1RE PARTIE

EAUX NATURELLES, EAU POTABLE ET RÉSEAUX

A	Analyse physico-chimique	3
B	Analyse microbiologique des eaux	565
C	Contrôle analytique du bon état des masses d'eau naturelle – Indices de qualité	719
D	Contrôle, par analyses et tests, du fonctionnement des usines de production d'eau potable	863
E	Contrôle du fonctionnement des réseaux et des circuits d'eau	907
F	Contrôle de la désinfection chimique (toutes eaux)	957

A

Analyse physico-chimique

1 • PRÉLÈVEMENTS, CONNEXIONS AQUIFÈRES, DÉBITS COURS D'EAU

1.1 Prélèvement de l'eau par échantillonnage actif et conservation

En dehors des études de contrôle et des recherches scientifiques, la plupart des prélèvements d'eau résultent de l'application des textes législatifs et réglementaires ayant pour objet l'hygiène publique, la lutte contre la pollution, la surveillance des installations classées et des stations de traitement, la police des eaux, etc.

Le prélèvement d'un échantillon d'eau est une opération délicate à laquelle le plus grand soin doit être apporté ; il conditionne les résultats analytiques et l'interprétation qui en sera donnée. L'échantillon doit être homogène, représentatif et obtenu sans modifier les caractéristiques physico-chimiques de l'eau (gaz dissous, matières en suspension, etc.). Étant donné que dans la plupart des cas le responsable du prélèvement n'est pas l'analyste, il convient que le préleveur ait une connaissance précise des conditions du prélèvement et de son importance pour la qualité des résultats analytiques. Globalement, il est donc nécessaire de mettre en place une organisation structurée, de disposer d'un personnel qualifié, de développer une méthodologie adaptée à chaque cas, de procéder à un choix judicieux des points de prélèvement et d'utiliser le matériel convenable. De toute façon, les résultats de l'analyse ne seront exploitables que si le prélèvement a un caractère représentatif ; pour cela, se reporter au chapitre concernant l'utilisation des statistiques en hydrologie.

En outre, s'il est bien évident qu'un prélèvement correct est indispensable à l'obtention de résultats analytiques significatifs, il est tout aussi important de connaître le devenir de l'échantillon entre le prélèvement et l'arrivée au laboratoire.

1.1.1 Différentes procédures et prélèvement

Le *prélèvement instantané* n'est qu'un reflet de la composition de l'eau qui a un caractère évolutif, surtout vis-à-vis des phénomènes de pollution. Une meilleure appréciation de ces variations peut résulter d'une multiplication des prélèvements, mais ceci constituera une sujétion matérielle et financière. *Le prélèvement en continu*, grâce à des dispositifs automatiques dont il existe de nombreux types dans le commerce peut donner une représentation moyenne de ces phénomènes qui n'est toutefois pas une photographie de l'amplitude des variations, celles-ci pouvant être écrêtées. Les erreurs susceptibles de rendre difficile l'interprétation des résultats sont

plus souvent liées à un échantillonnage non satisfaisant qu'à des erreurs analytiques proprement dites. En pratique, le préleveur évitera de constituer un échantillon moyen s'étalant sur plus de 24 heures. Il existe dans le commerce des systèmes de prélèvement automatiques permettant d'effectuer des prélèvements représentatifs en fonction du temps et des débits ; ils sont dans ce dernier cas asservis à leur débit-mètre fixe ou mobile.

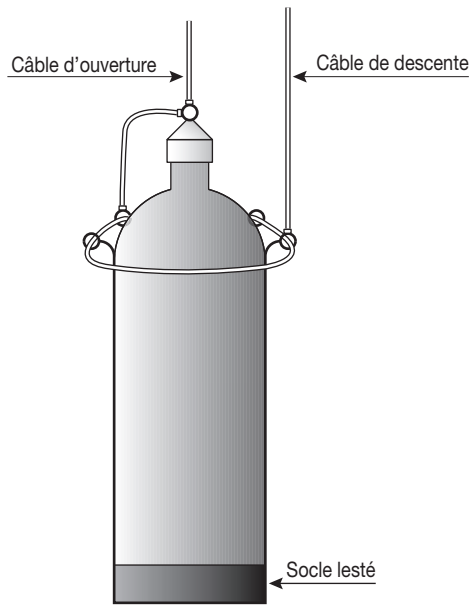
1.1.2 Matériel de prélèvement

Le prélèvement intégratif par échantillonnage passif pourrait devenir une procédure majeure pour l'analyse des eaux, aujourd'hui utilisé majoritairement pour des études et travaux de recherche (cf. § 1.2).

Le *matériel de prélèvement* doit faire l'objet d'une attention particulière. L'emploi de flacons neufs en verre borosilicaté ou en polyéthylène haute densité (PEHD) avec des bouchons en téflon lavés avec une solution détergente à chaud et rincés avec de l'eau déionisée puis séchés, est recommandé. Ces flacons sont susceptibles de réutilisation après un lavage adéquat si l'échantillon n'est pas excessivement pollué. Les flacons destinés au prélèvement pour l'analyse des éléments minéraux seront traités à l'acide nitrique environ *N*, puis rincés abondamment, égouttés, fermés mais non séchés. Le maintien d'une atmosphère humide permet, par rinçage du flacon au moment du prélèvement, d'éliminer une contamination éventuelle du flacon. Pour les lavages, il convient d'employer des détergents sans phosphates, bore, etc., pour ne pas contaminer les échantillons. L'emploi de mélange sulfochromique est à bannir du fait de la transformation du chrome 6 en chrome 3 facilement adsorbé par le verre et en raison de la toxicité du réactif. S'il s'agit de doser des éléments organiques, le traitement par détergent approprié pour laboratoire suivi des rinçages habituels est à pratiquer. Pour certaines recherches, une calcination à 500 °C du flacon est nécessaire. Au moment du prélèvement, pour l'analyse chimique, les flacons non conditionnés seront de nouveau rincés 3 fois avec de l'eau à analyser puis remplis en laissant un peu d'air pour l'homogénéisation (sauf cas particulier). Le bouchon sera placé de telle façon qu'il ne soit pas éjecté au cours du transport.

L'usage de flacons jetables en verre ou en matière plastique s'est largement répandu, en raison des facilités qu'ils présentent pour le transport et de la possibilité de leur usage unique étant donné leur prix compétitif. Leur nettoyage étant délicat, leur réemploi poserait des problèmes de contamination résiduelle. Les flacons neufs doivent normalement être traités à l'acide nitrique dilué au 1/10, rincés à l'eau déionisée jusqu'à cessation de toute acidité au papier de tournesol (*). En raison d'une possibilité d'adsorption de certains produits organiques (hydrocarbures, pesticides) et de certains éléments minéraux (phosphore...), l'emploi des flacons en matières plastiques n'est pas recommandé pour ces dosages. Leur perméabilité peut également présenter quelques inconvénients pour le dosage des gaz dissous. Toutefois, les prélèvements d'eau destinés à une mesure de radioactivité seront obligatoirement effectués dans des flacons en polyéthylène. Enfin, sauf cas très particulier, l'utilisation de récipients métalliques est à déconseiller, en raison des problèmes de corrosion.

(*) Cette disposition ne s'applique pas au verre jetable.



Exemple de système simple de prélèvement manuel en eau profonde

Pour les analyses bactériologiques, les flacons en verre seront stérilisés par la chaleur, soit à l'autoclave à 120 °C pendant 1 heure, soit au four Pasteur à 180 °C pendant 1 h 30. La stérilisation des flacons en matière plastique peut s'effectuer par irradiation (rayonnements γ ou électrons accélérés) avec une dose intégrée de 25 kGy (2,5 Mrad). Pour l'échantillonnage par immersion des eaux de piscine ou de baignades, le flaconnage doit être stérile à l'intérieur et à l'extérieur (double enveloppe). Dans toute la mesure du possible, il convient d'éviter le réemploi des flacons et surtout le mélange des flacons utilisés pour les analyses d'eau potable avec ceux utilisés pour des eaux industrielles, des eaux de rejets, des eaux de surface, etc.

Pour l'échantillonnage des eaux déminéralisées, des précautions particulières doivent être prises : choix des flacons, mode de remplissage…

1.1.3 Mode de prélèvement versus Type de masse d'eau

Le *mode de prélèvement* variera suivant l'origine de l'eau. Dans le cas d'une rivière, d'une nappe ouverte, d'un réservoir, d'une citerne, la bouteille sera plongée à une certaine distance du fond (50 cm) et de la surface, assez loin des rives ou des bords ainsi que des obstacles naturels ou artificiels, en dehors des zones mortes ou des remous, et en évitant la remise en suspension des dépôts.

Dans le cas d'un lac ou d'une retenue d'eau, il y a lieu de choisir plusieurs points de prélèvements et, en chacun d'eux, de prélever plusieurs échantillons à différentes profondeurs pour tenir compte de l'hétérogénéité verticale et horizontale. S'il est nécessaire de se servir d'un vase intermédiaire pour le prélèvement, ce vase sera au préalable lavé et rincé

soigneusement. Il existe des dispositifs permettant d'ouvrir les flacons à un niveau déterminé et ainsi de prélever l'eau en un point donné. Le mélange de plusieurs échantillons ainsi recueillis peut donner un échantillon moyen.

Dans le cas d'une eau souterraine, deux cas très différents peuvent se présenter. S'il s'agit d'un captage ou d'un puits équipé d'une pompe pour les recherches en eau, les prélèvements se situeront normalement au terme d'une épreuve de pompage ininterrompue d'une durée totale de l'ordre de 72 heures ou, tout au moins à la fin de la dernière journée d'une série de trois journées consécutives de pompage de 10 heures. S'il s'agit d'une source aménagée, effectuer le prélèvement au trop plein, sinon il convient de procéder à un aménagement provisoire. Dans le cadre de la surveillance de la qualité des eaux souterraines de sites industriels ou de centres de stockage de déchets par exemple, les prélèvements sont en général réalisés dans des piézomètres (voire des puits) à l'aide de pompes immergées. Les débits et durées de pompage sont adaptés pour purger une à dix fois le volume d'eau contenu dans l'ouvrage et dans tous les cas après stabilisation des paramètres physico-chimiques de l'eau d'exhaure suivis à intervalles réguliers (température, pH et conductivité). Il conviendra d'éviter un sur-pompage provoquant une baisse du niveau piézométrique supérieur à 1/3 de la colonne d'eau. L'utilisation d'un bailer pour l'échantillonnage est fortement déconseillée sans pré-pompage préalable car l'eau contenue dans le piézomètre est en principe peu représentative de l'aquifère environnant (eau stagnante).

Dans le cas de prélèvement à un robinet, si le but est le contrôle de l'eau distribuée, il est indispensable d'attendre que l'eau en stagnation dans les canalisations soit éliminée. En pratique, il convient d'ouvrir le robinet à débit maximum pendant 5 à 10 secondes puis de le ramener à un débit moyen pendant 2 minutes minimum et jusqu'à stabilisation de la température. Présenter alors la bouteille sous le robinet sans l'avoir refermé. Par contre, si le but de l'analyse est de contrôler la concentration de certains éléments relargués par la canalisation, tels que zinc, plomb, cuivre, il convient de laisser l'eau stagner dans celle-ci pendant toute la nuit et de prélever l'eau immédiatement à l'ouverture du robinet (échantillonnage du premier litre écoulé).

Pour les contrôles microbiologiques, les brise-jets, joints et autres accessoires doivent être démontés du robinet avant stérilisation par flambage ou à l'alcool. Si les HAP doivent être recherchés, le prélèvement sera effectué avant l'opération de flambage.

1.1.4 Volume de prélèvement

Le volume nécessaire pour une analyse complète d'eau peut varier de 0,5 à plus de 10 litres, non compris les prélèvements spéciaux (cf. tableau §. 1.1.9.)

1.1.5 Conditionnement et filtration

Pour les analyses de métaux lourds, deux cas peuvent se présenter : s'il s'agit du dosage total de l'élément soluble et insoluble, le prélèvement sera effectué en présence d'acide nitrique de très grande pureté, s'il s'agit de doser le métal en solution, le prélèvement sera d'abord filtré avant l'addition d'acide nitrique.

Dans les eaux ayant subi un traitement de désinfection, le chlore peut entraîner une perturbation dans les dosages, en particulier dans les dosages par spectrométrie d'absorption moléculaire, les dosages de THM, bromates et autres sous-produits de désinfection et l'analyse bactériologique. Cet oxydant pourra être éliminé par de petites quantités de thiosulfate de sodium introduit dans le deuxième cas avant la stérilisation du flacon de prélèvement. De même, les traitements au cuivre ou à l'argent étant susceptibles de gêner le contrôle bactériologique, ces éléments seront bloqués par l'ajout d'une solution d'acide éthylène-diamine tétracétique.

En ce qui concerne les eaux provenant des réseaux d'alimentation, on se trouve rarement en présence d'une turbidité significative et de précipitations accessoires. L'analyse pourra alors être pratiquée directement sur l'échantillon. Par contre, les eaux de surface et de certains captages peuvent donner lieu à des prélèvements ayant une turbidité marquée, que celle-ci soit pré-existante au moment du prélèvement ou qu'elle se soit développée à la suite de phénomènes secondaires. De toute façon, en présence d'une turbidité significative, les résultats analytiques pourront être faussés par le manque d'homogénéité du prélèvement même après remise en suspension, par la difficulté des mesures effectuées par spectrophotométrie d'absorption moléculaire, par gravimétrie, etc. ; il sera alors nécessaire de séparer les matières en suspension. L'analyste, qui aura fait son choix dans les méthodes proposées, sera à même de retenir le procédé le mieux adapté et le plus susceptible de fournir un échantillon représentatif de l'eau. Il aura cependant à se préoccuper de la fixation de certains éléments à l'état de traces sur les précipités et les dispositifs filtrants et il devra indiquer, dans le bordereau d'analyse, le mode opératoire choisi. Pour la filtration il est fréquemment fait usage de membranes d'un diamètre de pores de 0,45 μm. Il est admis qu'après une filtration ce type de filtrat ne contient plus de formes particulaires. Il conviendra de s'assurer par des tests que le filtre utilisé n'est pas susceptible d'introduire des éléments traces.

1.1.6 Entre prélèvement et analyse

Sauf pour certaines déterminations particulières à pratiquer sur place (oxygène dissous, *p*H, potentiel d'oxydo-reduction, température), l'analyse n'a pas un caractère extemporané.

Le prélèvement subira obligatoirement un certain temps de transport et une éventuelle attente au laboratoire avant la mise en route analytique. Ces temps devront être réduits au minimum. Pendant cette période, des phénomènes chimiques et bactériologiques peuvent conduire à des précipitations secondaires par changement de valence, des adsorptions sur les parois des récipients, des photodécompositions, des volatilisations, des biodégradations, d'où la nécessité d'employer des *adjuvants de conservation* et de réunir des conditions de température et d'obscurité favorables.

