



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
جامعة أمحمد بوقرة بومرداس  
Université M'hamed Bougara de Boumerdes



كلية التكنولوجيا  
Faculté de Technologie

قسم هندسة الطرائق  
Département de Génie des procédés

Polycopié de cours

# Analyse de l'eau et Techniques de Prélèvements et d'Echantillonnage

Elaboré par :

**AMROUCHE Dahbia**

Maître de Conférences Classe A (UMBB)

Année universitaire : 2024/2025

## Avant-propos

### Objectifs de l'enseignement :

Cette thématique permet de fournir des méthodes simples à mettre en œuvre, qui intègrent les évolutions des techniques d'échantillonnage et d'analyse et qui répondent aux besoins de l'analyse de l'eau.

Ce cours est structuré en treize chapitres qui couvrent le programme officiel de l'enseignement supérieur de la matière pour les étudiants de première année master Ingénierie et gestion de l'eau (S1).

Ce cours couvre également le contenu de certains modules pour les étudiants de génie de l'environnement, chimie de l'environnement, génie alimentaire, génie chimie, écologie et chimie des eaux.

**Matière :** Analyse de l'eau et Techniques de Prélèvements et d'échantillonnage

**Master 1/Semestre 1 :** Ingénierie & gestion de l'eau

**Unité d'enseignement :** UEM 1.1

**Connaissances préalables recommandées :** Techniques analytiques

**Mode d'évaluation :** Contrôle continu : 40 % ; Examen : 60 %.

### Contenu de la matière :

1. Métrologie en chimie **(1 semaine)**
2. Objectifs des analyses environnementales, Les matrices analysées chimie **(1 semaine)**
3. Spécification des exigences analytiques **(1 semaine)**
4. Les différents types d'échantillonnage et les erreurs relatives à la procédure d'échantillonnage **(1 semaine)**
5. Stratégie d'échantillonnage et d'analyse des eaux **(1 semaine)**
6. Matériel et techniques de prélèvement, analyses sur terrain (in situ), conditionnement des échantillons, analyses au laboratoire, après prélèvement **(1 semaine)**
7. Echantillonnage et analyse des sols et sédiments **(1 semaine)**
8. Les polluants des sols, Protocole d'échantillonnage **(1 semaine)**
9. Préparation des échantillons à analyser **(1 semaine)**
10. Méthodes analytiques de laboratoire **(2 semaines)**
11. Les techniques d'analyse chimique – polluants concernés **(2 semaines)**
12. Fiabilité et validité des résultats d'analyses **(1 semaine)**
13. Limite de détection de la méthode (LDM), Précision, linéarité de la méthode, Critères d'acceptation des données, communication des données **(1 semaine)**

# Table des matières

## Chapitre 1. Métrologie en chimie

1.1. Métrologie	1
1.2. Traçabilité	2
1.3. Vocabulaire en métrologie	2
1.3.1. Matériau de référence	2
1.3.2. L'étalonnage	2
1.3.3. Moyen de mesure	2
1.3.4. La Méthode	2
1.3.5. La Main d'œuvre	3
1.3.6. Le Milieu	3
1.3.7. Mesurage (mesure)	3
1.3.8. Mesurande	3
1.3.9. Résultat d'un mesurage (résultat d'une mesure)	3
1.3.10. Fidélité	3
1.3.11. Répétabilité	4
1.3.12. Reproductibilité	4
1.3.13. Justesse	4
1.3.14. Biais	5
1.3.15. Exactitude de mesure	5
1.3.16. Erreur de mesure	5
1.3.17. Incertitude de mesure	6
1.4. Validation d'une méthode d'analyse	7
1.5. Le Système International d'Unités SI	7

## Chapitre 2. Objectifs de l'analyse environnementale et les matrices analysées

2.1. L'environnement	8
2.2. Les polluants	8
2.2.1. Polluants primaires	8
2.2.2. Polluants secondaires	8
2.3. Les systèmes environnementaux et analyse	8
2.3.1. Le système anthropique	8
2.3.2. Le système environnemental	9
2.3.3. Chaîne de mesure	9
2.3.3.1. Lexique pour le prélèvement/échantillonnage	9
2.3.3.2. Analyse environnementale	10
2.4. Objectifs de l'analyse environnementale	10
2.5. Etude de la performance de l'analyse environnementale	11
2.6. Les matrices analysées	12
2.6.1. Eaux	12
2.6.2. Les sédiments	12
2.6.3. Les sols, boues et composts	13
2.6.3.1. Les sols	13
2.6.3.2. Les boues	13

2.6.3.3. Les composts	13
2.6.4. Echantillons biologiques	14
2.6.5. Echantillon atmosphérique	15
2.6.5.1. La contamination de l'atmosphère	15
2.6.5.2. Méthodes d'échantillonnage	16
2.6.6. Le système humain	18
<b>Chapitre 3. Spécification des exigences analytiques</b>	
3.1. Contrôle qualité (CQ)	19
3.2. Spécifications	19
3.2.1. Définition des spécifications	19
3.2.2. Conformité aux spécifications	19
3.2.3. Justification des spécifications	20
3.3. Spécification des exigences analytiques	20
3.4. Stratégie analytique	21
3.5. La tâche analytique	21
<b>Chapitre 4. Les différents types d'échantillonnage et les erreurs relatives à la procédure d'échantillonnage</b>	
4.1. Echantillonnage	23
4.2. Objectif de l'échantillonnage	23
4.3. Les différents types d'échantillonnage	23
4.3.1. Échantillonnage ponctuel ou instantané	24
4.3.2. Échantillonnage composite	24
4.3.3. Échantillonnage intégré (pondéré selon le débit)	27
4.4. Les erreurs relatives à la procédure d'échantillonnage	29
<b>Chapitre 5. Stratégies d'échantillonnage et d'analyse des eaux</b>	
5.1. Stratégies d'échantillonnage des eaux	31
5.1.1. L'échantillonnage systématique	31
5.1.2. L'échantillonnage aléatoire	31
5.1.3. L'échantillonnage au jugement (discrétionnaire)	32
5.1.4. Échantillonnage au hasard	32
5.1.5. Échantillonnage stratifié	33
5.1.6. Échantillonnage en continu	33
5.2. Stratégies d'analyse des eaux	34
<b>Chapitre 6. Techniques de prélèvement de l'eau</b>	
6.1. Matériels et techniques de prélèvement	36
6.1.1. Matériels de flaconnage	36
6.1.2. Techniques de prélèvement	37
6.1.2.1. Choix du lieu et du point d'échantillonnage	37
A. Dans le cas d'un lac ou d'une retenue d'eau	37
B. Dans le cas d'une eau souterraine	38
C. Dans le cas de prélèvement à un robinet	38
6.1.2.2. Prélèvements	39

A. Identification et information	39
B. Manipulation des contenants	39
C. Règles à suivre lors d'échantillonnage	40
D. Protocole de prélèvements	41
6.1.2.3. Principaux renseignements à fournir pour une analyse d'eau	44
6.2. Analyse sur terrain (in situ, Au point de prélèvement)	44
6.3. Conditionnement des échantillons et transport	45
6.4. Analyse au laboratoire, après prélèvement (Dans le temps)	46

## **Chapitre 7. Echantillonnage et analyse du sol et sédiments**

7.1. Le sol et sédiments	47
7.2. Echantillonnage du sol	48
7.2.1. Évaluation préliminaire	48
7.2.2. Campagne d'échantillonnage	48
7.2.2.1. Objectifs d'échantillonnage	48
7.2.2.2. Patron d'échantillonnage	49
7.2.2.2.1. Localisation des échantillons en plan	49
A. Ciblé	49
B. Aléatoire simple	49
C. Aléatoire Systématique	49
D. Subjectif ou mixte	49
7.2.2.2.2. Localisation en coupe	50
7.2.2.2.3. Types d'échantillons	52
A. L'échantillon ponctuel	52
B. L'échantillon composé	52
7.2.2.2.4. Choix du type d'échantillon	52
7.3. Analyse du sol	53
7.3.1. Les principaux paramètres à analyser	53
7.3.1.1. Paramètres physiques	53
7.3.1.2. Paramètres physico-chimiques	53
7.3.1.3. Paramètres biologiques	54
7.3.2. La méthode d'analyse	54

## **Chapitre 8. Les polluants du sol et protocole d'échantillonnage**

8.1. La nature des polluants du sol	55
8.1.1. Pollution inorganique	55
8.1.1.1. Métaux lourds et métalloïdes associés	55
8.1.1.2. Autres polluants inorganiques	55
8.1.2. Polluants organiques peu volatils	56
8.1.2.1. Composés solubles dans l'eau	
8.1.2.2. Composés peu solubles dans l'eau ou adsorbables sur sol	56
8.1.3. Polluants organiques volatils	56
8.1.3.1. Composés plus denses que l'eau	56
8.1.3.2. Composés moins denses que l'eau	56
8.2. Protocole d'échantillonnage pour l'analyse des polluants	56
8.2.1. Echantillonnage du sol pour l'analyse des composés organiques peu volatils (COPV)	56

8.2.1.1. Composés solubles dans l'eau	57
8.2.1.2. Composés peu solubles dans l'eau ou adsorbables sur sol	57
8.2.2. Echantillonnage du sol pour l'analyse des composés inorganiques	57
8.2.3. Echantillonnage du sol pour l'analyse des composés organiques volatils (COV)	57
8.2.4. Echantillonnage du sol pour l'analyse des composés biologiques et microbiologiques	61
8.2.4.1. Pour les composés microbiologiques	61
8.2.4.2. Pour les composés biologiques	61
8.3. Préparation de l'échantillon sur site	62
8.3.1. Le choix du conteneur	62
8.3.2. Conservation et transport des échantillons du sol	62
8.4. Préparation du sol pour les différentes analyses	65
8.4.1. Le séchage	65
8.4.2. Réduction des agrégats, broyage, tamisage	65
8.4.3. Échantillonnage des sols au laboratoire	65

## Chapitre 9. Préparation des échantillons à analyser

9.1. Stratégie analytique	66
9.2. Classification des techniques analytiques selon la nécessité d'un prétraitement des échantillons	67
9.3. Préparation de l'échantillon	67
9.3.1. Conservation et stockage des échantillons	68
9.3.1.1. Conservation physique	68
9.3.1.2. Conservation chimique	68
9.3.1.3. Conservation physico-chimique	69
A. L'extraction liquide-liquide (LLE)	70
B. L'extraction en phase solide (SPE)	70
C. La micro-extraction en phase solide (SPME)	70
D. La lyophilisation des échantillons d'eau	70
E. La dérivation de l'échantillon d'eau avant son transport au laboratoire et son stockage	71
9.3.2. Etapes de préparation de l'échantillon	71
9.3.3. Types d'échantillons	72
9.3.3.1. Échantillons volatils	72
A. Échantillonnage instantané	72
B. Piégeage en phase solide	72
C. Piégeage de liquide	73
D. Échantillonnage par espace de tête	73
E. Purge et piégeage	73
9.3.3.2. Échantillons solides	73
A. Étapes de prétraitement	74
B. Extraction solide-liquide	75
C. Extraction solution-solvant	75
D. Sonication	75
E. Extraction Soxhlet	76
F. Extraction accélérée par solvant (ASE)	76
G. Extraction par fluide supercritique (SFE)	77
H. Extraction assistée par micro-ondes (EAM)	77

9.3.3.3. Échantillons liquides	78
A. Microdialyse	78
B. Lyophilisation	78
C. Filtration	78
D. Centrifugation	79
E. Extraction liquide-liquide (LLE)	79
9.3.4. Principes à respecter pour éviter les risques de contamination	80

## **Chapitre 10. Méthodes analytiques de laboratoire**

10.1. Choix de la méthode analytique	82
10.2. Classification des techniques analytiques	82
10.3. Le principe de base des techniques	84
10.3.1. Méthodes d'analyse chimique	84
10.3.1.1. Gravimétrie	85
10.3.1.2. Volumétrie	85
10.3.2. Méthodes d'analyse électrique	85
10.3.2.1. La potentiométrie	85
10.3.2.2. La pH-métrie	86
10.3.2.3. L'ampérométrie	86
A. Voltampérométrie	86
B. Coulométrie	86
C. Conductométrie	86
10.3.3. Méthodes d'analyse optiques	86
10.3.3.1. Spectroscopie d'émission	87
10.3.3.2. Spectrométrie d'absorption	87
10.3.3.3. Spectroscopie d'absorption ultraviolette et visible	87
10.3.3.4. Spectroscopie d'absorption infrarouge	87
10.3.3.5. Fluorophotométrie	88
10.3.3.6. Turbidimétrie et néphélométrie	88
10.3.3.7. Spectroscopie Raman	88
10.3.4. Méthodes nucléaires	89
10.3.5. Méthodes d'analyse thermique	90
10.3.6. Méthodes de séparation	91
10.3.6.1. Méthodes classiques	91
10.3.6.2. Méthodes modernes	91
A. Chromatographie	91
B. Extraction par solvant	92
C. Échange d'ions	92
D. Électrophorèse	93

## **Chapitre 11. Les techniques d'analyse chimique – polluants concernés**

11.1. Contamination et pollution	94
11.2. Les classes et sources des polluants	94
11.2.1. Composés organiques	95
11.2.1.1. Polluants organiques persistants (POPs)	95
11.2.1.2. Polluants organiques émergents (POE)	96
11.2.1.3. Composés organiques volatils (COV)	96
11.2.2. Composés inorganiques	96

11.2.3. Particules	97
11.2.4. Micro-organismes	97
11.2.5. Désinfectants et sous-produits de désinfection DBPs	98
11.3. Les techniques d'analyse chimique selon les polluants concernés	98

## **Chapitre 12. Fiabilité et validité des résultats d'analyses**

12.1. Fiabilité et validité	99
12.1.1. Fiabilité	99
12.1.2. Validité	99
12.1.3. L'importance de la fiabilité et validité	100
12.2. Importance de la validation	100
12.3. Quand commence la validation ?	101
12.4. Quand la validation prend-elle fin ?	101
12.5. Services responsables	101
12.6. Types de validation	102
12.7. Validation du procédé	102
12.8. Objectifs de la validation du procédé	102
12.9. Validation des méthodes analytiques	102
12.9.1. Selon l'USP	103
12.9.2. Selon l'ICH	103
12.9.3. Selon la FDA	103
12.9.4. Conformément aux directives européennes	104
12.10. Types de procédures analytiques à valider	104
12.10.1. Tests d'identification	104
12.10.2. Tests quantitatifs et tests limites pour le contrôle des impuretés	104
12.10.3. Tests quantitatifs de la fraction active dans des échantillons	104
12.11. Objectifs et avantages de la validation des méthodes analytiques	104

## **Chapitre 13. Limite de détection de la méthode (LDM), Précision, linéarité de la méthode, Critères d'acceptation des données, communication des données**

13.1. Indicateurs de qualité des données	106
13.2. Définitions de la validation	106
13.3. Paramètres clés de la validation d'une méthode analytique	106
13.3.1. Limite de détection de la méthode (LDM)	106
13.3.2. Précision	107
13.3.3. Linéarité de la méthode	108
13.3.4. Critères d'acceptation des données	109
13.3.5. Communication des données	109

<b>Références</b>	111
-------------------	-----

## Chapitre 1.

### Métrologie en chimie

#### 1.1. Métrologie

La métrologie est la science des mesurages et ses applications. La métrologie s'intéresse aux mesures des grandeurs fondamentales comme par exemple une longueur, une masse, un temps, dérivé des grandeurs fondamentales comme par exemple une surface, une vitesse, ou des grandeurs complémentaires comme radian (Angle plan).

