Rp-50602

DOCUMENT PUBLIC

Règles de l'art pour les prélèvements d'eau souterraine à des fins d'analyse des nitrates

Etude réalisée dans le cadre des opérations de Service public du BRGM 00-EAU-514

décembre 2000
BRGM/RP-50602-FR

BRGM
L'ENTREPRISE AU SERVICE DE LA TERRE

Mots clés : règles de l'art, prélèvement d'eau souterraine, analyse, nitrates, normes

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

L. Chery, J. Barbier, P. Maget, J.F. Vernoux (2000) - Règles de l'art pour les prélèvements d'eau souterraine à des fins d'analyse des nitrates, rapport BRGM/RP-50602-FR, 46 pages, 1 figure, 3 tableaux

© BRGM, 2000, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Sommaire

Introduction 7

1 Phase initiale 8

2 Rappel sur l'existant en matières de guides sur les prélèvements en France 11

2.1 Documents normatifs 11
2.2 Documents de référence français 12
2.3 Bibliographie à l'étranger 12

3 Règles de l'art pour l'échantillonnage d'une eau souterraine. 14

3.1 Les archives du prélèvement : le bordereau d'échantillonnage 15
3.1.1 Les eaux de source 15
3.1.2 Les eaux prélevées en puits ou en forages 15
3.2 Les modalités de prélèvement 17
3.2.1 L'influence des paramètres hydrauliques du puits 17
3.2.2 La mesure du niveau d'eau 18
3.2.3 La purge des puits 18
3.2.4 Le volume de purge 19
3.2.5 La purge dans les puits à remontée lente 21
3.2.6 Les appareils et les méthodes de purge 21
3.3 Les matériels et techniques de prélèvement 22
3.3.1 Choix d'un appareil de prélèvement 22
3.3.2 Comparaison des appareillages 26
3.4 Les mesures in-situ des principaux paramètres physico-chimiques 26
3.4.1 Température 26
3.4.2 Conductivité 26
3.4.3 pH 27
3.4.4 Eh ou potentiel d'oxydo-réduction 27
3.4.5 Oxygène dissous 27
3.4.6 Autres dosages de terrain 28
3.5 La filtration des prélèvements 28
3.6 Le conditionnement des échantillons prélevés 30
3.6.1 Le choix des récipients 30
3.6.2 Le nettoyage des récipients 33
3.6.3 Le remplissage des flacons 35

3.7 Les techniques de préservation des échantillons 35
3.7.1 Les agents de préservation 35
3.7.2 Réfrigération ou congélation des échantillons 36
3.8 Assurance qualité et contrôle qualité 36
3.9 L'analyse des échantillons 37

4 Conseils pratiques pour la phase de prélèvement 40

5 Bibliographie 42

Liste des illustrations

FIGURES

Fig. 1 - Exemple de fiche pour informations sur des prélèvements dans un puits.

TABLEAUX

Tabl. 1 - Protocole général d'échantillonnage de l'eau souterraine
Tabl. 2 - Comparaison des différents systèmes de prélèvement d'eau dans une nappe
Tabl. 3 - Matrice de l'aptitude de différents appareils de prélèvement à la mesure de différents paramètres de l'eau souterraine

Introduction

Afin de préparer la 3eme campagne de surveillance de la teneur en nitrates des eaux douces, pour la mise à jour des zones vulnérables, la DIREN d'Ile-de-France a sollicité le BRGM dans le cadre de ses actions d'appui scientifique et technique aux services chargés de la police de l'eau

Le BRGM a été chargé d'établir une proposition d'analyse technique visant à définir la représentativité des prélèvements en nappe d'eau souterraine en vue du dosage des nitrates. Le projet de circulaire interministérielle ne mentionnant pas le protocole de prélèvement pour les ouvrages abandonnés ou inactifs, le BRGM a également été chargé de transmettre à la DRASS et à la DIREN des éléments sur les Règles de l'Art en la matière.

Ce document présente donc les règles à suivre pour des prélèvements d'eau souterraine pour le dosage des nitrates :

- Phase initiale : choix préalable de l'ouvrage.
- Phase de terrain : modalités de prélèvement.

On distingue 3 types d'ouvrages : le forage, le puits, la source captée. Leurs caractéristiques propres font que les prescriptions pour les prélèvements seront parfois différentes.

En ce qui concerne les prélèvements dans un forage ou un puits, 2 procédés sont possibles :

- le prélèvement en surface, en procédant à un pompage.
- le prélèvement au fond, à l'aide d'un préleveur (bouteille à clapet, ...).

Le choix du captage et l'intervention sont différents dans ces deux cas. Nous traiterons le premier qui est le plus facile à mettre en œuvre pour le prélèvement et qui est le plus employé.

1 Phase initiale

Il s'agit de choisir le point de prélèvement qui doit être représentatif pour l'objectif recherché, ou de contrôler cette représentativité si le point est déjà désigné.

Une recherche documentaire auprès du BRGM (Banque du Sous-Sol), de la DDASS dans le cas d'un ancien captage d'eau potable, du Maître d'ouvrage, sera complétée par une visite du site.

Cette phase comprend les points suivants :

- **Vérification du niveau géologique** visé :

Le document est la coupe géologique validée du forage.
A noter que la coupe n'existe pas pour les puits ; il faut alors interpréter la géologie locale.

Pour une source, il ne faudra pas confondre le réservoir alimentant la source et la formation à l'émergence de celle-ci.

- **Vérification du niveau capté** :

Pour un forage, on recherchera sur la coupe technique :
- les cotes des crépines (base et sommet),
- la base de la cimentation du tube de soutènement.

On se réfèrera à la coupe originale (coupe du foreur) ; l'erreur la plus fréquente est la confusion entre la base de la cimentation et le sommet des crépines (l'eau d'un niveau supérieur peut s'infiltrer derrière une colonne non cimentée).
On veillera à l'unicité de l'aquifère capté et on écartera les captages mixtes.

Pour un puits, on considèrera la totalité de la coupe géologique, puisque ce type d'ouvrage, de par sa conception, peut absorber les eaux depuis la surface du sol.
Par contre, on notera la hauteur de pénétration du puits dans l'aquifère par rapport à l'épaisseur de la formation, car il n'intéresse habituellement que la partie supérieure d'un aquifère.

- **Recherche des causes de l'abandon** :

On s'adressera à la DDASS ou au Maître d'ouvrage.
On éliminera ainsi les forages endommagés (colonne perforée, ciment dégradé, ensablement, ...) où l'eau ne serait plus représentative de l'objectif recherché.

- **Indication de l'équipement de l'ouvrage** :

S'il y a une pompe en place : est-elle en état de fonctionner ? a-t-elle son alimentation en énergie ? quel est son débit ?
Dans un forage, si une pompe est hors-service, elle peut obstruer le tube et introduire des éléments parasites dans l'eau.

S'il n'y a pas de pompe en place :
Pour un forage, il faut prévoir une pompe et son alimentation.
On privilégiera une installation fixe sur un forage non équipé. En effet, l'utilisation d'un matériel mobile servant pour plusieurs forages peut altérer la composition de l'eau par influence de l'eau du pompage précédent ou par contamination du matériel posé au sol ou dans une benne.
Ceci est important pour les analyses où la teneur en nitrates varie très peu.
Sur les forages en petit diamètre, on envisagera l'installation de pompe à inertie où seul le tuyau d'exhaure reste dans le trou.

Pour un puits, on tiendra compte du grand volume d'eau à évacuer pour le débit de la pompe à installer, pour diminuer le temps de pompage.

- **Détermination de l'accessibilité** :

- Facilité d'accès pour un véhicule.
- Lieu de prélèvement (robinet, ...) ; il doit être le plus proche possible de l'ouvrage.
- Facilité d'ouverture de l'ouvrage (capot, dalle, ...) si l'ouvrage n'est pas équipé.
- Espace libre pour la pompe (cas des forages avec pompe hors d'usage).
- Convention avec le propriétaire et accord du locataire ou gestionnaire
- Modalités d'accès : coordonnées de la personne à prévenir (téléphone, ...), jours et horaires, clé, ...

- **Analyse de l'état de l'ouvrage, lors de la première visite :**

- Contrôle de fond (remblaiement éventuel du trou).
- Vérification de la piézométrie (pour la longueur d'un tube d'exhaure éventuel).
- Etat du tube (desquamation et chute d'écailles ferrugineuses dans un forage).
- Aspect de la surface de l'eau (déchets flottants, liquide allochtone, ...).

Ces deux derniers points peuvent altérer la composition de l'eau. Dans tous les cas, un pompage sera nécessaire avant d'effectuer le premier prélèvement.

Pour une source, on notera la position du griffon où le prélèvement sera fait.

- **Analyse de l'environnement** :

Si l'aquifère à tester est vulnérable, il faut s'assurer de l'absence de risque de pollution par des facteurs locaux (rejet d'eau pluviale, cuve de fioul à proximité, ...). Cette remarque est particulièrement importante pour un puits.

Pour une source où la ressource est affleurante, cette analyse portera sur un domaine plus étendu, mais en amont seulement.

- **Proposition de travaux** :

- pour la préservation de l'ouvrage, afin de se protéger de toute contamination pour les prélèvements prévus : capot de fermeture, réfection d'une margelle, ...
- pour la mise en place éventuelle d'une pompe (voir ci-avant).

Cette phase se terminera par la composition d'une **fiche signalétique**, ou de deux suivant les deux objectifs :

- au dépouillement, pour une bonne interprétation des résultats,
- sur le terrain, pour l'agent devant préparer le prélèvement.

2 Rappel sur l'existant en matières de guides sur les prélèvements en France

Ce chapitre présente un inventaire succinct des documents consultables sur les techniques de prélèvements des eaux en vue de leur analyse. De nombreux documents existent. Seule une liste triée de la bibliographie internationale est indiquée. Au niveau français, ce qu'il faut surtout retenir, c'est l'existence de normes AFNOR qui actuellement sont en vigueur, et font loi. Ces documents sont principalement des recommandations mais ne permettent pas de rentrer dans les détails pratiques en terme de modes opératoires. Le lecteur s'intéressera alors aux guides méthodologiques très appliqués pour une problématique donnée.

De nombreux guides existent notamment sur les suivis soit de sites pollués, soit de sites industriels (cf. documents BRGM). L'actuelle mise en place des réseaux qualité (Suivi de la qualité des eaux souterraines. Approche méthodologique. Critères de définition des réseaux de surveillance. Rapport BRGM R38954) permettra de faire un bilan sur les paramètres à échantillonner et analyser pour chaque type de réseau. C'est l'objectif du futur Manuel et Méthodes à paraître en 2001, qui donnera une vue d'ensemble sur l'existant en France.

La majorité des recommandations indiquées ci-après sont extraites de ce futur document : Contrôle et échantillonnage des eaux souterraines. Guide pratique. A paraître

2.1 DOCUMENTS NORMATIFS

Normes AFNOR (reproduisant les normes internationales ISO)

Norme ISO 5667-1 T90-511 septembre 1988 – Essais des eaux. Echantillonnage. Guide général pour l'établissement des programmes d'échantillonnage.

Norme ISO 5667-2 T90-512 septembre 1988 – Essais des eaux. Echantillonnage. Guide général sur les techniques d'échantillonnage.