1.1.7 Périodicité

Dans le cadre du contrôle sanitaire des eaux destinées à la consommation humaine, la fréquence des prélèvements est fixée par arrêté ministériel. Elle dépend de plusieurs critères :

– Pour les eaux brutes la fréquence est fonction du débit produit et de l'origine de l'eau. Pour un même débit, les ressources superficielles sont plus régulièrement contrôlées que les eaux souterraines.

– Pour les eaux traitées, la périodicité des prélèvements est liée à la population desservie, au volume journalier produit et aux types d'analyses à effectuer. Les contrôles seront d'autant plus fréquents que la population desservie est importante.

Les contrôles peuvent être renforcés en cas de vulnérabilité de la ressource, en particulier si celle-ci est soumise à des pollutions diffuses ou occasionnelles ou si son niveau de protection est faible. Les paramètres analytiques seront alors choisis pour être représentatifs des pollutions potentielles ou indicateurs de ces pollutions : turbidité, germes témoins de contaminations fécales, nitrates, produits phytosanitaires, métaux toxiques…

Même si la systématisation d'un contrôle analytique fréquent peut être utile et riche d'informations, il se heurte parfois à des problèmes financiers et ne permet pas forcément de résoudre les problèmes d'hygiène publique proprement dits. Il conviendra donc de choisir avec discernement les points à contrôler et de définir au mieux les paramètres analytiques les plus pertinents.

En ce qui concerne la périodicité des contrôles à effectuer dans les établissements classés pour la protection de l'environnement (effluents, surveillance des eaux souterraines…), celle-ci est réglementée par les arrêtés préfectoraux.

1.1.8 Enregistrement

Pour faciliter le travail de l'analyste et l'exploitation des résultats tout en évitant les erreurs, il convient d'étiqueter ou de numéroter très soigneusement les flacons de manière indélébile et sans ambiguïté possible. Chaque échantillon doit être accompagné d'une fiche signalétique permettant de rassembler les renseignements utiles au laboratoire et à l'interprétation des résultats ainsi que les observations relevées au cours des opérations. Dans tous les cas la nature de l'eau et la localisation exacte du prélèvement devront être précisées ainsi que toute action qui a pu avoir une incidence sur le prélèvement. Le nombre de flacons remplis par point est aussi à indiquer. Il est aujourd'hui possible de saisir ces informations de terrain sur des tablettes dédiées et de les transférer directement au laboratoire.

Certaines informations pertinentes à fournir sont listées ci-dessous :

– Eaux distribuées, eaux chaudes sanitaires, eaux de tours aéroréfrigérantes : conditions d'échantillonnage (par immersion, au premier jet, après écoulement, avec ou sans désinfection du point, indication du mode de désinfection utilisé) traitements mis en œuvre (nature, dosages, fréquence), conditions de fonctionnement et d'utilisation de l'installation, aspect de l'eau au premier jet et après écoulement (couleur, odeur, présence de dépôts…), nettoyage récent des circuits, désinfections chocs.

– Eaux superficielles : profondeur du prélèvement, mode d'échantillonnage (avec un seau, une perche, à partir d'un pont ou d'une berge), localisation très précise du lieu, régime hydraulique du cours d'eau, aspect de la masse d'eau (couleur, odeur, limpidité, présence de mousses, de déchets, d'irisations…),

conditions météorologiques, aspect des abords, couvert végétal, présence de rejets avérés ou potentiels en amont, présence d'animaux sur les berges.

– Eaux souterraines : aspect de l'eau et évolution de ses caractéristiques physico-chimiques au cours du pompage, matériel utilisé pour le pompage et l'échantillonnage, données hydrauliques de l'ouvrage (niveaux statique et dynamique, profondeur) et sa capacité de renouvellement, environnement du piézomètre et présence ou non d'une protection de la tête de celui-ci, conditions météorologiques.

1.1.9 Aide-mémoire

Pratiquement, il convient de se reporter au tableau ci-joint pour le choix de récipients à utiliser, pour le volume minimum à prélever en fonction du type d'analyse, et pour les dispositions à prendre pour la conservation des prélèvements.

La liste suivante n'a pas un caractère exhaustif, mais elle peut servir d'aide-mémoire au responsable.

Méthodes de références

FD T90-520 (Octobre 2005). Qualité de l'eau – Guide technique de prélèvement pour le suivi sanitaire des eaux an application du code de la santé publique (Indice de classement : T90-520).

NF EN ISO 5667-1 (Mars 2007). Qualité de l'eau – Échantillonnage – Partie 1 : lignes directrices pour la conception des programmes et des techniques d'échantillonnage (Indice de classement : T90-511-1)

NF EN ISO 19458 (novembre 2006). Qualité de l'eau – Échantillonnage pour analyse microbiologique (Indice de classement : T90-480).

FD T90-521 (juillet 2006). Qualité de l'eau - Guide technique de prélèvement pour le suivi sanitaire des eaux de piscines et baignades en application du Code de la Santé Publique.

FD X31-615 (décembre 2000). Qualité du sol - Méthodes de détection et de caractérisation des pollutions - Prélèvements et échantillonnage des eaux souterraines dans un forage.

FD T90-523-2 (février 2008). Qualité de l'eau - Guide de prélèvement pour le suivi de qualité des eaux dans l'environnement - Partie 2 : prélèvement d'eau résiduaire.

FD T90-522 (juillet 2006). Qualité de l'eau - Guide technique de prélèvement pour la recherche de legionella dans les eaux.

NF EN ISO 5667-3 (mai 2013). Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 3 : conservation et manipulation des échantillons d'eau (Indice de classement : T90-511-3).

FD T90-523-1 (Février 2008). Qualité de l'eau – Guide de prélèvement pour le suivi de qualité des eaux dans l'environnement - Partie 1 : prélèvement d'eau superficielle (Indice de classement : T90-523-1).

FD T90-523-3 (Janvier 2009). Qualité de l'eau – Guide de prélèvement pour le suivi de la qualité des eaux dans l'environnement – Partie 3 : prélèvement d'eau souterraine (Indice de classement : T90-523-3).

Caractéristique ou élément analysé	Récipient	Technique de conservation	Volume minimum du prélèvement (en mL)	Température de conservation (en °C)	Effectuer la mesure avant…
Acidité – alcalinité	P ou Vb	0	200	4	14 jours
Ammonium	P ou V	0	200	4	24 h.
		Acide sulfurique q.s.p. pH < 2	200	4	21 jours
Anhydride carbonique		Mesure *in situ* conseillée			
	P ou V	0	200	4	24 h
AOX**	Vb	Acide nitrique q.s.p. pH < 2	250 Flacon rempli complètement et bouché	4	5 jours (obsc.)
	P	congeler	250	- 20	1 mois
Azote Kjeldahl	P ou V	Congeler	250	- 20	6 mois
		Acide sulfurique q.s.p. pH < 2	250	4	1 mois
Bore	P	acide nitrique pH < 2	100	4	6 mois
Bromates	P ou V	0	100	4	1 mois
Carbone Organique Total	P	Congeler	100	- 20	1 mois
	V	Acide sulfurique q.s.p. pH < 2	100	4	7 jours
Chlorates	P ou V	NaOH q.s.p. Ph 10	100	4	7 jours
Chlorites	P ou V	NaOH q.s.p. Ph 10	100	4	7 jours (obsc.)
Chlorophylle	V brun	0	1000	4	24 heures
	P	Filtration extraction éthanol à chaud et congeler	1000	- 20	1 mois
Chlorures	P ou V	0	100	–	1 mois
Composés organiques non volatils, dont pesticides**:					
– organo-halogénés	V brun	0	1000	4	7 jours (obsc.)
– organo-phosphorés	V brun	0	1000	4	7 jours (obsc.)
– organo-azotés	V brun	0	1000	4	7 jours (obsc.)
Exceptions: glyphosate par ex.	P	0	1000	4	6 jours
Composés organiques volatils: BTEX (**)	V (septum PTFE)	acide sulfurique q.s.p. pH < 2 remplir complètement pour chasser l'air	100	4	7 jours
THM (**)	V (septum PTFE)	idem BTEX	100	4	7 jours
Conductivité	P ou Vb	Mesure *in situ* de préférence	100	4	24 h
Cyanures totaux	P ou V	Soude q.s.p. pH > 12	250	4	14 jours
Cyanures facilement libérables	P ou V	Soude q.s.p. pH > 12	250	4	7 jours
DBO	P ou V	Remplir complètement	1000	4	24 h (obsc.)
	P	Congeler	1000	- 20	1 mois

Caractéristique ou élément analysé	Récipient	Technique de conservation	Volume minimum du prélèvement (en mL)	Température de conservation (en °C)	Effectuer la mesure avant...
DCO	P ou V	Acide sulfurique q.s.p. pH < 2	100	4	6 mois
	P	Congeler	100	- 20	1 mois
Dureté (TH)	P ou V	Acide nitrique q.s.p. pH < 2	100	–	1 mois
Fluorures, Bromures	P	0	200	4	1 mois
Iodures	P ou V	0	200	4	1 mois
Huiles et graisses	V	Acide chlorhydrique ou sulfurique q.s.p. pH < 2	1000	4	1 mois
Hydrocarbures	V	Acide sulfurique q.s.p. pH < 2 (ne pas remplir complément le flacon)	1000	4	1 mois
Hydrocarbures aromatiques polycycliques**	V	Hexane (10 mL)	500	4	4 jours (obsc.)
Indice permanganate	V ou P	Acide sulfurique q.s.p. pH < 2	250	4	2 jours
	P	Congeler	500	- 20	1 mois
Métaux: alcalins (Na, K) alcalino-terreux (Ca, Mg) lourds (sauf Hg) Ag, Al, Sb, As, Ba, Be, Cd, Cr total, Co, Cu, Fe total, Li, Mn, Ni, Pb Se, Sr, Ti, U, V, Zn	P	Acide nitrique q.s.p. pH < 2 (utiliser HCl si la technique par hydrures est mise en œuvre pour l'analyse)	100 à 500	–	1 mois
Fe^{II}	P	Acide chlorhydrique q.s.p. pH < 2	100	–	7 jours
Hg	P ou Vb	Acide nitrique q.s.p. pH < 2 et ajout $K_2Cr_2O_7$ (225 mg/500 mL)	500	–	1 mois
Cr^{VI}	P	–	100	4 °C	24 h
Sn	P	Acide chlorhydrique ou acide nitrique q.s.p. pH < 2	100	–	1 mois
Nitrates	P ou V	O acide chlorhydrique q.s.p. pH < 2	250 100	4 4	24 h (obsc.) 7 jours
Nitrites	P ou V	0	100	4	24 h (obsc.)
Matières en suspension	P ou V	0	500	4	48 h (obsc.)
Odeur, Couleur, Saveur	P ou V	0	500	4	6 h (obsc.)
Oxydants résiduels (chlore, chloramines, brome, dioxyde de chlore)	P ou V	0	500	–	Effectuer l'analyse sur site immédiatement
Oxygène dissous	Vb	Mesure *in situ* de préférence	200	4	24 h (obsc.)
PCB**	V	0	1000	4	7 jours (obsc.)
pH	P ou V	Mesure *in situ* de préférence	100	4	1 jour
Phénols (**)	Vb	Acide sulfurique q.s.p. pH < 4	1000	4	3 semaines

Caractéristique ou élément analysé	Récipient	Technique de conservation	Volume minimum du prélèvement (en mL)	Température de conservation (en °C)	Effectuer la mesure avant…
Phénols (indice)	V	1 g/L de sulfate de cuivre + acide phosphorique q.s.p. pH < 4	250	4	21 jours
Phosphates (ortho, poly et P total)	P ou V	0	250	4	24 h (obsc.)
		Acide sulfurique q.s.p. pH < 2	250	4	1 mois
Radioactivité	P	0	≥ 2000	4	1 mois (obsc.)
Résidus totaux, extraits sec	P ou V	0	500	4	7 jours
S.E.C.	V	Chlorure mercurique (40 mg/L) ou chloroforme (1 mL/L)	Variable	4	48 h
Silicates	P	–	200	4	7 jours (obsc.)
Sulfates	P ou V	–	200	4	1 mois
Sulfures	P	Prélèvement avec flacon spécial acétate de zinc (pH 12 + soude) (voir texte)	500	4	7 jours
Sulfites	P ou V	Ajout EDTA	250	4	2 jours
Agents de surfaces anioniques	V	Acide sulfurique q.s.p. pH < 2	500	4 Congélation 1 mois	3 jours Congélation 1 mois
TA-TAC (voir acidité – alcalinité)	P ou V	0	200	4	14 jours
Turbidité	P ou V	0	100	4	24 h (obsc.)
Coliformes totaux	P ou V	Flacons stériles (*) (en présence d'une eau traitée par un oxydant, ajouter avant stérilisation 5 gouttes d'une solution de thiosulfate de sodium à 10 %	200	4	18 h (obsc.)
E. coli	P ou V		200	4	18 h (obsc.)
Entérocoques intestinaux	P ou V		200	4	24 h (obsc.)

P: Polyéthylène; V: Verre; Vb: verre borosilicaté; obsc.: obscurité
(*) : Les flacons en verre peuvent être stérilisés au Four Pasteur à 180 °C pendant 1 h 30 ou à l'autoclave à 120 °C pendant 1 h. Les flacons en polyéthylène peuvent être stérilisés par irridation (25 KGy soit 2,5 Mrad).
(**) : en présence d'une eau chlorée ou traitée par un oxydant, ajouter du thiosulfate de sodium, $Na_2S_2O_3$, $5H_2O$ dans le flacon afin d'obtenir dans l'échantillon une concentration d'environ 80 mg pour 1 litre.

1.2 Prélèvement intégratif par échantillonnage passif

L'échantillonnage actif ponctuel est largement utilisé en raison de sa simplicité de mise en œuvre et c'est, à l'heure actuelle, le seul mode d'échantillonnage autorisé dans le cadre de la DCE (Directive Cadre sur l'Eau). Toutefois, ce type d'échantillonnage ne donne qu'une image partielle de la qualité de l'eau à un instant donné. En effet, plus les prélèvements sont espacés dans le temps et plus l'image de la contamination de la masse

d'eau sera approximative. Une image fidèle de la contamination d'un milieu requiert alors un nombre d'échantillons conséquent, augmentant de manière quasi rédhibitoire le coût d'analyse.

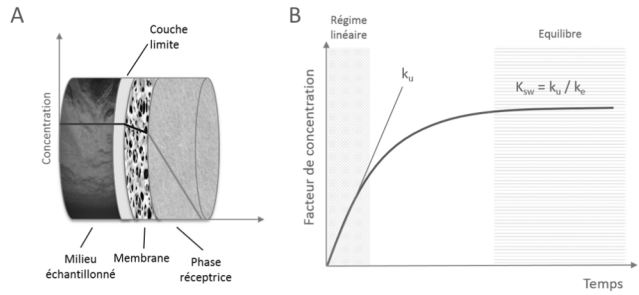
Depuis une vingtaine d'années, l'échantillonnage passif est développé par de nombreux chercheurs car il permet, pour un coût acceptable, d'avoir une représentation relativement fidèle de l'état de contamination d'un milieu. En effet, ces dispositifs captent les composés présents dans la masse d'eau dans laquelle ils sont immergés et permettent donc d'obtenir un échantillon unique intégrant toutes les variations de concentrations sur la période considérée. L'échantillonnage passif permet de plus une concentration *in situ* des composés et donc un abaissement des limites de quantification de l'ensemble de la méthode. De par leur conception, les échantillonneurs restent aisés à mettre en place et simple d'utilisation.

