Mesure de la qualité : échantillonnage et analyse en laboratoire

Water quality measurements : field sampling and laboratory analysis procedures

P. Balland	Service de l'eau, Ministère de l'Environnement, Neuilly
M. Martin	Ingénieur, S.R.A.E. Centre, Orléans
M. Cathelain	Ingénieur, Laboratoire régional de St-Quentin, C.E.T.E. Nord-Picardie
M. Joly	Ingénieur, Sté Analyco, Nanterre
M. Le Pimpec	Ingénieur, CEMAGREF, Qualité des eaux, Lyon

Les problèmes d'échantillonnage spécifiques aux deux milieux : rivières et réseaux d'assainissement, sont examinés en premier lieu sous les aspects suivants :

- *représentativité des échantillons prélevés par rapport au milieu*
- *évolution des échantillons selon le paramètre considéré, le temps et le mode de conditionnement,*
- *échantillonnage automatique de l'eau et couplage avec un dispositif asservi au débit.*

Les spécificités, prescriptions et modalités de réalisation du travail analytique de laboratoire sont ensuite traitées en insistant sur des difficultés particulières.

Sampling procedures in rivers and in sewers are analyzed in relation with the following items :

- *representativeness of samples with reference to the water body*
- *evolution of the samples according to the considered parameter, the time and the conditioning*
- *automatic water sampling coupled with water discharge*

Specific procedures of analytical work in laboratory are discussed with insistence on particular difficulties.

La détermination de la composition chimique d'un milieu aqueux donné est indispensable à l'appréciation de sa qualité. Pour la caractériser le mieux possible, et comme il est nécessaire d'opérer sur échantillon, il importe de limiter autant que possible les erreurs associées à chacune des étapes qui sont :

- la prise de l'échantillon,

- les conditions et la durée de son stockage avant analyse,
- l'analyse elle-même, en laboratoire ou sur le terrain.

L'objet de la note est de rappeler quelques principes propres à chacune de ces étapes, de nature à limiter l'erreur qui les caractérise et à garantir la bonne représentativité du résultat analytique fourni par référence au milieu que l'on souhaite caractériser.

1. La prise de l'échantillon [1] [2]

Cette opération est souvent considérée, à tort, comme simple. On observe souvent en effet une forte disproportion entre l'effort d'analyse et l'effort d'échantillonnage, au détriment de ce dernier, tant au niveau de la qualification du personnel que des investissements en matériel.

La Norme AFNOR, NFT 90-100; « Echantillonnage-Précautions à prendre pour effectuer, conserver et traiter les prélèvements » exprime des principes essentiels [1] :

« Un prélèvement d'eau ne peut être fait n'importe où, n'importe comment et par n'importe qui; une prise d'échantillons ne peut être définie qu'en fonction de l'objectif poursuivi. Le choix des emplacements où seront pris les échantillons, leur nombre, la manière dont ils sont prélevés, traités, conservés, transportés... dépendent des informations recherchées et, essentiellement, des analyses et des essais qui seront faits sur les échantillons.

Il convient donc de *définir en premier lieu l'objet de l'opération d'échantillonnage et de choisir les modalités de prélèvement en tenant compte d'une part des buts poursuivis, d'autre part, des conditions locales caractérisant le milieu faisant l'objet de l'étude. Les premières questions auxquelles une réponse doit être apportée sont donc les suivantes :*

- a) Quelles sont les informations recherchées ?
- b) Dans quel genre de récepteur vont être prélevés les échantillons ?
- c) Quel est le genre de l'eau étudiée ? »

Si de tels principes doivent rester présents à l'esprit, la norme reste toutefois assez floue sur les erreurs à ne pas commettre, la précision et la représentativité des prélèvements. Elle ignore en outre l'existence des préleveurs automatiques. Ceci s'explique en partie par la diversité des situations rencontrées et la difficulté qu'il y a à édicter des règles universelles.

Les éléments parfaitement solubles dans l'eau, caractérisés par conséquent par l'*isotropie*, c'est-à-dire l'identité des concentrations et propriétés physiques dans toutes les directions de l'espace, ne posent pas de problème particulier de prélèvement, la représentativité ayant un sens en un tel cas; la seule préoccupation qui les concerne est, le cas échéant, la saisie correcte de l'évolution spatiale et temporelle qu'ils sont susceptibles de subir par l'adaptation de la fréquence des prises d'échantillons.

Il n'en est pas de même des éléments distribués de manière hétérogène dans la section transversale de l'écoulement étudié⁽¹⁾; il se pose un réel problème de représentativité par rapport au milieu d'où ils sont extraits. Celle-ci doit bien entendu avoir une signification, c'est-à-dire que la distribution de l'élément considéré dans toute la section transversale ne doit pas être totalement erratique. Ce point est rarement vérifié et il est fréquent de s'interroger sur la représentativité d'un échantillon d'eau alors qu'on ne sait pas si l'interrogation elle-même a un sens.

(1) on ne traitera pas ici du cas des *substances flottantes* (mousses, écumes, graisses, hydrocarbures) pour lesquelles on ne réalise le plus souvent que de simples prélèvements d'identification par écumage.

L'appréciation *a priori* de cette *distribution*, qui donne un sens au prélèvement ponctuel à opérer si elle n'est pas trop dispersée, peut se formuler de la manière suivante :

Il sera considéré comme légitime de faire une opération de prélèvement ponctuel qu'on cherchera à rendre représentatif si le *coefficient de variation* d'un nombre au moins égal à... d'échantillons instantanés prélevés au même moment dans toute la section transversale de l'écoulement considéré est inférieur à... après élimination d'un nombre de valeurs aberrantes au plus égal à... % de l'effectif total. Il reste à définir les valeurs qui doivent remplir les blancs.

Bien entendu, une telle formulation ne recouvre aucune réalité pratique : c'est regrettable même si le bon sens et l'expérience guident utilement pour l'appréciation *a priori* de la signification du prélèvement qu'il est projeté de faire.

Si l'on suspecte une grande dispersion des concentrations dans la section transversale, il est alors nécessaire de procéder dans celle-ci à toute une série de prélèvements qu'il sera possible ensuite d'homogénéiser pour en extraire un échantillon unique : le résultat obtenu toutefois ne sera qu'une moyenne sans signification évidente.

