M. (1988). The Prediction of Intake of Mercury Vapor from Amalgams. Biological Monitoring of Toxic Metals, Clarkson, T. W. and al., Plenum Press, New York, U.S.A., 247-264.
20. Emsley, J. (1993). Mercure. Les Éléments Chimiques, 2^{ième} Édition, Polytechnica, Paris, 118-119.
21. Lamborg, C. H., Fitzgerald, W. F., Vandal, G. M. and Rolfhus, K. R. (1995 Feb). Atmospheric Mercury in Northern Wisconsin - Sources and Species. Water, Air and Soil Pollution, Vol. 80, 1-4, 189-198.
22. Hoyer, M., Burke, J. and Keeler, G. (1995). Atmospheric Sources, Transport and deposition of Mercury in Michigan - Two Years of Event Precipitation. Water, Air and Soil Pollution, Feb. Vol. 80, 1-4, 199-208.
23. Poissant, L., Rancourt, P. and Harvey, B. (1995). Relations Mesurées en Milieu Rural au Sud du Québec (Canada). entre la Concentration de la Vapeur Mercurielle Atmosphérique et quelques Facteurs Environnementaux. Pollution Atmosphérique, Vol. 141, 40, 52-60.
24. Nakagawa, R. (1995). Studies on the Levels in Atmospheric concentrations of Mercury in Japan. Chemosphere, Vol. 31, n° 2, 2669-2676.
25. Gosar, M., Pirc, S., Sajn, R., Bidovec, M., Mashyanov, N. R. and Sholupov, S. E. (1997). Distribution of Mercury in the Atmosphere over Idrija, Slovenia. Environmental Geochemistry and Health, Sept. Vol. 19, 3, 101-110.

26. Fursov, V. Z. (1997). Mercury in the Air in Natural, and Industrial Environments. Geokhimiya, June, 6, 644-652.
27. US. Environmental Protection Agency. (1997-b). Mercury Study Report to Congress, Vol. 3 : Fate and Transport of Mercury in the Environment. EPA-452/R-97-005, US. EPA, Office of Air Quality Planning and Standards and Office of Research and Development, Washington, D.C., December 1997.
28. Lui, P. Y., Rasmussen, P. E., Roussel, P. B. and Lin, X. (1994). A Study of The Atmospheric Transport, Transformation and Deposition of Mercury. Canadian Electrical Association, Report CEA no. 9237G950, 95.
29. Poissant, L., Harvey, B., Casimir, A., Béron, P. and Jean, M. (1995). Mercure Atmosphérique. Mesures en Continu de la Vapeur Mercurielle Atmosphérique en Milieu Rural au Sud du Québec, Canada. Vecteur Environnement, Vol. 28, n° 2, 42-46.
30. US. Environmental Protection Agency. (1997-a). Mercury Study Report to Congress, Vol. 1 : Executive Summary. EPA 452/R-97-0003, US. EPA, Office of Air Quality Planning and Standards and Office of Research and Development, Washington, D.C., December 1997.
31. Doiron, C. C., Roberts, C. G. and Rutherford, L. A. (1998). Inventory of Anthropogenic Sources of Mercury in Atlantic Canada. Rapport EPS-5-AR-98-1, Environmental Protection Branch, Environment Canada, Atlantic Region, http://www.atl.ec.gc.ca/reports/mercuryabstract_f.html. January 1998.
32. Nriagu, J. O. (1979). The Biogeochemistry of Mercury in the Environment. Topics in Environmental Health, Vol. 3, Elsevier/North-Holland Biomedical Press, New-York, N.Y., (U.S.A).