De nombreuses études ayant illustré le potentiel de cette méthode, l'union européenne déclare dans sa directive fille 2013/39/UE : « De nouvelles méthodes de surveillance, telles que l'échantillonnage passif et d'autres outils, semblent prometteuses et il convient dès lors de les développer ». Bien que l'échantillonnage passif ne fasse pas pour l'instant formellement l'objet d'une norme, la norme européenne portant sur l'échantillonnage (NF EN ISO 5667) des eaux intègre d'ores et déjà des lignes directrices pour l'échantillonnage passif.

1.2.1 Principe, apports et limitations actuelles

■ Fonctionnement

L'échantillonnage passif est une technique basée sur les mécanismes de diffusion des polluants du milieu aquatique vers une phase réceptrice contenue dans le dispositif. L'ensemble du processus repose sur l'existence d'un gradient de concentration entre le milieu échantillonné et les différents compartiments de l'échantillonneur. D'une manière générale, un échantillonneur passif est composé d'une phase réceptrice (liquide ou solide) qui présente une affinité plus ou moins importante pour les molécules d'intérêt emprisonnées dans une membrane. Ces molécules, présentes dans la colonne d'eau, diffusent à travers la couche d'eau statique entourant l'échantillonneur (souvent appelée couche limite) puis à travers la membrane. Les composés se retrouvent ainsi fixés à la phase réceptrice lorsque celle-ci est un solide ou bien solubilisés dans la phase réceptrice lorsque celle-ci est un liquide. Ces échantillonneurs sont immergés en continu dans la masse d'eau à contrôler pour des durées variables allant de quelques jours à un peu plus d'un mois. Cette durée est fixée selon plusieurs critères : le type d'information recherchée, le type d'échantillonneur choisi, les molécules d'intérêt et la contamination du milieu.



Diffusion dans les différents compartiments (A) et cinétique d'accumulation (B) des composés dans un échantillonneur (k_u et k_e, constantes cinétiques d'accumulation et d'élimination de l'analyte considéré)

■ Quantification des composés

L'accumulation des composés dans la phase réceptrice suit une loi cinétique de premier ordre (pour la plupart d'entre eux) qui, dans le cas de l'acquisition d'une donnée quantitative (possible en régime linéaire) peut être exprimée par l'équation ci-dessous :

$$Cw = \frac{Ms(t)}{Rs \times t}$$

Avec :

– C_w la concentration d'analyte dans l'eau,

– M_s la masse d'analyte accumulée dans l'échantillonneur passif

– R_s (L.j^{-1}) le volume d'eau « purifié » par unité de temps ou taux d'échantillonnage propre à chaque composé.

Également propre à chaque type d'échantillonneur, R_S permet la détermination de la concentration dans le milieu échantillonné à partir de la quantité accumulée dans l'échantillonneur. Ce taux d'échantillonnage est déterminé en laboratoire dans des conditions contrôlées de température, hydrodynamisme, pH, luminosité et salinité le cas échéant. Cette étape étant fastidieuse, des solutions permettant de s'en affranchir sont développées. Actuellement en cours de développement, des formules de prédictions des taux d'échantillonnage permettent, pour certains échantillonneurs et famille de molécules, de prédire la valeur de R_s suivant la structure et les propriétés physico-chimiques des composés (Vrana *et al.*, 2007). Cependant cette étape de calibration est encore indispensable pour la plupart des échantillonneurs utilisés dès lors que de nouvelles molécules doivent être analysées. Par ailleurs, les échantillonneurs DGT (*Diffusive Gradient in Thin film*) incorporent un gel diffusif afin de contrôler le transport des composés vers la phase réceptrice et ainsi de s'affranchir du paramètre R_s (cf. § 1.2.4).

■ Apports et limitations actuelles

L'échantillonnage passif est particulièrement avantageux par rapport à l'échantillonnage actif à partir du moment où l'information recherchée doit

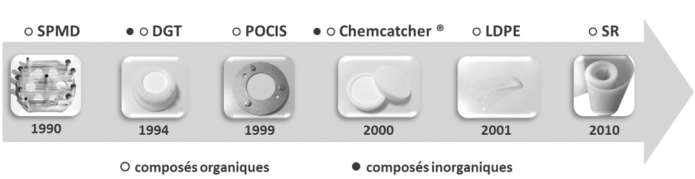
être intégrée sur une période. Néanmoins, il faut garder à l'esprit que ce type d'échantillonnage exclut certaines formes des composés (particulaires voire colloïdales et fortement complexées pour les éléments métalliques). Suivant l'information recherchée, cela peut constituer une force ou une faiblesse. En effet, exclure les formes particulaires voire colloïdales et fortement complexées augmente la pertinence d'une interprétation en terme d'impact de la contamination sur les organismes (quantification des formes réputées les plus biodisponibles) mais limite la pertinence d'une interprétation en terme de flux de matière. Enfin, l'échantillonnage est influencé par les conditions environnementales ce qui peut biaiser la détermination des concentrations dans le milieu d'exposition. Ainsi, certaines précautions sont nécessaires pour limiter ces biais. Ce dernier point est abordé ultérieurement dans un paragraphe consacré à la fiabilisation de la quantification (cf. § 1.2.8).

Apports et limitations de l'échantillonnage passif pour le suivi des polluants organiques et inorganiques dans les eaux

Intérêt et apport	Freins et limitations
Meilleure représentativité de la contamination	Donnée moyenne sur le temps d'exposition (pas de donnée ponctuelle)
Abaissement des limites de quantification	Étalonnage en laboratoire nécessaire pour la plupart des dispositifs
Simplicité de mise en œuvre	Échantillonne uniquement la fraction dissoute des composés
Pas de maintenance particulière ou de besoin énergie (secteur, batteries, piles)	Échantillonnage influencé par les conditions environnementales (température, *fouling*, vitesse de courant, etc.)

1.2.2 Principaux types d'échantillonneurs passifs

De très nombreux échantillonneurs passifs ont été développés au cours de ces dernières années avec plus ou moins de succès et seuls les plus utilisés seront abordés ici. Six des principaux échantillonneurs développés ses 25 dernières années couvrent aujourd'hui toute une gamme de composés organiques et inorganiques.



Chronogramme d'apparition des principaux échantillonneurs passifs et composés échantillonnés

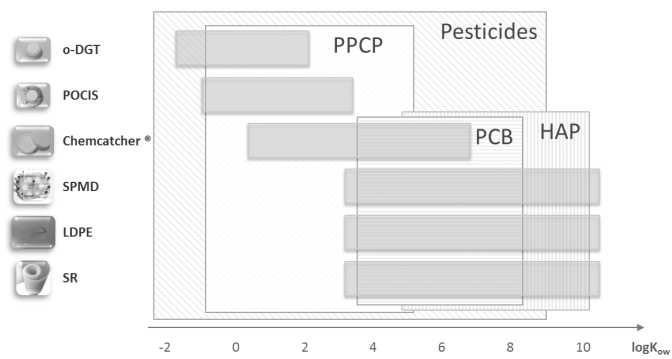
■ Pour les micropolluants organiques

À l'heure actuelle les principaux échantillonneurs passifs existants pour les micropolluants organiques peuvent être classés en trois catégories :

– le Diffusive Gradient in Thin film (DGT) dans sa version organique (o-DGT) qui permet d'analyser les composés très polaires (log $P < 3$). Les applications sont encore en développement et, bien que prometteur, peu de recul existe sur l'utilisation en milieu naturel.

– le Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) et le Chemcatcher® échantillonnent les composés polaires à moyennement polaires ($0 < \log P < 7$).

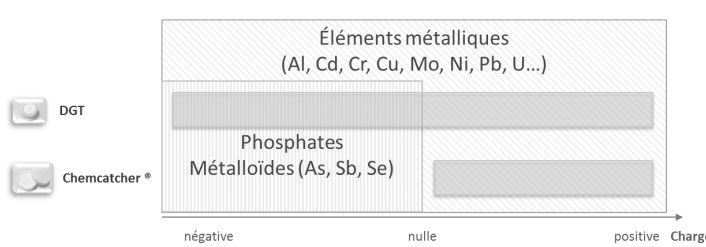
– le Semi Permeable Membrane Device (SPMD), le Low Density Polyethylène (LDPE) et le Silicone Rubber (SR) qui permettent de suivre les composés moyennement polaires à apolaires (log $P > 3$).



Domaines d'application des principaux échantillonneurs passifs et gamme de polarité de quelques familles de composés (PPCP : Pharmaceuticals and Personal Care Products, PCB : PolyChloroBiphényls, HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques)

■ Pour les polluants minéraux

Contrairement aux échantillonneurs existants pour les micropolluants organiques, il n'existe que peu d'échantillonneurs pour les polluants minéraux : le Diffusive Gradient in Thin film (DGT) et le Chemcatcher®. Les différentes configurations possibles des échantillonneurs permettent néanmoins de travailler sur un grand nombre d'éléments.



Domaine d'application des échantillonneurs passifs pour les polluants minéraux

Parmi les deux échantillonneurs utilisés, aucun n'est spécifique d'un élément ou famille de composé. La principale contrainte reste l'utilisation d'une phase réceptrice adaptée à l'élément considéré (tableau ci-dessous). Les éléments sous forme cationique (majorité des éléments métalliques) peuvent être échantillonnés par des échantillonneurs Chemcatcher® ou DGT équipés de phases chélatantes (groupements iminodiacetate). Les éléments sous formes anioniques comme le phosphore (sous forme de phosphate), des métalloïdes (As, Sb, Se) et certains éléments métalliques (Mo, V, W) ne sont quant à eux échantillonnés que par DGT à l'aide de phases à base d'oxydes métalliques (Fe, Ti et Zr principalement). Enfin, on peut noter l'utilisation d'une phase greffée avec des groupements thiols pour l'échantillonnage du mercure par système DGT (Fernandez-Gomez *et al*., 2014; Gao et al., 2011).

Éléments démontrés comme potentiellement quantifiables avec les principales phases réceptrices.

Échantillonneur	Phase réceptrice	Élément	Référence
DGT	Chelex®	Al*, Ca, Cd, Co, Cr(III)*, Cu, Ni, Fe, Mg, Mn, Pb, Zn, Lanthanides*	(Panther et al., 2012), (Zhang and Davison, 1995), (Dahlqvist et al., 2002), (Ernstberger et al., 2002), (Garmo et al., 2003)
	TiO2	Al, As, Mo(VI), P(PO4), Sb(V), Se(IV), U, V(V), W(VI)	(Panther et al., 2012), (Panther et al., 2010), (Bennett et al., 2010), (Turner et al., 2012)
Chemcatcher®	Membrane EmporeTM	Cd, Co, Ni, Pb, Zn, Lanthanides	(Allan et al., 2007), (Petersen et al., sous presse)

**pas de démonstration effectuée pour des milieux alcalins*

■ Synthèse des usages rencontrés

La plupart des échantillonneurs disponibles sur le marché ont été développés pour des applications en environnements aqueux ouverts (rivière, lac, océan). Cependant, certains lieux d'échantillonnage comme les eaux souterraines sont plus difficiles à équiper de ces dispositifs car l'accès y est souvent plus étroit. Enfin, un certain nombre d'entre eux sont également utilisés dans les sédiments, matrice pour laquelle un changement de configuration est également parfois nécessaire.

Synthèse des usages recensés des échantillonneurs passifs dans les différents types d'eaux

	Eau					Sédiment
	Souterraine	Surface	Mer	Pluviale	Usée	
SPMD	✓*	✓	✓	✓	✓	
DGT	✓*	✓	✓	✓	✓	✓*
POCIS	✓*	✓	✓	✓	✓	
Chemcatcher®		✓	✓		✓	
LDPE		✓	✓		✓	✓
SR		✓	✓		✓	✓

** Nécessité d'une modification du design de ces dispositifs*

1.2.3 Échantillonneur à membrane semi-perméable – Semi Permeable Membrane Device (SPMD)

■ Principe

Le SPMD est le premier échantillonneur développé pour l'échantillonnage des composés organiques dans les eaux. Il a été mis au point en 1990 par Huckins et ses collaborateurs.

□ **Matériel spécial**

– Tube en LDPE haute qualité sans additif de 2,5 cm de large et 70-90 μm d'épaisseur

– Trioléine

– Machine à sceller

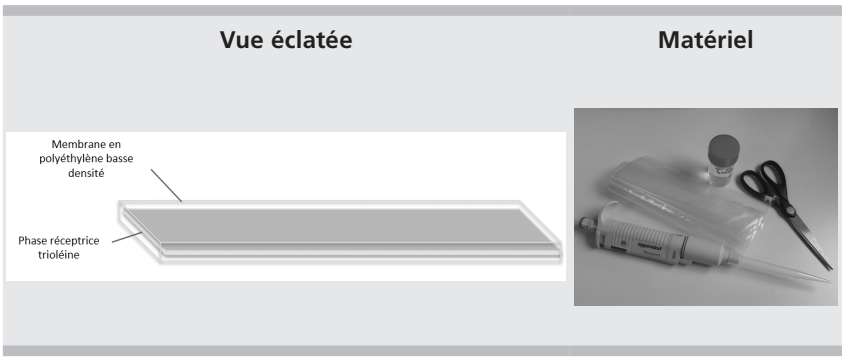
– Résine Bio-beds™ S-X3 (BioRad) ou Florisil® par exemple

□ **Réactifs**

– La pureté de tous les réactifs est impérative, y compris celle des solvants organiques (qualité « pesticides » existant dans le commerce)

– Sulfate de sodium anhydre

– Cartouches d'extraction en phase solide (SPE) vides et leurs frittés



Remarque

Des échantillonneurs montés prêts à l'emploi sont commercialisés par Environmental Sampling Technologies, Inc. USA, Exposmeter AB ou E & H ehShop.

■ Mode opératoire

☐ **Préparation de l'échantillonneur**

Les membranes en LDPE sont mises à tremper dans de l'hexane ou un mélange d'hexane et de dichlorométhane (80/20, v/v) pendant 24 à 48 heures afin de les décontaminer ou sont extraites au soxhlet avec les mêmes solvants. Le tube en LDPE est ensuite séché à l'air libre ou sous azote. Le tube est scellé sur un côté en formant une petite boucle qui servira pour attacher le tube, puis coupé pour faire une longueur de 90 à 110 cm 1 mL de trioléine est introduit dans le tube puis réparti de manière homogène dans le tube en prenant soin d'éliminer toutes les bulles d'air. Le tube est ensuite scellé à son autre extrémité en créant une autre boucle d'attache.