Norme ISO 5667-3 T90-513 septembre 1988 - Essais des eaux. Echantillonnage. Guide général pour la conservation et la manipulation des échantillons.

Norme T90-100 août 1972 – Essais des eaux – Echantillonnage. Précautions à prendre pour effectuer, conserver, et traiter les prélèvements.

Elles sont actuellement publiées dans le recueil de normes françaises, 1997 – Qualité de l'eau. Tome 1 Terminologie, échantillonnage et évaluation des méthodes. 2ème édition, environnement. AFNOR

2.2 DOCUMENTS DE REFERENCE FRANÇAIS

Degrémont - Mémento technique de l'eau.

Rodier – L'analyse de l'eau, eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 7 ème édition.

BRGM, 1994 – Surveillance de la qualité des eaux souterraines. Mise en place de piézomètres de contrôle – cas des établissements à risques. BRGM R38182 SGR/BRE, 22p.

BRGM, 1996 – Conception d'un réseau de surveillance de la qualité des eaux souterraines au droit d'un centre de stockage de déchets, ultimes ou non. Guide méthodologique. Rapport BRGM R38 663, 78p.

BRGM, 1997 – Gestion des sites (potentiellement) pollués. La politique nationale en matière de traitement et de réhabilitation des sites et sols pollués. Le pré-diagnostic. Le diagnostic initial (étude des sols). La méthode nationale d'évaluation simplifiée des risques. Version 1. Ministère de l'Environnement.

LALLEMAND-BARRES A., 1987 – Méthodologie et contrôle d'une pollution ponctuelle affectant les eaux souterraines. Rapport BRGM 87 SGN 463 EAU.

LALLEMAND-BARRES A., 1993 – Guide pratique d'échantillonnage des eaux souterraines. Rapport BRGM R37390 108p.

2.3 BIBLIOGRAPHIE A L'ETRANGER

Barcelona M.J., Gibb J.P., Miller R.A., 1983 – A guide to the selection of materials for monitoring well construction and groundwater sampling. Illinois State Water Survey, Champaign, Illinois, USWS, Contract Report 327.

Barcelona M.J., Gibb J.P., Helfrich J.A., 1985 – A laboratory evaluation of groundwater sampling mechanisms. Groundwater Monitoring Review, Spring 1984.

Barcelona M.J., Gibb J.P., Helfrich J.A., Garske E.E., 1985 – Practical guide for groundwater sampling. EPA 600 2-85/104.

Barcelona M.J., Helfrich J.A, 1986 – Well construction and purging effects on groundwater samples. Envir. Sc. And Technology, vol.20, n°11.

Gibb J.P., Schuller R.M., Griffin R.A., 1981 – Procedures for the collection of representative water quality data from monitoring wells Co-operative Groundwater report 7, Illinois State Water and geological Surveys.

Keith L.H., 1988 – Principles of environmental sampling. ACS professional reference book.

Nacht S.J., 1983 – Groundwater monitoring system considerations. Water monitoring review, summer 1983.

Nacht S.J., 1983 – Monitoring sampling protocol considerations. Water monitoring review, spring 1983.

Nielsen D.M., Yeates G.L., 1991 – Practical handbook of groundwater monitoring. Nielsen (Ed. Lewis publishers, NWWA).

Pettyjohn W.A., Dunlap W.J., Cosby R., Keeley J.W., 1981 – Sampling groundwater for organic contaminants. Groundwater, vol.19, n°2.

Ridge T., Seif J.M. 1996 – Groundwater monitoring guidance manual. Commonwealth of Pennsylvania. Department of environmental protection.

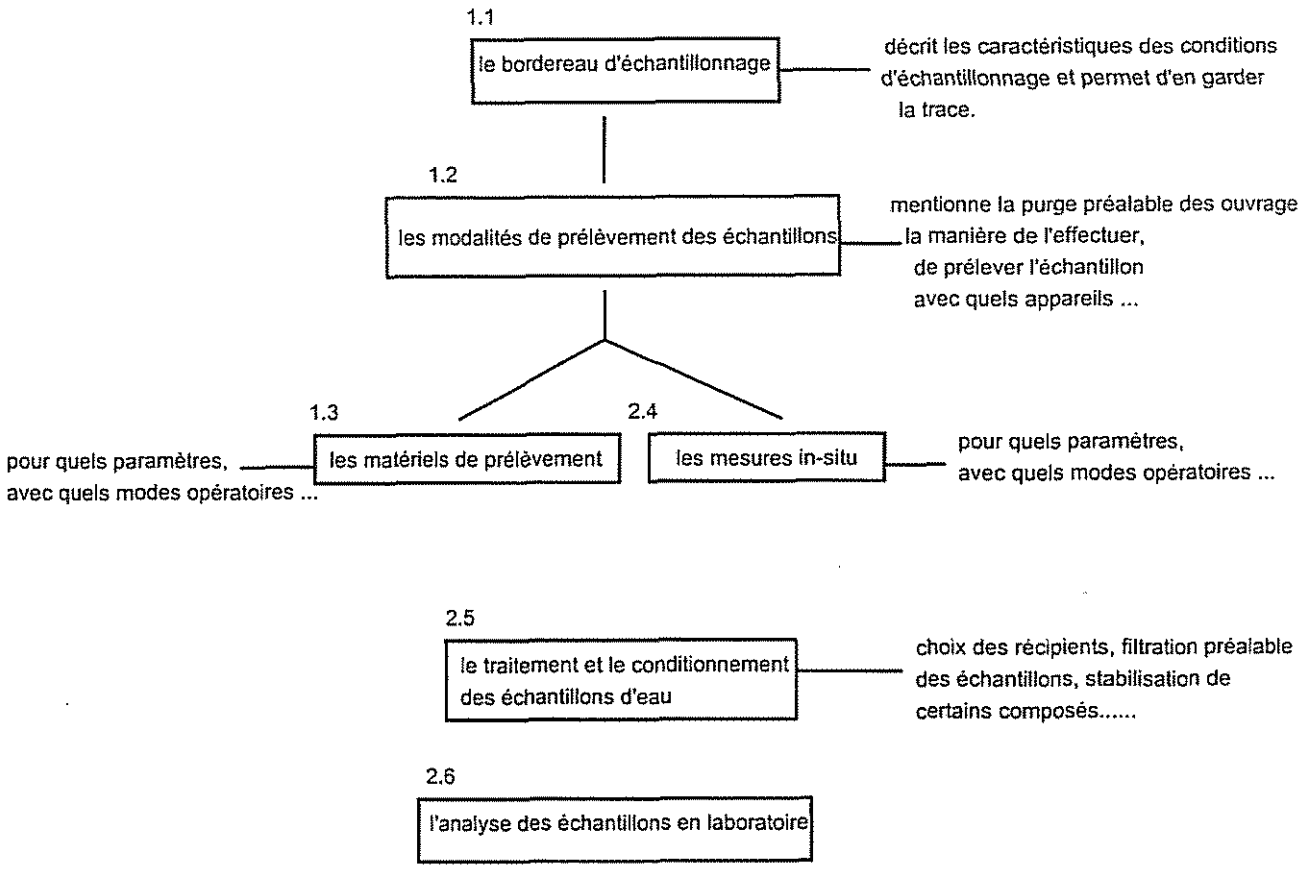
Scalf M.R., McNabb J .F., Dunlap W.J., Cosby R.L., Fryberger J.S., 1981 – Manual groundwater sampling procedures. National Water Well Association

Schuller R.M., Gibb J.P., Griffin R.A., 1981 – Recommended sampling procedures for monitoring well. Groundwater Monitoring Review, vol.1, n°2.

3 Règles de l'art pour l'échantillonnage d'une eau souterraine.

L'échantillonnage est constitué d'un ensemble d'actions ou d'étapes, dont les qualités individuelles contribuent à la qualité finale de la mesure. Le tableau synoptique donné ci-après est une illustration de ces différentes étapes.

L'ECHANTILLONNAGE DES EAUX SOUTERRAINES



3.1 LES ARCHIVES DU PRELEVEMENT : LE BORDEREAU D'ECHANTILLONNAGE

Des mesures correctement réalisées comportent une description écrite des procédures, non seulement d'analyse, mais aussi de prélèvement.

3.1.1 Les eaux de source

L'AFNOR insiste sur les procédures de prélèvement d'eaux de source (norme ISO 5667/2-1982 (F), § 6.1, identification et enregistrement, généralités) :

Identification et enregistrement (6)

Généralités (6.1)

L'origine de l'échantillon et les conditions dans lesquelles il a été prélevé doivent être enregistrées et fixées à la bouteille immédiatement après remplissage. Une analyse d'eau n'a qu'une valeur limitée si elle n'est pas accompagnée d'informations détaillées sur l'échantillon qu'elle présente.

Des notes sur carnets sont très intéressantes pour des recherches de projet-type de qualité d'eau, mais de tels carnets peuvent facilement être mal rangés ou perdus. Les notes sur carnet ne doivent jamais être utilisées pour remplacer les informations détaillées accompagnant l'échantillon du point de prélèvement aux tableaux de résultats des analyses.

Le minimum d'informations exigées dépendra de l'utilisation finale des données.

Eaux souterraines (6.3)

Les informations suivantes, au moins, doivent être données :

Situation géographique
Profondeur de l'échantillon
Taille de la source
Diamètre de l'enveloppe
Nature du traitement préliminaire
Méthode de prélèvement
Terrains d'où provient l'eau
Niveau d'eau
Production de la source
Principal usage de l'eau
Nom de la personne qui a effectué le prélèvement
Date du prélèvement
Aspect du prélèvement au moment de celui-ci.

Informations supplémentaires (6.4)

La présence ou l'absence de conservateurs ou stabilisateurs doit être indiquée.

A ces renseignements devraient utilement être jointes les observations concernant, s'il y a lieu, la couleur et l'odeur des échantillons, ainsi que toutes remarques sur les conditions de prélèvement ou sur l'environnement autour du point d'eau.

3.1.2 Les eaux prélevées en puits ou en forages

Dans le cas de prélèvement sur des puits, il est nécessaire de noter des renseignements supplémentaires. Aux Etats-Unis par exemple, l'EPA (Environmental Protection Agency) détaille les principales étapes du protocole d'échantillonnage à retenir (tabl.1) (Barcelona *et al.*, 1985). Selon ces recommandations, il est important de noter les informations suivantes (Fig. 1) :

- date et heure d'échantillonnage, lieu du prélèvement ;
- nom des personnes ayant échantillonné ;
- conditions météorologiques ;
- profondeur et diamètre du puits ;
- matériaux présents dans l'ouvrage (tubage) ;
- type de pompe et de conduites utilisées ;
- laboratoire destinataire du prélèvement.

Par ailleurs, il faut enregistrer :

- le niveau de l'eau avant l'échantillonnage, le volume et le débit de purge ;
- la collecte de l'échantillon, comprenant la mesure des paramètres de purge, la conservation des échantillons, les manipulations effectuées, ainsi que l'élaboration du bordereau de suivi.

Nom du site :					Date :				
N° du puits : N° échantillon :	Profondeur du puits :		Diamètre du puits :		Matériau tubage :				
Equipe d'opérateurs :									
Type de pompe :			Tubes :						
Conditions météo :									
Heure	Niveau d'eau	Volume retiré (purge)	Volume pompé	Débit pompage	Echant. Début/Fin	T°	Eh	pH	Conductivité
Echantillon délivré à					Par		le (date)		

Fig. 1 - Exemple de fiche pour informations sur des prélèvements dans un puits.