Mesure = Résultat du mesurage d'un mesurande

Les résultats des mesures servent à prendre des décisions dans de nombreux domaines. Ils peuvent être qualifiés quantitativement grâce aux incertitudes des résultats de mesure qui peuvent être comparés soit entre eux (essais croisés) ou par rapport à des valeurs de références spécifiées dans une norme.

La méthode dite des 5 M (Figure 1.1) est recommandée pour recenser et évaluer les différents facteurs influents sur l'incertitude de mesure. Il faut identifier toutes les causes possibles d'incertitude afin d'analyser le processus de mesure.

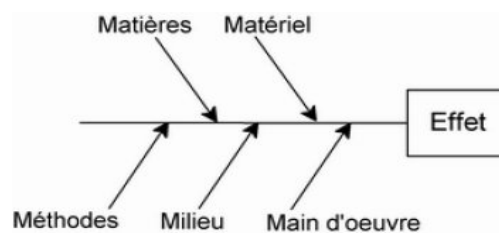


Figure 1.1. Méthode des 5M

## 1.2. Traçabilité

La finalité de toute métrologie est la comparabilité des mesures. Elle est donc construite sur la possibilité d'établir une relation de comparaison entre la grandeur à mesurer, le mesurande, et une référence reconnue de même nature ; il s'agit de réaliser ce qu'il est convenu d'appeler la traçabilité de résultats de mesurages à des références.

## 1.3. Vocabulaire en métrologie (International vocabulary of metrology VIM)

**1.3.1. Matériau de référence :** Matériau assez homogène et stable pour une ou plusieurs propriétés, utilisé sans valeur attribuée pour vérifier la fidélité de mesure (spécimen -ou échantillon- de contrôle non titré) ou avec valeur attribuée pour l'étalonnage (étalon) d'un appareil, ou pour vérifier la justesse de mesure (spécimen de contrôle titré).

**1.3.2. L'étalonnage :** désigne l'opération permettant de mesurer des grandeurs connues  $G_i$  à l'aide de l'instrument de mesure qui fournit les valeurs  $M_i$ . Une courbe est alors établie pour montrer les écarts entre les valeurs fournies par l'appareil et celles des grandeurs connues.

On identifie deux types d'étalonnage :

- L'étalonnage de l'appareillage : qui correspond au test du paramètre physique mesuré par l'appareil.
- L'étalonnage de la méthode : qui vise à établir la relation entre le signal et la quantité de substance ; celui-ci doit être effectué avec des étalons et des matériaux de référence appropriés.

**1.3.3. Moyen de mesure :** Englobe tous les aspects d'une mesure, notamment :

- Instruments : Appareils ou équipements utilisés pour mesurer des quantités.,
- Chaîne de traçabilité : Relation documentée entre une mesure et un étalon de référence primaire, garantissant fiabilité et précision.
- Système : Ensemble des instruments, procédures et étalons utilisés pour la mesure.

### 1.3.4. La Méthode :

Méthode : Séquence générique et logique d'opérations permettant d'effectuer des mesures.

Procédure de mesure : Ensemble spécifique d'opérations « Mode opératoire », basé sur une méthode donnée, utilisé pour une mesure particulière.

**1.3.5. La Main d'œuvre :** Opérateur (Main-d'œuvre) est la personne effectuant la mesure, dont la formation et l'expérience influencent les résultats.

**1.3.6. Le Milieu :** Le milieu est une grandeur d'influence. Les facteurs externes pouvant influencer la mesure :

- Température : Facteur environnemental clé.
- Durée : Durée pendant laquelle une mesure est effectuée.
- Autres facteurs : Pression, bruit de fond et interférences avec d'autres matériaux.

**1.3.7. Mesurage (mesure) :** Le processus implique d'obtenir expérimentalement une ou plusieurs valeurs que l'on peut raisonnablement associer à une grandeur (VIM 2008).

**1.3.8. Mesurande :** Grandeur particulière soumise à mesurage (VIM 2008).

La description complète du mesurande inclut trois éléments : le système, l'analyte et la grandeur. Par exemple : « Mesure de la concentration de chlorure dans l'eau ».

**1.3.9. Résultat d'un mesurage (résultat d'une mesure) :** Ensemble de valeurs attribuées à un mesurande, complété par toute autre information pertinente disponible (VIM 2008).

**1.3.10. Fidélité :** L'accord entre des résultats indépendants obtenus dans des conditions spécifiées (ISO3) est étroit. On fait la distinction entre la fidélité :

- Sous des conditions de répétabilité,
- Sous des conditions de reproductibilité,
- Sous conditions intermédiaire.

La fidélité est généralement représentée par des valeurs numériques telles que l'écart-type, la variance ou le coefficient de variation. Les erreurs aléatoires entraînent un manque de fidélité :

*Écart-type* : noté « s » ou «  $\sigma_{n-1}$  » (valeur estimée) :

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (1.1)$$

Avec moyenne  $\bar{X}$ :

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (1.2)$$

Coefficient de variation  $CV$  :

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (1.3)$$

*Pourquoi évoque-t-on la notion de « valeur estimée » ?* Cela fait référence à la valeur la plus précise de l'écart-type, étant donné que le nombre d'essais effectués est toujours limité. On pourrait également se référer à cela comme « d'écart-type expérimental ».

**1.3.11. Répétabilité :** Une mesure est dite répétable lorsque l'on examine la proximité de l'accord entre les résultats des mesures successives du même mesurande, effectuées dans des conditions de mesure identiques : la même méthode, sur des individus d'essai identiques, dans le même laboratoire, par le même opérateur utilisant le même équipement et pendant un court intervalle de temps (ISO).

La « répétabilité » désigne une méthode de mesure à un niveau spécifique de l'échantillon, et non les résultats qui en découlent. Cette qualité est exprimée par une valeur algébrique appelée « l'écart-type de répétabilité ».

**1.3.12. Reproductibilité :** Une mesure est jugée reproductible si l'on constate la proximité de l'accord entre les résultats des mesures du même mesurande, selon les conditions de mesure réalisées, on distingue :

- La fidélité intermédiaire, ou reproductibilité intra-laboratoire, désigne l'application d'une procédure identique, dans un même lieu, sur une durée étendue.
- La reproductibilité inter-laboratoire, quant à elle, concerne des lieux, des opérateurs et/ou des systèmes de mesure différents.

**1.3.13. Justesse :** Il s'agit de la proximité entre la valeur moyenne tirée d'une vaste série de résultats d'essais et une valeur de référence acceptée (ISO 3534-1). La valeur de référence acceptée est celle qui est considérée comme conventionnellement vraie (VIM). Le mot « précision » ne doit plus être employé dans ce contexte.

**1.3.14. Biais :** Valeur algébrique qui permet d'évaluer la justesse. Le manque de justesse est causé par des erreurs systématiques (Figure 1.2).

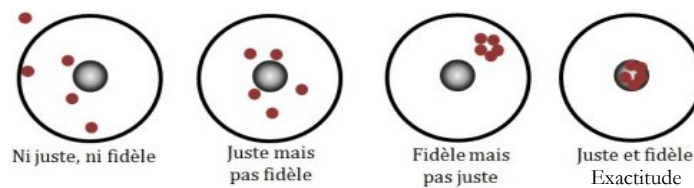
Le biais se définit comme « la différence entre l'espérance mathématique (ou la moyenne) et une valeur de référence acceptée ».

Le biais :

$$\text{biais} = \bar{X} - X_{\text{référence}} \quad (1.4)$$

Le biais relatif :

$$\text{Biais relatif} = \frac{\bar{X} - X_{\text{référence}}}{X_{\text{référence}}} \times 100 \quad (1.5)$$



**Figure 1.2.** Représentation de la fidélité et de la justesse sous forme de cible

- Le centre de la cible représente la valeur attendue de la mesure ;
- Les points représentent les résultats de différentes mesures (en conditions de répétabilité ou de reproductibilité)

**1.3.15. Exactitude de mesure :** « Étroitesse de l'accord entre le résultat d'un essai et la valeur de référence acceptée du mesurande »

**1.3.16. Erreur de mesure :** L'erreur de mesure représente la valeur algébrique qui quantifie « l'exactitude ».

« La différence entre la valeur mesurée et une valeur de référence est la somme de l'erreur systématique (erreur de justesse) et de l'erreur aléatoire (défaut de fidélité), souvent appelée en biologie médicale erreur totale ou parfois inexactitude. »

$$\text{Erreur de mesure} = X - X_{\text{référence}} \quad (1.6)$$

**1.3.17. Incertitude de mesure :** C'est un paramètre lié au résultat d'une mesure qui décrit la variation des valeurs qui pourraient être raisonnablement assignées au mesurande. » (VIM). Il est important de ne pas confondre incertitude et erreur. L'incertitude reflète le doute concernant la valeur donnée au mesurande.

L'incertitude tient compte des erreurs non maîtrisées :

- *Des erreurs accidentelles ou aléatoires :* liées au manque de fidélité (répétabilité, reproductibilité) de la méthode. Ce sont des erreurs non reproductibles. Les valeurs des erreurs qui surviennent au moment de la mesure restent inconnues, cependant, certaines de leurs causes peuvent être identifiées :
  
- *Des erreurs systématiques :* liées au manque de justesse de la méthode. Ce sont des erreurs qui se manifestent de manière répétée, elles sont stables et/ou présentent une variation lente en fonction de la durée de mesure. Par conséquent, elles engendrent un décalage constant entre la valeur réelle et la valeur mesurée. Ces erreurs sont sur :
  - La valeur d'une grandeur de référence : (ex : le décalage du zéro d'un appareil analogique, le vieillissement des appareils et donc modification de sa courbe d'étalonnage initiale) ;
  - Mode et conditions d'emploi : exemple d'une mesure faite avant que le régime permanent ne soit atteint ;
  - L'exploitation des données brutes de mesures.
  
- *Les erreurs grossières ou illégitimes :* sont dues au manipulateur (*évitables par définition*) en raison d'une erreur de manipulation, d'une utilisation incorrecte ou d'un problème avec l'appareil de mesure. Ces erreurs se produisent pendant la mesure et elles ne sont habituellement pas considérées dans l'évaluation de celle-ci.

$$\text{Résultat de mesure} = \text{Valeur vraie} + \text{erreurs} \quad (1.7)$$

**Rappel : mesure de l'erreur**

*L'erreur absolue :* C'est la différence entre la valeur réelle du mesurande et sa valeur mesurée. Elle est exprimée en unité de mesure.

*L'erreur relative :* C'est le rapport de l'erreur absolue par rapport au résultat du mesurage. Elle est exprimée en pourcentage de la grandeur mesurée.

**1.4. Validation d'une méthode d'analyse :**

Valider une méthode signifie prouver que cette méthode produit un résultat analytique qui respecte les précisions établies au préalable. Cela inclut également une évaluation des résultats obtenus par la méthode lors de l'analyse d'un matériau de référence certifié, effectuée en interne au laboratoire.

**1.5. Le Système International d'Unités SI**

Le Système International d'Unités vise à créer une uniformité accrue, ce qui permet une meilleure compréhension entre les utilisateurs dans le cadre général.

## **Chapitre 2.**

### **Objectifs de l'analyse environnementale et les matrices analysées**

#### **2.1. L'environnement**

L'environnement regroupe les milieux naturels (eau, air, sol) ainsi que les végétaux (la flore), animaux (la faune) et les activités humaines qui impactent sur la qualité de l'environnement dont on cite la dégradation de la qualité de l'air, la pollution de l'eau et du sol causées par les contaminants naturels, présents dans la nature à faible teneur : métaux lourds, hydrocarbures, ... et par les contaminants artificiels, : produits chimiques inorganiques, organiques de synthèse, radionucléides, ...

#### **2.2. Les polluants**

Les contaminants qui entraînent des effets biologiques néfastes sur les populations et/ou les écosystèmes sont dits polluants, on distingue les :

##### **2.2.1. Polluants primaires**

Les polluants primaires sont des polluants émis à partir d'une source et rejetés directement dans le milieu naturel exemple : des gaz polluants, des effluent pollués non traités...

##### **2.2.2. Polluants secondaires**

Les polluants secondaires sont des polluants qui se forment à la suite de réactions sur les polluants primaires avec les molécules présentes dans l'atmosphère pour former un nouveau polluant. Exemple : acide sulfurique et acide nitrique (composant des pluies acides), dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>)...

#### **2.3. Les systèmes environnementaux et analyse**

La protection de l'environnement est importante, elle se base sur l'étude approfondie de deux systèmes qui interagissent l'un sur l'autre.

##### **2.3.1. Le système anthropique**

Il concerne l'homme, à sa vie ainsi qu'aux actions qu'il produit. Les principales activités sont la production, la transformation, la consommation, l'élimination, l'urbanisation et la déforestation,

qui provoquent des changements climatiques, la disparition d'habitats pour de nombreuses espèces et la dégradation de la biodiversité...

### 2.3.2. Le système environnemental

L'environnement se compose de tous les milieux naturels qui forment l'espace dans lequel l'homme vit et évolue (biotope).

### 2.3.3. Chaîne de mesure

Dans une démarche d'une l'analyse environnementale ou d'une caractérisation « physicochimique et microbiologique » ou de recherche de polluants, dans *les matrices à analyser* « l'eau, le sol ou l'air », deux étapes principales se succèdent formant *une chaîne de mesure* :

- L'étape de « prélèvement/échantillonnage » et
- L'étape « d'analyse environnementale ».