1.1. Cas des rivières⁽²⁾

1.1.1. Type de prélèvement

La distinction doit être faite entre prélèvements instantanés et échantillons moyens.

Les *prélèvements instantanés* peuvent constituer une base d'information suffisante dans les situations suivantes :

- Utilisation de longues chroniques pour la mise en évidence d'une tendance (exemple de l'Inventaire du degré de pollution des eaux superficielles),
- Réalisation de profils longitudinaux de qualité sur un cours d'eau où des mesures sont nécessaires en un grand nombre de points à intervalles de temps rapprochés (études de modélisation par exemple),
- Nécessité de réaliser l'analyse sans attendre en raison de l'instabilité de ses constituants (gaz dissous par exemple...) (Ministère Equipement, 1977).

...

En de tels cas, les dispositions édictées à l'occasion de la réalisation de l'Inventaire cité ci-dessus peuvent être adoptées :

- pour les rivières à régime torrentiel ou à cours rapide, dans la partie active de la rivière,
- pour les autres, au milieu du courant, à une profondeur de 50 cm si la rivière dépasse 1 m de profondeur, et à mi-profondeur dans tous les autres cas.

A l'inverse, la réalisation d'*échantillons moyens* peut être rendue nécessaire, dans les cas où :

(2) On ne considère que des échantillons d'eau : il existe des méthodologies spécifiques pour les prélèvements de sédiments ou d'organismes vivants; dans ce dernier cas la connaissance de l'éthologie (= comportement) des peuplements considérés est essentielle pour ajuster le protocole de prélèvement. Signalons la prochaine parution d'une norme relative à une méthode spécifique de caractérisation de la qualité des eaux fondée sur les invertébrés benthiques : l'Indice de Biologie Générale (IBG).

- il s'agit de caractériser une situation moyenne,
 - la saisie intégrale d'un épisode particulier est souhaitée (crues...),
 - on a pour objectif de quantifier avec précision des flux de pollution sur un laps de temps d'une durée variable.
- ...

1.1.2. Fréquence de l'échantillonnage

Elle est entièrement dépendante de l'objectif assigné et des moyens qu'on peut y consacrer.

En pratique, elle est dictée par :

- la longueur de la chronique à disposition qui, par son étude, peut permettre l'ajustement nécessaire des protocoles futurs.
- la nécessité de saisir un effet (rejets polluants) ou un processus particulier (production de biomasse végétale, crues). De la même façon la compréhension d'un cycle, au pas de temps variable allant de la saison à la fraction de journée, influence considérablement la fréquence de mesure : ce qui empêche la formulation de règles universelles.

— enfin, la nature de la dépendance, de nulle à très forte, entre la concentration de l'élément et le débit du cours d'eau considéré, influence grandement les protocoles de collecte. Elle peut imposer en effet de suivre prioritairement les crues s'il existe une forte dépendance positive entre les 2 grandeurs spécifiques de chaque épisode. A l'inverse, si cette dépendance est négative et unique, à l'extrême la seule connaissance du débit suffit à connaître la concentration.

Les situations de dépendance nulle, caractérisées par une grande dispersion des observations, ne permettent pas de conclure : les protocoles de collecte doivent être alors fondés sur l'expérience et la connaissance intuitive qu'on a du cours d'eau.

Dans toutes les situations, cette connaissance est essentielle et il faut proscrire les protocoles répétitifs appliqués machinalement, « parce qu'ailleurs on fait comme ça ». Très vite d'ailleurs, il faut avoir le souci, le cas échéant, d'exploiter les séries acquises afin d'optimiser la collecte en fonction de leurs enseignements.

En général, les prélèvements instantanés font l'objet d'une recherche analytique individuelle, alors que l'utilisation de préleveurs automatiques permet une certaine latitude d'ajustement des fréquences, aboutissant en fin de compte à l'échantillon à analyser.

A cet égard, après avoir sélectionné un dispositif ad hoc de pompage de l'échantillon, et à défaut d'asservir totalement le volume de la prise d'eau au volume écoulé (ce qu'on commence à voir de plus en plus), il est hautement souhaitable de coupler le dispositif de prélèvement avec un enregistrement des niveaux de l'eau.

En effet, ceci permet, sur la période en considération, par exemple la semaine, ou sur une crue, de reconstituer à partir des flacons élémentaires dont le remplissage s'est opéré sur un temps connu, un *échantillon moyen unique* constitué à partir de fractions aliquotes prélevées dans chacun d'eux de telle sorte qu'il soit *proportionnel au volume* écoulé sur la période.

On l'obtient ainsi :

Sur la période considérée allant de t_1 à t_2 , le volume d'eau écoulé (intégrale du débit instantané) est

$$V = \sum_{i=1}^n V_i$$

où V_i correspond à l'échantillon de rang i (au nombre de n)

on a $V_i = k_i V$, k_i étant un facteur de proportionnalité compris entre 0 et 1 tel que

$$\sum_{i=1}^n k_i = 1$$

On reconstitue un échantillon moyen unique de volume v constitué en prélevant dans chacun des n flacons un volume élémentaire v_i tel que

$$\sum_{i=1}^n v_i = v \quad \text{avec} \quad v_i = k_i v$$

Cet échantillon moyen est seul soumis à l'analyse et rend compte d'une situation moyenne caractéristique de la période (t_1 , t_2).

1.1.3. Représentativité des prélèvements automatiques

Le simple fait d'utiliser un appareillage pour le prélèvement, plutôt que d'opérer manuellement oblige à se poser la question de l'influence de ce relai technique sur la représentativité de l'échantillon.

C'est particulièrement important pour les matières en suspension et les éléments associés. Il convient pour cela :

- 1) de procéder à un choix pertinent du dispositif de *pompage* de l'échantillon,
- 2) de réaliser des tests comparés entre prélèvements automatiques et manuels faits de façon synchrone.