ÉTAPE	OBJECTIF	RECOMMANDATIONS
Mesures hydrogéologiques	Déterminer le niveau de l'eau	Mesurer le niveau de l'eau à ± 0,3 cm
Purge du puits	Elimination ou isolation de l'eau stagnante qui, sinon, perturbe la représentativité de l'échantillon	Pomper l'eau jusqu'à ce que les paramètres pH, T°, conductivité, Eh soient stabilisés, jusqu'à ± 10 % de deux volumes de puits pompés
Collecte des échantillons	Collecte avec perturbation minimale de la chimie	Débits de pompage limités à 100 ml/mn pour organiques volatils et paramètres sensibles aux gaz
Filtration - Conservation	La filtration permet de déterminer les constituants solubles et est une forme de conservation. Elle doit être faite sur le terrain aussitôt que possible après la collecte	**Filtrer pour :** métaux traces, anions inorganiques et cations, alcalinité. **Ne pas filtrer pour :** COT, HOT, composés organiques volatils, pour autres organiques seulement si nécessaire
Déterminations sur le terrain	Analyses sur le terrain pour certains paramètres : gaz, alcalinité, pH	Les échantillons pour détermination des gaz, alcalinité, pH, doivent être analysés sur le terrain
Blancs terrain/standards	Ces blancs et standards permettront de corriger les résultats des analyses pour variations après collecte : conservation, stockage, transport	Au moins un blanc et un standard doivent être faits sur le terrain pour chaque paramètre sensible, chaque jour de prélèvement. Des échantillons témoins sont aussi recommandés en vue des questions d'Assurance et de Contrôle de la Qualité.
Stockage des échantillons/ Transport	Réfrigération et protection des échantillons doivent minimiser l'altération des échantillons avant analyse	Il est recommandé d'agir en fonction des temps maximaux de conservation. Indiquer soigneusement les durées réelles de conservation

Tabl. 1 - Protocole général d'échantillonnage de l'eau souterraine (d'après Barcelona* et al.*, 1985).

3.2 LES MODALITES DE PRELEVEMENT

3.2.1 L'influence des paramètres hydrauliques du puits

Afin de pouvoir interpréter les résultats obtenus après un prélèvement, il est nécessaire de disposer d'informations sur les caractéristiques hydrogéologiques et hydrauliques de l'aquifère autour du point d'eau. Une connaissance de la perméabilité est souhaitable, à cause de ses implications sur le transfert des polluants et sur la fréquence des mesures à effectuer. Malheureusement les essais de pompage sur puits ne fournissent que la transmissivité, c'est donc ce paramètre qui est le mieux connu. Les techniques mises en

œuvre à cet effet sont connues des hydrauliciens et hydrogéologues, elles ne sont pas rappelées ici (Castany, 1982 ; Genetier, 1984). La connaissance de la transmissivité est également utile pour calculer le volume d'eau à purger hors de l'ouvrage, préalablement à l'échantillonnage.

Au cas où l'on ne disposerait d'aucune indication, on doit alors se référer à des ouvrages situés à proximité et dans des conditions hydrogéologiques similaires. Au cas où cela ne serait pas possible, il est nécessaire d'acquérir un minimum d'informations sur les caractéristiques hydrauliques de l'aquifère.

3.2.2 La mesure du niveau d'eau

Avant de purger un puits ou de collecter un échantillon, il est extrêmement important de mesurer et de noter la hauteur de l'eau dans le puits. Ce niveau de l'eau est nécessaire pour estimer la quantité à pomper avant de prélever un échantillon, compte tenu des caractéristiques de dimensionnement de l'ouvrage. De plus, cette information peut être utile pour l'interprétation hydrogéologique des mesures : une hauteur anormalement basse peut refléter l'influence d'un puits de production voisin ; au contraire, une hauteur plus élevée que celle mesurée à d'autres périodes de l'année, peut signifier une recharge récente pouvant entraîner une dilution, ou remettre en solution des polluants retenus dans la zone non saturée. Enfin, le niveau de l'eau est nécessaire pour comprendre les variations hydrodynamiques saisonnières, ainsi que la variabilité des concentrations chimiques sur le site contrôlé.

On prendra soin d'établir un point de référence (sommet du tubage ou autre) mesuré de façon aussi précise que possible. Les mesures sont tabulées. A chaque époque de prélèvement, il est nécessaire de mesurer le niveau de l'eau et la profondeur totale du puits jusqu'à la zone de prélèvement.

3.2.3 La purge des puits

La première décision à prendre concerne le protocole de purge. La purge est nécessaire pour que l'échantillon d'eau prélevé soit représentatif de la nappe.

L'eau ayant stagné dans le puits n'est pas représentative de celle de l'aquifère ; en particulier l'eau située au-dessus de la crépine n'est pas en relation directe avec celle de la formation. Elle est de plus en contact avec les matériaux de construction du puits (tubage), et se trouve également en contact avec l'atmosphère. Une telle eau stagnante a souvent une température, un pH, un potentiel redox, une teneur en solides totaux dissous, différents de celle de l'eau de l'aquifère.

Purger ou non l'eau du puits est le principal facteur affectant la précision des résultats. Cependant la purge peut créer des problèmes dans certaines conditions. Le plus courant est le sur-pompage, qui peut aussi aboutir à des échantillons non représentatifs. Si la purge est réalisée à un débit plus important que celui utilisé pour développer le puits, des particules fines peuvent être introduites. Ces particules peuvent avoir pour effet

d'augmenter la turbidité, et de fournir des sites pour la fixation des métaux et des matières organiques. De plus, un sur-pompage peut dénoyer une partie de la zone saturée en exposant à l'air les matériaux, puis l'eau, lors de la remontée de nappe, aux gaz ou substances flottant en surface de l'eau. La purge par sur-pompage également peut influencer la migration des polluants. Le pompage crée aussi des variations de pression qui peuvent affecter l'équilibre des gaz dissous.

Ainsi, à cause de l'influence que peut avoir la purge, certains spécialistes ont conseillé de ne pas purger dans certaines situations (Giddings, 1983). Dans un article récent, Kearl *et al.* (1992) préconisent également de ne pas purger le puits, mais de prélever les échantillons dans l'intervalle crépiné, avec un débit maximum de 100 ml/mn, et de ne pas filtrer les échantillons, dans le cas où l'on voudrait prélever la fraction colloïdale. Gilham (1982) a proposé comme alternative d'utiliser, à une profondeur donnée, un dispositif du type seringue, pour prélever un échantillon représentatif sans purger.

La décision de purger ou de ne pas purger dans certains cas bien particuliers *dépendra donc du but recherché.*

➢ **Dans le cas du suivi des nitrates, il apparaît opportun de purger.**

3.2.4 Le volume de purge

On trouve dans la littérature quatre modes de détermination du volume de purge :

- le premier implique d'éliminer un certain nombre de volumes de puits
- le second consiste à purger jusqu'à stabilisation de certains paramètres de terrain,
- le troisième précise que le volume de purge doit être basé sur les caractéristiques hydrauliques du puits considéré.
- On recommande parfois un quatrième mode, qui consiste à combiner les deux précédentes méthodes.

3.2.4.1 Premier critère : nombre de volumes du puits

Des valeurs comprises entre 1 et 20 "volumes de puits" ont été proposées : un volume de puits est défini comme le volume d'eau du puits situé au-dessus du niveau supérieur du tube crépiné, la partie crépinée elle-même n'étant pas comprise.

Alors que les réglementations recommandent souvent 3 à 5 ou 6 volumes, le volume à éliminer varie selon les auteurs : de 3 à 5 ou de 1 à 10 pour Gilham (1982), de 4 à 10 pour Scalf *et al.*, (1981). Gibb *et al.* (1981) et Schuller *et al.* (1981) ont comparé les données obtenues pour les constituants non organiques, après élimination d'un nombre croissant de volumes de puits. Ils en concluent que l'élimination de 4 à 6 volumes de puits est suffisante en général. Les nombreux tests effectués par Robin et Gilham (1987) ont montré que l'on peut obtenir des échantillons représentatifs en éliminant 2 à 3 volumes de puits seulement. De leur côté Pettyjohn *et al.* (1981), considérant un échantillonnage pour des polluants organiques, recommandent d'enlever au moins 10 volumes de puits à un débit maximum de 30 l/h : une telle précaution peut conduire à des durées opératoires prohibitives.

De cet aperçu il ressort qu'on ne peut recommander à l'avance un nombre fixe de "volumes de puits" à éliminer, les avis des auteurs divergent sur ce sujet. Cette divergence est sans doute due au fait que leurs essais ont pu porter sur des ouvrages de caractéristiques différentes, des contextes hydrogéologiques variés, et des éléments ou composés dissemblables. En vue d'effectuer un échantillonnage correct, d'autres critères doivent donc être pris en considération.

3.2.4.2 *Critère basé sur la stabilisation de certains paramètres*

Les paramètres concernés sont température, pH, Eh et conductivité spécifique (Gibb *et al.*, 1981 ; Schuller *et al.*, 1981). La mesure de ces paramètres a été recommandée par de nombreux auteurs, et ces quatre paramètres ont été retenus car il est apparu que des puits différents sont sensibles à différents paramètres. Gibs et Imbrigiotta (1990) ont mis en évidence que la stabilisation des paramètres de terrain ne signifie pas exactement stabilisation pour d'autres composés, tels que les organiques volatils par exemple.

3.2.4.3 *Critère basé sur les paramètres hydrauliques et chimiques*

Dans ce cas, il est suggéré de combiner les paramètres hydrauliques aux paramètres mesurés sur le terrain pour déterminer le volume de purge. Si l'on connaît la transmissivité de l'aquifère, et que l'on connaisse le diamètre du tubage et le débit de purge, il est possible de calculer la durée de pompage nécessaire pour obtenir un échantillon représentatif (Gibb *et al.*, 1981). Ceci permet de faire la part du pourcentage d'eau provenant de l'aquifère et celle qui est stockée dans le puits.

Les paramètres hydrauliques étant susceptibles de varier dans le temps, ce calcul ne fournit qu'une estimation du volume de purge. On peut simultanément mesurer les paramètres de terrain pour s'assurer que le puits est bien purgé.

3.2.4.4 *Critère basé sur un échantillonnage sur des séries de temps*

Cette méthode a été présentée par Lee et Jones (1983), qui recommandent de prélever des échantillons après 1, 2, 4, 6 et 10 volumes de puits, d'analyser les constituants, et de mesurer conductivité spécifique, température et oxygène dissous. Une telle procédure devrait être utilisée deux fois par an les trois premières années d'un contrôle. Compte tenu de ses modalités, elle serait donc applicable pour un contrôle s'étendant sur plusieurs années pour un réseau qualité, mais elle est également envisageable s'il s'agit d'un prélèvement ayant pour objectif la mise en évidence d'une pollution.

La méthode à recommander est la combinaison des paramètres hydrauliques et des paramètres hydrochimiques (conductivité spécifique, température et oxygène dissous) mesurés in situ.

Quand il n'est pas possible de déterminer les paramètres hydrauliques, la mesure in-situ de ces paramètres hydrochimiques jusqu'à stabilisation est préférable à l'élimination d'un nombre arbitraire de volumes de puits.