#### 2.3.3.1. Lexique pour le prélèvement/échantillonnage

Les termes suivants proviennent de définitions normalisées disponibles dans les documents de l'Association Française de Normalisation « AFNOR » :

**Prélèvement** : cela signifie retirer un volume spécifique d'une masse d'eau, de sol ou d'air.

**Echantillonnage** : Action qui consiste à prélever une partie, considérée comme représentative, d'une masse d'eau, de sol ou d'air en vue de l'examen de diverses caractéristiques définies.

**Échantillon** : Une partie, qui doit idéalement être représentative, extraite d'une masse d'eau de sol ou d'air spécifique, de manière intermittente ou continue, pour analyser différentes caractéristiques définies.

**Échantillonneur** : Un dispositif utilisé pour prélever un échantillon d'eau de sol ou d'air, soit de façon intermittente, soit de manière continue, dans le but d'examiner diverses caractéristiques définies.

**Point d'échantillonnage** : Un emplacement précis dans une zone d'échantillonnage où les échantillons sont collectés.

**Conservation (Stabilisation de l'échantillon)** : Ce procédé a pour but, grâce à l'ajout de produits chimiques ou à la modification des conditions physiques, ou même aux deux, de réduire au maximum les changements possibles des caractéristiques à analyser durant la période qui s'écoule entre le prélèvement de l'échantillon et son analyse.

**Paramètre** : Propriété de l'eau utilisée pour la caractériser.

**Contaminer** : Modifier la composition d'un échantillon.

**Incertitude de mesure :** Paramètre associé au résultat de mesure, qui caractérise la dispersion des valeurs qui pourrait être raisonnablement attribuée à la quantité mesurée.

### 2.3.3.2. Analyse environnementale

La qualité du système environnemental est déterminée par la mesure des paramètres physico-chimiques, organiques, inorganiques et biologiques des milieux naturels.

L'analyse environnementale du système anthropique se base sur l'étude impacts, des risques et des dangers de l'activité humaine sur l'environnement.

## 2.4. Objectifs de l'analyse environnementale

Les objectifs de l'analyse environnementale sont :

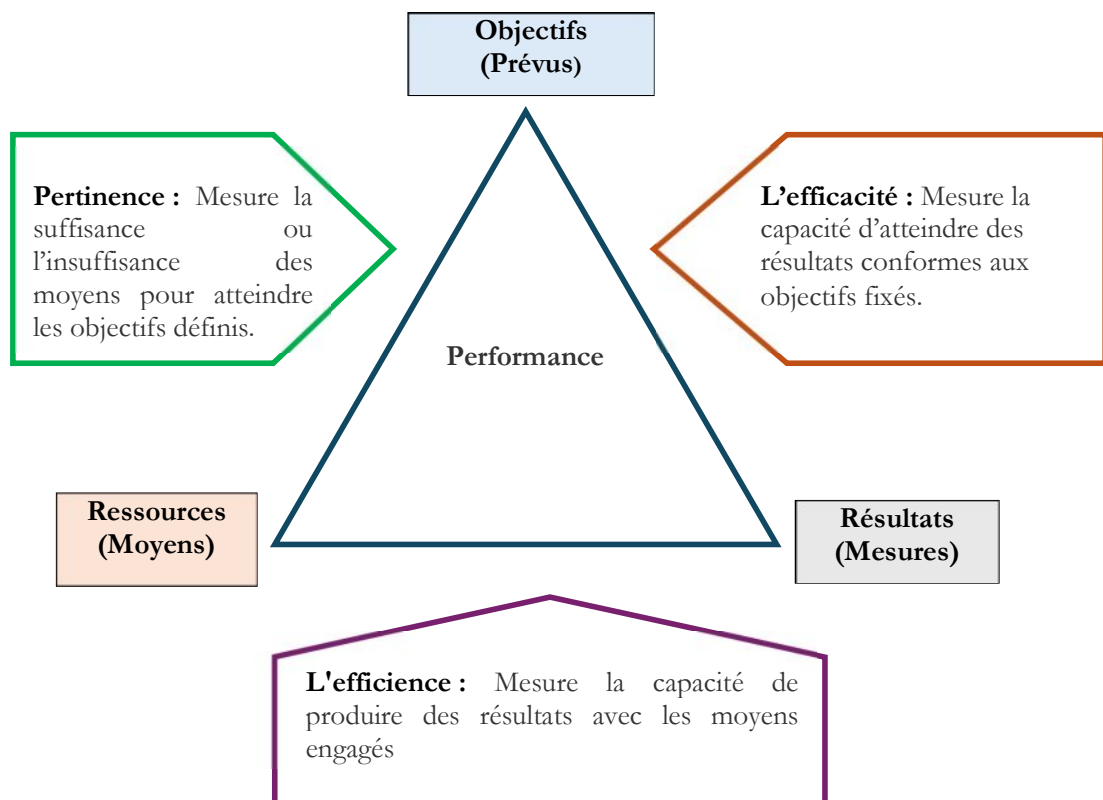
- a) Évaluation de l'état du système environnemental à un moment donné par la caractérisation des paramètres physico-chimique, organiques, inorganiques et biologique des milieux environnementaux.
- b) Évaluation de la pression exercée sur le milieu.
- c) Evaluation de l'impact du système anthropique sur le système environnemental (Evaluation de l'impact de la pollution dû à l'activité humaine sur les modifications du système environnemental).
- d) Détection et caractérisation de la source d'une pollution : Elle comprend également l'acquisition de toutes les données nécessaires à l'évaluation de la pollution et aux prises de décision :
  - Liste des polluants présents,
  - Niveau de teneur et localisation des concentrations présentant le plus grand risque,
  - Forme physique et chimique (spéciation) sous laquelle se présente chaque polluant,
  - Transfert et mobilité potentielle du polluant dans l'environnement (par ex, solubilité à l'infiltration ou au ruissellement) ;
  - Evaluation de l'exposition afin d'estimer les doses auxquelles les populations humaines ou les composantes de l'environnement en dehors du site sont exposées ;
- e) Détermination des types de mesures envisageables (objectifs opérationnels) :
  - Analyse de risque,
  - Réhabilitation :
    - Le choix d'une stratégie de dépollution ;

- Dépollution qui consiste à traiter un milieu pollué (sol, eaux, air) pour en supprimer ou en diminuer le caractère polluant, dans le but de restaurer leurs fonctions et les remettre en état pour un usage ;
- Confinement des sols lorsqu'ils sont trop pollués et difficiles à dépolluer ou ils perdent alors leurs qualités de milieu vivant.

f) Suivi de l'évolution du système environnemental.

### 2.5. Etude de la performance de l'analyse environnementale

La performance de l'analyse environnementale est le contrôle tout ce qui contribue à atteindre les objectifs environnementaux fixés. La performance repose sur trois pôles (Objectifs, ressources et résultats) qui dépendent des trois enjeux (pertinence, efficacité, efficience), (Figure 2.1).



**Figure 2.1.** Triangle de la performance de l'analyse environnementale

## **2.6. Les matrices analysées**

### **2.6.1. Eaux**

L'eau est indispensable à tous les êtres vivants. Elle recouvre 72 % de la surface du globe terrestre, dont 97,5 % se trouve dans les océans sous forme d'eau salée (écosystèmes marins  $\text{NaCl} > 32 \text{ mg/l}$ ) et 2.5 % sous forme d'eau douce (écosystèmes dulcicoles :  $\text{NaCl} < 1 \text{ mg/l}$ ) qui se présente soit sous forme de glace 69,5 %, sous forme d'eau souterraine 30,1 %, sous forme d'eau dans les lacs et rivières 0,27 % et 0,13 % sous une autre forme (atmosphère, humidité dans le sol, marais, etc.). L'énergie solaire est le moteur du cycle de l'eau qui entraîne les changements d'état de l'eau « liquide, solide et gazeux ».

Dans la nature elle n'est jamais pure, elle renferme, principalement deux catégories d'impuretés « des matières en suspension (MES) et des matières dissoutes ». Les écosystèmes aquatiques renferment également une grande variété de formes de vie, notamment les bactéries, les champignons les virus, les protozoaires, larves d'insectes, escargots, vers, les plantes et les animaux microscopiques (plancton), les poissons... Les perturbations physiques, chimiques ou biologiques des écosystèmes aquatiques les fragilisent exemple l'introduction de matière fécale, de déchets toxiques à des concentrations nocives pour les organismes, des espèces animales ou végétales invasive (non autochtones).

L'eau que nous utilisons vient principalement des lacs, des rivières et des aquifères. À l'état pur, l'eau est transparente, sans odeur, sans goût et a une faible conductivité. La présence de sels dissous dans l'eau augmente la conductivité, comme c'est le cas pour l'eau du robinet.

### **2.6.2. Les sédiments**

Un sédiment désigne un groupe de particules qui se trouvent en suspension dans l'eau, l'air ou la glace et qui se sont finalement accumulées sous l'influence de la gravité, souvent en formant des couches superposées. Un sédiment se définit par sa nature (composition physicochimique), son origine, sa taille des particules, les organismes qu'il renferme et sa possible toxicité...

Le sédiment est crucial pour de nombreux animaux et plantes, car il sert d'habitat ou de lieu de ponte. Toutefois, il a la particularité d'adsorber des polluants qui peuvent être nocifs pour les organismes, agissant ainsi comme un réservoir et une source secondaire de contamination à long terme. Il est donc essentiel de le surveiller pour préserver l'intégrité écologique des écosystèmes aquatiques.

### 2.6.3. Les sols, boues et composts

#### 2.6.3.1. Les sols

Le sol recouvre environ 80% de la biomasse terrestre et au moins 25% de sa biodiversité animale et végétale.

Le sol est composé par :

- *Les éléments grossiers* : leur le diamètre est supérieur à 2mm et qui se composent de blocs, de pierres et de cailloux et de graviers
- *Les éléments fins* :

L'analyse granulométrique d'un sol permet de connaître les proportions du :

- Sable : Particules de diamètre allant de 2mm à 50 $\mu$ m. La limite entre sables grossiers et sables fins se situe à 200 $\mu$ m ;
- Limons : Particules de diamètre allant de 50  $\mu$ m à 2 $\mu$ m. La limite entre limons grossiers et limons fins se situe à 20 $\mu$ m ;
- Argile (éléments colloïdaux) : Particules dont le diamètre est inférieur à 2 $\mu$ m. Leur surface est chargée négativement entraînant une attraction des molécules d'eau, des ions et certaines molécules organiques par adsorption, échange d'ions, floculation ou dispersion.

Le sol est donc formé aussi d'éléments organiques et minéraux, d'une phase aqueuse importante, qui est le lieu de réactions d'hydrolyse et de transport d'ions, ainsi que d'une phase gazeuse, résultant non seulement du transfert de gaz avec l'atmosphère mais aussi des émissions gazeuses issus de l'activité biologique des organismes vivants.

Les sols pollués nécessitent un assainissement en raison des effets néfastes ou inconfortants qu'ils causent sur l'homme et l'environnement.

#### 2.6.3.2. Les boues

Les boues représentent un réservoir important de composé organique, inorganique (élément fertilisants, éléments-traces métalliques « ETM »), des microorganismes, des parasites ....) et des éléments indésirables (contaminants chimiques).

#### 2.6.3.3. Les composts

Le compostage se définit comme : « un processus régulé de décomposition des éléments organiques d'origine végétale et animale, réalisé par une série de communautés microbiennes

évoluant en conditions aérobies, menant à la création d'une matière organique humifiée et stabilisée. Le résultat obtenu est désigné sous le nom de compost (Figure 2.2).



Figure 2.2. Les composts

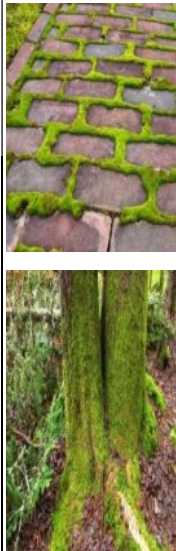
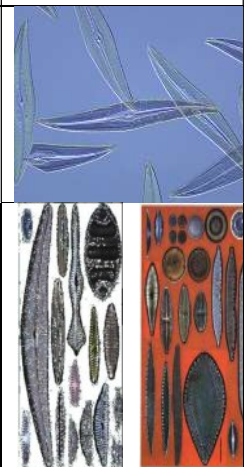
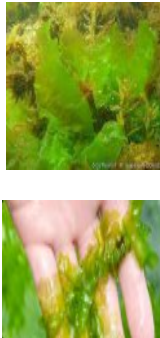


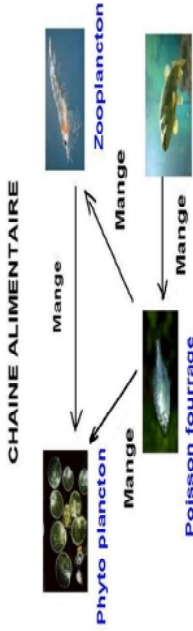
Le processus de compostage ressemble à l'humification naturelle des matières organiques en substances humiques dans le sol.

#### 2.6.4. Echantillons biologiques

De nombreux organismes biologiques font partie des programmes de surveillance de l'environnement en tant que bioindicateurs de la qualité des milieux concernés (Tableau 2.1).