Remarque

La trioléine peut être dopée avec des PRC en amont de la construction de l'échantillonneur si nécessaire.

Les SPMD ainsi préparés doivent être stockés au congélateur et transportés sur le terrain dans une glacière.

☐ **Récupération et traitement de l'échantillonneur**

Sur site, nettoyer les SPMD dans l'eau échantillonnée pour éliminer au mieux la boue et le biofilm qui a pu se former. De retour au laboratoire, terminer ce nettoyage méticuleusement à l'aide d'une brosse douce ou d'un papier non pelucheux et d'un éventuel trempage dans de l'hexane (quelques secondes) suivi d'un rinçage à l'eau ultrapure.

Les boucles de LDPE sont coupées à 1 cm de la soudure à chaud. Les SPMD sont ensuite placés dans des béchers de 400 ml d'hexane couvert à l'obscurité pendant 48 heures Les SPMD sont ensuite enlevés des béchers et les extraits sont passés sur des cartouches de sulfate de sodium anhydre puis réduit à 1 mL par évaporation rotative ou autre technique d'évaporation des solvants.

Des impuretés peuvent à ce stade avoir été extraites (impuretés dans la trioléine, cires du LDPE) et sont éliminées par une étape de chromatographie (Biobeds S-X3 BioRad ou Florisil®). Après cette étape, et en fonction des composés analysés, les fractions d'intérêt sont concentrées et reprises dans un solvant adapté à la technique d'analyse choisie (souvent de la GC pour les composés échantillonnés par SPMD).

■ Expression des résultats

Après analyse de l'éluat, la concentration dans le milieu est calculée par l'équation suivante où C_e est la concentration dans l'éluat, d le facteur de dilution de cet éluat, V_e le volume de l'éluat avant dilution (en général 1 mL), R_s le taux d'échantillonnage (disponible pour quelques centaines de composés dans les publications scientifiques du domaine en L/j), et t le temps d'exposition de l'échantillonneur dans le milieu en jours.

$$C_w = \frac{C_e \times d \times V_e}{R_s \times t}$$

Remarque

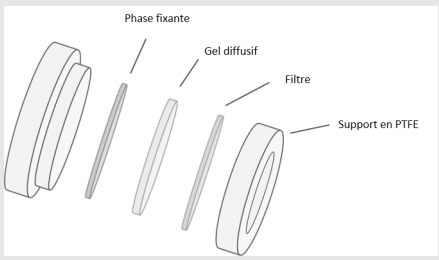
Il est important de respecter l'homogénéité des unités dans cette équation. Pour un résultat en $\mu g.L^{-1}$, C_e doit être en $\mu g.L^{-1}$, R_s en $L.j^{-1}$, t en jours et V_e en L.

1.2.4 Gradient de diffusion en couche mince - Diffusive Gradient in Thin film (DGT)

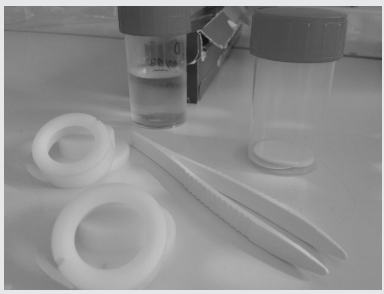
■ Principe

Le dispositif DGT se compose d'un support plastique sur lequel vont s'intercaler une phase fixante qui capte les composés d'intérêt, un gel diffusif contrôlant le flux de matière et une membrane filtrante offrant une protection physique au système. Le gel diffusif placé entre la membrane et la phase réceptrice permet de négliger la couche limite d'eau à l'interface milieu/échantillonneur et le flux de matière dans l'échantillonneur est alors quasi exclusivement gouverné par les caractéristiques de diffusion des composés dans ce gel. Il est alors possible d'établir une relation simple entre concentration dans le milieu d'exposition et quantité accumulée dans l'échantillonneur qui s'affranchit du taux d'échantillonnage R_s (cf. § 1.2.1) au profit d'un coefficient de diffusion D peu affecté par les conditions de déploiement et donc facilement disponible dans des tables pour des conditions standards.

Vue éclatée



Matériel



Remarque

Le mode opératoire suivant est destiné à l'échantillonnage des composés minéraux. Il peut être adapté à l'échantillonnage de certains composés organiques en adaptant la phase réceptrice et son élution.

☐ **Matériel spécial**

– Étuve thermostatée à 45 °C

– Plaques en verre (10 x 10 cm environ)

– Écarteur en en U (10 x 10 cm) d'épaisseur 0,25 et 0,5 mm (feuilles en téflon découpées par exemple)

– Support plastique type « piston » (DGTresearch, Exposmeter AB ou E & H ehShop)

– Pinces brucelles

– Membranes filtrantes ø25 mm à seuil de coupure 0,2 ou 0,45 μm (préférablement en polycarbonate)

– Tubes 5 mL résistants à l'acide

– Emporte-pièce circulaire de 2,5 cm de diamètre

☐ **Réactifs**

– La pureté de tous les réactifs est impérative (qualité « analytique » existant dans le commerce)

– Phase chelex-100 (forme sodique) ou TiO_2 (poudre submicrométrique)

– Agent réticulant DGTresearch (solution à 2 %)

– Solution d'acrylamide à 40 % (m/v)

– Persulfate d'ammonium à 10 % (m/v) préparée quotidiennement

– TEMED

– Nitrate de sodium

– Acide nitrique

– Eau ultrapure (>18,2 mΩ)

– Soude

■ Mode opératoire

Afin d'obtenir des dispositifs compatibles avec les teneurs environnementales ($\mu g.L^{-1}$), l'ensemble du matériel utilisé doit être préalablement décontaminé 24 heures dans un bain d'acide nitrique à 10 % (v/v). Le rinçage du matériel et la préparation des solutions doit être réalisé avec de l'eau ultrapure (> 18,2 MΩ).

☐ Préparation des phases

Remarque

Les phases décrites ici sont commercialisées prêtes à l'emploi par DGTresearch.

Pour les gels diffusifs, préparer une solution de coulage contenant 15 % d'acrylamide et 0,3 % d'agent réticulant en mélangeant 1,88 mL d'acrylamide à 40 %, 0,75 mL d'agent réticulant à 2 % et 2,37 mL d'eau ultrapure. Pour les phases réceptrices, préparer le même mélange en incorporant 1 g de chelex-100 ou TiO_2 (par 5 mL de solution).

Disposer entre deux plaques de verre un écarteur de 0,25 mm pour la phase réceptrice et 0,5 mm pour les gels diffusifs puis bloquer l'ensemble à l'aide pinces. Ajouter dans les solutions de coulage 35 μL de persulfate à 10 % et 12 μL de TEMED (diviser par 2 pour la phase réceptrice) et couler immédiatement la solution entre les plaques. Placer les plaques à 45 °C pendant 45 minutes, la plaque pour la phase réceptrice devant être à l'horizontale pour permettre la décantation de la phase. Décoller délicatement les plaques et placer le gel déshydraté dans un bain d'environ 500 mL d'eau ultrapure. Renouveler le bain au bout d'une heure au moins 5 fois. Après hydratation les phases réceptrices font environ 0,45 mm d'épaisseur et les gels diffusifs 0,77 mm. Étaler à l'aide de pinces brucelles le gel sur une surface décontaminée (plaque de verre ou feuille téflon par exemple) et découper des disques à l'aide d'un emporte-pièce. Les phases réceptrices peuvent être stockées dans de l'eau ultrapure et les gels diffusifs dans une solution de $NaNO_3$ 10^{-2} M pendant plusieurs semaines à 4 °C.

☐ Montage de l'échantillonneur et déploiement

Remarque

Des échantillonneurs montés prêts à l'emploi sont commercialisés par DGTresearch ou Exposmeter AB. Avec un nettoyage suffisant les supports sont réutilisables.

Découper au préalable sur 2/3 au moins de leur longueur les encoches sur les bagues à sceller pour permettre leur desserrage ultérieur. Sur une surface décontaminée (plaque de verre ou feuille téflon par exemple), poser un support et placer dessus un disque de phase réceptrice. La face vers laquelle les grains de phase ont décanté doit être exposée vers le haut. La recouvrir d'un disque de gel diffusif et chasser les éventuelles bulles d'air piégées. Placer une membrane filtrante et, après vérification de l'alignement des couches, enfoncer progressivement la bague à sceller. L'ensemble peut être stocké quelques jours à 4 °C dans un sachet hermétique propre contenant quelques gouttes d'eau ultrapure pour éviter le séchage du dispositif (le contact entre fenêtre d'exposition et eau doit être évité pour limiter les risques de contamination)

□ **Récupération et traitement de l'échantillonneur**

Sur site, nettoyer les DGT dans l'eau échantillonnée pour éliminer au mieux la boue et le biofilm qui a pu se former. Rincer à l'eau ultrapure le dispositif puis le placer dans un sachet hermétique propre contenant quelques gouttes d'eau ultrapure (la fenêtre d'exposition ne doit pas être en contact avec l'eau eau pour limiter les risques de contamination) et dans une glacière pour le retour au laboratoire

Placer les échantillonneurs sur une surface propre et desserrer la bague à sceller (à l'aide de l'encoche avec un tournevis par exemple) tout en la retirant délicatement. Avec une pince brucelle décontaminée, retourner l'ensemble des couches pour avoir accès à la phase réceptrice. Retirer cette dernière pour la rincer avec quelques gouttes d'eau ultrapure puis éliminer l'excédent d'eau par capillarité avec un papier absorbant propre. Placer la phase dans un tube et mettre à éluer pendant 24 heures avec HNO_3 1M (chelex-100) ou NaOH 1M (TiO_2) ou H_2O_2/HNO_3 1M (TiO_2 pour U). Au moins 2 mL d'éluant sont conseillés afin que la phase réceptrice trempe entièrement, le volume utilisé devant être connu avec précision.

■ Expression des résultats

Après analyse de l'éluat, la masse accumulée sur la phase réceptrice $Ms(t)$ est calculée par l'équation suivante où Ce représente la concentration de l'éluat, V_e le volume utiliser pour l'élution, V_{pr} le volume de la phase réceptrice (0,16 mL) et fe le rendement d'élution (0,8 en général).

$$Cw = \frac{Ce \times (V_e + Vpr)}{fe}$$

La concentration en élément labile dans le milieu d'exposition (C_w) peut alors être calculée suivant l'équation :

$$Cw = \frac{Ms(t) \times \Delta}{D \times A \times t}$$

Avec $\triangle$ l'épaisseur de diffusion en soit gel diffusif + membrane (0,77 + 0,02 mm pour une membrane en polycarbonate), D le coefficient de diffusion de l'élément dans le gel diffusif à la température d'intérêt (valeurs disponibles sur www.dgtresearch.com), A l'aire d'exposition (3,14 cm^2) et t la durée d'exposition.

> **Remarque**
>
> Il est important de respecter l'homogénéité des unités dans cette équation. C_w est obtenu en $\mu g.L^{-1}$ en utilisant Ms(t) en μg, $\triangle$ en dm, D en $dm^2.s^{-1}$, A en dm^2 et t en s.

1.2.5 Échantillonneur intégratif de composés polaires - Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS)

■ Principe

Le POCIS est un échantillonneur composé d'un adsorbant macropolymère emprisonné entre deux membranes en polyéthersulfone (PES). Le

tout est maintenu par deux anneaux en acier inoxydable, des boulons et des écrous en acier inoxydable. Cet échantillonneur a été créé par Alvarez et ses collaborateurs en 1999. Il échantillonne les composés plutôt polaires et a été décliné en deux versions : pesticides (adsorbant mélange de Isolute ENV, polystyrène divinylbenzène et Ambersorb 1500 sur Biobeads S-X3) et pharmaceutiques (Oasis HLB). La première version est peu utilisée car la seconde permet d'échantillonner aussi bien des pesticides que des pharmaceutiques et a donc été préférée à la première. Cet échantillonneur est exposé sur le terrain dans des cages en inox ou en plastiques sur des durées allant d'une semaine à un mois en fonction des molécules suivies.

> **Remarque**
> Si les POCIS sont utilisés avec un/des PRC, il est nécessaire d'effectuer des cartouches témoins qui permettront de connaître la concentration initiale en PRC dans la phase réceptrice.

☐ **Matériel spécial**

– Anneaux de POCIS en acier inoxydable
– Visserie en acier inoxydable
– Clefs à pipe ou clefs plates de 10 mm
– Membrane en PES de 90 mm de diamètre et de porosité 0,1 μm
– Balance de précision
– Azote de haute pureté (pour séchage et concentration)
– Manifold de SPE

Si dopage de la phase avec un ou plusieurs PRC

– Évaporateur rotatif sous vide ou tout autre système d'évaporation
– Bain à ultrasons
– Cartouches d'extraction en phase solide (SPE) vides et leurs frittés

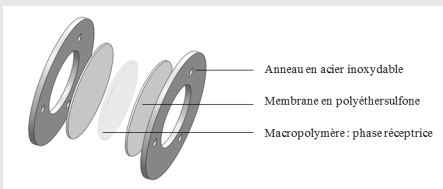
☐ **Réactifs**

– La pureté de tous les réactifs est impérative, y compris celle des solvants organiques (qualité « pesticides » existant dans le commerce)

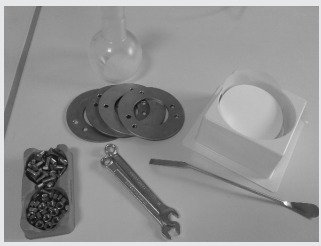
– Adsorbant Oasis HLB (Attention cet adsorbant est extrêmement pulvérulent et électrostatique, porter un masque adapté et bien nettoyer à l'eau la balance et la paillasse après manipulation)

– Méthanol, acétate d'éthyle
– PRC solutions mères commerciales à 100 $mg.L^{-1}$ (stable 6 mois à 1 an)

Vue éclatée



Matériel



Remarque

Des échantillonneurs montés prêts à l'emploi sont commercialisés par Environmental Sampling Technologies, Inc.USA, Exposmeter AB ou E & H ehShop. Avec un nettoyage suffisant les supports sont réutilisables.

■ Mode opératoire

□ **Préparation de l'échantillonneur**

Nettoyer la phase réceptrice avec du méthanol. Si celle-ci est déjà conditionnée dans des cartouches SPE faire passer directement sur les cartouches environ 10 mL de méthanol par gramme de phase puis sécher la phase sous flux d'azote. Sinon, procéder au nettoyage par contact dans un bécher ou un ballon préalablement nettoyé et rincé au méthanol puis évaporer le méthanol à l'évaporateur rotatif et sécher la phase à l'étuve à 60 °C pendant une nuit.

Si l'échantillonneur est utilisé avec un ou plusieurs PRC, peser 5 g de phase dans un ballon propre et ajouter 50 ml de méthanol préalablement dopé avec 200 μL d'une solution du/des PRC à 100 ppm. Mettre le ballon aux ultrasons 15 minutes afin d'homogénéiser le dopage. Évaporer le solvant lentement à l'aide d'un évaporateur rotatif à 50 °C.