Sur le premier point, et en ce qui concerne les cours d'eau, il semble qu'une des moins mauvaises solutions consiste à adopter un système à 2 niveaux de pompage :

- un niveau, dit primaire, par aspiration violente de l'échantillon d'eau et répartition dans un récipient perpétuellement agité pour assurer l'homogénéisation,
- un niveau secondaire, où l'échantillon qui sera soumis à analyse est repris par une pompe péristaltique par exemple.

En ce qui concerne le second point, on peut tenter d'y répondre en considérant les résultats obtenus par Evelyn Pilleboue (1986) à partir d'échantillons prélevés sur le Redon, affluent du Léman, avec comme souci prioritaire la mesure du phosphore total, très lié aux MES, et dans 2 situations hydrologiques opposées : étiage et crue [3].

A l'étiage on n'observe pas de différence significative quel que soit l'élément. En crue, par contre, on relève une plus grande hétérogénéité des résultats entre rive droite, gauche et milieu du cours d'eau. Le préleveur automatique toutefois, situé en rive gauche, paraît représentatif de celle-ci. Il semble donc que dans ce cas particulier, qui utilise d'ailleurs un dispositif de pompage à 2 niveaux, il n'y ait pas d'influence marquée due au préleveur. Par contre, la crue accroît l'hétérogénéité des concentrations dans la section du cours d'eau (voir annexe p. 363).

1.2. Cas des milieux stagnants (lacs et réservoirs)

La composante verticale devient dans ce cas essentielle. Sauf cas exceptionnel où l'on dispose d'une installation automatique fixe, les prélèvements sont instantanés, réalisés à partir de bouteilles simples ou à renversement.

Dans les situations où la connaissance détaillée du profil vertical des concentrations n'est pas indispensable, on peut utiliser la *bouteille à prélèvement intégré* mise au point à l'INRA de Thonon : après l'avoir descendue à un niveau donné, on la remonte lentement et le prélèvement s'opère sur toute la colonne d'eau grâce à un système de pression et contre-pression. Des essais comparatifs faits entre une mesure de cette nature et celle résultant de l'intégration d'un profil instantané démontrent une très bonne adéquation entre les 2. Ceci est très utile pour des paramètres de la zone euphotique comme la chlorophylle : l'INRA de Thonon utilise d'ailleurs depuis peu un dispositif d'enregistrement mobile automatique de la concentration en chlorophylle par fluorescence.

Dans le cas où l'on souhaite apprécier la qualité du lac à partir de l'étude de profils verticaux, il est essentiel d'échantillonner aux niveaux de profondeur où se manifestent les processus c'est-à-dire :

- la couche superficielle euphotique,
- la thermocline (zone de gradient thermique),
- le voisinage du fond.

La fréquence des mesures est conditionnée par la nature de l'investigation : si l'on souhaite apprécier au mieux la qualité de l'eau au prix d'un suivi allégé, il est impératif de saisir les épisodes critiques que sont l'homogénéisation hivernale et la stratification thermique estivale; des relevés de transparence sont aussi nécessaires pendant la période estivale.

1.3. Cas des réseaux (eaux usées et de ruissellement)

La norme AFNOR NFT 90-100 reste vague sur les prélèvements effectués en réseaux : elle ne fournit aucun élément sur les erreurs à ne pas commettre, sur la précision et la représentativité des prélèvements. Elle ignore en outre l'existence des préleveurs automatiques, d'une utilisation pourtant généralisée dans ce type de milieu. Les situations rencontrées au cours de la réalisation d'un prélèvement sont si diverses qu'il est difficile d'établir des règles strictes, mais il existe néanmoins certaines spécificités, propres à ce milieu, à prendre en considération :

1.3.1. Les facteurs influençant la prise d'échantillon

La composition chimique :

Elle se caractérise par :

- d'importants niveaux moyens de concentrations, distribuées le plus souvent inégalement dans la section transversale;
- de grosses quantités « d'insolubles » (matières en suspension);
- un comportement « par bouffées », lié aux épisodes hydrométéorologiques et aussi à l'activité économique dont le réseau sert à véhiculer les déchets.

C'est par rapport aux MES qu'on apprécie les performances d'un dispositif de prélèvement dans un réseau; le préleveur idéal serait celui qui fournirait un échantillon de taille suffisante pour permettre l'analyse et d'une composition chimique analogue à celle de l'effluent.

Des études ont été réalisées pour comparer les matériels existants au « préleveur idéal » [4] : une des principales difficultés réside dans la taille de l'échantillon par rapport au volume d'eau écoulé, se situant dans un rapport de l'ordre de 10^{-9} (DDE Seine Saint Denis).

Une prise correcte des « grosses » est en outre nécessaire, ce qui impose que les préleveurs soient robustes et résistants à l'encrassement.

La vitesse :

Elle est très variable, ce qui a un retentissement immédiat et évident sur la taille maximale des particules transportées et leur mode de transfert, caractérisé par l'alternance de phases de remise en suspension et de dépôt.

En outre, la vitesse instantanée, mesurée dans une section transversale, n'est pas uniforme; elle varie selon la profondeur et la position sur l'horizontale.

Dans un écoulement en charge (assez rarement rencontré), la vitesse maximum est au centre de l'écoulement alors que la plus faible est à l'extérieur.

Dans un écoulement à surface libre, les plus grandes vitesses sont près de la surface, les plus faibles vers le fond, la vitesse moyenne se trouve à environ 60 % de la profondeur.

De telles caractéristiques de cinétique influencent bien sûr énormément la *distribution* des concentrations des éléments peu solubles, rendant peut-être illusoire le concept de représentativité.

Néanmoins, au plan pratique, il en résulte que le mode de prélèvement et l'appareillage doivent être tels que :

- ils puissent s'adapter à ces brusques variations de vitesse (donc de débit) qui se traduisent souvent par une variation concomitante des flux polluants (il existe toutefois des situations de forte pollution et petits débits rencontrées dans certains types d'eaux usées industrielles). Il est par conséquent le plus souvent souhaitable d'adjoindre au dispositif de prélèvement un système d'asservissement adaptant la prise d'échantillon au débit (débitmètre ou horloge);
- la vitesse de prélèvement soit *supérieure ou égale* à la vitesse moyenne d'écoulement et en tout état de cause, suivant la hauteur de relèvement et les capacités du matériel, au moins égale à 0,6 à 0,9 m/s;
- le niveau de prise de l'échantillon soit ajusté au niveau de vitesse moyenne (juste en dessous de la 1/2 profondeur) où se rencontrent les caractéristiques « moyennes », ce qui pose des problèmes de maintien de ce niveau compte-tenu des brusques variations de hauteur d'eau rencontrées (il n'existe pas de système parfaitement satisfaisant).