3.2.5 La purge dans les puits à remontée lente

Le problème de la purge dans les puits où la remontée du niveau est lente, a été peu étudié. Giddings (1983) propose de ne pas purger dans certains cas, car dans les puits peu productifs, il peut y avoir mélange d'eau stagnante et d'eau de la formation.

Barcelona *et al.* (1985) suggèrent que l'échantillon soit prélevé pendant que le niveau remonte dans le puits. Il faut bien s'assurer que le puits n'a pas été vidé en deçà du sommet du tube crépiné, car sinon il pourrait y avoir aération de la formation aquifère, et donc modification possible de la chimie de l'eau de la nappe. Dans les puits à remontée très lente, les mêmes auteurs suggèrent un prélèvement d'échantillon en petites quantités toutes les deux heures : l'échantillon devrait être collecté à un débit inférieur à celui utilisé pour la purge.

Dans la pratique, les échantillons dans un matériau de fine granulométrie, pour des puits à recharge lente, pourraient parfois être prélevés le lendemain de la purge. Quelles seraient alors les conséquences possibles d'un tel délai, sur d'éventuelles modifications chimiques des échantillons ? Les études sur ce sujet sont rares ; McAlary et Barker (1987) ont testé en laboratoire les pertes par volatilisation de composés organiques, lors de prélèvement dans un sable fin. Ils ont trouvé des pertes par volatilisation pouvant atteindre 70 % pendant l'heure suivant la purge, si le niveau d'eau a été abaissé en dessous du sommet de la crépine. Ils trouvent aussi que les pertes par volatilisation sont inférieures à 10 % quand l'eau a séjourné moins de 6 heures. Au contraire Herzog *et al.* (1988) ont observé sur onze puits les variations des concentrations en organiques volatils à partir de 300 échantillons, analysés pour 19 composés organiques ; les échantillons étaient collectés avant purge et à différents intervalles de temps, jusqu'à 48 h après la purge. Aucune variation significative entre les échantillons prélevés de 2 à 48 h après la purge, n'a pu être observée.

3.2.6 Les appareils et les méthodes de purge

Les *appareils* disponibles pour purger sont les mêmes que pour prélever. Il est souhaitable d'utiliser le même appareil pour purger et pour échantillonner, pour minimiser les risques de contamination. Cependant, dans le cas où un appareil doit être utilisé pour plusieurs puits, donc nettoyé entre chaque utilisation, il est difficile de nettoyer les tubages et l'intérieur des appareils. Dans ce cas, il peut être suggéré de purger avec une pompe et de prélever avec un autre dispositif, tel que bouteille à prélèvement, seringue ou autre ou vice-versa (méthode idéale mais complexe à mettre en œuvre !).

En ce qui concerne les *méthodes* de purge, deux options existent pour l'emplacement du dispositif : le sommet de la colonne d'eau, ou le sommet de la crépine. Les deux solutions sont utilisées. Il est recommandé de placer l'appareillage au sommet de la crépine, si le même appareil est utilisé pour purger puis pour prélever. Par contre, si des appareils différents sont utilisés pour purger et échantillonner, il vaut mieux purger en plaçant l'appareil au niveau de la colonne d'eau statique, en abaissant l'appareil.

3.3 LES MATERIELS ET TECHNIQUES DE PRELEVEMENT

La première chose à examiner est de savoir si l'appareil envisagé pourra être introduit dans le puits sans être gêné, ceci dans le cas où le puits est déjà construit, sinon il peut être prudent de sélectionner un appareil convenant pour le prélèvement à faire et dimensionner le puits en conséquence. Plus le diamètre du puits est faible, et bien évidemment plus les appareils adéquats sont limités.

3.3.1 Choix d'un appareil de prélèvement

L'appareil choisi doit respecter l'intégrité des échantillons, donc ne pas altérer physiquement ou chimiquement la qualité de l'eau, soit par le matériau dont il est fait, soit par la méthode d'apport de l'eau à la surface. Il est par conséquent important que le matériau n'adsorbe pas les polluants ou n'en libère pas, que les pH, Eh, potentiel redox ne soient pas altérés. L'emploi d'un matériau inerte est donc recommandé. De nombreuses études ont été réalisées pour le choix des matériaux concernant les ouvrages de contrôle et les appareils de prélèvement (Barcelona *et al.*, 1984 ; Barcelona *et al.*, 1983 ; Scalf *et al.*, 1981). Pour des matériaux rigides, l'ordre de préférence indiqué est le suivant :

- téflon ;
- acier inoxydable 316 ;
- acier inoxydable 304 ;
- chlorure de polyvinyle (PVC) ;
- acier avec peu de carbone ;
- acier galvanisé ;
- acier au carbone.

Pour des matériaux souples, on choisira de préférence les matériaux dans l'ordre suivant :

- téflon ;
- polypropylène ;
- PVC flexible/Polypropylène linéaire ;
- viton ;
- polyéthylène ordinaire ;
- tygon.

De plus, l'appareil utilisé ne doit pas introduire d'air ni d'oxygène dissous, ni ***modifier*** l'échantillon quand il est amené en surface. En particulier aucun constituant organique

volatil présent dans l'eau ne doit être éliminé par aération ou dégazage, dans le cas où ces composés seraient recherchés. Ainsi les échantillons collectés pour l'analyse de certains paramètres sensibles, comme les organiques volatils, doivent être prélevés avec des ***débits faibles***. Barcelona *et al.* (1984) suggèrent des débits de 6 l/h ou moins pour minimiser l'aération ou le dégazage.

Il est intéressant d'avoir un appareil à débit contrôlable, pour passer d'un débit fort pour purger à un faible débit pour prélever, sinon il vaut mieux choisir deux appareils distincts pour purger et pour prélever. La ***profondeur*** à laquelle on doit prélever intervient également dans le choix de l'appareil utilisé ; plus la profondeur est grande, plus il faut une force ascensionnelle importante pour remonter l'échantillon.

La facilité du nettoyage et de la maintenance des appareils est un facteur important, surtout si le même appareil est utilisé pour prélever dans plusieurs puits. L'appareil idéal doit être simple à manipuler, facile à réparer sur place, résistant aux produits chimiques agressifs, portable et peu coûteux. Il est de plus :

- capable d'être introduit facilement dans le tubage ;
- fait dans un matériau inerte, ne réagissant pas avec les paramètres à mesurer ;
- capable de purger le puits ;
- capable de fournir un échantillon avec un faible débit ;
- capable d'opérer à la profondeur souhaitée ;
- facile à manipuler sur le terrain ;
- facile à démonter pour être nettoyé ;
- facilement transportable ;
- capable de supporter des environnements hostiles ;
- d'un bon rapport qualité/prix.

De tels appareils possédant toutes ces qualités existent, bien qu'ils ne soient pas toujours sans inconvénients, et se répartissent en trois catégories :

- mécanismes à écoper, comme les bouteilles à clapets et les seringues ;
- mécanismes de remontée par succion, comme les pompes centrifuges et les pompes péristaltiques ;
- mécanismes de déplacement, dont les appareils aux gaz, les pompes à diaphragmes actionnées par des gaz, les pompes électriques immergées et les pompes à piston actionné par un gaz.

Les avantages et inconvénients de ces différents appareils sont exposés ci-après.

Appareil	Diamètre minimal du puits	Profondeur maximale d'échantillonnage	Volume ou débit échantillonnage à profondeur maximale	Contrôle débit	Matériau	Possibilités altération chimique	Nettoyage Maintenance	Prix approximatif Système complet (1985) en Francs
Bouteille à clapet	1,25 cm	illimitée	variable	pas applicable	tous	légère - modérée	facile	< 650 - 1 300
Seringues	3,75 cm	illimitée	0,76 l	pas applicable	acier 316, téflon, polyéthylène, verre	légère	facile	9 750
Pompes à succion	1,25 cm	8,58 m	très variable	bon	très variable	élevée - modérée	facile	650 - 3 575
Tube à déplacement de l'eau par un gaz	2,5 cm	99 m	45 l/h	bon	téflon, PVC, polyéthylène	modérée - élevée	facile	1 950 - 4 550
Pompes à membrane	3,75 cm	132 m	110 l/h	bon	acier 316, téflon-viton, PVC, silicone	minima - légère	facile	9 750 - 26 000
Pompe immergée à engrenages	5 cm	66 m	110 l/h	mauvais	acier 304, téflon-viton	minima - légère	facile	7 800 - 13 000
Pompe immergée à rotor hélicoïdal	5 cm	41,25 m	70 l/h	mauvais	acier 304, téflon	légère - modérée	difficile	22 750
Pompe immergée à piston	3,75 cm	165 m	56 l/h	bon	acier 304, téflon	légère - modérée	facile à difficile	22 100 - 24 700

Tabl. 2 - Comparaison des différents systèmes de prélèvement d'eau dans une nappe (Nielsen et Yeates, 1985 ; Nielsen, 1991).

		Appareil	Profond. maximale approx.	Diamètre minimal du puits	Débits ou volumes échantillonnés	Paramètres de l'eau souterraine													
						Inorganiques							Organiques				Radioactifs		Biologique
						EC	pH	Redox	Ions majeurs	Métaux traces	Fluorures nitrate	Gaz dissous	Non volatils	Volatils	COT	XOT	Radium	Alpha & Beta	Bactéries coliformes
		Bouteille à clapet ouverte	sans limite	1,25 cm	variable	•			•	•	•		•				•		•
		Bouteille à 2 clapets	sans limite	1,25 cm	variable	•	•	•	•	•	•		•	•	•	•	•		•
		Seringue	sans limite	3,75 cm	38 cm3 - 0,75 l	•	•	•	•	•	•		•				•	•	•
		Pompe à engrenages	6 m	5 cm	0-1,9 l/mn									•					
		Pompe à membrane	120 m	3,75 cm	0-7,5 l/mn	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
		Pompe à rotor hélicoïdal	48 m	5 cm	0-4,5 l/mn	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	
		Pompe à piston	150 m	3,75 cm	0-1,9 l/mn	•			•	•	•		•				•	•	
		Pompe centrifuge	variable	7,5 cm	variable	•			•		•						•	•	
	Succion	Pompe péristaltique	7,8 m	1,25 cm	0,03-1,1 l/mn	•			•		•		•				•		•
	Gaz	Remontée par gaz	variable	2,5 cm	variable														
		Déplacement par gaz	45 m	2,5 cm	0,7 l/mn	•			•		•		•				•		
Appareils en place en permanence		Pneumatique	sans limite	non applicable	0,03-0,49 l/mn	•	•	•	•	•	•		•				•	•	•

Les points • indiquent que l'appareil convient pour application.
Les carrés vides indiquent que l'appareil ne convient pas, ou qu'il n'a pas été testé pour cette application.

*Tabl. 3 - **Matrice de l'aptitude de différents appareils de prélèvement à la mesure de différents paramètres de l'eau souterraine (Pohlmann et Hess, 1988).***

3.3.2 Comparaison des appareillages

Barcelona *et al.* (1984) ont comparé en laboratoire ces différents dispositifs, les critères retenus étant la disponibilité, la portabilité, la simplicité de mise en œuvre, l'échantillonnage (≤100 ml/mn), la vitesse de purge (1 à 10 l/mn), la profondeur de prélèvement, la possibilité d'échantillonner les éléments volatils et les non volatils, la facilité de nettoyage et de maintenance, ainsi que les modes opératoires disponibles.