Remarque

Surveiller le passage du mélange de l'état liquide à visqueux. Si le solvant s'évapore trop vite, les particules se séparent brutalement en éclatant risquant d'entraîner de l'adsorbant à l'extérieur du ballon.

Finaliser le séchage de la phase à l'étuve à 60 °C une nuit puis stocker au réfrigérateur dans un sac zippé (stable 3 à 6 mois).

Déposer sur la balance un anneau et une membrane en PES (partie brillante côté anneau : extérieur de l'échantillonneur), faire le zéro, puis déposer au centre 200 mg de phase sèche (dopée ou non). Déposer la deuxième membrane (face brillante visible : extérieur de l'échantillonneur) et refermer par le deuxième anneau

Remarque

Toutes ces étapes doivent se faire à plat, tant que l'échantillonneur n'est pas serré la phase risque de sortir de celui-ci ou de se mettre dans la zone de contact des deux anneaux et ne serait donc pas exposée faussant les résultats obtenus.

Solidariser l'ensemble avec les boulons en serrant bien et entreposer au réfrigérateur à 4 °C (stable une semaine).

Pour les cartouches témoins, déposer sur la balance une cartouche de 3 mL vide et deux frittés pour faire la tare puis peser environ 200 mg de phase dopée sèche dans un sabot en verre. Mettre cette phase dans la cartouche tarée et la refermer par le deuxième fritté. Peser la cartouche pleine pour calculer la masse exacte d'adsorbant contenue dans la cartouche et les entreposer au réfrigérateur (4 °C).

☐ **Récupération et traitement de l'échantillonneur**

Sur site, nettoyer les POCIS dans l'eau échantillonnée à l'aide d'une brosse douce ou d'une éponge propre pour éliminer la boue et le biofilm qui a pu se former sur la membrane et entreposer dans du papier d'aluminium dans une glacière pour le retour au laboratoire. Laisser s'égoutter une nuit dans de l'aluminium au frigo (debout avec du papier absorbant dessous).

Installer des cartouches SPE de 3 mL vides pré-tarées sur le module d'extraction avec un fritté au fond. Poser le POCIS bien à plat et dévisser les boulons en gardant le POCIS le plus stable et le plus horizontal possible et décoller les deux anneaux à l'aide d'une spatule. Séparer les deux membranes en les décollant par deux côtés opposés à l'aide de la spatule, soulever délicatement la membrane et la mettre en forme de gouttière au-dessus de la cartouche SPE. Rincer plusieurs fois avec 1 mL d'eau ultrapure pour récupérer la phase (micropipette). Reproduire cette opération pour la deuxième membrane. Mettre le deuxième fritté puis sécher sous azote (30 minutes environ). Peser ensuite toutes les cartouches afin de déterminer la masse d'adsorbant récupérée (m_{phase}). Ces cartouches peuvent ensuite être stockées au réfrigérateur au congélateur à -18 °C (stable 6 mois). Placer les cartouches décongelées sur le module d'extraction avec des tubes d'élution dessous et éluer à pression atmosphérique avec deux fractions de solvants organiques (3 mL de méthanol puis 3 mL d'un mélange MeOH/Acétate d'éthyle, 80/20, v/v). Évaporer sous courant d'azote (avec une goutte de dodécane pour éviter l'évaporation à sec) et reprendre avec 1 mL de méthanol ou d'acétonitrile. Les éluats peuvent être stockés au congélateur si l'analyse n'a pas lieu de suite (stable 6 mois - 1 an). Diluer dans le solvant d'injection (en général une dilution par 10 permet de s'affranchir des effets de matrice tout en restant dans des concentrations suffisantes pour une bonne sensibilité).

■ Expression des résultats

Après analyse de l'éluat, la concentration dans le milieu est calculée par l'équation suivante où C_e est la concentration dans l'éluat, d le facteur de dilution de l'extrait (souvent 10), V_e le volume de l'éluat (en général 1 mL), m_{phase} la masse de phase récupérée, k_u la constante cinétique d'accumulation calculée par l'équation ci-dessous et t le temps d'exposition de l'échantillonneur dans le milieu en jours.

$$C_w = \frac{C_e \times d \times V_e)}{m_{phase} \times k_u \times t}$$

La constante d'accumulation k_u est calculée de la manière suivante :

$$k_u = \frac{R_s}{m_{POCIS}}$$

R_s est le taux d'échantillonnage (disponibles pour quelques centaines de composés dans les publications scientifiques du domaine en $L.j^{-1}$) et m_{POCIS} la masse théorique de phase dans un POCIS soit 0,2 g.

Remarque

Il est important de respecter l'homogénéité des unités dans toutes ces équations afin d'obtenir un résultat juste.

1.2.6 Chemcatcher®

■ Principe

Le Chemcatcher® est un échantillonneur composé d'un adsorbant macropolymère emprisonné dans un disque polymère et d'une membrane en LDPE ou en acétate de cellulose. Le tout est maintenu dans un dispositif à vis en Téflon. Cet échantillonneur a été créé par Kingston et ses collaborateurs en 2000. Il échantillonne les composés polaires à apolaires et les métaux en fonction du disque adsorbant choisi.

	Métaux/ metalloïdes	Organo-étains	Organiques	
			Polaires	Apolaires
Disque	Chélatant	C18	SDB-RPS, SDB-XC ou C18	C18 (ajout de n-octanol)
Membrane	Acetate de cellulose (AC)	Acetate de cellulose	PS ou PES	LDPE

Cet échantillonneur est exposé sur le terrain dans des cages en inox ou en plastiques sur des durées allant d'une semaine à un mois en fonction des molécules suivies.

Remarques

Les Chemcatcher® peuvent aussi être utilisés sans membrane auquel cas l'adsorption est plus rapide et l'échantillonneur plus fragile. L'échantillonneur peut être dopé avec des PRC ou non.

□ **Matériel spécial**

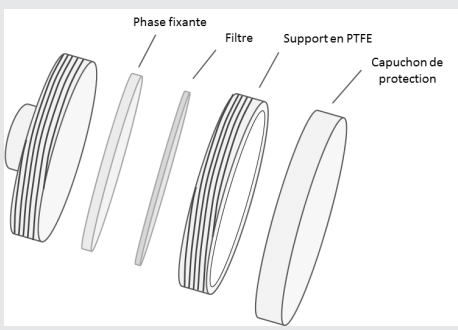
– Corps de l'échantillonneur en Téflon
– Membranes (PES, AC, LDPE)
– Azote de haute pureté (pour séchage et concentration)
– Manifold de SPE
– Portes disques en Téflon

– Cartouches d'extraction en phase solide (SPE) vides et leurs frittés

☐ **Réactifs**

– La pureté de tous les réactifs est impérative, y compris celle des solvants organiques (qualité « pesticides » existant dans le commerce)
– Disque adsorbant (Chélatant, C18, SDB-RPS ou SDB-XC)
– Acétate d'ammonium
– Méthanol, acétate d'éthyle et acétone
– Sulfate de sodium anhydre
– Acide nitrique ou chlorhydrique
– PRC solutions mères commerciales à 100 mg.L^{-1} (stable 6 mois à 1 an)

Vue éclatée **Matériel**



Remarque

Des échantillonneurs montés prêts à l'emploi sont commercialisés par University of Portsmouth ©. Avec un nettoyage suffisant les supports sont réutilisables.

■ Mode opératoire

☐ **Préparation de l'échantillonneur**

ANALYTES ORGANIQUES

Nettoyer le dispositif par trempage dans une solution détergente une nuit puis rincer à l'eau du robinet puis à l'acétone, passer 10 minutes aux ultrasons et laisser sécher une nuit. Tremper le disque dans un bécher de méthanol et la membrane dans un bécher d'hexane (LDPE) ou de méthanol (PES) une nuit. Placer le disque sur le module d'extraction préalablement rincé à l'acétone puis faire percoler 50 mL de méthanol. Appliquer le vide en faisant attention à ne pas laisser le disque à sec (laisser environ 10 mL) puis faire percoler 150 mL d'EUP. Si l'échantillonneur doit être utilisé avec un/des PRC, ajouter 250 mL d'eau dopée avec 150 μL d'une solution de PRCs à 10 ppm. Appliquer le vide et laisser sécher le disque 30 minutes Placer le disque sur le socle du Chemcatcher® avec une pince. Placer la membrane préalablement rincée avec de l'eau ultrapure et égouttée sur le disque en prenant garde de ne pas insérer de bulles d'air. Pour le disque C18, ajouter 1 mL d'une solution

de n-octanol dans du méthanol à 45 % (v/v) avant de déposer la membrane sur le disque. Laisser sécher à l'air libre (environ 5 minutes) pour évaporer le méthanol puis placer la membrane en LDPE en évitant de former des bulles. Fermer l'échantillonneur en vissant fermement et ajouter le capuchon de transport rempli d'eau ultrapure sauf pour la version avec n-octanol.

ANALYTES INORGANIQUES

Nettoyer le dispositif par trempage dans un bain d'acide à nitrique 10 % une nuit puis rincer à l'eau ultrapure et laisser sécher une nuit. Tremper le disque dans un bécher d'eau ultrapure acidifiée (HCl 6mol.L^{-1} ou HNO_3 3 mol.L^{-1}) et passer 30 minutes aux ultrasons puis rincer avec de l'eau ultrapure plusieurs fois. Placer le disque sur le module d'extraction préalablement décontaminé. Appliquer le vide en faisant attention à ne pas laisser le disque à sec (laisser environ 10 mL) et faire percoler 20 mL d'HCl puis 50 mL de tampon acétate (0.1 mol.L^{-1}, pH 5.3) puis trois fois 20 mL d'eau ultrapure. Égoutter puis placer le disque sur le socle du Chemcatcher® avec une pince. Placer la membrane (préalablement rincée avec une solution de nafion à 0.05 % (w/v) dans de l'éthanol et séchée à l'étuve à 30 °C) sur le disque en prenant garde de ne pas insérer de bulles d'air. Fermer l'échantillonneur en vissant fermement et ajouter le capuchon de transport rempli d'eau ultrapure.

☐ **Récupération et traitement de l'échantillonneur**

Sur site, nettoyer les Chemcatcher® dans l'eau échantillonnée à l'aide d'une brosse douce ou d'une éponge propre pour éliminer la boue et le biofilm qui a pu se former sur la membrane et entreposer dans du papier d'aluminium dans une glacière pour le retour au laboratoire.

Dévisser le support et retirer la membrane. Récupérer le disque et le déposer dans un tube en verre.

ANALYTES ORGANIQUES

En fonction des composés analysés et du disque utilisé éluer au bain à ultrason pendant des cycles de 5 minutes avec un ou plusieurs solvants ou combinaison de solvants appropriés en une ou plusieurs étape et recombiner les extraits.

> **Remarque**
>
> Les solvants usuels sont l'acétone puis le mélange acétate d'éthyle/2,2,4-triméthylpentane (50/50, v/v) pour le disque C18 et l'acétone, le méthanol et l'acétonitrile seuls ou en mélange pour les disques SDB-RPS et SDB-XC.

Sécher les extraits en les passants sur des cartouches de sulfate de sodium anhydre et filtrer (PTFE). Concentrer ou évaporer à sec sous flux d'azote puis reprendre dans un mélange de solvants approprié au mode d'analyse choisi (LC ou GC). Ces extraits peuvent être stockés au congélateur à -18 °C (stable de 1 à 12 mois maximum en fonction des composés).

ANALYTES INORGANIQUES

Éluer au bain à ultrason en un ou plusieurs cycles de 10 minutes avec 10 à 40 mL de solutions acides (HCl 12 mol.L^{-1} ou HNO_3 1 à 3 mol.L^{-1}). Recombiner les extraits et les stocker au réfrigérateur à 4 °C (stable 1 mois).

■ Expression des résultats

Après analyse de l'éluat, la concentration dans le milieu est calculée par l'équation suivante où C_e est la concentration dans l'éluat, d le facteur de dilution de cet éluat, V_e le volume de l'éluat avant dilution (en général 1 mL), R_s le taux d'échantillonnage (disponible pour quelques centaines de composés dans les publications scientifiques du domaine en $L.j^{-1}$), et t le temps d'exposition de l'échantillonneur dans le milieu en jours.

$$C_w = \frac{C_e \times d \times V_e}{R_s \times t}$$

Remarque

Il est important de respecter l'homogénéité des unités dans cette équation. Pour un résultat en $\mu g.L^{-1}$, C_e doit être en $\mu g.L^{-1}$, R_s en $L.j^{-1}$, t en jours et V_e en L.

1.2.7 Bande de polyéthylène basse densité - Low Density PolyEthylène (LDPE)

■ Principe

Cet échantillonneur très simple est composé de bande de polyéthylène basse densité. Il a été testé pour la première fois par M✓eller et ses collaborateurs en 2001.

□ Matériel spécial

– Feuilles de LDPE de haute qualité

– Cartouches d'extraction en phase solide (SPE) vides et leurs frittés

□ Réactifs

– La pureté de tous les réactifs est impérative, y compris celle des solvants organiques (qualité « pesticides » existant dans le commerce)

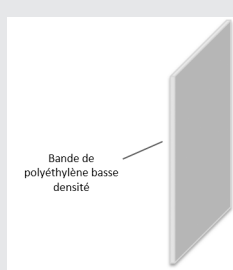
– Acétate d'éthyle, isopropanol, hexane, pentane, méthanol et dichlorométhane

– Acide chlorhydrique

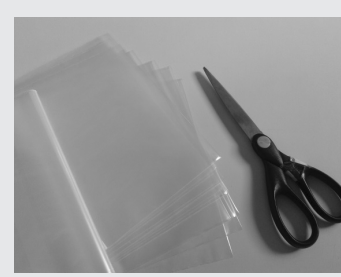
– Sulfate de sodium anhydre

– Résine Bio-beds™ S-X3 (BioRad) ou Florisil® par exemple

Vue éclatée



Matériel



■ Mode opératoire

□ **Préparation de l'échantillonneur**

Les feuilles de LDPE sont découpées de manière à faire une longueur de 1 m entre les deux boucles créées à chaque extrémité pour les attacher. D'autres tailles sont envisageables et varient en fonction des auteurs, des systèmes de pose et des applications. Ces feuilles de LDPE sont ensuite décontaminées par des bains de solvants successifs d'une durée de 24 à 48 heures, le plus souvent sur une table d'agitation de manière à augmenter le contact entre le solvant et les feuilles de LDPE ou extraite au soxhlet. Les solvants utilisés sont le dichlorométhane et/ou le pentane et/ou l'hexane et/ou méthanol et enfin l'eau ultrapure pour le rinçage final. Les feuilles sont ensuite stockées au réfrigérateur dans un contenant d'eau ultrapure fermé pour éviter les contaminations avec l'air ambiant.

> **Remarque**
> Les solvants usuels sont le dichlorométhane, le pentane, le méthanol et l'hexane utilisés seuls ou en mélange en fonction des contaminants à éliminer.