Tableau 2.1 : Echantillons biologiques et bioindicateurs de qualité

Mousses	Algues		Lichens épiphytes (IBLE)	Poissons	Phytoplanctons et zooplanctons :
Petites plantes de quelques centimètres de haut	<b>Diatomées (IBD)</b>	<i>Ulva lactuca</i>	Ils sont issus d'une symbiose entre un champignon et une algue, et/ou, plus rarement, une cyanobactérie, leur nutrition est étroitement tributaire de l'atmosphère.	Surtout les espèces territoriales ou non migratrices.	Phytoplancton : algues microscopiques qui vivent en suspension dans la masse d'eau. Zooplancton : animaux unicellulaires ou pluricellulaires vivent en suspension dans la masse d'eau, ils sont composés de deux groupes permanent et le temporaire (les vers, les mollusques, les oursins...)
	Algues brunes, microscopiques (dont la taille varie entre 5µm et 500 µm) et unicellulaires	Laitue de mer est une algue verte marine de 5 à 50 cm de longueur et de 30 à 50 cm de diamètre. Elle vit en eaux peu profondes jusqu'à 10 mètres			

<p>Elles accumulent dans leurs tissus des quantités importantes de métaux lourds, qu'elles prélèvent à partir du substrat, de l'atmosphère ou de l'eau.</p>	<p>Elles sont reconnues pour être fortement sensibles au :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• pH,</li> <li>• à l'apport de nutriments (surtout l'azote et le phosphore),</li> <li>• à la présence de matière organique</li> <li>• à la faible oxygénation de l'eau.</li> </ul>	<p>Espèce nitrophile, elle est un bioindicateur de l'eutrophisation. Elle est également un bioindicateur de la pollution maritime par les métaux Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd et Pb.</p>	<p>Elles réagissent à des doses infimes de polluants tels que les métaux lourds.</p>	<p>Ils bioaccumulent dans leurs tissus les métaux ex, mercure et les composés organochlorés présents dans l'eau.</p>	<p>Analysés pour :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• L'étude du transfert ou de l'accumulation d'éléments toxiques dans la chaîne alimentaire,</li> <li>• Définir le rôle de ces organismes dans les cycles biogéochimiques et comme bioindicateur de la qualité de l'eau.</li> </ul>
	 <p>Eau de bonne qualité</p> <p>Eau de mauvaise qualité</p>			 <p>Achigan à grande bouche</p> <p>Brochet</p>	 <p>CHAINE ALIMENTAIRE</p> <p>Phyto plancton → Zooplancton → Poisson fourrage</p> <p>Arrows labeled 'Mange' indicate the flow of energy and nutrients.</p>

### 2.6.5. Echantillon atmosphérique

#### 2.6.5.1. La contamination de l'atmosphère

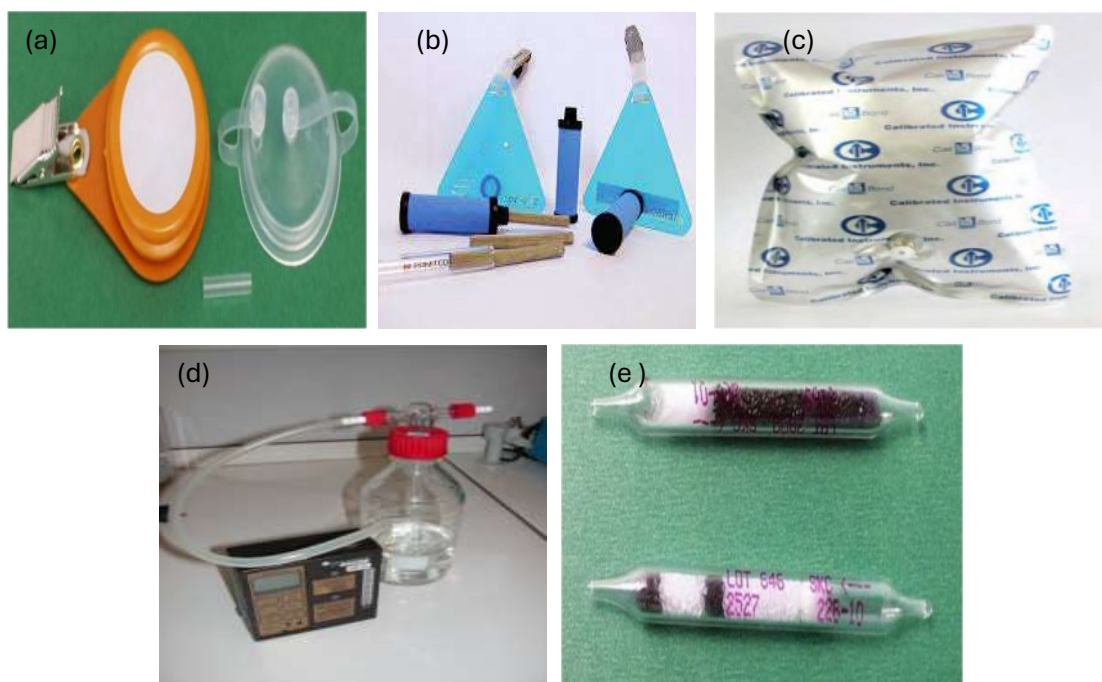
Elle est surtout due aux émissions de gaz et de particules provenant des transports, des activités industrielles, de la combustion de carburants, de l'incinération des déchets et d'autres sources similaires. La conformité des rejets aux normes NF EN ISO 14 644-1, NF EN ISO 14 698 et NF S 90-351 qui s'appliquent aux sources fixes est établie grâce à la caractérisation des émissions atmosphériques issues de ces sources fixes.

Les principaux polluants que l'on cherche dans les sources fixes incluent les particules, les composés inorganiques (comme les métaux, les NO<sub>x</sub>, le SO<sub>2</sub>, le HCl, etc.) ainsi que les composés organiques (tels que les composés organiques volatils et semi-volatils, etc.). Ces polluants sont à l'origine de la détérioration de la qualité de l'air.

### 2.6.5.2. Méthodes d'échantillonnage

La mesure des contaminants ciblés nécessite l'utilisation de méthodes d'échantillonnage spécifiques, car les informations obtenues à partir de la matrice air dépendent du mode et de la stratégie d'échantillonnage à un endroit et à un moment précis. Les sites de prélèvement doivent donc être sélectionnés avec soin, en fonction des informations que l'on souhaite obtenir des analyses. Par exemple, si l'objectif de l'étude est de déterminer la contamination globale de l'atmosphère, le site doit être choisi à l'abri des sources émettrices locales. En revanche, si le but est de localiser une pollution spécifique, le site doit être sélectionné de manière à pouvoir délimiter le foyer de contamination le plus précisément possible.

Actuellement, il existe plusieurs techniques pour prélever de l'air, chacune ayant ses propres modes de fonctionnement et fournissant des informations variées (Figure 2.3).



**Figure 2.3.** Méthodes de prélèvement d'air et modes d'opération, Dosimètres passifs (a) ; Tube passif (b) ; Sac d'échantillonnage (c) ; Barboteur (d) ; Tube adsorbants (e)

Ces méthodes peuvent être classées selon leur mode d'opération en :

- *Échantillonnage actif* : nécessitant une alimentation électrique, ex : utilisation d'une pompe rattachée à un tube adsorbants, à un sac d'échantillonnage ou à un barboteur.
- *Échantillonnage passif* : fonctionne sans électricité, ex : dosimètres passifs, tube passif (Figure 2.3).

Contrairement à l'utilisation d'une pompe, lors d'un échantillonnage passif les contaminants ne sont pas prélevés au même rythme. L'échantillonnage se fait par diffusion, le soluté dans un fluide (par exemple le toluène dans l'air) se dirige d'une région concentrée à une région moins concentrée. Le gradient de concentration est assuré par la capture des molécules de la substance par un adsorbant situé au fond du dosimètre ou sur la surface solide et adsorbante de la cartouche du tube passif.

Selon leur principe méthodologique, il est possible de classer les méthodes de prélèvement en deux catégories : *méthodes avec adsorption* et *méthodes instrumentales*. Selon la nature gazeuse ou particulaire du contaminant, la technique de prélèvement sera différente :

- *Prélèvement isocinétique* : Quand le contaminant est vu comme solide ou liquide, il faut que le prélèvement soit effectué à la même vitesse que celle du gaz circulant dans la conduite pour éviter une séparation de masse due à l'inertie de la particule solide ou liquide.
- *Prélèvement instrumentale* : consiste à prélever et à analyser en continu un échantillon du flux gazeux afin d'évaluer la concentration des contaminants. Les analyseurs permettent d'obtenir les résultats analytiques directement sur le site d'échantillonnage. Bien que ces instruments soient disponibles, ceux à lecture directe pour les aérosols ne sont pas considérés comme une méthode de référence. L'expédition au laboratoire pour analyse doit être effectuée le plus rapidement possible avec de la glace pour éviter toute perte du produit adsorbé.

**Rappel :**

\*Un aérosol : est un ensemble de fines particules , qu'elles soient solides ou liquides, d'une substance chimique ou d'un mélange de substances, en suspension dans un milieu gazeux.

**2.6.6. Le système humain :** L'influence des environnements construits par l'homme, tels que l'architecture et l'urbanisme, sur les niveaux sonores, les niveaux de bruit et les vibrations, lesquels, à leur tour, affectent la santé et le bien-être humains. Ce domaine étudie l'influence de la morphologie urbaine, de la conception des bâtiments et des infrastructures sur la propagation et la perception du bruit et des vibrations, impactant ainsi les paysages sonores et la qualité de vie des personnes.

## Chapitre 3.

### Spécification des exigences analytiques

#### 3.1. Contrôle qualité (CQ)

Aspect de la gestion de la qualité est gouvernée par le respect des exigences de qualité (ISO 9000). Les procédures du CQ visent à garantir la qualité des résultats obtenus pour l' :

- Analyse d'échantillons CQ ;
- Analyse des étalons de mesure (dont le matériau de référence RM) ;
- Analyse des blancs échantillons et des blancs réactifs ;
- Analyse en double ;
- Évaluation de la corrélation des résultats obtenus pour différentes caractéristiques d'un échantillon, à condition qu'une relation connue existe.

#### 3.2. Spécifications

##### 3.2.1. Définition des spécifications

Une spécification est définie comme une liste de tests, des références à des procédures et des exigences analytiques et des critères d'acceptation appropriés qui sont des limites numériques, des plages ou d'autres critères auxquels la substance à analyser doit se *conformer* pour être considéré comme acceptable pour l'usage auquel elle est destinée.

Les spécifications sont des normes de qualité critiques qui sont *proposées et justifiées* par le fabricant et approuvées par autorités de réglementation comme conditions d'acceptation. Il convient de noter que les modifications apportées aux spécifications après l'acceptation de la demande peuvent nécessiter l'acceptation préalable de l'autorité de réglementation.

##### 3.2.2. Conformité aux spécifications

La conformité aux spécifications signifie que les substances à analyser, lorsqu'elles sont testées conformément aux procédures analytiques indiquées, satisfont aux critères d'acceptation indiqués.

### 3.2.3. Justification des spécifications

Lorsqu'une spécification est proposée pour la première fois, une justification doit être présentée pour chaque procédure et chaque critère d'acceptation inclus. La justification doit faire référence au développement pertinent des données, des normes, des résultats graphiques pour les substances analysées. En outre, une plage raisonnable de variabilité analytique et de fabrication attendue doit être prise en compte.

### 3.3. Spécification des exigences analytiques

- A. Le laboratoire a le devoir de fournir à ses clients un service analytique adapté à la résolution des problèmes des clients. La spécification du mesurande (Grandeur destinée à être mesurée) doit être suffisamment détaillée pour éviter toute ambiguïté.
- B. La clé d'une bonne analyse est une spécification claire et adéquate de l'exigence. Cela devra être produit en coopération avec le client qui peut avoir besoin d'une aide considérable pour traduire ses exigences fonctionnelles en une tâche d'analyse technique.
- C. L'exigence analytique peut se développer au cours d'une commande mais doit avoir l'accord du client et du laboratoire. Chaque partie doit confirmer qu'elle a la même compréhension du problème analytique et de sa solution.
- D. Le demandeur doit préciser quels tests sont effectués de manière routinière lot par lot et quels tests ne le sont pas, avec une indication et une justification de la fréquence réelle des tests.
- E. La spécification de la demande d'analyse doit aborder les questions suivantes :
  - Contexte analytique ;
  - Information requise ;
  - Criticité du résultat du test ;
  - Contraintes de temps ;
  - Contraintes de coûts ;
  - Échantillonnage ;
  - Exigences de traçabilité métrologique ;
  - Incertitude des mesures ;
  - Exigences relatives à la méthode, y compris la préparation des échantillons ;
  - Identification/confirmation/empreintes digitales ;
  - Exigences d'acceptance qualité AQ/ control qualité CQ ;
  - Développement/approbation de méthodes.

- F. Le laboratoire doit avoir mis en place des procédures pour l'examen des demandes, des appels d'offres et des contrats, et tenir des registres des examens, y compris tout changement important. L'examen doit également couvrir tout travail sous-traité par le laboratoire. Le niveau de documentation doit être proportionné à l'échelle et à la criticité de la tâche et inclure le résultat de toute « information examen » et « pensée créative ».
- G. Si un laboratoire sous-traite des travaux (soit pour répondre à un besoin à court terme, soit de manière continue), le client doit en être informé et, le cas échéant, son approbation obtenue. ISO/CEI 17025 donne des exigences supplémentaires concernant la sélection des sous-traitants.
- H. Le laboratoire doit informer le client de l'importance de l'accréditation et du statut d'accréditation des essais et/ou étalonnages couverts par la demande du client.

### **3.4. Stratégie analytique**

Tous les travaux d'analyse doivent être correctement planifiés et documentés. Le niveau de détail requis dépendra de la complexité de la tâche. Les plans indiqueront généralement le point de départ et d'arrivée prévu de la tâche particulière ainsi que la stratégie pour atteindre les objectifs souhaités. Où, au cours du travail, il est approprié de modifier la stratégie, le plan doit être modifié en conséquence. Toute modification doit être documentée et les changements significatifs communiqués au client.

### **3.5. La tâche analytique**

L'analyse est une activité complexe à plusieurs étapes qui peut être résumée par les sous-tâches indiquées ci-dessous, toutes les étapes ne seront pas nécessaires à chaque fois qu'une mesure de routine est effectuée. Ceux marqués d'un \* sont plus significatifs dans le contexte d'une analyse non routinière :

- Spécification des exigences ;
- Examen des informations\* ;
- Pensée créative\* ;
- Plan d'étude ou Stratégie analytique\* ;
- Échantillonnage ;
- La préparation des échantillons ;
- Analyse préliminaire\* ;
- Identification/confirmation de la composition ;

- Analyse quantitative ;
- Collecte et examen des données ;
- Interprétation des données/résolution de problèmes ;
- Rapports/conseils.

Chapitre 4.

Les différents types d'échantillonnage et les erreurs relatives à la procédure d'échantillonnage

## **Chapitre 4.**

### **Les différents types d'échantillonnage et les erreurs relatives à la procédure d'échantillonnage**

#### **4.1. Echantillonnage**

Action qui consiste à prélever une partie considérée comme représentative d'une matrice, une masse d'eau, de sol, de sédiment ou d'air, en vue de l'examen de diverses caractéristiques définies.