3.4 LES MESURES IN-SITU DES PRINCIPAUX PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES

Les eaux souterraines ne sont souvent pas en équilibre avec l'air, et tout contact avec l'atmosphère induit des transformations irréversibles (dégazage, refroidissement, oxydation, etc.). Il est donc nécessaire de mesurer et d'analyser *in situ* différents paramètres physico-chimiques.

3.4.1 Température

Les températures peuvent être mesurées au moyen des thermomètres traditionnels à mercure qui, s'ils sont utilisés correctement, peuvent fournir des résultats avec une bonne précision (0,1 °C). La lecture de la température doit se faire impérativement avec le thermomètre encore immergé, ce qui n'est pas toujours facile à réaliser dans les puits et les forages.

Il est préférable d'utiliser les thermomètres électroniques munis d'une sonde immergée reliée à un câble. Ces appareils sont beaucoup plus souples à utiliser, et permettent par ailleurs de faire des profils de température dans les puits.

3.4.2 Conductivité

La conductivité est un paramètre important car elle représente assez bien, en première approximation, la minéralisation totale d'une eau. La conductivité varie avec la température, et il est nécessaire de ramener les mesures à la température standard (qui est maintenant de 25 °C) pour les comparer entre elles. Il existe deux types de conductimètres, selon qu'ils possèdent ou non une compensation automatique de température. Dans le premier cas, les appareils mesurent à la fois la conductivité et la température, puis effectuent la correction de la conductivité. Dans le second cas, on doit recalculer manuellement la conductivité à 25 °C (K_{25} °) d'après la conductivité K_t mesurée à la température t, selon la formule

$$K_{25}\,° = K_t/(1 + 0{,}02(t-25))$$

La norme correspondante (indice de classement T 90-0031) est la norme européenne EN 27888 ; elle correspond à la norme internationale ISO 7888.

3.4.3 pH

Le pH, qui représente l'acidité de l'eau, est un paramètre important mais dont la valeur exacte est particulièrement délicate à mesurer. Elle est en effet très sensible au dégazage de CO_2, à l'oxydation de H_2S, etc.

Le pH est mesuré au moyen d'un pH-mètre (millivoltmètre qui doit être préalablement étalonné) et d'une électrode combinée (qui représente une électrode de mesure et une électrode de référence). L'étalonnage se fait au moyen de deux solutions-tampons de pH connu : pour une mesure de solution acide (eau carbogazeuse par exemple), on utilise les tampons 4 et 7 ; pour une eau plus basique, les tampons 7 et 9. Cet étalonnage doit être pratiqué chaque jour, ou préalablement à chaque série de prélèvements.

La norme pour la mesure du pH, est la norme NF T 90-008.

3.4.4 Eh ou potentiel d'oxydo-réduction

La mesure se fait avec un millivoltmètre et s'exprime en millivolts. La valeur mesurée correspond à la *différence* de potentiel mesurée entre une électrode de mesure et une électrode de référence. Pour avoir le potentiel réel, il faut ajouter au résultat mesuré le *potentiel de l'électrode* de référence (en général, électrode au calomel). La mesure du potentiel d'oxydo-réduction doit être interprétée avec précaution. En effet, ces potentiels d'oxydo-réduction mesurés entre une électrode inerte (platine) et une électrode de référence, n'est pas obligatoirement celui de l'ensemble des couples redox du fluide. Les valeurs obtenues dépendent de la nature des réactions qui se produisent à l'électrode, *et de leur vitesse*.

3.4.5 Oxygène dissous

L'oxygène dissous est un paramètre souvent utilisé alors qu'il fournit des renseignements d'une grande importance, que ce soit dans les problèmes de mélange entre aquifères profonds et superficiels, de pollutions de type organique, ou encore dans les problèmes de quantification des éventuels problèmes de corrosion. Il existe plusieurs techniques plus ou moins simples et précises.

La *méthode de Winkler* est une méthode d'oxydo-réduction, qui doit être effectuée en laboratoire (cf. la norme NF T 90-106). Elle demande quelques précautions au niveau du prélèvement et du conditionnement in situ de l'échantillon, mais fournit des résultats précis même pour de très faibles concentrations. Elle n'est pas sujette aux interférences comme peuvent l'être les mesures effectuées avec les oxymètres portatifs (à cause de la présence de sulfures, de CO_2, de matières organiques, etc.). On trouve dans le commerce des coffrets contenant le mode opératoire et les réactifs nécessaires à l'analyse.

Il existe de nombreux *oxymètres portatifs* plus ou moins faciles à utiliser (l'étalonnage est parfois long et délicat, les dérives peuvent être importantes) ; la mesure de l'oxygène dissous doit être menée rapidement ; la sonde doit être étanche et immergeable. La

partie sensible de la sonde possède une membrane poreuse qui doit être facilement interchangeable. La compensation de température se fait manuellement pour les appareils les plus simples, ou automatiquement. L'étalonnage se fait dans la majeure partie des cas entre une solution dépourvue d'oxygène, et l'oxygène de l'air ; les mesures sont faites en immergeant la sonde dans l'eau, en évitant tout échange éventuel avec l'oxygène atmosphérique. Certains gaz comme H_2S interfèrent au niveau de l'électrode et réagissent comme O_2 : leur présence conduit à une surestimation de la teneur en O_2 dissous. D'autres gaz comme CO_2 ou NH_3 peuvent modifier les valeurs de pH de l'électrolyte de l'électrode, et affecter les teneurs en O_2 (minoration des mesures).

3.4.5 Autres dosages de terrain

En plus des analyses physico-chimiques des eaux, certains dosages doivent être réalisés in-situ, à cause de phénomènes comme dégazage, précipitation de carbonates ou oxydation des sulfures, ou parce que le résultat de ces analyses conditionne le déroulement de la suite des mesures.

Ainsi la mesure des *bicarbonates* (alcalinité ou réserve alcaline) doit être faite in situ, au plus tard quelques minutes après un prélèvement. Les mesures sont faites par titration à l'acide, en pH-métrie ou avec indicateurs colorés. Il existe par ailleurs une série de coffrets comportant les réactifs nécessaires à l'*analyse spécifique d'anions et de cations par colorimétrie* ; les mesures sont soit semi-quantitatives (comparaison visuelle avec des étalons colorés), soit quantitatives (photométrie au moyen d'un colorimètre de terrain).

3.5 LA FILTRATION DES PRELEVEMENTS

La filtration est l'un des pré-traitements les plus courants sur le terrain, avec la conservation (conditionnement). Les avis sont partagés à son sujet : certains auteurs y sont favorables, d'autres pensent qu'elle altère la représentativité des échantillons. Les deux points de vue sont défendables, leur pertinence dépendant des déterminations envisagées et des objectifs poursuivis.

Il est conseillé de filtrer dans certains cas, par exemple si l'appareillage utilisé pour l'analyse nécessite des échantillons limpides, ou si l'on veut ne doser que les éléments dissous, ou si l'on veut déterminer le pourcentage de solides en suspension. Dans ce cas on peut aussi effectuer une filtration en laboratoire, avant l'analyse.

La filtration de terrain est nécessaire pour faire la différence entre les matières en suspension (MES) existant dans le milieu aquatique prélevé, et celles pouvant résulter de modifications chimiques ultérieures (dissolutions ou précipitations), consécutives au prélèvement. Par exemple, les carbonates de calcium sont à solubilité rétrograde (plus solubles à basse température) : s'il existe des suspensions au moment du prélèvement, elles peuvent se dissoudre si l'échantillon se trouve refroidi. De la même façon pour les mesures du fer et du manganèse, dont on connaît l'importance pour les questions d'alimentation en eau potable (AEP), il est indispensable de filtrer les eaux si l'on veut faire la part des formes dissoutes et des formes particulaires de ces deux métaux. Enfin,

la filtration in-situ permet de limiter l'activité ultérieure des microorganismes dans les échantillons d'eau prélevés (si la porosité des filtres est judicieusement choisie).

Pour l'analyse des nitrates il est conseillé de filtrer. Les techniques de filtration de terrain sont présentées ci-dessous.

Filtration manuelle

On utilise une seringue au bout de laquelle on visse un support de filtre. Ce matériel est léger et facile à mettre en œuvre, c'est pourquoi cette technique est fréquemment utilisée pour les prélèvements d'eau des émergences naturelles. Deux cas peuvent être envisagés. Pour des vasques ou émergences au niveau du sol, on procède par prélèvement d'eau avec *aspiration* ; le support de filtre étant dévissé, on aspire l'eau au moyen de la seringue, on revisse le filtre et on filtre par pression. Pour des cascades ou des trop-pleins de captages, le prélèvement est effectué par *remplissage* de la seringue, après avoir dévissé le support de filtre et enlevé le piston. Ensuite on replace le piston, on revisse le filtre et on filtre par pression comme précédemment.

Seringue avec pression d'air

Le principe consiste en une seringue support de filtre, et comportant une pompe manuelle. Le système permet de mettre une pression d'air (5 bars environ) au-dessus du liquide à filtrer. Ce matériel est peu pratique à mettre en œuvre, notamment pour les opérations de remplissage de la seringue. De plus, la pression d'air utilisée peut provoquer des modifications chimiques au sein du fluide (oxydation par exemple). On réservera cette technique de filtration pour le cas où les eaux sont particulièrement difficiles à filtrer (présence de colloïdes ou argiles dans les eaux superficielles, etc.).

Filtration sous vide

Cette technique ancienne est couramment utilisée en laboratoire ; elle a le gros inconvénient de *dégazer l'échantillon* et de provoquer des modifications chimiques au sein du fluide. Le principe en est simple : on augmente la différence de pression en faisant le vide dans le compartiment situé sous le filtre. On peut adopter cette technique sur le terrain en utilisant une pompe à main pour faire le vide.

Filtration par pression avec un gaz inerte

On utilise un gaz, chimiquement inerte en regard des composés ou paramètres à mesurer, pour augmenter la pression au-dessus du liquide à filtrer. Le gaz est inerte et provoque peu de modifications du fluide. Cette technique de filtration est la plus fiable, mais elle est particulièrement délicate à mettre en œuvre sur le terrain. Elle nécessite notamment l'emploi d'une bouteille de gaz comprimé et d'un détendeur.

Filtration "en ligne" des fluides sous pression (conduites de refoulement, réseaux de surface)

On utilise la pression du fluide pour assurer la filtration au moyen de supports de filtres directement reliés aux canalisations en utilisant des raccords rapides qui laissent une

grande souplesse au système. Cette méthode est facile et rapide et a surtout l'avantage de ne jamais mettre le fluide en contact avec l'atmosphère avant filtration.

Les filtres

Il existe une grande variété de filtres. Les plus utilisés habituellement sont en nitrate ou en acétate de cellulose, inertes chimiquement. Dans le cas des filtrations d'eaux pour analyses des éléments majeurs et éléments en traces, on utilisera systématiquement des filtres de porosité 0,45 µ. Le filtre devra être changé avant chaque échantillonnage. Pour certaines études on pourra être amené à utiliser des filtres de 0,1 à 0,01 µ afin d'éliminer les colloïdes présents.