□ **Récupération et traitement de l'échantillonneur**

Sur site, nettoyer les LDPE dans l'eau échantillonnée pour éliminer au mieux la boue et le biofilm qui a pu se former. De retour au laboratoire, terminer ce nettoyage méticuleusement à l'aide d'une brosse douce ou d'un papier non pelucheux. Effectuer ensuite un bain dans de l'eau ultrapure suivi d'un bain d'acide chlorhydrique dilué puis d'un dernier bain à l'isopropanol.

Les LDPE sont ensuite coupés en petites pièces d'environ 2 à 5 cm et placés dans des béchers d'hexane et/ou de dichlorométhane couverts à l'obscurité pendant 48 heures Un à trois bains successifs sont effectués et les extraits sont recombinés. Ces extraits sont passés sur des cartouches de sulfate de sodium anhydre puis concentrés à 1 mL par évaporation rotative ou autre technique d'évaporation des solvants.

> **Remarque**
> Les solvants usuels sont le dichlorométhane et l'hexane utilisés seuls ou en mélange en fonction des composés à extraire.

Des impuretés peuvent à ce stade avoir été extraites (cires du LDPE) et sont, chez certains auteurs, éliminées par une étape de chromatographie (Biobeds S-X3 BioRad ou Florisil®) comme pour les SPMD. Après cette étape, et en fonction des composés analysés, les fractions d'iw<kntérêt sont concentrées (par évaporation rotative ou autre technique d'évaporation des solvants) et reprises dans un solvant adapté à la technique d'analyse choisie (souvent de la GC pour les composés échantillonnés par LDPE).

■ Expression des résultats

Après analyse de l'éluat, la concentration dans le milieu est calculée par l'équation suivante où C_e est la concentration dans l'éluat, d le facteur de dilution de cet éluat, V_e le volume de l'éluat avant dilution (en général 1 mL), R_s le taux d'échantillonnage (disponible pour quelques centaines de com-

posés dans les publications scientifiques du domaine en $L.j^{-1}$), et t le temps d'exposition de l'échantillonneur dans le milieu en jours.

$$C_w = \frac{C_e \times d \times V_e}{R_s \times t}$$

Remarque

Il est important de respecter l'homogénéité des unités dans cette équation. Pour un résultat en $\mu g.L^{-1}$, C_e doit être en $\mu g.L^{-1}$, R_s en $L.j^{-1}$, t en jours et V_e en L.

1.2.8 Bande de caoutchouc de silicone - Silicone rubber (SR)

■ Principe

Cet échantillonneur très simple est composé de bande de caoutchouc de silicone. Il a été testé pour la première fois par Rusina et ses collaborateurs en 2010.

□ **Matériel spécial**

– Feuilles de silicone de haute qualité

– Cartouches d'extraction en phase solide (SPE) vides et leurs frittés

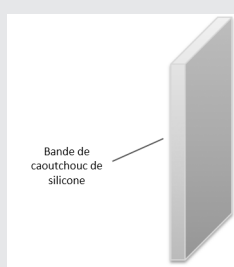
□ **Réactifs**

– La pureté de tous les réactifs est impérative, y compris celle des solvants organiques (qualité « pesticides » existant dans le commerce)

– Hexane, pentane, dichlorométhane

– Sulfate de sodium anhydre

Vue éclatée



Matériel

■ Mode opératoire

□ **Préparation de l'échantillonneur**

Les feuilles de silicone sont découpées de manière à faire une longueur de 1 m entre les deux boucles créées à chaque extrémité pour les attacher. D'autres tailles sont envisageables et varient en fonction des auteurs, des systèmes de pose et des applications. Ces feuilles de silicone sont ensuite décontaminées par des bains de solvants successifs d'une durée de 24 à 48 heures, le plus souvent sur une table d'agitation de manière à

augmenter le contact entre le solvant et les feuilles de silicone mais certains auteurs utilisent une extraction au soxhlet. Les solvants utilisés sont l'acétate d'éthyle et/ou le méthanol puis l'eau ultrapure pour le rinçage final. Les feuilles sont ensuite stockées au réfrigérateur dans un contenant d'eau ultrapure fermé pour éviter les contaminations avec l'air ambiant.

Remarque

Les solvants usuels sont l'acétate d'éthyle et le méthanol utilisés seuls ou en mélange en fonction des contaminants à éliminer.

□ **Récupération et traitement de l'échantillonneur**

Sur site, nettoyer les SR dans l'eau échantillonnée pour éliminer au mieux la boue et le biofilm qui a pu se former. De retour au laboratoire, terminer ce nettoyage méticuleusement à l'aide d'une brosse douce ou d'un papier non pelucheux. Effectuer ensuite un bain dans de l'eau ultrapure suivi d'un bain d'isopropanol.

Les SR sont ensuite coupés en petites pièces d'environ 2 à 5 cm et placés dans des béchers d'hexane et/ou de dichlorométhane et/ou de pentane couverts à l'obscurité pendant 48 heures Un à trois bains successifs sont effectués et les extraits sont recombinés. Ces extraits sont passés sur des cartouches de sulfate de sodium anhydre puis concentrés à 1 mL par évaporation rotative ou autre technique d'évaporation des solvants puis repris dans un solvant adapté à la technique d'analyse choisie (souvent de la GC pour les composés échantillonnés par SR).

Remarque

Les solvants usuels sont le dichlorométhane, le pentane et l'hexane utilisés seuls ou en mélange en fonction des composés à extraire.

■ Expression des résultats

Après analyse de l'éluat, la concentration dans le milieu est calculée par l'équation suivante où C_e est la concentration dans l'éluat, d le facteur de dilution de cet éluat, V_e le volume de l'éluat avant dilution (en général 1 mL), R_s le taux d'échantillonnage (disponible pour quelques centaines de composés dans les publications scientifiques du domaine en $L.j^{-1}$), et t le temps d'exposition de l'échantillonneur dans le milieu en jours.

$$C_w = \frac{C_e \times d \times V_e}{R_s \times t}$$

Remarque

Il est important de respecter l'homogénéité des unités dans cette équation. Pour un résultat en $\mu g.L^{-1}$, C_e doit être en $\mu g.L^{-1}$, R_s en $L.j^{-1}$, t en jours et V_e en L.

1.2.9 Précautions nécessaires pour la quantification *in situ*

Bien que le principe des échantillonneurs passifs soit maintenant éprouvé, l'expérience montre que la quantification des composés par ces méthodes peut être altérée à différents niveaux du processus.

Contaminations

Pour toute méthode analytique, la contamination des échantillons au cours du processus va limiter sa sensibilité. Bien que l'échantillonnage passif soit effectué *in situ*, cette méthode n'échappe pas à cette règle car nécessite plusieurs manipulations propices à l'introduction de contaminations (montage/démontage des échantillonneurs, élution…). Ainsi, afin de disposer d'une méthode suffisamment sensible pour l'étude des composés présents à l'état de traces dans l'environnement, certaines précautions sont nécessaires.

Il convient d'une part d'utiliser du matériel décontaminé. Une décontamination préalable par un solvant organique adéquat est recommandée dans le cadre de l'étude de micropolluants organiques alors qu'une décontamination à l'acide est nécessaire pour l'étude des micropolluants minéraux. D'autre part, l'ensemble des réactifs utilisés (et plus particulièrement ceux pour l'élution) doivent être de pureté analytique (type « suprapur »). Malgré ces précautions, il est très difficile de s'affranchir de toute contamination, particulièrement pour l'étude des métaux qui sont des composés ubiquistes. Ainsi, il est recommandé pour chaque déploiement d'utiliser des échantillonneurs témoins qui subiront l'ensemble du processus à l'exception du déploiement terrain (montage, transport, démontage, élution, analyse). L'analyse de ces témoins permet d'évaluer le niveau de contamination introduit et éventuellement de déterminer la limite de quantification associée à la méthode (Buzier et al., 2014).

Variation des conditions d'exposition

Les échantillonneurs sont calibrés en laboratoire selon un protocole assez simple. Pour la plupart des échantillonneurs, le taux d'échantillonnage R_S est déterminé à partir d'échantillonneurs exposés dans un mélange des composés à calibrer dans des conditions contrôlées. Pour les DGT, le coefficient de diffusion D est souvent déterminé en utilisant une cellule de diffusion.

Parfois cependant l'environnement dans lequel les échantillonneurs sont utilisés est différent des conditions de calibration. Les conditions de pH, luminosité, température, vitesse de courant ou encore la présence de biofilm varient au cours du temps et ne sont donc jamais équivalentes à celles fixées lors de ces étapes de calibration des échantillonneurs. Le taux d'échantillonnage R_s et le coefficient de diffusion D déterminés peuvent alors être différents des valeurs effectives lors de l'exposition. En effet, de nombreuses études scientifiques montrent des effets plus ou moins importants de la variation de ces conditions sur l'accumulation des composés. De plus, le type de support d'exposition est également à l'origine de modifications hydrodynamiques dans l'environnement proche de l'échantillonneur. La figure ci-dessous rassemble un certain nombre de dispositifs de pose laissant passer un flux d'eau plus ou moins important.

En première approche, il est recommandé de mesurer pendant l'exposition des échantillonneurs divers paramètres comme la vitesse de courant par exemple afin de savoir si la calibration effectuée en laboratoire est pertinente vis-à-vis du milieu étudié ou encore d'utiliser un autre échantillonneur passif comme témoin (bande de silicone dopée par exemple).

Il est également possible de corriger l'impact de ces variations environnementales par utilisation d'un composé de référence et de performance. Cette méthode a été développée par Huckins et ses collaborateurs pour le SPMD et consiste à doper l'échantillonneur avec une molécule marquée (souvent deutérée) avant son exposition. Après exposition, l'analyse de la quantité restante dans l'échantillonneur permet de calculer un nouveau taux d'échantillonnage *in situ* et de corriger ainsi les variations environnementales en appliquant une constante modifiée lors du calcul des concentrations. Cette technique est utilisée pour les SPMD, les Chemcatcher®, les LDPE, les bandes de silicone et les POCIS. Elle fonctionne très bien pour les SPMD alors que pour les POCIS et les Chemcatcher® elle fonctionne avec plus ou moins de succès en fonction des molécules analysées.

Sachant que pour un certain nombre d'échantillonneurs/molécules ces techniques de correction ne sont pas encore suffisamment performantes, il convient, comme proposé par Poulier et ses collaborateurs en 2014, d'estimer l'erreur faite sur le calcul de la concentration en condition réelle. Le calcul de cette erreur maximale permet ensuite de travailler avec le résultat en connaissance de son incertitude associée.

Ces approches sont encore étudiées et testées sur le terrain dans le but de définir des règles précises pour une détermination fiable des concentrations des contaminants dans les eaux. Néanmoins, même si seule une interprétation qualitative peut être garantie actuellement pour des déploiements *in situ*, l'échantillonnage passif est un outil performant et complémentaire de l'échantillonnage actif pour étudier la contamination des milieux aquatiques.

Méthode de référence

NF EN ISO 5667-23 (2011) Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 23 : Lignes directrices pour l'échantillonnage passif dans les eaux de surface.

1.3 Principaux renseignements à fournir pour une analyse d'eau

Chaque échantillon remis au laboratoire doit être accompagné d'une fiche terrain comprenant au moins les éléments suivants :

1- Identité du préleveur.

2- Coordonnées du demandeur des analyses.

3- Nom des personnes présentes autres que le préleveur avec visa le cas échéant.

4- Motif de la demande d'analyse : analyse initiale ou suivi régulier, pollution, intoxication, épidémie…

5- Origine de l'eau (source, puits, forage, rivière, lac, barrage…), usages (eau de consommation, eau de process, eau industrielle…), eau brute ou traitée.

6- Références exactes des échantillons prélevés, nom des points et localisations précises.

7- Date et heure du prélèvement.

8- Type de prélèvement (ponctuel, moyen…)

9- Références et caractéristiques du matériel utilisé pour le prélèvement et les analyses *in situ*.

10- Résultats des analyses physico-chimiques réalisées sur site.

11- Aspect de l'échantillon prélevé : limpidité, couleur, odeur, présence de matières en suspension…

12- Toute information sur des conditions particulières lors du prélèvement (conditions météorologiques, aspect et hydrologie du cours d'eau, état des installations…), noter également les remarques éventuelles des usagers ou témoins sur place.

13- Pour les prélèvements d'eaux souterraines, fournir les données des essais de pompage (profondeurs et diamètres des piézomètres, niveaux d'eaux avant et après essai, débits de pompage, volumes purgés, taux de renouvellement de l'eau dans les ouvrages, épaisseur des flottants si présence).

Les fiches terrain pourront utilement être complétées par d'autres informations listées au paragraphe « 1.1.8 Enregistrement »

1.4 Principales analyses à effectuer sur site

De nombreuses réactions (chimiques, physiques ou biologiques) peuvent se produire au sein d'un échantillon destiné à l'analyse, modifiant sensiblement les concentrations de certains éléments. Les principaux facteurs de variation sont associés :

– aux variations de température et de pression, influençant en particulier la solubilité des gaz dissous dans l'eau,

– à la dissolution d'anhydride carbonique, qui pourra provoquer des modifications du pH et éventuellement de la conductivité,

– à des réactions de dégazage, affectant par exemple la teneur en oxygène dissous ou encore la concentration de composés hautement volatils (Hg, cyanures, solvants chlorés, trihalométhanes…),

– à des réactions d'oxydation par l'oxygène dissous (par l'oxygène de l'air ou par celui présent dans l'échantillon), réactions qui peuvent affecter aussi bien des composés minéraux (Fe^{II} par exemple) que des molécules organiques,

– à la dissolution d'oxygène, modifiant sa teneur dans le milieu avec éventuellement des incidences sur les perturbations par oxydation,

– à des réactions de précipitation, souvent influencées par des variations de pH, elles-mêmes généralement associées à des variations de la teneur en anhydride carbonique dissous.

Nombre de ces réactions étant excessivement rapides, des modifications significatives peuvent se produire en quelques minutes. Une analyse *in situ* ou sur site s'impose donc pour certaines analyses (voir tableau « Principales analyses à effectuer sur le site »), l'analyse sur site devant

être effectuée le plus rapidement possible, au maximum dans les 5 minutes qui suivent le prélèvement. Pour d'autres éléments, ce sont les moyens de conservation des échantillons, mis en œuvre sur le site lors du prélèvement, qui garantiront une absence d'évolution des paramètres au cours du temps (cf. A-1.1).

Dans le cas des eaux destinées à la consommation humaine ayant subi un traitement de désinfection, il conviendra également d'effectuer le dosage des teneurs résiduelles en désinfectant immédiatement près le prélèvement, les réactions entre ces molécules oxydantes et les divers composés présents dans l'eau traitée (cellules bactériennes, mais aussi composés minéraux ou organiques) se poursuivant sur des durées très longues.

