

L'environnement pratique

GUIDE PRATIQUE

Echantillonnage des eaux souterraines



Office fédéral de
l'environnement,
des forêts et
du paysage
OFEFP

GUIDE PRATIQUE

**Echantillonnage
des eaux
souterraines**

**Publié par l'Office fédéral
de l'environnement, des forêts
et du paysage OFEFP
Berne, 2003**

Valeur juridique de cette publication

La présente publication est une recommandation élaborée par l'OFEFP en tant qu'autorité de surveillance. Elle s'adresse en premier lieu aux autorités d'exécution. Elle concrétise des notions juridiques indéterminées provenant de lois et d'ordonnances et permet ainsi une application uniforme de la législation. De telles recommandations (appelées aussi directives, instructions, manuels, guides, aides pratiques) paraissent dans la collection « L'environnement pratique / VU-Vollzug Umwelt ».

Ces recommandations garantissent l'égalité devant la loi ainsi que la sécurité du droit, tout en favorisant la recherche de solutions adaptées aux cas particuliers. Si l'autorité en tient compte, elle peut partir du principe que ses décisions seront conformes au droit fédéral. D'autres solutions ne sont pas exclues ; selon la jurisprudence, il faut cependant prouver leur conformité avec le droit existant.

Editeur

Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage (OFEFP ; DETEC) en collaboration avec la Société suisse d'hydrogéologie (SSH)

Auteurs

Groupe de travail « Echantillonnage » de la SSH :
Joseph Thierrin, Bureau CSD, Porrentruy
Peter Steffen, Bureau SJ GEOTEC, Wolfwil
Samuel Cornaz, OFEFP, Berne
François-David Vuataz, CHYN, Université de Neuchâtel
Werner Balderer, ETH, Zurich
Michel Looser, Gaeta, Italie

Avec la contribution de :

Jörg Zobrist, EAWAG, Dübendorf
Jacques Zumstein, anc. inspecteur cantonal des eaux VD, Vufflens-le-Château

Conseiller OFEFP

Samuel Cornaz

Graphisme, mise en page

Ursula Nöthiger-Koch

Couverture

Photo projet NAQUA / OFEFP ; OFEG

Commande

OFEFP
Documentation
CH-3003 Berne
Fax + 41 (0) 31 324 02 16
E-Mail : docu@buwal.admin.ch
Internet : www.buwalshop.ch

Numéro de commande

VU-2506-F

Cette publication existe aussi en allemand (VU-2506-D).

© OFEFP 2003 12.2003 600 94552/187

Table des matières

Abstracts	5	3 Echantillonnage pour l'analyse des principaux groupes de substances contenues dans les eaux souterraines	35
Avant-propos	7	3.1 Paramètres minéraux principaux	35
Vorwort	8	3.2 Eléments traces	36
Résumé	9	3.3 Composés organiques	37
1 Introduction	11	3.3.1 Propriétés des composés organiques	37
2 Préparation et réalisation de l'échantillonnage	13	3.3.2 Echantillonnage	38
2.1 Matériel et équipement de prélèvement	13	3.4 Bactériologie	39
2.1.1 Tubes échantillonneurs	13	3.5 Gaz dissous	40
2.1.2 Pompes	15	3.5.1 Oxygène	40
2.1.3 Tuyaux des pompes et autres accessoires	17	3.5.2 Gaz carbonique, hydrogène, azote et méthane	40
2.1.4 Cellules à dialyse et à diffusion	18	3.5.3 Hydrogène sulfuré	40
2.1.5 Echantillonneurs automatiques	18	3.5.4 Gaz nobles	40
2.2 Préparation de la campagne d'échantillonnage	19	3.6 Isotopes	41
2.3 Précautions générales pour un échantillonnage optimal	21	3.6.1 Isotopes dans les eaux souterraines	41
2.3.1 Contaminations durant les manipulations	21	1.1.2 Echantillonnage	42
2.3.2 Modification des teneurs en gaz et composés volatils dissous	22	1.7 Traceurs artificiels	43
2.3.3 Adsorption et réactions sur les surfaces	23	1.7.1 Les essais de traçage	43
2.3.4 Activité biologique	25	1.7.2 Echantillonnage	43
2.3.5 Précipitation de composés	25	4 Mesures et analyses de terrain	45
2.3.6 Modifications dues à la lumière	25	4.1 Mesures et observations	45
2.4 Mesures et observations préliminaires	25	4.1.1 Niveau de l'eau	45
2.5 Rinçage et nettoyage de l'équipement	26	4.1.2 Débit	46
2.6 Renouvellement de l'eau et représentativité de l'échantillon	26	4.1.3 Température	47
2.6.1 Renouvellement de l'eau dans un forage	27	4.1.4 Conductivité électrique	48
2.6.2 Renouvellement de l'eau d'une conduite	27	4.1.5 pH	48
2.7 Mesures et analyses de terrain	28	4.1.6 Potentiel redox	50
2.8 Prise d'échantillon	28	4.1.7 Oxygène dissous	50
2.9 Flaconnage	28	4.1.8 Turbidité	51
2.10 Conditionnement de l'échantillon	29	4.1.9 Evaluation organoleptique	51
2.10.1 Filtration	29	4.1.10 Observations au point d'eau	52
2.10.2 Conservation de l'échantillon	32	4.1.11 Diagraphies	53
2.10.3 Acidification	32	4.2 Analyses de terrain	53
2.10.4 Extraction	33	4.2.1 Le titrage	54
2.11 Etiquetage	33	4.2.2 La colorimétrie	54
2.12 Stockage et transport des échantillons	34	4.2.3 La photométrie	54
2.13 Rapport d'échantillonnage	34	4.2.4 La potentiométrie	54
		4.2.5 La fluorimétrie	54
		4.2.6 Kits d'analyses	55
		5 Assurance qualité et contrôle de la qualité	57

Annexes	59	
1	Flaconnage, volume, conditionnement et stockage des échantillons	59
2	Protocole d'échantillonnage des eaux souterraines	63
3	Dosage de l'alcalinité et des duretés par titrimétrie	64
4	Correction de la conductivité électrique en fonction de la température	67
5	Paramètres indicateurs de pollution possibles	68
6	Exigences et valeurs de concentration dans les eaux souterraines	69
7	Exigences de qualité pour l'eau de boisson en Suisse et dans l'UE	72

Index	77	
1	Liste des abréviations	77
2	Liste des figures	79
3	Liste des tableaux	79
4	Références bibliographiques	80

Abstracts

This guide to sampling ground water gives the necessary information and describes the precautions to be taken during the various phases of sampling (preparation of the sampling plan, taking of samples, treatment and storage of samples) to ensure sampling quality. The main techniques for doing both measurements and analyses in the field related to the problems in sampling water are also described. This document is therefore intended for all those who are involved in any practical way in organising and undertaking ground-water sampling (such as hydrogeologists, engineers, technicians and chemists).

Keywords: analyses, equipment, groundwater, measurements, sample, sampling.

Diese Praxishilfe für die Grundwasserprobenahme umfasst die nötigen Informationen und Vorsichtsmassnahmen, um jede Phase der Probenahme einwandfrei zu bewältigen (Vorbereitung der Probenahmekampagne, Entnahme, Konditionierung und Lagerung der Probe) und deren Qualität zu sichern. Sie zeigt ebenfalls die wichtigsten Mess- und Analysetechniken für den Feldeinsatz in Zusammenhang mit der Problematik der Wasserprobenahme auf. Dieses Dokument richtet sich deshalb an den Personenkreis (HydrogeologInnen, Ingenieurinnen/Ingenieure, TechnikerInnen oder ChemikerInnen), der mehr oder weniger stark mit der praktischen Organisation und Durchführung einer Probenahmekampagne befasst ist.

Stichwörter: Analyse, Ausrüstung, Entnahme, Grundwasser, Messung, Probe, Probenahme.

Ce guide de l'échantillonnage des eaux souterraines réunit et présente les informations nécessaires et les précautions à prendre pour maîtriser chaque phase de l'échantillonnage (préparation de la campagne d'échantillonnage, prélèvement, conditionnement et stockage de l'échantillon) et en assurer la qualité. Il présente également les principales techniques de mesures et d'analyses de terrain liées à la problématique de l'échantillonnage des eaux. Ce document est donc destiné à toute personne (hydrogéologue, ingénieur, technicien ou chimiste) qui, de près ou de loin, est confrontée à l'organisation pratique et à la réalisation d'une campagne d'échantillonnage.

Mots-clés: analyse, eau souterraine, échantillon, échantillonnage, équipement, mesure, prélèvement.

Questa guida della campionatura delle acque sotterranee raggruppa le informazioni necessarie e indica le precauzioni da prendere per gestire al meglio ogni fase della campionatura (preparazione, prelievo, condizionatura nonché l'immagazzinamento del campione) e per assicurarne la qualità. Presenta inoltre le principali tecniche di misurazione e di analisi di terreni legati alla problematica della campionatura delle acque. Questo documento è quindi destinato a tutti coloro (idrogeologi, ingegneri, tecnici o chimici) che in qualche modo sono confrontati con l'organizzazione pratica e la realizzazione di una campagna di prelievi.

Parole chiave: analisi, acqua sotterranea, campionatura, campione, equipaggiamento, misurazione, prelievo.

Avant-propos

Les eaux souterraines représentent une part importante du cycle de l'eau et participent de ce fait aux équilibres naturels. Elles constituent également une formidable ressource renouvelable, exploitée pour l'approvisionnement en eau potable et d'usage industriel ou agricole.

Très abondantes en Suisse, les eaux souterraines sont menacées dans leur qualité par l'urbanisation progressive du territoire, par le développement des transports et par de nombreuses autres activités humaines.

Cette évolution a conduit le législateur à fixer des exigences relatives à la qualité des eaux souterraines, avec la nouvelle Ordonnance fédérale sur la protection des eaux (OEaux), et à définir des seuils de pollution à ne pas dépasser, avec l'Ordonnance sur les sites contaminés (OSites). La conservation des ressources en eaux souterraines implique donc aujourd'hui – plus que jamais – de connaître leur composition et les variations naturelles et artificielles qu'elles subissent.

Le nouveau guide de l'échantillonnage arrive ainsi à point nommé pour faciliter la tâche des praticiens en charge de la gestion et de la protection des eaux souterraines. Clair et accessible, il résume les méthodes à mettre en oeuvre pour garantir la représentativité des

prélèvements et pour éviter une contamination accidentelle des échantillons. Il permet également de faciliter le choix des paramètres à analyser, au vu des objectifs à atteindre et de la nature des foyers de pollution à combattre.

Les auteurs ont rassemblé une importante masse d'informations et su en faire une synthèse utile, orientée vers la pratique et accompagnée d'annexes d'une grande diversité, allant du formulaire de prélèvement aux listes de valeurs limites inscrites dans la législation suisse ou dans les normes européennes. Ils ont l'immense mérite d'avoir établi une passerelle solide entre les hydrogéologues ou les spécialistes de l'environnement actifs sur le terrain et les chimistes responsables des analyses contribuant aussi à intégrer les opérations d'échantillonnage dans un processus relevant de l'assurance qualité.

La parution du présent guide est le fruit de la collaboration établie entre la Société Suisse d'Hydrogéologie, initiatrice du projet, et la Confédération, qui a soutenu les travaux de rédaction et pris la publication à sa charge. Les collaborateurs et la direction de l'Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage sont vivement remerciés de leur dévouement et de leur appui.

Société Suisse d'hydrogéologie

Claude-Marie Marcuard, Présidente



Vorwort

Das Grundwasser stellt einen wichtigen Teil des Wasserkreislaufs dar und ist aus diesem Grund auch am natürlichen Gleichgewicht beteiligt. Es bildet eine gewaltige erneuerbare Ressource, die für die Trinkwasserversorgung und als Brauchwasser für die Industrie oder die Landwirtschaft genutzt wird.

Die Qualität der ausgedehnten Grundwasservorkommen in der Schweiz ist durch die fortschreitende Verstädterung des Gebiets, durch die Entwicklung des Verkehrs und durch zahlreiche andere menschliche Aktivitäten gefährdet.

Diese Entwicklung hat den Gesetzgeber dazu geführt, mit der neuen Gewässerschutzverordnung (GSchV) Anforderungen in Bezug auf die Qualität des Grundwassers festzulegen und mit der Verordnung über die Sanierung von belasteten Standorten (AltV) für Verschmutzungen Konzentrationswerte zu definieren, die nicht überschritten werden dürfen. Die Erhaltung der Grundwasserressourcen setzt deshalb heute mehr denn je die Kenntnis ihrer Zusammensetzung und der natürlichen und künstlichen Veränderungen, denen sie unterliegen, voraus.

Die neue Praxishilfe für die Grundwasserprobenahme erscheint so zum richtigen Zeitpunkt, um die Aufgabe der mit der Bewirtschaftung und dem Schutz des Grundwassers befassten PraktikerInnen zu erleichtern. In einer klaren und leicht verständlichen Art fasst sie die Methoden zusammen, die anzuwenden sind, um

die Repräsentativität der Entnahmen zu garantieren und eine Verunreinigung der Proben zu vermeiden. Sie erleichtert auch die Auswahl der Analysenparameter im Hinblick auf die gesetzten Ziele und die Art der zu bekämpfenden Verunreinigungs-herde.

Die Autoren haben eine beachtliche Informationsmenge zusammengetragen. Sie haben es verstanden, daraus eine nützliche Synthese zu erarbeiten, die praxisorientiert ist und vielfältige Anhänge enthält, die vom Probenahme-Formular bis zu Listen mit den im schweizerischen Recht oder in den EU-Normen festgelegten Grenzwerten reichen. Sie haben das grosse Verdienst, eine tragfähige Verbindung zwischen den im Feld aktiven HydrogeologInnen und UmweltspezialistInnen einerseits und den für die Analysen verantwortlichen ChemikerInnen andererseits geschaffen zu haben. Damit tragen sie zur Integration der Probenentnahme in einen wichtigen Qualitätssicherungsprozess bei.

Das Erscheinen der vorliegenden Praxishilfe ist die Frucht der guten Zusammenarbeit zwischen der Schweizerischen Gesellschaft für Hydrogeologie als Initiantin des Projekts und der Eidgenossenschaft, die die redaktionellen Arbeiten unterstützt und die Veröffentlichung übernommen hat. Den Mitarbeitenden und der Direktion des Bundesamts für Umwelt, Wald und Landschaft sei für ihren Einsatz und ihre Unterstützung herzlich gedankt.

Schweizerische Gesellschaft für Hydrogeologie

Claude-Marie Marcuard, Präsidentin



Résumé

Ce guide réunit et présente les informations nécessaires et les précautions à prendre pour maîtriser chaque phase de l'échantillonnage des eaux souterraines (préparation de la campagne d'échantillonnage, prélèvement, conditionnement et stockage de l'échantillon) et en assurer la qualité. Il présente également les principales techniques de mesures et d'analyses de terrain. Ce document est donc destiné à toute personne (hydrogéologue, ingénieur, technicien ou chimiste), qui de près ou de loin, est confrontée à l'organisation pratique et à la réalisation d'une campagne d'échantillonnage. Après un chapitre d'introduction, il comprend quatre chapitres principaux traitant de la préparation et de la réalisation d'une campagne (chapitre 2), de l'échantillonnage pour l'analyse des principaux groupes de substances contenues dans les eaux souterraines (chapitre 3), des mesures et analyses de terrain (chapitre 4) ainsi que de l'assurance qualité et du contrôle de la qualité (chapitre 5)

Le chapitre 2 concernant la préparation et la réalisation de l'échantillonnage se veut résolument pratique. Il présente dans 13 sous-chapitres les principaux éléments liés aux diverses phases de l'échantillonnage, depuis l'organisation d'une campagne d'échantillonnage jusqu'au rapport d'activité, en passant par la description des instruments de prélèvement et les précautions à prendre lors de l'échantillonnage.

Le chapitre 3 explique les tenants et aboutissants liés à l'échantillonnage des eaux souterraines destiné à l'analyse de 7 grands groupes de paramètres, à savoir, les paramètres minéraux principaux, les éléments traces, les composés organiques, la bactériologie, les gaz dis-

sous, les isotopes et les traceurs artificiels. Pour chaque groupe, les précautions à prendre lors du prélèvement, de la mise en flacons, du conditionnement et du stockage des échantillons sont exposées.

Le chapitre 4 contient une description pratique des mesures et analyses de terrain en expliquant les précautions à prendre lors de la mesure des paramètres ainsi que des mises en gardes techniques concernant l'utilisation ou la calibration de tel ou tel type d'appareil. Il présente aussi un bref aperçu des diverses techniques d'analyses habituellement appliquées sur le terrain.

Le chapitre 5 est une brève introduction à l'assurance qualité. Il énumère les éléments à prendre en compte dans ce cadre lors de l'échantillonnage.

Dans les annexes, le document présente un tableau des précautions à prendre lors du prélèvement d'une eau destinée à l'analyse de la plupart des paramètres énumérés dans le document et les textes légaux suisses (Annexe 1), une formule type de rapport d'échantillonnage des eaux souterraines (Annexe 2), une définition des diverses duretés de l'eau et la procédure de dosage de l'alcalinité et des duretés (Annexe 3), deux méthodes de correction de la conductivité électrique d'une eau en fonction de la température de référence (Annexe 4), une liste de paramètres indicateurs de pollutions possibles (Annexe 5), les valeurs limites de concentration dans les eaux souterraines selon divers textes légaux suisses (Annexe 6), ainsi que les exigences de qualité pour les eaux de boissons en Suisse et dans l'Union européenne (Annexe 7).

1 Introduction

Les caractéristiques physiques, chimiques et isotopiques des eaux souterraines dépendent d'un certain nombre de facteurs tels que la composition chimique et minéralogique des terrains traversés, la structure géologique, les conditions d'écoulement et les conditions physico-chimiques locales. D'éventuelles pollutions peuvent modifier les caractéristiques naturelles de l'eau. On détermine ces caractéristiques à l'aide de mesures et d'analyses sur des échantillons qui doivent refléter le mieux possible la composition de l'eau dans l'aquifère. Mais, entre le moment où cette eau est enlevée de son milieu naturel et celui où elle est analysée, elle subit un certain nombre de manipulations et de changements de conditions, qui peuvent grandement modifier sa composition. Citons par exemple la modification des teneurs en gaz et composés volatils dissous due aux changements de pression et au contact de l'échantillon avec l'air, l'adsorption de certains constituants et les réactions chimiques sur les parois des instruments et des récipients, la contamination de l'échantillon au cours des manipulations, les réactions biologiques, la précipitation de composés en sursaturation, etc. Or, le but de l'échantillonnage d'une eau est de fournir, pour l'analyse, un échantillon représentatif de son milieu. Il y a donc lieu de connaître les problèmes potentiels liés à l'échantillonnage ainsi que les diverses méthodes et techniques permettant de les éviter. C'est l'objet principal de ce document.

Ce guide de l'échantillonnage des eaux souterraines réunit et présente les informations nécessaires et les précautions à prendre pour maîtriser chaque phase de l'échantillonnage (préparation de la campagne d'échantillonnage, prélèvement, conditionnement et stockage de l'échantillon) et en assurer la qualité. Il présente également les principales techniques de mesures et d'analyses de terrain liées à la problématique de l'échantillonnage des eaux. Ce document est donc destiné à toute personne (hydrogéologue, ingénieur, technicien ou chimiste), qui de près ou de loin, est confrontée à l'organisation pratique et à la réalisation d'une campagne d'échantillonnage.

Les thèmes suivants sont abordés :

- **Préparation et réalisation de l'échantillonnage** (chap. 2). Eléments à prendre en compte lors de la préparation de la campagne d'échantillonnage, précautions générales permettant d'éviter des modifications de la composition de l'eau, équipements né-

cessaires au prélèvement des échantillons, et détail de chaque phase de l'échantillonnage.

- **Echantillonnage pour l'analyse des principaux groupes de constituants de l'eau souterraine** (chap. 3). Conseils pratiques concernant chaque phase de l'échantillonnage.
- **Mesures et analyses de terrain** (chap. 4). Mode opératoire des principales mesures et analyses de terrain.
- **Contrôle de la qualité** (chap. 5). Documentation du travail, contrôle des opérations et principales normes à respecter pour assurer la qualité du travail d'échantillonnage.

La stratégie de mise en place des points d'observation des eaux souterraines n'est pas abordée dans ce guide. La publication de l'OFEFP (2003) « Prélèvements d'eau souterraine en relation avec les sites pollués », traite ce thème, dans le cadre de l'investigation et la surveillance des sites pollués et/ou contaminés.

Les annexes 1 à 6 donnent des informations complémentaires pour l'échantillonnage des eaux souterraines. L'annexe 7 reproduit à titre d'information des exigences de qualité pour les eaux de boisson en Suisse et dans l'Union Européenne.

Publié dans le cadre de l'application de la **directive fédérale sur la protection des eaux souterraines**, ce document est un outil pratique. Il a été initié en 1995 par le groupe « Echantillonnage » de la Société suisse d'hydrogéologie (SSH), dans le but de compléter et mettre à jour un premier document publié par Vuataz & Bianchetti (1992). Il a ensuite été terminé sous mandat de l'OFEFP et en collaboration avec la SSH, par les bureaux d'ingénieurs CSD et SJ GEOTEC. Il met particulièrement l'accent sur l'échantillonnage des eaux souterraines peu profondes en vue de la détermination des paramètres servant de critères principaux à l'application des textes et directives suivants :

- Directive fédérale sur la protection des eaux souterraines (en préparation)
- Loi sur la protection des eaux (**LEaux**) du 24.01.91
- Ordonnance sur la protection des eaux (**OEaux**) du 20.10.98
- Ordonnance sur la protection des eaux contre les liquides pouvant les polluer (**OPEL**) du 01.07.98

- Ordonnance sur l'assainissement des sites pollués (Ordonnance sur les sites contaminés, **OSites**) du 26.08.98

Les documents de base suivants ont fourni de nombreuses informations pour l'élaboration de ce guide :

- Manuels, publications et rapports traitant de l'échantillonnage des eaux : Balderer (1985), Clark & Fritz (1997), DVWK (1991, 1992, 1994), Fritz & Fontes (1980), Herzog et al. (1991), Kemmer (1979), Rodier (1984), Scalf et al. (1981), Selent & Grupe (1998), Wilson (1995), Wittwer (1986).
- Normes nationales et internationales : OFEFP (2000a, 2003), DFI (1983), Normes ISO 5667, AFNOR (1997), ASTM (1986), APHA (1992), OMS/WHO (1994, 1998), US EPA (1991).

2 Préparation et réalisation de l'échantillonnage

L'échantillonnage d'une eau comprend la **préparation** du prélèvement, le **prélèvement** proprement dit, le **conditionnement** de l'échantillon, ainsi que son **stockage** jusqu'au moment où l'eau est analysée. Chacune de ces étapes est importante pour assurer la fiabilité des résultats d'analyse. Après une présentation de l'instrumentation servant au prélèvement des échantillons, ce chapitre décrit les étapes de préparation d'une campagne, les méthodes à appliquer et les précautions générales à prendre pour l'échantillonnage. Le chapitre 3 reprend les concepts développés dans ce chapitre, pour les appliquer à chaque groupe de paramètres.

2.1 Matériel et équipement de prélèvement

Lors de l'échantillonnage d'une eau souterraine, les prélèvements dans les forages non équipés de pompes sont ceux qui peuvent le plus modifier la composition de l'eau, à cause, entre autres, de la difficulté d'obtenir un échantillon représentatif du milieu, de la contamination de l'eau par les instruments de prélèvement, et du contact de l'eau avec l'atmosphère. C'est pourquoi ce chapitre traite principalement des techniques de prélèvement d'eau dans les forages (pompes aspirantes et refoulantes, tubes de prélèvement, cellules à dialyse, échantillonneurs). Le prélèvement d'eau à des sources ou des puits équipés de pompe nécessite un équipement simple qui sera adapté aux précautions générales d'échantillonnage (§ 2.3).

2.1.1 Tubes échantillonneurs

Il existe de très nombreux types de tubes échantillonneurs destinés au prélèvement d'eau dans les forages. Ils sont tous munis d'un système plus ou moins évolué permettant de prélever un volume d'eau à une certaine profondeur (figure 1). Un filin, enroulé sur une bobine munie d'un compteur métrique, permet de les descendre à la profondeur voulue. Ces tubes ne permettent de remonter à la surface que des volumes d'eau restreints (1 ± 0.5 l). Pour assurer un échantillonnage représentatif, l'eau du forage doit être renouvelée au préalable par pompage. Compte tenu des turbulences créées lors de la descente du tube de prélèvement,

l'eau prélevée présente parfois une forte turbidité et nécessite une filtration.

Echantillonneur simple. Il s'agit d'un tube métallique (laiton, acier...) ou en matière plastique lestée, fermé à la base (bailer) et dont le poids est supérieur au poids de son volume d'eau. Son remplissage a lieu par le haut dès qu'il s'enfonce sous le niveau d'eau. Ce système très robuste présente de nombreux désavantages. Le remplissage par le haut provoque un remous important et une modification des équilibres relatifs aux gaz et composés volatils dissous. Seule l'eau proche de la surface piézométrique peut être prélevée. Le nettoyage du tube est difficile si le fond n'est pas démontable. Les parois métalliques peuvent interagir avec certaines substances organiques ou contaminer l'échantillon avec des métaux-traces. Ce type d'échantillonneur s'avère intéressant pour le prélèvement de substances flottant sur l'eau (LNAPL par exemple), pour autant qu'on le retire avant qu'il ne se soit totalement rempli.

Echantillonneur avec soupape passive. Dans la partie inférieure du tube de prélèvement, la soupape, formée par une bille de densité 1.4 à 2, laisse pénétrer l'eau dans le tube lorsque ce dernier descend dans le forage ; la soupape se ferme lors de la remontée. La vidange se fait par le bas à l'aide d'un dispositif qui permet de minimiser le contact de l'échantillon avec l'air. De tels tubes en PE ou en PTFE se démontent aisément, ce qui permet de les nettoyer. Le prélèvement n'est pas strictement ponctuel car le remplissage du tube se fait de manière dynamique lors de la descente. Certains modèles comportent également une soupape à l'extrémité supérieure du tube ce qui empêche tout mélange d'eau lors de la remontée. Il existe actuellement sur le marché de tels tubes en PTFE, à usage unique et à prix raisonnable.

Echantillonneur avec fermeture commandée. Plusieurs types de tubes de prélèvement comportent un clapet de fermeture à chaque extrémité, qu'il est possible de fermer sur commande lorsqu'on a atteint la profondeur de prélèvement. Ce système permet un prélèvement ponctuel car les deux extrémités du tube sont ouvertes au cours de la descente, ce qui empêche de piéger de l'eau dans le tube avant d'avoir atteint la profondeur d'échantillonnage.

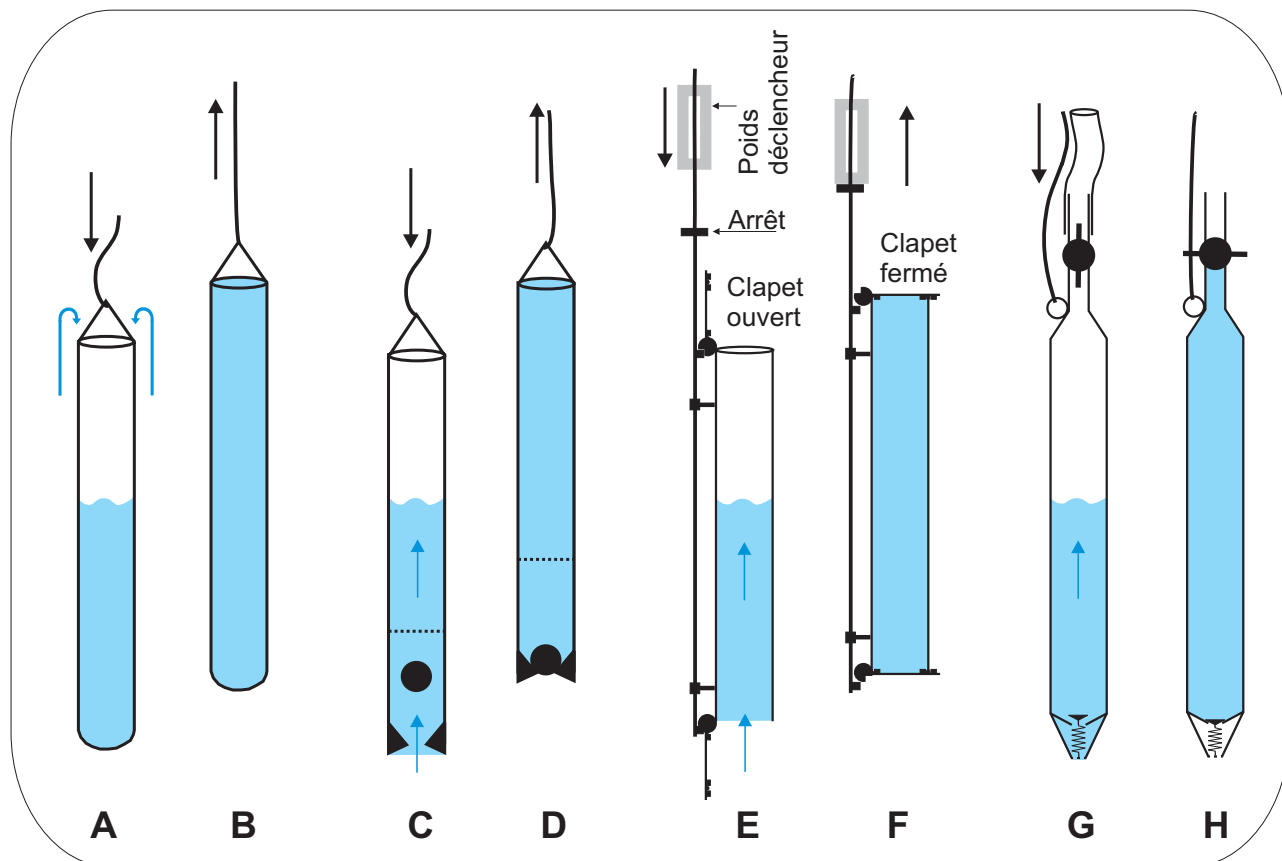


Figure 1: Schémas de divers tubes échantillonneurs : A et B : échantillonneur simple (A : remplissage, B : remontée) ; C et D : échantillonneur avec soupape passive (C : remplissage, D : remontée) ; E et F : échantillonneur avec fermeture commandée (E : remplissage, F : fermeture à l'aide d'un poids coulissant sur le filin) ; G et H : échantillonneur avec ouverture et fermeture commandées permettant de conserver l'échantillon à la pression de l'aquifère (G : remplissage, H : échantillonneur fermé utilisable comme récipient de stockage). Voir le texte pour la description de ces échantillonneurs.

Échantillonneur à ouverture et fermeture commandées. Divers types d'échantillonneurs existent, surtout au stade de prototype. Deux types de ces échantillonneurs sont décrits ci-dessous :

- Une firme spécialisée a développé un modèle adapté à un échantillonnage ponctuel en forage, qui permet de conserver l'échantillon à la pression de l'aquifère. Il s'agit d'un cylindre en acier inoxydable (enduit ou non d'une pellicule de PTFE à l'intérieur) comportant à l'extrémité inférieure une soupape maintenue fermée par un ressort à faible pression. À l'extrémité supérieure se trouve une vanne que l'on laisse ouverte lors du prélèvement. Un tuyau de matière plastique relie l'échantillonneur à la surface. Avant de le descendre dans le forage, on crée dans l'échantillonneur une pression d'air ou d'azote de 1

bar supérieure à la pression de l'eau à la profondeur d'échantillonnage puis on descend le cylindre jusqu'à cette profondeur. En dépressurant le tuyau, on fait baisser la pression de gaz dans l'échantillonneur qui peut alors se remplir. Avant de le remonter, on met à nouveau le tuyau de connexion en pression (env. 1 bar), ce qui permet de maintenir l'échantillon à une pression légèrement supérieure à celle de l'aquifère. Après avoir remonté l'échantillonneur, on ferme la vanne et on découple le tuyau de connexion. L'échantillonneur sert alors de flacon qu'on maintient à la température de l'eau souterraine durant son acheminement au laboratoire.

- L'échantillonneur à commande motorisée de l'Université canadienne de Waterloo (Sherwood Lollar et al., 1994) est un cylindre en acier inoxydable qui

comporte une section de stockage de l'eau et une section contenant le système de commande composée d'une partie électronique, d'une minuterie, d'un moteur, d'une soupape à aiguille et de batteries rechargeables. Avant de descendre l'échantillonneur dans le forage, la minuterie est programmée pour que la valve s'ouvre après le temps nécessaire à abaisser l'outil jusqu'à la profondeur de prélèvement. Après le remplissage qui dure environ 1 minute, la soupape se referme automatiquement et l'échantillonneur peut être remonté. D'autres modèles avec pompe intégrée ont également été développés.