3.6 LE CONDITIONNEMENT DES ECHANTILLONS PRELEVES

L'AFNOR a publié une série de normes sur l'échantillonnage des eaux naturelles, le programme de prélèvement, les techniques, les récipients, les précautions opératoires (normes T90-511 à T90-513, 1988). Ces normes constituent des recommandations, et reprennent plusieurs normes internationales (normes ISO 5667-1 à 5667-3,). Nous limiterons **le sujet aux extraits utiles pour le dosage des nitrates** dans les eaux souterraines, complétés par quelques recommandations.

3.6.1 Le choix des récipients

La norme internationale ISO 5667/2 sur la qualité de l'eau et l'échantillonnage, publiée par l'AFNOR, décrit de façon précise dans ses paragraphes 5.1 à 5.3.4 (avec quelques compléments dans la norme ISO 5667/3, § 3.2.2.) quels sont les récipients préconisés et quelle doit être leur utilisation :

Extraits des normes internationales ISO 5667/2 et 5667/3.

Matière du récipient (5.1)

Les constituants chimiques de l'eau (paramètre à analyser) qui sont analysés pour évaluer la qualité de l'eau varient en concentration depuis des quantités intérieures au microgramme. des quantités traces jusqu'à des quantités importantes. De plus, des interactions entre les constituants, photo-décomposilion. etc., exigent la réduction du temps de prélèvement et des restrictions quant à l'exposition à la lumière. la chaleur, etc. Un autre aspect pourrait être l'activité biologique. Les problèmes les plus fréquemment rencontrés sont ceux de l'absorption sur les parois des récipients, d'une contamination du récipient avant le prélèvement par un lavage inadéquat et d'une contamination de l'échantillon par la matière constitutive du récipient,

Le récipient doit préserver la composition de l'échantillon des pertes dues à l'absorption et à la volatilisation ou à des contaminations par des substances étrangères.

D'autres facteurs rendent difficile le choix du récipient à utiliser pour prélever et conserver l'échantillon : la résistance aux ternpératures extrêmes, la résistance à la casse, la facilité de fermeture hermétique et de réouverture, la taille. la forme, la masse, la disponibilité, le coût, la possibilité de nettoyage et de réemploi, etc.

Pour la plupart des échantillons contenant des substances inorganiques, la pratique courante consiste à employer des récipients en plastique constitués de polyéthylène, de polymères de fluoroplastique et de polymères polycarbonatés. Le polyéthylène haute densité est considéré comme donnant grandement satisfaction pour l'analyse de la silice, du sodium, de l'alcalinité totale, des chlorures, de la conductance spécifique, du pH et de la dureté. Pour des substances sensibles à la lumière, du verre inactinique est employé. L'acier inoxydable a également été proposé pour les prélèvements à haute température et/ou haute pression, ou pour des substances organiques à l'état de traces.

En règle générale, les bouteilles en verre sont employées pour les composés organiques et les espèces biologiques, les récipients en plastique pour les radionucléides et pour les éléments qui constituent les composants principaux du verre. Il est important de noter que des matériels d'échantillonnage existants utilisent souvent des joints de néoprène et des valves lubrifiées à l'huile. De tels matériels ne sont pas satisfaisants pour l'analyse des substances organiques et l'analyse microbiologique.

Ainsi, en plus des caractéristiques d'ordre physique données ci-dessus, le récipient utilisé pour prélever et conserver les échantillons doit être choisi en fonction des critères principaux suivants. particulièrement lorsque les constituants à analyser sont présents à l'état de traces :

a) Minimisation de la contamination de l'échantillon d'eau par la matière constitutive du récipient, par exemple, lessivage des constituants minéraux du verre (particulièrement le verre neutre) et des constituants organiques et métalliques des plastiques et des élastomères (bouchons avec capsule plastifiée en vinyl, joints en néoprène).

b) Facilité de lavage et de nettoyage des *parois* du récipient, afin de réduire la contamination par des constituants à l'état de traces tels que les métaux lourds et les radionucléides.

c) Inactivation chimique et biologique des constituants du récipient. afin d'empêcher ou de minimiser les réactions entre les constituants de l'échantillon et ceux du récipient.

Types de récipients pour échantillons (5.3)

Généralités (5.3.1)

Pour l'échantillonnage usuel pour la détermination des paramètres physiques et chimiques des eaux naturelles, des bouteilles en polyéthylène ou en verre borosilicaté sont utilisées. D'autres matériaux plus inertes chimiquement sont préférables, mais sont aussi souvent trop chers pour l'usage courant. Il existe des bouteilles à bouchon vissé et différents modèles de bouteilles à col étroit ou large qui peuvent être équipées de bouchons en liège (enveloppées d'une feuille en métal inertie), de bouchons en caoutchouc (ceux-ci sont déconseillés pour les échantillons de substances organiques et pour certains échantillons microbiologiques) ou de bouchons en verre rodé (susceptibles de se bloquer avec des solutions alcalines). Ces bouteilles sont aisément disponibles et peu onéreuses. Cependant, lorsque les échantillons sont transportés dans une caisse pour être analysés au laboratoire, le couvercle de la caisse doit être construit de telle façon qu'il empêche que les bouchons ne se détachent, ce qui provoquerait une perte et/ou une contamination de l'échantillon.

Récipients d'échantillonnage particulier (5.3.2)

En plus des considérations déjà mentionnées, le stockage des échantillons contenant des substances photosensibles, ainsi que des algues, nécessite une protection contre la lumière. Dans ce cas, il est recommandé d'utiliser des récipients composés de matériaux opaques ou de verre inactinique. De plus, ces récipients doivent être placés à l'abri de la lumière pour de longues périodes de stockage. Un problème particulier existe pour le prélèvement et l'analyse des échantillons contenant des gaz dissous ou des constituants qui seraient altérés par une aération. Les bouteilles à col étroit pour la mesure de la demande biochimique en oxygène (DBO) sont bouchées à l'aide de bouchons coniques en verre, afin de minimiser l'introduction d'air et des précautions particulières sont nécessaires pour maintenir la fermeture pendant le transport.

Récipients pour contaminants organiques à l'état de traces (5.3.3)

Les bouteilles pour échantillons généralement utilisées sont en verre. En pratique, tous les récipients en plastique interfèrent pour une analyse à grande sensibilité. Les bouchons doivent être en verre ou en polytétrafluoréthylène (PTFE).

Récipients pour échantillons pour examen microbiologique (5.3.4)

La première considération à prendre en compte pour les récipients destinés aux échantillons pour des examens microbiologiques est leur capacité à résister à la haute température de stérilisation. Comme dans la stérilisation à froid. les bouchons des bouteilles et le matériel de conduite doivent répondre à des critères similaires. Pendant la stérilisation ou le prélèvement, les matériaux ne doivent pas produire ou libérer de substances chimiques qui inhiberaient la viabilité microbiologique, ou seraient toxiques. ou accéléreraient la croissance. Les bouteilles doivent être maintenues scellées jusqu'à ouverture au laboratoire. et doivent être protégées d'une contamination extérieure.

Utilisation d'un récipient approprié (3.2.2)

Le choix et la préparation d'un récipient peuvent être d'une nce capitale. L'ISO 5667/2 donne des directives à ce sujet.

Cependant, il est rappelé que le récipient dans lequel est conservé l'échantillon ainsi que son dispositif de fermeture ne doivent pas :

- être une cause de contamination (par exemple : un récipient en verre borosilicaté ou sodocalcique peut augmenter la teneur en silice ou en sodium) ;
- absorber ou adsorber les constituants à doser (par exemple : les hydrocarbures peuvent être absorbés dans un récipient en polyéthylène, des traces de métaux peuvent s'adsorber sur les parois d'un récipient en verre) ;
- réagir avec certains constituants de l'échantillon (par exemple, les fluorures réagissent avec le verre.

Il est rappelé que l'usage de récipients opaques ou en verre brun (inactinique) est de nature à réduire, dans de notables proportions, les activités photosensibles.

Les échantillons pour essai à blanc doivent être prélevés, conservés et analysés à titre de contrôle pour le choix approprié du récipient et de la méthode de nettoyage.

3.6.2 Le nettoyage des récipients

Pour le dosage d'éléments présents parfois en traces infimes, s'assurer que les récipients sont parfaitement propres est une précaution élémentaire préalablement à l'échantillonnage. Les normes internationales ISO 5667/2 (§ 5.4) et ISO 5667/3 (§ 3.2.3) sont les suivantes :

Nettoyage des récipients pour échantillons (5.4)

Échantillons pour analyse chimique générale (5.4.1)

Il est recommandé de nettoyer avec soin les récipients neufs afin de minimiser la contamination de l'échantillon. Le type de produit de nettoyage et la matière du récipient employés varient selon les constituants de l'échantillon à analyser. Généralement, les bouteilles en verre sont lavées à l'eau et au détergent afin d'éliminer la poussière et les matériaux d'emballage, puis sont lavées à l'aide d'une solution d'acide sulfochromique avant d'être rincées à l'eau distillée. Les détergents contenant des phosphates ne peuvent être employés si les phosphates doivent être dosés. pas plus que le lavage avec une solution d'acide sulfochromique si des traces de sulfates et de chrome doivent être dosées.

Il est recommandé de nettoyer le polyéthylène avec une solution d'acide chlorhydrique d'environ 1 mol/l, puis de le laisser tremper longuement dans une solution d'acide nitrique diluée.

Afin de déterminer l'importance d'une contamination éventuelle de l'échantillon par les constituants du récipient, de l'eau de grande pureté doit être ajoutée à un récipient maintenu dans des conditions de stockage identiques à celles de l'échantillon, et des parties aliquotes doivent être prélevées périodiquement et analysées.

Pour analyse des matières organiques (5.4.2)

Les bouteilles en verre utilisées pour le dosage des substances organiques à l'état de traces ne doivent être nettoyées qu'avec des agents inorganiques. La bouteille en verre pourra être traitée avec un agent d'extraction seulement lorsque les substances à l'état de traces devront être dosées ultérieurement après extraction avec cet agent.

Dans de tels cas, les bouteilles, après le lavage usuel, doivent être séchées à l'étude, refroidies, puis rincées avec le solvant d'extraction, par exemple de l'hexane ou de l'éther de pétrole et séchées par un courant d'air propre ou d'azote. Certains laboratoires utilisent une extraction à l'acétone pendant toute une nuit suivie d'un rinçage à l'hexane et d'un séchage comme décrit précédemment.

Echantillons pour examen microbiologique (5.4.3)

Pour les échantillons pour examen microbiologique, les bouteilles en verre doivent être nettoyées et rincées comme décrit en 5.4.1. En vue d'un dénombrement ou de certaines autres analyses biochimiques, les bouteilles sont en plus rincées avec une solution d'acide nitrique diluée, puis de l'eau distillée, afin d'éliminer les métaux lourds ou les résidus de chromate éventuellement présents. Si l'eau à analyser contient ou est susceptible de contenir du chlore ou des chloramines, un volume suffisant d'une solution de thiosulfate de sodium à 3 *% (m/m)* doit être ajouté avant stérilisation. Le volume dépend de la capacité de la bouteille par exemple 0,1 ml pour des bouteilles de 170 ml). Ceci neutralise tout le chlore résiduel qui peut être présent dans l'échantillon.