Les turbulences :

Elles assurent un meilleur mélange, donc une meilleure homogénéité de l'effluent. Elles sont créées :

- par la nature même du site. Un seuil par exemple, ou toute perturbation physique de l'écoulement, favorise sur

une courte distance une meilleure distribution des particules dans la section;

- par des tuyauteries de forte rugosité;
- par la soudaineté des événements météorologiques, qui se traduisent par une brusque montée des eaux et une brutale remise en suspension des dépôts.

On recherchera par conséquent une implantation juste à l'aval d'une de ces turbulences, en évitant toutefois de se situer :

- après un coude d'angle supérieur à 90° car il crée une sélection horizontale entre les particules les plus grosses, poussées vers l'extérieur (par rapport au coude) et celles dont la densité est inférieure à 1 attirées vers l'intérieur;
- après un gros déversoir, responsable d'une décantation amont des grosses particules (en général et aussi pour d'autres raisons, les déversoirs d'orage sont particulièrement difficiles à échantillonner);
- après un raccordement entre deux conduites : le mélange entre les 2 effluents (qui n'ont pas forcément la même composition) ne se faisant pas immédiatement, d'autant plus que leur densité et leur température sont différentes.

1.3.2. Le choix d'un type d'échantillon

— le site une fois sélectionné, il convient de choisir un mode de prise et un type d'échantillon.

La prise peut être orientée :

- à l'horizontale face au courant ou dans le sens du courant : dans ces deux cas, il y a risque de colmatage. Il faut prévoir un « dégrillage » en amont des crépines;
- à contre courant, ou à la verticale par rapport à l'écoulement. Il y a alors risque de sélection entre grosses et petites particules.

Il peut être, le cas échéant, nécessaire d'utiliser plusieurs crépines placées à différentes profondeurs : en fait, en ce cas, plusieurs préleveurs sont nécessaires car il n'existe pas d'appareils dotés de plusieurs crépines.

L'échantillon lui-même peut être *composé* par prise d'une même quantité d'effluent :

- à intervalles de *temps* réguliers;
- à intervalles de *volume* écoulé présélectionné;
- à intervalle de *débit massique* de polluant donné, par association d'une information couplée hydrométrie-turbidité.

Mais il peut aussi être *fractionné* pour tenir compte de la variation de la composition de l'effluent au cours du temps : dans ce cas, la prise se fait par plusieurs prélèvements successifs remplissant le même flacon et espacés d'un laps de temps préfixé (ce que permettent les appareillages actuels à microprocesseurs). Cette technique a l'avantage de limiter le nombre d'échantillons tout en permettant d'établir une bonne relation de dépendance avec l'effluent puisque la prise a été échelonnée dans le temps.

**

Quel que soit le mode choisi, on se heurte à des problèmes pratiques dus à la grande fluctuation des paramètres de l'effluent, surtout lorsqu'il s'agit d'eaux d'orage d'une composition très variable :

- d'une précipitation à l'autre,
- selon la saison et la durée de l'épisode de temps sec qui a précédé,
- selon le degré de synchronisation entre l'onde hydraulique et l'onde du polluant : à cet égard, il est essentiel de saisir correctement le *front de crue* qui est toujours le plus chargé.

Dans le cas d'eaux industrielles, l'aléatoire peut être en partie levé grâce à la connaissance poussée de la chaîne de fabrication et des déchets qu'elle émet : en général, la totalité de celle-ci s'inscrit dans un laps de temps d'une durée inférieure à 24 h., de sorte qu'il suffit le plus souvent d'échantillonner à intervalles de temps rapprochés sur cette durée. Mais il ne faut pas oublier qu'il existe parfois, dans le rythme de l'établissement, des épisodes spécifiques (dont il faut réduire autant que possible l'occurrence, ce que prévoient les arrêtés d'autorisation délivrés) de rejet massif des déchets stockés. Ils sont d'ailleurs parfois « involontaires » et s'apparentent alors à des pollutions accidentelles : il est bien rare toutefois qu'ils soient suivis correctement.

L'échantillonnage en réseau unitaire, avec effluents mixtes et eaux parasites, est le plus difficile car il combine l'ensemble des contraintes (et inconvénients) des effluents qu'il draine : domestiques, industriels, eaux d'orage...

La seule règle valable en un tel cas est la *durée* de l'échantillonnage, qui n'a pas de sens s'il n'est pas étalé sur au moins 8 jours, et répété à plusieurs reprises en fonction, en particulier, des événements météorologiques.

1.3.3. Systèmes de prélèvements adaptés et conclusions générales sur ce point

Dans de tels milieux, les préleveurs automatiques doivent présenter des qualités spécifiques de robustesse, maniabilité, précision, auto-amorçage, résistance à l'encrassement et à la corrosion...

Le système de prélèvement peut être mécanique (godets), à circulation forcée (pompe immergée) ou à aspiration. A l'heure actuelle, quel que soit le type d'effluent, la majeure partie des préleveurs utilisés en réseau est de type à aspiration : pompe péristaltique ou système déprimogène. Les pompes péristaltiques à rotors sont les plus utilisées car elles peuvent :

- assurer de grands débits (jusqu'à 78 l/minute);
- « digérer » des débris importants (filtres à cigarettes par exemple);
- prélever en offrant une très faible obstruction à l'écoulement.

Le plus souvent, on se retrouve face à de nombreux problèmes pratiques d'accès, d'implantation, de matériel et de conditions de sécurité des personnels, qui limitent les possibilités de choix. A défaut, par conséquent, d'établir des règles trop strictes sur les conditions d'un prélèvement représentatif en réseau, il est possible de respecter quelques règles de bon sens et un minimum de prescriptions qui permettent au moins la comparaison des résultats obtenus.