Principales analyses à effectuer sur le site

Paramètre	Analyse sur site indispensable	Analyse sur site souhaitable
pH	X	
Conductivité		X
Température	X	
Oxygène dissous	X	
Turbidité		X
Potentiel Redox	X	
Anhydride carbonique dissous		X
Couleur	pour les eaux souterraines riches en Fe^{II}	
Odeur	analyse qualitative si nécessaire	
Teneurs résiduelles en oxydant : Cl_2 Br_2 Chloramines O_3 $ClO_2 + ClO_2^-$	X	

Méthode de référence

NF EN ISO 5667-3. Qualité de l'eau – Échantillonnage – Partie 3 : Lignes directrices pour la conservation et la manipulation des échantillons d'eau. Juin 2004.

1.5 Détermination des connexions hydrauliques et des propriétés des aquifères : utilisation de traceurs

Les techniques de traçage destinées à mettre en évidence les connexions hydrauliques entre deux milieux reposent sur un concept simple : il s'agit de marquer l'eau à l'aide d'un traceur artificiel et d'observer l'évolution de cette entité au sein de l'aquifère, ce qui permettra de suivre son déplacement et d'étudier les caractéristiques de cette migration. La réalisation d'un essai de traçage consiste donc à injecter un traceur en un point et à mesurer, au cours du temps, l'évolution de la concentration de ce traceur dans l'eau en un ou plusieurs points de prélèvement.

De nombreuses informations techniques figurant dans ce chapitre sont extraites d'un document de référence édité en 2002 par le Groupe de Traçage de la Société Suisse d'Hydrogéologie (SSH) sous le titre « Utilisation de traceurs artificiels en hydrogéologie ».

1.5.1 Objectif des essais de traçage

Si la détermination de l'existence d'une connexion hydraulique entre deux points a constitué il y a une cinquantaine d'années l'objectif majeur des essais de traçage, la caractérisation des propriétés de transport de l'aquifère et des propriétés intrinsèques de l'aquifère prennent aujourd'hui une importance considérable.

La connaissance de la dynamique des masses d'eau présente en effet un intérêt majeur dans le domaine de l'hydrologie et de l'hydrogéologie (eaux souterraines et superficielles, gestion hydraulique de réseaux…). L'utilisation de traceurs artificiels pour marquer une eau constitue, dans ce domaine, un outil essentiel, qui permet d'apporter aux gestionnaires des informations nombreuses et variées pour la détermination des systèmes d'écoulement et la caractérisation des processus de mobilité des solutés, ainsi que pour la connaissance et la gestion hydraulique du milieu naturel et des aménagements.

Les questions majeures qui peuvent être résolues par l'usage de traceurs artificiels concernent par exemple :

– la connaissance des écoulements souterrains,

– la détermination de paramètres hydrauliques des écoulements (vitesse d'écoulement, coefficient de dispersion),

– la mise en évidence d'écoulements préférentiels,

– le cheminement et le contrôle des eaux d'infiltration,

– la détermination de l'origine des infiltrations,

– la délimitation des bassins d'alimentation pour la définition des périmètres de protection des captages,

– la délimitation des périmètres de protection des captages d'eau potable,

– la détermination de la vulnérabilité des captages d'eau potable,

– la recherche d'une connexion hydraulique entre une installation ou un cours d'eau et un captage,

– l'étude de structures aquifères en milieu fissuré,

– la détermination du temps de transfert d'un polluant (temps de séjour moyen, vitesse apparente de migration, taux de restitution), pour simuler une pollution accidentelle ou la propagation de polluants,

– la recherche de la provenance de pollutions,

– les contrôles d'étanchéité dans les réseaux,

– la recherche de fuites sur des barrages,

– la mesure des débits des cours d'eau,

– etc.

1.5.2 Précautions à prendre lors des essais de traçage

L'objectif du traçage conditionne en premier lieu les précautions et la rigueur à mettre en œuvre lors d'un essai. En effet, s'il s'agit uniquement de mettre en évidence l'existence éventuelle d'une connexion hydraulique entre deux milieux, le problème s'avère généralement simple à résoudre, mais la caractérisation des propriétés de transport d'un aquifère requiert plus d'informations car il est alors nécessaire de suivre l'évolution du traceur à la fois dans l'espace et dans le temps. Il faut dans ce cas choisir plusieurs points d'observation et mesurer, au cours du temps, l'évolution de la concentration en traceur en ces différents points.

Bien que largement utilisées, les techniques de traçage nécessitent des connaissances très spécifiques, en hydraulique, en hydrogéologie et en géologie d'une part, et dans le domaine législatif et juridique d'autre part. Elles requièrent également une bonne expérience pratique de la mise en œuvre des traceurs et de la conduite des essais. Elles se doivent donc de rester dans le domaine d'action d'utilisateurs expérimentés.

Obtenir des résultats satisfaisants à l'issue d'un essai de traçage nécessite en effet à l'expérimentateur d'avoir résolu de manière satisfaisante plusieurs problèmes spécifiques majeurs, que sont le choix du traceur adéquat, l'identification des points d'injection les plus pertinents, le choix des quantités à injecter et le choix des points et des stratégies d'échantillonnage. Paramètres stratégiques qu'il ne faut pas dissocier d'autres non moins importantes comme l'évaluation des temps de transits probables (qui conditionnent la durée d'expérimentation), les modes de dépouillement et d'interprétation des données analytiques ou encore les techniques analytiques à mettre en œuvre en fonction de la concentration du traceur, ainsi que les coûts afférents.

Le dispositif d'essai choisi *in fine* dépend d'une part de l'objectif visé, mais il doit intégrer une connaissance approfondie du terrain ainsi que des réflexions sur les connaissances géologiques et hydrogéologiques locales (milieux homogènes ou hétérogènes, présence de fracturations, porosité du milieu, nature et caractéristiques physicochimiques des matériaux…). Enfin, il devra se conformer aux procédures réglementaires (si elles existent) et gérer, si nécessaire, les procédures d'autorisation et d'information des organismes concernés et des usagers.

1.5.3 Critères de choix des traceurs

De nombreux traceurs sont couramment utilisés pour ces essais. Ils doivent présenter une bonne stabilité chimique et avoir un comportement qui se rapproche au mieux de celui de l'eau, de façon à représenter les mouvements de cette eau dans les sols saturés ou non saturés. Pour favoriser cette aptitude au transport, ils devront posséder une bonne solubilité et s'adsorber très faiblement à la surface des matériaux (faible coefficient de partage eau/matériau). Cette adsorbabilité dépend de la forme chimique du traceur et de la nature du matériau qui compose l'aquifère. Si elle est élevée, elle provoquera un retard dans la migration du traceur.

À ces considérations d'ordre géologiques et physicochimiques on se doit d'associer des données toxicologiques, qui étaient peu prises en compte il y a une vingtaine d'années et qui ont conduit à éliminer progressivement certains traceurs ou à réduire leur usage à des cas bien précis. En fait, la toxicité des traceurs pour l'homme et pour l'environnement est encore mal connue et on ne dispose que rarement de valeurs toxicologiques de référence pour les différentes molécules. Des évaluations réalisées aux États-Unis (par l'EPA, *Environmental Protection Agency*) ou encore en Allemagne (Agence fédérale pour l'environnement), montrent que les traceurs fluorescents actuellement en usage ne comportent pas de risques importants s'ils sont utilisés aux concentrations préconisées.

Au final, un bon traceur se caractérise par :

– une grande solubilité dans l'eau permettant au traceur de se disperser rapidement dans l'eau, même à basse température,

– un faible potentiel à s'adsorber et à subir un échange ionique sur le matériel de l'aquifère,

– une bonne stabilité chimique et biologique, garantissant une absence d'évolution en présence de lumière, de bactéries, d'une variation de pH ou de potentiel redox,

– une toxicité aussi faible que possible pour ne pas provoquer de risque toxique pour l'homme et avoir un impact environnemental négligeable,

– l'existence d'une méthode analytique fiable, précise (et si possible rapide et peu onéreuse), avec une très faible limite de quantification (pour suivre le traceur sur de longues distances et/ou avec des temps de séjour élevés) et présentant peu d'interférences,

– des coûts (produit et méthodes analytiques) compatibles avec les objectifs.

Mais il n'existe pas de solution unique aux problèmes de traçage et le choix d'un traceur est fortement conditionné par le contexte hydrogéologique et par l'objectif recherché.

Précisons également que certaines problématiques nécessitent la mise en œuvre d'un double ou d'un triple traçage (multitraçage).

1.5.4 Principaux traceurs utilisés

Ils sont généralement classés en 3 catégories :

– les traceurs solubles dans l'eau, parmi lesquels se trouvent :

- des sels minéraux,

• des colorants et principalement des molécules à propriétés fluorescentes,

– les particules insolubles,

– les traceurs radioactifs.

■ Sels minéraux

Les sels minéraux font partie des traceurs les plus anciens. Dans ce cas, c'est le plus souvent l'anion qui est mesuré, car le cation fait l'objet d'échange ionique avec les matériaux des sols. Au nombre de ces traceurs se trouvent actuellement :

– les ions chlorure (chlorure de sodium NaCl), qui sont mis en œuvre dans les milieux poreux très perméables et pour de courtes distances,

– les ions bromure (bromure de potassium KBr ou d'ammonium NH_4Br),

– les ions iodure (iodure de potassium KI), utilisés dans les eaux souterraines pour des temps de transit réduits,

– les sels de lithium (tels que le chlorure de lithium LiCl), le lithium étant un cation peu soumis aux échanges cationiques, et aisément analysable même à l'état de trace.

Mais dans la pratique, certains de ces sels ne sont plus utilisés que de manière occasionnelle. C'est le cas du chlorure de sodium, qui présente l'inconvénient d'une limite de détection moins bonne que certains traceurs fluorescents, avec des bruits de fond notables, associés aux teneurs préexistantes dans les eaux, ainsi qu'à des origines géologiques ou humaines.

Quelques sels, utilisés par le passé, ont fait l'objet d'interdiction d'usage en raison de leur caractère toxique. C'est le cas en particulier du dichromate de potassium, qui fut utilisé pour la mesure des débits des cours d'eau. D'autres comme les ions nitrite (sous forme de nitrite de sodium $NaNO_2$) ont été abandonnés car relativement peu stables dans les eaux naturelles et parce qu'ils participaient à l'augmentation des teneurs en azote dans les eaux naturelles. De même, les ions bromure voient leur usage se réduire, voire être totalement proscrit pour certains usages, car ils sont responsables de la formation de composés organobromés et de bromates lors de la désinfection des eaux potables par le chlore et l'ozone.

Plus récemment, l'emploi du borax ($Na_2B_4O_7$, 10 H_2O) en tant que traceur est signalé pour certaines applications, sans que les retours d'expériences soient encore suffisants.

D'un coût analytique souvent plus élevé que les traceurs fluorescents, les sels possèdent en outre une limite de détection moins bonne que les traceurs fluorescents, ainsi qu'un bruit de fond élevé lié à des origines géologiques ou humaines. Ils seront le plus souvent dédiés à des essais multitraçages, en complément des traceurs radioactifs.

■ Traceurs fluorescents

Les traceurs fluorescents constituent de loin le groupe le plus important et ils concernent aujourd'hui plus de 95 % des essais. De manipulation simple et souvent faciles à détecter à des concentrations très faibles, ils peuvent, selon les molécules trouver leur application dans différents milieux hydrogéologiques (milieu karstique, poreux ou fissuré). Cependant, certaines

molécules peuvent faire l'objet d'une interdiction d'usage dans certains pays européens en raison de leur toxicité présumée. C'est le cas de la rhodamine B, interdite en Suisse, mais pour laquelle les règles d'usage sont encore assez floues en France, même si de nombreuses instances la proscrivent pour tous les usages.

Les caractéristiques des principaux traceurs fluorescents connus, présentés dans le tableau ci-dessous (par ordre alphabétique), soulignent les possibilités et les limites de chaque molécule. Malheureusement, ces molécules existent sous différents noms commerciaux et plusieurs molécules différentes peuvent avoir la même appellation commerciale. Pour éviter les erreurs il est préférable de se référer au Colour Index (CI) de chaque molécule et de les identifier par leur dénomination la plus classiquement reconnue.

Dans cette liste, trois molécules se distinguent par leurs aptitudes élevées en tant que traceur et elles sont actuellement les plus utilisées : ce sont l'uranine (plus connue sous le nom de fluorescéine), l'éosine et la sulforhodamine G.

L'uranine (fluorescéine) représente en effet le traceur considéré comme le plus adéquat en hydrologie, en raison de son innocuité pour l'homme et l'environnement, de sa grande sensibilité de détection (de l'ordre de 1 ng/L), de sa faible tendance à l'adsorption et de sa stabilité. Associées à un coût assez modique, ces propriétés en font le traceur le plus utilisé. Comme de nombreux autres traceurs fluorescents, l'uranine est sensible à la lumière et une autre limitation concerne les eaux acides (pH < 5,5). À ces pH, en effet, la molécule devient d'une part plus adsorbable, donc moins bien restituée, et d'autre part moins fluorescente, donc difficilement détectable par fluorimétrie.

L'éosine présente également un bon potentiel, malgré une tendance à l'adsorption un peu plus élevée. Peu sensible aux variations de pH (dans une gamme de 2 à 12), il est par contre très sensible à la lumière, ce qui empêche son utilisation pour les eaux de surface. Une utilisation simultanée d'éosine et d'uranine peut conduire à des interférences analytiques en fluorimétrie.

La sulforhodamine G est sujette à l'adsorption, comme pratiquement tous les traceurs du groupe des rhodamines. Mais son innocuité pour l'homme en fait un traceur de choix pour les eaux souterraines, alors que son usage pour les eaux de surface est limité par sa toxicité sur les plantes.

Certaines autres molécules du tableau peuvent encore être employées, en privilégiant les moins toxiques d'entre elles. Ainsi le naphtionate sera utilisé, mais uniquement pour des traçages sur de courtes distances car sa faible limite de détection nécessite l'injection de quantités 10 à 20 fois plus importantes que les traceurs précédents. Il semble également être l'objet de phénomènes d'adsorption irréversible ou subir des réactions de dégradation. Son intérêt majeur est son absence de coloration même à concentration élevée, ce qui autorise son emploi pour les eaux destinées à la consommation humaine.

Toutes ces molécules fluorescentes sont détectables à l'aide d'un fluorimètre : la molécule excitée à une longueur d'onde convenable ($\lambda_{excitation}$) émet une radiation lumineuse à une longueur d'onde plus élevée ($\lambda_{émission}$), dont l'intensité est proportionnelle à la concentration.

