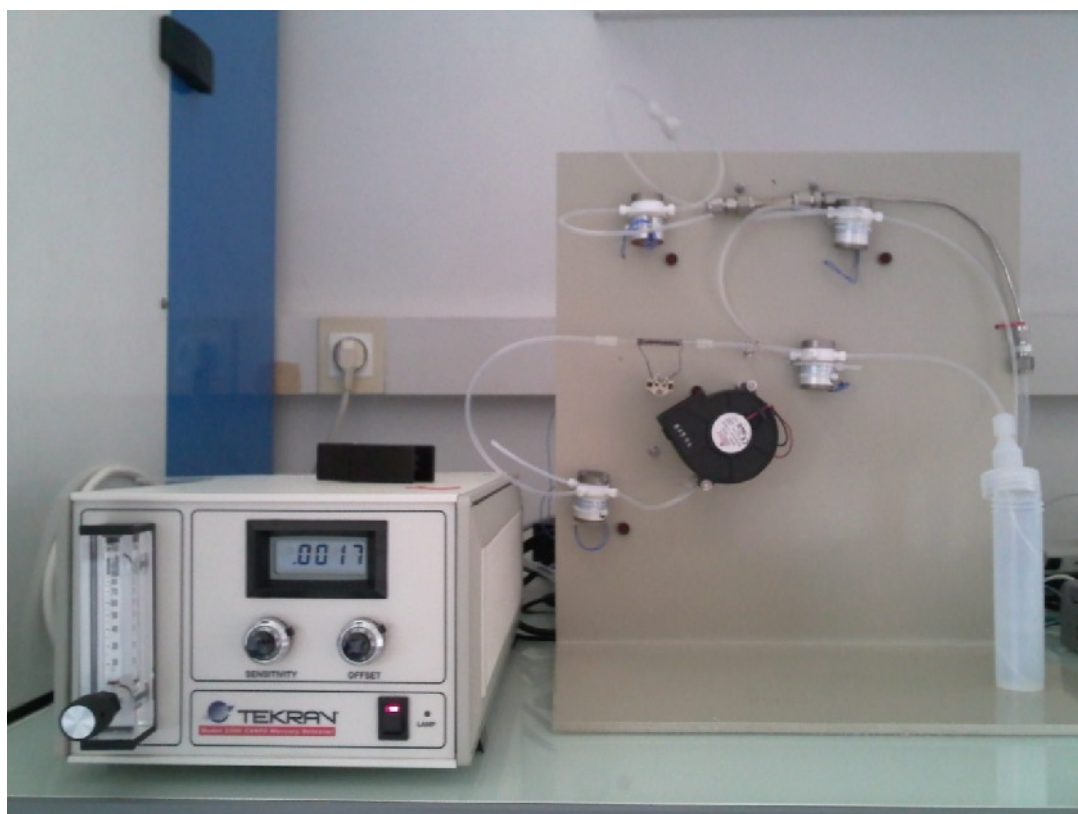


ANALYSE DU MERCURE DANS LES RETOMBÉES ATMOSPHERIQUES



Rédigé par Anne-Sophie CHEVALLIER
Responsable de stage : Rémi LOSNO
L3 Chimie-Physique - Université Paris 7
Avril 2010 - Juin 2010

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je souhaite remercier mon maître de stage, le professeur Rémi LOSNO, pour m'avoir donné l'opportunité de faire mon stage au LISA ; pour sa gentillesse, pour tout ce qu'il m'a appris et pour m'avoir fait confiance en me laissant une certaine autonomie dans mes analyses.

Je tiens également à remercier Sylvain TRIQUET pour sa sympathie ; le temps qu'il m'a accordé et tout ce qu'il m'a appris.

Mes remerciements vont également à Elisabeth BON NGUYEN pour sa gentillesse et tous les conseils qu'elle a pu me donner.

Un grand merci à Sonia DILMI, pour sa gentillesse et pour l'aide qu'elle m'a apporté tout au long de mon stage.

Résumé

Mon stage s'est déroulé sur le campus de l'université Paris Est Créteil, au LISA (Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques).

Depuis 2002, le LISA organise des collectes du dépôt atmosphérique total de mercure sur deux sites présentant des environnements très différents : le site de Créteil, qui présente toutes les caractéristiques d'une zone urbaine, et le site de Vouzon qui est au contraire une zone rurale. Durant mon stage, j'ai analysé des échantillons de pluie de ces deux sites dans le but de déterminer leurs concentrations massique en mercure. Pour ce faire, la méthode utilisée consiste à piéger le mercure puis à déterminer sa concentration par fluorescence atomique. Les flux de mercure ont alors pu être calculés et intégrés à la base de données existant depuis l'année 2002 : un cycle saisonnier a pu être constaté sur le site de Vouzon, cycle qui n'apparaît pas sur le site de Créteil. Mes analyses étaient précédées d'une étape de décontamination de tout le matériel nécessaire à la collecte et au stockage des échantillons, pour ne pas obtenir des résultats entichés d'erreur du fait de la grande volatilité du mercure et de ses capacités d'adsorption.

Abstract

My internship took place at University Paris East Créteil, at LISA.

Since 2002, the LISA organized collections of mercury total deposit atmospheric in Vouzon and Créteil, which are in different environments: Créteil is an urban area whereas Vouzon is a rural area. During my internship, I analyzed some rain samples, from the two different areas, to find mercury mass concentration. To do this, we have to trap the mercury and determinate its concentration by atomic fluorescence. Then, the flows of mercury have been calculated and integrated into the data base which existed since 2002: a seasonal cycle has been noted in Vouzon, contrary to Créteil.

My analysis was preceded by a decontamination cycle for all equipment necessary to do the sample collection and sample storage, in order not to get results with mistakes because of the high volatility of mercury.

SOMMAIRE

Résumé.....	3
Abstract.....	3
SOMMAIRE.....	4
Liste des figures et tableaux.....	5
Présentation du laboratoire.....	6
1) Propriétés physico-chimiques.....	8
2) Sources d'émission.....	8
3) Cycle du mercure.....	9
4) Toxicité.....	10
II) ECHANTILLONAGE.....	11
1) Sites de prélèvement.....	11
2) Collecte des échantillons en solution.....	12
III) METHODE ANALYTIQUE.....	14
1) Principe de l'analyse.....	14
2) Etalonnage.....	16
3) Solution standard.....	17
4) Déroulement d'une analyse.....	17
5) Limite de détection.....	18
IV) RESULTATS ET DISCUSSION.....	19
1) Matériaux de référence certifiés (CRM).....	19
2) Créteil et Vouzon.....	19
3) Répétabilité des résultats.....	20
4) Discussion.....	21
Conclusion.....	25
Bibliographie.....	26
Annexe 1 : Certificats d'analyse de l'acide chlorhydrique ROMIL et MERCK.....	27
1- Acide HCl ROMIL.....	27
.....	27
2) Acide HCl MERCK.....	28
.....	28
Annexe 2 : Protocole d'échantillonnage.....	29
Annexe 3 : Détail du programme analytique de l'analyseur de mercure.....	30
Annexe 4 : Préparation des solutions standards et.....	31
Certificats des poudres	31

1) Préparation des solutions standards.....	31
2) Certificats des poudres.....	31
1) Standards.....	34
2) Créteils.....	35
3) Vouzon.....	36
.....	37

Liste des figures et tableaux

Figure 1: Les principales transformations du mercure dans l'environnement.....	9
Figure 2: Cycle du mercure http://www.prc.cnrs-gif.fr/documents/mercure-cycle-tox.htm [6].....	10
Figure 3: Droite d'étalonnage du 02/06/10.....	17
Tableau 1: Caractéristiques des poudres de référence.....	17
Tableau 2: Blanc analytique et calcul de la limite de détection.....	18
Tableau 3: Valeurs des concentrations en mercure des CRM.....	19

Présentation du laboratoire

J'ai effectué mon stage au LISA (Laboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques), qui est une unité mixte de recherche entre l'université Paris Diderot, l'université Paris Est Créteil et le CNRS. Mes activités se sont effectuées sur le site de l'université Paris Est Créteil.

Le LISA est constitué de cinq équipes de recherche présentant des thématiques différentes:

- Modélisation
- Mesure et réactivité
- Spectroscopie et atmosphère
- Physico-chimie organique spatiale
- GEAIME (Groupe d'Etude des Aérosols et de leur Impact sur les Matériaux et l'Environnement)

Les différents thèmes de recherche étant les suivants :

- Pollution oxydante de l'échelle locale à l'échelle continentale
- Devenir du carbone et ses impacts
- Cycle de l'aérosol désertique
- Spectroscopie et atmosphère
- Exo/Astrobiologie : physicochimie organique d'environnements planétaires

Pour ma part, mon stage s'est déroulé au sein de l'équipe GEAIME qui étudie les aérosols et leurs impacts sur les écosystèmes et le climat.

Introduction

Dans l'atmosphère, phase gazeuse, phase aqueuse (nuages, brouillard, précipitations), et phase solide (aérosols, noyaux de condensation) cohabitent. Les nuages, support de la phase aqueuse, se forment grâce aux noyaux de condensation (CCN). La composition chimique initiale de la gouttelette d'eau nuageuse est déterminée par la composition chimique des CCN qui sont capables de se dissoudre dans celle-ci et de la phase gazeuse. Les CCN déterminent donc la composition de la pluie qui en est issue. Ces CCN contiennent des métaux, parmi eux le mercure [1].

Le mercure, qui présente certaines propriétés uniques, est un polluant persistant de l'environnement. En effet, son comportement diffère de celui des autres métaux lourds : il est présent majoritairement dans l'atmosphère sous forme gazeuse alors que les autres sont présents uniquement sous forme solide ou dissous dans l'eau des nuages. Cette propriété lui confère la capacité d'être transporté sur de longues distances et de persister dans l'atmosphère de 6 mois à 2 ans contrairement aux autres métaux dont la durée de vie est d'environ 10 jours. Son cycle dans l'atmosphère est particulier puisqu'il se dépose sur les écosystèmes terrestres et aquatiques sous forme oxydée dans les particules solides ou en solution dans l'eau de pluie. Il peut ensuite être transformé en composé organique par le biais de l'activité bactérienne, puis une partie est réémise dans l'atmosphère sous forme élémentaire. Cette forme est très toxique et s'accumule dans les organismes vivants. Le mercure est la cause de divers incidents dramatiques, notamment à Minamata au Japon en 1956 : plus de 1000 personnes sont décédées et beaucoup d'autres sont tombées malade après avoir ingéré du poisson qui avait été contaminé par la forme organique du mercure contenue dans les rejets des eaux usées d'une usine [8].