Systèmes de prélèvement par seringue. Le système permet de descendre une seringue dans le forage jusqu'à la profondeur voulue pour le prélèvement. Un dispositif mécanique ou pneumatique actionne le piston de la seringue, entraînant le remplissage de cette dernière. Après avoir été remontée, celle-ci peut elle-même servir de flacon pour le stockage et le transport de l'échantillon. Des seringues en verre de contenance relativement grande (250, 500 ml ou plus) permettent de prélever des échantillons suffisamment grands pour les analyses. Ce système d'échantillonnage ne modifie que très peu la composition de l'eau. Si nécessaire, la filtration de l'eau peut être effectuée en couplant un filtre « en ligne » sur la seringue. Dans ce cas, il s'avère pratique de déposer temporairement la seringue pleine avec la pointe en haut, ce qui permet une décantation partielle de l'échantillon sur le piston de la seringue.

2.1.2 Pompes

L'utilisation de pompes pour le prélèvement d'échantillons d'eau dans un forage constitue la technique la plus pratique et la plus communément appliquée. Le pompage permet en premier lieu de renouveler aisément l'eau du forage avant le prélèvement et, grâce aux mesures en continu qu'il autorise (§ 2.6), il permet de déterminer le moment où l'eau devient représentative du milieu aquifère. A l'aide d'une pompe placée entre deux obturateurs, on peut prélever l'eau d'un horizon précis dans le forage. Concernant l'effet des matériaux de construction des pompes et du tubage sur la qualité de l'eau, se référer aux § 2.1.3 et 2.9.

Pompes électriques refoulantes. Il s'agit de pompes centrifuges ou de pompes à axe hélicoïdal entraînées

par un moteur électrique submergé. Une batterie ou une génératrice fournit l'énergie électrique nécessaire. Etant donné qu'elles repoussent l'eau et lui impriment une pression positive, elles n'engendrent généralement pas de dégazage significatif de l'eau prélevée. Les puits de pompage sont le plus souvent équipés de pompes refoulantes immergées de type centrifuge.

Pompe refoulante à membrane (figure 2). Une telle pompe comprend une source d'air comprimé (bouteille d'air comprimé ou compresseur), un système de contrôle de la pression d'air, un tube de transmission de l'air comprimé depuis la surface jusqu'à la pompe immergée, la pompe elle-même et le tube d'évacuation de l'eau. A l'intérieur de la pompe, la chambre à air est séparée de la chambre de circulation de l'eau par une membrane qui alternativement, suivant les variations de pression de l'air, diminue puis augmente le volume de la chambre de circulation de l'eau. A l'entrée et à la sortie de cette dernière une soupape contrôle les flux d'eau. Ainsi, à chaque cycle de diminution puis d'augmentation de la pression d'air, l'eau pénètre dans la chambre de circulation puis se trouve repoussée dans le tuyau de refoulement. Ce type de pompe est bien adapté au pompage d'eaux très chargées de matières en suspension. Il peut cependant induire une modification des teneurs en gaz dissous de l'eau.

Pompes refoulantes à déplacement de gaz. Ce genre de pompe fonctionne de manière similaire à une pompe à membrane. Dans certains types, le gaz entre en contact direct avec l'eau dans une chambre qui se remplit alternativement de gaz puis d'eau au rythme des variations de pression du gaz. Le système de gestion de la pression comprend un système d'autorégulation pour éviter que l'air ne pénètre dans la colonne d'évacuation d'eau du fait d'une trop grande pression. Dans d'autres types, c'est un piston qui remplace la membrane et qui se déplace au rythme des variations de pression du gaz.

Pompe à air-lift. De l'air comprimé est injecté à l'aide d'une buse dans le tube d'évacuation d'eau. Il y imprime un mouvement ascendant d'eau mélangée d'air. Cette méthode implique la mise en équilibre de l'eau pompée avec l'air ou le gaz utilisé, déséquilibrant ainsi fortement la composition originale de l'eau. Pour cette raison, cette méthode de pompage n'est dans la plupart

des cas pas adaptée au prélèvement d'eau pour analyses ou pour renouveler l'eau d'un forage avant prélèvement (cf. § 2.6.1).

Pompe à injection. Cette pompe fonctionne un peu selon le principe de la pompe à air-lift mais c'est de l'eau qui est injectée par un tuyau descendant. Sous le niveau phréatique, un système de buse-venturi aspire une partie de l'eau à prélever qui est entraînée avec l'eau injectée dans le tube de refoulement. Une partie de cette eau récupérée en surface est réutilisée pour la continuation du processus de pompage. Ce type de pompe relativement sensible aux matières en suspension permet, avec un diamètre inférieur à 2'', de remonter l'eau sur plusieurs dizaines de mètres de haut. Etant donné la réutilisation partielle de l'eau avec son passage fréquent dans la pompe de mise en pression et les tubes de la pompe, l'éventuelle utilisation d'une eau d'amorce de qualité différente, ainsi que la forte réduction de pression au niveau de la buse, il peut résulter une altération de la qualité de l'échantillon.

Pompe à inertie (figure 2). La pompe est simplement constituée d'une soupape fixée à l'extrémité inférieure d'un tube d'évacuation de l'eau. En imprimant depuis la surface un mouvement alternatif de montée et de descente au tube lui-même, l'eau monte par inertie. De tels systèmes permettent d'échantillonner facilement des points d'eau situés dans des formations à faible perméabilité (débit inférieur à 10 l/min), avec une hauteur de refoulement jusqu'à 50 m.

Pompe aspirante centrifuge. Ce type de pompe constitué d'une turbine entraînée par un moteur, permet le pompage de débits élevés (20–2000 l/min) : Son application est limitée par la profondeur d'aspiration (max. 6 à 8 m). Pour fonctionner, elle nécessite une amorce préalable par l'apport d'eau dans la chambre de la tur-

bine et par l'évacuation de l'air de la conduite d'aspiration. Etant donné la dépression dans la colonne d'eau, un dégazage partiel est possible (§ 2.3.2).

Pompe aspirante péristaltique. Le moteur d'une pompe péristaltique entraîne deux à quatre galets roulants sur un tube souple à l'intérieur d'une chambre semi-circulaire. La propagation des contractions imprimées à ce tube provoque le déplacement de l'air ou du liquide qu'il contient. Ce genre de pompe permet d'aspirer à faible débit (< 20 l/min) l'eau d'un piézomètre jusqu'à une profondeur de 6 à 8 m. L'utilisation d'un tel type de pompe pour l'échantillonnage destiné à l'analyse de substances organiques ou de gaz dissous est déconseillée car le processus d'aspiration favorise le dégazage de l'eau. Par ailleurs, le tube constitué de matière plastique très souple (silicone) absorbe facilement une large gamme de substances organiques ainsi que la plupart des gaz dissous dans l'eau.

Aspiration depuis la surface à l'aide d'une seringue. Dans les nappes d'eau souterraine peu profondes (< 6 m), il est également possible de prélever l'échantillon depuis la surface à l'aide d'une seringue de grand volume (250, 500 ml ou plus), couplée à un fin tube de PTFE ou de nylon qui plonge dans le forage ou dans le terrain jusqu'à la profondeur d'échantillonnage voulue. Le dispositif est muni d'un robinet à trois voies pour évacuer l'air. La seringue elle-même peut alors servir de flacon pour le stockage et le transport de l'échantillon. Ce système permet de mettre en place, dans un forage dont on retire le tubage après coup, des ports multiples in situ servant à surveiller la composition de l'eau en divers points sur une même verticale (Patterson et al. 1993, Thierrin et al. 1995). Du fait de l'aspiration de l'eau sur plusieurs mètres de hauteur, un dégazage partiel peut survenir au cours du prélèvement.

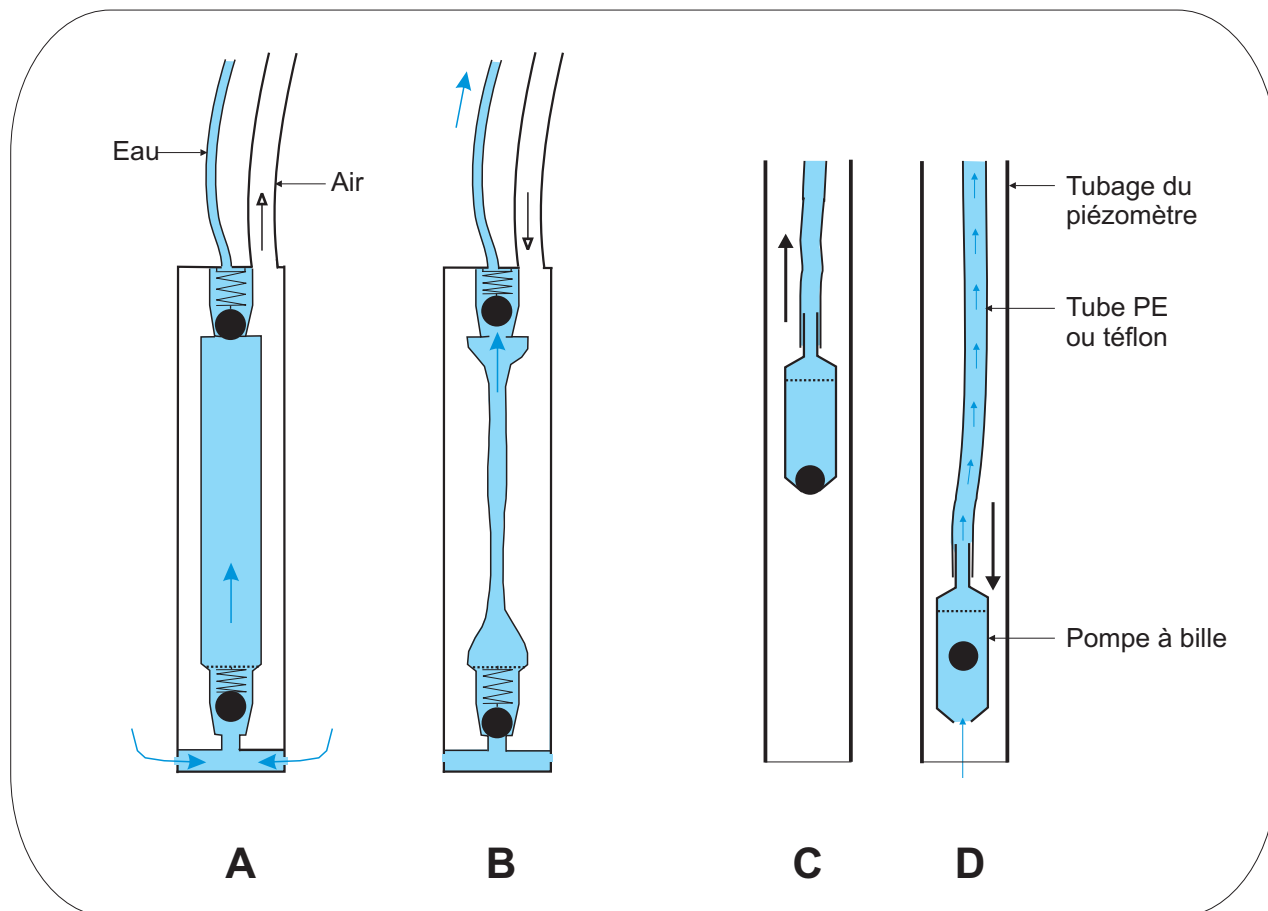


Figure 2 : Pompes particulières : A et B : pompe refoulante à membrane (A : cycle de faible pression d'air avec remplissage de la pompe ; B : cycle de refoulement de l'eau par hausse de la pression d'air). C et D : pompe à inertie ou « pompe à bille » (C : cycle de mise en inertie ascendante de la colonne d'eau ; D : cycle d'abaissement de la colonne de refoulement et d'entrée d'eau dans la pompe). Voir le texte pour la description de ces pompes.

2.1.3 Tuyaux des pompes et autres accessoires

Le tuyau d'aspiration ou de refoulement d'une pompe, la pompe elle-même, de même que tout autre récipient dans lequel l'eau transite au cours de l'échantillonnage peut être assimilé à un flacon dans lequel l'eau ne séjourne que temporairement. Les considérations émises sur la propreté et la nature des flacons (§ 2.9) s'appliquent donc aussi aux tubages des pompes.

Pour la prise d'échantillons servant à l'analyse de substances organiques, le tubage flexible de la pompe doit être peu absorbant, en PTFE ou éventuellement en PP. Les tubes en PE, PVC, silicone ou autres matières

plastiques souples ne sont pas indiqués pour de tels prélèvements (Barcelona et al., 1985). Aux USA, de nombreux auteurs recommandent la liste de priorité suivante concernant le type de tubage afin d'éviter les risques de modification de la composition de l'eau par adsorption-désorption, dégazage et/ou libération de substances organiques (DVWK, 1990) :

1. PTFE
2. PP
3. PVC souple / PE linéaire
4. Viton
5. PE conventionnel
6. Silicone

Des matériaux synthétiques extrêmement peu adsorbants et sans effet mémoire ont été développés ces dernières années comme le PFA qui est une variante polymère du PTFE. Cette matière est recommandée pour les récipients utilisés dans l'analyse des traces organiques.

Pour la prise d'échantillons servant à l'analyse des gaz dissous, un tube en acier inoxydable ou en cuivre (avec joints étanches) assurera une étanchéité optimale des parois, tandis que les tubes en matière plastique présentent un large pouvoir de diffusion. La quantité d'oxygène diffusée au travers d'un tube en matière plastique peut s'avérer impressionnante. Elle est proportionnelle à la longueur du tube et inversement proportionnelle au débit. Holm et al. (1988) montrent que pour un débit de 100 ml/min (ou 10 minutes de trajet), dans un tube de PTFE de 60 m de long, d'un diamètre extérieur de 6 mm et d'une épaisseur de parois de 1.5 mm, une quantité de 6 mg/l d'oxygène diffuse au travers du tube !

Pour la prise d'échantillon servant à l'analyse des métaux, il faut proscrire tout tubage ou partie de dispositif métallique (acier, zinc, cuivre, etc.) pouvant influencer la composition de l'eau en métaux par adsorption ou par mise en solution. L'acier inoxydable ne devrait pas poser de problème de contamination particulier à l'exception des traces de Mo, Ni et Cr. Des tubes en matière plastique (de préférence PE ou PTFE) seront utilisés. Avant le prélèvement, il est nécessaire de tester toutes les pièces métalliques indispensables (pompe, raccord, etc.) quant à l'absence de contamination par rapport aux métaux à doser.

2.1.4 Cellules à dialyse et à diffusion

Cellule à dialyse ou « peeper ». Une cellule à dialyse (figure 3) consiste en un flacon en verre contenant de l'eau suprapure et dont le bouchon est remplacé par une membrane perméable (filtre 0.1 µm ou plus fin). On place la cellule durant un laps de temps défini (5 à 30 j) dans le milieu à échantillonner. Durant cette période, la composition de l'eau contenue dans la cellule s'équilibre avec celle du milieu si bien qu'au jour du prélèvement, elle est représentative du milieu. Cette méthode intègre la composition de l'eau sur une période dépendant de la perméabilité de la membrane, de

la température de l'eau et du volume de la cellule. Elle présente l'avantage de fournir un échantillon limpide et exempt de germes (Ronen et al., 1986 ; Davis et al., 1992 ; Steinmann et Shotyk, 1996). L'expérience montre que ce type de cellule donne de très bons résultats pour l'analyse des substances minérales. La fiabilité de cette méthode doit être testée pour les autres paramètres, en fonction des conditions au point d'eau et de la configuration de la cellule.

Cellule à diffusion. Une cellule à diffusion consiste en une cellule en matière plastique perméable aux gaz et substances volatiles que l'on veut mesurer, mais imperméable à l'eau (figure 3). Elle contient un fluide inerte d'échange (eau, gaz...). On place cette cellule dans l'aquifère. Après un certain temps dépendant de la nature de la membrane, les concentrations de gaz et de substances volatiles dans le fluide de la cellule s'équilibrent avec celles de l'eau souterraine (loi de Henry). On peut alors échantillonner le fluide contenu dans la cellule. Cette méthode peut s'avérer très pratique pour la mesure des composés organiques volatils (Barber et Briegel, 1987). Des cellules à diffusion eau / air permettent une mesure stable en continu de l'oxygène dissous dans l'eau souterraine (Davis et al., 1992).

2.1.5 Echantillonneurs automatiques

De nombreux types d'échantillonneurs automatiques existent sur le marché, des plus simples au plus élaborés. Selon l'appareil, il est possible de prélever des échantillons à des intervalles de temps réguliers ou irréguliers, de cumuler un prélèvement régulier de petits volumes sur une durée déterminée, de filtrer les échantillons, de les stocker en flacons fermés, de procéder à tel ou tel type de conditionnement, etc. La description de chaque type d'appareil sort des objectifs du présent guide. Il y a lieu néanmoins de veiller à ce que les échantillons gardent leurs caractéristiques durant le processus de prélèvement et au cours du stockage dans l'échantillonneur. En effet, chaque modification de la composition de l'eau prélevée, énumérée aux § 2.3 et 2.1.1 (cf. aussi § 2.9) peut survenir dans un échantillonneur automatique, surtout si l'échantillonnage est échelonné sur plusieurs jours. Il est donc important de choisir l'échantillonneur en fonction des objectifs d'échantillonnage.

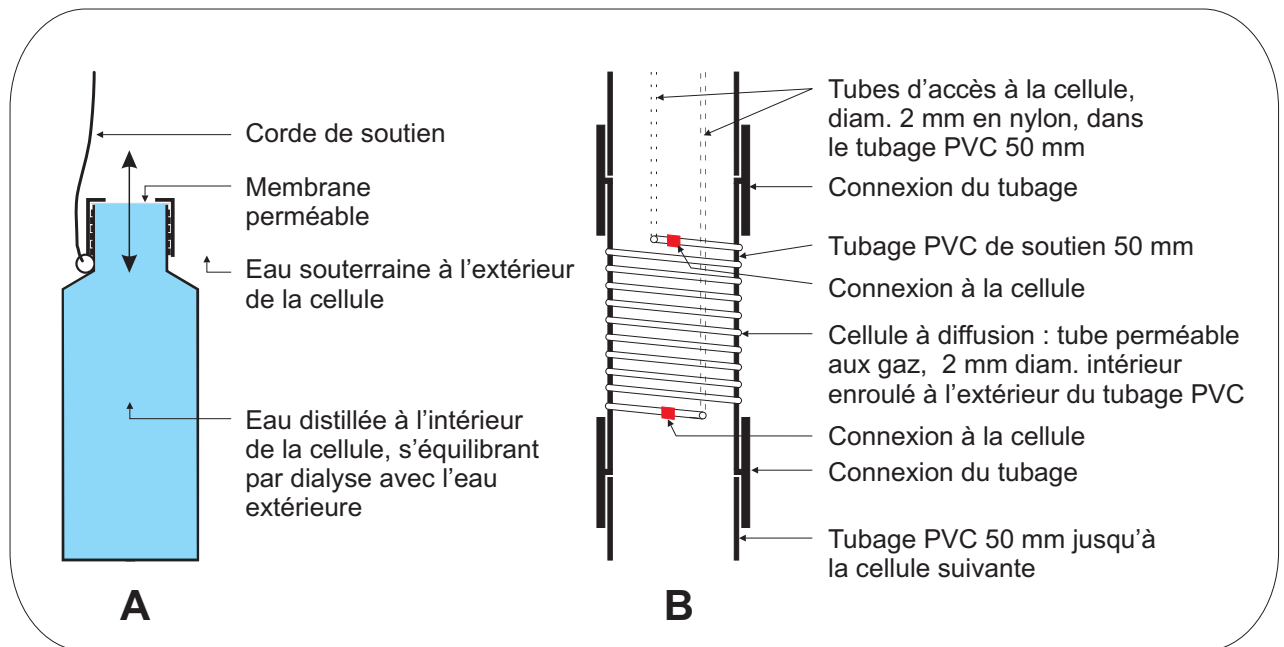


Figure 3 : Cellules d'échantillonnage à dialyse et à diffusion : A : cellule à dialyse ; B : cellule à diffusion d'après Barber & Briegel (1987). Description dans le texte.

2.2 Préparation de la campagne d'échantillonnage

La procédure d'échantillonnage doit permettre de fournir au laboratoire des échantillons représentatifs (quant aux espèces considérées) de la composition de l'eau au moment du prélèvement. La liste des substances à analyser doit être adaptée au type de problème à résoudre. A ce titre, l'Annexe 5 indique les paramètres à mesurer et à analyser en fonction de divers foyers de pollution possibles. Pour l'analyse de chaque groupe de substances, on prélèvera un échantillon séparé.

Les principales étapes de la préparation d'une campagne d'échantillonnage sont les suivantes :

1. Planification des travaux qui comprend :

- la définition des objectifs de l'échantillonnage,
- la détermination des points de prélèvement,
- l'évaluation de la représentativité de l'échantillonnage des points de vue temporel et spatial,
- le choix du laboratoire d'analyses (prix, analyses test, etc.),

- le choix des paramètres à analyser par point de prélèvement et la discussion des diverses contraintes avec le laboratoire d'analyse (délais, capacités, investigations préliminaires, flaconnages, contraintes d'échantillonnage, etc.),
- la discussion des contraintes de terrain telles que l'accessibilité, les techniques de prélèvement, le matériel à disposition ou à se procurer, les contraintes liées au stockage et au transport des échantillons, les délais, etc.

2. Etablissement du programme d'échantillonnage

en fonction des objectifs de l'étude. Il peut s'agir d'une surveillance périodique, de la recherche d'une source de contamination ou de l'évaluation globale de la qualité d'une eau, au cours de laquelle différents paramètres seront analysés (Annexes 1 et 5, voir aussi OFEFP, 2000b). Le programme comprend :

- le plan de situation,
- la liste des points de prélèvement avec leurs caractéristiques particulières,
- la liste des paramètres à analyser par point de prélèvement,

- la liste des mesures et analyses de terrain à faire à chaque point de prélèvement,
- la liste des échantillons à prélever par point de prélèvement avec les indications sur la filtration et le conditionnement de chaque échantillon.

3. Planification des opérations à chaque point de prélèvement.

Les aspects suivants, qui sont détaillés dans ce guide, doivent être définis :

- précautions à prendre lors des mesures in-situ et lors des prélèvements pour les mesures et analyses de terrain (§ 2.3 et chap. 4),
- renouvellement de l'eau avant le prélèvement (§ 2.6),
- prélèvement de chaque échantillon,
- précautions générales et particulières (§ 2.3 et chap. 3),
- contrôle de la propreté et de l'adéquation du matériel d'échantillonnage (§ 2.1 et 2.5),
- flaconnage (§ 2.9),
- conditionnement éventuel du flacon (§ 2.10),
- filtration éventuelle de l'échantillon (§ 2.10),
- conditionnement spécifique éventuel de l'échantillon (§ 2.10),
- stockage ad hoc des échantillons pour le transport (§ 2.12),
- succession temporelle des opérations,
- **protocole d'échantillonnage** par point de prélèvement. Il permet d'inscrire les résultats des mesures et analyses de terrain et de retracer chaque étape du prélèvement, du conditionnement, du stockage et du transport. Ce protocole sert de document d'assurance qualité (chap. 5 et Annexe 2).

4. Préparation, nettoyage et contrôle du matériel et des appareils, à savoir :

- pour les appareils de prélèvement, contrôle de leur fonctionnement, évaluation de leur adéquation avec les contraintes de qualité pour le prélèvement (chap. 2.4), vérification entre autres de l'état des piles, préparation de piles de réserve,
- pour les appareils et réactifs nécessaires aux mesures et analyses de terrain (chap. 4), contrôle du fonctionnement des appareils, de l'état des batteries, de la qualité et de la validité des réactifs ; étalonnage de contrôle des appareils,
- pour le matériel et les réactifs nécessaires au conditionnement des échantillons (filtration, stabilisation, extraction, etc.), contrôle de la qualité et de la validité des réactifs ainsi que des quantités nécessaires.

Il est vivement recommandé de discuter toutes les conditions d'échantillonnage avec le responsable du laboratoire d'analyses. En général, le laboratoire fournit les récipients ainsi que le matériel et les réactifs nécessaires au conditionnement des échantillons sur le terrain.

Sur la base du programme d'échantillonnage et des points mentionnés ci-dessus, on dressera une liste exhaustive du matériel, des instruments et des réactifs à utiliser lors de la campagne en s'inspirant de la checklist du Tableau 1.

Tableau 1 : Check-list du matériel d'échantillonnage habituel

Type	Liste	Remarques
Documents	Programme d'échantillonnage, feuilles de protocole	Selon point 2 du § 2.2 et Annexe 2
Matériel et instruments de prélèvement	Pompe avec batterie ou génératrice, tuyaux de raccord, tubes échantillonneurs, épuisettes graduées, sceau gradué, gants en plastique	Contrôle du fonctionnement, de leur adéquation avec les contraintes de qualité (chap. 2.1) ; contrôle de l'état des piles ou prendre des piles de réserve
Instruments de mesure ; appareils pour analyses de terrain et in situ	Conductimètre, thermomètre, pH-mètre, oxymètre, sonde piézométrique, chronomètre ; appareils spécifiques avec réactifs nécessaires, kits d'analyses, etc.	Contrôle du fonctionnement des appareils, de l'état des piles, de la qualité et de la validité des réactifs ; contrôler l'étalonnage des appareils avant et pendant l'échantillonnage. Cf. chap. 4
Matériel servant au conditionnement	Matériel nécessaire aux opérations de filtration, stabilisation et extraction, consommables et réactifs nécessaires	Disposer de conteneurs séparés et propres pour le matériel et pour les réactifs ; contrôler la qualité et la validité des réactifs
Flacons	Selon liste établie avec le laboratoire d'analyse (type de flacons, volumes, nombre), étiquettes ad hoc	Contrôler la propreté des flacons avec le laboratoire ou les nettoyer selon § 2.5. Prendre éventuellement des flacons pour stockage à long terme (§ 2.9)
Conteneurs de transport	Conteneurs isolants avec blocs réfrigérants ou réfrigérateur de camping	Caisses ad hoc avec séparations pour éviter que les flacons en verre ne s'entrechoquent
Divers	Habits de travail, véhicules, clés des chambres de captages et piézomètres, caisse à outils, tubes et raccords divers, lampe, matériel d'entretien et de lecture des instruments fixes sur le terrain, etc.	Ne pas oublier le matériel de protection pour assurer la sécurité des personnes lors de l'échantillonnage : contrôle des gaz dans les installations souterraines, protection contre les chutes et les chocs, etc.

2.3 Précautions générales pour un échantillonnage optimal

Lors des manipulations d'échantillonnage, on prélève l'eau souterraine de son milieu naturel pour la transvaser dans un autre milieu (flacon) et la stocker durant un certain temps dans des conditions différentes de celles de l'endroit d'où elle provient. Les changements, dus le plus souvent aux phénomènes suivants, peuvent induire une modification des caractéristiques physiques et chimiques de l'eau échantillonnée :

- la contamination de l'échantillon au cours des manipulations,
- la modification des teneurs en gaz et composés volatils dissous,
- l'adsorption et les réactions chimiques sur les surfaces,
- l'activité biologique,

- la précipitation de composés en sursaturation,
- les modifications causées par l'exposition à la lumière.

Les mises en garde et précautions recommandées dans ce chapitre sont destinées à éviter une modification de la composition de l'eau échantillonnée, causée par ces phénomènes.

2.3.1 Contaminations durant les manipulations

Une manipulation incorrecte, l'utilisation de matériaux inadéquats et l'emploi de matériel d'échantillonnage souillé peuvent provoquer l'apparition de composés ou d'organismes étrangers à l'eau prélevée ou une variation d'autres paramètres physiques, chimiques ou biologiques. Par exemple la moindre souillure sur le col d'une bouteille de prélèvement pour les analyses bac-

tériologiques faussera totalement le résultat. Les mesures suivantes permettent d'éviter de telles contaminations :

- Transporter les flacons vides, fermés, dans un conteneur les mettant à l'abri des souillures et des poussières.
- Avant chaque échantillonnage, bien se rincer les mains (ou les gants) qui ne doivent jamais entrer en contact avec l'eau des échantillons.
- *Dans les cas normaux*, sans risque de contamination spécifique, rincer tout le matériel d'échantillonnage avec l'eau à prélever, ainsi que les flacons sauf s'ils contiennent déjà des solutions de stabilisation (cf. indications du laboratoire).
- *En cas de risque spécifique de contamination*, nettoyer systématiquement le matériel d'échantillonnage entre chaque prélèvement (§ 2.5) ou utiliser des instruments de prélèvement à usage unique (préleveurs, tubes, récipients, gants, etc.).
- Éviter la contamination d'un échantillon avec les réactifs utilisés pour le conditionnement d'un autre échantillon.
- En cas d'échantillonnage répétitif, équiper chaque point de prélèvement avec le matériel nécessaire à l'échantillonnage (pompe, tubes, etc.) afin de diminuer le risque de contamination croisée, surtout en ce qui concerne des points de prélèvement d'eau contaminée ou présentant une composition particulière.
- Éviter de procéder aux mesures in situ (§ 2.4 et 2.7) avant les prélèvements pour analyses au cas où le matériel, la technique ou les manipulations relatifs à ces mesures pourrait contaminer l'eau à prélever.

Si une génératrice ou tout autre engin à moteur est utilisé pour faire fonctionner la pompe, il y aura lieu de veiller à ce que des gaz d'échappement, des poussières ou même de l'essence ne viennent pas **contaminer l'échantillon** ni le matériel d'échantillonnage.

Une contamination peut avoir lieu par largage de colloïdes riches en métaux ou par mise en solution de métaux des tubages de forage. Dans de tels cas, le renouvellement de l'eau avant le prélèvement devra retenir une attention toute particulière. De même, on privilégiera l'utilisation de systèmes de prélèvement qui engendrent le moins de turbidité possible (§ 2.1).

2.3.2 Modification des teneurs en gaz et composés volatils dissous

Il s'agit d'éviter les variations de température et de pression, et le contact de l'eau avec l'air.

Prélèvement de l'eau d'un forage. Le prélèvement peut être effectué à l'aide d'une pompe refoulante, par aspiration depuis la surface ou à l'aide d'un échantillonneur prévu pour éviter les échanges gazeux (§ 2.1). Si on utilise une pompe, le rabattement dans le forage doit rester faible, c'est à dire < 20 % de l'épaisseur de la zone aquifère dans une nappe libre ou rester en dessus du toit de l'aquifère en nappe captive. Dans tous les cas, il faut éviter la formation d'une zone de suintement (§ 2.6.1). Éviter absolument que l'eau ne soit soumise à une dépression importante si elle est pompée par aspiration ou par siphonnage. Si on doit utiliser un tube de prélèvement, choisir un tube de grand volume à remplissage par le bas, par exemple avec valve à bille ou avec ouverture commandée (§ 2.1.1). Pour éviter au mieux le contact de l'eau avec l'air, l'échantillon peut alors être siphonné hors du tube de prélèvement ou évacué dans le flacon par le bas du tube à l'aide d'un dispositif spécial empêchant le contact de l'eau avec l'air. Dans une nappe peu profonde (< 6 m), on peut également prélever l'échantillon depuis la surface à l'aide d'une seringue de grand volume (250 ou 500 ml), cette dernière pouvant également servir de flacon pour le stockage et le transport de l'échantillon (§ 2.1.1 et 2.1.2).

Prélèvement de l'eau d'une source, d'un puits ou d'une conduite. Le principe général est de remplir le flacon par le fond en faisant couler l'eau de manière laminaire et sans entraînement de bulles d'air dans un tube de prélèvement en PE, en PTFE ou en acier inoxydable qu'on introduit jusqu'au fond du récipient (§ 2.1.3). Ce tube peut être adapté sur un robinet de prélèvement ou placé dans le drain d'arrivée d'une source ou à l'émergence naturelle. Le prélèvement doit se faire le plus près possible de l'émergence de l'eau, à un endroit où l'eau souterraine n'a pas encore coulé de manière turbulente.

Prélèvement dans un plan d'eau. Placer l'extrémité du tube flexible au fond du flacon et plonger le flacon, embouchure tournée vers le bas, sous le plan d'eau.

L'air s'évacue par le flexible et l'eau entre dans le flacon de manière laminaire. Si possible, refermer le récipient sous l'eau en éliminant toute bulle d'air. Une légère surpression se formera ainsi dans le flacon.

Flaconnage. Le choix des flacons se fera selon les indications du § 2.9 et de l'Annexe 1. Pour éviter une modification des teneurs en gaz et composés volatils dissous de l'échantillon, il faut éviter l'inclusion de bulles de gaz dans le flacon et procéder de la manière suivante :

- *Bouteille en verre avec bouchon à septum vissé.* Remplir le flacon par le fond (voir plus haut) en faisant sortir toutes les bulles de gaz adhérant aux parois du récipient, le déposer sur une surface plane et ajouter les quelques gouttes qui permettront la formation d'un ménisque sur le col de la bouteille, puis placer le bouchon à septum. L'eau excédentaire sera expulsée lors de la mise en place du bouchon. La surpression créée lors du serrage du bouchon sera absorbée par le septum lui-même qui se bombera. L'utilisation d'un bouchon rigide crée une surpression qui risque de briser le flacon.
- *Bouteille en verre avec bouchon en verre rodé (conique).* Remplir totalement le flacon par le fond en faisant sortir toutes les bulles de gaz adhérant aux parois du récipient. Placer le bouchon en expulsant l'eau excédentaire.
- *Bouteille en matière plastique.* Remplir le flacon comme une bouteille en verre à septum vissé.