Ainsi, le responsable d'une opération de prélèvement en réseau devrait :

- indiquer le moment où est effectué le prélèvement dans

le milieu récepteur;

- localiser le lieu exact d'installation et les modalités de la prise d'échantillons;
- préciser le type et les réglages du préleveur (temps, débit, hauteur d'aspiration, type de tuyauterie...).

2. Les conditions et la durée du stockage avant l'analyse

On a choisi d'illustrer ce sujet par un exemple emprunté à René Belamie (1983) qui, en 2 sites du bassin de l'Orgeval, a tenté d'apprécier sur différentes variables physico-chimiques et chimiques, l'effet de diverses conditions et durées de stockage [5].

Sur chacun des 2 sites, un échantillonnage apparié a été effectué à intervalles réguliers. Les échantillons sont identifiés X_1 et X_2 sur le site de Melarchez et Y_1 et Y_2 sur celui de l'Orgeval.

Les échantillons X_1 et Y_1 ont été transmis au laboratoire dans les meilleurs délais, tandis que X_2 et Y_2 étaient placés dans l'enceinte des préleveurs, réfrigéré pour X_2 et conservé à température ambiante pour Y_2 .

L'erreur relative

$$X = \frac{|X_1 - X_2|}{X_1} \quad \text{et} \quad Y = \frac{|Y_1 - Y_2|}{Y_1}$$

rend compte des biais qui peuvent être introduits par le stockage, la comparaison des valeurs X et Y pouvant par ailleurs renseigner sur l'incidence de la réfrigération *in situ*.

Les moyennes de X et Y , leur écart-type et leur coefficient de variation sont reproduits ci-après pour les éléments figurant dans la première ligne du tableau ci-dessous.

Les résultats mettent en valeur la grande dispersion de certains éléments (NH_4 , NO_2 , MES, PO_4) ce qui surprend pour certains (MES, PO_4) et est conforme à ce qu'on pensait pour d'autres (NH_4 , NO_2). La comparaison des moyennes de X et Y pour chaque élément ne permet pas de conclure à des différences significatives, à l'exception de NH_4 et des MES qui montrent paradoxalement des valeurs plus fortes dans le cas d'un stockage *in situ* réfrigéré.

La comparaison des coefficients de variations des erreurs relatives X et Y fait toutefois apparaître, pour tout élément et toute condition de stockage, une valeur au moins égale à 1 (cas du pH en condition réfrigéré) mais pouvant atteindre 75 (cas de la conductivité en milieu ambiant).

Ceci démontre l'influence prépondérante d'une trop longue durée de stockage sur l'évolution de l'élément qui, à la limite, ôte toute signification à sa mesure.

Il est également clairement démontré l'influence favorable du stockage réfrigéré qui, sauf par NH_4 , « limite les dégâts », et donne pour chaque élément un coefficient de variation compris entre 1 et 2,5.

Le stockage à la température ambiante a des conséquences catastrophiques sur cette évolution et est à proscrire absolument.

3. Le protocole analytique en laboratoire

Deux éléments sont à considérer pour ce chapitre, relatifs l'un au conditionnement et à la conservation des échantillons, l'autre à l'analyse elle-même : on rappelle pour chacun d'eux des principes essentiels.

3.1. Le conditionnement et la conservation des échantillons

Il existe une évolution rapide, on l'a vu, des eaux en fonction du temps, surtout des eaux résiduelles d'ailleurs, par suite des réactions physiques, chimiques et biologiques qui ont lieu entre l'instant du prélèvement et celui de l'analyse.

En effet, certaines substances peuvent :

- se volatiliser (composés chlorés, cyanures, sulfures);
- s'adsorber sur les parois des récipients ou les particules solides contenues dans l'échantillon (éléments minéraux ou organiques à l'état de traces);
- être oxydées par l'oxygène dissous dans l'eau de l'échantillon ou l'oxygène de l'air contenu dans le flacon (fer ferreux, sulfures...);
- précipiter (métaux...);
- se transformer sous l'action de micro-organismes (NH_4 , NO_2 , NO_3 , SO_4 ...);
- se décomposer à la lumière

Erreur introduite dans la connaissance de paramètres de qualité par la durée et le mode de stockage, sur deux sites d'observation

		NO_3	NO_2	NH_4	PO_4	K	MES	Cl	conductivité	pH
X	n	102	99	89	98	98	89	71	98	98
	$\bar{x}$	0,09	0,70	1,38	0,34	0,10	0,60	0,06	0,02	0,03
	σ	0,10	1,09	4,28	0,40	0,14	0,88	0,15	0,03	0,03
	$\sigma/\bar{x}$	1,11	1,55	3,10	1,17	1,40	1,47	2,5	1,5	1
Y	n	74	73	59	70	74	56	72	74	74
	$\bar{y}$	0,08	0,72	0,69	0,26	0,09	0,47	0,05	0,02	0,03
	σ	1,5	2,75	1,3	1,73	2	1,35	1,6	1,5	1
	$\sigma/\bar{y}$	18,8	3,8	1,9	6,65	22,2	2,87	32	75	33,3

Les problèmes les plus courants sont dus à :

- l'adsorption sur les parois;
- une contamination du récipient avant le prélèvement par un lavage inadéquat;
- une contamination de l'échantillon par la matière constitutive du récipient.

3.1.1. Le conditionnement

Il n'existe pas de récipient entièrement satisfaisant. Il est possible néanmoins d'édicter les règles générales suivantes :

- éléments majeurs (anions et cations principaux) : le verre ou le polyéthylène, ce dernier étant le plus couramment utilisé,
- éléments minéraux non volatils à l'état de traces : le polyéthylène (le verre pyrex est en effet déconseillé en raison de sa teneur en métaux),
- éléments minéraux volatils (cyanures, sulfures, mercure, chlore actif) : le verre pyrex bouché émeri,
- éléments organiques (produits phénoliques, hydrocarbures, graisses, pesticides...) le verre pyrex ou le verre de chimie. Le plastique est à proscrire dans ce cas; on doit veiller à équiper les flacons de bouchons enrobés de matière inerte (aluminium par exemple) en excluant les bouchons en caoutchouc.