Nettoyage des récipients (3.2.3)

Échantillons pour analyse chimique courante (3.2.3.1)

En vue de l'analyse de traces de constituants chimiques d'eaux naturelles ou usées, il est d'usage de nettoyer complètement les nouveaux récipients de manière à minimiser une contamination possible de l'échantillon, le type d'agent de nettoyage et le matériau du conteneur employé variant en fonction des constituants à analyser.

Pour des usages généraux, les récipients neufs en verre doivent être nettoyés avec de l'eau et des détergents, afin d'ôter la poussière et les résidus du matériau d'emballage. Puis ces récipients doivent être lavés avec un mélange sulfocarbonique avant d'être rincés soigneusement à l'eau distillée.

Il pourra être préférable, pour l'environnement ou pour la santé de l'opérateur, d'éviter l'emploi d'acide chromique. D'autres agents de nettoyage spéciaux peuvent être utilisés, à condition qu'il soit établi qu'ils n'entraînent pas de contamination de l'échantillon.

Il est signalé que les détergents contenant éventuellement des phosphates ne peuvent être employés dans le cas de détermination de la teneur en phosphates ou d'agents de surface et que l'emploi du mélange sulfochromique est à proscrire dans le cas d'analyses de traces de sulfate et de chrome.

Les récipients en polyéthylène doivent être nettoyés en les remplissent d'acide nitrique ou chlorhydrique à 1 mol/1, en les laissant pendant 1 à 2 jours, puis en les rinçant soigneusement à l'eau distillée ou déionisée.

Echantillons pour dosage de pesticides, d'herbicides et de leurs résidus (3.2.3.2)

En général, des récipients en verre brun doivent être utilisés, du fait que tous les plastiques, sauf le polytétrafluoréthylène (IPTFE), peuvent introduire des interférences éventuellement importantes lorsqu'on doit procéder à des analyses de traces.

Les récipients doivent être nettoyés avec de l'eau et des détergents rincés soigneusement à l'eau distillée, puis séchés au four et refroidis avant d'être rincés à l'hexane et à l'éther de pétrole. Ils doivent être enfin séchés dans un courant d'air ou d'azote soigneusement purifié.

Il est également possible de procéder à une extraction continue à l'acétone pendant 12 h, suivie d'un rinçage à l'hexane et du séchage indiqué ci-dessus.

Échantillons pour analyse microbiologique (3.2.3.3)

Les récipients doivent résister à une stérilisation à 160 °C, ne produire ou ne dégager à cette température aucune substance chimique susceptible d'inhiber l'activité biologique,
d'être cause de létalité ou d'une activation de la croissance.

il est possible d'utiliser, à des températures de stérilisation plus basses, des récipients en polycarbonate ou en polypropylène thermorésistant. Les bouchons et autres dispositifs de fermeture doivent résister aux même températures de stérilisation que les récipients.

Les récipients en verre doivent être nettoyés avec de l'eau et des détergents et rincés soigneusement à l'eau distillée. Ils doivent être ensuite rincés à l'acide nitrique (HNO_3) puis soigneusement à l'eau distillée, afin d'éliminer les résidus de métaux lourds et de chromates.

On peut ajouter, avant stérilisation, un total de 0,l ml d'une solution à 10 % *(m/m)* de thiosulfate de sodium ($Na_2S_20_8$) par 125 ml de capacité de récipient, ceci afin d'éliminer l'inhibition des bactéries par le chlore.

Pour le suivi des teneurs en nitrates, on préconise :

- Un prélèvement avec filtration sur filtres à 0.45µm.
- Le flacon sera en polyéthylène avec un volume suffisant pour l'analyse de 125 ml.

3.6.3 Le remplissage des flacons

L'échantillonnage étant un facteur de variabilité non négligeable des mesures, on affectera, dans la mesure du possible, la même personne à l'échantillonnage dans le cadre d'une étude. Quelques précautions opératoires sont recommandées (AFNOR, norme ISO 5667/2, § 3.2.1) :

> **Remplissage des récipients (3.2.1)**
>
> Dans le cas d'échantillons destinés à la détermination de paramètres physico-chimiques, une précaution simple, qui n'est cependant pas suffisante dans tous les cas, consiste à remplir complètement les flacons et à les boucher, de manière à ce qu'il n'y ait pas d'air au-dessus de l'échantillon.
>
> Ceci limite l'interaction avec la phase gazeuse et l'agitation au cours du transport. On évite ainsi des modifications de la teneur en dioxyde de carbone, donc des variations de pH ; hydrogénocarbonates ne se transforment pas en carbonates précipitables ; le fer a moins tendance à s'oxyder limitant ainsi des variations de couleur, etc.
>
> Les récipients pour échantillons, dont les contenus sont réfrigérés par suite de leur conservation, ne doivent pas être complètement remplis.

S'il s'agit d'un échantillon devant être analysé pour les gaz dissous ou les composés organiques volatils, il faut prendre garde à ne pas les laisser s'échapper et à ne pas introduire les gaz atmosphériques dans l'échantillon. Le flacon sera rempli lentement par introduction d'un tube en matériau adapté, placé au fond du flacon et relié à l'appareil de prélèvement. La bouteille est remplie en laissant déborder un volume de récipient, puis refermée rapidement. Cette manière d'opérer ne convient pas si les agents de préservation sont introduits avant remplissage. Si l'agent de préservation (cf. ci-dessous § 1.6.4) est introduit après remplissage, on enlève un peu d'échantillon et on ajoute l'agent de stabilisation. Les flacons doivent être complètement remplis et bouchés, de manière à ce qu'il n'y ait pas d'air au-dessus de l'échantillon.

3.7 LES TECHNIQUES DE PRESERVATION DES ECHANTILLONS

Pour éviter que les échantillons ne se dégradent avant l'analyse, on a recours à deux procédés : l'ajout d'agents de conservation, et la réfrigération (ou la congélation).

3.7.1 Les agents de préservation

Ils sont ajoutés dans le récipient collecteur, soit après le remplissage, soit au préalable dans le flacon vide. Leur rôle est d'empêcher l'évolution de certains composés du fait de

phénomènes possibles de précipitation, d'adsorption sur les parois du récipient, de biodégradation.... L'AFNOR, dans sa norme ISO 5667/3 (§ 3.2.6), indique :
Pour la mesure des teneurs en nitrates, il n'y a pas d'agent de conservation à ajouter.

3.7.2 Réfrigération ou congélation des échantillons

La mise à basse température ralentit les réactions susceptibles d'altérer les échantillons, notamment les réactions biologiques. Elle est évidemment à préconiser l'été, et lorsqu'un délai notable est à attendre entre le prélèvement et l'analyse. Selon l'AFNOR (ISO 5667/3, § 3.2.4) :

> **3.2.4. Réfrigération ou congélation des échantillons**
>
> L'échantillon doit être maintenu à une température inférieure à celle du remplissage. Les récipients doivent être complètement remplis.
>
> **3.2.4.2.** Une simple réfrigération (dans de la glace fondante ou dans un réfrigérateur entre 2 et 5°C) et une conservation de l'échantillon à l'obscurité suffisent, dans la plupart des cas, à préserver l'échantillon durant son transport au laboratoire et pour une période relativement brève avant son analyse. La réfrigération ne peut être considérée comme un moyen de conservation à long terme. particulièrement dans le cas d'échantillons d'eaux résiduaires.
>
> **3.2-4.2** La congélation (-20°C) permet en général d'augmenter le temps de conservation. Cependant, elle nécessite une maîtrise parfaite des modalités de congélation et de décongélation pour que l'échantillon retrouve son équilibre initial après décongélation. Dans ce cas, l'utilisation d'un récipient en plastique (par exemple, polyéthylène) est vivement conseillée.
>
> Des récipients en verre ne sont pas appropriés pour la congélation. Les échantillons pour l'analyse microbiologique ne doivent pas être congelés.

L'EPA préconise pour le transport des échantillons pour la mesure des nitrates :
Agent de conservation : 4°C
Temps maximal de conservation avant analyse : 48 heures.

3.8 ASSURANCE QUALITE ET CONTROLE QUALITE

Les procédures d'échantillonnage doivent avoir leurs propres protocoles d'assurance qualité (AQ) et de contrôle qualité (CQ).

L'assurance qualité est un système de gestion qui assure que des protocoles de contrôle de qualité efficaces et une évaluation de leurs résultats, ont été mis en place.

Le contrôle qualité est l'ensemble des procédures techniques pour la bonne conduite des activités sur le terrain, du transport, puis de l'analyse au laboratoire. Pour obtenir des données sûres et précises, ces procédures doivent comporter l'utilisation de blancs et de témoins :

- les "***blancs terrain***" sont des échantillons similaires à la matrice, c'est-à-dire l'eau, mais ne contenant pas les éléments recherchés, c'est-à-dire qu'il s'agira d'eau distillée ou désionisée fournie par le laboratoire dans des flacons propres.

Ces blancs serviront à déterminer si la décontamination des appareils entre différentes utilisations est effective. Ils circulent dans les appareils de purge et de prélèvement après qu'ils aient été décontaminés, puis sont à nouveau recueillis dans les flacons étiquetés et placés dans la glace, comme les autres échantillons ;

- les "***blancs transport***" sont aussi des flacons d'eau distillée ou désionisée, préparés au laboratoire comme les blancs terrain. Ces flacons sont transportés sur le terrain dans les mêmes conditions que les flacons vides qui seront utilisés pour échantillonnage. Ces flacons retournent au laboratoire sans avoir été ouverts pendant la durée de l'opération de prélèvement.

Le nombre de blancs dépend du niveau CQ/AQ souhaité. Selon Nielsen (1991), il faut un blanc terrain et un blanc transport pour 10 échantillons d'eau souterraine. Selon Keith (1991), il faut au moins un blanc transport par jour par type d'échantillon ;

- en plus des blancs, on utilise les ***standards*** ou échantillons bruit de fond, et les échantillons ***témoins***.

Les ***échantillons bruit de fond*** sont des échantillons du milieu, c'est-à-dire de la nappe considérée, prélevés en même temps que les autres échantillons, en un point voisin où les éléments recherchés sont présents à des niveaux constituant la qualité de l'eau de la nappe, en dehors de toute pollution.

Les ***échantillons témoins*** sont des échantillons bruit de fond dans lesquels on ajoute une quantité connue du constituant ou de l'élément recherché. Ils sont utilisés pour mettre en évidence les effets de terrain, du transport et de la matrice. Ces échantillons permettent aussi de vérifier la précision analytique.

3.9 L'ANALYSE DES ECHANTILLONS

L'analyse des prélèvements doit impérativement être réalisée dans des conditions très strictes. Les méthodes d'analyses sont décrites chacune dans une ou plusieurs normes AFNOR. Il existe plusieurs laboratoires agréés au titre des analyses et des contrôles réglementaires :

Les laboratoires agréés au titre du contrôle sanitaire des eaux

Il s'agit des laboratoires agréés au titre du décret du 3 janvier 1989 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, et du décret du 7 avril 1981 fixant les normes d'hygiène et de sécurité applicables aux piscines et aux lieux de baignade. L'agrément est accordé par le Ministère chargé de la Santé, après avis du Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France, en fonction de la qualification des personnels des laboratoires et des matériels dont ils disposent.

Chaque année un arrêté fixe la liste des laboratoires concernés.