#### **4.2. Objectif de l'échantillonnage**

L'objectif de l'échantillonnage est de prélever un échantillon :

- Valide,
- Représentatif,
- Dont les proportions ou les concentrations de tous ses composants présents dans le petit volume prélevés seront les mêmes que dans le matériau échantillonné,
- Manipulé de telle manière qu'aucun changement significatif de composition ne se produit avant que les tests ne soient effectués.

#### **4.3. Les différents types d'échantillonnage**

En raison de l'importance croissante accordée à la *représentativité* des données, une plus grande importance est accordée aux *techniques de collecte appropriées, de suivi et de conservation des échantillons*. Souvent, le personnel du laboratoire aide à planifier un programme d'échantillonnage, en consultation avec l'utilisateur des résultats. Une telle consultation est essentielle pour assurer la sélection d'échantillons et des méthodes d'analyse qui fournissent une base solide et valide pour répondre aux questions qui ont motivé l'échantillonnage et qui répondront aux exigences réglementaires et/ou spécifiques au projet.

Cette partie traite la collecte et la conservation des échantillons *d'eau et des eaux usées*, des matrices *solides ou semi-solides*.

## Chapitre 4.

Les différents types d'échantillonnage et les erreurs relatives à la procédure d'échantillonnage

### 4.3.1. Échantillonnage ponctuel ou instantané

Les échantillons ponctuels sont des échantillons uniques prélevés à un *endroit précis d'un site* sur *une courte période de temps* (à un emplacement, une profondeur et une heure sélectionnés). Ils ne représentent que la composition de sa source au moment et au lieu de recueil. Lorsque :

***\*La composition de la source est relativement constante (système statique):*** La source peut être représentée de manière adéquate par des échantillons ponctuels uniques, lorsque sa composition est relativement constante sur une période prolongée ou sur des distances constantes dans toutes les directions, exemples les approvisionnements en eau souterraine protégés, les approvisionnements en eau recevant un traitement conventionnel, les cours d'eaux usées, les rivières, les grands lacs, les rivages et les mélanges d'eau souterraine.

***\*\*La composition de la source varie avec le temps (système dynamique) :*** L'analyse des échantillons instantanés prélevés séparément à des intervalles de temps appropriés peuvent renseigner sur la fréquence et la durée de ces variations :

- D'aussi peu que 5 min a aussi longtemps que 1 h ou plus.
- Les variations saisonnières des systèmes naturels peuvent nécessiter un échantillonnage sur plusieurs mois.

***\*\*\*La composition de la source varie avec l'espace (système dynamique) :*** Lorsque la composition de la source varie d'un endroit à l'autre plutôt que dans le temps, les échantillons seront prélevés à des endroits appropriés qui répondront aux objectifs de l'étude (par exemple, en amont et en aval d'une source ponctuelle, etc.). Les mêmes principes s'appliquent à l'échantillonnage des boues d'épuration.

### 4.3.2. Échantillonnage composite

Les échantillons composites doivent fournir un échantillonnage plus représentatif de matrices hétérogènes dans lesquelles la concentration des analytes d'intérêt peut varier sur de courtes périodes de temps et/ou d'espace.

## Chapitre 4.

Les différents types d'échantillonnage et les erreurs relatives à la procédure d'échantillonnage

Plusieurs échantillons ponctuels prélevés à différents moments  
au même endroit

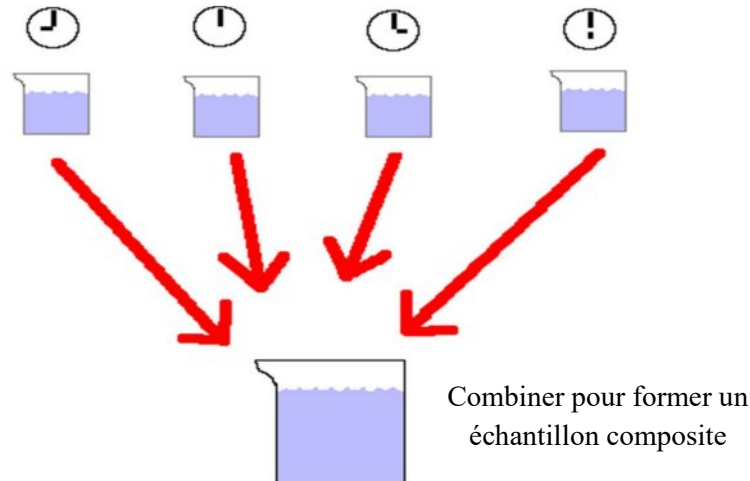


Figure 4.1. Échantillonnage composite

### On distingue :

**\*Les échantillons composites :** Les échantillons peuvent être obtenus en combinant des portions de plusieurs échantillons ponctuels. Des portions individuelles sont recueillies dans une bouteille à large ouverture toutes les heures (dans certains cas toutes les demi-heures ou même toutes les 5 min) et sont mélangées à la fin de la période d'échantillonnage ou combinées dans une seule bouteille telle que collectée (Figure 4.1). Si des conservateurs sont utilisés, ajoutez-les initialement au flacon d'échantillon afin que toutes les parties du composite soient conservées dès qu'elles sont collectées. Des dispositifs d'échantillonnage automatiques sont disponibles ; cependant, ne les utilisez que si l'échantillon est conservé comme décrit.

**\*\*Les échantillons composites séquentiels (successifs- temporels) :** Les échantillons sont prélevés en utilisant un pompage d'échantillon continu et constant ou en mélangeant des volumes d'eau égaux prélevés à des intervalles de temps réguliers.

**\*\*\*Les échantillons composites proportionnels au débit :** Les échantillons sont collectés par pompage continu à une vitesse proportionnelle au débit, en mélangeant :

#### Chapitre 4.

Les différents types d'échantillonnage et les erreurs relatives à la procédure d'échantillonnage

- Des volumes égaux d'eau collectés à des intervalles de temps "inversement proportionnels au débit volumique, ou
- Des volumes d'eau proportionnels au débit collecté pendant ou à des intervalles de temps réguliers.

#### **Les avantages de l'échantillonnage composite :**

- ❖ Des coûts d'analyse d'un grand nombre d'échantillons réduits,
- ❖ Des échantillons plus représentatifs des matrices hétérogènes,
- ❖ Des tailles d'échantillon plus grandes lorsque les quantités d'échantillons de test sont limitées.

#### **Les inconvénients l'échantillonnage composites :**

- ❖ La perte des relations entre les analytes dans les échantillons individuels,
- ❖ La dilution potentielle des analytes en dessous des niveaux de détection,
- ❖ L'augmentation des interférences analytiques potentielles
- ❖ La possibilité accrue d'interactions entre les analytes.
- ❖ Ne pas utiliser d'échantillons composites dont les composants ou les caractéristiques sont sujets à des changements importants et inévitables pendant le stockage.

#### **Le volume d'échantillon prélevé :**

Le volume d'échantillon prélevé à un moment donné dépend du volume du débit à ce moment-là, du débit total pour la journée, du volume total de l'échantillon composite et du nombre d'échantillons instantanés individuels à prélever.

L'équation suivante peut être utilisée pour calculer le volume d'un échantillon ponctuel (Eq .4.8) :

Volume de l'échantillon ponctuel (ml) =

$$\frac{\text{Débit à instant } t, (\text{MGD}) \times \text{volume de l'échantillon composite (ml)}}{\text{Nombre d'échantillons ponctuels} \times \text{moyenne des flux journaliers (MGD)}} \quad (4.8)$$

#### Chapitre 4.

Les différents types d'échantillonnage et les erreurs relatives à la procédure d'échantillonnage

#### **Exemple :**

Le débit quotidien moyen d'une usine est de 11,3 MGD (Million gallons per day is equivalent to 3,785 m<sup>3</sup> /day) et le volume total de votre échantillon composite doit être de 4000 mL composé de 24 échantillons ponctuels. Au moment où vous prélevez votre premier échantillon, le débit de l'usine est de 5,2 MGD, vous pouvez donc calculer le volume de l'échantillon ponctuel à prélever comme suit :

**AN :**

$$\text{Volume de l'échantillon ponctuel (ml)} = \frac{5.2 \text{ (MGD)} \times 4000 \text{ (ml)}}{24 \times 11.3 \text{ (MGD)}} = 77\text{ml}$$

Vous devriez donc prélever un échantillon ponctuel de 77 ml lors de votre premier prélèvement de la journée.

#### **4.3.3. Échantillonnage intégré (pondéré selon le débit) :**

À certaines fins, il est préférable d'obtenir les informations nécessaires en analysant des mélanges d'échantillons ponctuels prélevés à différents points simultanément, aussi près que possible.

La nécessité d'un échantillonnage intégré se produit par exemple dans une rivière ou un ruisseau dont la composition varie sur sa largeur et sa profondeur. Pour évaluer la composition moyenne ou la charge totale, un mélange d'échantillons représentant divers points de la section, proportionnellement à leurs débits relatifs est utilisé. Le besoin d'échantillons intégrés peut également exister si un traitement combiné est proposé pour plusieurs flux d'eaux usées distincts, dont l'interaction peut avoir un effet significatif sur la traitabilité ou même sur la composition.

Des méthodes pondérées (équilibrées) selon le débit sont utilisées pour collecter des échantillons à partir d'un flux :

\* **Incrément de largeur égale (Equal Width Increment, EWI) :** La méthode EWI nécessite la collecte de sous-échantillons dans une section transversale du flux à des distances égales (Figure 4.2.a).

## Chapitre 4.

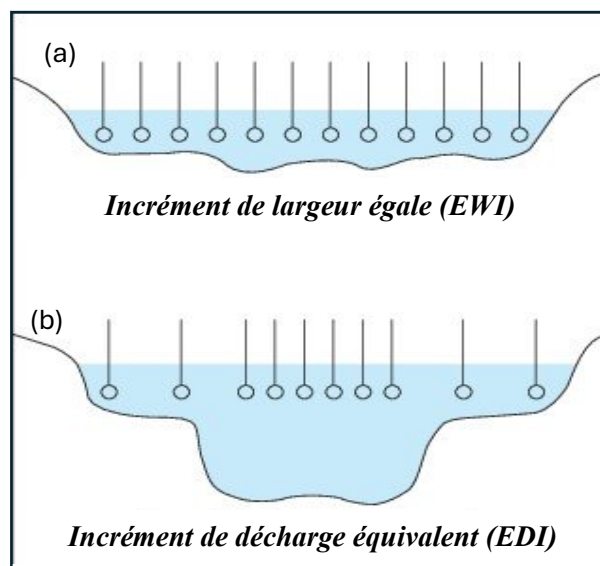
### Les différents types d'échantillonnage et les erreurs relatives à la procédure d'échantillonnage

Cette méthode est généralement utilisée pour les cours d'eau avec une profondeur et un débit relativement uniforme. Les profondeurs d'eau entre les sous-sections d'échantillonnage ne varient généralement pas de plus de 10 %.

**\*\* *Incrément de décharge équivalent (Equal Discharge Increment, EDI)* :** La méthode EDI est basée sur un débit égal pour chaque section transversale de la rivière. Les échantillons sont prélevés davantage dans la partie la plus profonde du lit de la rivière où s'écoule la majeure partie de l'eau (Figure 4.2.b). La méthode EDI est utilisée pour les grands fleuves où les canaux de navigation à lit profond.

Les lacs et les réservoirs présentent des variations spatiales de composition (profondeur et emplacement horizontal). Cependant pour l'étude des variations locales, les échantillons doivent être examinés séparément (c'est-à-dire ne les intégrez pas).

La préparation d'échantillons intégrés nécessite généralement un équipement conçu pour prélever un échantillon d'eau uniformément sur tout le profil de profondeur. La connaissance du volume, du mouvement et de la composition des différentes parties de l'eau échantillonnée est généralement requise.



**Figure 4.2.** Méthodes de collecte d'échantillons dans une section transversale d'un cours d'eau à écoulement uniforme peu profond (EWI), (a) ; et à écoulement canalisé profond (EDI), (b)

## Chapitre 4.

Les différents types d'échantillonnage et les erreurs relatives à la procédure d'échantillonnage

### 4.4. Les erreurs relatives à la procédure d'échantillonnage

Une erreur d'échantillonnage est un écart entre la valeur échantillonnée  $X$  et la valeur réelle de l'analyte  $X_{\text{vrai}}$ . Les erreurs d'échantillonnage surviennent lorsque l'échantillon n'est pas représentatif ou qu'il présente un biais d'une certaine façon.

L'échantillonnage, tout comme l'analyse, est sujet à des erreurs. L'erreur globale d'estimation  $EG$  qui influence un résultat est la somme des erreurs d'échantillonnage  $ET$  et d'analyses  $EA$  :

$$EG=ET+EA \quad (4.9)$$

La concentration d'un analyte  $X$  dans un échantillon prélevé dans une cible est donnée par la relation suivante :

$$X =X_{\text{vrai}} + EG \quad (4.10)$$

Où,  $X_{\text{vrai}}$  est la valeur « vraie » de la concentration de l'analyte dans la cible d'échantillonnage (valeur vraie du mesurande).

On en connaît quatre :

- ❖ L'erreur de découpe du prélèvement étendu (ED) ou Erreur de délimitation : La découpe d'un prélèvement n'est pas réglementaire : Pour que la découpe soit correcte, il faut et il suffit que la durée de prélèvement ( $t_2 - t_1$ ) soit uniforme.
- ❖ L'erreur du prélèvement ou Erreur d'extraction (EE) : qui consiste à prendre les fragments dont le centre de gravité se trouve dans la zone retenue pour le prélèvement étendu ; on déborde donc la découpe.
- ❖ Erreur de pondération (WE)
- ❖ L'erreur de préparation (EP).

L'erreur de manipulation  $ET$  est la somme de ces erreurs :

$$ET=ED+EP+EW+EE \quad (4.11)$$

#### Chapitre 4.

Les différents types d'échantillonnage et les erreurs relatives à la procédure d'échantillonnage

Dans le secteur industriel, il est possible de travailler dans des environnements qui réduisent les erreurs liées à la découpe et à l'échantillonnage. Cependant, des erreurs de préparation persistent, dont les causes principales sont :

- La présence d'objets étrangers dans l'échantillon,
- La disparition de composants appartenant à l'échantillon,
- La modification de la composition chimique de l'échantillon,
- La modification de la composition physique de l'échantillon,
- Les erreurs imprévues dues à une erreur de la part de l'opérateur,
- Les écarts dus à une intention délibérée de fausser l'échantillon.