Le laboratoire effectue des prélèvements sur le terrain dans le but d'étudier la composition chimique des aérosols et dans notre cas en particulier l'élément mercure. Dans le cadre de cette étude, deux sites de mesures sont établis en France (à Créteil et Vouzon) avec sur chaque site un dispositif de collecte des eaux de pluie. L'objectif de mon stage est d'analyser la teneur en mercure des différents échantillons collectés sur les sites de Créteil et Vouzon durant l'année passée, par séparation sur or et détermination par spectrométrie à fluorescence atomique. Nous pourrions alors calculer les flux des retombées du mercure et intégrer ces résultats dans une série qui court depuis 2001 et s'arrêtera avec la fin de mon stage.

I) CHIMIE DU MERCURE

1) Propriétés physico-chimiques

Ce qui suit est une synthèse du dossier « Le mercure dans l'environnement », du site [9].

Le mercure, de symbole chimique Hg, a un numéro atomique de 80 et son étymologie provient du mot latin « hydragyrum », signifiant argent liquide. En effet, c'est un métal argenté qui est liquide à température ambiante: son point de fusion est de -38.5 °C et son point d'ébullition est de 357.3°C . C'est un métal lourd, comme le cadmium et le plomb. Le mercure est caractérisé par une certaine volatilité et une forte toxicité.

Il se combine très bien avec d'autres métaux pour former des amalgames, notamment avec les métaux nobles (or, argent ou palladium).

Les principales utilisations du mercure concernent les industries du chlore et de la soude, la fabrication des batteries, les peintures marines, les industries électriques et électroniques...

Le mercure est un métal que l'on trouve à l'état naturel dans l'écorce terrestre sous la forme d'un minerai appelé cinabre, qui est un sulfure de mercure (HgS).

Le mercure est présent sous différentes formes dans la nature :

- mercure inorganique avec les degrés d'oxydation 0 (mercure élémentaire), 1 (cation mercurieux Hg_2^{2+}) et 2 (cation mercurique Hg^{2+}).

- mercure organique avec les degrés d'oxydation 1 et 2, comme le diméthylmercure (forme la plus toxique du mercure).

La forme la plus présente dans l'atmosphère est Hg^0 (mercure élémentaire) à l'état gazeux en raison de sa faible réactivité.

2) Sources d'émission

On peut distinguer deux types de sources d'émission du mercure dans l'atmosphère : les sources naturelles et les sources anthropiques.

Les sources naturelles sont constituées par les volcans, les émissions biogéniques, les embruns marins, les sols et les roches mercurifères. Elles produisent majoritairement du mercure sous forme gazeuse Hg^0 .

Les sources anthropiques sont quant à elles issues de l'activité humaine, les principales étant les exploitations minières, le traitement des combustibles fossiles et l'incinération des déchets, mais nous avons aussi les sources diffuses anthropiques induites : le mercure émis par l'activité anthropique se dépose sur les sols qui le transforment en mercure élémentaire réémis dans l'atmosphère.

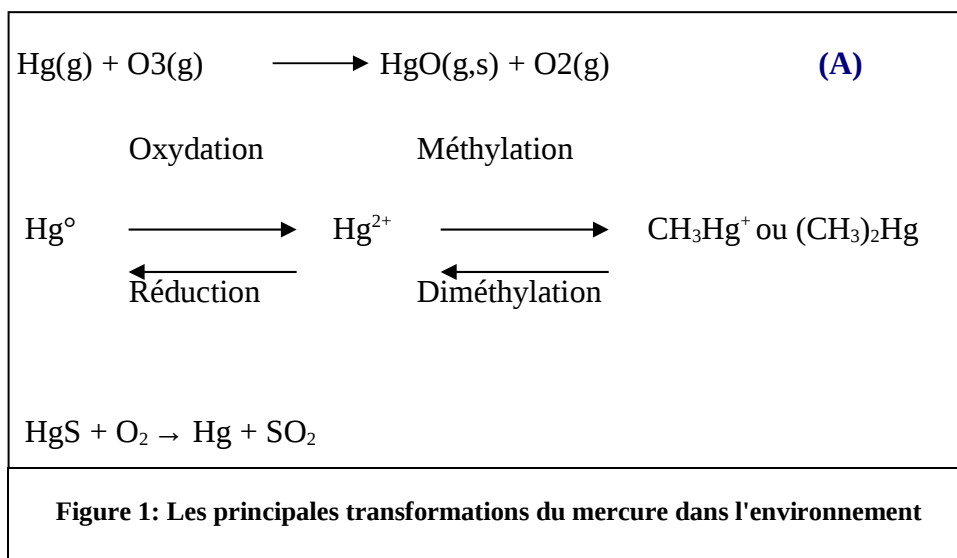
3) Cycle du mercure

Cinq étapes gouvernent le cycle du mercure [7]:

- émission à partir des deux types de source
- transport
- déposition sur les écosystèmes terrestres et aquatiques
- conversion biologique
- bioaccumulation

Le mercure est principalement émis dans l'atmosphère sous forme élémentaire (Hg^0). Il peut également être émis sous forme Hg(II) , comme HgCl_2 , mais cette forme ne représente que 1% du mercure émis [2]. Le mercure I est instable, sa durée de vie est donc très limitée dans l'atmosphère.

Au contraire, le mercure élémentaire persiste de 6 mois à deux ans dans l'atmosphère : il est alors transporté par les vents et son oxydation en Hg(II) , principalement grâce au pouvoir oxydant de l'ozone dans l'atmosphère, déclenche son dépôt atmosphérique [1].



Hg(II) réagit avec la phase aqueuse de l'atmosphère pour former des dépôts humides **(B)** et avec la phase particulaire de l'atmosphère pour former des dépôts secs **(C)**. Une fois déposée dans l'environnement, cette forme du mercure peut soit être réduite en Hg^0 **(D)** qui va être réémis dans l'atmosphère **(E)**, soit subir une méthylation sous l'effet de l'activité bactérienne, ou encore être définitivement stabilisé dans le sol.

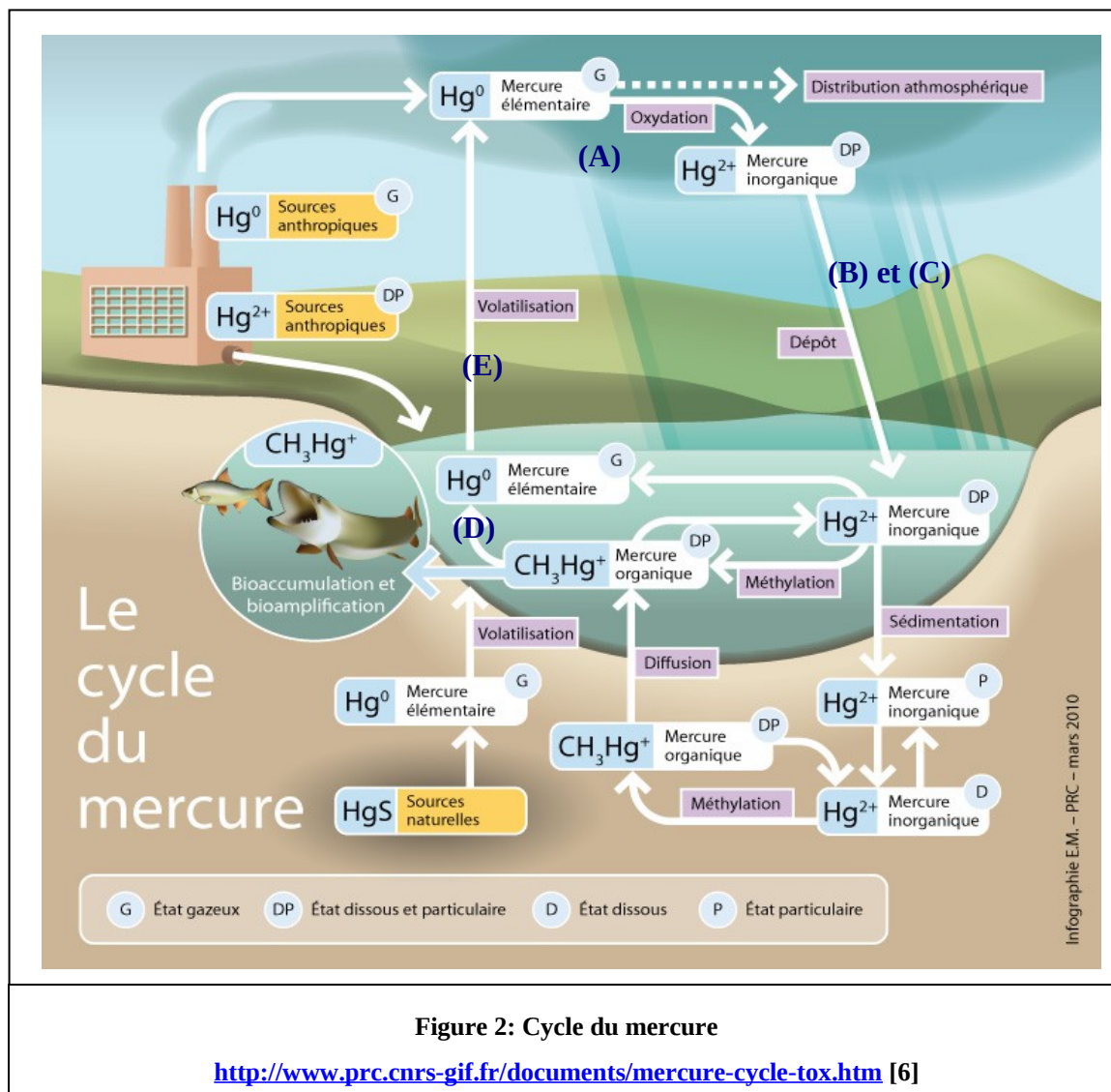


Figure 2: Cycle du mercure

<http://www.prc.cnrs-gif.fr/documents/mercure-cycle-tox.htm> [6]

4) Toxicité

Toutes les formes du mercure sont toxiques, ce qui pose un problème vis-à-vis de l'environnement mais aussi de la santé humaine.

Cependant toutes les formes du mercure ne sont pas toxiques au même degré, la forme organique étant la forme la plus toxique [4]. Cette forme peut s'accumuler dans les organismes vivants et sa concentration augmente en même temps que son transfert d'un organisme à l'autre : c'est le phénomène de bio amplification. L'homme étant au bout de la chaîne alimentaire, il présentera les plus fort taux de mercure dans son organisme.

Le mercure provoque des troubles neurologiques, mais aussi des maladies immunologiques, cardiovasculaires et rénales.

II) ECHANTILLONAGE

1) Sites de prélèvement



Figure 3: Localisation des sites de prélèvement

Deux sites de prélèvement sont destinés à la collecte du mercure : le site de Créteil et le site de Vouzon. Ces deux sites ont été choisis dans le but de faire la comparaison du taux de mercure entre un milieu urbain et un milieu rural.