Après avoir rempli et fermé la bouteille comme indiqué, on la tient à l'envers en la tapant légèrement du doigt pour tester si de l'air y a été piégé. Si une bulle d'air apparaît, le flaconnage doit être considéré comme imparfait, l'échantillon sera alors vidé et rempli à nouveau. Si malgré ces précautions, un dégazage s'effectue dans le flacon après coup, c'est qu'un gaz se trouve

en sursaturation dans l'échantillon. Il y a alors lieu d'utiliser une méthode de prélèvement permettant de conserver l'échantillon à la pression de l'aquifère (§ 2.1.1).

Filtration. Pour éviter une modification des teneurs en gaz et composés volatils dissous, ne jamais filtrer par aspiration mais en pression, en appliquant à l'eau filtrée les principes énoncés ci-dessus (cf. § 2.10.1).

2.3.3 Adsorption et réactions sur les surfaces

Les substances recherchées peuvent disparaître de l'échantillon par adsorption sur les parois du matériel d'échantillonnage. C'est le cas des substances organiques et de certains métaux qui présentent une propension à s'adsorber sur ou se fixer dans certains types de plastiques (PVC, PE souple, PP, silicone, etc.). C'est le cas également des métaux, notamment sur le verre. Le phénomène inverse (relargage) peut également altérer la composition chimique, donc la représentativité d'un échantillon. Sur les parois du récipient, des réactions chimiques peuvent aussi avoir lieu, qui modifient la teneur de certaines substances en solution. Par exemple le trichloréthène et le tétrachloréthène peuvent s'oxyder par catalyse sur le fer (Gillham et O'Hanessin, 1994). Pour empêcher au mieux ces phénomènes, il faut choisir un matériel d'échantillonnage adapté (tubes, récipients intermédiaires, pompes, flacons, etc.). L'acidification de l'échantillon, dans le cas d'un prélèvement pour le dosage des métaux-traces, contribuera à réduire l'adsorption sur les parois du flacon (§ 3.2).

Le Tableau 2 donne une liste d'effets possibles sur la composition de l'eau lorsque cette dernière entre en contact avec divers types de matières composant le matériel d'échantillonnage ou l'infrastructure du point d'eau.

Tableau 2 : Effets possibles des matières composant le matériel d'échantillonnage (infrastructure des points d'eau, pompes, tubages, récipients, etc.) sur la composition de l'eau échantillonnée. Informations compilées entre autres de l'ouvrage DVWK (1990). Ce tableau ne donne qu'un aperçu des phénomènes observés. Les références spécifiques sont données dans l'ouvrage précité. Substances énumérées en caractères gras : modification possible importante ; en caractères standard : modification parfois constatée, entre parenthèse [] : modification potentielle relativement faible.

Matière	Adsorption et désorption sur les surfaces	Libération de substances composant la matière	Autres modifications possibles
Acier		Fe, Mn , Zn par corrosion	Réduction des composés azotés ; augmentation du pH et perte de CO ₂ ; dégradation des éthènes chlorés (cf. texte)
Acier galvanisé	Phosphates	Zn, Fe , Pb, Mn, [Cd] par corrosion	Réduction des composés azotés au contact du fer
Cuivre	Aucune adsorption d'HHV	Cu par corrosion	
Acier inoxydable	[Certains composés organiques : phénols, naphthalène, HHV, etc.]	Ni, Cr , Fe, Zn, Cd et Cu par corrosion surtout en présence de Cl ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻ et SO ₄ ⁻	Pas de dégradation par catalyse d'HHV
Verre	Métaux en traces, certains isotopes		
PVC dur	Large palette de composés organiques, dont les hydrocarbures aromatiques (phénols, BTEX, chlorobenzènes) et aliphatiques , PCE ; aucune influence observée sur de nombreux HHV	Pb, Zn, Cu et Cd (catalyseurs de fabrication) ; chlorure de vinyle , chloroforme, [tétrachlorure de carbone], [plastifiants] et additifs de fabrication, pigments, substances spécifiques des colles si PVC collé	Diffusion possible des hydrocarbures aromatiques et de certains hydrocarbures chlorés au travers du matériel
PE-HD	Certains hydrocarbures aromatiques et hydrocarbures chlorés	Pb, Zn, Cu et Cd (catalyseurs de fabrication) ; plastifiants et additifs pour plastiques, substances spécifiques des colles si HDPE collé	Diffusion possible des hydrocarbures aromatiques et des hydrocarbures chlorés au travers du matériel
PP	Adsorption d'acides oxydants et d'hydrocarbures aliphatiques et aromatiques ; solvants chlorés	Pb, plastifiants et additifs pour plastiques	
PTFE	Certaines substances organiques comme [BTEX, naphthalène, dichloréthane, dichloréthènes, PCE, phénols et chlorobenzènes]	Pas de libération de plastifiants ou d'additifs pour plastiques	Diffusion d'oxygène possible à travers le matériel ; pas d'adsorption de dichlorométhane, chloroforme, 1,1,1-trichloréthane, TCE et anilines
PVC souple	Très large palette de composés organiques	Chloroforme, plastifiants et additifs pour plastiques	Diffusion de la plupart des COV au travers du matériel
PE	Très large palette de composés organiques	Plastifiants et additifs pour plastiques	
Silicone et caoutchouc	Très large palette de composés organiques		Diffusion de la plupart des COV au travers du matériel

2.3.4 Activité biologique

La croissance de bactéries ou d'algues dans l'échantillon, induite par certaines modifications des conditions du milieu (augmentation de la température, lumière, récipients en plastique, contaminations, etc.), provoque des changements de la composition de l'eau qui s'aggravent avec la durée de stockage. Par exemple, les teneurs en NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , etc. (ions utilisés comme nutriments par les bactéries et les algues) sont modifiées plus ou moins rapidement en cas de conditionnement et de stockage inadéquats.

Les mesures suivantes permettent de diminuer la charge en micro-organismes dans l'eau échantillonnée :

- Renouveler à grand débit l'eau des puits, forages ou conduites à échantillonner, comme indiqué au § 2.6.1, puis pomper encore au moins 2 fois le volume de renouvellement à environ $\frac{1}{4}$ du débit initial avant de prélever à un débit encore plus faible. Le pompage à grand débit nettoie les biofilms et le pompage à faible débit diminue l'entraînement de micro-organismes.
- Utiliser du matériel d'échantillonnage et des flacons propres.

L'une ou l'autre des mesures suivantes permettent d'éviter les problèmes liés à l'activité biologique dans l'échantillon :

- Procéder aux analyses de laboratoire le plus rapidement possible (< 24 h).
- Conserver et transporter l'échantillon entre 2 et 4 °C, dans l'obscurité totale.
- Stabiliser ou fixer chimiquement les paramètres à mesurer (Norme ISO 5667-3, 1994).
- Inactiver les micro-organismes à l'aide de l'une ou l'autre des méthodes de conservation possibles telles que l'ajout de formol, de sulfate de cuivre ou d'un oxydant, l'acidification jusqu'à pH 2, le passage des flacons aux UV, etc. (Annexe 1). La méthode utilisée doit être compatible avec l'analyse subséquente (Norme ISO 5667-3, 1994).
- Congeler l'échantillon (seulement en cas de stockage prolongé ; à discuter avec le laboratoire).
- Procéder à une filtration (§ 2.10.1). Une telle opération nécessite des conditions aseptiques strictes qu'il n'est possible d'atteindre systématiquement qu'en laboratoire.

2.3.5 Précipitation de composés

Des composés en équilibre chimique dans l'aquifère à la pression interstitielle peuvent se retrouver en sursaturation et précipiter dans le flacon simplement du fait de la diminution de la pression à l'exutoire, au moment où l'eau se retrouve à la pression atmosphérique. L'application d'une ou plusieurs des mesures suivantes permet d'éviter de tels problèmes :

- Maintenir l'échantillon à la pression et à la température de l'aquifère (§ 2.1.1).
- Stabiliser ou fixer chimiquement les paramètres à mesurer (Norme ISO 5667-3, 1994, § 2.10.2).
- Eviter les échanges gazeux à chaque étape de l'échantillonnage (§ 2.3.2).

2.3.6 Modifications dues à la lumière

Les rayons lumineux peuvent influencer la nature de nombreux composants de l'eau en catalysant des réactions, en provoquant une évaporation, en modifiant l'état d'oxydation de certains éléments (bromures, iodures) ou en cassant certaines liaisons organiques. Ainsi, des paramètres comme les AOX et la DCO peuvent subir une influence sensible si l'échantillon est soumis à la lumière. De même, des substances telles que les cyanures ou les traceurs fluorescents de l'eau peuvent se dégrader à la lumière.

2.4 Mesures et observations préliminaires

La mesure du niveau de l'eau souterraine (§ 4.1.1) ou du débit de la source (§ 4.1.2), ainsi que les observations générales du point d'eau et de ses alentours (§ 4.1.10) sont les premières informations à recueillir à l'arrivée au point d'eau.

2.5 Rinçage et nettoyage de l'équipement

Dans la plupart des cas, si les opérations de prélèvement précédentes n'ont pas laissé de traces de pollution sur le matériel et si les eaux prélevées précédemment n'étaient pas contaminées, un simple rinçage du matériel d'échantillonnage avec l'eau à prélever suffit.

Dans des cas plus délicats où le matériel a pu être souillé, les recommandations détaillées ci-dessous doivent être suivies.

Nettoyage de l'équipement souillé par des substances inorganiques

L'US EPA (1991) recommande de nettoyer l'équipement utilisé pour l'échantillonnage d'eau destinée à l'analyse de substances inorganiques, à l'aide d'un détergent exempt de phosphates, puis de le rincer successivement avec :

- de l'acide chlorhydrique ou de l'acide nitrique dilué (0.1 N),
- de l'eau du robinet,
- de l'eau déminéralisée.

Pour rincer des pièces en acier inoxydable, on prendra de l'acide chlorhydrique car l'acide nitrique pourrait oxyder le métal.

Nettoyage de l'équipement souillé par des composés organiques

Il arrive que le matériel d'échantillonnage soit souillé au cours de la campagne par une eau polluée, par des produits surnageant sur l'eau ou par contact avec un sol ou des engins pollués. Typiquement, un film de produits huileux peut s'être déposé sur le matériel qui doit alors être renouvelé ou nettoyé.

Pour ôter un tel film huileux, la surface du matériel doit être lavée à l'aide d'un détergent exempt de phosphates, de qualité laboratoire, et d'une brosse, puis rincée à l'aide d'un appareil à projection de vapeur ou d'un nettoyeur à haute pression. Par exemple, une sulfateuse à main qui n'a pas servi à l'aspersion de pesticides peut s'avérer très utile pour le nettoyage ou le

rinçage sous pression du matériel. Le lavage des parties intérieures (pompe, tuyaux, etc.) se fera par circulation des produits de nettoyage et de rinçage à raison chaque fois d'un volume égal ou supérieur à 3 fois le volume intérieur total des parties à nettoyer (Wilson, 1995).

Le rinçage de l'équipement doit ensuite se faire successivement avec (US EPA, 1991) :

- de l'eau du robinet,
- de l'eau déminéralisée exempte de substances organiques,
- de l'acétone de qualité analytique,
- de l'hexane, de l'alcool méthylique ou de l'isopropanol de qualité analytique, selon les analyses à exécuter.

Le matériel ainsi nettoyé doit être préservé de toute contamination ultérieure. On utilisera de nouveaux gants jetables pour chaque phase du nettoyage du matériel.

2.6 Renouvellement de l'eau et représentativité de l'échantillon

Avant de prélever un échantillon d'eau, il faut s'assurer de la **représentativité de l'échantillon**. Le prélèvement peut se faire à un point (puits de captage, forage d'observation, conduite d'eau, bassin, réservoir etc.) où l'eau a stagné et où sa composition s'est modifiée au cours du temps. Dans un forage par exemple, l'eau ne se renouvelle que lentement, les gaz et substances dissoutes qu'elle contient s'équilibrent avec l'air, et sa composition se modifie. L'activité biologique qui règne dans le forage lui-même et les réactions de surface avec les diverses parois peuvent également contribuer à une lente modification de la composition de l'eau stagnant dans le forage. Dans de tels cas, il faut absolument renouveler l'eau par pompage ou soutirage jusqu'à ce qu'elle devienne représentative de la portion d'aquifère que l'on veut échantillonner. Pour tester cette représentativité, on contrôlera l'évolution des paramètres physico-chimiques (conductivité, température, oxygène dissous et pH) et/ou isotopiques (radon) au cours du renouvellement de l'eau. L'expérience acquise au cours des mesures, les analyses faites précédemment au point en question ainsi que les calculs hydrauliques permettent d'évaluer cette représentativité.

Du point de vue du contexte hydrogéologique, la représentativité de l'échantillon doit être jugée par l'hydrogéologue en fonction de l'objectif des mesures.

2.6.1 Renouvellement de l'eau dans un forage

Durant le **renouvellement de l'eau dans un forage**, le rabattement créé par le pompage ne doit pas être trop élevé car les mesures destinées à éviter les échanges gazeux de l'eau avec l'air seraient rendues inutiles à cause de suintements trop importants. On distingue deux cas :

1. **Perméabilité du milieu moyenne à élevée.** L'eau afflue au forage avec un débit supérieur à 0.1 l/min. Le forage peut être considéré comme purgé et l'eau prélevée comme représentative du milieu si l'une des conditions suivantes est remplie :

- si on a pompé au moins 5 fois le volume d'eau contenu dans le tube du forage et le massif filtrant, selon la plupart des expériences publiées (Wilson, 1995) ou
- si, entre le début et la fin du pompage d'un volume égal à celui de l'eau contenue dans le tube du forage et le massif filtrant (= volume de renouvellement), la conductivité électrique, la teneur en oxygène dissous et la température de l'eau pompée varient de moins de 2 % ; ou si, selon Wilson (1995), la variation de ces paramètres est inférieure à $\pm 10 \mu\text{S}/\text{cm}$, $\pm 0.2 \text{ mg/l O}_2$ et $\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ respectivement et ± 0.1 unité pour le pH.

Dehnert et al. (2000) montrent que la mesure en continu du ^{222}Rn (Radon-222), comme les paramètres physico-chimiques, permet de déterminer à quel moment on a atteint le renouvellement optimal de l'eau par pompage. Le radon est un gaz qui s'équilibre avec l'air ambiant dans le secteur du point d'eau. C'est aussi un élément radioactif avec une demi-vie de désintégration de 3.8 jours. Il disparaît donc dans l'eau stagnante d'un piézomètre, mais comme il est produit constamment dans l'aquifère, sa concentration augmentera à nouveau au moment où on commence à pomper. Lorsque cette concentration atteint un plateau, on peut considérer que l'eau pompée est représentative du milieu aquifère aux alentours du forage. Référence est faite à Surbeck (1996) concernant la mesure de cet isotope.

Le renouvellement de l'eau peut se faire à haut débit. La prise d'échantillon doit cependant se faire à faible débit (environ 5 à 20 % du débit maximal du puits). Si possible, utiliser le même équipement pour le renouvellement de l'eau et le prélèvement, de manière à diminuer le risque de contamination de l'eau.

2. **Perméabilité du milieu faible à très faible.** L'eau afflue au forage avec un débit inférieur à 0.1 l/min. Dans de tels cas, les travaux indiqués ci-dessus risquent de durer plusieurs heures ou plusieurs jours. Il y a lieu alors de purger une ou deux fois le forage, c'est-à-dire de le vider complètement de l'eau qu'il contient. Une fois que le niveau s'est stabilisé, prélever l'échantillon à la profondeur voulue à l'aide d'un tube ou d'une seringue de prélèvement. L'utilisation de méthodes alternatives telles que les cellules à dialyse ou à diffusion (§ 2.1.4) peut s'avérer très utile dans les milieux à très faible perméabilité (Davis et al., 1992 ; Steinmann et Shotyck, 1996).

Lors de prélèvements d'eau dans un puits **en cours de forage**, il est important de contrôler que l'eau souterraine n'est pas contaminée par de la boue de forage. On peut réaliser ce contrôle en marquant la boue de forage à l'aide d'un traceur (§ 3.7) à concentration plus ou moins constante. Si l'on rencontre un aquifère et qu'un essai de pompage a lieu, l'échantillonnage proprement dit ne commencera que lorsque la concentration du traceur dans l'eau pompée aura diminué à moins de 1 % de la concentration moyenne du traceur dans la boue sortant du forage avant l'essai.

2.6.2 Renouvellement de l'eau d'une conduite

L'eau stagnant dans une conduite peut subir d'importantes modifications de sa composition du fait des changements de température, des échanges gazeux, des réactions avec la paroi de la conduite et du développement de micro-organismes, entre autres. Pour ces raisons, il faut éviter si possible d'échantillonner une telle eau. Pour obtenir un échantillon représentatif, des mesures analogues à celles prises pour le renouvellement de l'eau d'un forage peuvent en principe être prises.

2.7 Mesures et analyses de terrain

On peut utiliser le temps nécessaire au renouvellement de l'eau pour effectuer les mesures et analyses de terrain (chap. 4 et annexe 2). L'avantage est de pouvoir contrôler l'évolution des paramètres tels que la température, la conductivité électrique et l'oxygène dissous au cours du renouvellement de l'eau (§ 2.6) pour déterminer le moment propice à la prise d'échantillon.

2.8 Prise d'échantillon

Pour éviter une modification non désirée de la composition de l'eau, la prise d'échantillons se fera selon les recommandations générales émises au § 2.3. Le chapitre 3 précise ces recommandations en développant chaque aspect de l'échantillonnage destiné à l'analyse des principaux groupes de substances contenues dans les eaux souterraines.

2.9 Flaconnage

En règle générale, les flacons sont fournis par le laboratoire qui exécute les analyses car leur type et leur contenance dépendent non seulement des composants à analyser mais aussi de la méthode d'analyse utilisée. Le laboratoire porte également une responsabilité quant à la qualité et la propreté des flacons fournis.

Le type de flacon et son volume dépendent des substances à analyser et des méthodes d'analyses. On veillera en principe à réserver un flacon par groupe de substances à analyser. L'Annexe 1 indique le type de flacon à utiliser et sa contenance optimale en fonction du groupe et du nombre de paramètres à analyser. Pour l'échantillonnage de tous les types de substances, on favorisera l'utilisation de flacons en verre, à l'exception des métaux-traces pour lesquels des flacons en matière plastique (PTFE, PE ou PP) sont plus adéquats. Le verre brun permet de diminuer l'intensité de la lumière sur l'échantillon et contribue à préserver certaines substances organiques susceptibles de se transformer à la lumière (fluorescéine par exemple), mais surtout, il préserve d'une trop rapide croissance des micro-organismes.

Les récipients doivent être propres tant à l'intérieur qu'à l'extérieur. Le laboratoire d'analyse assure leur nettoyage ou contrôle leur propreté au préalable. Ils doivent être transportés fermés dans des caisses prévenant toute salissure tant par des éclaboussures que par des poussières. Un flacon propre et sec à l'intérieur, fermé hermétiquement peut être gardé durant plusieurs mois avant son utilisation. Cependant, un flacon dont l'intérieur n'a pas été séché après nettoyage ou un flacon qui contient une solution de conditionnement pour l'échantillon doit être utilisé dans les plus brefs délais.

Lorsqu'on veut un échantillon exempt de bulle d'air (cf. § 2.3.2), les types de flacons suivants sont utilisés :

- *Flacon en verre avec bouchon à septum vissé.* Utiliser un bouchon avec sommet souple formé d'un septum flexible (caoutchouc recouvert d'aluminium ou PTFE).
- *Flacon en PTFE avec bouchon à septum vissé.* Utilisation possible dans certains cas.
- *Flacon en verre avec bouchon en verre rodé conique.* Utiliser un bouchon en verre adapté sans forme creuse à la base. Un bouchon à base creuse ne permettra jamais d'évacuer la dernière bulle d'air du récipient.

Les bouteilles en verre avec bouchon rigide vissé ne permettent en général pas d'évacuer complètement l'air de l'échantillon ; elles ne se prêtent donc pas au prélèvement d'échantillons dans lesquels les équilibres gazeux doivent être préservés.

Concernant *les bouteilles en plastique*, les matières plastiques sont perméables aux gaz et ne sont par conséquent pas adaptées en vue de l'analyse de substances sensibles aux modifications des teneurs en gaz de l'eau. Certaines matières plastiques adsorbent également les substances organiques volatiles. Pour l'échantillonnage de ces substances, ne pas utiliser d'autres matières plastiques que le PTFE ou éventuellement le PP avec bouchon à capsule en PTFE ou recouverte d'aluminium (voir au préalable avec le laboratoire d'analyse).

2.10 Conditionnement de l'échantillon

Le **conditionnement** englobe les manipulations de filtration, de stabilisation et de préparation au stockage de l'échantillon. Cette étape vise à conserver de manière spécifique un ou plusieurs paramètres chimiques de manière à maintenir la représentativité de l'échantillon jusqu'au moment de l'analyse.

Pour certains paramètres, le fait de filtrer ou non, d'acidifier ou non, et l'ordre dans lequel ces opérations sont faites va modifier considérablement les résultats, parce que ce faisant, on dosera des espèces différentes d'un même élément. Par exemple, selon que l'on filtre ou non, on dosera seulement les substances dissoutes ou le total « substances dissoutes + formes particulaires ». L'acidification va également dans certains cas remettre en solution des espèces « insolubles » à pH neutre (p.ex. $\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeS , etc.). Par conséquent, si l'objectif de l'analyse est de rechercher uniquement les formes en solution, il faut filtrer l'échantillon avant de l'acidifier.

Les procédures de conditionnement doivent être définies de cas en cas avec le laboratoire d'analyse.

2.10.1 Filtration

En règle générale, la filtration de l'échantillon se fait au laboratoire, avant l'analyse. Parfois cependant, elle doit se faire sur le terrain, par exemple dans les cas suivants :

- si, pour éviter la précipitation de certains composés (carbonates, sulfates, fer dissous...), l'échantillon doit être acidifié,
- si l'échantillon doit être analysé sur le terrain et que les particules en suspension interfèrent avec la méthode d'analyse (p.ex. la photométrie),
- si les particules en suspension peuvent causer une modification de la composition de l'échantillon durant le stockage (adsorption, désorption, dissolution, précipitation, etc.).

Le matériel nécessaire à la filtration des échantillons est habituellement fourni par le laboratoire qui exécute les analyses car la manière de filtrer et le matériel utilisé peuvent modifier la concentration des substances à analyser.

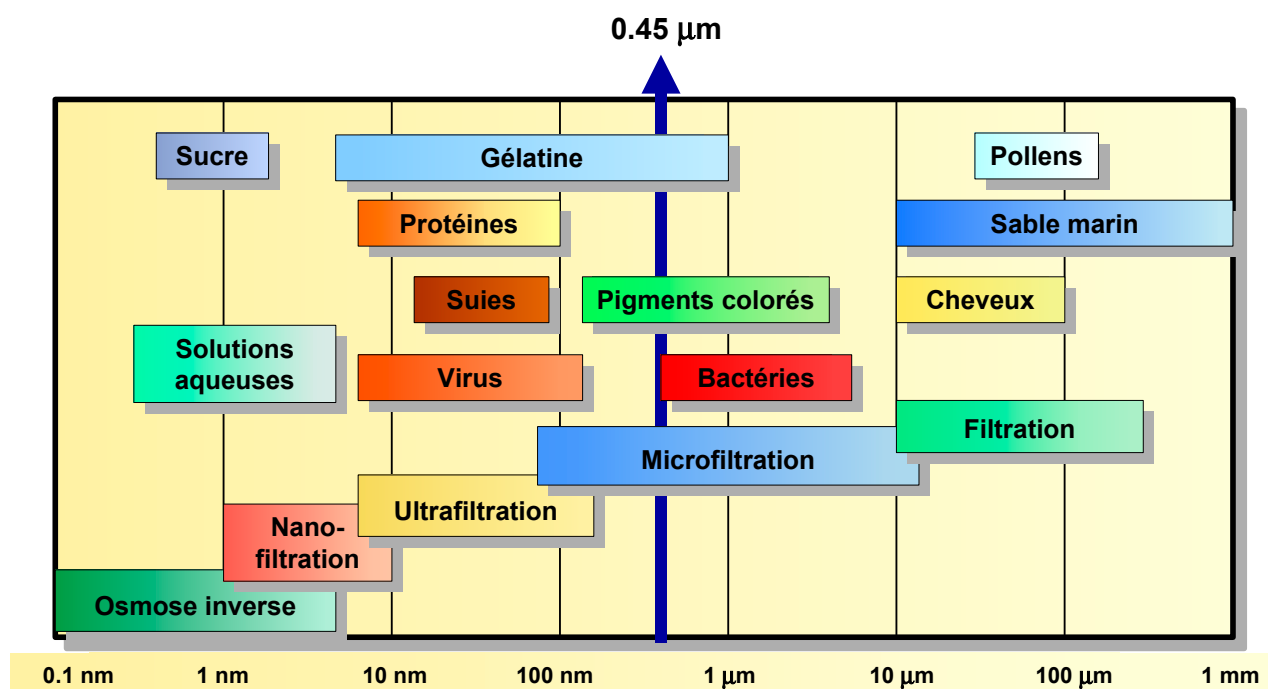


Figure 4 : Diamètre des divers types de particules et techniques de filtration © WTW Weilheim, Allemagne. Publié avec l'autorisation de la firme WTW.

Techniques de filtration

Plusieurs techniques de filtration, brièvement décrites ci-dessous, existent :

La filtration sous vide. On crée une dépression sous le filtre au travers duquel l'échantillon est aspiré. Ce type de filtration provoque un fort dégazage de l'eau et la perte des substances volatiles. Il est à proscrire pour tout échantillonnage en vue de l'analyse de substances sensibles aux modifications des teneurs en gaz de l'eau. En outre, la perméabilité du filtre diminue au cours de la filtration car les pores sont progressivement colmatés par les matières retenues.

La filtration gravitaire. Par gravité, l'échantillon traverse le filtre placé dans un entonnoir. La perméabilité du filtre diminue au cours de la filtration. Ce type de filtration est lent et de ce fait inapproprié car l'échantillon se dégrade progressivement au contact de l'air.

La filtration sous pression. L'échantillon est poussé au travers du filtre. Ce type de filtration permet d'éviter au mieux les échanges gazeux. La pression est générée par une pompe reliée au support de filtration ou par une seringue, sur laquelle on monte un dispositif de filtration en ligne. La perméabilité du filtre diminue au cours de la filtration.

La filtration tangentielle. L'échantillon est poussé le long d'une membrane perméable de grande surface. Une partie de l'eau est filtrée en traversant la membrane, l'autre partie non filtrée entraîne avec elle les matières résiduelles si bien que la membrane conserve une perméabilité plus ou moins constante au cours de la filtration et ne se colmate pas.

La filtration in situ. L'utilisation de cellules à dialyse ou à diffusion ne nécessite aucune filtration de l'échantillon (§ 2.1.4). Elles ne se colmatent généralement pas.

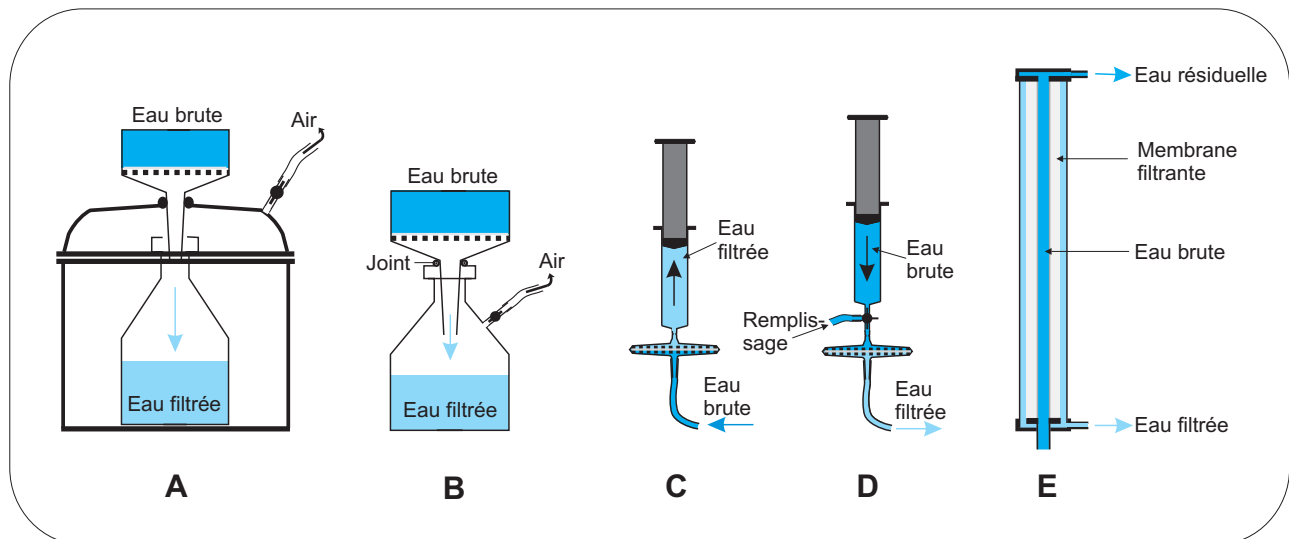


Figure 5 : Systèmes de filtration de terrain. A et B : filtration sous vide (ou par gravité si l'air n'est pas évacué du dispositif) ; C : filtration sous vide à l'aide d'une seringue et d'un filtre à seringue (aspiration) ; D : filtration sous pression à l'aide d'une seringue et d'un filtre à seringue (remplissage de la seringue à l'aide d'un robinet à trois voies) ; E : système de filtration tangentielle

Dans la pratique, pour la filtration des eaux naturelles avant analyse, on procède à une microfiltration en utilisant **des filtres** avec un diamètre des pores de 0.45 µm (standard accepté au niveau international). Ce diamètre de pores peut être adapté à celui des particules indésirables ou que l'on veut maintenir dans l'eau (figure 4). La nature du matériel composant le filtre a une importance toute particulière surtout lorsque l'échantillon est prélevé pour le dosage des métaux et des composés organiques. En général, on utilise des filtres en cellulose en vue de l'analyse des substances minérales et des filtres en PTFE pour les échantillons destinés à l'analyse de substances organiques. La figure 5 représente quelques exemples de dispositifs de filtration.

Risques lors de la filtration

- Cas d'une eau réduite contenant du fer (II) en solution. Si durant les manipulations de prélèvement, une aération de l'échantillon survient, le fer précipite. En effet, au contact avec l'oxygène de l'air, il s'oxyde en fer (III) et devient insoluble. La filtration retient le précipité et l'analyse sous-évalue la concentration effective en fer de l'échantillon. De plus, d'autres métaux en solution peuvent s'adsorber sur les oxyhydroxydes ferriques et disparaître à leur tour, ce qui modifie la composition et la représentativité de l'échantillon.
- En cours de filtration, des particules toujours plus petites sont retenues, du fait du colmatage progressif du filtre, ce qui influence la répartition des particules très fines restant dans l'échantillon. Ce phénomène peut causer des erreurs de reproductibilité des analyses.
- Le matériel de filtration et le filtre lui-même peuvent relâcher des substances dans l'échantillon ou en absorber, ce qui peut modifier considérablement la teneur en certains constituants. L'utilisation de filtres de types ou de marques différentes peut ainsi nuire à la reproductibilité de la filtration.
- Les opérations de filtration peuvent, si elles ne sont pas effectuées dans des conditions aseptiques, induire une contamination bactérienne de l'échantillon.

Choix de la technique de filtration

La technique de filtration sera choisie en fonction des objectifs de l'analyse et des risques de modification de la composition de l'eau qu'elle peut entraîner :

1. **Filtration pour l'analyse de substances inorganiques dont la concentration dépend étroitement des équilibres gazeux** (duretés, sulfures, fer et manganèse dissous, etc.).
 - Après avoir prélevé l'échantillon de manière à éviter toute modification de sa teneur en gaz (§ 2.3.2), procéder sans délai à la *filtration sous pression* ou à la *filtration tangentielle*.
 - Utiliser du matériel de filtration en verre avec joints étanches à l'air et des tubes en cuivre ou en acier inoxydable. Si, pour certaines connections, du tube en matière plastique doit être utilisé, choisir des segments très courts (< 2 cm).
 - Sans contre-indication de la part du laboratoire d'analyse, utiliser des filtres en cellulose.
2. **Filtration pour l'analyse de substances inorganiques peu dépendantes des équilibres gazeux** (chlorures, sulfates, nitrates, sodium, éléments traces, etc.).
 - Le type de filtration n'a pas d'influence majeure sur les résultats d'analyse.
 - Dans la plupart des cas, du matériel de filtration en matière plastique et des filtres en cellulose peuvent être utilisés.
 - Le filtre à utiliser pour l'analyse des éléments traces doit être testé exempt de tout relargage de métaux (à vérifier avec le laboratoire).
3. **Filtration pour le conditionnement d'échantillons destinés à l'analyse de substances organiques.** Dans la plupart des cas, une telle filtration n'est pas nécessaire sur le terrain car l'ajout de substances destinées à la stabilisation de l'échantillon peut se faire sans filtration préalable. Si malgré tout, une telle filtration doit se faire, procéder comme suit :
 - Prélever l'échantillon de manière à éviter toute modification de sa teneur en gaz ou en substances volatiles (§ 2.3.2 et § 3.3). Pour cela, il est recommandé de prélever l'eau dans une seringue en

verre ou en acier inoxydable qui servira à la pousser au travers du filtre.