Les laboratoires agréés pour exécuter certains types d'analyses des eaux

L'arrêté du 18 avril 1996 modifié par l'arrêté du 18 septembre 1998 fixe les modalités d'agrément des laboratoires pour certains types d'analyses des eaux ou des sédiments. Au terme de cet arrêté, tout laboratoire qui désire un agrément adresse une demande au Ministère de l'Environnement, qui aboutit à la constitution d'un dossier type. L'agrément est accordé ou refusé par le Ministère de l'Environnement sur proposition d'une commission qui statue au vu de ces dossiers.

Les types d'agrément accordés sont au nombre de dix. Les agréments de type 1 à 6 concernant les eaux douces, les agréments de type 8, 11,12 sont relatifs aux eaux de mer et sédiments marins.

Chaque année un arrêté fixe la liste des laboratoires concernés.

D'autres laboratoires sont accrédités :

L'accréditation fait référence à la norme européenne NF EN 45001 établie pour promouvoir la confiance à accorder à ceux des laboratoires qui s'y conforment, norme basée sur les guides ISO/CEI et sur les travaux de l'ILAC (Conférence Internationale Sur l'Accréditation des Laboratoires d'essais).

Norme EN 45001 = Critères généraux concernant le fonctionnement de laboratoires d'essais. Elle spécifie les critères généraux en matière de compétence technique des laboratoires d'essais, y compris des laboratoires d'étalonnage, sans tenir compte du secteur concerné. Elle est prévue pour être utilisée par des organismes d'accréditation de laboratoires ainsi que par d'autres organismes concernés par la reconnaissance et la compétence des laboratoires d'essais.

Le COFRAC (comité français d'accréditation) a été créé pour offrir aux laboratoires, aux organismes certificateurs, aux organismes d'inspection et aux vérificateurs environnementaux, la possibilité de se faire reconnaître conformes aux exigences de la norme. L'accréditation COFRAC est reconnue au plan international.

Dans le domaine de la qualité de l'eau, programme 100 du COFRAC :
Programme 100-1 : Analyses physico-chimiques des eaux

- eaux naturelles destinées à la consommation humaine, eaux de piscine et de baignades
- eaux résiduaires

Programme 100 –2 : Analyses biologiques et microbiologiques des eaux

- eaux naturelles destinées à la consommation humaine, eaux de piscine et de baignades
- eaux résiduaires

Pour chaque type d'analyse, une méthode de référence est définie. Lorsque le laboratoire a sa propre méthode d'analyse, il peut présenter une méthode alternative qui devra être validée par rapport à la méthode de référence :

Norme T90-210 1995 (en cours de révision). Essais des eaux. Protocole d'évaluation d'une méthode alternative d'analyse physico-chimique quantitative par rapport à une méthode de référence.

4 Conseils pratiques pour la phase de prélèvement

Les règles suivantes s'appliquent spécifiquement à des prélèvements pour analyse des nitrates.

1. Préparation du matériel
cf. fiche signalétique.

2. mesures hydrogéologiques
Avant de démarrer le pompage, il est indispensable de mesurer le niveau de la nappe au repos (niveau statique), car il existe souvent une relation entre la piézométrie et la qualité de l'eau.

3. Purge du puits
Il faut compter au moins trois fois le volume du trou, plus dans le cas d'un puits, pour espérer obtenir une eau représentative de la formation aquifère. La durée correspondante doit être calculée préalablement en fonction du débit de la pompe. Pour un puits, il faut prévoir une pompe à fort débit, vu le grand volume à évacuer.
On peut également attendre la stabilisation des paramètres température, conductivité, pH, Eh.

S'il s'agit d'un premier prélèvement, on procèdera à un pompage relativement long (plusieurs heures), jusqu'à ce que l'on puisse obtenir une stabilisation de la qualité de l'eau.
Dans le cas d'un aquifère superficiel et en l'absence de réseau d'évacuation de l'eau, le rejet doit se faire suffisamment loin de la tête de puits et en aval, pour éviter un recyclage de l'eau dont la composition se sera altérée. C'est particulièrement délicat pour un puits.
Dans un forage, le pompage doit se faire à un même débit pour tous les prélèvements. En effet, les parts relatives des niveaux producteurs peuvent varier avec le débit ; et s'il y a une stratification de la qualité de l'eau (ce qui est souvent le cas), les résultats de l'analyse varieront avec le débit.
Pour une source, le pompage s'imposera si le griffon est inaccessible dans un bassin de réception.

4. Collecte des échantillons
le plus près possible du forage ou du puits pour éviter une altération de l'eau dans le réseau ou dans le tube de refoulement.
Pour une source, l'eau pourra être prélevée dans le flux du griffon.

5. Filtration – conservation
Un prélèvement avec filtration sur filtres à 0.45µm.
Le flacon sera en polyéthylène avec un volume suffisant pour l'analyse de 125 ml.
Pas d'agent de conservation à ajouter.
conservation des échantillons à 4°C

Temps maximal de conservation avant analyse : 48 heures.
Pour une série de 10 échantillons, prévoir un flacon témoin et prévoir de doubler un échantillon (sans spécifier que c'est le même !) pour un contrôle du laboratoire, et vérifier la répétabilité des mesures.

6. Mesures sur site
température, conductivité, pH, Eh, oxygène dissous

7. Fermeture de l'ouvrage
avant de partir, afin de protéger l'ouvrage de toute pollution accidentelle.

8. Fiche de terrain
- Date et heure de passage.
- Aspect du trou ou de l'émergence et de l'eau.
- Conditions météorologiques (important pour les aquifères superficiels et les sources).
- Niveau statique de l'eau dans un puits ou un forage
- Paramètres du pompage : moyens utilisés, début, fin, débit.
- Lieu du prélèvement par rapport au forage ou au griffon.
- Tout incident ou fait pouvant se répercuter sur la composition de l'eau.

5 Bibliographie

Barcelona M.J., Gibb J.P., Helfrich J.A., 1985 – A laboratory evaluation of groundwater sampling mechanisms. Groundwater Monitoring Review, Spring 1984.

Barcelona M.J., Gibb J.P., Helfrich J.A., Garske E.E., 1985 – Practical guide for groundwater sampling. EPA 600 2-85/104.

Barcelona M.J., Gibb J.P., Miller R.A. (1983) - A guide to the selection of materials for monitoring well construction and groundwater sampling. Illinois State Water Survey, Champaign, Illinois, USWS, Contract Report 327.

Barcelona M.J., Helfrich J.A, 1986 – Well construction and purging effects on groundwater samples. Envir. Sc. And Technology, vol.20, n°11.

Barcelona M.J., Helfrich J.A., Garske E.E., Gibb J.P. (1984) - A laboratory evaluation of groundwater sampling mechanisms. Groundwater Monitoring Review, Spring 1984.

BRGM, 1994 – Surveillance de la qualité des eaux souterraines. Mise en place de piézomètres de contrôle – cas des établissements à risques. BRGM R38182 SGR/BRE, 22p.

BRGM, 1996 – Conception d'un réseau de surveillance de la qualité des eaux souterraines au droit d'un centre de stockage de déchets, ultimes ou non. Guide méthodologique. Rapport BRGM R38 663, 78p.

BRGM, 1997 – Gestion des sites (potentiellement) pollués. La politique nationale en matière de traitement et de réhabilitation des sites et sols pollués. Le pré-diagnostic. Le diagnostic initial (étude des sols). La méthode nationale d'évaluation simplifiée des risques. Version 1. Ministère de l'Environnement.

Castany G. (1982) - Principes et méthodes de l'hydrogéologie. Dunod Université.

Degrémont - Mémento technique de l'eau.

Genetier B. (1984) - La pratique des pompages d'essai en hydrogéologie. Manuels et Méthodes n° 9, BRGM.

Gibb J.P., Schuller R.M., Griffin R.A. (1981) - Procedures for the collection of representative water quality data from monitoring wells. Co-operative Groundwater Report 7, Illinois State Water and Geological Surveys.

Gibs J., Imbrigiotta T.E. (1990) - Well-pumping criteria for sampling purgeable organic compounds. Groundwater, Vol. 28, n° 1.

Giddings T. (1983) - Bore-volume purging to improve monitoring well performance : an often mandated myth. Proc. 3rd Nat. Symp. on Aquifer Restoration and Groundwater Monitoring, National Water Well Association, Dublin, Ohio.

Gilham R.W. (1982) - Syringe devices for groundwater sampling. Groundwater Monitoring Review, Vol. 2, n° 2.

Herzog B.L., Chou S.F.J., Valkenburg J.R., Griffin R.A, (1988) - Changes in volatile organic chemical concentrations after purging slowly recovering wells. Groundwater Monitoring Review, Fall 1988.

Kearl P.M., Korte N.E., Cronk T.A. (1992) - Suggested modifications to groundwater sampling procedures based on observations from the colloidal borescope. Groundwater Monitoring Review, Spring 1992.

Keith L.H. (1991) - Environmental sampling and analysis : a practical guide. Lewis Publishers.

Keith L.H., 1988 – Principles of environmental sampling. ACS professional reference book.

LALLEMAND-BARRES A., 1987 – Méthodologie et contrôle d'une pollution ponctuelle affectant les eaux souterraines. Rapport BRGM 87 SGN 463 EAU.

LALLEMAND-BARRES A., 1993 – Guide pratique d'échantillonnage des eaux souterraines. Rapport BRGM R37390 108p.

Lee G.F., Jones R.A. (1983) - Guidelines for sampling groundwater. Journal of the Water Pollution Control Federation, Vol. 55, n° 1.

McAlary T.A., Barker J.F. (1987) - Volatilization losses of organics during groundwater sampling from low permeability materials. Groundwater Monitoring Review, Fall 1987.

Nacht S.J., 1983 – Groundwater monitoring system considerations. Water monitoring review, summer 1983.

Nacht S.J., 1983 – Monitoring sampling protocol considerations. Water monitoring review, spring 1983.

Nielsen D.M. (1991) - Practical handbook of groundwater monitoring. Nielsen (Ed.à, Lewis Publishers, NWWA.

Nielsen D.M., Yeates G.L. (1985) - A comparison of sampling mechanisms available for small-diameter groundwater monitoring wells. Groundwater Monitoring Review, Spring 1985.

Pettyjohn W.A., Dunlap W.J., Cosby R., Keeley J.W, (1981) - Sampling groundwater for organic contaminants. Groundwater, Vol. 19, n° 2.

Pohlmann K.F., Hess J.W. (1988) - Generalized groundwater sampling device matrix. Groundwater Monitoring Review, Fall 1988.

Ridge T., Seif J.M. 1996 – Groundwater monitoring guidance manual. Commonwealth of Pennsylvania. Department of environmental protection.

Robin M.J.L., Gilham R.W. (1987) - Field evaluation of well purging procedures. Groundwater Monitoring Review, Fall 1987.

Rodier – L'analyse de l'eau, eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 7 ème édition.

Scalf M.R., McNabb J.F., Dunlap W.J., Cosby R.L., Fryberger J.S. (1981) - Manual of groundwater sampling procedures. National Water Well Association.

Schuller R.M., Gibb J.P., Griffin R.A. (1981) - Recommended sampling procedures for monitoring well. Groundwater Monitoring Review, Vol. 1, n° 2.

BRGM
Service Géologique Régional d'Ile-de-France
7, rue du Théatre – 91884 Massy – France
Téléphone : (33) 01.69.75.10.25 – Télécopieur 01.60.11.73.57