Le site de Créteil représente typiquement un milieu urbain : il est situé à proximité d'une portion de l'autoroute A86, d'habitations, d'usines, d'une fonderie....

Le site de Vouzon est quant à lui une zone rurale du Loir-et-Cher situé à 30 Km d'Orléans : il n'y a pas de sources locales de pollution directe.

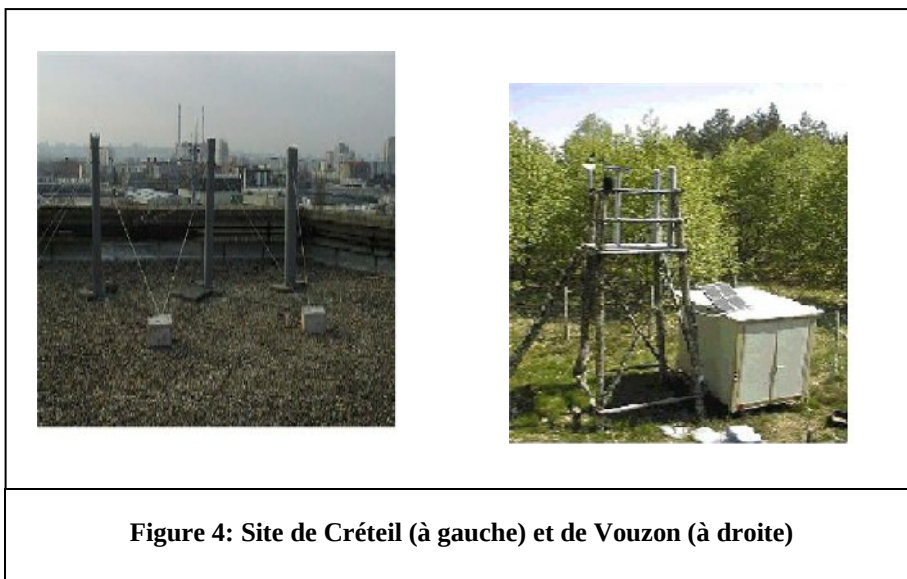


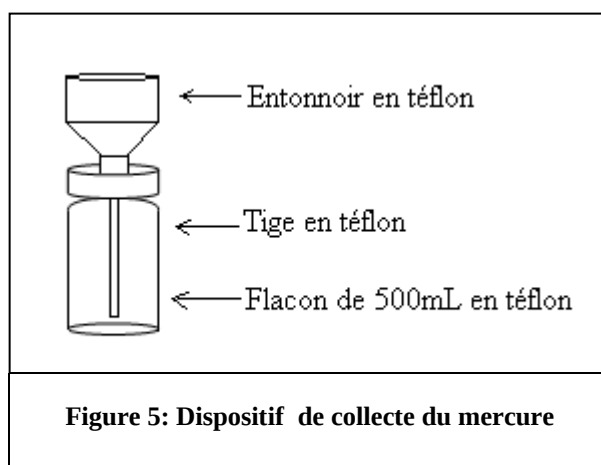
Figure 4: Site de Créteil (à gauche) et de Vouzon (à droite)

2) Collecte des échantillons en solution

Du fait de la volatilité du mercure, la procédure d'échantillonnage fait l'objet d'une attention particulière avec des protocoles longs et fastidieux (annexe 1 : protocole d'échantillonnage).

D'après la littérature [1], le Téflon est un des matériaux avec lequel on observe une meilleure conservation des échantillons de mercure : tout le matériel utilisé est donc en Téflon.

Le dispositif pour la collecte du dépôt total du mercure est constitué d'un cône cylindrique en forme d'entonnoir sur lequel est vissé un tube en Téflon qui plonge dans un flacon récepteur de 500mL. Ce dispositif est nettoyé et décontaminé avant toute utilisation.

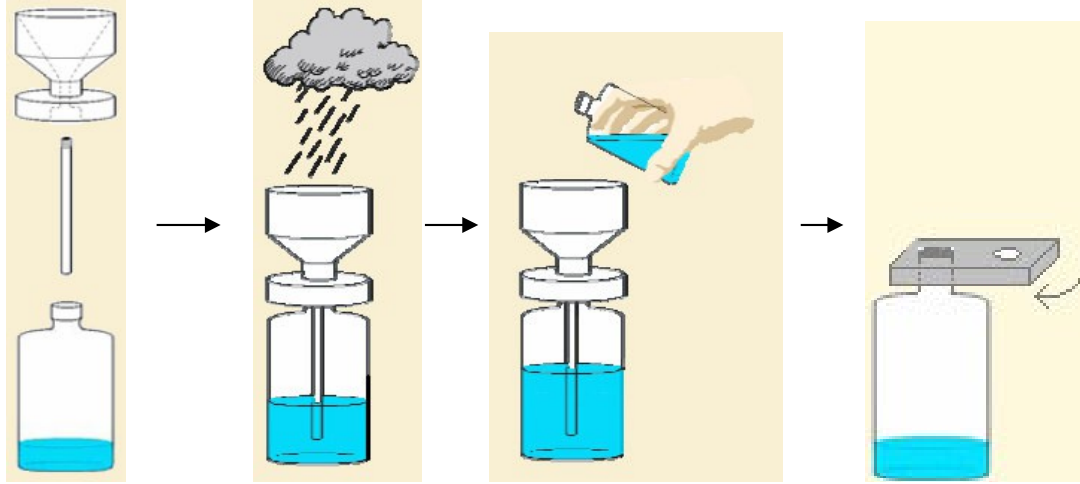


Dans un premier temps, nous avons préparé deux solutions d'eau ultra pure acidifiée, une contenue dans le flacon de collecte de 500ml et l'autre dans un flacon de 60mL (les deux étant en Téflon). Le flacon de collecte contient 50mL d'eau acidifiée à pH 1 pour éviter l'adsorption du mercure sur les parois du polymère constituant le flacon : ceci permet donc la conservation du mercure dans l'échantillon. L'eau acidifiée dans le flacon de 60mL est utilisée pour rincer le collecteur en place. Pour le transport, le collecteur et les deux flacons sont emballés dans des sacs en polyéthylène thermo soudés pour éviter toute contamination.

L'acide chlorhydrique utilisé est un acide ultra pur spécialisé pour les analyses de mercure, fabriqué par la société ROMIL.

- Annexe 2: - Certificat d'analyse de l'acide chlorhydrique ROMIL
- Certificat d'analyse de l'acide chlorhydrique MERCK

Nous pouvons alors remarquer, d'après les certificats en annexe, que l'acide ROMIL est le plus adapté aux analyses de mercure : son taux de mercure défiant toutes concurrences.



Décontamination et
préparation

Collecte

Rinçage de l'entonnoir

Fermeture de la bouteille
avec une clef

Figure 6: Protocole de prélèvement

III) METHODE ANALYTIQUE

1) Principe de l'analyse

➤ Spectrofluorométrie

Pour déterminer la concentration en mercure dans nos échantillons, on utilise la spectrométrie de fluorescence atomique à vapeur froide (CVAFS), aussi appelée spectrofluorométrie, qui est une méthode quantitative.

Cette méthode repose sur la grande volatilité du mercure élémentaire en traces à température ambiante. On mesure, grâce à un détecteur, l'intensité de la lumière émise par fluorescence par la vapeur de mercure élémentaire excitée par un rayonnement de 254nm. Le détecteur, orienté à 90° du faisceau incident, mesure un signal électrique. On a alors une relation linéaire entre l'intensité du signal et la concentration en mercure de l'échantillon analysé.

Le logiciel mercure gaz nous donne les informations délivrées par le spectromètre sous forme de données et d'un graphique représentant le signal électrique en fonction du temps. Ce graphique correspond à un pic dont l'aire est calculée automatiquement.

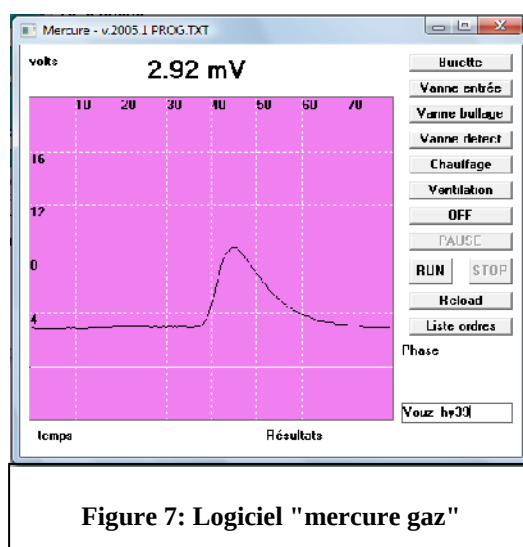


Figure 7: Logiciel "mercure gaz"

➤ Analyseur

L'analyse de la concentration totale en mercure s'effectue en plusieurs étapes. Dans un premier temps, un flux d'argon passe par un purificateur de gaz piégeant tout le mercure présent. Le mercure élémentaire est ensuite extrait de l'échantillon puis véhiculé par ce flux d'argon purifié.

Le mercure élémentaire est concentré sur un piège de sable doré, ce dernier est alors chauffé à 700°C par une résistance pour décomposer l'amalgame et libérer le mercure élémentaire qui, toujours transporté par le flux d'argon, est amené jusqu'au spectromètre.

L'extraction et l'analyse du mercure zéro de l'échantillon est toujours faite deux fois pour s'assurer que la totalité du mercure a été extrait.