- Procéder sans délai à la *filtration sous pression* dans un filtre en ligne à fixer sur la seringue.
- Utiliser du matériel de filtration en verre, en PFA ou en PTFE avec joints étanches à l'air. Si, pour les connections entre la seringue et le filtre, on doit utiliser du tube en matière plastique, choisir des segments très courts (< 2 cm).
- Utiliser des filtres en PTFE ou en céramique.

En vue de l'analyse de substances particulières, il faut suivre les recommandations données par les méthodes d'analyse et tester le dispositif de filtration en faisant passer au travers de celui-ci des solutions de concentrations connues, afin de déterminer s'il a une influence sur la composition des substances en question.

En laboratoire, on peut avoir recours à la décantation ou à la centrifugation pour éviter certains inconvénients de la filtration.

2.10.2 Conservation de l'échantillon

Toutes les eaux sont susceptibles de se modifier plus ou moins rapidement par suite de réactions physiques, chimiques ou biologiques qui peuvent avoir lieu dans le flacon dans le laps de temps qui sépare le prélèvement de l'analyse. La nature et la vitesse de ces réactions sont souvent telles que, si les précautions nécessaires ne sont pas prises, les concentrations déterminées par l'analyse différeront sensiblement des concentrations réelles au moment du prélèvement. Les principales causes de variations sont les suivantes :

- Les bactéries, algues et autres micro-organismes peuvent consommer certains composés présents dans les échantillons. Ils peuvent aussi en modifier la nature ou produire eux-mêmes de nouveaux composés. Cette activité biologique affecte par exemple les teneurs en oxygène dissous, en dioxyde de carbone, en composés de l'azote, du phosphore, du soufre et parfois du silicium.
- Certains composés peuvent être oxydés par l'oxygène dissous présent dans les échantillons (p.ex. composés organiques, fer (II), sulfures...).
- Certaines substances peuvent précipiter, par exemple le carbonate et le sulfate de calcium, des métaux et composés métalliques tels que $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$,

$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, ou passer en phase vapeur (oxygène, dioxyde de carbone, cyanures, mercure).

- L'absorption du dioxyde de carbone de l'air entraîne une modification du pH, de la teneur en dioxyde de carbone, des équilibres calco-carboniques, etc.
- Les métaux ainsi que certains composés organiques peuvent être adsorbés de façon irréversible sur la surface des récipients ou des matières solides contenues dans les échantillons.
- Les produits polymérisés peuvent se dépolymériser et inversement, les composés simples peuvent se polymériser.

L'importance de ces réactions dépend de la nature chimique et biologique de l'échantillon, de sa température, de son exposition à la lumière, de la nature du récipient qui le contient, du temps qui sépare le prélèvement de l'analyse, des conditions de repos ou d'agitation au cours du transport, etc. (ISO 5667-3, 1994).

De nombreuses techniques de stabilisation ont été éprouvées. Le tableau de l'Annexe 1 en donne quelques exemples. Une liste de techniques est publiée dans la norme ISO 5667-3 (1994) ; voir aussi OFEFP (2000a).

Les solutions de stabilisation (acide, base ou agent biocide) peuvent être introduites au préalable dans le flacon par le laboratoire lui-même ou peuvent être ajoutées sur le terrain. Dans ce cas, on introduit la solution dans le flacon déjà rempli, juste avant de le fermer, à l'aide d'une pipette graduée en verre ou en matière plastique, munie d'une longue aiguille ou d'un embout à usage unique.

Il est préférable que l'addition des agents de préservation se fasse sous forme de solutions assez concentrées de manière à n'utiliser que de petits volumes, ce qui permet, de négliger l'effet de dilution.

Les produits de stabilisation doivent être fournis par le laboratoire d'analyse dans des flacons ad hoc.

2.10.3 Acidification

L'acidification est souvent utilisée pour la conservation de l'échantillon (éviter la précipitation, empêcher

la croissance de bactéries, empêcher l'adsorption sur les parois, etc.), mais aussi pour la stabilisation de certaines espèces chimiques. Pour déterminer la quantité d'acide nécessaire à une acidification de l'échantillon, procéder comme suit :

1. prélever dans un récipient une quantité d'eau égale à celle du flacon,
2. déterminer la quantité d'acide nécessaire à atteindre le pH voulu (habituellement $\text{pH} = 2$) en ajoutant l'acide à l'aide d'une pipette graduée et en contrôlant l'évolution du pH à l'aide d'un pH-mètre,
3. jeter cette eau !

Pour acidifier l'échantillon :

1. prélever l'échantillon et remplir le flacon correspondant jusqu'à ras bord,
2. ajouter dans le flacon (à quelques cm sous le niveau de l'eau) la quantité d'acide déterminée à l'aide d'une seringue ou d'une pipette en laissant déborder l'eau excédentaire,
3. refermer le flacon.

De manière pragmatique, il est également possible de calculer la quantité d'acide à ajouter selon la formule :

$$V_S = \frac{V_P}{1000} \cdot \left(10 + \frac{DC}{5}\right) \text{ avec}$$

V_S = volume en ml d'acide (concentration de 1M) à ajouter

V_P = volume en ml de l'échantillon à prélever

DC = Dureté carbonatée en °F

Pour obtenir une valeur fiable des concentrations en solution, il est recommandé de filtrer l'eau avant de l'acidifier (§ 2.10.1), surtout si elle présente une turbidité perceptible à l'œil nu au travers d'une épaisseur de plus de 20 cm d'eau.

Pour l'analyse des éléments traces, l'acide à utiliser doit être de qualité suprapure. On utilisera exclusivement de l'acide nitrique si les analyses de traces sont réalisées par ICP-MS.

2.10.4 Extraction

L'extraction de substances organiques par un solvant est normalement effectuée au laboratoire, car il s'agit d'une opération exigeant beaucoup de soin qui souvent fait partie de la procédure d'analyse.

Dans certains cas particuliers (laboratoire éloigné, échantillons de grands volumes en flacons de verre difficiles à transporter, conditions de stockage particulières avec températures trop élevées ou trop basses, etc.), l'extraction sur le terrain est recommandée. Le principe est le suivant : un volume précis du solvant fourni par le laboratoire (entre un dixième et un centième du volume de l'échantillon suivant le solvant) est mélangé vigoureusement à l'échantillon. Par partition, les substances à extraire se concentrent dans le solvant. Après avoir laissé décanter l'émulsion, on prélève un échantillon du solvant à l'aide d'une seringue pour le transférer dans un petit flacon en verre muni d'une fermeture avec septum. L'extraction présente entre autres les avantages suivants :

- diminution notable du volume de l'échantillon et par conséquent augmentation de la teneur des substances à analyser,
- conditions de stockage optimales du fait que la substance à analyser est très soluble dans le solvant,
- risque très réduit de dégradation des substances à analyser.

2.11 Etiquetage

Les flacons doivent être clairement identifiés à l'aide d'étiquettes adhésives indiquant :

- le numéro de l'échantillon (unique pour la campagne d'échantillonnage),
- le nom / N° du point de prélèvement,
- la date et l'heure du prélèvement,
- l'organisme de prélèvement.

Sur des récipients réutilisables, utiliser des étiquettes qui se détachent sans laisser de traces.

2.12 Stockage et transport des échantillons

Le stockage des échantillons constitue la dernière étape de l'échantillonnage. Il s'agit des conditions d'entreposage de l'échantillon durant son transport vers le laboratoire et jusqu'au moment de l'analyse. La lumière, une température élevée, trop basse (congélation) ou fluctuante, ainsi que la durée d'entreposage, sont des paramètres qui influencent négativement la qualité du stockage.

L'application des principes généraux suivants assurent une conservation optimale de l'échantillon :

- Sitôt après la mise en flacon et l'étiquetage, l'échantillon doit être placé dans une mallette de transport qui permet de le maintenir au frais et qui le préserve totalement de la lumière, des poussières et des salissures.
- Au cours du transport et du stockage, la température de l'échantillon ne doit pas dépasser celle de l'aquifère d'où il provient.
- Le transport de l'échantillon au laboratoire se fera dans les plus brefs délais, c.-à-d. moins de 12 heures pour les échantillons destinés aux analyses de paramètres peu stables et moins de 6 heures pour les échantillons destinés aux analyses bactériologiques.
- Au laboratoire, les échantillons doivent être conservés au réfrigérateur entre 3 et 5 °C.
- Toutes les conditions de stockage et de transport jusqu'à la prise en charge de l'échantillon par le laboratoire doivent être enregistrées dans le protocole d'échantillonnage servant de document d'assurance qualité.

Lors du suivi temporel des concentrations en éléments traces d'une eau, l'expérience montre que pour de nombreux métaux, les variations dues aux erreurs de reproductibilité des analyses peuvent être largement supérieures à celles induites par le stockage des échantillons sur de longues périodes (plusieurs mois, voire plusieurs années). Il sera tenu compte de cela lors de suivis hydrochimiques, en prélevant à chaque campagne des échantillons destinés au stockage sur de longues périodes et en appliquant des précautions strictes, nécessaires à la conservation (§ 2.3 et 2.10). Ces échantillons permettront des analyses en séries par point d'eau à la fin du suivi.

Lors de la remise des échantillons au laboratoire, un bordereau de suivi (intégré à l'Annexe 2) doit être transmis. Ce dernier sera retourné avec les résultats d'analyses pour s'assurer que le temps de stockage a bien été respecté.

2.13 Rapport d'échantillonnage

Comme indiqué au § 2.2, l'échantillonnage doit être documenté de manière précise et complète en indiquant par écrit le déroulement des opérations ainsi que les autres éléments du contrôle de la qualité. Ceci permet, lors de campagnes de prélèvements renouvelées sur un même site, d'opérer toujours dans les mêmes conditions. Ce rapport d'échantillonnage est un maillon essentiel dans le processus d'assurance de la qualité (chap. 5). Un exemple de protocole d'échantillonnage est donné en Annexe 2.

3 Echantillonnage pour l'analyse des principaux groupes de substances contenues dans les eaux souterraines

Les techniques d'échantillonnage doivent être appliquées de manière ciblée en fonction des substances à analyser. Par exemple, un échantillon prélevé en vue d'une analyse des nitrates ne pourra pas être utilisé pour l'analyse des solvants chlorés ou pour l'analyse microbiologique. Ce chapitre décrit les problèmes spécifiques qui peuvent survenir ainsi que les précautions à prendre au cours de l'échantillonnage des eaux pour l'analyse des divers groupes de substances. Les principales indications sont résumées à l'Annexe 1.

3.1 Paramètres minéraux principaux

Il s'agit des cations et anions majeurs et mineurs, des duretés, des substances minérales non dissociées (Annexe 1). Ces paramètres fournissent des informations sur l'origine souterraine de l'eau. Ils permettent également d'évaluer certaines influences anthropiques (Annexe 5). Une valeur de tolérance ou une valeur limite de concentration est assortie à plusieurs paramètres (MSDA et OEaux, Annexes 6 et 7).

Prélèvement

En général, pour un échantillonnage destiné à déterminer la qualité de l'eau, seules les indispensables précautions destinées à éviter une contamination de l'échantillon au cours des manipulations sont nécessaires (§ 2.3.1).

Si les résultats sont utilisés pour le calcul d'équilibres chimiques, il y a lieu d'éviter que l'échantillon perde une partie des gaz dissous, particulièrement le CO₂. Eviter également qu'un échantillon dépourvu d'oxygène n'entre en contact avec l'air ambiant. Les précautions du § 2.3.2 doivent être appliquées.

Flaconnage

Pour l'analyse des cations et des anions, il est recommandé d'utiliser des flacons en verre. Certains laboratoires l'exigent. Des flacons en PE peuvent cependant être utilisés pour les échantillons destinés à l'analyse des cations et anions majeurs. Si les flacons ont déjà été utilisés auparavant, il est indispensable de les rincer à l'acide nitrique 30 %, puis à l'eau distillée, avant la campagne d'échantillonnage. Rincer les flacons et les

bouchons avec l'eau à prélever avant de les remplir. Plutôt que de rincer les flacons à l'acide nitrique 30 %, il est également possible de les remplir d'une solution très diluée de cet acide (env. 0.5 %, sauf en cas de calcifications avérées) et laisser agir durant une nuit.

Pour l'analyse de moins de 5 paramètres, volume recommandé : 250 ml. Pour chaque paramètre en plus, 50 ml supplémentaires.

Pour les eaux peu minéralisées (conductivité électrique < 100 µS/cm), utiliser des flacons rincés à l'acide nitrique 10 % (qualité analytique), puis à l'eau distillée. Rincer les flacons avec l'eau à prélever avant de les remplir.

Conditionnement

Les échantillons destinés aux analyses chimiques et présentant une certaine turbidité doivent généralement être **filtrés** avant l'analyse, mais aussi avant un stockage prolongé et avant une acidification éventuelle (§ 2.10.1), sauf si l'on veut doser des éléments totaux (dissous + particulaires).

S'il y a risque de précipitation de carbonates dans les flacons (minéralisation élevée), les échantillons destinés à la mesure des cations et anions majeurs sont généralement acidifiés à l'aide d'acide nitrique 65 %, de qualité analytique, jusqu'à un pH de 2. Un tel conditionnement ne permet plus le dosage de l'alcalinité qui doit alors être déterminée sans délai sur un autre échantillon.

Pour l'analyse différée (> 24 h) des nitrates et des nitrites, de l'ammonium, des sulfures et du phosphore, stabiliser chimiquement l'échantillon selon les indications du laboratoire (Annexe 1 et ISO 5667-3, 1994).

Transport et stockage

De manière générale, il faut apporter les échantillons au laboratoire d'analyse dès que possible (délai inférieur à 12 heures). La température de l'échantillon ne doit jamais dépasser celle de l'eau souterraine prélevée. Les flacons doivent être stockés à l'abri de la lumière et au frais (glacière ou réfrigérateur).

Bicarbonates

Pour les analyses en laboratoire, on prélèvera l'eau dans un flacon de 250 ml (Annexe 1) en respectant les précautions du § 2.3.2 pour éviter les échanges gazeux.

Si l'eau est saturée, voire sursaturée par rapport aux carbonates, on fera l'analyse de préférence sur le terrain à cause d'une possible précipitation de ces derniers lors du transport et du stockage de l'échantillon. La concentration en bicarbonates dissous est alors déterminée par titrage alcalimétrique comme décrit à l'Annexe 3. Si l'eau est turbide, une filtration à 0.45 µm est nécessaire. Elle doit se faire sous pression et non sous vide ou par gravité, afin d'éviter un dégazage.

3.2 Éléments traces

Dans les eaux naturelles certains éléments minéraux sont présents en traces, c.-à-d. que leur concentration est inférieure à 0.1 mg/l. C'est le cas notamment des métaux lourds. L'origine de nombreux éléments traces est due à des processus naturels, mais beaucoup sont liés aux activités humaines. Certains éléments peuvent présenter un risque écotoxicologique comme As, B, Ba, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, U, etc. D'autres d'éléments sont susceptibles d'avoir un effet sur la santé, mais ne font pour l'instant pas l'objet de recommandations. Il s'agit de Co, Li, Te, Tl, Ti, V, W (OMS, 1994). Le fer et le manganèse sont considérés comme éléments traces bien que leurs concentrations peuvent largement dépasser 0.1 mg/l en milieu réducteur. Ce sont de bons indicateurs des conditions d'oxydoréduction prévalant dans l'aquifère.

Prélèvement

Le prélèvement d'un échantillon pour le dosage du fer et du manganèse (susceptibles de s'oxyder et de précipiter) se fera en évitant une modification de la teneur en gaz de l'eau (§ 2.3.2). Pour le dosage des autres traces minérales, le prélèvement se fait habituellement de manière directe, avec les indispensables précautions destinées à éviter une contamination au cours des manipulations (§ 2.3.1). Attention, si dans ce cas, l'échantillon contient du fer et du manganèse, une coprécipitation avec les hydroxydes de ces métaux peut avoir lieu.

Dans la mesure du possible, on utilisera du matériel d'échantillonnage inerte tel que le PE, le PTFE ou le PFA. L'acier inoxydable ne devrait pas poser de problème de contamination particulier à l'exception des traces de Mo, Ni et Cr. Il peut aussi être utilisé pour les préleveurs ou le matériel de pompage mais non pour le flaconnage. Lors de prélèvements dans des captages aménagés, la présence de conduites et d'autres équipements peut entraîner des contaminations métalliques (Parriaux et Bensimon, 1990).

Flaconnage

Les échantillons seront prélevés dans des récipients neufs en PE, ou s'il s'agit d'anciens contenants, il faudra les rincer au préalable à l'acide nitrique HNO₃ 5N (qualité pour analyse dans les cas habituels, et qualité suprapure pour la recherche de traces en concentrations très basses), puis à l'eau suprapure type bidistillée. Les récipients en verre sont à proscrire car le verre contient des éléments minéraux qui peuvent contaminer l'échantillon. Il en est de même pour les récipients en métal. Avant d'effectuer le prélèvement, le flacon sera rincé avec l'eau à prélever. Le bouchon sera aussi en PE (pas de capsule d'aluminium ou de liège). Les échantillons seront tenus au frais (glacière) jusqu'au laboratoire. En général 100 ml suffisent pour une dizaine de paramètres.

Conditionnement

Les échantillons doivent subir une filtration et/ou une acidification, d'une part pour pouvoir les conserver et d'autre part en vue de l'analyse. L'ordre dans lequel ces opérations doivent être effectuées va dépendre de l'objectif visé par l'analyse (cf. § 2.10) :

- **Surveillance de la qualité de l'eau.** Pour ces analyses, les procédures décrites par les normes doivent être respectées. Le MSDA préconise que l'analyse des traces soit effectuée sur les eaux non filtrées, acidifiées avec 2 ml HNO₃ 5N (qualité pour analyse) pour 100 ml d'eau, sauf pour la mesure de Fe et Mn « dissous » qui nécessite absolument une filtration (§ 2.10.1) puis une acidification sur le terrain. Pour les traces dissoutes, les métaux sont analysés après filtration sur membrane 0.45 µm et acidification.

- **Recherche de l'origine naturelle des eaux et détection de pollutions.** Pour ce type d'analyses, on considère que l'eau est représentative du milieu dans lequel elle circule, espèces dissoutes et particulaires comprises. L'hydrogéologue doit décider du conditionnement en fonction de l'objectif des analyses et des conditions de prélèvement de l'eau (présence de matières en suspension, contact avec l'air, etc.).

En prévision de l'analyse des éléments-trace sous forme dissoute, les opérations de filtration et d'acidification sont effectuées de préférence sur le terrain pour diminuer tout risque de modification des concentrations. Pour l'analyse du fer et manganèse dissous, c'est même une nécessité (cf. § 2.10.1). Dans une grande partie des autres cas, compte tenu des difficultés que ces opérations posent et afin d'éviter des contaminations, il est possible d'effectuer ces opérations au laboratoire dans les heures qui suivent le prélèvement.

Transport et stockage

Une fois la filtration et/ou l'acidification effectuée, l'échantillon reste stable, du point de vue des traces, durant plusieurs mois s'il est stocké au frais (<10 °C) et à l'obscurité.

3.3 Composés organiques

Les analyses de composés organiques dans les eaux souterraines portent principalement sur :

- des paramètres globaux tels que le DOC, le TOC, les AOX et les hydrocarbures totaux,
- les hydrocarbures aliphatiques,
- les hydrocarbures aromatiques monocycliques ou BTEX provenant de l'essence et utilisés comme solvants non halogénés,
- les HHV englobant entre autres les solvants chlorés,
- les produits phytosanitaires comprenant les pesticides, les produits de conservation du bois et les anti-fouling,
- les PAH ou HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques),
- les amines (anilines),
- les composés nitrés,
- les phénols.

Ces paramètres sont généralement caractéristiques de pollutions du sous-sol et fournissent des informations sur la capacité du milieu aquifère à laisser transiter ou à épurer certains groupes de substances. Ils sont mesurés le plus souvent dans les situations suivantes :

- contrôle de qualité des eaux de boisson,
- suivi de la qualité des eaux souterraines,
- recherche et évaluation de foyers de pollution,
- évaluation et surveillance de sites contaminés,
- contrôle des travaux d'assainissement de sites contaminés.

Des valeurs de concentration correspondant à une exigence, une limite, une tolérance ou une indication, selon les textes légaux, sont données pour la plupart de ces paramètres dans l'eau souterraine (Annexe 6), et dans les réseaux de distribution d'eau de boisson (Annexe 7).

3.3.1 Propriétés des composés organiques

Les composés organiques forment un groupe quasi infini de substances. Ils présentent aussi des propriétés très variées. Ainsi, les méthodes de prélèvement, de conditionnement, de stockage et d'analyse doivent être adaptées à cette diversité. Les principales propriétés à considérer dans l'optique d'un échantillonnage optimal sont les suivantes :

La volatilité

Certains composés, les HHV et les BTEX entre autres, sont très volatils du fait de leur pression de vapeur relativement élevée ou de leur point d'ébullition bas. Il faut alors prendre des précautions extrêmes lors des manipulations d'échantillonnage afin d'éviter de perdre ces composés par volatilisation.

La réactivité

Certains composés organiques peuvent réagir rapidement lorsque les conditions du milieu sont favorables. Par exemple, certains hydrocarbures chlorés comme le tétrachloroéthène et le trichloroéthène peuvent être détruits par catalyse au contact du fer (crépines de puits, tuyauterie, récipients). D'autres substances subiront des transformations au contact de l'air (acides organiques par exemple) ou à la lumière (cf. traceurs artificiels, § 3.7). Pour cela, il faut éviter le contact de l'échantillon avec l'air et le stocker à l'abri de la lumière.

La solubilité dans les matières plastiques

En raison de leur structure chimique non polaire, un très grand nombre d'hydrocarbures ont tendance à se solubiliser partiellement dans divers types de plastiques (en particulier les plastiques souples). Les équilibres étant relativement rapides, on observe souvent une diminution de concentration de la substance recherchée. Parfois même, il peut survenir une pollution des échantillons par un matériel d'échantillonnage inadéquat, contaminé lors d'échantillonnages précédents. C'est souvent le cas lorsque l'eau doit transiter dans un tube. Le PVC et le polyéthylène souples peuvent adsorber des substances organiques lors d'un prélèvement puis les libérer lors du prélèvement suivant. Le PVC souple contient des BTEX comme plastifiants qui peuvent contaminer l'échantillon. C'est pourquoi, on utilisera de préférence des tubes en PTFE pour le pompage et, pour le prélèvement, des flacons en verre ou éventuellement en PTFE.

La solubilité dans l'eau

La plupart des composés organiques ont une solubilité dans l'eau limitée. Il se peut alors que la substance se trouve partiellement sous forme de phase plus légère que l'eau, appelée LNAPL, ou plus lourde que l'eau, appelée DNAPL. Dans ces cas, des gouttelettes de liquide constituant une phase séparée peuvent être entraînés dans l'échantillon au moment du prélèvement, sans que l'on s'en rende compte. La mesure sans extraction dans un solvant donnera alors une valeur plus basse que la mesure après extraction de la totalité de l'échantillon à l'aide d'un solvant.

La solubilité dans un solvant différent de l'eau

Les composés organiques étant souvent des substances non polaires, ils ont une solubilité relativement faible dans l'eau, mais bonne dans les solvants organiques peu ou non polaires, eux-mêmes peu solubles dans l'eau. Ainsi, à l'aide d'un petit volume de solvant organique, on peut extraire la presque totalité des substances non polaires se trouvant dans l'eau à analyser. Cette procédure permet de concentrer considérablement l'échantillon, de mieux le conserver et d'éviter le stockage ou le transport d'échantillons volumineux (cf. 2.10.4).

La tension superficielle

Certaines eaux contiennent des graisses non solubles dans l'eau, qui vont adhérer de manière préférentielle

aux parois du matériel d'échantillonnage et des flacons. Le matériel doit alors être nettoyé (§ 2.5) ou renouvelé entre la prise de chaque échantillon.

La biodégradabilité

La plupart des polluants organiques des eaux souterraines sont biodégradables sous certaines conditions de température, d'exposition à la lumière et de composition chimique du milieu. Pour certains, les réactions de dégradation peuvent être très rapides (disparition en quelques heures ou quelques jours). C'est le cas de beaucoup d'hydrocarbures du pétrole, des alcools, cétones, esters, phénols, etc. C'est une des raisons pour lesquelles l'échantillon doit être stocké au frais et acheminé au laboratoire dans des délais très courts.

3.3.2 Echantillonnage

Les prescriptions ci-dessous sont recommandées en général pour tous les groupes de substances organiques. Les techniques de prélèvement, de conditionnement et de stockage doivent cependant être déterminées avant la campagne d'échantillonnage avec le laboratoire d'analyses, en fonction des paramètres à doser¹.

Prélèvement

Compte tenu des propriétés particulières des substances organiques, évoquées au chapitre précédent, les précautions suivantes doivent être prises :

- Eviter une perte des substances organiques par échanges gazeux en empêchant tout contact de l'eau avec l'air pendant le prélèvement (§ 2.3.2).
- Eviter une perte des substances par absorption sur le matériel d'échantillonnage, respectivement une contamination de l'échantillon par le matériel de prélèvement (§ 2.3). N'utiliser que du matériel de prélèvement en verre ou en PTFE propre.
- Ne laisser aucune bulle d'air dans le flacon et éviter que l'eau ne soit soumise à des pressions inférieures à la pression atmosphérique (§ 2.3.2).

¹ Pour l'analyse des HHV, certains laboratoires préconisent la même méthode d'échantillonnage que pour les gaz nobles (§ 3.5.4).

Flaconnage

De préférence, utiliser des flacons en verre ou en PFA (§ 2.1.3). Si le matériel est réutilisé, il doit être décontaminé et nettoyé entre chaque échantillonnage, par le laboratoire d'analyses.

Filtration

La filtration des échantillons implique généralement une perte de certaines substances organiques par volatilisation, oxydation ou adsorption. Il faut donc suivre les précautions indiquées au § 2.10.1)

Stockage

Pour certains composés organiques, un conservateur sera ajouté à l'échantillon afin de le préserver d'une biodégradation (ISO, 1994).

3.4 Bactériologie

Les analyses bactériologiques servent essentiellement au contrôle des eaux de boisson, qui ne doivent contenir aucun micro-organisme pathogène. Toutefois, étant donné la difficulté que représente la recherche et la numération de tous les organismes pathogènes qui pourraient se trouver dans une eau, les normes de qualité bactériologique des eaux de boisson se fondent sur le nombre de germes aérobies mésophiles (appelés encore parfois « germes totaux ») ainsi que sur la présence de micro-organismes indicateurs d'une contamination fécale, d'origine humaine ou animale, tels que les *Escherichia coli* (abrégiés « E. coli ») et les entérocoques (*Streptococcus faecalis* et *faecium*). Les eaux de boisson ne doivent pas contenir plus de 100 germes aérobies mésophiles par ml, aucun *Escherichia coli* ni entérocoque par 100 ml (Annexe 7).

Prélèvement

Les prélèvements pour les analyses bactériologiques nécessitent de nombreuses précautions de façon à ne pas contaminer l'échantillon lors de sa prise. Veiller dans tous les cas à ce que l'eau prélevée, le goulot de la bouteille et l'intérieur du bouchon n'entrent pas en contact avec les mains du préleveur, ses habits ou tout

autre objet, y compris des parties de l'ouvrage (couverture, échelle, etc.).

Si le prélèvement a lieu à un robinet, il faut le désinfecter à la flamme (éventuellement à l'acétone ou à l'alcool). Si le prélèvement a lieu au goulot d'une fontaine ou à la sortie d'un tuyau (eau courante), le préleveur ne doit en aucun cas, avant le prélèvement, débarrasser le goulot de ses éventuels dépôts de calcaire ou d'algues. Le goulot d'une eau courante ne contamine pas l'échantillon (effet « autonettoyant » du jet). Si l'eau a stagné longtemps dans la conduite, des précautions particulières doivent être prises pour s'assurer de la représentativité de l'échantillon (§ 2.6.2).

Dans le cas d'un échantillonnage au fil de l'eau ou dans le plan d'eau d'une source, il sera effectué aussi près que possible de l'émergence, l'orifice du récipient tourné dans la direction d'où provient le flux. S'il faut utiliser un échantillonneur, utiliser un récipient préalablement aseptisé et hermétiquement emballé au laboratoire. Si un tel récipient n'est pas disponible, l'échantillonneur sera soigneusement lavé et totalement désinfecté à l'alcool ou à l'acétone (à l'aide d'un vaporisateur ou toute autre méthode agréée par le laboratoire d'analyse), avant de prélever chaque échantillon.

Dans le cas de prélèvements dans des puits ou des piézomètres, il est indiqué d'utiliser un système de prélèvement par seringues (§ 2.1.1). La prise de l'échantillon aura lieu après avoir renouvelé à plusieurs reprises le volume d'eau contenu dans le forage.

Flaconnage

Flacons de 200 à 500 ml, en verre avec bouchon vissé et capsule intérieure recouverte d'aluminium, stérilisés au préalable en laboratoire, ou mieux, flacons en matière plastique ad hoc, stériles, à usage unique.

La recherche de certains germes pathogènes (salmonelles par exemple) nécessite de grands volumes d'eau (≥ 5 l). De telles analyses ne s'effectuant pas en routine, une mise au point préalable de l'échantillonnage avec le laboratoire d'analyse est indispensable.

Stockage

La lumière et la température influencent la survie des bactéries. Le transport des échantillons au frais (2 à 4 °C), dans des caisses isothermes, favorisera une conservation optimale. Les analyses doivent s'effectuer au plus tard 24 heures après le prélèvement.

3.5 Gaz dissous

3.5.1 Oxygène

La mesure de l'oxygène dissous (O₂) à l'aide d'un oxymètre est décrite au § 4.1.7.

Elle peut également s'effectuer en laboratoire (ou sur le terrain) par la méthode de Winkler avec fixation de l'oxygène sous forme d'hydroxydes de manganèse, puis dosage par titrimétrie. Les détails sont donnés dans le MSDA (méthode 27A/31). Cette méthode est recommandée comme méthode de référence pour contrôler les mesures faites avec un oxymètre. Elle doit être privilégiée lorsque les teneurs en oxygène dissous sont inférieures à 1 mg/l. La fixation de l'oxygène doit se faire impérativement sur le terrain. On prélève l'échantillon dans une bouteille en verre de 200 à 300 ml avec bouchon en verre rodé, sans mélange d'air selon les recommandations du § 2.3.2. Les deux réactifs (WINKLER I et II) sont ajoutés directement après l'échantillonnage, comme indiqué au § 2.10.2, l'un après l'autre en secouant la bouteille fermée entre les deux ajouts.

3.5.2 Gaz carbonique, hydrogène, azote et méthane

Le prélèvement d'eau pour le dosage de ces quatre gaz (CO₂, H₂, N₂ et CH₄) est effectué dans une bouteille en verre de 1 litre avec une fermeture étanche aux gaz. On remplit la bouteille depuis le fond à l'aide d'un tuyau flexible ; on laisse déborder plusieurs fois son volume d'eau avant de fermer la bouteille.

Pour minimiser un dégazage en cas de prélèvement par pompage, on fait passer l'eau à travers un cylindre d'échantillonnage en acier de 1 litre muni d'une vanne à chaque extrémité. En frappant le cylindre pendant

que l'eau circule, les éventuelles bulles d'air d'origine atmosphérique sont détachées de la paroi et expulsées. Il est important que la vanne de sortie soit fermée avant celle d'entrée pour assurer une surpression à l'intérieur du cylindre, permettant de réduire le dégazage durant le transport et le stockage.

3.5.3 Hydrogène sulfuré

En raison de l'instabilité de l'hydrogène sulfuré (H₂S) et des sulfures (on dose en fait S²⁻), les échantillons doivent être stabilisés immédiatement lors du prélèvement. Les ions S²⁻ sont précipités sous forme de sulfure de zinc par adjonction de 2 ml d'une solution d'acétate de zinc 0.1 M par 100 ml d'échantillon (cf. MSDA, méthode 27A/29). On utilise des flacons en verre.

3.5.4 Gaz nobles

Les gaz nobles dissous (He, Ne, Ar, Kr, Xe) d'origine atmosphérique peuvent être utilisés, entre autres, pour l'évaluation des paléotempératures. Il s'agit de bons traceurs naturels parce que leurs concentrations et abondances isotopiques dans l'atmosphère (en équilibre avec l'eau d'infiltration) sont bien connues et qu'ils ne participent à aucune réaction chimique ou biologique. Des gaz nobles en provenance du manteau ou provenant du squelette rocheux de l'aquifère, comme produits de désintégration, peuvent être discernés des gaz provenant de l'atmosphère par leur composition isotopique (Mazor 1991 ; Aeschbach-Hertig et al. 1999, 2000 ; Stute & Schlosser 2000).