## Chapitre 5.

### Stratégies d'échantillonnage et d'analyse des eaux

#### 5.1. Stratégies d'échantillonnage des eaux

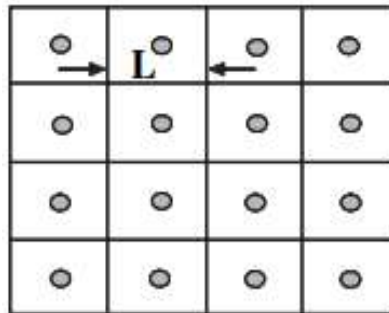
Plusieurs de ces stratégies peuvent être appliquées en même temps. La stratégie peut être :

- Statistique est adoptée pour augmenter la précision et réduire les biais.
- Non statistique.

##### 5.1.1. L'échantillonnage systématique

Il divise la surface de l'eau en une grille « zones triangulaires ou rectangulaires » et prélèverait des échantillons selon un schéma régulier (Figure 5.1). Cette approche :

- ne nécessite pas de connaissance préalable de la distribution des polluants ;
- nécessiter le prélèvement d'un plus grand nombre d'échantillons que certaines des autres méthodes.

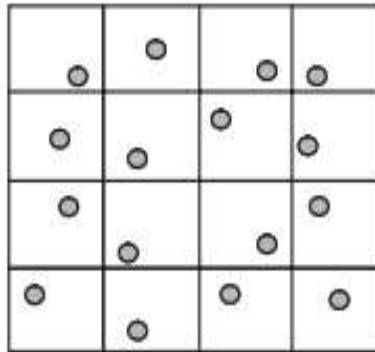


**Figure 5.1.** Échantillonnage systématique par grille (L=espacement)

##### 5.1.2. L'échantillonnage aléatoire

L'échantillonnage de quelques-uns des blocs numérotés de la grille de manière véritablement aléatoire (Figure 5.2).

- Si un système varie avec le temps, comme le ferait un flux, nous devons échantillonner à différents moments, de sorte que tout moment ait une chance égale d'être choisi.
- Si le système varie selon l'emplacement à l'intérieur, comme le ferait une décharge, nous devons échantillonner à travers la surface et vers le bas, de sorte que tout point dans l'espace tridimensionnel de la décharge ait une chance égale d'être choisi.



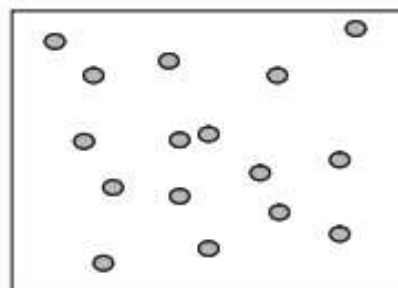
**Figure 5.2.** Échantillonnage aléatoire systématique

### 5.1.3. L'échantillonnage au jugement (discrétionnaire)

Il s'agit d'une procédure d'échantillonnage non statistique, elle nécessite généralement moins d'échantillons que les méthodes statistiques. L'échantillonnage discrétionnaire se concentrerait sur la zone autour point de rejet, en particulier lorsque le but de l'analyse est simplement d'apprécier et d'identifier les polluants présents.

### 5.1.4. Échantillonnage au hasard

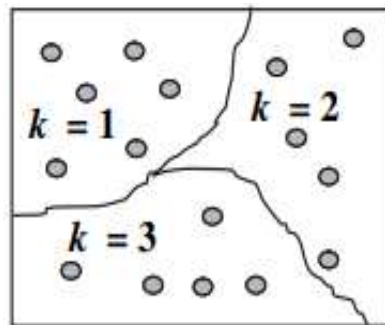
Ce type d'échantillonnage (Figure 5.3) est raisonnable pour un système homogène. Étant donné que la plupart des systèmes environnementaux ont une variabilité spatiale ou temporelle importante, un échantillonnage aléatoire conduit souvent à des résultats biaisés. Cependant, cette approche peut être utilisée comme technique d'étude préliminaire pour identifier un problème possible avant qu'un échantillonnage à grande échelle ne soit effectué.



**Figure 5.3.** Échantillonnage au hasard ou aléatoire simple

### 5.1.5. Échantillonnage stratifié

Lorsqu'un système contient plusieurs zones nettement différentes, celles-ci peuvent être échantillonnées séparément, dans un schéma d'échantillonnage stratifié de manière à ne pas se chevaucher (Figure 5.4).



**Figure 5.4.** Échantillonnage stratifié (trois strates)

Un échantillonnage aléatoire est effectué dans chaque strate.

Par exemple :

- dans un étang ou une lagune où les déchets huileux flottent au-dessus de l'eau et où les sédiments se déposent au fond, les strates peuvent être sélectionnées en fonction de la profondeur et un échantillonnage aléatoire peut être effectué dans chaque strate.
- un site de déchets dangereux peut être divisé en différentes régions ou strates. Ensuite, les échantillons de sol sont prélevés au hasard dans chaque région.

La stratification peut réduire le nombre d'échantillons requis pour caractériser un système environnemental, par rapport à un échantillonnage entièrement aléatoire.

### 5.1.6. Échantillonnage en continu

Il s'agit l'installation d'instruments (capteurs) à des emplacements typiques pour surveiller en continu les niveaux de polluants sur une zone plus large. Ces mesures en temps réel fournissent les informations les plus détaillées sur la variabilité temporelle. Un rejet accidentel sera identifié immédiatement et des actions correctives pourront être mises en œuvre tant qu'il est encore possible de minimiser les dommages.

À l'heure actuelle, un nombre limité de dispositifs de surveillance continue sont disponibles. Des moniteurs sont disponibles pour les gaz tels que le CO, le NO<sub>2</sub> et le SO<sub>2</sub>, et pour surveiller

certaines métaux et le carbone organique total. Ces méthodes automatisées sont souvent moins coûteuses que les échantillons analysés en laboratoire, car elles nécessitent une attention minimale de l'opérateur. Cependant, la plupart d'entre eux n'ont pas la sensibilité requise pour les déterminations de niveau de trace.

## 5.2. Stratégies d'analyse des eaux

- Les trois types de paramètres à analyser (Tableau 5.1) sont :

- Les paramètres physiques : température, couleur, odeur, goût et turbidité ;
- Les paramètres chimiques : minéraux, métaux, produits chimiques et pH ;
- Les paramètres microbiologiques : bactéries, virus, protozoaires et helminthes.

**Tableau 5.1.** Paramètres et méthodes analytiques utilisées pour la caractérisation de l'eau

Paramètre	Mesure par sonde portable électrochimique	Photométrie (spectrométrie)	Titration ou colorimétrie
pH	X		
Conductivité	X		
Chlorures	X	X	X
Alcalinité			X
Phosphates	X	X	X
Sulfates		X	X
Nitrates / Nitrites	Nitrates		
Ammoniac	X	X	X
Calcium	X	X	X
Magnésium	X	X	X
Sodium	X		
Potassium	X	X	X
Dureté		X	X
Fer		X	X
Manganèse		X	X
Fluorures	X	X	
Silice		X	X
Aluminium			X
Chlore			X
Hydrogène sulfuré		X	X
Oxygène	X		
Oxydabilité			X

- Lorsque l'échantillon prélevé arrive au laboratoire, il peut être nécessaire de le réduire, il peut être criblé, broyé, déversé dans un tas et divisé, il est donc appelé échantillon d'essai.

- Des prises d'essai de l'échantillon d'essai doivent être d'une taille et de concentrations appropriées pour l'instrument ou pour la méthode d'analyse choisie.

- Souvent, cette prise d'essai est dissoute, digérée ou extraite pour obtenir une solution d'essai, et celle-ci est parfois encore :

\* traitée avec des produits chimiques pour dériver ou faire réagir certains de ses composants. Dans ce cas, il devient une solution traitée.

\* subdivisée en portions égales, souvent pour permettre la réplication de la méthode analytique. Ces portions sont appelées aliquotes, et ce terme fait presque toujours référence à une portion d'un liquide. Exemple, lorsqu'une solution est préparée dans une fiole jaugée de 100 ml et qu'une portion de 25 ml est prélevée à la pipette, cette portion est un quart aliquote de la solution d'origine.

## Chapitre 6

### Techniques de prélèvement de l'eau

#### 6.1. Matériels et techniques de prélèvement

##### 6.1.1. Matériels de flaconnage

La nature du matériau utilisé pour le récipient de prélèvement est essentielle, car celui-ci ne doit pas réagir avec l'eau à analyser. En effet, certains éléments chimiques présents dans le flacon peuvent se dissoudre dans l'eau, ou certains ions peuvent s'adsorber sur les parois du récipient. Le choix du matériau dépend donc de la composition des éléments à mesurer.

##### *\*Pour une analyse chimique :*

- Le quartz est le matériau le plus adapté pour la conservation correcte des échantillons, mais il se révèle très fragile ;
- Le verre et le Pyrex peuvent être utilisés sans problème pour le dosage des ions majeurs. Cependant, certains oligo-éléments peuvent être libérés dans la solution en raison de la silice présente dans le verre et du bore contenu dans le Pyrex ;
- Le polyéthylène est souvent recommandé pour l'échantillonnage, en particulier lors des prélèvements visant la mesure d'éléments radioactifs. Bien que relativement poreux envers les gaz, il est préféré au verre pour l'obtention et la conservation des eaux riches en gaz, car la diffusion est néanmoins assez lente ;
- Les sacs en polyvinyle utilisés pour le prélèvement présentent l'avantage de ne se réutiliser qu'une seule fois, mais ils peuvent libérer du chlore s'ils restent exposés trop longtemps à la lumière ;
- L'utilisation de récipients en métal est déconseillée, en raison des risques de corrosion.

Les flacons neufs doivent généralement être soumis à un traitement avec de l'acide nitrique dilué au dixième, puis rincés à l'eau de perméation jusqu'à ce que l'acidité ne soit plus détectable avec du papier tournesol. En raison d'une possible adsorption de certains produits organiques (comme les hydrocarbures et les pesticides) ainsi que de certains éléments minéraux (comme le phosphore), leur utilisation n'est pas recommandée pour ces analyses. De plus, leur perméabilité peut entraîner quelques problèmes lors du dosage des gaz dissous.

**\*\*Pour les analyses bactériologiques :**

Les flacons en verre seront soumis à une stérilisation thermique, soit par autoclave à une température de 120°C pendant une heure, soit par four Pasteur à 180°C pendant une heure et demie. En ce qui concerne les flacons en plastique, leur stérilisation se fera par irradiation, soit avec des rayonnements gamma, soit avec des électrons accélérés.

Il est important de ne pas réutiliser les flacons et particulièrement d'éviter tout mélange entre ceux utilisés pour l'analyse de l'eau potable et ceux employés pour les eaux industrielles, les eaux de rejet, les eaux de surface, etc.

**6.1.2. Techniques de prélèvement****6.1.2.1. Choix du lieu et du point d'échantillonnage**

La méthode d'échantillonnage dépend de l'origine de l'eau.

Dans le cas d'une rivière, d'une nappe ouverte, d'un réservoir ou d'une citerne, la bouteille doit être immergée à une certaine distance du fond, à environ 50 cm de la surface. Elle doit être positionnée assez loin des rives ou des bords, ainsi que des obstacles naturels ou artificiels, en dehors des zones mortes ou des zones suffisamment agitées, tout en évitant la remise en suspension des dépôts.

**A. Dans le cas d'un lac ou d'une retenue d'eau :** Il convient de sélectionner plusieurs points d'échantillonnage et, à chacun de ces points, de prélever plusieurs échantillons à différentes profondeurs afin de prendre en compte les variations verticales et horizontales (les hétérogénéités). Si un récipient intermédiaire est utilisé pour la collecte, il sera d'abord nettoyé et rincé soigneusement (Figure 6.1).



**Figure 6.1.** Prélèvement d'eau de lac représentatif avec un vase

Il existe des outils qui permettent d'ouvrir des flacons à un niveau spécifique, permettant ainsi de prélever de l'eau au point souhaité. L'agrégation de plusieurs échantillons ainsi obtenus peut former un échantillon composite qui représente la moyenne de ces prélèvements.

Les méthodes employées pour prélever les échantillons doivent être aussi proches que possible des recommandations du guide, et dans tous les cas, respecter ses objectifs, notamment :

- Assurer que l'échantillonnage est représentatif,
- Garantir l'intégrité des échantillons et éliminer les risques de contamination,
- Assurer la fiabilité de l'opération et réduire les imprévus,
- Donner des résultats comparables dans le temps et l'espace,
- Minimiser autant que possible les erreurs et les incertitudes.

**B. Dans le cas d'une eau souterraine :** Deux situations distinctes peuvent survenir. Si le forage ou le puits est équipé d'une pompe, les prélèvements d'eau se feront généralement après une durée de pompage continue d'environ 30 heures, ou, tout au moins, à la fin de la dernière journée d'une série de trois jours consécutifs, chacun d'une durée de 10 heures de pompage. Si la source est aménagée, le prélèvement doit avoir lieu à son niveau maximal.

### **C. Dans le cas de prélèvement à un robinet**

#### Choix du robinet :

- Il faut prélever l'échantillon à partir d'un robinet qui ne se trouve pas branché à un appareil ou à un système de traitement individuel ;
- Il est interdit de prélever l'échantillon à un robinet extérieur ou à l'extrémité d'un tuyau d'arrosage ;
- Il est interdit de prélever l'échantillon à un endroit peu utilisé ou sale.

Si l'objectif est le contrôle de l'eau distribuée : il est essentiel d'attendre que l'eau stagnant dans les canalisations soit éliminée. En pratique, il convient d'ouvrir le robinet à la pression maximale pendant 5 à 10 secondes, puis de laisser couler l'eau à un débit moyen pendant 2 minutes. La bouteille doit alors être présentée sous le robinet sans refermer celui-ci. En revanche, si l'analyse vise à contrôler la concentration de certains éléments libérés par la canalisation, comme le zinc, le plomb ou le cuivre, il faut laisser l'eau stagner dans les canalisations toute la nuit et prélever l'échantillon aussitôt après l'ouverture du robinet.

Le volume nécessaire pour une analyse complète de l'eau : Il varie entre 2 et 5 litres, sans inclure les prélèvements spéciaux. À l'exception de certains dosages effectués sur place, tels que l'oxygène dissous ou le pH, l'analyse ne se fait pas en urgence.

### 6.1.2.2. Prélèvements

Les prélèvements d'eau s'effectuent conformément aux textes législatifs et réglementaires visant à assurer l'hygiène publique, lutter contre la pollution, surveiller les installations classées et les stations de traitement, entre autres.