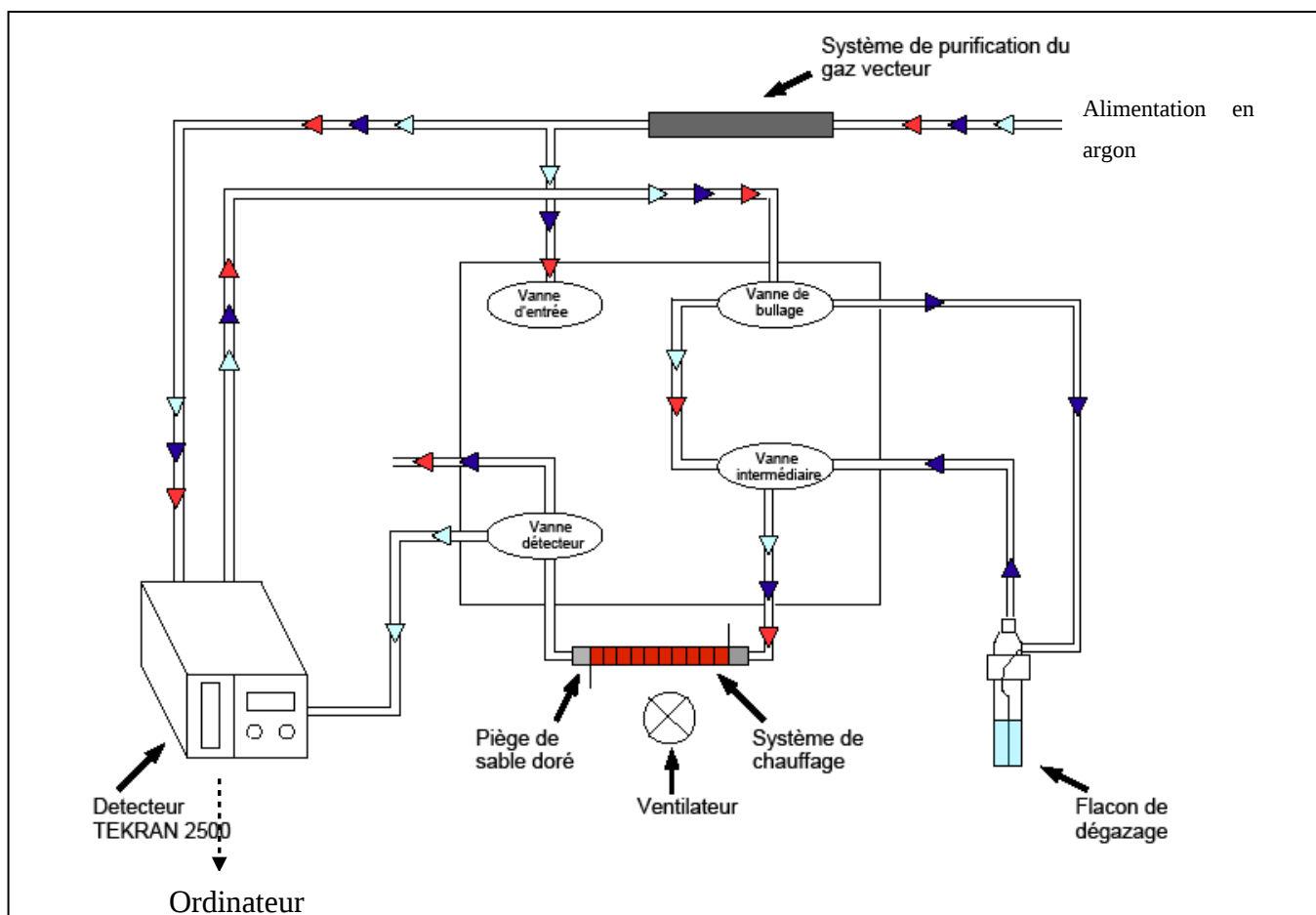
Le dispositif est constitué de quatre vannes :

-une vanne d'entrée qui est connectée à un réservoir d'argon. En l'ouvrant, on fait circuler l'argon à travers tout le montage.

-une vanne de bullage qui détermine le chemin que va suivre le flux d'argon.

-une vanne intermédiaire qui envoie le flux d'argon sur le piège de sable doré.

-une vanne détecteur qui envoie le flux d'argon contenant les molécules de mercure dans le détecteur.



- Première étape : l'argon circule dans le système sans passer par le flacon de bullage
- Deuxième étape : l'argon circule à travers le flacon de bullage : dégazage de l'échantillon puis balayage du piège doré avant chauffage.
- Troisième étape : on chauffe le piège doré : la vapeur de mercure est ainsi libérée de son amalgame d'or, la vanne qui conduit au fluoromètre s'ouvre et laisse passer le flux d'argon chargé de mercure et lui permet ainsi d'atteindre le détecteur de fluorescence. Le piège est ensuite refroidit par le ventilateur.

Figure 8: Schéma de l'analyseur de mercure

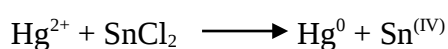
➤ *Traitement préalable des échantillons*

Pour mesurer la concentration totale en mercure de l'échantillon, il faut transformer tout le mercure en sa forme élémentaire Hg⁰. Cette transformation se fait en deux étapes.

Dans un premier temps, une partie de l'échantillon est transférée dans un flacon en téflon de 125 mL dans lequel on ajoute cinq gouttes d'une solution de BrCl afin d'oxyder tout le mercure présent en Hg²⁺.



Une fois qu'un volume connu d'échantillon préalablement traité avec le BrCl est mis dans le flacon de dégazage, la deuxième étape consiste à ajouter cinq gouttes de SnCl₂ afin de réduire le mercure en Hg⁰.



Préparation du BrCl

Chauffer les cristaux de KBrO₃ et KBr au four à 250°C pendant au moins 12 heures pour les purifier d'éventuels résidus de mercure.

Une fois les cristaux refroidis, dissoudre dans un flacon FEP 0.3g de bromate de potassium puis 0.45g de bromure de potassium dans 6mL d'eau ultra pure puis ajouter 24 mL d'acide chlorhydrique Romil ultra pur.

Préparation du SnCl₂

Dissoudre dans un flacon en verre 10.5g d'étain dans 28,5 mL d'acide chlorhydrique à chaud (environ 60°C) sous une hotte. Ajouter ensuite 71.5 mL d'eau ultra pure.

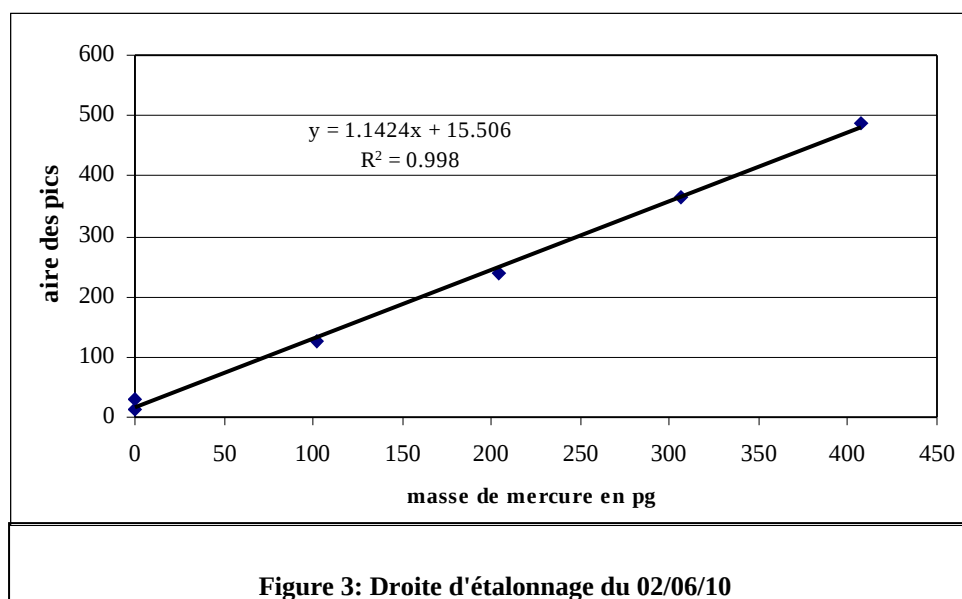
2) Etalonnage

La spectrométrie de fluorescence atomique à vapeur froide est une méthode quantitative : l'étape d'étalonnage est donc la première étape à réaliser. L'étalonnage se fait à partir d'une solution mère de mercure II à 1µg/L obtenue en diluant une solution à 1mg/L à laquelle on ajoute 5 gouttes de BrCl pour éviter le phénomène d'adsorption aux parois. Cette solution à 1mg/L a elle-même été obtenue en diluant une solution à 1g/L en ajoutant aussi du BrCL.

Dans un premier temps, on réalise deux cycles d'analyse avec environ 20mL d'eau dans le flacon de bullage : tout le mercure contenu dans cette eau est alors extrait. On fait ensuite des ajouts successifs de 100, 200, 300 et 400 µL de la solution étalon dans le flacon de bullage contenant l'eau purifiée : le volume est alors suffisant pour l'analyse. Ces ajouts correspondent respectivement à des masses de 100, 200, 300 et 400 pg de mercure.

On peut alors tracer la droite d'étalonnage représentant l'aire du pic en fonction de la masse de mercure dans le flacon de bullage.

L'étalonnage se réalise à chaque début de journée d'analyse de divers échantillons.



3) Solution standard

Une solution standard permet de vérifier le bon fonctionnement de l'analyseur : on teste la répétabilité et la justesse de l'analyse. Trois solutions standard ont été réalisées à partir de différentes poudres (matériel de référence certifié) :

- BCR 32 : roche de phosphate Marocain dont la concentration en mercure est de 0.055 ppm.
- BCR 144R : boues d'épuration d'origine domestique ayant une concentration en mercure de 3.11 ppm.
- LGC 6139 : sédiments d'eau douce ayant une concentration en mercure de 1.2 ppm.

Annexe 4 : - Certificat des différentes poudres

- Préparation des solutions standards

Tableau 1: Caractéristiques des poudres de référence

	LGC 6139	BCR 144R	BCR 32
masse poudre (mg)	88	36.5	58
masse d'eau (g)	66.85	61.79	64.55
[Hg] théorique (ppm)	1.2	3.11	0.055

4) Déroulement d'une analyse

On place un volume connu d'échantillon préalablement minéralisé dans le flacon de bullage.

On réalise ensuite un cycle analytique complet après avoir ajouté cinq gouttes de SnCl₂. On aura alors une aire de pic suite à cette analyse.

En utilisant la droite d'étalonnage précédemment faite, on pourra en déduire la masse de mercure présente dans le flacon de bullage (en pg). Pour obtenir la concentration de mercure en ppt, on divise cette masse par le volume d'échantillon introduit dans le flacon de bullage. On multiplie alors cette concentration par le volume de l'échantillon récolté pour avoir la masse de mercure dans le flacon de collecte de 500mL.

On peut ensuite calculer les flux de mercure sur environ une année en divisant la masse collectée par la surface du collecteur et le temps de prélèvement.

Pour chaque échantillon collecté, deux analyses sont effectuées et on vérifie que la variation entre les deux résultats est acceptable.

Au cours d'une journée d'analyse, on vérifie régulièrement le bon fonctionnement de l'analyseur en introduisant une masse connue de mercure par le biais de la solution étalon ou un volume connu de solution standard et on vérifie grâce à la droite d'étalonnage que l'on retombe bien sur les résultats attendus. En général, l'erreur ne doit pas dépasser 5%.