L'analyse des gaz nobles dissous dans l'eau n'est effectuée que par quelques laboratoires spécialisés qui fournissent toujours le matériel ainsi que la procédure de prélèvement.

Les gaz nobles et surtout l'hélium ont une forte tendance à diffuser dans les solides. C'est pourquoi leur échantillonnage se fait dans des tubes en cuivre, métal imperméable aux gaz. Le « flacon » d'échantillonnage se compose d'un tube (longueur environ 1 mètre et diamètre intérieur 5 mm) tenu par deux pinces montées à chaque extrémité d'un rail de support en aluminium. Les pinces servent de support du tube. Elles servent également à le fermer hermétiquement par écrasement.

Pour la prise d'échantillon, on fait circuler l'eau de bas en haut dans le tube. En tapotant sur ce dernier pendant la circulation, les éventuelles bulles d'air adhérant aux parois sont détachées et expulsées. Il est impératif d'utiliser des connections étanches à l'air et d'éviter que la moindre bulle d'air d'origine atmosphérique ne contamine l'eau échantillonnée. En effet, une bulle d'air de 1/100 du volume de l'échantillon contient autant de gaz nobles que l'échantillon n'en contient sous forme dissoute ! La pince de sortie doit être fermée avant celle d'entrée pour assurer une surpression à l'intérieur du tube, permettant de réduire le dégazage durant l'échantillonnage.

3.6 Isotopes

L'interprétation de la composition isotopique des eaux souterraines permet d'obtenir des informations sur l'origine, les cheminements et le temps de résidence des eaux en milieu souterrain.

3.6.1 Isotopes dans les eaux souterraines

Des isotopes radioactifs sont produits continuellement par la radiation cosmique (depuis le milieu des années 1950 également par des activités humaines avec une prédominance des essais d'armes nucléaires). La concentration des isotopes radioactifs dans l'eau souterraine décroît en fonction de leur temps de demi-vie. Ainsi, en déterminant la concentration d'un isotope radioactif dans un échantillon d'eau souterraine et en la comparant avec la concentration initiale, la méthode isotopique peut fournir une information sur les temps de résidence de l'eau en milieu souterrain :

Echelle de datation	Méthode isotopique
jusqu'à env. 15 jours	^{222}Rn
jusqu'à env. 50 ans	^3H , ^{85}Kr
20 ans à env. 1000 ans	^{39}Ar
1000 ans à 50'000 ans	^{14}C
30'000 ans à 1'000'000 ans	^{36}Cl , ^{81}Kr

D'autres méthodes isotopiques fournissent des informations additionnelles. Elles se basent sur la variation du contenu en isotopes stables dans la molécule d'eau ou dans certaines substances dissoutes :

- ^{18}O et ^2H de la molécule d'eau (H_2O),
- ^{34}S et ^{18}O de l'ion sulfate (SO_4^{2-}),
- ^{13}C du CO_2 et des espèces carbonatées dissoutes dans les eaux souterraines (H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-}),
- ^3He / ^4He et ^{40}Ar / ^{36}Ar , espèces gazeuses dissoutes.

Les eaux souterraines contiennent aussi des isotopes radioactifs produits par la désintégration de l'uranium et du thorium qui se trouvent dans la roche formant la matrice de l'aquifère :

- ^{234}U , ^{236}U , ^{234}Th , ^{232}Th , ^{226}Ra , ^{222}Rn .

Par l'application combinée de différentes méthodes isotopiques, plusieurs informations peuvent être acquises sur :

- la distribution des temps de résidence : ^3H , ^{85}Kr (contribution d'eau récente) ; ^{39}Ar , ^{14}C , ^{36}Cl , ^{81}Kr (âge avant 1953, le début des essais thermonucléaires dans l'atmosphère),
- l'origine et les conditions de recharge des eaux souterraines (^{18}O et ^2H),
- les processus de mélange et les possibilités de cheminements souterrains (par ex. proportions isotopiques de ^{234}U / ^{238}U , ^{34}S et ^{18}O dans SO_4^{2-} , ^{87}Sr / ^{86}Sr , $\delta^{11}\text{B}$, $\delta^{37}\text{Cl}$, $\delta^{81}\text{Br}$),
- l'évolution géochimique (^{13}C et ^{18}O dans SO_4^{2-}),
- l'origine des nitrates (pluie, engrais, purin, décharges) dans les eaux souterraines (^{15}N et ^{18}O).

L'expérience montre que différentes méthodes isotopiques devraient être appliquées simultanément pour assurer une interprétation optimale, car la confrontation de plusieurs méthodes renforce très souvent la valeur et la crédibilité des interprétations et permet de détecter d'éventuelles contradictions.

L'échantillonnage et l'interprétation des isotopes en hydrogéologie sont traités de manière approfondie dans Balderer (1985), Balderer in Pearson et al. (1991), Clark et Fritz (1997), Fritz et Fontes (1980), Mazor (1991), Moser et Rauert (1980), IAEA (1992), Surbeck (1995) et Voerkelius (1990).

3.6.2 Echantillonnage

Il existe en principe quatre méthodes d'échantillonnage pour « séparer » certains isotopes des eaux souterraines :

- Echantillonnage direct (^2H , ^3H , ^3He , ^4He , ^{13}C , ^{15}N , ^{18}O , ^{34}S , ^{36}Cl , ^{87}Sr , ^{222}Rn , ...).
- Précipitation (^{13}C , ^{14}C , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ...).
- Adsorption sur filtre, couche mince ou résine (^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U , ...).
- Extraction sous vide (^{39}Ar , ^{85}Kr , ...).

Les méthodes d'échantillonnage peuvent être appliquées non seulement à des eaux souterraines de forages de prospection profonds, mais aussi à des sources minérales et à des puits de captage dans des aquifères thermaux. L'Annexe 1 présente des indications importantes concernant l'échantillonnage pour les analyses isotopiques.

En général, le laboratoire d'analyses fournit les flacons, récipients et instruments nécessaires.

Echantillonnage direct

Le prélèvement s'opère de manière directe avec du matériel approprié en évitant toute contamination ou souillure au cours des manipulations (§ 2.3).

De manière standard, sauf pour ^3He , ^4He et ^{222}Rn , des flacons en verre avec bouchons étanches aux gaz sont utilisés afin d'éviter la diffusion. Des flacons en PEHD peuvent convenir en vue de l'analyse des isotopes de l'eau (^{18}O , ^2H et ^3H), si les analyses sont prévues dans un délai court.

Pour le ^{13}C , un échantillon équivalent à ≥ 5 mg C, conditionné avec du NaOH décarbonaté, est nécessaire.

L'échantillonnage destiné à la détermination de ^3He , ^4He , ^{36}Ar , ^{40}Ar et ^{222}Rn est décrit au § 3.5.4.

Les échantillons destinés aux analyses isotopiques ne sont pas filtrés et ne nécessitent pas de conditionnement spécifique.

Précipitation

Le prélèvement se fait de manière directe en évitant toute souillure et en utilisant du matériel et des récipients en PE-HD. Les précautions du § 2.3.2 (sauf « Flaconnage ») permettant d'éviter une modification des teneurs en gaz et composés volatils dissous seront appliquées.

En vue de l'analyse du carbone-14 (^{14}C), on distingue deux méthodes :

- Méthode Hydroisotope (Moser et al., 1980). On prélève un échantillon de 5 litres dans lequel on porte le pH à une valeur supérieure à 8 par l'addition de NaOH décarbonaté, pour fixer le CO_2 . La précipitation se fait ensuite au laboratoire à l'aide de BaCl_2 . L'analyse est effectuée par AMS (spectroscopie de masse avec accélérateur).
- Méthode IAEA (Moser et al., 1980 ; Pearson et al., 1991). Cette méthode préconise la précipitation du CO_2 dans un échantillon d'au moins 80 litres par l'addition de $\text{Ba}(\text{OH})_2$. L'analyse se fait ensuite par comptage de désintégration.

Selon la méthode d'analyse, l'échantillonnage et la précipitation de 2 à 20 g de C sont nécessaires.

Adsorption sur filtre, couche mince ou résine

On distingue trois techniques d'échantillonnage par adsorption pour l'analyse de radionucléides dans l'eau. Il s'agit de méthodes qui se basent sur l'adsorption spécifique d'un élément ou d'un groupe d'éléments sur filtre (l'échantillon est passé au travers d'un filtre fait de matière adsorbante), sur couche mince (la pellicule de substance adsorbante est trempée durant un certain temps dans l'échantillon) ou sur résine synthétique (l'échantillon est passé dans une colonne contenant la résine adsorbante). Ces méthodes sont en plein développement. Elles doivent être appliquées sélectivement et souvent de manière complémentaire en fonction de l'isotope recherché et de la méthode d'analyse (Surbeck, 1995, 2000).

Extraction sous vide

Pour extraire des gaz d'une eau souterraine, on utilise un appareil d'extraction à vide fonctionnant ainsi : l'eau pompée d'un forage ou provenant d'un captage (en suivant les précautions du § 2.3.2) est injectée dans une chambre sous vide, où elle s'écoule avant d'être évacuée. Les gaz extraits circulent à travers un système de refroidissement pour dessiccation et sont ensuite comprimés dans des bouteilles à gaz. Pour s'assurer qu'une quantité suffisante de gaz rares a été extraite, entre 1 et 10 m³ d'eau doivent servir à l'extraction, selon le gaz recherché.

3.7 Traceurs artificiels

Les essais de traçage à l'aide de traceurs artificiels permettent surtout de définir la vitesse de déplacement et le cheminement des eaux souterraines.

3.7.1 Les essais de traçage

La réalisation et l'interprétation des essais de traçage en hydrogéologie sont traités de manière approfondie dans Behrens (1988), Behrens et al. (1986), Behrens et Teichmann (1982, 1989), Käss (1998), Parriaux et al. (1988) et Schudel et al. (2002).

Pour marquer l'eau au cours des essais de traçage, il existe une gamme toujours plus étendue de substances, dont les plus courantes sont :

- **des sels** : chlorure de sodium, bromure de potassium, iodure de potassium, hydroxyde de lithium monohydraté et tétraborate de sodium, entre autres,
- **des colorants fluorescents** : uranine, rhodamines, éosine, naphthionate, pyranine, etc.,
- **des traceurs biologiques** : plusieurs bactéries et types de bactériophages (Rossi et al., 1998).
- **des traceurs radioactifs artificiels**, par exemple chrome-51, brome-82, technetium-99, indium-114 et iode-131. Les traceurs artificiels ne doivent être utilisés que par des spécialistes confirmés de la protection contre les radiations. Leur utilisation est soumise à de nombreuses autorisations officielles.

3.7.2 Echantillonnage

Pour les traçages avec des sels, l'échantillonnage est traité au § 3.1. Les **traceurs radioactifs** sont normalement mesurés sur le terrain. S'il faut prendre des échantillons, on applique l'échantillonnage direct selon § 3.6.2. Pour l'échantillonnage de **traceurs bactériens**, le § 3.4 donne tous les renseignements nécessaires.

Pour les **traceurs fluorescents**, la prise d'échantillon (min 30 ml par traceur analysé) est effectuée de manière directe sans précaution technique particulière. Il est cependant nécessaire d'éviter de contaminer l'échantillon ou les flacons par le traceur lui-même. Une telle contamination peut surtout survenir au cours et après toute manutention ou transport de traceur sous forme de poudre (uranine, rhodamine, etc.) ou par des salissures diverses suite aux travaux d'injection du traceur. A titre préventif, on rincera donc toujours abondamment le flacon avec l'eau à prélever avant la prise d'échantillon. Les traceurs fluorescents sont susceptibles de se dégrader s'ils sont soumis au rayonnement ultraviolet. Il est donc important que les échantillons soient prélevés dans des flacons opaques, de préférence du PE-HD brun ou du PE-LD gris, ou gardés à l'abri de la lumière directement après le prélèvement. Des récipients translucides recouverts d'une feuille d'aluminium peuvent également être utilisés. Il est en outre recommandé de stocker les échantillons dans des caisses à l'abri de la lumière. De cette manière, les échantillons peuvent être stockés pendant quelques jours. Pour éviter toute interférence avec des matières en suspension lors de l'analyse, les échantillons seront filtrés (0.45 µm) au laboratoire.

Le prélèvement lors d'un essai de traçage avec des **bactériophages** se fait dans le même type de récipient que pour les traceurs fluorescents. Il est cependant impératif que les échantillons soient transportés et stockés au frais (max. 8 °C) et à l'abri de la lumière. Ils doivent être analysés en laboratoire dans le plus court délai possible (max. 60 heures).

4 Mesures et analyses de terrain

Les mesures et analyses de terrain sont entreprises pour les raisons suivantes :

- Le paramètre à mesurer n'est pas conservatif. Sa valeur peut varier au cours du temps dans l'échantillon. C'est le cas de la température, du pH, du potentiel redox (Eh), des substances volatiles, des gaz dissous et des espèces chimiques présentes en sursaturation.
- La mesure est relativement simple, rapide et peu coûteuse. C'est le cas typique de la température, de la conductivité électrique, du pH, du potentiel redox et de l'oxygène dissous.
- Le résultat de la mesure doit être connu rapidement afin de diriger des travaux en cours.
- Le résultat des mesures permet de détecter immédiatement certaines anomalies de la composition de l'eau (élévation inhabituelle de la minéralisation par exemple). Une adaptation des investigations peut alors intervenir sans délai.

Les mesures de terrain englobent la mesure du débit ou du niveau de l'eau, les mesures faites sur place, à l'endroit des prélèvements, de paramètres physiques comme la température et la turbidité et de paramètres physico-chimiques tels que la conductivité électrique, le pH, le potentiel redox et l'oxygène dissous.

Les analyses de terrain concernent le dosage des espèces chimiques contenues dans l'eau à l'aide d'équipements analytiques spécialement développés pour les

applications de terrain, faisant intervenir des techniques d'analyses traditionnelles avec des appareils qui peuvent être utilisés à l'extérieur ou des techniques spécialement développées pour une mise en œuvre rapide et simple (kits d'analyses).

4.1 Mesures et observations

Les paragraphes qui suivent décrivent les procédures de mesure sur le terrain du niveau statique, du débit, de la température, de la conductivité électrique, du pH, du potentiel redox (Eh), de l'oxygène dissous et de la turbidité. Un paragraphe est consacré à l'évaluation organoleptique et un autre aux observations générales du point d'eau et de ses alentours. Enfin le thème des diagraphies à l'aide de sondes à plusieurs paramètres est abordé.

4.1.1 Niveau de l'eau

Le niveau statique de l'aquifère d'où provient l'eau est souvent le seul élément directement mesuré permettant de qualifier l'état hydrologique de l'aquifère au moment de l'échantillonnage.

La mesure d'un niveau d'eau est réalisée habituellement à l'aide des instruments et techniques énumérées dans le tableau ci-dessous :

Techniques de mesure du niveau d'eau	Précautions
Echelle graduée fixe ou mobile permettant de lire la cote du plan d'eau d'une source ou d'un puits peu profond par rapport à un repère déterminé.	<ul style="list-style-type: none"> • Toujours spécifier exactement le repère de mesure dans le plan et le protocole d'échantillonnage.
Sonde électrique à niveau piézométrique sur ruban métrique qui, au contact avec l'eau, donne un signal optique (sonde lumineuse) ou acoustique (sonde acoustique).	<ul style="list-style-type: none"> • Contrôler le fonctionnement de la sonde avant la campagne de mesures (piles, ampoule, ruban, etc.). • Utiliser une sonde à sifflet ou une sonde pour deux phases en cas de présence d'un film d'hydrocarbures sur l'eau qui encrasserait la sonde électrique.
Sonde à sifflet sur ruban métrique. Le sifflet se compose d'un tube métallique de 5 à 10 cm de long, ouvert à la base et presque totalement fermé au sommet. Lorsque le tube atteint le niveau d'eau, l'air piégé dans le tube s'échappe par la petite ouverture du sommet du tube en faisant un bruit de sifflet.	<ul style="list-style-type: none"> • Méthode utilisable seulement lorsque les bruits ambiants ne couvrent pas celui de la sonde. • Sur des sites contaminés, utiliser une sonde par point d'eau pour éviter une contamination par la sonde.

Les méthodes indiquées sont applicables à la mesure de niveau à des points d'eau non artésiens. Aux puits ou forages artésiens, la mesure du niveau hydrostatique est réalisée à l'aide de sondes à pression ou de manomètres.

D'autres systèmes peuvent être mis en œuvre comme un **système à ultrasons** fixe ou mobile pour la mesure de profondeurs inférieures à 20 m, une **sonde de pression** fixe ou mobile pour la mesure de profondeurs jusqu'à plus de 300 m, ou une **sonde à niveau pour**

deux phases permettant de déterminer le niveau de la phase d'hydrocarbures flottant sur l'eau ainsi que celui de l'eau.

4.1.2 Débit

Il s'agit d'un paramètre important car il fournit une information sur les caractéristiques du système hydrogéologique (débit de la source) ou sur les conditions d'échantillonnage (en cas de pompage).

Techniques de mesure du débit	Précautions
<p>Jaugeage au moyen d'un récipient. On mesure précisément le temps T nécessaire à remplir le volume V du récipient et l'on calcule le débit $Q = V/T$. Il est possible de ne mesurer qu'une fraction de l'arrivée d'eau et ensuite de multiplier le débit obtenu par le facteur ad hoc.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Utiliser un récipient gradué ou de contenance connue et de taille suffisante pour minimiser l'erreur sur la mesure du temps de remplissage. • Dévier si nécessaire l'arrivée d'eau, afin d'améliorer les conditions de mesure.
<p>Jaugeage par remplissage de la chambre de captage. Après avoir vidé partiellement la chambre de captage, on mesure le temps de remontée de l'eau entre deux cotes. Le volume d'eau entre ces cotes est défini par mesure des dimensions de la chambre de captage.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Prendre le matériel nécessaire à la mesure des dimensions de la chambre de captage. • Choisir un intervalle de hauteur maximal mais sur lequel aucune perturbation du débit n'intervient.
<p>Jaugeage chimique. Deux techniques de mesure sont possibles, le jaugeage à débit d'injection constant, intéressant pour des débits modestes (< 10 l/s), et le jaugeage par injection chimique instantanée pour une large gamme de débits jusqu'à plusieurs m³/s. Pour l'injection, on utilise habituellement le NaCl, parfois d'autres sels (F⁻ ou Br⁻) ou encore des colorants. Cette technique s'utilise aussi pour quantifier les infiltrations et exfiltrations de rivières de ou vers un aquifère. On calcule le débit sur le terrain pour évaluer si la valeur est plausible.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Répéter chaque mesure au moins une fois pour éviter une erreur due à une mauvaise injection du produit. • Faire la mesure sur un tronçon de cours d'eau exempt de fuite et d'arrivée d'eau. • Le produit injecté doit être instantanément mélangé à l'eau et emporté par le courant. Éviter d'injecter une saumure trop dense qui coulerait au fond du cours d'eau. • Pour l'injection à débit constant, la concentration du traceur doit devenir homogène sur la largeur totale du flux avant le point de mesure.
<p>La canne de Jens. Elle sert au jaugeage de petits cours d'eau. Elle se compose d'une tige verticale, graduée, d'environ 1.2 m de haut, munie d'une poignée horizontale montée sur un axe libre à son extrémité supérieure. Pour la mesure, on plonge la canne dans le courant jusqu'à 1 cm du fond en tenant la poignée perpendiculairement au sens d'écoulement de l'eau. La mesure de la force du courant se fait en ajustant un système de contrepoids gradué jusqu'à ce que la canne puisse être maintenue verticalement dans le courant. La mesure de la force du courant en plusieurs points sur un profil transversal, permet de déterminer le débit total par intégration.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • L'écoulement d'eau sur la totalité du profil de mesure choisi doit être laminaire. • Choisir le profil de mesure sur un segment rectiligne et si possible uniforme du cours d'eau. • La canne doit être tenue et réglée strictement à la verticale. • Lors de la mesure, l'extrémité inférieure de la canne doit effleurer le fond du profil mais ne pas le toucher ni être retenue par un quelconque objet, pour éviter de sous-estimer le débit.

Techniques de mesure du débit	Précautions
Jaugeage au moulinet ou au flow-mètre à ultrasons. Cette technique est utilisée pour la mesure de débits importants de sources naturelles, de canaux ou de cours d'eau.	<ul style="list-style-type: none"> • Choisir une section de cours d'eau facilement mesurable et peu susceptible de subir des modifications de profil au cours du temps. • Contrôler périodiquement l'étalonnage de l'appareil.
Le flow-mètre. Il s'agit d'un système de mesure de la vitesse des flux en forage, vitesse qui peut être convertie en débit.	<ul style="list-style-type: none"> • Cette technique est appliquée par des firmes spécialisées pour des applications spécifiques qui sortent du contexte de ce guide.
Estimation visuelle du débit. Pratiquement, on évalue pour une section d'écoulement donnée la surface de la section et la vitesse moyenne d'écoulement. Cette dernière peut être évaluée à l'aide d'un flotteur dont on mesure la vitesse de déplacement à la surface de l'eau.	<ul style="list-style-type: none"> • Cette méthode est très peu fiable, mais sans autre possibilité, une estimation du débit avec une erreur de l'ordre de 50 % présente toujours plus d'intérêt qu'aucune mesure du tout. Répéter la mesure et indiquer à côté du résultat qu'il s'agit d'une estimation visuelle.
Autres. D'autres systèmes, tels que les déversoirs, les compteurs d'eau, les débitmètres à induction ou à ultrasons, les flow-mètres à hélice et à impulsion de chaleur, etc., permettent la mesure du débit dans des conduites ou des canalisations.	<ul style="list-style-type: none"> • Se référer à la littérature spécialisée pour leur utilisation, p.ex. DFI (1983), Landeshydrologie (1982).

4.1.3 Température

La température de l'eau [°C] est un paramètre d'une grande utilité pour le diagnostic hydrogéologique. Elle est nécessaire pour déterminer les équilibres chimiques entre les diverses espèces en présence (ions, molécules non dissociées, gaz, solides). On peut en déduire des informations sur la profondeur de l'écoulement souter-

rain, le temps de résidence de l'eau dans l'aquifère, son origine et la présence d'éventuelles pollutions ou influences humaines. Habituellement, on mesure également la température de l'air (ou mieux encore, on donne une indication de la température moyenne du jour de mesure) qui permet de vérifier après coup les conditions climatiques dans lesquelles l'échantillonnage s'est déroulé et d'expliquer d'éventuelles anomalies dans les résultats.

Techniques de mesure de la température	Précautions
Thermomètre à alcool ou à mercure. Lors de la mesure et de la lecture, le bulbe du thermomètre doit rester constamment dans l'eau afin d'éviter une lecture erronée. La mesure est considérée comme achevée lorsque deux lectures à 15 secondes d'intervalle indiquent la même valeur. Le thermomètre utilisé devrait permettre une précision de lecture de 0.1 °C. Il faut déterminer régulièrement l'écart par rapport à un thermomètre étalon pour les températures de mesure usuelles.	<ul style="list-style-type: none"> • Reporter sur le protocole de mesure la valeur lue sur l'instrument et la valeur corrigée par rapport au thermomètre étalon. • N'utiliser un thermomètre à mercure que dans une protection métallique ad hoc pour éviter le bris accidentel de l'instrument et une pollution du milieu. • Éviter l'exposition de l'instrument aux rayons du soleil lors de la mesure.
Sonde thermométrique. L'électronique de l'appareil traduit le signal du thermistor de la sonde et affiche la valeur mesurée. Le câble de la sonde permet une grande liberté de mouvement. Il est recommandé de procéder aux mesures à l'aide d'appareils possédant une sonde couplée de conductivité électrique et de température, spécialement développés pour la mesure dans les eaux.	<ul style="list-style-type: none"> • Contrôler régulièrement l'exactitude de la sonde thermométrique à l'aide d'un thermomètre de référence. • Le capteur de la sonde doit être étanche. L'infiltration d'eau dans les connections électriques du capteur perturbe les mesures.

4.1.4 Conductivité électrique

La mesure de la conductivité électrique [$\mu\text{S}/\text{cm}$ à une température de référence] permet d'évaluer la minéralisation globale d'une eau du fait que les ions présents rendent celle-ci électriquement conductrice. La minéralisation globale [mg/l] d'une eau est approximativement égale à sa conductivité électrique [$\mu\text{S}/\text{cm}$ à $25\text{ }^\circ\text{C}$] fois A, avec A compris entre 0.55 et 0.75 pour

la plupart des eaux souterraines naturelles (Freeze et Cherry, 1979 ; Matthes, 1972). La conductivité dépend de la température et doit toujours être corrigée par rapport à une température de référence. Le standard international est $25\text{ }^\circ\text{C}$ (abrégé en K_{25}) mais beaucoup utilisent encore la correction à $20\text{ }^\circ\text{C}$ (abrégé en K_{20}). C'est le cas notamment du MSDA. Le calcul de la correction de température est indiqué en Annexe 4.

Techniques de mesure de la conductivité électrique	Précautions
<p>Conductimètre avec correction automatique de la température. Les appareils actuels sont dotés de capteurs de conductivité et de température montés sur une électrode de mesure en matière plastique résistante aux chocs. Ils fournissent une valeur automatiquement corrigée à la température de référence.</p> <p>Pour la mesure, si la venue d'eau n'est pas accessible, il faut prendre un échantillon d'au moins 250 ml dans un récipient, rincer une première fois l'électrode, attendre l'équilibre thermique, jeter l'échantillon et en reprendre un nouveau pour la mesure. Il faut opérer rapidement pour éviter d'éventuels processus de précipitation ou de changement de la température de l'échantillon. Répéter la mesure avec un autre échantillon. L'écart entre les deux mesures ne doit pas dépasser 4 %.</p> <p>La mesure est faussée si le courant de l'eau est trop fort car des conditions turbulentes s'installent dans le secteur de mesure de l'électrode.</p> <p>Habituellement, on teste et calibre un conductimètre à l'aide d'une solution KCl 0.01 mole/l, équivalant à une conductivité de $1413\ \mu\text{S}/\text{cm}$ à $25\text{ }^\circ\text{C}$.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Tester le fonctionnement de l'appareil avant chaque campagne de mesures ; contrôler la charge de la pile. • Contrôler que l'électrode de mesure soit bien connectée à l'appareil et que les connecteurs ne soient pas oxydés. Il s'agit de l'une des sources d'erreur les plus fréquentes. • Pour une précision de mesure optimale, régler l'appareil sur la plus petite gamme de mesure permettant la lecture de la conductivité de l'eau à mesurer. • Lors de la mesure, plonger la totalité de la cellule de mesure dans l'eau et remuer lentement ; éviter que des remous ne provoquent l'apparition de bulles d'air dans la cellule de mesure, ce qui pourrait entraîner des erreurs de mesure. • Le temps d'immersion de l'électrode doit être suffisamment long afin d'atteindre l'équilibre thermique. • Si des mesures doivent être faites dans une eau polluée sur laquelle flotte un film huileux, prélever l'échantillon à mesurer par siphonnage ou aspiration à l'aide d'un tuyau flexible plongeant sous le film huileux, afin d'obtenir une eau exempte d'huile et ainsi éviter de souiller l'électrode.
<p>Conductimètre sans correction de la température. Les appareils de l'ancienne génération et les appareils bon marché fournissent une valeur de conductivité de l'eau non corrigée à la température de référence.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Mêmes précautions que ci-dessus. • Mesurer la température de l'eau en même temps. • Calculer la correction de la température (Annexe 4).

4.1.5 pH

Le pH caractérise l'acidité ou la basicité d'une solution aqueuse ($\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ étant exprimé en moles par litre). Il s'agit d'un paramètre capital pour le calcul des équilibres thermodynamiques, mais délicat à

mesurer et sensible à de nombreux phénomènes comme les variations de température, le dégazage, l'oxydation, la précipitation de composés insolubles, etc. Si le pH n'est pas mesuré au moment du prélèvement et sur le site même de l'émergence, la valeur obtenue ultérieurement en laboratoire risque de perdre en signification.

Techniques de mesure du pH	Précautions
<p>pH-mètre. Il existe de nombreux types d'appareils et d'électrodes. Les appareils traditionnels sont munis d'une électrode avec référence interne contenant le plus souvent une solution de KCl 3M à remplacer périodiquement.</p> <p>Avant les mesures, il est indispensable d'étalonner le pH-mètre avec deux solutions tampons de pH connus et englobant la plage de pH des eaux à mesurer (p.ex. pH 7.0 et 10 pour des eaux plutôt basiques ou pH 7.0 et 4.0 pour des eaux plutôt acides). Les procédures d'étalonnage sont spécifiées dans les notices d'utilisation. Avec un pH-mètre manuel traditionnel, procéder ainsi :</p> <ul style="list-style-type: none"> • placer le bouton de sélection sur « pH », • régler le bouton « température » à celle des tampons, • rincer l'électrode à l'eau déminéralisée, l'essuyer avec un papier absorbant, puis la plonger dans le tampon de pH 7 et remuer lentement, • lorsque la valeur s'est stabilisée, afficher le pH réel avec le bouton « pH » ou « ΔpH », selon l'appareil, • rincer l'électrode à l'eau déminéralisée, l'essuyer avec un papier absorbant, puis la plonger dans la deuxième solution tampon et remuer lentement, • lorsque la valeur s'est stabilisée, afficher le pH réel avec le bouton « pente » ou « mV/pH », selon l'appareil, • rincer l'électrode à l'eau déminéralisée, régler le bouton « température » de l'appareil à la température de l'eau, le pH-mètre est alors prêt à l'emploi. <p>Si la mesure ne peut pas se faire dans l'eau courante, il faut prendre un échantillon dans un récipient d'au moins 250 ml afin de rincer l'électrode et lui laisser atteindre l'équilibre thermique et chimique. On renouvelle l'eau pour faire la mesure définitive. Lors de la mesure, on déplace lentement l'électrode dans l'eau. Il faut habituellement 1 à 3 minutes pour que la mesure se stabilise.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Vérifier avant l'étalonnage que les solutions tampon n'ont pas dépassé leur durée de vie (voir notice du fournisseur). • Pour l'étalonnage, on garde les solutions tampons dans des flacons de 50 ml. Si l'appareil ne dispose pas de dispositif de correction de la température automatique ou manuel, elles doivent être amenées à la température de l'eau à mesurer (les laisser tremper dans un seau ou dans le captage). Le pH du tampon varie avec la température. Il faut donc mesurer la température du tampon juste avant l'étalonnage, lire la valeur de pH correspondante sur la table de variation du pH en fonction de la température (imprimée sur le flacon de tampon) et l'utiliser comme valeur d'étalonnage. • Entre chaque série de mesure, stocker l'électrode dans son capuchon avec une solution spécifiée dans le mode d'emploi de l'électrode, habituellement du KCl 3M. • Comme le pH est sensible aux phénomènes de dégazage, d'oxydation, de précipitation ou de variation de température de l'échantillon, la mesure dans un récipient doit s'effectuer sans délai. • L'électrode doit être régulièrement entretenue, puis changée lorsque le temps de stabilisation devient trop élevé. Il est donc important de consulter les instructions du fournisseur pour chaque électrode. • Les électrodes en verre sont très délicates ! • Les électrodes courantes sont conçues pour des solutions à haute force ionique ; pour les eaux peu minéralisées (conductivité < 500 μS/cm), il faut utiliser des électrodes spécialement conçues pour ce genre de milieu. • Attention, les étalons de pH 4 ont tendance à se conserver moins bien que les autres.
<p>pH-mètre à microprocesseur. Les appareils modernes comportent une correction automatique de la température et sont munis d'électrodes couplées pH-température protégées par une enveloppe antichoc. Les électrodes modernes ont un temps de stabilisation d'environ 1 minute. Leur solution interne ne doit plus être changée.</p> <p>La mesure se fait comme indiqué ci-dessus.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Observer les mêmes précautions que ci-dessus. • Ce type d'appareil rend possibles de nombreuses applications. Il faut suivre le manuel d'utilisation pour procéder au calibrage et à la mesure. • Attention, la durée de vie d'une électrode est limitée. Elle varie selon son utilisation et les fluides mesurés.
<p>Kits de mesure du pH. Simples à utiliser, ils permettent de déterminer le pH par colorimétrie avec une précision de 0.2 à 0.5 unité, suivant le type de réactif utilisé.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Très pratique pour la mesure dans les eaux très peu minéralisées (< 100 μS/cm).
<p>Papier pH. Ne donne qu'une vague indication trop peu précise dans les eaux naturelles.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • A proscrire.

4.1.6 Potentiel redox

La valeur du potentiel d'oxydo-réduction (= potentiel redox ou Eh) [mV] doit être interprétée avec précau-

tion. Même semi-quantitativement, cette valeur est intéressante pour évaluer si le milieu est oxydant ou réducteur.