33. Nriagu, J. O. (1989). A Global Assessment of Natural Sources of Atmospheric Trace Metals. Nature, Vol. 338, 47-49.
34. Nriagu, J. O. and Pacyna, J. M. (1988). Quantitative Assessment of Worldwide Contamination of Air, Water and Soil by Trace Metals. Nature, 333, 133-139.
35. Lindqvist, O., K., Johansson, M., Aastrup, A., Andersson, L., Bringmark, G., Hovsenius, L., Hakanson, A., Iverfeldt, M. M. and Timm, B. (1991). Mercury in the Swedish Environment - Recent Research on Causes, Consequences and Corrective Methods. Water, Air and Soil Pollution, Vol. 55, Tous les chapîtres.
36. Mason, R. P., Fitzgerald, W. F. and Morel, F. M. M. (1994). The Biogeochemical Cycling of Elemental Mercury : Anthropogenic Influences. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 58, 15, 3191-3198.
37. Dvonch, J. T., Vette, A. F., Keeler, G. J., Evans, G. and Stevens, R. (1995). An intensive Multi-site Pilot Study Investigating Atmospheric Mercury in Broward County, Florida. Water, Air and Soil Pollution, Vol.80, 169-178.
38. Glass, G., Sorensen, J., Schmidt, K., Rapp, G., Yap, D. and Fraser, D. (1991). Mercury Deposition and sources for the Upper Great Lakes Region. Water, Air and Soil Pollution, Vol. 56, 235-249.
39. Porcella, D. B., Chu, P. and Allan, M. A. (1996). Inventory of North American Hg Emissions to the Atmosphere: Relationship to the Global Mercury Cycle. Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances, Edition : Baeyens, W., Ebinghaus, R. and Vasiliev, O., 179-190.

40. Lindberg, S. E., Turner, R. R., Meyers, T. P., Taylor, G. E. and Schroeder, W. H. (1991). Atmospheric Concentrations and Deposition of Hg to a Deciduous Forest at Walker Branch Watershed, Tennessee, USA. Water, Air and Soil Pollution, Vol.56, 577-594.
41. Lindberg, S. E., Meyers, T. P., Taylor, G. E., Turner, R. R. and Schroeder, W. H. (1992). Atmosphere-Surface Exchange of Mercury to a Forest: Results of Modelling and Gradient Approaches. Journal of Geophysics Research, Vol.97, D2, 2519-2528.
42. Petersen, G., Iverfeldt, Å. and Munthe, J. (1995). Atmospheric mercury species over Central and Northern Europe. Model calculations and comparison with observations from the Nordic Air and Precipitation Network for 1987 and 1988. Atmospheric Environmental, Vol.29, 47-68.
43. Fitzgerald, W. F. and Mason, R. P. (1996). The Global Mercury Cycle: Oceanic and Anthropogenic Aspects. Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances., Edition Baeyens, W., Ebinghaus, R. and Vasiliev, O., 85-108.
44. Schuster, E. (1991). The Behavior of Mercury in the Soil with special emphasis on Complexation and Adsorption processes - A Review of the Literature. Water, Air and Soil Pollution, Vol.56, 667-680.
45. Meili, M., Iverfeldt, A. and Hakanson, L. (1991). Mercury in the Surface Water of Swedish Forest Lakes -Concentrations, Speciation and Controlling Factors. Water, Air, and Soil Pollution, Vol.56, 439-453.
46. Carpi, A. and Lindberg, S. E. (1997). Sunlight-Mediated Emission of Elemental Mercury from Soil Amended with Municipal Sewage Sludge. Environmental Science and Technology, Vol.31, n°7, 2085-2091.

47. Mosbaek, H., Tjell, J. C. and Sevel, T. (1988). Plant Uptake of Mercury in Background Areas. Chemosphere, Vol.17, n°6, 1227-1236.
48. Sorensen, J., Glass, G., Schmidt, K., Huber, J. and Rapp, G. (1990). Airborne Mercury Deposition and Watershed Characteristics in Relation to Mercury Concentrations in Water, Sediments, Plankton and Fish of Eighty Northern Minnesota Lakes. Environmental Science and Technology, Vol.24, 1716-1727.
49. Winfrey, M. R. and Rudd, J. W. M. (1990). Environmental Factors Affecting the Formation of Methylmercury in Low pH Lakes. Environment, Toxicology and Chemistry, Vol.9, 853-869.
50. Nagase, H., Ose, Y., Sato, T. and Ishikawa, T. (1982). Methylation of Mercury by Humic Substances in an Aquatic Environment. Sci. Total Environ., Vol.32, 147-156.
51. Bloom, N. S., Watras, C. J. and Hurley, J. P. (1991). Impact of Acidification on the Methylmercury Cycle of Remote Seepage Lakes. Water, Air and Soil Pollution, Vol.56, 477-491.
52. B.E.S.T. (1979). Mercure dans l'Air. Les Méthodes d'Analyse du Mercure dans l'Eau, les Sédiments, les Boues, les Sols, les Milieux Biologiques, l'Air et les Hydrocarbures, Février 1979, Rapport n° 79-13, Services de Protection de l'Environnement, Gouvernement du Québec (Canada), 147-179.
53. Nicholson, K. R. and Steele, M. R. (1994). Mercury : Method 6009. NIOSH Manual of Analytical Methods, Issue 2, dated 15 August 1994, 4th Edition, National Institute for Occupational Safety and Health, 5 Pages.