5) Limite de détection

Au cours de mes différentes analyses, j'ai réalisé plusieurs blancs analytiques qui représentent la masse de mercure mesurée où seule a été injecté la solution de chlorure d'étain. A partir de ces blancs analytiques, on peut déterminer la limite de détection de l'analyseur, correspondant à la plus petite quantité de mercure que l'analyseur peut détecter dans un échantillon. Si suite à l'analyse d'un échantillon, on trouve une valeur de masse de mercure supérieure à la LD, alors on la considère détectable. Au contraire, si on trouve une valeur inférieure à la LD, cette valeur est considérée comme n'étant pas distinguable d'un blanc analytique, elle sera notée <LD. Nous n'avons pas rencontré de telles valeurs pour les échantillons analysés ici. La limite de détection est définie comme égale à trois fois l'écart type des mesures du blanc analytique, ce qui nous donne 13,24pg.

Tableau 2: Blanc analytique et calcul de la limite de détection

Date	07/05/2010	18/05/2010	19/05/2010	20/05/2010	27/05/2010	28/05/2010	2/06/2010	03/06/10	
masse en pg	9,38	8,38	4,2	7,03	4,63	11,99	17,95	10	
Moyenne									9,20
Ecart type									4,41
LD									13,24

IV) RESULTATS ET DISCUSSION

Annexe 5 : Tableaux de résultats des analyses des solutions standards et des échantillons de pluie de Créteil et de Vouzon.

1) Matériaux de référence certifiés (CRM)

Le tableau suivant résume toutes les mesures de CRM effectuées pour les mesures de mercure. Le matériau se présente sous la forme d'une poudre qui a été attaquée à 130°C pendant 14h avec de l'acide nitrique concentré à 65%.

Tableau 3: Valeurs des concentrations en mercure des CRM

	LGC 6139	BCR 144R	BCR32
Certifié (ppm)	1.32 +/- 0.01	3.1 +/-0.23	0.055 +/- 0.011
Mesuré (ppm)	1.27	3.32	0.049
+/-	0.04	0.09	0.001
CV (%)	3,23	2,57	0,97

Le certificat de la poudre LGC 6139 ne nous donne pas d'incertitude sur la valeur de sa concentration, nous prendrons donc le dernier chiffre significatif. Nos résultats sont en bon accord avec les valeurs théoriques.

2) Créteil et Vouzon

L'annexe 5 présente les résultats des analyses des échantillons des retombées de Créteil et de Vouzon que j'ai réalisé. Nous pouvons alors intégrer ces résultats à ceux obtenus les années précédentes pour tracer le graphique présentant les flux des retombées atmosphériques du mercure.

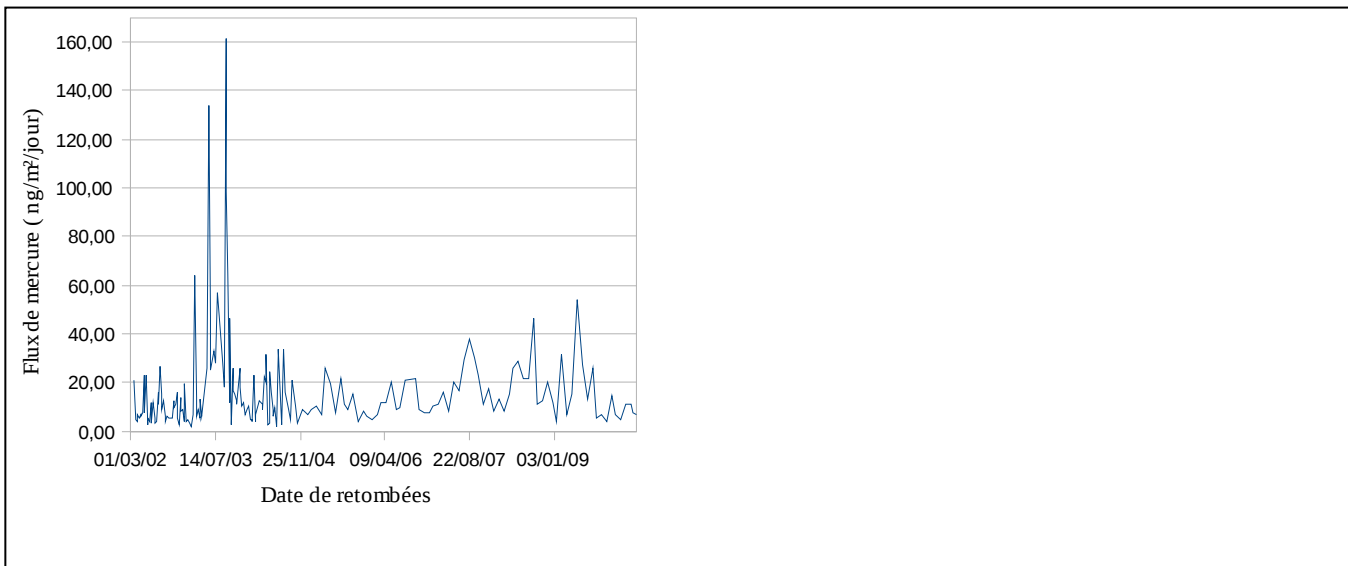
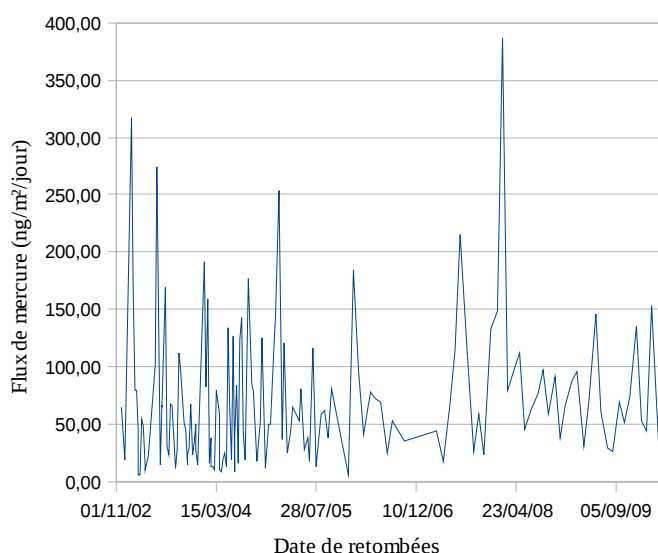


Figure 10: Flux de retombées de mercure à Vouzon (gauche) et à Créteil (droite) de 2002 à 2010



Comme nous aurions pu nous en douter, on remarque que les flux de mercure mesurés à Créteil sont dans l'ensemble plus élevés que ceux mesurés à Vouzon.

3) Répétabilité des résultats

Nous avons analysé chaque échantillon plusieurs fois dans les mêmes conditions (même manipulateur, même méthode). Nous pouvons alors nous intéresser à la répétabilité des résultats qui exprime l'étroitesse de l'accord entre les résultats des mesures successives d'un échantillon. La répétabilité s'exprime grâce au coefficient de variation CV: $CV = s/x_m$

Avec s = l'écart type ; x_m = moyenne des résultats.

Nous pouvons calculer ce coefficient de variation pour les résultats des analyses des standards (tableau 3).

D'après les valeurs peu élevées des CV, nous pouvons conclure à une répétabilité acceptable : la méthode fonctionne donc correctement.

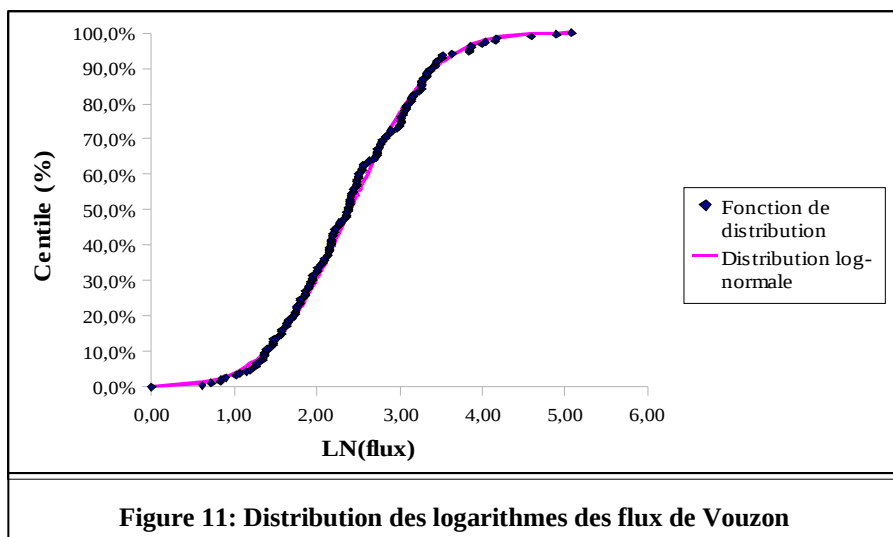
4) Discussion

Nous allons faire un traitement statistique des données pour traduire et synthétiser la masse d'information récoltée depuis le début de la mise en place des collectes.

Si on trace une courbe reprenant la répartition des fréquences des flux, on obtient généralement, pour des échantillons d'environnement naturel, une courbe se rapprochant d'une distribution log-normale, c'est-à-dire que le logarithme des flux suit une loi de distribution, appelée en statistique, loi normale. Une distribution normale se présente sous la forme d'une courbe en forme de cloche, symétrique par rapport à la moyenne (courbe de Gauss).

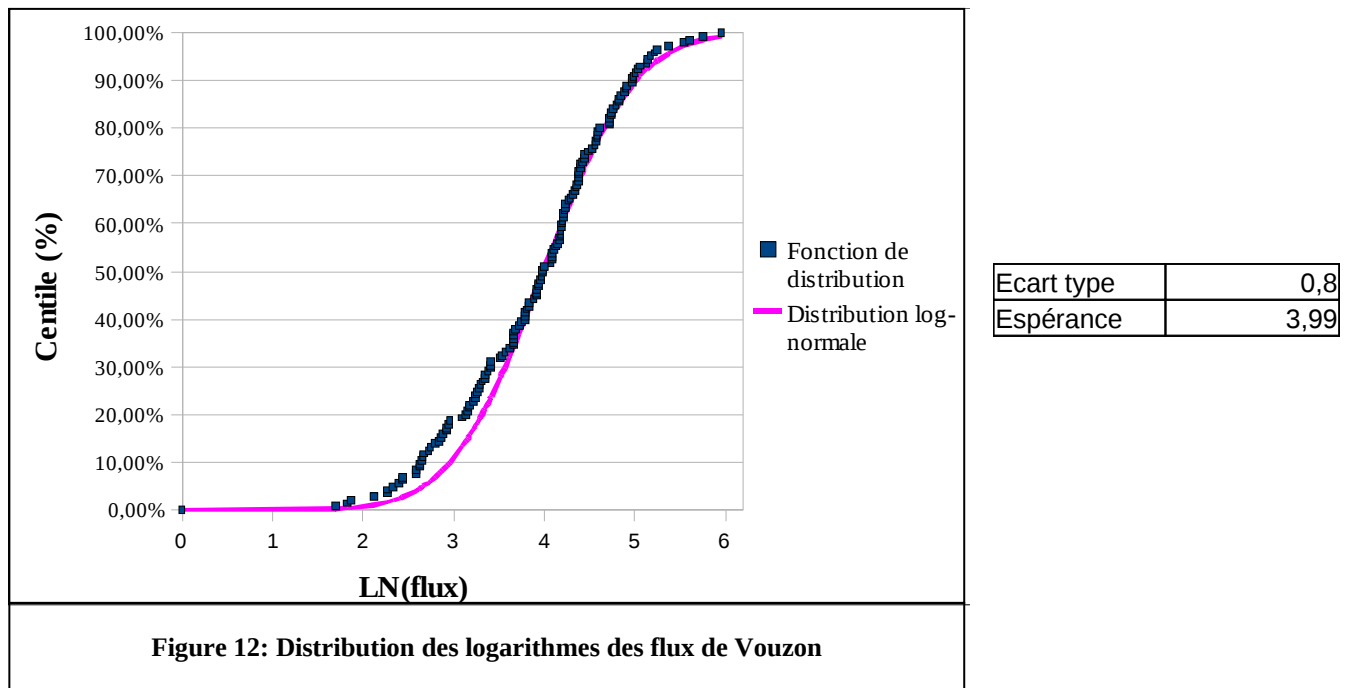
$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}}$$