Technique de mesure du potentiel redox	Précautions
<p>Un pH-mètre/millivoltmètre et une électrode combinée de platine sont utilisés pour la mesure du potentiel redox.</p> <p>Mesure. On procède à la mesure de préférence directement dans la source ou dans un échantillon de grand volume (> 1 l) sitôt après le prélèvement (suivre les recommandation du § 2.3.2). Lors de la mesure, déplacer lentement l'électrode dans l'eau. La valeur affichée $E_{h_{mes}}$ correspond au potentiel redox mesuré entre l'électrode de mesure et une électrode de référence. Afin d'obtenir le potentiel redox réel corrigé de la solution, il faut ajouter à la valeur affichée le potentiel de l'électrode de référence E_0. Pour une électrode au calomel :</p> <p>E_0 (calomel) = 241.5–0.76 (T-25) [mV]</p> <p>T [°C] = température de l'eau</p> <p>E_h [mV] = $E_{h_{mes}} + E_0$</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Les précautions à prendre sont semblables à celles relatives à la mesure du pH. • Avant la mesure, il faut étalonner l'appareil avec une solution tampon de potentiel redox connu. • La température de l'eau doit être relevée. Elle intervient dans le calcul du potentiel redox. • La valeur mesurée du potentiel redox doit être interprétée avec précaution, étant donné qu'elle représente rarement le potentiel de Nernst correspondant à des réactions d'oxydoréduction. Cependant, même semi-quantitativement, la valeur du Eh présente un intérêt certain pour préciser si le milieu est oxydant ou réducteur. • Il existe d'autres électrodes que l'électrode au calomel et la formule de correction à utiliser sera toujours celle que donne le fournisseur.

4.1.7 Oxygène dissous

La mesure de l'oxygène dissous [mg/l ou % saturation] est importante car elle permet de fournir des informa-

tions concernant la dégradation de substances organiques (réactions biochimiques), la provenance de l'eau, la mobilisation potentielle de certains métaux, etc. (voir aussi § 3.5.1).

Technique de mesure de l'oxygène dissous	Précautions
<p>L'appareil de mesure est un oxymètre portatif. La méthode de mesure est basée sur l'électrolyse qui se produit entre une anode en argent et une cathode en or. Les appareils les plus courants permettent la mesure de :</p> <ul style="list-style-type: none"> • la concentration en O₂ dissous (mg/l), • la saturation relative en O₂ dissous (%), qui est fonction de la pression et de la température, • la température (°C). <p>Mesure. On plonge l'électrode dans la source ou dans un récipient dont l'eau est continuellement renouvelée, sans remous. S'il faut prélever un échantillon, prélever au moins 1 litre (cf. § 2.3.2) et faire la mesure sans délai. Le temps de stabilisation de la mesure est d'environ 1 min.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Avant d'effectuer une série de mesures, il faut procéder à l'étalonnage de l'oxymètre en suivant le mode d'emploi de l'appareil. • Lors de la mesure, un faible courant d'eau, naturel ou provoqué, d'environ 10 cm/sec, doit être assuré pour un renouvellement continu de l'oxygène dissous à proximité de la membrane perméable de l'électrode. Si l'eau est immobile, il faut déplacer l'électrode dans l'eau à une vitesse équivalente. • Attention, éviter tout échange gazeux (§2.3.2). • En cas de modification de la pression (changement d'altitude ou de la pression barométrique), l'oxymètre doit être calibré à nouveau.

4.1.8 Turbidité

La turbidité est liée au contenu en matières solides non dissoutes dans l'eau (particules organiques, argiles, matières colloïdales, limons, algues, micro-organismes, etc.). C'est un paramètre important dans le contrôle de la qualité des eaux. Selon les standards actuels, elle se mesure par photométrie infrarouge à la longueur d'onde $\lambda = 860 \text{ nm}$ (norme ISO7027). C'est cependant la mesure selon les standards de l'US EPA à l'aide de lumière blanche (lampe au tungstène) qui est la plus courante. La mesure en continu de ce paramètre dans les eaux souterraines peut révéler une détérioration temporaire de la qualité de l'eau en fonction de phénomènes liés à l'érosion, de l'intensité des crues, ou

de l'importance des pompages. L'unité de mesure est le NTU (= nephelometric turbidity unit), si l'étalonnage est fait à l'aide d'étalons secondaires ou le FTU (= formazin turbidity unit), si l'étalonnage est fait à l'aide d'étalons préparés avec de la formazine. L'unité de formazine est également notée TE/F (Trübungseinheit / Formazin) dans la littérature allemande avec son équivalent français (romand) UT/F (MSDA). Il existe de nombreuses unités plus anciennes utilisant d'autres étalons. Les mesures étant toujours réalisées avec un étalon standardisé mais arbitraire, la turbidité ne constitue pas une grandeur physique cohérente. Il n'est donc pas possible de convertir exactement les mesures faites avec les différents étalons.

Techniques de mesure de la turbidité	Précautions
<p>La mesure est effectuée avec un turbidimètre appelé aussi néphélomètre. Il s'agit d'un photomètre particulier qui mesure l'intensité de la lumière diffusée par l'échantillon, cette lumière étant mesurée selon un axe orienté en principe à 90° par rapport à la direction de la lumière incidente.</p> <p>Mesure. Habituellement, l'échantillon est placé dans une cellule de mesure constituée d'une cuve en verre de section carrée. La mesure peut aussi se faire par écoulement de l'eau au travers d'une cellule.</p> <p>Selon les appareils et la plage de mesure voulue, l'étalonnage se fait au moyen de 1, 2 ou 3 étalons de concentrations différentes. Les étalons préparés à l'aide de formazine ne se conservent pas. C'est pourquoi ne sont commercialisés que des étalons secondaires beaucoup plus stables, mais fabriqués par comparaison avec les étalons de formazine.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Veiller à ce qu'il n'y ait pas de différence de température entre l'échantillon et l'appareil de mesure car de la buée pourrait se déposer sur la paroi externe de la cellule de mesure. • La cellule de mesure doit être soigneusement nettoyée à l'intérieur et à l'extérieur avant son remplissage. Aucune goutte d'eau ni trace quelconque ne doit souiller l'extérieur de cette cellule. • Veiller à ce qu'il n'y ait aucune bulle de gaz dans l'échantillon. • Une fois que la cellule de mesure est remplie, la mesure doit se faire rapidement avant que les particules en suspension ne sédimentent. • La fenêtre d'émission lumineuse et la fenêtre de mesure de l'appareil doivent être préservées des souillures et de la poussière et doivent être régulièrement nettoyées.

4.1.9 Evaluation organoleptique

L'examen organoleptique de l'eau porte sur sa couleur, sur sa limpidité ou sur l'aspect et l'intensité d'une tur-

bidité éventuelle ainsi que sur l'aspect et la quantité d'un sédiment éventuel. L'examen porte également sur la saveur et l'odeur à la température propre de l'eau. Le MSDA propose de répéter la dégustation, en cas de doute, après chauffage de l'eau à 40°C .

Evaluation des paramètres organoleptiques	Précautions
<p>La couleur. Il s'agit d'estimer visuellement le ton, l'intensité et l'éventuelle évolution temporelle de la coloration. Une eau potable ne doit pas présenter de couleur particulière (incolore).</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Pour ce faire, il est utile de disposer d'un récipient en verre dans lequel l'épaisseur d'eau est d'au moins 10 cm que l'on place devant une surface blanche.
<p>L'aspect de la surface. On peut observer un film d'hydrocarbure, des matières flottantes, la formation de mousse, etc.</p>	
<p>La limpidité. On dit d'une eau qu'elle est limpide lorsqu'elle est parfaitement transparente et exempte de particules en suspension. On évalue la limpidité en examinant l'eau dans un récipient en verre que l'on place devant une source lumineuse.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Il arrive que de fines bulles se forment dans l'eau par dégazage. Laisser alors reposer l'eau quelques minutes avant de procéder à nouveau à l'évaluation.
<p>La turbidité. Elle est causée par des matières minérales ou organiques très fines en suspension. On l'évalue comme la limpidité (voir ci-dessus). Une eau présentant la moindre turbidité ne peut évidemment pas être qualifiée de limpide. Ces deux caractéristiques s'excluent mutuellement.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Décrire la couleur et l'importance de la turbidité en indiquant par exemple l'épaisseur d'eau au travers de laquelle on distingue encore la forme d'un objet. • Voir également ci-dessus (présence de bulles d'air).
<p>Les éventuels sédiments ou matières en suspension. Il s'agit des matières en suspension visibles à l'œil nu, par exemple des particules de matière organique ou des limons, ainsi que celles qui sédimentent au fond du récipient.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Décrire la nature, la couleur et la quantité des suspensions et des sédiments. • Décrire également les sédiments déposés au fond d'une chambre de captage par exemple.
<p>L'odeur. On décrira le type et l'intensité de l'odeur, par exemple odeur putride, de terre, odeurs de nature chimique rappelant le chlore, l'H₂S (œufs pourris), les hydrocarbures, etc. Une eau potable ne doit pas présenter d'odeur particulière (= inodore).</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Dans un captage ou un forage, des odeurs émises par les matériaux des infrastructures peuvent masquer celle de l'eau ou fausser la perception de l'odeur de l'eau. • Évaluer donc l'odeur dans un milieu aéré sans source d'odeurs particulières. • Les sens s'habituent rapidement à une odeur, la première impression doit être retenue ou alors recommencer l'évaluation après un certain temps.
<p>La saveur. On évaluera le type et l'intensité du goût comme le ferait un dégustateur. Une eau potable ne doit pas présenter de goût particulier.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Rester prudent avec une eau potentiellement contaminée.

4.1.10 Observations au point d'eau

Les observations du point d'eau et de ses alentours peuvent fournir des indications précieuses qui permettront d'affiner l'interprétation des analyses, de mieux comprendre les conditions dans lesquelles s'est fait l'échantillonnage et de prendre les mesures nécessaires pour assurer la pérennité du point d'eau ou simplement éviter une détérioration de la qualité de l'eau. Sans

présenter une énumération complète, quelques aspects principaux à observer sont énumérés ci-dessous :

- **Etat du point d'eau.** Propreté, présence de détritiques ou de matériaux indésirables, usure ou corrosion des pièces et parties métalliques ou en maçonnerie de l'installation, changements divers et éventuellement dégâts survenus depuis la dernière visite du site, défektivité de la porte, du couvercle, du cadenas, etc.
- **Dépôts et incrustations.** Incrustations chimiques dans les conduites ou les installations, tels que des

matières précipitées (couleur, forme, consistance, quantité), organismes tels que algues, moisissures, micro-organismes, animaux (quantité, localisation, effets), produits amenés par l'eau et surnageant sur le plan d'eau ou déposés au fond, sédiments, etc.

- **Mélanges d'eaux.** Mélanges de diverses venues d'eau, débordements, intrusions d'eaux de surface, etc.
- **alentours du point d'eau.** Changements survenus depuis la dernière visite, travaux agricoles (labours, épandages d'engrais), travaux souterrains (excavations diverses, pose de conduites, drainages...), constructions, dépôts de matériaux ou d'engins, affectation inhabituelle de surfaces, etc.
- **Conditions climatiques lors du prélèvement.** Température moyenne de l'air (§ 4.1.3), conditions de pluviométrie et d'enneigement, ruissellement, exposition du point d'eau au soleil, etc.

4.1.11 Diagraphies

Une diagraphie (logging en anglais) est une mesure de l'évolution d'un ou plusieurs paramètres de l'eau en fonction de la profondeur dans un forage, un puits ou un lac. On la réalise à l'aide de sondes adaptées à de fortes variations de pression que l'on descend à l'aide d'un câble jusqu'aux profondeurs voulues. Habituellement, des sondes multiparamètres sont utilisées afin d'éviter de multiplier les opérations de descente et de remontée qui aboutissent à un mélange de l'eau dans un forage par exemple. Les paramètres tels que la température, la conductivité électrique, le pH, l'oxygène dissous, la turbidité et la vitesse de circulation de l'eau (flow-mètre) sont le plus souvent mesurés en diagraphies.

Les diagraphies de température et de conductivité électrique sont particulièrement adaptées aux investigations hydrogéologiques courantes. Pour des mesures jusqu'à 100, voir 200 m de profondeur, l'appareillage reste portable, fiable et peu coûteux. En condition de repos de la nappe d'eau souterraine, il est recommandé de procéder à la diagraphie en descendant dans le forage pour éviter de perdre des informations à cause du mélange des eaux provoqué par le passage de la sonde.

En condition de pompage, des diagraphies chimiques donnent des renseignements précieux sur les caracté-

ristiques des différentes venues d'eau interceptées par un forage.

Les diagraphies de forages, qui consistent à déterminer la composition et la structure du terrain traversé par un forage, ne sont pas abordées ici.

4.2 Analyses de terrain

De nombreuses analyses qualitatives et quantitatives peuvent être rapidement réalisées sur place, immédiatement après le prélèvement, grâce à des équipements spécifiques miniaturisés et adaptés aux conditions du terrain. Elles sont utiles pour l'évaluation préliminaire d'une contamination ou pour la recherche d'une source de pollution. Elles permettent également de déterminer les concentrations de diverses substances non conservatrices. Les analyses de terrain impliquent souvent l'emploi de méthodes et d'appareils simplifiés ainsi que des conditions précaires d'analyse. Il faut en conséquence s'attendre à ce que les résultats de ces analyses soient moins précis que ceux des analyses de laboratoire.

On distingue deux catégories d'analyses suivant la méthode utilisée :

- **Des analyses quantitatives réalisées selon des procédures officiellement reconnues,** à l'aide d'appareils autonomes et facilement transportables. Ces méthodes sont appliquées en laboratoire et font l'objet de descriptions détaillées dans les recueils méthodologiques officiels tels que le Manuel suisse des denrées alimentaires (MSDA, 1999), les méthodes de l'EPA, les normes européennes, les normes DIN en Allemagne, les normes AFNOR (1997) en France, les directives pour l'analyse des eaux usées et des eaux de surface du Département fédéral de l'Intérieur (DFI, 1983) ou les méthodes d'analyse pour les échantillons solides et aqueux provenant de sites pollués et de matériaux d'excavation (OFEFP, 2000a).
- **Des analyses réalisées selon des procédures non agréées officiellement** mais très simples à mettre en œuvre et fournissant des résultats quantitatifs à semi-quantitatifs. Il s'agit par exemple des analyses faites à l'aide de kits d'analyses.

Les principales méthodes d'analyses appliquées sur le terrain sont le titrage, la colorimétrie, la photométrie et la potentiométrie. Elles nécessitent souvent l'utilisation de réactifs. Ces derniers doivent être fiables et ne pas avoir dépassé leur date limite d'utilisation.

4.2.1 Le titrage

Pour la mesure, on ajoute progressivement des quantités précises d'un réactif qui réagit avec la substance à analyser. Au moment où la substance à analyser est complètement consommée, on atteint le point d'équivalence qui détermine la fin du titrage. Ce point d'équivalence peut correspondre à une valeur donnée de pH ou au changement de couleur d'un indicateur, par exemple. La quantité de réactif utilisé permet de calculer la concentration de la substance à analyser. L'emploi d'un titrimètre permettant l'ajout progressif et précis du réactif est facile. A titre d'exemple, les paramètres suivants peuvent être analysés par titrage sur le terrain : dureté totale, dureté temporaire (Annexe 3), dureté calcique, CO₂ libre, chlorures, chromates et oxygène dissous.

4.2.2 La colorimétrie

En introduisant un réactif ad hoc dans l'échantillon, on forme avec la substance à analyser un produit de réaction dont l'intensité de la coloration dépend de la concentration de cette substance. Cette coloration est mesurée à l'aide d'un colorimètre ou évaluée à l'œil nu. Par comparaison avec une échelle de couleur, l'observation est traduite en concentration. Le même principe est appliqué lorsque quelques gouttes d'échantillon sont déposées sur un papier ou une languette qui supporte le réactif sous forme solide (papier indicateur, bâtonnets d'analyse).

4.2.3 La photométrie

Par un ajout de réactif dans l'échantillon, on convertit la substance à analyser en une substance absorbant la lumière à une longueur d'onde λ spécifique. La photométrie consiste à mesurer l'absorption de cette lumière, laquelle est proportionnelle à la concentration de la substance (loi de Lambert-Beer). Le photomètre comprend une source de lumière, un jeu de filtres ou un monochromateur qui permet de sélectionner la lon-

gueur d'onde λ , une cuvette en verre ou en quartz qui contient l'échantillon, et un système de détection qui mesure l'intensité de la lumière transmise (au travers de l'échantillon) par rapport à l'intensité de la lumière incidente. La lumière transmise est mesurée dans l'axe de la lumière incidente. Des photomètres de terrain permettent une mesure rapide de la concentration de nombreuses substances minérales ou organiques.

4.2.4 La potentiométrie

La mesure directe de la concentration de cations et d'anions est possible à l'aide d'un ionomètre et d'électrodes spécifiques qui transforment l'activité du ion à mesurer en potentiel électrique. Le système de mesure comprend une électrode de mesure (ou électrode spécifique) et une électrode de référence. Toute une série de ions et de substances tels que le potassium, le sodium, les fluorures, les chlorures, le pH et l'oxygène dissous peuvent être analysés ainsi. Selon la catégorie d'ions à mesurer, la membrane spécifique de l'électrode de mesure est constituée d'un sel difficilement soluble de l'ion à mesurer (électrode solide), d'un échangeur d'ions polymérisé dans du PVC (électrode matricielle), de verre (électrode de verre) ou de matière plastique perméable aux gaz (électrode sensible aux gaz). Rappelons que la réponse des électrodes à membrane ne dépend que de la concentration des ions solvatés et non de celle de leurs autres formes chimiques.

Pour chaque série de mesures, la sonde doit être calibrée à l'aide de solutions d'étalonnage de concentrations connues. Les modes d'emploi des diverses électrodes spécifiques sont très détaillés et indiquent clairement les diverses procédures d'étalonnage et d'analyse ainsi que les précautions à prendre pour leur manipulation, leur entretien et leur entreposage.

4.2.5 La fluorimétrie

La fluorimétrie est basée sur la propriété qu'ont certaines molécules d'absorber la lumière à une longueur d'onde dite d'excitation λ_{EX} et de réémettre un rayonnement d'énergie plus faible, à une longueur d'onde d'émission λ_{EM} plus grande que λ_{EX} . Certaines substances peuvent ainsi émettre de la lumière visible en recevant un rayonnement invisible (UV). C'est no-

tamment le cas de l'uranine, des rhodamines, de l'éosine et du naphthionate qui sont utilisés pour le traçage des eaux souterraines. La mesure de leur concentration se fait à l'aide d'un fluorimètre ou d'un spectrofluorimètre. L'appareil comprend deux jeux de filtres (fluorimétrie) ou deux monochromateurs (spectrofluorimètre) pour sélectionner les longueurs d'onde d'excitation et d'émission. L'échantillon est placé dans une cuvette en quartz de section carrée. L'intensité du rayonnement émis par la substance fluorescente est mesurée par un détecteur photoélectrique situé dans un axe perpendiculaire à l'axe du rayonnement d'excitation. La concentration de la substance fluorescente est déterminée en comparant son intensité d'émission à celle d'un standard de calibration.

Pour l'analyse de terrain de quelques-uns des traceurs fluorescents, deux méthodes existent actuellement :

- le fluorimètre en continu où l'échantillon traverse la cellule de mesure (Schneeg et Doerflinger, 2000),
- le fluorimètre à fibre optique qui permet la mesure in situ dans des puits, des piézomètres ou des forages (Braczewski et al. [1992]).

Lorsque l'échantillon contient plusieurs traceurs difficiles à différencier ou lorsqu'il contient des acides humiques qui interfèrent avec les traceurs fluorescents lors de l'analyse, une technique d'analyse plus sophistiquée appliquée en laboratoire, la chromatographie liquide couplée à un fluorimètre (LCF) surmonte ces problèmes (Lutz et Parriaux, 1988).

4.2.6 Kits d'analyses

Les très nombreux kits d'analyses rapide que l'on trouve sur le marché appliquent d'une manière ou d'une autre les méthodes décrites ci-dessus. Ils permettent d'analyser simplement, rapidement et à coûts mo-

destes une très large gamme de substances contenues dans l'eau. Les résultats obtenus par ces méthodes sont plus ou moins précis selon les méthodes et appareils utilisés. Ils ne remplacent pas un résultat d'analyse de laboratoire lorsqu'il s'agit de prendre des décisions importantes sur la base des analyses.

L'application de ces techniques s'avère très utile dans les cas suivants :

- lorsque le résultat de l'analyse doit être connu rapidement sans avoir la possibilité d'avoir recours à des analyses de laboratoire,
- lorsque la plage de mesures et la précision de la technique sont satisfaisantes par rapport à la qualité du résultat attendu,
- lorsque l'échantillon mesuré satisfait aux limites techniques de la méthode (température, pH, autres substances en solution pouvant interférer, etc.),
- lorsque l'analyse ne doit pas nécessairement être réalisée à l'aide d'une méthode officiellement reconnue et/ou par un laboratoire accrédité.

Ces techniques sont en constant et rapide développement. Leur application bute cependant sur diverses limites en regard desquelles il faut prendre des précautions élémentaires et suivre strictement les indications données dans les notices d'utilisation. Ce sont surtout les interférences avec d'autres substances présentes dans l'échantillon qui diminuent la fiabilité des résultats. Un point important à prendre en considération est la durée limitée de stabilité des réactifs, qu'il faut toujours contrôler avant l'utilisation d'un kit.

On distingue divers types de kits qui contiennent un seul ou une combinaison des tests (Tableau 3) selon les buts pour lesquels ils ont été développés (par ex. analyses d'eaux de boisson, d'eaux usées, d'eaux de piscines, etc.).

Tableau 3 : Kits d'analyses – Quelques types de tests

Test	P/L	T	C	PM	IM
Acidité		X			
Alcalinité		X			
Aluminium (Al ³⁺)	X		X	X	
Ammonium (NH ₄ ⁺)	X		X	X	
Arsenic (As ³⁺)	X				
Azote total				X	
BTEX					X
Cadmium (Cd ²⁺)				X	
Calcium (Ca ²⁺)	X	X	X	X	
Chlorure (Cl ⁻)	X	X	X	X	
Chrome (Cr)	X		X	X	
Cuivre (Cu ²⁺)	X		X	X	
Cyanure (CN ⁻)	X		X	X	
DCO				X	
Dureté carbonatée	X	X			

Test	P/L	T	C	PM	IM
Dureté totale	X	X			
Fer (Fe ²⁺ / Fe ³⁺)	X		X	X	
Fluorure (F ⁻)				X	
Magnésium (Mg ²⁺)	X				
Manganèse (Mn)			X	X	
Nitrate (NO ₃ ⁻)	X		X	X	
Nitrite (NO ₂ ⁻)	X		X	X	
Oxygène dissous		X	X		
PAH					X
pH	X		X		
Phénol				X	
Phosphate (PO ₄ ³⁻)	X		X	X	
Potassium (K ⁺)	X		X	X	
Sulfate (SO ₄ ²⁻)			X	X	
Sulfite (SO ₂)	X	X			

P/L = test avec papiers ou languettes indicateurs (qualitatif à semi-quantitatif)

T = test par titrage (test quantitatif)

C = test par colorimétrie (semi-quantitatif à quantitatif)

PM = test par photométrie (test quantitatif)

IM = test par réaction immunologique (qualitatif à semi-quantitatif)

5 Assurance qualité et contrôle de la qualité

L'assurance qualité (AQ) est une suite de principes opératoires qui, s'ils sont appliqués correctement, permettent de fournir un travail et des données de qualité connue et défendable. Ces principes comprennent la gestion des travaux, le respect des procédures d'application des diverses techniques ainsi que la bonne marche des mesures visant au contrôle de la qualité des travaux. L'objectif de l'assurance qualité est de s'assurer que les données acquises sont représentatives, complètes, précises et obtenues selon les règles de l'art.

Le contrôle de la qualité (CQ) est constitué d'un ensemble de procédures techniques visant à contrôler la qualité et la reproductibilité des travaux techniques tels que l'échantillonnage, le stockage des échantillons, ainsi que les mesures et analyses.

Concernant l'échantillonnage des eaux souterraines, les principaux points ci-après doivent être gérés selon le principe de l'assurance qualité :

- la planification de la campagne d'échantillonnage (§ 2.2),
- le suivi des recommandations et procédures pratiques pour le choix des méthodes, des appareils et du matériel nécessaires au prélèvement, au conditionnement, au flaconnage, au stockage et au transport des échantillons (chap. 2),
- le suivi des recommandations et procédures pratiques lors de la réalisation de l'échantillonnage et des mesures de terrain (chap. 2, 3 et 4),
- la documentation des travaux, consignait par écrit chaque mesure de terrain et chaque étape des travaux dans un protocole d'échantillonnage. Cette do-

umentation doit permettre un contrôle efficace de chaque point cité. L'Annexe 2 présente un protocole d'échantillonnage permettant de suivre les étapes principales de la préparation du point d'eau, de la prise d'échantillon, du conditionnement et du stockage jusqu'à la transmission de l'échantillon au laboratoire.

Dans le cadre de l'échantillonnage des eaux souterraines, le contrôle de la qualité peut être exercé en mettant en œuvre des procédures de contrôle telles que :

- l'échantillonnage répété de certains points d'eau afin de tester la reproductibilité de l'ensemble des manipulations d'échantillonnage,
- l'utilisation d'échantillons de concentrations connues (blancs de terrain) et subissant les mêmes manipulations que les échantillons d'eau souterraine prélevés afin de tester l'impact des diverses manipulations (contact avec le matériel de prélèvement tel que pompe, tuyaux, récipients, filtration, acidification etc.) sur la concentration des substances à analyser,
- l'utilisation de « blancs de transport » destinés à tester l'impact des conditions de stockage et de transport sur la concentration des substances à analyser.

Un plan CQ peut également être prévu avec le laboratoire afin de tester la précision des analyses (par exemple en glissant des standards de concentrations inconnues du laboratoire dans la série d'échantillons), ou la reproductibilité des analyses (par exemple à l'aide d'échantillons prélevés à double et glissés dans la série d'échantillons sous un numéro différent).

Annexes

Annexe 1 : Flaconnage, volume, conditionnement et stockage des échantillons

Flaconnage, volume, conditionnement et stockage des échantillons							
Paramètres	Précautions durant l'échantillonnage ⁽¹⁾	Flaconnage ⁽²⁾	Volume [ml]	Type de conditionnement ⁽³⁾	Stockage ⁽⁴⁾	Méthodes d'analyse ⁽⁵⁾	Remarques
Paramètres physico-chimiques							
pH	A, B ₊	V ou P	1000 ⁽⁷⁾	-	< 12 h	pH-mètre	
Conductivité électrique	A	V ou P	100	-	7 j (2-5 °C)	*	* Conductimétrie
Turbidité	A, D, E ₍₊₎	V ou P	100	-	2 j (2-5 °C)	Turbidimétrie	
Couleur	A, D, F	V ou P	500	-	1 j (2-5 °C)		
Résidu sec	A, B, D ; E ₊	V ou P	100	-	1-2 j (2-5 °C)	Evaporation	
Composants minéraux							
Cations			min. 250 ⁽⁶⁾				
Lithium (Li ⁺)	A, C _c	V ou P	50	(F), A : HNO ₃	7 j (2-5 °C)	(SAA), ICP	
Sodium (Na ⁺)	A	V ou P	50	A : HNO ₃	7 j (2-5 °C)	Cl	
Potassium (K ⁺)	A	V ou P	50	A : HNO ₃	7 j (2-5 °C)	Cl	
Magnésium (Mg ²⁺)	A, D, E _(c)	V ou P	50	(FP), A : HNO ₃	1-7 j (2-5 °C)	Cl	Conditionner eaux sursaturées par rapport aux minéraux carbonatés
Calcium (Ca ²⁺)	A, B ₍₊₎ , D, E _(c)	V ou P	50	(FP), A : HNO ₃	1 j (2-5 °C)	Cl	
Strontium (Sr ²⁺)	A, C _c	V ou P	50	(F), A : HNO ₃	7 j (2-5 °C)	(SAA), ICP	
Baryum (Ba ²⁺)	A, C _c	V ou P	50	(F), A : HNO ₃	7 j (2-5 °C)	(SAA), ICP	
Ammonium (NH ₄ ⁺) + ammoniac (NH ₃)	A, B ₊ , D _{+(c)}	V ou P	50	A : H ₂ SO ₄	12 h (2-5 °C)	Col.	NH ₃ (volatil) prédominant à pH > 9
Anions			min. 250 ⁽⁶⁾				
Hydrogénocarbonates (HCO ₃ ⁻)	A, B ₍₊₎ , D, E _(c)	V ou P	100	(FP)	1 j (2-5 °C)	Tit.	cf. duretés
Nitrates (NO ₃ ⁻)	A, D _{+(c)}	V ou P	50	A : H ₂ SO ₄ , Fo	1 j (2-5 °C)	Cl	Stabiliser si stockage > 1 j
Nitrites (NO ₂ ⁻)	A, B, D ₊	V ou P	50		< 1 j (2-5 °C)	Col., Cl	
Orthophosphates (PO ₄ ³⁻)	A, C, D _{+(c)}	V ou P	50	(F)	1 j (2-5 °C)	Col., Cl	Filter pour espèces dissoutes
Phosphates totaux	A, C, D _{+(c)}	V ou P	50	A : HNO ₃	1 j (2-5 °C)	Col.	
Sulfates (SO ₄ ²⁻)	A, B ₍₊₎ , E ₍₊₎	V ou P	50	-	7 j (2-5 °C)	Cl	
Sulfites (SO ₃ ²⁻)	A, B, D, E	V ou P	50	Fixation EDTA *	[2 j (2-5 °C)]	Col.	* 0.025 % EDTA
Sulfures (S ²⁻)	A, B _{+(f)c}	V	min. 250	FP, C ₄ H ₆ O ₄ Zn, B (pH = 9)	[7 j (2-5 °C)]	Col.	Si pH < 7, ajuster à pH 8 puis filtrer et fixer
Fluorures (F ⁻)	A	V ou P	100	-	7 j (2-5 °C)	ES (Cl, Col)	Pas de PTFE
Chlorures (Cl ⁻)	A	V ou P	50	-	30 j (2-5 °C)	Cl	
Bromures (Br ⁻)	A, F ₊	V ou P	50	-	1-7 j (2-5 °C)*	ES, Cl	* à l'abri de la lumière
Iodures (I ⁻)	A, F ₊	V	50	B (pH = 11)	1 j (2-5 °C)*	ES, Cl	* à l'abri de la lumière
Duretés			min. 250 ⁽⁶⁾				
Dureté carbonatée	A, B ₍₊₎ , D, E _(c)	V ou P	100	(FP), A : HNO ₃	1 j (2-5 °C)	Tit. (calcul)	Conditionner eaux sursaturées par rapport aux minéraux carbonatés
Dureté totale	A, B ₍₊₎ , D, E _(c)	V ou P	100	(FP), A : HNO ₃	1 j (2-5 °C)	Tit. (calcul)	

Flaconnage, volume, conditionnement et stockage des échantillons							
Paramètres	Précautions durant l'échantillonnage (1)	Flaconnage (2)	Volume [ml]	Type de conditionnement (3)	Stockage (4)	Méthodes d'analyse (5)	Remarques
Métaux-traces et oxoanions			min. 50 (6)				
Fe, Mn	A, B ₊ , C, E _{+(c)(f)} ou (f)(c)	P	50	(F), A : HNO ₃	[>30 j (2-5 °C)]	SAA, ICP	
Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Sn, Pb	A, C _{+(c)(f)} ou (f)(c)	P	10/param.	(F), A : HNO ₃	[>30 j (2-5 °C)]	SAA, ICP	
Hg	A, C _{+(f)c}	P	10	(F), A : HNO ₃	[>30 j (2-5 °C)]	SAA, ICP	Contrôle récipient (8)
Al, Cr, As, Se	A, C _{+(c)(f)} ou (f)(c)	P	10/param.	(F), A : HNO ₃	[>30 j (2-5 °C)]	SAA, ICP	
Cr(VI), Sb	A, C _{+(c)(f)} ou (f)(c)	P, V	10	Stabilisation *	2 j	Col.	* cf. laboratoire
Bore (B)	A, E ₍₊₎	P	50	A : HNO ₃	7 j (2-5 °C)	ICP, CI, SAA	
Substances non dissociées			min. 250 (6)				
Silice (SiO ₂)	A, E ₍₊₎	V ou P	50	-	7 j (2-5 °C)	Col.	
Paramètres organiques globaux			min. 250 (6)				
Carbone organique total (TOC)	A, B, C ₊ , D _{+(c)}	V	100	A ou C	1 j (2-5 °C)	CO2	
Carbone organique dissous (DOC)	A, B, C ₊ , D _{+(f,c)}	V	100	F + A ou C	1 j (2-5 °C)	CO2	
DCO	A, C, F ₊	V ou (P)	100	A : H ₂ SO ₄ ou C	1 j (2-5 °C); [5 j]	O2	
DBO ₅	A, F	V ou (P)	100	-	1 j (2-5 °C)	Resp.	
Oxydabilité (KMnO ₄)	A, B ₊₍₊₎ , D	V ou P	100	A* : H ₂ SO ₄ ou C	1 j (2-5 °C)	Col.	* à pH ≤ 1
Hydrocarbures totaux	A ₊ , B ₊ , F ₊	V _{ls}	1000	A* : HCl	1 j (2-5 °C)	IR	* à pH = 2 + 4 g/l NaCl
AOX	A ₊ , B _{+(c)} , C ₊ , D ₊ , F ₊	V	100	A : HNO ₃	3 j (2-5 °C)	Coulométrie	
Phénols totaux	A, B, C ₊ , D _{+(c)} , F ₊	V	500	CuSO ₄ et A *	1 j (2-5 °C)	Col.	* à pH ≤ 3 ou B à pH > 11
Composés organiques			min. 500 (6)				
Hydrocarbures aliphatiques	A ₊ , B ₊ , C ₊ , D ₊ , F ₊	V _{ls}	1000	E	1 j (2-5 °C)	GC	
COV	A ₊ , B ₊ , D ₊ , F ₊	V _{ls}	100	-	1 j (2-5 °C)	GC	
BTEX	A ₊ , B _{+(c)} , C ₊ , D ₊ , F ₊	V _{ls}	100	E	2 j (2-5 °C)	GC, HPLC	
MTBE	A ₊ , B ₊ , D ₊ , F ₊	V	100	-	1 j (2-5 °C)	GC	
HAP, huiles et graisses	A ₊ , B ₊ , C ₊ , D ₊ , F ₊	V _{ls}	1000	E	1-2 j (2-5 °C)	GC, HPLC	
HH	A ₊ , B _{+(c)} , C ₊ , D ₊ , F ₊	V _{ls}	1000	E	1 j (2-5 °C)	GC	
HHV	A ₊ , B _{+(c)} , C ₊ , D ₊ , F ₊	V _{ls}	100	E	1 j (2-5 °C)	GC	
Composés aromatiques halogénés	A ₊ , B _{+(c)} , C ₊ , D ₊ , F ₊	V _{ls}	100	E	1 j (2-5 °C)	GC, HPLC	
PCB	A, C ₊ , D, F ₊	V	1000	E	7 j (2-5 °C)	GC, HPLC	
Pesticides	A, C ₊ , D, F ₊	V	2000	-	7 j (2-5 °C)	HPLC, GC	
Composés aromatiques nitrés	A, B, C ₊ , D ₊ , F ₊	V	1000	E	2 j (2-5 °C)	GC, HPLC	
EDTA, NTA	A ₊ , C ₊ , D ₊	P*	500	A : HCl	1 j (2-5 °C)	GC, HPLC	* lavé sans détergent !
Phénols et phénols chlorés	A, B ₊ , C ₊ , D _{+(c)} , F ₊	V	500	A : H ₃ PO ₄ à pH 3*	1 j (2-5 °C)	HPLC, GC	* et stabilisation au CUSO ₄
Phtalates	A, C ₊ , D	V(6)	1000	E	7 j (2-5 °C)	GC, HPLC	
Amines aromatiques	A, B ₊ , C ₊ , D ₊ , F ₊	V	1000	E	2 j (2-5 °C)	GC, HPLC	
Triazoles benzénés	A, C ₊ , D	V	1000	(E)	2 j (2-5 °C)	GC, (HPLC)	
Acides halogénés	A, C ₊ , D ₊	V	1000	(E)	2 j (2-5 °C)	Col., (HPLC)	
Cyanures	A, B, C ₊ , E _{+(c)} , F ₊	P ou V	500	B (pH ≥ 9)*	[7 j (2-5 °C)]	Col., (CI)	* voir méthode avec labo.