#### A. Identification et information :

- L'échantillon doit être uniforme, représentatif et collecté sans altérer les propriétés physico-chimiques de l'eau (gaz dissous, matières en suspension, etc.).
- Dans la plupart des situations, la personne qui effectue le prélèvement n'est pas celle qui réalise l'analyse. Il est donc essentiel que le préleveur possède une connaissance précise des conditions d'obtention et de conservation de l'échantillon, ainsi que de leur impact sur la qualité des résultats. Les erreurs qui rendent difficile l'interprétation des résultats sont généralement liées à un prélèvement inadéquat plutôt qu'à des erreurs d'analyse elles-mêmes.
- En pratique, le préleveur doit éviter de constituer un échantillon moyen couvrant une période supérieure à 24 heures.
- Le matériel utilisé pour le prélèvement doit être soigneusement choisi.
- Il est recommandé d'utiliser des flacons neufs en verre borosilicaté, préférablement fermés avec un bouchon émeri, ou, si cela n'est pas possible, avec des bouchons en polyéthylène ou en téflon.

#### B. Manipulation des contenants

Les échantillons d'eau utilisés pour des analyses microbiologiques doivent être prélevés dans des contenants stériles. Il ne faut pas rincer les contenants de prélèvement, car ils contiennent un agent de conservation (du thiosulfate de sodium). Il est nécessaire de respecter les conditions d'asepsie lors du prélèvement :

- Bien se laver et sécher les mains,
- Ne pas ouvrir le conteneur d'échantillonnage avant le prélèvement,
- Ne pas salir l'intérieur du goulot ou du couvercle avec les mains ou tout autre objet,

- Minimiser l'exposition du contenant à l'air, et réduire autant que possible les manipulations inutiles lors du prélèvement ;
- Les données concernant les échantillons prélevés doivent être correctement notées sur le formulaire de demande d'analyse fourni par le laboratoire.

### **C. Règles à suivre lors d'échantillonnage**

- Commencez toujours une campagne d'échantillonnage par les échantillons prévus pour l'analyse microbiologique, puis par ceux destinés à l'analyse chimique, si applicable ;
- Laissez toujours un espace d'air d'au moins 2,5 cm entre la surface du liquide et le bouchon, ce qui facilite l'homogénéisation de l'échantillon lors de son analyse en laboratoire ;
- Lors de l'échantillonnage de paramètres physico-chimiques, portez au moins des gants jetables ;
- Estimez la présence de couches flottantes, comme les graisses ou les huiles, ou d'autres pollutions à la surface de l'eau ;

Indiquez leur présence ou leur absence, ainsi qu'une description visuelle sur le formulaire d'échantillonnage. Si l'évaluation qualitative de la couche flottante est nécessaire, vous pouvez éventuellement prélever un échantillon de la surface ;

- Les conditions d'asepsie doivent être respectées lors de la prise de l'échantillon, c'est-à-dire éviter de mettre les doigts ou tout autre objet à l'intérieur du goulot et du bouchon du récipient, et limiter au minimum l'exposition de ce dernier à l'air libre pendant l'échantillonnage ;
- Ne pas placer d'échantillons dans des contenants dont on ne sait pas d'où ils proviennent (toujours utiliser ceux fournis par les laboratoires) ;
- Ne jamais laver les contenants fournis par les laboratoires, car certains contiennent des substances de préservation nécessaires pour les analyses ;
- Conserver le matériel d'échantillonnage dans un endroit propre et bien ventilé ;
- Fermer soigneusement et étanchement tous les contenants après le prélèvement ;
- Refroidir si possible les échantillons au réfrigérateur avant de les envoyer (particulièrement en été) ;
- Registrar correctement et de manière immédiate tous les échantillons recueillis, en utilisant les formulaires appropriés, dès leur expédition vers le laboratoire ;
- Emballer les échantillons avec soin pour éviter les cassures ou les fuites, et utiliser des boîtes d'envoi adaptées et identifiables pour le transport ;

- Veiller à utiliser un service de livraison fiable afin de conserver les échantillons en bon état, à température froide, et dans les délais prescrits.

#### **D. Protocole de prélèvements**

##### **\*Pour des analyses des paramètres physico-chimiques**

Selon la référence à la norme ISO 5667 partie 5 :

- Détachez la passoire à sable ou le filtre à eau du robinet avec les outils appropriés ;
- Vérifiez que le flacon d'échantillon et l'étiquette sont corrects ;
- Ouvrez le robinet d'eau froide au débit maximum et démarrez le minutage ;
- Laisser couler l'eau pendant 5 à 10 secondes ou 2 à 5 minutes selon la fréquence d'utilisation du robinet (si le système de plomberie interne n'a pas été utilisé pendant une longue période, rincer abondamment le système avant l'échantillonnage) puis le ramener à un débit moyen pendant 2 minutes ;
- Après le rinçage, ouvrez le bouchon du flacon d'échantillon provenant d'un laboratoire d'analyse reconnu ;
- Continuez à tenir le bouchon du flacon d'échantillon dans une main pendant le prélèvement de l'échantillon pour vous assurer qu'il n'entre pas en contact avec quoi que ce soit afin d'éviter toute contamination. Les capuchons ne doivent pas être nettoyés.
- Remplissez soigneusement la bouteille d'échantillon pour éviter tout débordement (Figure 6.2) ; laissez un espace d'air d'au moins 2,5 cm entre la surface du liquide et le bouchon.
- Remettez soigneusement le bouchon sur le flacon d'échantillon ;
- Les points suivants doivent être notés lors de l'échantillonnage :
  - Ne rincez jamais la bouteille ; la bouteille d'échantillonnage doit être tenue de manière à ce que l'eau n'entre pas en contact avec la main ;
  - Assurez-vous que tous les échantillons sont correctement étiquetés (point de prélèvement, date et heure de rinçage, le nom du préleveur, ...) (Figure 6.2) ;
  - Réinstallez le filtre à sable du robinet ou le filtre à eau avec des outils appropriés ;
  - Stocker les échantillons d'eau dans des glacières avec des packs de congélation et les livrer au laboratoire le jour même. Normalement, dans les stations de traitement des eaux, les analyses doivent être effectuées immédiatement après le prélèvement.



**Figure 6.2.** Remplissez soigneusement la bouteille d'échantillonnage pour éviter tout débordement. Assurez-vous que tous les échantillons sont correctement étiquetés (point de prélèvement, date et heure de rinçage.....)

### **\*\*Pour des analyses bactériologiques**

Les échantillons doivent être prélevés dans des flacons en verre blanc, à large ouverture, munis d'un bouchon, de capacité soit 500 ml soit 100 ml, stérilisés à l'avance, ou dans des sacs plastiques stériles jetables contenant une pastille de thiosulfate de sodium (Figure 6.3).

Pour la collecte d'eau chlorée, les flacons doivent être préalablement remplis de 0,1 mL (2 gouttes) de thiosulfate de sodium à 10 % afin de neutraliser le chlore résiduel ; ils ne doivent être ouverts qu'au moment du prélèvement.



**Figure 6.3.** Bouteilles en verre borosilicaté et sacs en plastique Ziploc pour la collecte d'eau

La procédure de prélèvement est comme suit (Figure 6.4) :

- Se laver les mains à l'eau et au savon ;
- Nettoyer le robinet avec un morceau de coton imbibé d'alcool à 70 % ou avec de l'hypochlorite de sodium à une concentration de 100 mg/L ;
- Désinfecter le robinet à l'aide d'une flamme ;
- Ouvrir le robinet et laisser couler l'eau pendant une ou deux minutes ;
- Prendre un échantillon d'eau ; remplir le flacon environ aux trois quarts de son volume ;
- Fermer le flacon et le marquer en indiquant l'adresse, l'heure, le nom de la personne qui a effectué la collecte et le lieu ;
- Identifier le flacon en notant le numéro d'échantillon correspondant au point de prélèvement;
- Remplir la fiche d'identification de l'échantillon d'eau ;
- Placer le flacon contenant l'échantillon dans une boîte en Isopor avec de la glace ;
- Sceller la boîte, la marquer et l'envoyer au laboratoire pour l'analyse des microorganismes : les Coliformes totaux (bactéries coliformes), coliformes fécaux (thermotolérants), *Escherichia coli*...



**Figure 6.4.** La procédure de prélèvement d'eau pour des analyses bactériologiques

**Note :**

\*Lorsque de l'hypochlorite de sodium est utilisée pour désinfecter le robinet, il est impératif de l'enlever totalement avant de procéder à la collecte de l'eau.

\*Le délai entre la récolte et l'analyse de l'échantillon ne doit pas dépasser 24 heures.

**6.1.2.3. Principaux renseignements à fournir pour une analyse d'eau**

Des relevés sur le terrain sont réalisés pour chaque collecte d'eau. Cela peut se faire, par exemple, à l'aide d'un 'document de collecte d'échantillons'. Les informations suivantes doivent au minimum être notées, dès qu'elles s'avèrent pertinentes :

- Identité du collecteur d'échantillons.
- Jour et moment de la collecte.
- Particulier ou organisme qui sollicite l'analyse.
- Raison de la demande d'analyse (première analyse ou contrôle régulier, pollution, intoxication, épidémie, etc.) et finalités de l'eau (consommation, nettoyage, incendie, industrie, etc.).
- Ville ou établissement approvisionné par l'eau ; si applicable, spécifier le type de traitement effectué.
- Dénomination du point d'eau ainsi que sa localisation exacte.
- Source de l'eau (source, puits, forage, cours d'eau, lac, barrage, réservoir, etc.). Caractéristique particulière (teinte, débris, etc.).
- Température de l'eau au moment de l'émergence et celle de l'air pendant la collecte. État météorologique actuel (précipitations, vent, pression atmosphérique, couvert nuageux, ensoleillement, etc.).
- Débit estimé à la minute ou à la seconde. Pour une nappe phréatique, indiquer la profondeur et l'épaisseur de cette nappe.
- Facteurs de contaminations persistantes ou occasionnelles auxquelles l'eau semble être soumise (exploitation agricole ou industrielle, rejets urbains ou d'usine, puits perdus, cimetière, etc.).
- Noter les observations des utilisateurs ou riverains en ce qui concerne les changements de l'apparence ou du débit, en plus des modifications dues aux pluies ou à la fonte des neiges.

**6.2. Analyse sur terrain (in situ, Au point de prélèvement)**

Des changements dans les composants tels que l'oxygène dissous ou le dioxyde de carbone, le chlore résiduel, le sulfure soluble, le pH ou la température et la conductivité peuvent produire

des changements secondaires dans certains constituants inorganiques tels que le fer, le manganèse, l'alcalinité ou la dureté et certains analytes organiques.

### 6.3. Conditionnement des échantillons et transport

- Les périodes maximales de conservation des échantillons d'eau débutent à partir de la date et l'heure du dernier prélèvement effectué lors de l'échantillonnage.
- Il est essentiel d'éviter toute exposition à la lumière et à la chaleur à tout moment.
- Les échantillons qui sont à des températures élevées doivent être physiquement isolés des échantillons qui sont à des températures plus basses.
- Il est important d'assurer un transport à des températures froides de 4°C en utilisant des glacières remplies de blocs réfrigérants bien congelés avant le prélèvement. Il faut garder les blocs au congélateur pendant au moins six heures afin qu'ils soient complètement congelés, ou bien utiliser un équipement frigorifique pour acheminer les échantillons vers les laboratoires dans un délai de 24 à 48 heures.
- La température d'un échantillon ne doit absolument pas augmenter durant le transport, surtout en été, et cela s'applique uniquement aux échantillons dont la température dépasse 8°C.
- L'acidification est fréquemment employée pour préserver l'intégrité de l'échantillon (Tableau 6.1), pour :
  - Eviter la précipitation,
  - Empêcher la croissance de bactéries,
  - Empêcher l'adsorption sur les parois,
  - Stabiliser certaines espèces chimiques.

Il est possible de déterminer la quantité d'acide à incorporer en utilisant la formule ci-après :

$$V_s = \frac{V_p}{1000} \cdot \left(10 + \frac{DC}{5}\right) \quad (6.1)$$

Avec : VS = volume en ml d'acide (concentration de 1M) à ajouter ; VP = volume en ml de l'échantillon à prélever ; DC = Dureté carbonatée en °F (Le degré français vaut 10 mg /l de CaCO<sub>3</sub>).

**Tableau 6.1.** Conservation des échantillons

Paramètres	Récipients	Volume minimum (mL)	Conservation	Temps maximum
Alcalinité	Verre ou polyéthylène	200	Réfrigérer	24h/14d
CO <sub>2</sub>	"	100	Analyse immédiate	-
Dureza	"	100	HNO <sub>3</sub> , pH < 2	6 mois
Chlorures	"	100	pas besoin	7 jours
Aluminium	"	-	HNO <sub>3</sub> , pH < 2	6 mois
Fluorures	Polyéthylène	300	pas besoin	28 jours
Température	-	-	Analyse immédiate	-
Turbidité	Verre ou Polyéthylène	200	Protéger de la lumière	24h
Chlore Résiduel	Verre ou polyéthylène	500	Analyse immédiate	30min/2h
pH	"	200	Analyse immédiate	-
Cor	"	500	Réfrigérer	24h

- Le thiosulfate de sodium Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> neutralise les biocides à base de chlore qui pourrait être retrouvé dans l'eau. Cela stoppe l'effet du chlore entre la période de collecte et celle de l'évaluation, permettant ainsi d'obtenir une évaluation précise de la quantité de microorganismes présents dans l'eau lors de la collecte. Il est conseillé d'introduire sur le lieu un ajout de thiosulfate de sodium au lieu de procéder à un échantillonnage direct avec des conteneurs déjà remplis de thiosulfate de sodium.
- Ne jamais congeler un échantillon.

#### 6.4. Analyse au laboratoire, après prélèvement (Dans le temps)

Une analyse au laboratoire, après prélèvement se fait pour les composants conservés et stockés et qui restent inchangés.

## Chapitre 7.

### Echantillonnage et analyse du sol et sédiments

#### 7.1. Le sol et sédiments

L'horizon pédologique, connu également sous le nom d'horizon du sol, désigne une couche de terre qui présente une structure homogène et est généralement parallèle à la surface. Cette couche est composée de différentes strates ayant des compositions et des épaisseurs variées (Figure 7.1).