Nous allons regarder si les données de Créteil et Vouzon suivent une distribution log-normale. Pour cela, on va tracer la courbe représentant les centiles en fonction du logarithme de la valeur des flux (fonction de distribution) et la courbe représentant la distribution log-normale. On obtient le centile d'une valeur x en classant toutes les valeurs par ordre croissant et en divisant le rang de x par le nombre total de valeurs utilisées pour ce classement. Le percentile le plus petit correspond à la valeur de flux la plus petite et le percentile 100 correspondant à la valeur de flux la plus grande.



Ecart type	0,8
Espérance	2,4

Nous pouvons observer que la fonction de distribution des logarithmes des flux mesurés à Vouzon suit bien une distribution normale. L'espérance est la valeur centrale, c'est-à-dire la valeur du flux correspondant au percentile 50%. Les valeurs des logarithmes des flux de Vouzon sont donc centrées sur $2,4 \pm 0,8$ soit $11 \text{ ng/m}^2/\text{jour}$.



Dans le cas de Créteil nous remarquons qu'en dessous du percentile 30, la distribution des flux de Créteil ne suit plus une distribution log-normale: un seul mode n'est donc pas suffisant pour décrire le comportement des flux de Créteil.

Nous allons donc introduire un deuxième mode avec une espérance et un écart type différent.

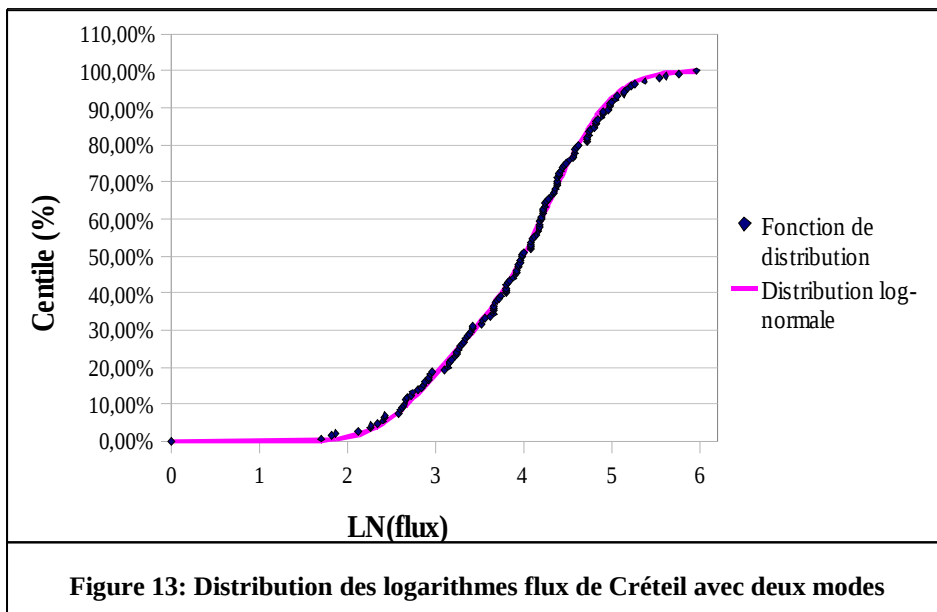


Figure 13: Distribution des logarithmes flux de Créteil avec deux modes

La distribution des flux de Créteil suit bien une distribution somme de deux mode log-normaux. Il y a donc 30% des valeurs des flux de Créteil qui ont une valeur dont le logarithme est centrée sur $2,9 \pm 0,5$ et 70% des valeurs centrée sur $4,3 \pm 0,56$ soit respectivement 18 et 73 ng/m²/jour.

La situation est donc plus compliquée à Créteil qu'à Vouzon.

Nous allons à présent nous intéresser à la présence d'une saisonnalité ou non pour les flux de retombées de mercure sur les sites de Vouzon et de Créteil. Pour cela, nous avons compté dans chaque quartile (0-25%, 25-50%, 50-75%,75-100%) le nombre de fois où figurent les mois de l'année et porté le résultat figure 14.

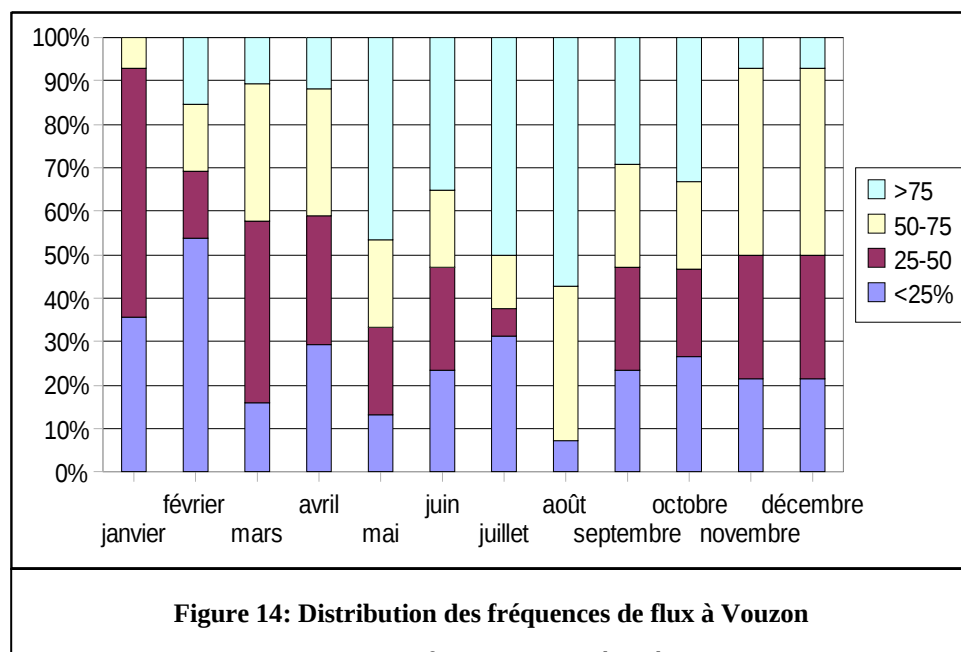
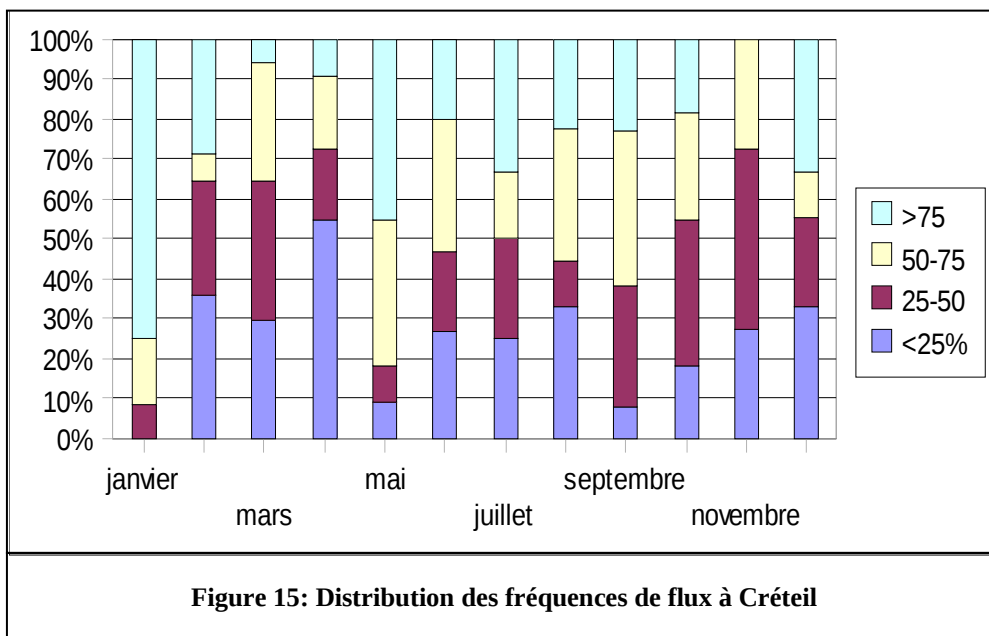


Figure 14: Distribution des fréquences de flux à Vouzon

Nous pouvons remarquer que les valeurs des flux les plus élevées (quartile >75%) montrent une forte sur-représentation de la période estivale alors que les flux du premier quartile sont davantage présents

en hiver : un cycle saisonnier existe donc à Vouzon. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'en été il y a une augmentation de l'oxydation du mercure dans l'atmosphère en raison d'une plus forte luminosité qui augmente la quantité d'ozone de l'atmosphère. De plus, Vouzon étant une zone très végétale et humide, il y a aussi une augmentation de l'activité bactérienne quand il fait chaud et donc une source locale plus importante (voir paragraphe I- 3) plus haut).



Au contraire, aucune saisonnalité n'est observée pour les flux de Créteil. Créteil présente un schéma plus compliqué car les flux de mercure sont soumis à la variation des émissions des différentes sources anthropiques.