Flaconnage, volume, conditionnement et stockage des échantillons							
Paramètres	Précautions durant l'échantillonnage (1)	Flaconnage (2)	Volume [ml]	Type de conditionnement (3)	Stockage (4)	Méthodes d'analyse (5)	Remarques
Gaz dissous							
O ₂ , N ₂ , CO ₂ , CH ₄ , H ₂	A ₊ , B ₊ , C ₊ , D ₊	AV / CA	1000	-	> 7 j	GC	
O ₂ (selon la méthode de Winkler)	A ₊ , B _{+,C}	V	200–300	RW 1+2	[> 30 j]	Tit.	
H ₂ S	A, B _{+(f)C}	V	≥ 250	*	[7 j (2–5 °C)]	Col.	* cf. sulfures
He, Ne, Ar, Kr, Xe (gaz rares)	A ₊ , B ₊ , C ₊	TC	10–50	-	> 7 j (≤ 20 °C)	GC	
Germes							
			min. 250				
Germes aérobies mésophiles *	A ₊ , D ₊	P ou V	1	FS	< 1 j (2–5 °C)	MF	* ou « germes totaux »
Escherichia coli (E. coli)	A ₊ , D ₊	P ou V	100	FS	< 1 j (2–5 °C)	MF	
Entérocoques	A ₊ , D ₊	P ou V	100	FS	< 1 j (2–5 °C)	MF	
Salmonelles	A ₊ , D ₊	P ou V	5000	FS	< 1 j (2–5 °C)	MF	
Isotopes							
Isotopes de la molécule d'eau							
Oxygène-18 (¹⁸ O)	A, C ₊	V (P)	100	-	> 30 j	SM/CS	
Deutérium (² H)	A, C ₊	V (P)	100	-	> 30 j	SM/CS	
Tritium (³ H)	A, C ₊	V (P)	100–1000	-	> 30 j	SM/CS	
Isotopes d'espèces minérales							
¹⁸ O [NO ₃ ⁻]	A, C ₊ , D _{+(c)}	V	10 mg N	(A, Fo)		SM/CS	
³⁴ S [SO ₄ ²⁻]	A, C ₊	P	5000		> 30 j	SM/CS	
¹⁸ O [SO ₄ ²⁻]	A, C ₊	P	5000		> 30 j	SM/CS	
¹³ C [CO ₂]	A ₊ , B _{+,C} , C	V	5 mg C	NaOH / BaCl ₂	[> 30 j]	SM/CS	
¹⁴ C [CO ₂]	A ₊ , B _{+,C} , C	P	5000	NaOH / Ba(OH) ₂	[> 30 j]	AMS/LLC	
¹⁵ N [NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺]	A, B ₊ , C ₊ , D ₊	V	10 mg N			SM/CS	
³⁶ Cl [Cl ⁻]	A	P	5000		> 30 j	AMS	
⁸⁷ Sr / ⁸⁶ Sr [Sr ⁺]	A, C	P	500		> 30 j	SM/CS	
Isotopes des gaz rares							
³ He / ⁴ He	A ₊ , B ₊ , C ₊	TC	10–50		> 7 j	SM/CS	
³⁹ Ar / ⁸⁵ Kr	A ₊ , B ₊ , C ₊	CA	≥ 5000 l	sous vide	> 30 j	LLC	Étanchéité du système
Isotopes de chaînes radioactives							
²²⁶ Ra / ²²⁸ Ra	A	filtre	~1500 l	MnO ₂	< 7 j	CS	Adsorption s/filtre MnO ₂
²²² Rn	A ₊ , B ₊ , C ₊	V	20			CS	Septum PTFE + silicone
²³⁴ U / ²³⁶ U / ²³² Th / ²³⁴ Th	A	P	5–20 l	HNO ₃ conc.	< 7 j	CS	16 ml HNO ₃ / l échantillon
Traceurs artificiels							
Bactériophages	A ₊ , D ₊	P	30–50		< 3 j (2–5 °C)	MF	
Sels de Li, Na, K, F, Cl, Br, I...	*	V ou P	50	-	7 j (2–5 °C)	Cl	* cf. Matières minérales
Colorants fluorescents	A ₊ , C ₊ , F ₊	P	30–50	F	< 7 j	FI	Protéger de la lumière

Légende du tableau de l'annexe 1

(1) Précautions durant l'échantillonnage :

Lettres : A : Prévenir une contamination de l'échantillon au cours des manipulations (§ 2.3.1)
B : Prévenir une modification des teneurs en gaz et composés volatils dissous (§ 2.3.2)
C : Prévenir les phénomènes d'adsorption et les réactions chimiques sur les surfaces (§ 2.3.3)
D : Prévenir une modification de l'eau due à l'activité biologique (§ 2.3.4)
E : Prévenir la précipitation de composés en sursaturation (§ 2.3.5)
F : Prévenir une modification des concentrations due à la lumière (prélèvement et stockage, § 2.3.6)

Indices : Sans indice : Précaution recommandée durant les travaux d'échantillonnage et le stockage
+ : Précaution toujours indispensable ; (+) : indispensable dans certains cas
c : Conditionnement chimique toujours indispensable ; (c) : indispensable dans certains cas
f : Filtration toujours indispensable ; (f) : indispensable dans certains cas

(2) Flaconnage : AV = ampoule en verre, tube, bouteille ou trappe de verre ; CA = cylindre en acier inoxydable ;
P = polyéthylène haute densité (PE-HD) et également PET pour les matières minérales ; TC = tube de cuivre ;
V = verre ; V_{ls} = verre lavé aux solvants

(3) Conditionnement : A = acidification à $\text{pH} \leq 2$ à l'aide de HCl (acide chlorhydrique), HNO₃ (acide nitrique),
H₃PO₄ (acide phosphorique) ou H₂SO₄ (acide sulfurique) ;
B = alcalinisation ; C = congélation ; E = extraction au solvant ou sur cartouche ; F = filtration ;
Fo = inactivation biologique au formol ; FP = filtration sous pression (sans échanges gazeux) ; FS = flacon stérile ;
RW 1+2 = réactifs de Winkler 1 + 2 ; C₄H₆O₄Zn = fixation à l'acétate de zinc ; CuSO₄ = stabilisation au sulfate de cuivre ; NaOH = stabilisation à l'hydroxyde de sodium

(4) Stockage : Durée habituelle de conservation du paramètre dans l'échantillon, sans ajout d'une solution de conditionnement, ni extraction, mais en respectant la température de stockage. Valeurs entre [] = durée de conservation du paramètre dans l'échantillon stabilisé (conditionnement indispensable)

(5) Méthodes d'analyse : AMS = spectrométrie de masse avec accélérateur de particules ; CI = chromatographie ionique ; CO₂ = mesure du CO₂ produit par oxydation ou combustion des substances organiques ; Col. = colorimétrie ; CS = compteur à scintillation ; ES = électrode spécifique ; FI = fluorimétrie ; GC = chromatographie en phase gazeuse ; HPLC = chromatographie liquide à haute performance ; ICP = spectrométrie d'émission plasma à couplage inductif ; IR = spectroscopie par infra-rouges ; LLC = comptage de désintégration radioactive à bas niveau ; MF = mise en culture des germes ; Resp. : respirométrie ; SAA : spectrométrie d'absorption atomique ; SM = spectrométrie de masse ; Titr. = titrage.

(6) Chiffre indicatif : Le volume exact sera précisé par le laboratoire.

(7) Volume : Ce volume est en principe suffisant pour l'ensemble des paramètres physico-chimiques et des analyses minérales à l'exception des métaux-traces qui sont généralement prélevés dans des flacons spécialement conditionnés.

(8) Contrôler à l'aide de blancs que la matière des récipients ne contamine pas l'échantillon.

Le responsable des prélèvements devra toujours prendre contact au préalable avec le laboratoire qui exécutera les analyses pour régler les questions relatives au mode de prélèvement, au volume d'échantillon, au flaconnage, au conditionnement, au stockage (délai de remise au laboratoire), etc.

Une liste très complète des techniques de conditionnement et des conditions de stockage des échantillons est donnée dans la norme ISO 5667-3 (1994).

Annexe 3 : Dosage de l'alcalinité et des duretés par titrimétrie

Définitions

La dureté totale d'une eau indique globalement sa teneur en ions alcalino-terreux, en particulier les ions calcium (Ca^{2+}) et magnésium (Mg^{2+}), mais aussi les ions strontium (Sr^{2+}) et baryum (Ba^{2+}). On la détermine par complexométrie à l'aide d'une solution d'EDTA sodique ou par calcul à partir des teneurs en ions alcalino-terreux.

La dureté carbonatée correspond à la quantité d'ions alcalino-terreux qui peuvent être associés aux ions bicarbonates (HCO_3^-), dits aussi ions « hydrogénocarbonates ». Elle est aussi appelée parfois **dureté temporaire** parce que les bicarbonates présents dans l'eau précipitent lors de la cuisson sous forme de carbonates alcalino-terreux insolubles, ce qui atténue la dureté de l'eau.

La dureté non carbonatée ou dureté permanente représente la proportion d'ions alcalino-terreux équivalant à la teneur de l'eau en ions autres que les bicarbonates, soit en particulier les chlorures (Cl^-), nitrates (NO_3^-) et sulfates (SO_4^{2-}). Elle se calcule à partir de la différence entre la dureté totale et la dureté carbonatée.

L'alcalinité totale ou titre alcalimétrique complet (TAC) correspond à la teneur en ions bicarbonates HCO_3^- . L'alcalinité est aussi appelée « consommation en acide » (« Säureverbrauch » ou « m-Wert » dans les pays germanophones). Elle est déterminée par titrage alcalimétrique (cf. ci-dessous).

Dans les eaux carbonatées calciques et/ou magnésiennes, la dureté carbonatée, exprimée par exemple en $\text{m}\ddot{\text{e}}\text{q}/\text{l}$, est égale à la teneur en ions HCO_3^- , exprimée dans la même unité. Il existe cependant des eaux qui présentent une alcalinité totale élevée et une dureté carbonatée faible. C'est en particulier le cas des eaux bicarbonatées sodiques.

Unités

Les modes d'expression des unités de dureté sont nombreux :

- degrés français ($^{\circ}\text{F}$, noté parfois fH dans la littérature allemande),
- degrés allemands ($^{\circ}\text{D}$, noté souvent dH dans la littérature allemande),
- milliéquivalents par litre ($\text{m}\ddot{\text{e}}\text{q}/\text{l}$, noté mval/l dans la littérature allemande),
- millimoles par litre (mmole/l),
- équivalents exprimés en milligrammes de CaCO_3 par litre ($\text{mg}/\text{l CaCO}_3$, noté aussi $\text{mg CaCO}_3/\text{l}$), etc.

Relations entre les unités de dureté : Sachant que le $^{\circ}\text{F}$ correspond, par définition, à 10 $\text{mg}/\text{l CaCO}_3$, le $^{\circ}\text{D}$ à 10 $\text{mg}/\text{l CaO}$, que le poids moléculaire du CaCO_3 est de 100, celui du CaO de 56 et celui de HCO_3^- de 61, on peut établir les relations suivantes entre les unités de duretés :

$$2 \text{ m}\ddot{\text{e}}\text{q}/\text{l} = 1 \text{ mmole}/\text{l} = 10 \text{ }^{\circ}\text{F} = 5.6 \text{ }^{\circ}\text{D} = 100 \text{ mg}/\text{l CaCO}_3,$$

Pour les ions hydrogénocarbonates (HCO_3^-), on a :

$$1 \text{ m}\ddot{\text{e}}\text{q}/\text{l} = 1 \text{ mmole}/\text{l} = 61 \text{ mg}/\text{l HCO}_3^-.$$

En Allemagne et en Suisse, l'unité officielle est la mmole/l . Le $^{\circ}\text{F}$ est utilisé en France et dans la pratique courante en Suisse également. Les $\text{mg}/\text{l CaCO}_3$ sont utilisés aux USA.

Les $^{\circ}\text{F}$, les $^{\circ}\text{D}$ et les $\text{mg}/\text{l CaCO}_3$ ne sont utilisables que pour exprimer les duretés et comparer les valeurs entre elles. Si l'on doit calculer la balance ionique ou des équilibres chimiques, il faut exprimer les duretés et les teneurs en bicarbonates, comme d'ailleurs les concentrations des autres ions, en $\text{m}\ddot{\text{e}}\text{q}/\text{l}$ ou mmole/l .

Le MSDA classe les eaux en fonction de la dureté totale de la manière suivante :

Dureté totale [mmole/l]	Dureté totale [°F]	Désignation
0–0.7	0–7	très douce
0.7–1.5	7–15	douce
1.5–2.5	15–25	moyennement dure
2.5–3.2	25–32	assez dure
3.2–4.2	32–42	dure
> 4.2	> 42	très dure

Ce type de classification varie de pays en pays.

Détermination de l'alcalinité totale d'une eau par titrage

Le dosage des ions bicarbonates (HCO_3^-) est réalisé par un titrage alcalimétrique, fondé sur la réaction de neutralisation de HCO_3^- (base faible) par un acide fort. Cette réaction est accompagnée d'une variation continue de pH, qui atteint son intensité maximale au moment où l'acide et le bicarbonate se trouvent en équilibre stoechiométrique, c'est-à-dire au point d'équivalence. Ce point d'équivalence correspond à un pH de 4.3.

Procédure d'analyse selon le MSDA (méthode 27A/35)

1. Etalonner le pH-mètre avec les solutions tampons de pH 7 et 4.
2. Pipeter 100 ml d'échantillon dans un bécher et introduire l'électrode du pH-mètre.
3. Titrer l'échantillon, en agitant, au moyen de HCl 0.1 N.
4. Arrêter le titrage à pH 4.3. Si on emploie moins de 2 ml d'acide, répéter l'opération en utilisant HCl 0.02 N.
5. Considérer que le pH 4.3 est atteint lorsqu'il reste stable plus de 2 minutes, l'agitateur étant arrêté.

A la place du pH-mètre, on peut utiliser un indicateur qui vire à pH 4.3 (par exemple le méthylorange).

Calcul de l'alcalinité et de la concentration en ion hydrogénocarbonate

$$m = \frac{1000 \cdot a \cdot c}{V} \quad \text{et} \quad [\text{HCO}_3^-] = m - 0.05$$

où :

m = alcalinité totale [mmole/l]

$[\text{HCO}_3^-]$ = concentration en ions hydrogénocarbonates [mmole/l]. **N.B.** :

La formule ci-dessus n'est valable que pour des eaux de pH ≤ 8.2 !

a = volume d'acide chlorhydrique utilisé pour le titrage [ml]

c = concentration de l'acide chlorhydrique utilisé pour le titrage (0.1, respectivement 0.02 N)

V = volume d'eau de l'échantillon (100 ml)

0.05 = alcalinité de l'eau déminéralisée, correspondant à son titrage jusqu'au pH de 4.3

(« blanc » exprimé en mmole/l)

Détermination de la dureté totale d'une eau par titrage

Procédure d'analyse selon le MSDA (méthode 27A/34)

1. Après la détermination de l'alcalinité (voir ci-dessus), ajouter à l'échantillon 10 ml de tampon au borate et 2 gouttes de solution d'indicateur (noir ériochrome T).
2. Titrer immédiatement au moyen d'une solution d'EDTA sodique 0.02 M jusqu'au virage du violet au bleu pur. A l'approche du virage, titrer lentement.
3. Le virage est marqué dans la mesure où l'échantillon soumis à l'analyse contient également des ions de magnésium, ce qui est le cas en règle générale pour les eaux naturelles. Si l'échantillon ne contient pas de magnésium, on y ajoute une pointe de spatule de complexe de Mg-EDTA.

Calcul de la dureté totale

$$Dureté\ totale = \frac{20 \cdot a \cdot f}{V} \text{ [mmole/l]}$$

où :

a = volume d'EDTA sodique 0.02 M utilisé pour le titrage [ml]

f = facteur de la solution d'EDTA sodique

V = volume d'eau utilisé pour le titrage (100 ml)

Détermination de paramètres complémentaires par titrage

L'appareillage utilisé pour le titrage de l'alcalinité totale et de la dureté totale permet également de doser le calcium (MSDA, méthode 27A/14). Par la suite, la teneur en magnésium (sous réserve de la présence de strontium et de baryum) peut se calculer (MSDA, méthode 27A/15) à partir de la différence entre la dureté totale et la teneur en calcium.

Annexe 4 : Correction de la conductivité électrique en fonction de la température

Formule de Rommel (1980)

La correction de la conductivité électrique en fonction de la température est calculée comme suit :

$$\chi_R = \chi \cdot \frac{1}{1 + \frac{\alpha_R}{100} \cdot (\theta - \theta_R)} \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{\Delta\chi}{\Delta\theta \cdot \chi_R} \cdot 100$$

où : χ_R = conductivité électrique à la température de référence

χ = conductivité électrique à la température de mesure

α = coefficient de température défini comme la variation de conductivité électrique de la solution pour une variation de 1° K à la température de référence, exprimé en % par °K (cf. tableau ci-dessous)

θ = température de mesure

θ_R = température de référence

Le tableau ci-dessous indique l'évolution de la conductivité électrique normée et du coefficient de température dans les eaux naturelles, valable pour des conductivités électriques comprises entre 50 et 1000 $\mu\text{S/cm}$

Température	$\frac{\chi}{\chi_{20}}$	α_{20} [% par °K]	$\frac{\chi}{\chi_{25}}$	α_{25} [% par °K]
0 °C	0.582	2.09	0.522	1.91
5 °C	0.679	2.14	0.608	1.96
10 °C	0.781	2.19	0.700	2.00
15 °C	0.888	2.24	0.796	2.04
20 °C	1.000	2.28	0.896	2.08
25 °C	1.116	2.32	1.000	2.10
30 °C	1.235	2.35	1.107	2.14
35 °C	1.357	2.38	1.217	2.17

Formule de Bühner (1975)

La correction de la conductivité électrique à la température de 20 °C est effectuée à l'aide de l'équation suivante, reprise du MSDA (chap. 27A, § 4) :

$$\chi_{(20^\circ\text{C})} = \chi_{(t)} \cdot f \quad [\mu\text{S/cm}]$$

où : $\chi_{(20^\circ\text{C})}$ = conductivité électrique spécifique à 20 °C

$\chi_{(t)}$ = conductivité électrique spécifique mesurée à la température t

f = facteur de correction de la température

f est calculé comme suit : $f = 1.721183 - t \cdot 0.05413696 + t^2 \cdot 0.0011484224 - t^3 \cdot 0.00001226563$

Annexe 5 : Paramètres indicateurs de pollution possibles

Modifié d'après DVWK, 1992 et 1994

Types de pollution	Paramètres indicateurs possibles (voir note de bas de page)
Tous les types de de pollutions	pH, température, conductivité électrique, oxygène dissous, alcalinité totale
Agriculture	
Zones agricoles	Cl, NO ₃ , SO ₄ , Ca, K, NH ₄ , pesticides, bactéries
Pépinières	NO ₃ , DOC, pesticides
Zones d'élevage	NH ₄ , NO ₂ , NO ₃ , sulfures, Fe, DOC, DBO, bactéries
Pâturages	NO ₃ , DOC, DBO, bactéries
Trafic	
Routes	Cl, Ca, Mg, Na, NH ₄ , B, Ba, Br, Cd, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, U, V, Zn, DOC, MTBE, pesticides
Aéroports (pistes)	NO ₃ , NH ₄ , DOC, urée, diéthylène-glycol, propylène-glycol
Gares et voies ferrées	Principaux hydrocarbures (C ₅ -C ₁₀), BTEX, hydrocarbures chlorés, SAK 254, pesticides
Zones urbaines	
Activités urbaines en général	Cl, SO ₄ , NH ₄ , NO ₃ , B, DOC, DCO, principaux hydrocarbures, hydrocarbures chlorés
Cimetières	NO ₃ , K, Hg, DOC, DBO, pesticides, produits désinfectants
STEP	Cl, NO ₂ , NO ₃ , SO ₄ , K, NH ₄ , B, DOC, DBO, hydrocarbures chlorés
Eaux de surface polluées	Cl, B, DOC, hydrocarbures chlorés
Décharges	Cl, HCO ₃ , NO ₂ , NO ₃ , SO ₄ , Ca, K, Mg, Na, NH ₄ , B, Br, Fe, Mn, Cr, Cu, Ni, Rb, Zn, DOC, DCO, BTEX, HAP, AOX, HHV, phénols, cyanures
Activités militaires	
Zones militaires	As, Cu, Pb, DOC, principaux hydrocarbures, hydrocarbures chlorés, PAH
Stands de tir	<u>Pb, Sb</u> , As, Ba, Cu, Mn, Ni
Exploitations industrielles et artisanales	
Centrales nucléaires	Activité totale, tritium
Anciennes usines à gaz	<u>Principaux hydrocarbures</u> , BTEX, PAH, métaux lourds, DOC, AOX, phénols, cyanures
Raffineries et stations d'essence	<u>BTEX, hydrocarbures</u> , Cl, DOC, phénols, PAH, AOX, MTBE
Nettoyages chimiques	<u>Hydrocarbures chlorés</u> , B
Usines métallurgiques	NO ₂ , Al, As, Cd, Cr(III), Cr(VI), Cu, F, Fe, Ni, Pb, Zn, hydrocarbures chlorés, cyanures
Usine d'incinération de béton	DOC, DBO, hydrocarbures chlorés
Industries alimentaires :	
• laiteries	NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ , DOC, DBO
• boucheries	Cl, NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ , DOC, DBO
• sucreries	DOC, DBO, hydrocarbures chlorés
• production de graisses et d'huiles	DOC, hydrocarbures chlorés
• productions fourragères	DOC, hydrocarbures chlorés
Industries :	
• production de solvants, peintures, colorants organiques...	<u>Hydrocarbures chlorés</u> , BTEX, DOC, AOX, phénols, SAK 254
• production de cellulose et papier	Cl, SO ₄ , Hg, DOC, DBO, AOX, phénols
• production de bois aggloméré	NH ₄ , DOC, DCO, phénols
• production d'objets en céramique	Cd, Pb, autres métaux lourds, DOC, DCO
• production de matériaux synthétiques	SAK 254
• production de détergents	B, PO ₄ , NTA, EDTA
• produits pharmaceutiques	DOC, AOX, SAK 254

La colonne de droite est une liste d'indicateurs possibles sans caractère légal. En Suisse, les investigations ayant force juridique sont à faire selon les textes légaux en vigueur, par exemple les listes des substances selon l'OSites, en ce qui concerne les sites pollués ou contaminés. Abréviations : cf. liste des abréviations.

Annexe 6 : Exigences et valeurs de concentration dans les eaux souterraines

Selon l'OEaux, la directive sur la protection des eaux souterraines, ainsi que l'OSites

Exigences et valeurs de concentration dans les eaux souterraines				
Paramètre	OEaux Exigences pour les eaux souterraines ⁽¹⁾		Directive sur la protection des eaux souterraines Valeurs indicatives ⁽²⁾	OSites : Valeurs de concentration pour les eaux ⁽³⁾
Paramètres physico-chimiques				
Température [°C]			Δ ⁽⁴⁾ < 3	
pH			Δ ⁽⁴⁾ < 0,5	
Turbidité [FTU]			1	
Composants minéraux				
Sodium (Na ⁺) [mg/l]			Δ ⁽⁴⁾ < 25	
Potassium (K ⁺) [mg/l]			Δ ⁽⁴⁾ < 5	
Ammonium (NH ₄ ⁺ + NH ₃) [mg NH ₄ ⁺ /l]	0,1 ⁽⁵⁾	0,5 ⁽⁶⁾	0,1 ⁽⁵⁾	0,5 ⁽⁶⁾
Magnésium (Mg ²⁺) [mg/l]			Δ ⁽⁴⁾ < 10	
Calcium (Ca ²⁺) [mg/l]			Δ ⁽⁴⁾ < 40	
Baryum (Ba ²⁺) [mg/l]			Δ ⁽⁴⁾ < 0,5	
Cyanures (CN ⁻) [mg CN ⁻ /l]			0,025	0,05
Nitrates (NO ₃ ⁻) [mg NO ₃ ⁻ /l]	25		25	
Nitrites (NO ₂ ⁻) [mg NO ₂ ⁻ /l]			Δ ⁽⁴⁾ < 0,05	0,1
Orthophosphates (o-PO ₄) [mg P/l]			Δ ⁽⁴⁾ < 0,05	
Sulfates (SO ₄ ²⁻) [mg SO ₄ ²⁻ /l]	40		40	
Fluorures (F ⁻) [mg/l]			Δ ⁽⁴⁾ < 0,5	1,5
Chlorures (Cl ⁻) [mg/l]	40		40	
Bromures (Br ⁻) [mg/l]			Δ ⁽⁴⁾ < 0,05	
Bore (B) [mg/l]			Δ ⁽⁴⁾ < 0,05	
Oxygène dissous (O ₂) ⁽⁷⁾ [% saturation]			> 20 %	
Silice (H ₄ SiO ₄) [mg H ₄ SiO ₄ /l]			Δ ⁽⁴⁾ < 10	
Métaux traces				
Manganèse dissous (Mn) [mg/l]			Δ ⁽⁴⁾ < 0,05 ⁽⁸⁾	
Fer dissous (Fe ²⁺) [mg/l]			Δ ⁽⁴⁾ < 0,3 ⁽⁸⁾	
Cobalt (Co) [µg/l]				2000 (total)
Nickel (Ni) [µg/l]			5 (dissous) ⁽⁸⁾	700 (total)
Cuivre (Cu) [µg/l]			2 (dissous) ⁽⁸⁾	1500 (total)
Zinc (Zn) [µg/l]			5 (dissous) ⁽⁸⁾	5000 (total)
Argent (Ag) [µg/l]				100 (total)
Cadmium (Cd) [µg/l]			0,05 (dissous) ⁽⁸⁾	5 (total)
Etain (Sn) [µg/l]				20'000 (total)
Mercure (Hg) [µg/l]			0,01 (dissous) ⁽⁸⁾	1 (total)
Plomb (Pb) [µg/l]			1 (dissous) ⁽⁸⁾	50 (total)
Oxoanions				
Chrome (Cr) [µg/l]			2	
Chrome VI (Cr VI) [µg/l]				20 (total)
Arsenic (As) [µg/l]			5	50 (total)
Sélénium (Se) [µg/l]			5	
Antimoine (Sb) [µg/l]				10 (total)

Exigences et valeurs de concentration dans les eaux souterraines

Paramètre	OEaux Exigences pour les eaux souterraines ⁽¹⁾	Directive sur la protection des eaux souterraines Valeurs indicatives ⁽²⁾	OSites : Valeurs de concentration pour les eaux ⁽³⁾
Paramètres organiques globaux			
Carbone organique dissous (DOC) [mg C/l]	2	2	
AOX [$\mu\text{g X/l}$] ⁽⁹⁾	10	10	
AOX y compris HHV [$\mu\text{g X/l}$] ⁽⁹⁾		10	
Phénols entraînés à la vapeur d'eau [$\mu\text{g/l}$]		5	
Composés organiques			
Hydrocarbures aliphatiques [$\mu\text{g/l}$]	1 (par substance)	1 (par substance)	2000 (somme C ₅ -C ₁₀)
Hydrocarbures aromatiques monocycliques (BTEX) [$\mu\text{g/l}$]	1 (par substance)	1 (par substance)	
Benzène [$\mu\text{g/l}$]	1	1	10
Toluène [$\mu\text{g/l}$]	1	1	7000
Ethylbenzène [$\mu\text{g/l}$]	1	1	3000
Xylènes [$\mu\text{g/l}$]	1	1	10'000
Autres BTEX [$\mu\text{g/l}$]	1 (par substance)	1 (par substance)	
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) [$\mu\text{g/l}$]	0.1 (par substance)	0.1 (par substance)	
Acénaphène [$\mu\text{g/l}$]	0.1	0.1	2000
Anthracène [$\mu\text{g/l}$]	0.1	0.1	10'000
Benz(a)anthracène [$\mu\text{g/l}$]	0.1	0.1	0.5
Benzo(b)fluoranthène [$\mu\text{g/l}$]	0.1	0.1	0.5
Benzo(k)fluoranthène [$\mu\text{g/l}$]	0.1	0.1	5
Benzo(a)pyrène [$\mu\text{g/l}$]	0.1	0.01	0.05
Chrysène [$\mu\text{g/l}$]	0.1	0.1	50
Dibenz(a)anthracène [$\mu\text{g/l}$]	0.1	0.1	0.05
Fluoranthène [$\mu\text{g/l}$]	0.1	0.1	1000
Fluorène [$\mu\text{g/l}$]	0.1	0.1	1000
Indéno(1.2.3-cd)pyrène	0.1	0.1	0.5
Naphtalène [$\mu\text{g/l}$]	0.1	0.1	1000
Pyrène [$\mu\text{g/l}$]	0.1	0.1	1000
Autres HAP [$\mu\text{g/l}$]	0.1 (par substance)	0.1 (par substance)	
Hydrocarbures halogénés volatils (HHV) [$\mu\text{g/l}$]	1 (par substance)	1 (par substance)	
Dichlorométhane (DCM) [$\mu\text{g/l}$]	1	1	20
Trichlorométhane (chloroforme) [$\mu\text{g/l}$]	1	1	40
Tétrachlorométhane (CT) [$\mu\text{g/l}$]	1	1	2
1,1-dichloréthane [$\mu\text{g/l}$]	1	1	3000
1,2-dichloréthane (EDC) [$\mu\text{g/l}$]	1	1	3
1,1,1-trichloréthane [$\mu\text{g/l}$]	1	1	2000
1,1,1,2-tétrachloréthane [$\mu\text{g/l}$]	1	1	1
1,2-dibrométhane (EDB) [$\mu\text{g/l}$]	1	1	0.05
1,2-dichloropropane [$\mu\text{g/l}$]	1	1	5
Chlorure de vinyle [$\mu\text{g/l}$]	1	0.1	0.1
1,1-dichloréthène [$\mu\text{g/l}$]	1	1	30
1,2-dichloréthènes [$\mu\text{g/l}$]	1	1	50
Trichloréthène (Tri ou TCE)	1	1	70
Tétrachloréthène (Per ou PCE) [$\mu\text{g/l}$]	1	1	40
Autres HHV [$\mu\text{g/l}$]	1 (par substance)	1 (par substance)	

Exigences et valeurs de concentration dans les eaux souterraines			
Paramètre	OEaux Exigences pour les eaux souterraines ⁽¹⁾	Directive sur la protection des eaux souterraines Valeurs indicatives ⁽²⁾	OSites : Valeurs de concentration pour les eaux ⁽³⁾
Composés aromatiques halogénés			
Chlorobenzène [µg/l]		1	700
1,2-dichlorobenzène [µg/l]		1	3000
1,3-dichlorobenzène [µg/l]		1	3000
1,4-dichlorobenzène [µg/l]		1	10
1,2,4-trichlorobenzène [µg/l]		1	400
Autres chlorobenzènes		1 (par substance)	
Diphényles polychlorés (PCB) [µg/l]			Σ isomères ⁽¹⁰⁾ : 0.1
Pesticides organiques [µg/l]	0.1	0.1 (par substance) 0.5 (somme)	
Composés aromatiques nitrés [µg/l]			
Nitrobenzène [µg/l]			10
Dinitrotoluènes [µg/l]			0.5
4-nitrophénol [µg/l]			2000
2,4-dinitrophénol [µg/l]			50
Divers			
EDTA et complexants à structures analogues [µg/l]		5 (par substance)	
Acide nitrilotriacétique (NTA) [µg/l]		3	
Tert-butylméthyléther (MTBE) [µg/l]		2	200
Phénols et phénols chlorés			
Phénol [µg/l]		sans odeur	10'000
2-chlorophénol [µg/l]		sans odeur	200
2,4-dichlorophénol [µg/l]		sans odeur	100
Pentachlorophénol (PCP) [µg/l]		0.1	1
2-méthylphénol (o-crésol) [µg/l]			2000
3-méthylphénol (m-crésol) [µg/l]			2000
4-méthylphénol (p-crésol) [µg/l]			200
Phtalates			
Di-(2-ethylhexyl)-phtalate (DEHP) [µg/l]		1	
Amines aromatiques [µg/l]			
Aniline [µg/l]		0.1 (par substance) 0.5 (somme)	
4-chloraniline [µg/l]		0.1	50
Triazoles benzénés [µg/l]		1 (par substance)	
Acides organiques halogénés [µg/l]		0.5 (par substance)	

⁽¹⁾ Exigences pour les eaux du sous-sol utilisées comme eaux potable ou destinées à l'être : Annexe 2 de l'OEaux, § 22.