Il faut éviter la réutilisation lorsque le flacon a contenu de l'eau très polluée. Le lavage des flacons est une opération importante pour éviter la contamination, ses modalités doivent être adaptées au type du récipient, ainsi qu'au type du liquide qu'il a contenu. Il faut notamment éviter de rincer ensemble, dans un lave-vaisselle de laboratoire, des flacons en verre et en plastique ou des flacons de prélèvement avec de la verrerie de laboratoire.

3.1.2. La conservation et les délais

Il n'existe pas de règles absolues de conservation mais des principes élémentaires qui sont :

- le remplissage complet des flacons (sauf cas particulier : détermination des graisses, de l'indice hydrocarbure) et leur fermeture hermétique;
- la conservation de l'échantillon à l'obscurité et à basse température (4 °C), on l'a vu au paragraphe II, afin de réduire, entre autres effets, l'activité biologique.

Outre ces principes de base, il faut parfois procéder à une *stabilisation* de l'échantillon par l'addition d'acides (cas des métaux, du carbone organique, des huiles et graisses, des phénols...) ou de réactifs particuliers (réactifs Winkler pour l'oxygène dissous, soude pour cyanures et sulfures,...).

En dehors des mesures à faire instantanément (température, gaz carbonique, pH...) auxquelles on peut rajouter certains éléments comme le chlore, l'acidité et les hydrogénocarbonates à faire si possible sur le lieu du prélèvement, il est conseillé de réaliser dans les 24 à 48 heures l'analyse des éléments suivants : conductivité, DCO, DBO, N organique, NH_4 , NO_2 , NO_3 , PO_4 , détergents.

L'extraction des graisses, huiles, hydrocarbures, pesticides des organophosphorés et plastifiants doit être faite dans un délai analogue.

Les autres éléments doivent être dosés dès que possible.

La *filtration* de l'échantillon est à faire dès sa réception au laboratoire, et si possible, sur le terrain.

En règle générale enfin, plus un échantillon est pollué, plus il est impératif d'agir rapidement.

3.2. L'analyse physico-chimique

On se bornera ici, à quelques remarques générales et précisions analytiques particulières.

3.2.1. Quelques remarques générales

Avant d'effectuer toute analyse, il faut s'assurer de la *propreté* de la verrerie utilisée. Ainsi, le nettoyage de la verrerie ayant servi à déterminer la DCO, fortement contaminée par de l'argent, du mercure et du chrome, ne devra pas être fait communément avec celui nécessaire à la recherche de métaux à l'état de traces. De même un lave-vaisselle ne devra pas contenir d'objets en plastiques en même temps que de la verrerie utilisée pour le dosage des pesticides. En effet, certains constituants du plastique (phtalates notamment) interfèrent dans le dosage des pesticides.

Il convient dans un autre ordre d'idée, d'encourager l'*uniformité* dans l'expression des résultats analytiques : la normalisation préconise un mode d'expression unitaire.

Certains paramètres n'ont d'autre réalité que celle de la méthode utilisée pour les exprimer : phosphore hydrolysable, polyphosphates, résidu sec... : ce qui empêche l'interprétation en l'absence de référence précise à la méthode employée.

Certaines analyses *doivent être dupliquées* pour minimiser l'erreur : c'est le cas de toutes les analyses nécessitant une *minéralisation préalable* (P total, N Kjeldahl, Carbone organique, éléments-traces...).

3.2.2. Quelques précisions analytiques supplémentaires

Les *substances extractibles ou chloroforme* (SEC) sont difficilement interprétables en raison de la rusticité de la méthode préconisée, peu sensible pour les faibles teneurs des eaux naturelles et nécessitant une grande quantité de solvant.

La détermination des MES par centrifugation (norme AFNOR NFT 90-105) fournit des erreurs *par excès* (prise en compte des sels dissous), si l'on n'a pas pris soin d'éliminer convenablement la solution d'effluent par une remise en suspension du culot dans l'eau déminéralisée (cas des effluents riches en sels dissous de l'agro-alimentaire ou de l'élevage par exemple).

Le dosage des sulfures, habituellement effectué par colorimétrie, nécessite une séparation préalable par entraînement à la vapeur et collecte dans la Soude 0,1 N.

La DCO reste la méthode de référence pour l'estimation de la concentration des matières réductrices contenues dans les eaux. Il importe donc de la pratiquer avec rigueur. A cet égard, la mesure de la DCO par la micro-méthode colorimétrique (dérivée de la norme AFNOR NFT 90-101) paraît à proscrire compte-tenu des sources d'erreurs liées à la faible prise d'essai (2 ml), à la turbidité éventuelle de la cuve-test et à la *répétabilité* médiocre de cette méthode.

Des éléments majeurs, tels que calcium, sulfates, fer... peuvent, à certaines concentrations, *interférer dans le dosage des métaux* à l'état de traces par spectrophotométrie d'absorption atomique. Différentes techniques sont utilisées pour minimiser les interférences : tampons ioniques ou chimiques, méthode des ajouts dosés. La matrice dans laquelle le métal se trouve influence aussi la limite de dosage. Il importe donc de donner des limites de dosage et des précisions de résultats raisonnables.

3.2.3. Evolution des techniques

On assiste depuis quelques années à un développement important des méthodes dites « instrumentales », rendues nécessaires par la volonté de rechercher des molécules et spéciations chimiques de plus en plus ciblées et complexes.

Ainsi, la mesure du *carbone organique total* (COT) qui constitue un bon indicateur des contaminations organiques, même à l'état de traces, se généralise de plus en plus.

Le dosage des métaux en quantités très faibles est possible grâce à la spectrométrie d'adsorption atomique appliquée après passage de l'échantillon dans un four d'atomisation électro-thermique.

La chromatographie en phase gazeuse est largement utilisée pour l'identification et le dosage des pesticides et de leurs résidus à l'état de traces dans l'eau; l'emploi des colonnes capillaires a permis d'obtenir une meilleure résolution des pics et son couplage avec la spectrométrie

de masse (couplage « GC-MS ») est rendu possible.