54. Rathje, A. O. and Marcero, D. H. (1976). Improved Hopcalite Procedure for the Determination of Mercury Vapor in Air by Flameless Atomic Absorption. American Industrial Hygiene Association Journal, Vol. 37, n° 5, 311-4.
55. McCammon, C. J., Edwards, S. L., Hull, R. D. and Woodfin, W. J. (1980). A Comparison of Four Personal Sampling Methods for the Determination of Mercury Vapor. American Industrial Hygiene Association Journal, Vol. 41, n° 7, 528-31.
56. Magos, L. and Hudson, A. R. (1989). A Versatile Mercury Vapour Generating System Suitable for Long-Term Inhalation Experiments. Journal of Applied Toxicology, Vol. 9, n° 5, 297-300.
57. Mniszek, W. and Kundzicz, M. (1999). Passive Sampling Method of Mercury Vapour from the Air. Chemia Analityczna, Vol. 44, n°5, 885-892.
58. Bloom, M. and Fitzgerald, W. F. (1988). Determination of Volatil Mercury Species at the Picogram Level by Low-Temperature Gas Chromatography with Cold-Vapour Atomic Fluorescence Detection. Analytical Chimica Acta, 208, 151-161.
59. Poissant, L., Harvey, B. and Casimir, A. (1996). Application of a New Telemetry and Remote Monitoring Design for an Automatic Atmospheric Vapour Phase Mercury Analyser. Preliminary results. Environmental Technology (Letters), 17, 891-896.
60. Poissant, L. and Casimir, A. (1998). Water-Air and Soil-Air Exchange Rate of Total Gaseous Mercury Measured at Background Sites. Atmospheric Environmental, Vol. 32, 5, 883-893.
61. Casimir, A., Poissant, L. and Béron, P. (1996). Vapeur mercurielle à l'intérieur d'un édifice à bureau: une étude de cas. Vecteur Environnement, Vol.29, n°6, 31-37.

62. Friedman, M. H., Miller, E. and Tanner, J. T. (1974). Instrumental Neutron Activation Analysis for Mercury in Dogs Administered Methyl-Mercury Chloride : Use of a Low Energy Photon Detector. Analytical Chemistry, Feb. Vol. 46, n° 2, 236-9.
63. Ervin, P. F. and Eckhoff, N. D. (1973). Measuring Mercury in Pheasant Livers by Neutron Activation Analysis. Science, Spring, Vol. 76, n° 1, 1-3.
64. Tanner, J. T., Friedman, M. H., Lincoln, D. N., Ford, L. A. and Jaffee, M. (1972). Mercury Content of Common Foods Determined by Neutron Activation Analysis. Science, Sept. 22, Vol. 177, n° 54, 1102-03.
65. Perdijon, J. (1967). L'Analyse par Activation. Collection de Monographies de Chimie, Masson et C^{ie} Éditeurs, Paris, France.
66. Bergerioux, C., Kennedy, G. and Zikovsky, L. (1979). Use of the semi-absolute method in neutron activation analysis. , vol. 50(1-2), 229-234. Journal of Radioanalytical Chemistry, Vol. 50, n° 1-2, 229-234.
67. Knoll, G. F. (1989). Radiation Detection and Measurement. Second Edition, John Wiley & sons, New York, USA.
68. Meyerhof, W. E. (1970). Éléments de Physique Nucléaire. Maîtrise de Physique, Certificat C3, Dunod, Paris, France.
69. EACL. (1975). Slowpoke. IND-64 F 9/75, Énergie Atomique du Canada Limitée, Ottawa, Canada.

70. Schwartz, D. (1980). Méthodes Statistiques à l'usage des médecins et des biologistes. Collection Statistique en Biologie et en Médecine, 5^{ième} Edition, Flammarion Medecines-Sciences, Paris, France.