Conclusion

Des analyses sur les retombées atmosphériques du mercure ont été réalisées durant ce stage. J'ai analysé différents échantillons collectés sur les sites de Vouzon et de Créteil pour déterminer leur concentration massique en mercure ainsi que le flux de ses retombées atmosphériques. Un traitement statistique des données a permis de démontrer un cycle saisonnier à Vouzon, absent à Créteil. Ce cycle peut être dû à la fois à une activité oxydante plus marquée et une activité plus importante des bactéries des sols en été quand il fait chaud : il y a donc une augmentation de la production de mercure zéro. Il serait donc intéressant de pouvoir analyser directement le mercure élémentaire dans l'air pour éclaircir le phénomène de saisonnalité dans les zones rurales. Le LISA met fin aux collectes des échantillons de pluies, la durée sur laquelle ces collectes se sont effectuées étant suffisante pour obtenir une remarquable base de donnée. Une méthode de mesure du mercure gazeux et de ses flux avec les sols, dont le développement avait commencé l'année dernière, va pouvoir à présent être plus approfondie.

Bibliographie

[1] TRIQUET S., analyse des métaux et du mercure dans les retombées atmosphériques : optimisation des méthodes, Mémoire d'ingénieur spécialité Chimie option Génie Analytique, CNAM, 2008, pp 1-101.

[2] SAIAGH K., Le Mercure (Hg) dans l'atmosphère et ses retombées, Rapport L3 sciences chimique et biologique, Université Paris 12 Val-de-Marne, 2009.

[3] LIGAT B., Analyse du mercure et des métaux présents dans l'air et dans les retombées atmosphériques : optimisation et Applications des méthodes, Rapport BTS Techniques Physiques pour l'Industrie et le Laboratoire, ENCPB, 2009.

[4] GAUCHARD P, Etude d'un processus singulier d'oxydation du mercure atmosphérique en zone polaire, Thèse de doctorat spécialité Science de la terre et de l'Univers, 2005.

Sites internet :

[6] <http://www.prc.cnrs-gif.fr/documents/mercure-cycle-tox.htm>

[7] http://people.uwec.edu/piercech/Hg/mercury_water/sources.htm

[8] <http://www.pollutionprobe.org/Reports/mercuryprimer.pdf>

[9] <http://www.ec.gc.ca/mercure-mercury/Default.asp?lang=Fr&n=DB6D2996-1>

Annexe 1 : Certificats d'analyse de l'acide chlorhydrique

ROMIL et MERCK

1- Acide HCl ROMIL



"Part per Trillion
- Like a Leaf
in a Forest"

Certificate of Analysis

Certificate Number: H540399

Date Issued: 18/03/2010

Page 1 of 1 pages

Description:

Hydrochloric Acid

Category & Code:

ROMIL-UpA™

SS42

Specification:

HCl MW 36.46 d 1.18 CAS [7647-01-0]

Assay 32-35%

Trace elemental impurities: parts per trillion level

Application: Ultra trace inorganic analysis

Batch Number:

H540399

Date of Test:

February 2010

Parameter:

Test Result:

Assay

34%

Trace elemental impurities (ppt):

Ag	<0.5	Eu	<0.01	Nd	<0.05	Tb	<0.01
Al	<5	Fe	<5	Ni	<1	Te	<0.5
As	<20	Ga	<0.5	Pb	<1	Th	<0.05
Au	<1	Gd	<0.01	Pd	<10	Ti	<1
B	<5	Hf	<0.05	Pr	<0.05	Tl	<0.1
Ba	<1	Hg*	<5	Pt	<1	Tm	<0.01
Be	<1	Ho	<0.01	Rb	<1	U	<0.01
Bi	<0.05	In	<0.1	Re	<0.1	V	<0.5
Ca	<5	K	<10	Rh	<1	W	<1
Cd	<0.1	La	<0.05	Ru	<10	Y	<0.1
Ce	<0.05	Li	<0.5	Sb	<20	Yb	<0.01
Co	<1	Lu	<0.01	Sc	<1	Zn	<0.5
Cr	<1	Mg	<0.5	Se	<50	Zr	<0.5
Cs	<0.05	Mn	<1	Sm	<0.01		
Cu	<1	Mo	<1	Sn	<1		
Dy	<0.01	Na	<0.5	Sr	<1		
Er	<0.01	Nb	<1	Ta	<20		

Approved Signatory:

Will Buck
QC Manager

Printed from a master computer file which has been authorised by the signatory.

Analytical Method: Most elements are determined by magnetic sector ICP-MS using sample preconcentration. The results are an average of three aliquots subsampled from three samples representative of the lot. The samples are slowly evaporated to dryness, the resulting residue is reconstituted in a small volume of 2% Nitric Acid ROMIL-UpA. Operations are conducted under Class 100 or better clean-room conditions. Elements that suffer from isobaric interference (eg, Ca, Fe, K) are analysed by GFAAS. For volatile elements (indicated by *), the acid samples are diluted then directly injected into the ICP-MS. Values below 3 times the standard deviation of the blank are shown with '<', and no blank value is subtracted.

ROMIL Ltd The Source Convent Drive Waterbeach Cambridge GB-CB25 9QT

Tel: +44 (0)1223 863 873 Fax: +44 (0)1223 862 700 Eml: pure.chemistry@romil.com Web: www.romil.com

2) Acide HCl MERCK



Specification

<http://certificates.merck.de>

Date of print: 02.06.2010

1.01514.1000 Hydrochloric acid 30% Ultrapur

	Spec. Values		Method
Assay (acidimetric)	≥ 30.0	%	
	Spec. Values		Method
Ag (Silver)	≤ 100	ppt	ICP-MS
Al (Aluminium)	≤ 100	ppt	ICP-MS
As (Arsenic)	≤ 100	ppt	ICP-MS
Au (Gold)	≤ 100	ppt	ICP-MS
B (Boron)	≤ 100	ppt	ICP-MS
Ba (Barium)	≤ 50	ppt	ICP-MS
Be (Beryllium)	≤ 50	ppt	ICP-MS
Bi (Bismuth)	≤ 50	ppt	ICP-MS
Ca (Calcium)	≤ 500	ppt	ICP-MS
Cd (Cadmium)	≤ 50	ppt	ICP-MS
Ce (Cerium)	≤ 20	ppt	ICP-MS
Co (Cobalt)	≤ 100	ppt	ICP-MS
Cr (Chromium)	≤ 50	ppt	ICP-MS
Cu (Copper)	≤ 100	ppt	ICP-MS
Dy (Dysprosium)	≤ 20	ppt	ICP-MS
Er (Erbium)	≤ 20	ppt	ICP-MS
Eu (Europium)	≤ 20	ppt	ICP-MS
Fe (Iron)	≤ 500	ppt	ICP-MS
Ga (Gallium)	≤ 50	ppt	ICP-MS
Gd (Gadolinium)	≤ 20	ppt	ICP-MS
Hf (Hafnium)	≤ 10	ppt	ICP-MS
Hg (Mercury)	≤ 50	ppt	ICP-MS*
Ho (Holmium)	≤ 20	ppt	ICP-MS

Annexe 2 : Protocole d'échantillonnage

1) Décontamination des flacons

- lavage à l'eau tiède avec liquide vaisselle et éponge puis rinçage à l'eau du robinet
- trempage 24h dans un bain contenant 2% V/V Décon
- rinçage trois fois minimum à l'eau osmosée
- trempage une semaine dans un bain d'acide nitrique à 10%
- rinçage trois fois minimum à l'eau osmosée
- trempage une semaine dans un bain d'acide chlorhydrique à 10%
- rinçage trois fois minimum à l'eau osmosée et passage en salle blanche ()
- rinçage trois fois à l'eau ultra pure
- remplissage des bouteilles sous hotte à flux laminaire de classe 1 avec une solution d'acide chlorhydrique 0,2M
- dans chaque flacon, ajout de 10 gouttes de chlorure de Brome (BrCl)
- fermer les flacons à l'aide d'une clef
- laisser au moins 12h puis rincer trois fois à l'eau osmosée
- rinçage trois fois à l'eau ultra pure

2) Minéralisation

- remplir les flacons avec les échantillons à analyser
- ajouter 5gouttes de BrCl dans chaque flacon
- fermer les flacons à l'aide d'une clef
- laisser au moins 12h

Les échantillons sont alors prêts à être analysés.

Annexe 3 : Détail du programme analytique de l'analyseur de mercure

Programme	Suite du programme
0, ARGON-ON	60, BULLAGE-ON
0, SIGNAL-CLEAR	180, BULLAGE-OFF
0, BULLAGE-ON	20, DETECT-ON
0, DETECT-OFF	40, BASE1-ON
480, BULLAGE-OFF	20, BASE1-OFF
20, DETECT-ON	1, CHAUFFE-ON
40, BASE1-ON	1, SIGNAL-ON
20, BASE1-OFF	80, CHAUFFE -OFF
1, CHAUFFE-ON	20, COOL-ON
1, SIGNAL-ON	9, SIGNAL-OFF
80, CHAUFFE-OFF	1, BASE2-ON
20, COOL-ON	10, COOL-OFF
9, SIGNAL-OFF	2, BASE2-OFF
1, BASE2-ON	1, DETECT-OFF
10, COOL-OFF	30, FIN
2, BASE2-OFF	
1, TRAITE	
0, DETECT-OFF	

Liste des commandes	Signification
ARGON-ON	Gère l'allumage de l'argon
SIGNAL-CLEAR	Efface la dernière acquisition
BULLAGE	Gère le bullage de l'argon
DETECT	Gère la détection
BASE	Gère l'acquisition de la ligne de base
CHAUFFE	Gère le chauffage du piège
COOL	Gère le ventilateur pour refroidir le piège
TRAITE	Gère le traitement du signal

L'extraction et l'analyse du Hg⁰ est faite deux fois pour être sûre que tout le mercure a été extrait, les deux séquences analytiques durent chacune onze minutes.

Annexe 4 : Préparation des solutions standards et Certificats des poudres

1) Préparation des solutions standards

Protocole de préparation des solutions standards (les poudres sont attaquées dans des bombes) :

1) Décontamination des bombes :

- lavage à l'eau tiède et liquide vaisselle
- trempage dans un bain de Décon pendant une semaine
- rinçage à l'eau osmosée puis trempage dans un bain d'acide nitrique pendant une semaine.
- rinçage trois fois à l'eau osmosée puis trempage 24h dans un bain d'acide chlorhydrique.
- rinçage trois fois à l'eau osmosée puis passage en salle blanche
- rincer les bombes à l'eau ultra pure puis y mettre 3mL d'acide nitrique NORMATOM et mettre à l'étuve pendant 12h à 90°C.
- rincer les bombes à l'eau ultra pure.

2) Attaque des poudres :

- peser la masse de poudre voulue dans la bombe, ajouter 3mL d'HNO₃ et 2mL d'eau ultra pure puis mettre à l'étuve à 130°C pendant 12h environ.
- transvaser dans un flacon de 60mL, préalablement décontaminé, et ajouter de l'eau ultra pure de manière à remplir le flacon: la solution standard est alors prête à être analysée.