Il faut noter toutefois que 60 à 70 % des matières organiques présentes dans les eaux sont constituées de composés non volatils, non détectables par conséquent par la chromatographie gazeuse, sans réaction chimique préalable permettant leur volatilisation. Ainsi la chromatographie liquide haute pression connaît une croissance importante dans l'analyse des molécules organiques complexes. De plus, elle a l'avantage de permettre une récupération du produit non dégradé, les séparations s'effectuant généralement à la température ambiante.

Il faut souligner toutefois que ces techniques instrumentales nouvelles, si elles la facilitent, n'évaluent pas la nécessaire identification, parfois ardue, des espèces chimiques séparées, et nécessitent :

- de connaître parfaitement le matériel et d'en avoir la maîtrise (le chimiste doit être un peu électronicien);
- de posséder les éléments techniques du choix parmi une série d'appareillages complémentaires ou se recouvrant parfois, dont l'évolution est rapide et dont la caractéristique commune est d'être très coûteux;
- de mener une réflexion approfondie sur la normalisation de méthodes. Il est en effet difficile de parler de normalisation en la matière dans la mesure où chacun de ces appareils et chacune de ces méthodes instrumentales possèdent des protocoles analytiques très spécifiques pour aboutir au résultat, ce qui rend difficile, voire impossible, la formulation d'une norme aux vertus généralisables (sinon universelles).

4. Conclusions

En matière de mesure de la qualité, on assiste de nos jours, à une intrusion de plus en plus grande de l'automatisme et de l'électronique aux différents stades de la chaîne allant de la prise de l'échantillon à la fourniture du résultat analytique final.

Ainsi, on voit se développer des méthodes asservissant la prise et la distribution de l'échantillon au niveau de l'eau après pré-programmation du dispositif.

Dans le laboratoire également, on l'a vu, l'électronique prend de plus en plus de place.

C'est probablement une bonne chose dans la mesure où le travail de terrain s'en trouve allégé et la représentativité du prélèvement améliorée.

Au laboratoire, ces méthodes instrumentales sont même rendues nécessaires par l'obligation de « traquer » des molécules de plus en plus complexes, produites chaque jour par la grande industrie.

A cet égard, il est impératif que les hommes de terrain et les chimistes acquièrent des connaissances de plus en plus fouillées en automatisme : c'est la marque de l'époque moderne.

Mais le trait constant de tout ce qui précède, et qui restera toujours une caractéristique fondamentale de toute la chaîne analytique, est la *prédominance du bon sens*, de l'expérience, du sens de l'observation, et de la méticulosité opératoire.

En matière de prélèvement, on a vu combien ces qualités prévalaient dans la détermination de la meilleure implantation d'un préleveur et le choix d'un mode opératoire : l'appréciation, certes quelque peu empirique, du « point moyen » où l'on aura le plus de chance de rencontrer ce que l'on cherche, c'est-à-dire les caractéristiques *moyennes* de l'écoulement, ne repose que sur ces vertus et influence tout l'aval du processus. Le maintien des caractéristiques de la prise, garanti par des conditions convenables de stockage et acheminement au laboratoire repose également sur l'expérience et le soin.

Au laboratoire, la pratique et le soin opératoire ont une importance fondamentale : la propreté des paillasse, la tenue de cahiers de laboratoire propres, les modes de conditionnement des réactifs, l'instauration de méthodes internes d'autocontrôle, le respect des normes sont autant de garanties de la fiabilité du résultat fourni.

La participation à des exercices d'intercalibration entre laboratoires, débouchant éventuellement sur la délivrance d'un agrément, qui permet de se caler par rapport à un processus extérieur est également hautement souhaitable.

C'est le message essentiel de la présentation.

Les considérations techniques sont de moindre importance par rapport à la composante humaine de la chaîne.

Bien entendu, un effort additionnel de recherche semble nécessaire pour, en particulier :

- préciser le concept de représentativité d'une prise d'échantillon,
- développer les techniques d'asservissement au débit et de définition d'un prélèvement idéal;
- développer également les techniques analytiques *en temps réel* rendues nécessaires là où il est important de fournir un résultat dans l'instant qui suit le prélèvement (cas des vidanges de barrages par exemple);
- réfléchir à l'insertion et l'impact des nouvelles méthodes instrumentales *dans la normalisation* qu'il faut bien

développer;

- préciser, dans des conditions de manipulation données, l'intervalle de confiance associé au résultat absolu fourni;
- etc.

Ces développements se feront de toute façon car la volonté de l'homme est de toujours progresser. Ils n'aboutiront toutefois à un progrès réel que si les fondements que constituent les vertus rappelées ci-dessus sont préservés et développés.

L'électronicien ne se substituera jamais entièrement à l'homme de terrain ou au chimiste, pas plus qu'il se substitue au médecin.

Bibliographie

- [1] AFNOR, 1986. — *Eaux, Méthodes d'essai*. Recueil de normes françaises.
- [2] Ministère de l'Équipement et de l'Aménagement du Territoire, 1977; — *Guide du préleveur d'échantillons d'eaux, Volume I : Manuel*, 28 pages. *Volume II : document explicatif*, 81 pages.
- [3] PILLEBOUE E., 1986. — *Représentativité des prélèvements automatiques*. Note à diffusion restreinte, 3 pages.
- [4] CATHELAIN M., DEMIAUTTE J.P., 1980. — *Etude bibliographique des préleveurs pour la mesure de la qualité des eaux de ruissellement* — CETE Nord-Picardie-Laboratoire Régional de St-Quentin.
- [5] BELAMIE R. — Etude des pollutions diffuses en territoire rural. Eléments de méthodologie — Application à l'étude des bassins versants représentatifs. *Colloque eutrophisation, pollution du Léman* — Genève — 50 pages.

Annexe : Comparaison des prélèvements manuels et automatiques [3].