Caractéristiques des principaux traceurs fluorescents

Dénomination (autres appellations usuelles) Colour Index CI	Toxicité*	Aptitude à l'adsorption	Détection fluorimétrique		Limite de détection	Remarques particulières
			Longueur d'onde d'excitation (nm)	Longueur d'onde d'émission (nm)		
Eosine (Eosin Y ou Acid Red 316) CI 45380	Non toxique	moyenne	512	537	très bonne	Sensible à la lumière
Naphthionate (Naphthionate de sodium ou Acide naphthionique	Non toxique	faible	323	418	moyenne	Bruit de fond élevé
Pyranine CI 59040	Non toxique	faible	460	512	moyenne	Faible taux de restitution sans doute lié à une dégradation
Rhodamine B CI 45170	Toxique	très élevée	551	576	très bonne	Usage à déconseiller
Rhodamine WT (Acid Red 388) CI	Toxique	élevée	558	583	bonne	À n'utiliser qu'à titre exceptionnel
Sulforhodamine B (Acid Red 52) CI 45100	Toxique	élevée	561	586	bonne	Limiter son usage
Sulforhodamine G (Amido-rhodamine G ou Acid Red 50) CI 45220	Non toxique	moyenne	529	548	très bonne	
Tinopal CI non disponible	Non toxique	élevée	346	435	moyenne	Bruit de fond élevé
Uranine (Fluorescéine ou fluorescéine disodique) CI 45350	Non toxique	faible	490	515	très bonne	- Considéré comme le meilleur traceur - Non utilisable à pH < 5,5

** toxicité présumée (données toxicologiques encore fragmentaires et parfois contradictoires).*

En général, ces molécules organiques possèdent un caractère amphiphile (avec des propriétés à la fois hydrophiles et hydrophobes). De plus les groupements fonctionnels sont susceptibles de se protoner et de se déprotoner en fonction du pH. Il s'ensuit des interactions complexes avec le matériel de l'aquifère, faisant intervenir l'hydrophobicité, les forces de Van der Waals, les aptitudes à l'échange ionique, des liaisons covalentes ou hydrogène, la complexation avec les métaux…

■ Les traceurs radioactifs

Les radioisotopes peuvent être utilisés comme traceurs dans la recherche hydrogéologique, où leur avantage majeur est la possibilité d'employer des concentrations extrêmement faibles. Mais les possibilités étendues qu'ils offrent ne doivent pas faire oublier que leur emploi présente des difficultés certaines. En France, leur utilisation est contrôlée par des organismes officiels et en particulier, elle est soumise à une autorisation auprès de l'Autorité de Sûreté Nucléaire qui doit statuer sur l'opportunité de leur utilisation. La manipulation des radioéléments demande en outre de résoudre des problèmes de radioprotection non négligeables et de faire appel pour les analyses à des organismes accrédités.

La tendance actuelle est donc d'éviter d'utiliser des traceurs radioactifs, même si leur emploi n'est pas interdit.

Parmi ces radioéléments se trouvent des émetteurs γ (^{24}Na, ^{51}Cr, ^{58}Co, ^{82}Br, ^{103}Ru, ^{131}I, ^{198}Au…), des émetteurs β (^{89}Sr, ^{3}H, ^{35}S…), alors que les émetteurs α sont proscrits en raison de leur radiotoxicité. D'autres méthodes enfin font appel à des traceurs préexistants dans le milieu tels que radon, radium, uranium, thorium, tritium ou encore carbone 14.

■ Les particules

En région karstique, l'utilisation de traceurs sous forme de particules solides ou colloïdales a fait l'objet d'essais depuis de nombreuses années. En raison de leur taille élevée, certaines particules ne pourront pas pénétrer dans les pores de petite taille du matériau des aquifères et elles seront de ce fait transportées plus rapidement que les substances dissoutes. Leur aptitude au transport dans les milieux poreux est similaire à celui des micro-organismes et dépend de leur taille, mais aussi de leurs propriétés de surface (structure et charge électrique). Cette spécificité leur permet en particulier de simuler le transport des micro-organismes, bien mieux que ne le font les traceurs solubles.

Les bactériophages (ou phages), sont des virus qui ne s'attaquent qu'aux bactéries, et comme tous les virus, ils sont incapables de se reproduire par eux-mêmes. Un traitement avant injection prévient tout risque de reproduction ou de dissémination dans l'aquifère. Leur taille se situe entre 0,01 et 0,5 μm. Ils présentent une bonne stabilité, en survivant dans les aquifères pendant quelques semaines. Leur utilisation conduit généralement à des taux de restitution bien meilleurs en milieu karstique qu'en milieu poreux. L'utilisation de bactériophages doit donc être réservée aux aquifères très perméables (conductivité hydraulique de 10^{-2} à 10^{-3} m/s) et à de faibles distances. Par contre, ils sont très fortement retenus dans la zone non saturée du sol et dans les sédiments peu perméables.

Chaque type de phage a comme hôte une espèce spécifique de bactérie et c'est sur cette affinité pour une bactérie particulière que repose la technique analytique. En laboratoire, il est possible de différencier plusieurs phages, ce qui autorise le recours aux multitraçages.

Plus récemment, des microsphères fluorescentes ont été utilisées comme traceur en hydrologie et on ne dispose à ce jour que de retours d'expériences insuffisants. Leur aptitude au transport semble équivalente à celle des bactériophages. Sphères microscopiques et disponibles dans différents diamètres (généralement de l'ordre de 1 μm), ces particules sont le plus souvent composées d'une structure en polystyrène, dont la surface est revêtue d'un film de matière fluorescent, ce qui permet leur comptage par microscope à fluorescence. Cette technique analytique exclut l'usage de ces microsphères pour des essais de routine.

L'emploi de spores tel que *Lycopodium clavatum* (d'un diamètre d'environ 30 μm et d'une densité légèrement supérieure à celle de l'eau) ou d'ADN de synthèse pour des traçages est signalé par certains auteurs. Pour les spores, leur taille élevée limite leur utilisation aux traçages dans des systèmes karstiques. Quant à l'ADN, le codage de la chaîne ADN permettrait de disposer d'une infinité de traceur, mais l'inconvénient majeur réside dans sa taille (diamètre de l'ordre de 20.10^{-4} μm très inférieur à la longueur qui pour l'ADN synthétique est de l'ordre de quelques μm).

■ Autres traceurs

Des composés organiques de type benzoates et fluorobenzoates sont également cités en tant que traceurs. Il a été montré qu'ils sont très mobiles si le pH de la solution saturée du sol est supérieure d'au moins 2 unités à celle de pKa du traceur concerné. Mais des phénomènes de sorption peuvent se produire en présence de grandes quantités d'argiles, de matières organiques ou d'oxydes de fer. Concernant la toxicité pour les organismes aquatiques, elle semble faible, mais elle augmente avec le taux de fluoration des fluorobenzoates. Bien que de nombreux composés de cette classe aient été utilisés depuis 1980, le seul composé encore cité à ce jour est le m-TFMBA (acide méta-trifluorométhylbenzoïque), avec un usage limité à des applications dans des forages profonds.

Dans le domaine des eaux usées, on recommande généralement l'usage du colorant bleu de méthylène, très soluble et à la coloration très intense.

1.5.5 Techniques d'analyse des traceurs

Les techniques de traçage ont largement bénéficié du développement des méthodes instrumentales d'analyse. Les mesures sont progressivement devenues plus rapides, plus simples et plus sensibles. L'abaissement des limites de quantification permet actuellement de réduire significativement les quantités de traceurs utilisées.

Les méthodes varient selon les traceurs et si les analyses de laboratoire prédominent, des analyseurs de terrain sont parfois disponibles, autorisant dans certains cas un suivi en continu du traceur (cf. tableau ci-dessous).

Type de traceur	Technique analytique	
	En laboratoire	Sur le terrain
Sels minéraux (anions ou cations)	– Inductively coupled plasma (ICP) – Spectrométrie d'absorption atomique – Photométrie de flamme (pour Li) – Chromatographie ionique	Pas de matériel adapté
Molécules fluorescentes	– Spectrofluorimètre – Chromatographie liquide haute performance avec détecteur fluorimétrique	Fluorimètre de terrain (mesures en continu possibles)
Particules Bactériophages Microsphères fluorescentes	Culture et dénombrement sur milieu nutritif adapté Comptage avec microscope à fluorescence	Pas de matériel adapté
Traceurs radioactifs	– Compteurs proportionnels avec détecteurs pour comptage alpha et bêta – Appareil de scintillation liquide – Spectromètre gamma – Spectromètre X	Mesure rarement possible sur site, même s'il existe des spectromètres gamma portables

Pour l'ensemble des méthodes présentées pour les sels et les molécules fluorescentes, le suivi analytique nécessite la réalisation préalable d'une courbe d'étalonnage donnant la réponse de l'appareil en fonction de la concentration en traceur.

Dans le cas des traceurs fluorescents, l'existence d'appareillages de terrain constitue un avantage certain en fournissant immédiatement les données obtenues, mais avec des limites de détection moins bonnes que les appareillages de laboratoire et la possibilité d'interférences. Mais ils permettent des mesures de fluorescence en continu et *in situ*, aussi bien dans les eaux de surface que dans les forages. En général on utilisera ces appareillages de terrain en complément des analyses de laboratoire.

1.5.6 Interprétation des essais de traçage

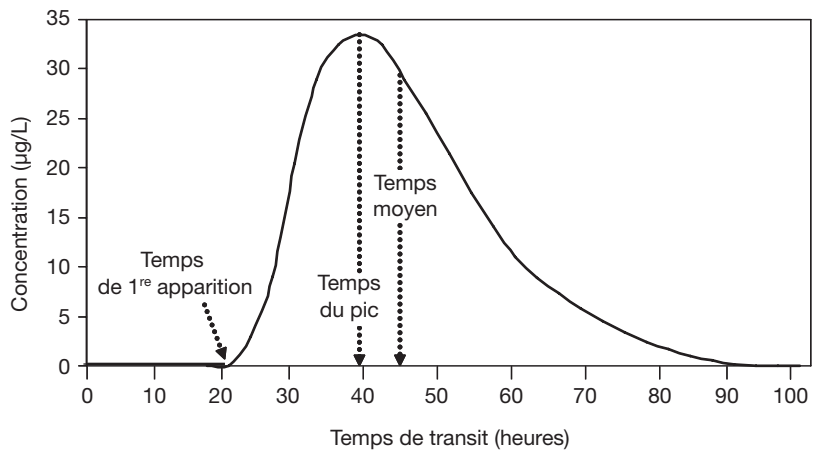
Un des objectifs majeurs des essais de traçage consiste à déterminer le temps de séjour (ou temps de transit de l'eau à travers un milieu donné et donc de déterminer sa vitesse d'écoulement.

Dès que le traceur est injecté au point d'injection choisi, on procède donc au cours du temps à des prélèvements aux différents points d'échantillonnage choisis. Pour chaque point d'échantillonnage l'analyse permet l'obtention de différents paramètres. Le premier concerne la courbe dite

courbe de restitution du traceur (voir figure ci-dessous), qui représente la concentration en traceur en fonction du temps passé après l'injection.

– le temps de transit minimum ou temps de 1re apparition du traceur,

– le temps de transit du pic t_{pic}, qui correspond au temps pour lequel la concentration en traceur détectée est maximale,



Exemple de courbe de restitution d'un traceur en un point d'échantillonnage

Dans le cas d'un multitraçage, on représentera au cours du temps la concentration de chacun des traceurs, qui met en évidence les caractéristiques de transport, avec des dispersions plus ou moins importantes selon le traceur.

En intégrant les quantités de traceur figurant sur cette courbe de restitution, il est possible de tracer une courbe de restitution cumulée (quantité restituée en fonction du temps), qui indique la quantité de traceur ayant transité en un point donné au cours du temps.

Le taux de restitution se calcule quant à lui par le rapport de la quantité de traceur restitué au point d'observation sur la quantité totale injectée. Un taux de restitution nul ne signifie pas obligatoirement une absence de connexion hydraulique entre les points d'injection et le point d'échantillonnage. Il peut provenir d'une période d'observation trop courte, d'une trop faible quantité de traceur, d'un traceur qui s'adsorbe irréversiblement dans les conditions de l'aquifère (pH, porosité, teneur en matière organique…), ou encore d'une dispersion du traceur dans une zone inaccessible au point d'échantillonnage choisi.

Mais les essais de traçage sont aussi employés pour déterminer la distribution spatiale d'une dispersion, par exemple lors de la simulation d'un évènement polluant. Dans ce cas, des systèmes de traitement des données plus élaborés seront mis en œuvre pour exploiter les résultats obtenus aux différents points d'échantillonnage

Remarques

– Avant tout essai de traçage, il est important de se renseigner sur les éventuels essais déjà effectués antérieurement sur le même site, certains traceurs pouvant conduire à la présence de résidus stables sur une longue période,

– En zone non saturée, les essais de traçage sont beaucoup plus difficiles à maîtriser qu'en zone saturée, et peuvent conduire à des résultats négatifs, car ils sont dépendants des précipitations naturelles et une forte adsorption du traceur dans les sols non saturés peut conduire à de grandes pertes. Outre le choix du traceur, un rinçage abondant du point d'injection avant et après l'ajout du traceur s'avère indispensable,

– Les traceurs sont sensiblement les mêmes pour les eaux souterraines et les eaux superficielles. Il faut cependant prendre en compte de possibles phénomènes de dégradation en eaux superficielles (photodégradation en particulier),

– Pour des traçages dans les eaux usées, on évitera l'emploi de traceurs fluorescents qui contribuent à l'accumulation d'une contamination de base en traceur, ce qui pourra être préjudiciable pour des traçages ultérieurs dans les eaux superficielles ou souterraines,

– On recommande l'utilisation du bleu de méthylène, très soluble dans l'eau et au fort pouvoir colorant.

– Pour les opérations de désinfection des eaux en cours de potabilisation, la notion de t_{1q} (cf. D.4.2) est souvent utilisée. Elle correspond à la restitution de 10 % de la quantité de traceur, détectée au point d'échantillonnage.

1.6 Mesure des débits

Pour plus de détails, le lecteur pourra être renvoyé au guide technique ONEMA/IRSTEA (2011).

1.6.1 Mesure des hauteurs d'eau

La mesure des hauteurs d'eau (limnimétrie) ou de la variation d'un plan d'eau s'effectue généralement de manière discontinue par la lecture d'une règle graduée (échelle limnimétrique) fixée sur un support. Pour connaître en continu les variations d'un plan d'eau, on utilise des limnigraphes qui fournissent un enregistrement continu des variations du niveau d'eau dans la rivière en fonction du temps.

■ Le limnimètre

Le limnimètre est l'élément de base des dispositifs de lecture et d'enregistrement du niveau de l'eau : il est constitué par une **échelle limnimétrique** (règle ou une tige graduée), placée verticalement ou inclinée, permettant la lecture directe de la hauteur d'eau à la station. Si l'échelle est inclinée, la graduation est corrigée en fonction de l'angle d'inclinaison avec la verticale. La lecture de l'échelle limnimétrique se fait généralement au demi-centimètre près. Le zéro de l'échelle doit être placé au-dessous des plus basses eaux possibles dans les conditions de creusement maximum du lit dans la section de contrôle, pour éviter d'avoir des cotes négatives (par exemple des hauteurs d'eau négatives après érosion, ce qui n'empêche pas l'établissement d'une courbe de tarage et le calcul des débits).