2) Certificats des poudres

➤ LGC 6139

Sediments		Unit
Code	Product	
Freshwater sediments		
LGC6139	River clay sediment- Metals	5 x 50 g
The extractable metal content refers to metals soluble in Hot Aqua Regia using method ISO11466 (1995). The total metals were determined using at least two of the following procedures: chemical dissolution techniques, X-Ray fluorescence and neutron activation analysis.		
Assessed values		
Total Metals		
Al.....	5.7 %	K..... 1.8 %
Ba.....	584 mg/kg	Mg..... 1.2 %
Ca.....	4.2 %	Mn..... 0.11 %
Cr.....	126 mg/kg	Na..... 0.58 %
Cu.....	96 mg/kg	Ni..... 44 mg/kg
Fe.....	3.2 %	Pb..... 176 mg/kg
Extractable Metals		
As.....	27 mg/kg	Cu..... 92 mg/kg
Cd.....	2.3 mg/kg	Hg..... 1.2 mg/kg
Cr.....	80 mg/kg	Ni..... 38 mg/kg
Fib.....	108 mg/kg	
Si.....	27.4 %	
Sr.....	154 mg/kg	
Ti.....	0.36 %	
Zn.....	530 mg/kg	
Zr.....	240 mg/kg	
Pb.....	160 mg/kg	
Se.....	0.59 mg/kg	
Zn.....	513 mg/kg	

EUROPEAN COMMISSION

COMMUNITY BUREAU OF REFERENCE - BCR -

CERTIFIED REFERENCE MATERIAL

CERTIFICATE OF ANALYSIS

CRM 144 R			
TRACE ELEMENTS IN SEWAGE SLUDGE FROM DOMESTIC ORIGIN			
Element	Mass fraction (mg/kg)		Number of accepted sets of results P
	Certified value ⁽¹⁾	Uncertainty ⁽²⁾	
Total content			
Cd	1.82	0.10	11
Co	15.0	0.6	7
Cr	104	3	10
Cu	308	7	8
Hg	3.14	0.23	3
Mn	208	3	10
Ni	47.7	1.1	7
Pb	106	4	12
Zn	932	23	11
Aqua regia soluble content			
Cd	1.84	0.07	9
Co	13.3	0.5	7
Cr	90	6	9
Cu	300	11	9
Hg	3.11	0.18	5
Mn	189	6	9
Ni	44.9	1.5	9
Pb	96.0	1.5	9
Zn	919	16	9

(1) Unweighted mean value of the means of p accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory and/or with a different method of determination.

(2) Half-width of the 95 % confidence interval of the mean defined in (1). When the reference material is used to assess the performance of a procedure, the user should refer to the recommendations of the certification report.

DESCRIPTION OF THE SAMPLE

The sample consists of about 50 g of homogeneous, powdered sewage sludge from domestic origin in brown glass bottles provided with a polyethylene insert and a screw cap. Additional information on the major composition, the preparation, the analytical methods and the certified values is given in the certification report.

INSTRUCTIONS FOR USE

The sample can be used as it is from the bottle. Before a bottle is opened, it should be shaken manually so that the material is re-homogenised. The correction to dry mass should be made on a separate portion of 1 g which should be dried in an oven at 102 °C for 3-4 h until constant mass is attained. The recommended minimum sample intake (for total element determinations) is 100 mg. Treatment with HIF is recommended for the determination of total contents. The digestion procedure used for the determination of the aqua regia soluble contents (DIN 38414-S7) is described in detail in the certification report. Storage of the material in a dessicator is recommended; prolonged exposure to sunlight should be avoided. **Please consult the instructions for use prior to opening the bottle with the reference material.**

Brussels, February 1996

BCR
for certified true copy

COMMUNITY BUREAU OF REFERENCE - BCR

CERTIFIED REFERENCE MATERIAL
BCR-32

CERTIFICATE OF ANALYSIS

Trace elements in a Moroccan phosphate rock			
Element	Mass fraction		Number of sets of accepted results (p)
	Certified value ¹⁾	95% confidence interval ²⁾	
As	9.5 $\mu\text{g.g}^{-1}$	$\pm 0.5 \mu\text{g.g}^{-1}$	7
B	22.6 $\mu\text{g.g}^{-1}$	$\pm 2.2 \mu\text{g.g}^{-1}$	6
Cd	20.8 $\mu\text{g.g}^{-1}$	$\pm 0.7 \mu\text{g.g}^{-1}$	12
Cr	257 $\mu\text{g.g}^{-1}$	$\pm 16 \mu\text{g.g}^{-1}$	12
Co	0.59 $\mu\text{g.g}^{-1}$	$\pm 0.06 \mu\text{g.g}^{-1}$	9
Cu	33.7 $\mu\text{g.g}^{-1}$	$\pm 1.4 \mu\text{g.g}^{-1}$	14
Hg	55 ng.g^{-1}	$\pm 11 \text{ng.g}^{-1}$	6
Mn	18.8 $\mu\text{g.g}^{-1}$	$\pm 1.3 \mu\text{g.g}^{-1}$	13
Ni	34.6 $\mu\text{g.g}^{-1}$	$\pm 1.9 \mu\text{g.g}^{-1}$	11
Ti	171 $\mu\text{g.g}^{-1}$	$\pm 10 \mu\text{g.g}^{-1}$	10
V	153 $\mu\text{g.g}^{-1}$	$\pm 7 \mu\text{g.g}^{-1}$	12
Zn	253 $\mu\text{g.g}^{-1}$	$\pm 6 \mu\text{g.g}^{-1}$	9

1) This value is the unweighted mean of p accepted sets of results
2) The 95% confidence interval is a measure of the uncertainty and is applicable when the reference material is used for calibration purposes. When the reference material is used to assess the performance of a method, the user should refer to the recommendations laid down in the last chapter (instructions for use) of the certification report. In particular he should use the values of the within-laboratory set standard deviation (S_w), and of the between-laboratory set standard deviation (S_B) given there.

DESCRIPTION OF THE SAMPLE

The sample consists of a homogeneous powder (particle size less than 100 μm) taken from a batch of Moroccan phosphate rock. The RM is available in units of 100 g. The matrix elements are certified (see the added certificate). Indicative values (not certified) are given:

Element	Mass fraction (of other elements), expressed as $\mu\text{g.g}^{-1}$
Ag	2
Mo	2-4
Sb	3
Se	10
Th	2
U	125
Pb	5

Brussels, (december 1982)
Revised January 2003

BCR
for certified true copy

Annexe 5 : Résultats des analyses

1) Standards

Echantillon	Date	[Hg] en ng/L	Masse Hg (ng)	[Hg] en ppm	[Hg] théorique (ppm)	Erreur (%)
LGC 6139	08/04/10	1739,68	116,30	1,322	1,32	0,12
	15/04/10	1662,26	111,12	1,263		4,34
	06/05/10	1730,53	115,69	1,315		0,41
	18/05/10	1639,38	109,59	1,245		5,65
	20/05/10	1598,82	106,88	1,215		7,99
	03/06/10	1686,44	112,74	1,281		2,95
BCR 144R	08/04/10	2064,41	127,56	3,495	3,11	11,01
	09/04/10	2022,04	124,94	3,423		9,15
	13/04/10	1949,66	120,47	3,301		5,77
	15/04/10	1959,47	121,08	3,317		6,24
	16/04/10	1948,12	120,37	3,298		5,70
	07/05/10	2020,20	124,83	3,420		9,06
	28/05/10	1948,97	120,43	3,299		5,74
	31/05/10	1963,90	121,35	3,325		6,46
03/06/10	1897,63	117,25	3,212	3,19		
BCR32	12/04/10	44,73	2,89	0,050	0,055	9,49
	15/04/10	43,87	2,83	0,049		11,22
	31/05/10	44,41	2,87	0,049		10,13

2) Créteils

Date de mise en place	Date de collecte	Volume en mL	[Hg] en ng/L	Quantité de Hg en ng	Flux (ng/m²/j)
23/05/2007	19/06/2007	244.05	49.37	12.05	114.51
12/12/2007	16/01/2008	181.85	111.32	20.24	149.19
12/02/2008	11/03/2008	169.47	51.72	8.76	80.34
11/03/2008	10/04/2008	249.95	46.30	11.57	98.89
06/05/2008	03/06/2008	281.8	18.32	5.16	46.44
19/05/2009	16/06/2009	339.92	19.67	6.69	60.71
16/06/2009	21/07/2009	187.45	22.35	4.19	30.09
21/07/2009	18/08/2009	179.27	16.52	2.96	26.14
18/08/2009	15/09/2009	221.49	34.32	7.60	69.22
15/09/2009	13/10/2009	218.93	25.91	5.67	51.40
13/10/2009	10/11/2009	239.58	34.14	8.18	74.55
10/11/2009	11/12/2009	256.91	63.44	16.30	135.20
08/12/2009	05/01/2010	269.32	22.07	5.94	53.84
05/01/2010	03/02/2010	239.31	21.36	5.11	44.64
03/02/2010	02/03/2010	294.47	54.86	16.16	153.98
02/03/2010	30/03/2010	210.37	18.16	3.82	34.17
30/03/2010	19/04/2010	165.45	13.53	2.24	26.99

3) Vouzon

Date de mise en place	Date de collecte	Volume en mL	[Hg] en ng/L	Quantité de Hg en ng	Flux (ng/m ² /j)
03/08/2004	17/08/2004	524.9	4.87	2.56	45.09
19/06/2007	17/07/2007	359.85	9.12	3.28	29.16
12/02/2008	11/03/2008	217	4.58	0.99	8.11
11/03/2008	10/04/2008	39461.50861	4.11	1.88	15.23
06/05/2008	03/06/2008	459.96	7.06	3.25	29.02
23/12/2008	20/01/2009	218.88	2.46	0.54	3.88
19/05/2009	16/06/2009	359.85	8.61	3.10	27.61
16/06/2009	21/07/2009	281.22	10.05	1.85	12.86
21/07/2009	18/08/2009	302.19	9.71	2.93	26.14
18/08/2009	15/09/2009	176.35	4.16	0.73	5.68
15/09/2009	13/10/2009	195.66	4.35	0.85	6.79
13/10/2009	10/11/2009	274.76	2.01	0.55	4.01
10/11/2009	11/12/2009	427.95	4.35	1.86	14.62
11/12/2009	05/01/2010	382.2	2.06	0.79	6.88
05/01/2010	03/02/2010	271.49	2.38	0.65	4.73
03/02/2010	02/03/2010	323.69	3.93	1.27	11.06
02/03/2010	30/03/2010	286.1	4.60	1.32	11.11
30/03/2010	19/04/2010	212.41	3.27	0.69	7.49
19/04/2010	14/05/2010	153.44	4.78	0.73	6.34