27.08.84 débit : 100 l/s ETIAGE	Prélèvement manuel		Prélèvement automatique RG
	rive droite	rive gauche	
Ortho P mgP/l	0,137	0,138	0,139
P _{tot} ef mgP/l	0,179	0,178	0,180
P _{tot} eb mgP/l	0,181	0,196	0,194
NH ₄ mgN/l	0,012	0,011	0,011
NO ₃ mgN/l	3,2	3,4	3,3
K mg/l	5,2	5,0	5,0
Cl mg/l	15,9	16,1	16,0
MES mg/l	2	3	3

24.01.85 débit : 2 m ³ /s CRUE	Prélèvement manuel			Prélèvement automatique RG
	rive droite	milieu	rive gauche	
Ortho P mgP/l	0,100	0,123	0,106	0,110
P _{tot} ef mgP/l	0,119	0,184	0,117	0,120
P _{tot} eb mgP/l	0,198	0,224	0,184	0,190
NH ₄ mgN/l	0,197	0,191	0,192	0,190
NO ₃ mgN/l	1,92	1,86	1,86	1,88
K mg/l	2,45	2,50	2,35	2,30
Cl mg/l	9,6	9,6	9,4	9,2
MES mg/l	99	107	150	170
Teneur en P des MES	0,8 ‰	0,37 ‰	0,4 ‰	0,4 ‰

Discussion

Président : M. C. CAMILLERI

M. Le Président. — Merci M. BALLAND, vous avez montré combien d'obstacles se présentent sur toute la chaîne de mesures depuis la prise d'échantillons jusqu'à la mesure elle-même de manière que les chiffres qui sont le résultat de cette mesure, représentent ce qu'on est en droit d'attendre.

Au niveau des échantillonnages avec variabilité du phénomène dans le temps et dans l'espace pour avoir un échantillon moyen, pourquoi ne pas utiliser une méthode statistique avec tirage aléatoire comme dans le contrôle industriel ? Or les mesures actuelles ont un caractère périodique qui entraîne un biais. Pourquoi ne pas introduire cette notion d'aléatoire dans la prise d'échantillons ?

M. CATHELAIN. — Cette technique n'a pas été utilisée à ma connaissance, mais je crains qu'elle n'entraîne des coûts prohibitifs. Aussi je préfère une méthode qui recherche un compromis de représentativité spatiale et temporelle.

Chaque élément d'une chaîne de mesure entraîne un certain nombre d'erreurs, et l'on peut craindre, dans les cas de synergie, de ne connaître les phénomènes de pollution qu'avec une erreur de 50 % ou même de 100 %. Cela peut d'ailleurs être un objectif satisfaisant dans certains cas où un ordre de grandeur permet de préciser un problème ou de dénoncer une idée préconçue.

M. GASNIER. — Je voudrais connaître le nombre de points de mesures que vous préconisez pour un lac, d'une part en fonction de sa surface, d'autre part en fonction de sa profondeur.

Ainsi, dans le cas d'un lac de 4 000 hectares, quel est le nombre de points de mesures souhaitables ?

M. BALLAND. — L'Agence de Bassin Rhone Méditerranée-Corse ayant quelques milliers de lacs sur son territoire a développé des protocoles de suivi de leur qualité pour minimiser les coûts de ses interventions. Il faut distinguer les lacs stratifiés des autres. Le fait que le lac soit stratifié peut éventuellement permettre de ramener à 2 ou 3 le nombre de campagnes annuelles, mais on ne peut pas faire moins. On pourra choisir la fin de la stagnation estivale (période où la quantité de matières organiques produites par le lac est à son maximum) et la période de brassage hivernal. Ceci permet de comparer les situations respectives entre les 2 extrêmes.

En ce qui concerne des lacs comme ceux du Bourget, d'Annecy et du Léman, il y a des dispositifs permanents de surveillance qui permettent un suivi allégé. Ce suivi est possible du fait qu'on peut disposer de profils d'enregistrement des grandeurs essentielles comme la transparence et surtout, sur l'année, disposer de l'ensemble des profils de transparence, d'oxygène et de phosphore soluble, ainsi que des nitrates. C'est très intéressant pour interpréter

un peu plus finement la situation d'un lac au moindre coût. Mais cela suppose d'être présent sur le lac.

De plus, souvent, le fait de faire des mesures simples permet d'utiliser dans ces profils des méthodes analogiques qu'on a mises au point, et de savoir avec précision où l'on peut étudier les constantes annuelles pour la comparaison de ces profils d'une année sur l'autre... Comme on peut tirer des conclusions des courbes de santé des malades, de même on peut tirer des conclusions des chiffres qu'on obtient de cette manière. Cela ne renseigne pas sur « la maladie » ; mais 95 % des maladies, sauf quelques-unes qui sont atypiques, se caractérisent par une altération de ces profils : ce que l'on peut dire à propos des malades est valable pour les lacs suivis en permanence.

En ce qui concerne le Léman par exemple, on a des observations en continu depuis des années et des années, ce qui permet de tirer un certain nombre de conclusions.

Mais le cas échéant, quand on veut « décortiquer » un écosystème, il faut y mettre « le paquet » : il faut étudier les peuplements de surface et les peuplements de fond. A mon avis, cela ne doit intervenir qu'à des intervalles de temps très espacés... des intervalles de l'ordre de 10 ans pour les grands lacs.

M. COGNET. — Comment comparez-vous les résultats d'un laboratoire à l'autre ?... Quelles sont les unités des tableaux que vous présentez ?

M. BALLAND. — On a pris l'habitude de faire des comparaisons en respectant le principe d'uniformité d'expression des résultats et à partir de dispositifs d'intercalibration entre laboratoires. Evidemment, il faudrait que les différents laboratoires représentent leurs résultats analytiques par la même unité.

Pour les phosphates, nous, nous utilisons le milligramme/litre de P.

M. COGNET. — Et si l'incertitude au niveau de l'analyse est du même ordre de grandeur que celui du prélèvement ?...

M. BALLAND. — Il y a une variance liée au laboratoire, même quand il est très compétent.

Je n'ai pas de réponse à donner, sauf à insister sur le sérieux de l'ensemble des laboratoires intervenants. Mais ce n'est pas une étude très fouillée ; on n'a pas cherché à mettre en évidence la variabilité due aux chimistes.

M. Le président. — Nous allons interrompre nos travaux. Je tiens à remercier les conférenciers ainsi que ceux qui nous ont aidés à préparer les différents thèmes, ainsi que bien sûr l'assistance pour les questions qui ont été posées.