⁽²⁾ Directive fédérale sur la protection des eaux souterraines (en préparation)

⁽³⁾ Valeurs de concentration pour l'évaluation des atteintes portées aux eaux par les sites pollués. Annexe 1 de l'OSites

⁽⁴⁾ Δ = déviation positive par rapport à l'état naturel

⁽⁵⁾ Dans des conditions oxydantes

⁽⁶⁾ Dans des conditions anoxiques

⁽⁷⁾ Technique d'échantillonnage évitant l'apport d'O₂ dans l'échantillon exigée

⁽⁸⁾ Pour les métaux lourds dissous, échantillonnage sans contamination, filtration à 0,45 µm et acidification

⁽⁹⁾ X = somme des halogènes (Cl + Br + F) habituellement exprimée en équivalent-chlore

⁽¹⁰⁾ PCB = somme des 6 isomères 28, 52, 101, 138, 153 et 180 multipliée par 4.3

Annexe 7 : Exigences de qualité pour l'eau de boisson en Suisse et dans l'UE

A : Microbiologie

Exigences de qualité pour l'eau de boisson. A : Microbiologie						
Micro-organisme	Unité ⁽¹⁾	Valeur communément admise (MSDA)	Suisse		Union européenne	
			Valeur de tolérance (OHyg) ⁽²⁾	Valeur limite (OHyg) ⁽²⁾	Paramètre indicateur ⁽³⁾	Valeur paramétrique ⁽³⁾
Germes aérobies mésophiles (eau de boisson non traitée)	UFC		100 / ml à la source ; 300 / ml dans le réseau			
Germes aérobies mésophiles (eau de boisson traitée)	UFC		20 / ml après le traitement ; 300 / ml dans le réseau			
Germes aérobies mésophiles (eau minérale)	UFC		100 / ml à la source			
Teneur en colonies à 22 °C (eau livrée au consommateur)	nombre				Aucun changement anormal	
Teneur en colonies à 22 °C (eau minérale en récipients)	nombre					100 / ml
Teneur en colonies à 36 °C (eau minérale en récipients)	nombre					20 / ml
Escherichia coli	UFC		nd / 100 ml ⁽⁴⁾			
Escherichia coli (eau livrée au consommateur)	nombre					0 / 100 ml ⁽⁵⁾
Escherichia coli (eau minérale en récipients)	nombre					0 / 250 ml ⁽⁵⁾
Bactéries coliformes (eau livrée au consommateur)	nombre				0 / 100 ml ⁽⁵⁾	
Entérocoques	UFC		nd / 100 ml ⁽⁴⁾			
Entérocoques (eau livrée au consommateur)	nombre					0 / 100 ml ⁽⁵⁾
Clostridium perfringens (eau livrée au consommateur)	nombre				0 / 100 ml ⁽⁵⁾	
Pseudomonas aeruginosa (eau minérale)	UFC / nombre		nd / 100 ml à la source ; nd / 100 ml dans les récipients			0 / 250 ml
Pseudomonas aeruginosa (eau potable en récipients)	UFC /		nd / 100 ml dans les récipients			
Salmonella ssp (eau de boisson)	UFC			nd / 5 litres		

⁽¹⁾ En Suisse, l'unité est [UFC] = unités formant colonie ; concernant l'Union européenne, on utilisera le terme de « nombre », l'unité dépendant de la méthode d'analyse.

⁽²⁾ OHyg : Ordonnance sur les exigences en matière d'hygiène et de microbiologie relatives aux denrées alimentaires, aux objets usuels, aux locaux, aux installations et au personnel (ordonnance sur l'hygiène) du 26.06.95 (Etat au 11 juillet 2000).

⁽³⁾ Directive 98/83/CE du Conseil de l'Union européenne du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine.

⁽⁴⁾ nd = non décelable dans 100 ml d'eau, à la source ainsi que dans le réseau pour les eaux de boisson non traitée, dans le réseau pour les eaux de boisson traitée, dans les récipients pour les eaux potables vendues en récipients, ainsi qu'à la source et dans les récipients pour les eaux minérales.

⁽⁵⁾ la directive européenne ne distingue pas entre eau traitée et eau non traitée.

B : Paramètres chimiques

Exigences de qualité pour l'eau de boisson. B : Paramètres chimiques et physico-chimiques						
		Suisse			Union européenne	
Paramètre, Substance	Unité	Valeur communément admise (MSDA) ⁽¹⁾	Valeur de tolérance (OSEC) ⁽²⁾	Valeur limite (OSEC) ⁽²⁾	Paramètre indicateur ⁽³⁾	Valeur paramétrique ⁽³⁾
Param. organoleptiques						
Couleur		sans			Acceptable pour les	
Odeur		sans			consommateurs	
Saveur		sans			et aucun change-	
Turbidité	UT/F	< 0.5 (eau non traitée) < 0.2 (eau filtrée)	1		ment anormal	< 1 (après traitement des eaux)
Paramètres physico-chimiques						
Conductivité électrique	µS/cm	200–800 µS/cm (25 °C)			2500 µS/cm (20 °C)	
pH		> 6.8 et < 8.2			≥ 6.5 et ≤ 9.5	
Température	°C	8–15				
Composants minéraux						
Aluminium	mg/l	< 0.05	0.2		0.2	
Ammonium (NH ₄ ⁺ + NH ₃)	mg NH ₄ /l	< 0.05 ⁽⁴⁾	0.1 (cond. oxiques) 0.5 (cond. anoxiques)		0.5	
Antimoine	mg/l					0.005
Argent	mg/l		0.1			
Arsenic	mg/l	< 0.002 ⁽⁴⁾		0.05		0.01
Bore	mg/l					1
Cadmium	mg/l	< 0.0005		0.005		0.005
Bromate	mg/l		0.01			0.01
Chlorate	mg/l		0.2			
Chlorite	mg/l		0.2			
Chlore libre	mg/l		0.1			
Chlore combiné	mg/l	< 0.2				
Chlorure	mg/l	< 20 ⁽⁴⁾			250	
Chrome(VI)	mg/l	< 0.001 ⁽⁴⁾		0.02		
Chrome	mg/l					0.05 (au robinet)
Cuivre	mg/l	< 0.005 (à la source) < 0.02 (au robinet)	1.5			2 (au robinet)
Cyanure	mg/l			0.05		0.05
Dioxyde de chlore	mg/l		0.05			
Fer	mg/l	< 0.05 (dissous) ⁽⁴⁾	0.3 (total)		0.2	
Fluorure	mg/l	< 0.5	1.5			1.5
Hydrazine	mg/l			0.005		
Manganèse	mg/l	< 0.02 (dissous) ⁽⁴⁾	0.05 (total)		0.05	
Mercure	mg/l	< 0.0001		0.001		0.001
Nickel	mg/l					0.02 (au robinet)

Exigences de qualité pour l'eau de boisson. B : Paramètres chimiques						
Paramètre, Substance	Unité	Suisse			Union européenne	
		Valeur communément admise (MSDA) ⁽¹⁾	Valeur de tolérance (OSEC) ⁽²⁾	Valeur limite (OSEC) ⁽²⁾	Paramètre indicateur ⁽³⁾	Valeur paramétrique ⁽³⁾
Nitrate	mg NO ₃ /l	< 25	40			50
Nitrite	mg NO ₂ /l	< 0.01	0.1			0.5
Ozone	mg/l		0.05			
Phosphates	mg P/l	< 0.05	1 (si ajoutés à l'eau chaude)			
Plomb	mg/l	< 0.001		0.01		0.01 (au robinet)
Potassium	mg/l	< 5				
Sélénium	mg/l	< 0.001		0.01		0.01
Silicates	mg Si/l		5 (si ajoutés)			
Sodium	mg/l	< 20 ⁽⁴⁾			200	
Sulfates	mg/l	< 50 ⁽⁴⁾			250	
Sulfures		Non décelable par l'odeur	Non décelable par l'odeur			
Zinc	mg/l	< 0.01 (à la source) < 0.1 (au robinet)	5			
Paramètres globaux						
Carbone organique dissous (COD)	mg C/l	< 1				
Carbone organique total (COT)	mg C/l				Aucun changement anormal	
Oxydabilité	mg/l	< 3 (mg KMnO ₄ /l)			5 (mg O ₂ /l)	
Composés organiques						
Acide éthylène-diamine-tétracétique (EDTA)	µg/l		5	200		
Acide nitrilotriacétique (NTA)	µg/l		3	200		
Acrylamide	µg/l					0.1
Agents tensioactifs	µg/l		100 (total)			
Benzène	µg/l		1			1
Benzo(a)pyrène	µg/l	< 0.01				0.01
Bromodichlorométhane	µg/l			15		
Chlorure de vinyle	µg/l					0.5
Dibromochlorométhane	µg/l			100		
Dichloro-1,2-éthane	µg/l			3		3.0
Dichloro-1,1-éthène	µg/l			30		
Dichloro-1,2-éthène	µg/l			50		
Dichlorométhane	µg/l			20		
Epichlorhydrine	µg/l					0.1
Hexane	µg/l		1000			
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH)	µg/l	< 0.1	0.2 (Σ de 6 substances spécifiées)			0.1 (Σ de 4 subs. spécifiées)

Exigences de qualité pour l'eau de boisson. B : Paramètres chimiques						
Paramètre, Substance	Unité	Suisse			Union européenne	
		Valeur communément admise (MSDA) ⁽¹⁾	Valeur de tolérance (OSEC) ⁽²⁾	Valeur limite (OSEC) ⁽²⁾	Paramètre indicateur ⁽³⁾	Valeur paramétrique ⁽³⁾
Hydrocarbures halogénés adsorbables (AOX)	µg Cl/l	< 5				
Hydrocarbures halogénés volatils (HHV)	µg Cl/l	< 1 (somme) < 0.1 (par substance)	20 (si l'eau a été chlorée) 8 (provenant de l'environnement)			
Hydrocarbures solubles	µg/l	< 0.1 (par substance)	1			
Hydrocarbures peu solubles	µg/l	< 2	20			
Pesticides et substances analogues	µg/l		0.5 (somme) 0.1 (par substance)			0.5 (somme) 0.1 (par substance)
Phénols	µg/l	< 0.5 (par substance)	5 (par substance)			
Phénols entraînés à la vapeur d'eau	µg/l	< 5	10 (calculés en phénol)			
Tétrachloroéthène	µg/l			40		10 ⁽⁶⁾
Tétrachlorométhane	µg/l			2		
Tribromométhane	µg/l			100		
Trichloro-1,1,1-éthane	µg/l			2000		
Trichloroéthène	µg/l			70		10 ⁽⁶⁾
Trichlorométhane	µg/l			40		
Trihalométhanes	µg/l					100 (Σ de 4 subs. spécifiées)
Radionucléides						
Césium	Bq/l		10 ⁽⁵⁾	1000 ⁽⁵⁾		
Carbone 14	Bq/l		200 ⁽⁵⁾	10'000 ⁽⁵⁾		
Iode	Bq/l		10 ⁽⁵⁾	500 ⁽⁵⁾		
Plutonium et transplutoniums	Bq/l		0.1 ⁽⁵⁾	20 ⁽⁵⁾		
Strontium	Bq/l		1 ⁽⁵⁾	125 ⁽⁵⁾		
Séries de l'uranium et du thorium	Bq/l			1 (dépend du nucléide) ⁽⁵⁾		
Tritium	Bq/l		1000 ⁽⁵⁾	10'000 ⁽⁵⁾	100	
Dose totale	mSv/an				0.1	

(1) MSDA : Manuel suisse des denrées alimentaires, chap. 27A : Eau de boisson, 1999 (état janvier 2001).

(2) OSEC : Ordonnance sur les substances étrangères et les composants dans les denrées alimentaires (ordonnance sur les substances étrangères et les composants) du 26 juin 1995, état au 22 février 2000.

(3) Directive 98/83/CE du Conseil de l'Union européenne du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine.

(4) La géologie peut justifier des valeurs plus élevées.

(5) Concernant les radionucléides, l'OSEC ne fixe pas explicitement de valeurs pour l'eau de boisson. Les valeurs reproduites ici concernent les denrées alimentaires en général.

(6) Somme des concentrations en tétrachloroéthène et trichloroéthène.

Index

1 Liste des abréviations

AAS	Atomic absorption spectrometry (cf. SAA)
AES	Atomic emission spectrometry
AFNOR	Association française de normalisation
AMS	Accelerator mass spectrometry = spectrométrie de masse avec accélérateur
AOX	Somme des composés halogénés adsorbables (exprimée en [$\mu\text{g Cl/l}$])
ASTM	American society for testing and materials
BTEX	Benzène, toluène, ethylbenzène et xylènes
CI	Chromatographie ionique (cf. IC)
CID	Carbone inorganique dissous (cf. DIC)
CIT	Carbone inorganique total (cf. TIC)
COD	Carbone organique dissous (cf. DOC)
COT	Carbone organique total (cf. TOC)
COV	Composés organiques volatils (cf. VOC)
CT	Tétrachlorométhane (Tétrachlorure de carbone, angl. Carbon tetrachloride)
DBO	Demande biologique en oxygène
DCM	Dichlorométhane ou chlorure de méthylène
DCO	Demande chimique en oxygène
DIC	Dissolved inorganic carbon (cf. CID)
DEHP	Di-(2-ethylhexyl)-phtalate
DIN	Deutsche Industrie Normen
DNAPL	Dense non aqueous phase liquid = liquide en phase non aqueuse, plus lourd que l'eau
DOC	Dissolved organic carbon (cf. COD)
EDB	1,2-dibrométhane
EDC	1,2-dichloréthane
EDTA	Acide éthylènediaminetétracétique
EPA	cf. US EPA
FTU	Formazin turbidity unit (cf. UT/F et TE/F)
GC	Chromatographie en phase gazeuse
GCMS	Chromatographie en phase gazeuse avec spectrométrie de masse
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques (cf. PAH)
HDPE	High density polyethylene (cf. PE-HD)
HHV	Hydrocarbures halogénés volatils
HH	Hydrocarbures halogénés
HPLC	High pressure liquid chromatography = chromatographie liquide à haute performance
IC	Ion chromatography (cf. CI)
ICP	Inductively coupled plasma spectrometry = spectrométrie d'émission plasma à couplage inductif
ISO	International standard organisation
LCF	Chromatographie liquide couplée à un fluorimètre
LEaux	Loi sur la protection des eaux du 24.01.91
LLC	Low level counting = comptage de désintégration radioactive à bas niveau
LNAPL	Light non aqueous phase liquid = liquide en phase non aqueuse, plus léger que l'eau
MDA	cf. MSDA
MSDA	Manuel suisse des denrées alimentaires

MS	Mass spectrometry (cf. SM)
MTBE	Tert-butylméthyléther
NAPL	Non aqueous phase liquid = liquide en phase non aqueuse
NTA	Acide nitrilotriacétique
NTU	Nephelometric turbidity unit
OEaux	Ordonnance sur la protection des eaux du 20.10.98
OFEFP	Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage
OHyg	Ordonnance sur l'hygiène du 26.06.95
OMS	Organisation mondiale de la santé (cf. WHO)
OPEL	Ordonnance sur la protection des eaux contre les liquides pouvant les polluer du 01.07.98
OSEC	Ordonnance sur les substances étrangères et les composants dans les denrées alimentaires du 26.06.95
OSites	Ordonnance sur l'assainissement des sites pollués du 26.08.98
PAH	Polycyclic aromatic hydrocarbons (cf. HAP)
PCB	Diphényles polychlorés et
PCE	Perchloréthylène ou tétrachloréthène (cf. TeCE et PER)
PCP	Pentachlorophénol
PE	Polyéthylène
PE-HD	Polyéthylène haute densité (dur), (cf. HDPE)
PE-LD	Polyéthylène basse densité (mou)
Per	Tétrachloréthène (cf. PCE et TeCE)
PET	Téréphtalate de polyéthylène
PFA	Perfluoralcoxy-copolymère
PP	Polypropylène
PTFE	Polytétrafluoroéthylène = téflon
PVC	Polychlorure de vinyle (dur = non plastifié ; mou = plastifié)
SAA	Spectrométrie d'absorption atomique
SAK 254	Coefficient d'absorption spectrale UV à 254 nm
SM	Spectrométrie de masse (cf. MS)
SSH	Société suisse d'hydrogéologie
TCE	Trichloréthène (cf. Tri)
TeCE	Tétrachloréthène ou perchloréthylène (cf. PCE et Per)
TE/F	Trübungseinheit / formazin (cf. UT/F et FTU)
TIC	Total inorganic carbon (cf. CIT)
TOC	Total organic carbon (cf. COT)
Tri	Trichloréthène (cf. TCE)
US EPA	United States environment protection agency = Agence de protection de l'environnement des Etats Unis
UT/F	Unité de turbidité par référence à la formazine (cf. FTU et TE/F)
VOC	Volatile organic compound (cf. COV)
WHO	World health organisation (cf. OMS)

2 Liste des figures

Figure 1 : Schémas de divers tubes échantillonneurs	14
Figure 2 : Pompes particulières	17
Figure 3 : Cellules d'échantillonnage à dialyse et à diffusion	19
Figure 4 : Diamètre des divers types de particules et techniques de filtration	29
Figure 5 : Systèmes de filtration de terrain	63

3 Liste des tableaux

Tableau 1 : Check-list du matériel d'échantillonnage habituel	21
Tableau 2 : Effets possibles des matières composant le matériel d'échantillonnage	24
Tableau 3 : Types de tests par kits d'analyses	56

4 Références bibliographiques

- Aeschbach-Hertig, W., Peeters, F., Beyerle, U. & Kipfer, R. (1999) : Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters. *Water Resour. Res.* 35, 2779–2792.
- Aeschbach-Hertig, W., Imboden, D.M., Baur, H., Graf, T. & Kipfer, R. (2000) : A mass spectrometric system for the analysis of noble gases and tritium from water samples. *Env. Sci. Technol.* 34, 2042–2050.
- AFNOR, Association française de normalisation (1997) : *Qualité de l'eau. – Tome 1 : Terminologie, échantillonnage et évaluation des méthodes*, 2^{ème} édition. AFNOR, Paris, 376 pp.
- APHA (1992) : *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 18th ed., American Public Health Ass., Washington D.C.
- ASTM (1986) : *Standard guide for sampling groundwater monitoring wells*, D4448-85a. American society for testing and materials, Philadelphia.
- Balderer W. (1985) : *Sondierbohrung Böttstein. Ergebnisse der Isotopenuntersuchungen zur hydrogeologischen Charakterisierung der Tiefengrundwässer*. Bericht NTB 85-06, Nagra, Baden.
- Barber, C. & Briegel, D. (1987) : A method for the in-situ determination of dissolved methane in groundwater in shallow aquifers. *Journal of Contaminant Hydrology* 2, 51–60.
- Barcelona, M.J., Helfrich, J.A. & Garske, E.E. (1985) : Sampling tubing effects on groundwater samples. *Analytical Chemistry*, 57 (2), 460 et 57 (13), 2752.
- Barczewski, B. & Marschall, P. (1992) : Development and application of a lightfibre fluorometer for tracer tests. In : Hötzl, H. & Werner, A. (ed.) : *Tracer Hydrology*. Balkema, Rotterdam / Brookfield, 33–39.
- Behrens, H. (1988) : Quantitative Bestimmung von Uranin, Eosin und Pyranin in Gemischen mittels Fluoreszenzmessung bei definierten pH-Werten. *Steir. Beitr. Hydrogeol.*, 39, 117–129.
- Behrens, H., Leibundgut, Ch., Theodoratos, P. & Vitoriu-Georgouli, A. (1986) : Tracing with fluorescent tracers. *Steir. Beitr. Hydrogeol.*, 37, 235–247.
- Behrens, H. & Teichmann, G. (1982) : Neue Ergebnisse über den Lichteinfluss auf Fluoreszenztracer. *Beitr. Geologie Schweiz – Hydrol.*, 28 (I), Kümmerly + Frey, Bern, 64–77.
- Behrens, H. & Teichmann, G. (1989) : Lichtempfindlichkeit von Pyranin, Uranin und Eosin in Abhängigkeit vom pH-Wert. – *Jahresber. 1988*, Inst. Hydrol. Neuherberg, GSF-HY, 38/88, 235–242.
- Bührer, H. (1975) : *Z. Hydrol.* 37, 332–346
- Clark, P. & Fritz, P. (1997) : *Environmental isotopes in hydrogeology*. – Lewis Publishers, New York.
- Davis, G.B., Barber, C., Briegel, D., Power, T.R. & Patterson, B.M. (1992) : Sampling groundwater quality for inorganics and organics – Some old and new ideas. *Proc. International Drill'92 Conf.*, Perth W.A., oct. 1992, 24.1–24.9.
- Dehnert, J., Kuhn, K., Freyer, K. & Treutler, H.C. (2000) : Überwachung des hydraulischen Kriteriums bei der Grundwasserprobenahme. *Wasser und Abfall* 1–2, 2000, 24–30.
- DFI (1983) : *Directives fédérales concernant l'analyse des eaux usées et des eaux de surface*. Département fédéral de l'intérieur, Berne.
- DVWK, Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau (1990) : Einflüsse von Messstellen-ausbau und Pumpenmaterialien auf die Beschaffenheit einer Wasserprobe – *Mitteilungen* 20, 141 S.
- DVWK, Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau (1991) : *Grundwasser Redoxpotentialmessung und Probenahmegeräte – I. Redoxpotential Messungen im Grundwasser. II. Grundwasser-Entnahmegeräte*. Schriften 84. Verlag P. Parey, Hamburg, 182 S.
- DVWK, Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau (1992) : *Entnahme und Untersuchungsumfang von Grundwasserproben*. DK 556.32.001.5, DK 543.3.053. *Regeln zur Wasserwirtschaft* 128. Verlag P. Parey, Hamburg, 36 S.
- DVWK, Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau (1994) : *Grundwasser-meßgeräte*. Schriften 107. Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH, Bonn, 241 S.

- Freeze, R.A. & Cherry, J.A. (1979) : Groundwater. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 604 pp.
- Fritz, P. & Fontes, J.Ch. (eds.) (1980) : Handbook of Environmental Isotope Geochemistry vol. 1 – The Terrestrial Environment. Elsevier, Amsterdam.
- Gillham, R.W. & O'Hannesin, S.F. (1994) : Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron. *Ground Water* 32(6), 958–967.
- Herzog, B., Pennino, J. & Nielsen, G. (1991) : Practical handbook of ground-water monitoring. In David M. Nielsen, Ed., Lewis Publishers, Chelsea.
- IAEA (ed.) (1992) : Isotopes of Noble Gases as Tracers in Environmental Studies, Proceedings of a consultants meeting, Vienna.
- ISO 5667-2 (1991) : Qualité de l'eau – Echantillonnage – Partie 2 : Guide général sur les techniques d'échantillonnage. Org. Internat. de normalisation, Genève, 10 pp.
- ISO 5667-3 (1994) : Qualité de l'eau – Echantillonnage – Partie 3 : Guide général pour la conservation et la manipulation des échantillons. Org. internat. de normalisation, Genève, 29 pp.
- ISO 5667-11 (1993) : Qualité de l'eau – Echantillonnage – Partie 11 : Guide général pour l'échantillonnage des eaux souterraines. Org. Internat. de normalisation, Genève, 10 pp.
- Käss, W. (1998) Tracing technique in geohydrology. A.A. Balkema, Rotterdam, xvi + 581 p., 276 fig., 40 tabl., CD-ROM, 17,5 x 25 cm. ISBN 90-5410-444-9.
- Kemmer, F.N. (1979) : Manuel de l'eau. Tech. & Doc., Lavoisier, Paris.
- Landeshydrologie (1982) : Handbuch für die Abflussmengenmessung. – Schweizerischer Bundesamt für Umweltschutz, Mitteilung Nr 4, Bern.
- Lutz, Th. & Parriaux, A. (1988) : The Identification of Uranine in Natural Water by High Performance Liquid Chromatography (HPLC). – Steir. Beitr. z. Hydrogeologie, 39, 141–147 pp., Graz.
- Mazor, E. (1991) : Applied chemical and isotopic groundwater hydrology. – Open University Press, Buckingham, UK, 275 pp.
- Matthess, G. (1972) : Die Beschaffenheit des Grundwassers. Lehrbuch der Hydrogeologie, Bd 2. Gebr. Borntraeger, Berlin / Stuttgart.
- MSDA, Manuel suisse des denrées alimentaires (1999) : Chap. 27A. Eau de boisson (état janvier 2001).
- Moser, H. & Rauert, W. (1980) : Isotopenmethoden in der Hydrogeologie, Lehrbuch der Hydrogeologie, Band 8. Gebr. Borntraeger, Berlin / Stuttgart.
- OFEFP, Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage (2003) : Prélèvements d'eau souterraine en relation avec les sites pollués. Sites contaminés, estimation de la mise en danger. L'environnement pratique, Berne, 28 pp.
- OFEFP, Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage (2000a) : Méthodes d'analyse pour échantillons solides et aqueux provenant de sites pollués et de matériaux d'excavation. L'environnement pratique, OFEFP, Berne, 53 pp.
- OFEFP, Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage (2000b) : Cahier des charges pour l'investigation technique des sites pollués. L'environnement pratique, OFEFP, Berne, 25 pp.
- OFEFP, Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage (1996) : NTA dans les eaux. – Cahier de l'environnement N°264, OFEFP, Berne, 65 pp.
- OMS/WHO, Organisation Mondiale de la Santé (1994) : Directives de qualité pour l'eau de boisson, Vol. 1 – Recommandations. OMS, Genève, 129 pp.
- OMS/WHO, Organisation Mondiale de la Santé (1998) : Directives de qualité pour l'eau de boisson, Vol. 3 – Contrôle de la qualité de l'eau de boisson destinée à l'approvisionnement des petites collectivités. OMS, Genève, 238 pp.
- Parriaux, A. & Bensimon, M. (1990) : Some rules for the design and the management of observation networks for groundwater resources. *Memoires of the 22nd Congress of IAH, Lausanne Vol. XXII, 719–727.*
- Parriaux, A., Liskay, M., Müller, I. & della Valle, G. (1988) : Guide pratique pour l'usage des traceurs artificiels en hydrogéologie. Soc. Géol. Suisse, Groupe des Hydrogéologues. 51 pp.

- Patterson, B.M., Power, T.R. & Barber, C. (1993) : Comparison of two integrated methods for the collection and analysis of volatile compounds in ground water. *GWMR* 1993, 118–123.
- Pearson, F.J., Balderer, W., Loosli, H.H., Lehmann, B.E., Matter, A., Peters, T.J., Schmassmann, H. & Gautschi, A. (1991) : Applied Isotope Hydrogeology – A Case Study in Northern Switzerland, *Studies in Environmental Science* 43, Elsevier, Amsterdam.
- Rodier, J. (1984) : L'analyse de l'eau – Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. Bordas, Paris.
- Rommel, K. (1980) : Die kleine Leitfähigkeits-Fibel – Einführung in die Konduktometrie für Praktiker. WTW GmbH, Weilheim, Deutschland.
- Ronen, D., Magaritz, M. & Levy, I. (1986) : A multi-layer sampler for the study of detailed hydrochemical profiles in groundwater. *Wat. Res.* 20 (3), 311–315.
- Rossi, P., Doerfliger, N., Kennedy, K., Müller, I. & Aragno, M. (1998) : Bacteriophages as surface and groundwater tracers. – *Hydrology and Earth System Sciences*, 2(1), 101–110.
- Scaif, M.R., McNabb, J.F., Dunlap, W.J., Cosby, R.C. & Freyberger, J. (1981) : Manual of groundwater sampling procedures. NWWA/EPA series, National Water Well Association, Dublin.
- Schnegg, P. & Doerfliger, N. (2000) : An inexpensive flow-through field fluorometer – Description de la méthode. <http://www-geol.unine.ch/geomagnetisme/tract.html>.
- Schudel, B., Biaggi, D., Derve, T., Kozel, R., Müller, I., Henning Ross, Y & Schindler, U. (2002) : Praxishilfe. Einsatz künstlicher Tracer in der Hydrogeologie. – Schweizerische Gesellschaft für Hydrogeologie, 80 S.
- Selent, K.D. & Grupe, A. (1998) : Die Probenahme von Wasser, ein Handbuch für die Praxis. R. Oldenbourg Verlag, München, Wien, 242 S.
- Sherwood Lollar, B., Frappe, S.K. & Weise, S.M. (1994) : New sampling devices for environmental characterisation of groundwater and dissolved gas chemistry (CH₄, N₂, He). *Environ. Sci. Technol.* 28 (13), 2423–2427.
- Steinmann, P. & Shotyk, W. (1996) : Sampling anoxic pore waters in peatlands using « peepers » for in-situ filtration. *Fresenius J. Anal. Chem.* 354, 709–713.
- Stute, M. & Schlosser, P. (2000) : Atmospheric noble gases. In : Cook, P. & Herczeg, A.L. (ed.) : Environmental tracers in subsurface hydrology. Kluwer Academic Publishers, Boston, 349–377.
- Surbeck, H. (1996) : A Radon-in-water monitor based on fast gas transfer membranes. *Int. conf. Technologically enhanced natural radioactivity (TENR) caused by non-uranium mining*. October 16–19 1996, Szczyrk, Poland.
- Surbeck, H., (1995) : Determination of natural radionuclides in drinking water ; a tentative protocol. *The Science of the Total Environment* 173/174, 91–99.
- Surbeck, H., (2000) : Alpha spectrometry sample preparation using selectively adsorbing thin films. *Applied Radiation and Isotopes* 53, 97–100.
- Thierrin, J., Davis, G.B. & Barber, C. (1995) : A ground water tracer test with deuterated compounds for monitoring in-situ biodegradation and retardation of aromatic hydrocarbons. *Ground Water* 33 (3), 469–475.
- US EPA (1991) : Ground Water Monitoring, chapter 11 of SW-846 U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- Vuataz F.D. & Bianchetti G. (1992) : Protocole d'échantillonnage et de mesures des eaux, 2e éd. Rapport CRSFA 92.21, 17 pp., non publié.
- Wilson, N. (1995) : Soil and ground water sampling. – CRC Lewis Publishers, Boca Raton / London / Tokyo, 188 p.
- Wittwer, C. (1986) : Sondierbohrungen Böttstein, Weiach, Riniken, Schafisheim, Kaisten, Leuggern – Probenahmen und chemische Analysen von Grundwässern aus den Sondierbohrungen. Bericht NTB 85-49, Nagra, Baden.