Une strate géologique se définit comme une couche de roches sédimentaires, séparée par deux surfaces qui sont plus ou moins parallèles. Ces surfaces correspondent à des discontinuités ou à des variations dans la composition de la roche, ce qui permet de distinguer une couche d'une autre dans un horizon.



**Figure 7.1.** Les horizons (O, A, B, C et R) et le profil stratigraphique du sol (couches)

## **7.2. Echantillonnage du sol**

L'échantillonnage englobe l'ensemble des processus nécessaires à la production d'échantillons qui reflètent fidèlement les caractéristiques du sol.

### **7.2.1. Évaluation préliminaire**

Avant de commencer l'échantillonnage et pour cerner de façon approximative les zones à risque de contamination, il est indispensable de :

- Détenir des informations sur le passé du site qui pourraient donner des indications utiles concernant les types de contaminants potentiels ainsi que les zones à risque de pollution.
  
- Avoir une fiche de renseignements sur :
  - Les caractéristiques physiques et chimiques, les horizons et le profil stratigraphique du terrain ;
  - Les caractéristiques de surface (présence de résidus, de contenants entreposés sur le sol, état de la végétation, indices visuels et olfactifs) ;
  - La présence de structures enfouies (réservoirs, réseaux de drainage souterrain, services souterrains d'utilité publique, dalles de béton). Puisque les matériaux de remblai autour de ces structures sont habituellement plus ouverts à l'eau que les terres qui les entourent, ils peuvent retenir des polluants ou servir de voies pour leur déplacement.
  - Le contexte géologique et hydrogéologique ;
  - Les caractéristiques physiques et chimiques des contaminants présents ou soupçonnés permettent de mieux comprendre les phénomènes de migration des contaminants présents (ex. : la solubilité, la miscibilité, etc.) et de mieux localiser les points d'échantillonnage.

### **7.2.2. Campagne d'échantillonnage**

#### **7.2.2.1. Objectifs d'échantillonnage**

Avant de commencer une campagne d'échantillonnage, le responsable de projet doit d'abord établir les objectifs principaux de l'échantillonnage, qui incluent :

- Illustrer la présence de contamination dans les terres,
- Identifier le niveau de contamination,

- Analyser les conséquences et la répartition géographique des polluants ainsi que le niveau d'hétérogénéité des caractéristiques des sols.

#### 7.2.2.2. Patron d'échantillonnage

L'élaboration du patron d'échantillonnage consiste à localiser en plan ou en coupe les différents prélèvements de même qu'à définir le type d'échantillons à prélever.

##### 7.2.2.2.1. Localisation des échantillons en plan

La parcelle à échantillonner est localisée et limitée par cartographie au moyen des cartes pédologiques, géologiques, topographiques, de végétation..... La zone échantillonnée ne doit pas être trop vaste. L'échantillonnage peut être :

**A. Ciblé :** Elle implique la collecte de prélèvements de terre à un emplacement spécifique où les informations recueillies indiquent une possible pollution. Cette méthode repose sur l'évaluation et requiert la sélection d'un lieu particulier.

**B. Aléatoire simple :** Sélectionner sur le terrain des lieux d'échantillonnage de manière totalement aléatoire.

**C. Aléatoire Systématique :** Cela implique de recueillir des échantillons selon un modèle régulier. Créer une grille (maillage quadratique) sur le plan de la zone à échantillonner, les intersections de la grille serviront de points de prélèvement du sol, peu importe leur localisation. L'échantillonnage aléatoire systématique basé sur une grille carrée apporte également l'avantage de simplifier l'évaluation de la superficie et du volume des sols pollués. La taille des mailles est souvent déterminée en fonction de l'expérience et du jugement du spécialiste chargé de la caractérisation, selon le niveau de précision souhaité et en fonction de l'évaluation préliminaire ou de l'utilisation de la géostatistique (une méthode statistique pour analyser des données corrélées spatialement).

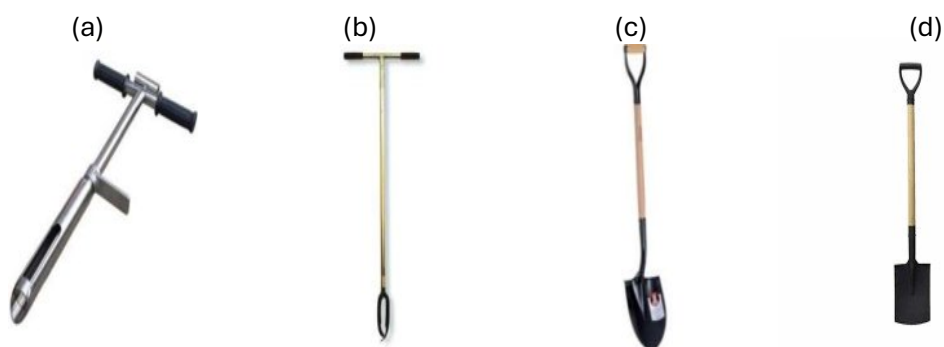
**D. Subjectif ou mixte :** Dans certaines régions, il peut être plus judicieux d'adopter une méthode précise, tandis que d'autres pourraient nécessiter une méthode aléatoire organisée. Ces méthodes peuvent aussi être amalgamées afin d'optimiser la qualité des données collectées pendant l'échantillonnage et de sélectionner les sites d'échantillonnage de manière sensée.

#### 7.2.2.2.2. Localisation en coupe

La localisation des points d'échantillonnage à prélever en profondeur nécessite une bonne connaissance de l'évaluation préliminaire par sondage ou forage et de la stratigraphie des sols, les sols différents ne doivent pas être mélangés. Dans la parcelle il faut repérer une zone de sol homogène du point de vue couleur, structure, texture, profondeur, éléments grossiers, état végétatif, relief et humidité. Par exemple, les sols argileux, qui ont une bonne capacité d'adsorption, auront tendance à retenir davantage les contaminants que les sols sableux.

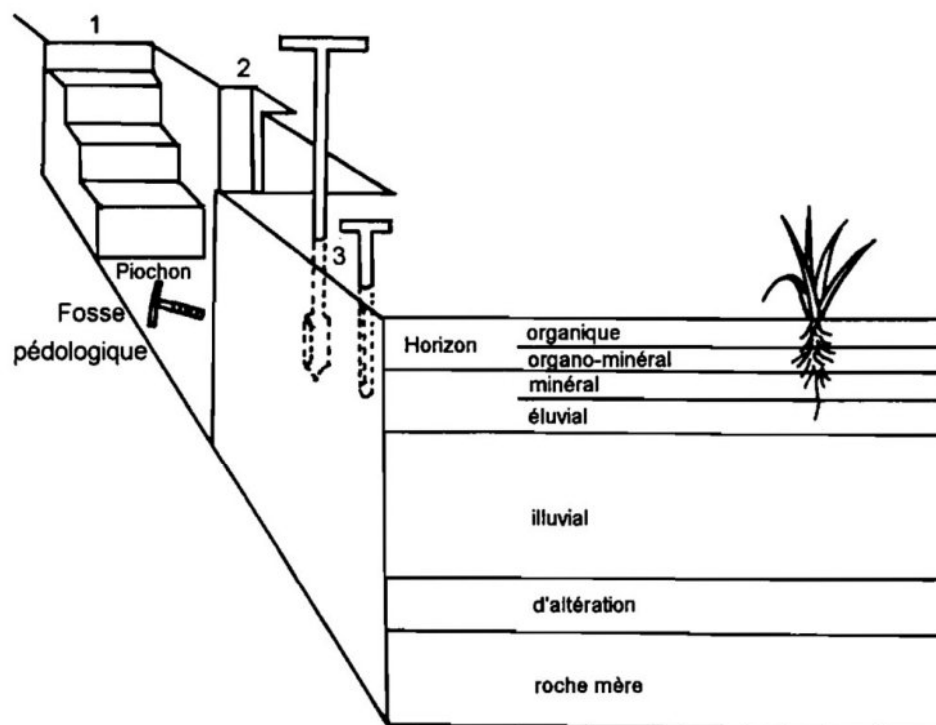
La profondeur d'échantillonnage doit être précisée pour chaque situation spécifique :

- Lorsque des polluants ont été propulsés par les vents, les dépôts atmosphériques se retrouvent généralement dans la couche supérieure du sol (0-5 cm). Pour qu'un échantillon soit représentatif de la zone d'intérêt, il doit être constitué de plusieurs sous-échantillons prélevés à l'aide d'un tube d'échantillonnage ou d'une tarière (voir Figures 7.2 a, 7.2 b et Figure 7.3 (3)), en les insérant dans le sol à une profondeur d'environ 15 à 30 cm, puis en retirant l'échantillon. L'exception à cette norme concerne les échantillons de nitrates, qui sont prélevés à plus de 30 cm de profondeur, car ils peuvent avoir été lessivés de la surface jusqu'à la partie inférieure de la zone racinaire. Une pelle ou une bêche (voir Figures 7.2 c, 7.2 d) peut servir à la place du tube ou de la tarière, bien que cette méthode nécessite plus de travail et complique le maintien de la taille homogène des sous-échantillons.



**Figure 7.2.** Echantillonneurs utilisés pour prélever un échantillon du sol, Un tube d'échantillonnage (a) ; Une tarière (b) ; Une pelle (c) ; Une bêche (d)

- Lorsque des liquides sont versés ou des matériaux, notamment des matières organiques, sont enfouis, des contaminants peuvent se trouver à plusieurs mètres de profondeur (Figure 7.3) :
- Lorsque le profil stratigraphique est facilement visible, par exemple dans une tranchée ou une excavation, il faut prendre au moins un échantillon dans chaque unité stratigraphique trouvée, ainsi que pour chaque couche où l'altération est visible ;
  - Lorsque le profil stratigraphique n'est pas facilement observable, comme lors d'un forage, ou lorsqu'une seule unité stratigraphique est trouvée et que les variations d'altération ne sont pas visibles, il faut prendre au moins un échantillon par mètre de profondeur ; cependant, cet intervalle peut changer selon les objectifs de l'étude.



**Figure 7.3.** Types de prélèvements dans un profil schématisé (supposé ici évolué et lessivé) :

- 1 - en marche d'escalier,
- 2 - verticalement sur la coupe,
- 3 - à la tarière.

### 7.2.2.2.3. Types d'échantillons

Deux sortes d'échantillons peuvent être collectés lors de l'analyse des sols ponctuel ou composé :

**A. L'échantillon ponctuel :** Il permet d'obtenir une compréhension précise de la contamination à divers endroits sur le terrain et de déterminer la variabilité de cette contamination dans l'espace.

- L'échantillon ponctuel en plan doit être prélevé à un emplacement spécifique du sol sur de petites surfaces, d'environ quelques dizaines de centimètres de côté (par exemple : 10 cm × 10 cm ou 20 cm × 20 cm).
- L'échantillon ponctuel en coupe doit alors être prélevé sur une surface inférieure à 0,5 m × 0,5 m.
- Il est important de prendre en compte le diamètre de forage afin de permettre la collecte d'un volume adéquat de sol pour analyse.

**B. L'échantillon composé :** À la différence de l'échantillon ponctuel, ce type d'échantillon ne donne qu'une valeur moyenne de la contamination pour un volume spécifique de sol. Il est composé d'un groupe de sous-échantillons individuels, mélangés en proportions égales ou de manière proportionnelle au poids ou au volume de la zone ou du lot que chaque sous-échantillon représente.

### 7.2.2.2.4. Choix du type d'échantillon

Le choix du type d'échantillon dépend de plusieurs facteurs comme :

- Le degré d'homogénéité et d'hétérogénéité des sols :
  - Les échantillons ponctuels permettent de mieux définir, en raison du degré d'hétérogénéité des sols et des contaminants, la présence de contaminants, le degré de contamination et la distribution spatiale des contaminants.
  - Les échantillons composés permettent la connaissance de la concentration moyenne de la contamination, si le matériel démontre une certaine homogénéité (sols empilés ou sols de surface contaminés par voie aéroportée) et si la variabilité de la contamination est jugée faible.
- Le type d'échantillonneurs,
- Le degré de volatilité du contaminant,

- L'objectif de la campagne d'échantillonnage est défini : pour réaliser une caractérisation détaillée du terrain, il est généralement suggéré de collecter des échantillons de sols à des endroits précis « ponctuels ».

### 7.3. Analyse du sol

Les préleveurs et le personnel responsable des analyses en laboratoire devraient travailler ensemble dès le début pour établir les critères à respecter concernant la quantité et la qualité des échantillons.

#### 7.3.1. Les principaux paramètres à analyser

Les principaux paramètres d'analyse généralement utilisés pour la caractérisation des sols sont :

##### 7.3.1.1. Paramètres physiques

Ceux sont les analyses qui puissent nous rendre compte sur la texture (granulométrie), la structure, la couleur (Tableau 7.1), les différents états d'eaux et de l'air dans le sol et leurs circulations.

**Tableau 7.1.** Granulométrie et couleur du sol

<b>Granulométrie</b>	Les éléments grossiers : diamètre des particules > 2 mm) cailloux, pierres.
	La terre fine (diamètre < 2 mm) : Limon (2 - 50 µm) ; Argile (<0,002 mm) ; Les sables (> 0,050 mm).
<b>La couleur du sol</b>	Foncée riche en matière organique ; Blanches riche en calcaire ; Brun riche en hydroxyde de fer) ; Rouge riche en oxydation du fer.

##### 7.3.1.2. Paramètres physico-chimiques

Ce sont les analyses qui nous informent sur la condition chimique du sol tels que le taux de carbone et matière organique, le pH, le taux d'azote, le taux de CaCO<sub>3</sub> total et actif, la

conductivité électrique, et tous les éléments qui peuvent exister dans le sol en leurs différentes formes.

#### **7.3.1.3. Paramètres biologiques**

L'évaluation de la biomasse microbienne consiste à mesurer le carbone microbien. Cela aide à comprendre comment un changement dans les pratiques agricoles influence l'activité biologique du sol (comme l'apport organique ou le travail du sol). Cela se fait par le fractionnement de la matière organique ou la minéralisation du carbone.

Les analyses biologiques concernent aussi la faune, en plus des microorganismes. Elles sont censées fournir des informations sur leur dénombrement et leur classification.

#### **7.3.2. La méthode d'analyse**

Pour certains paramètres, il peut y avoir plusieurs méthodes d'analyse suggérées. Il est essentiel de choisir la méthode d'analyse adéquate en consultant le laboratoire sur les limites de quantification de chaque méthode, selon les critères généraux pour les sols et les eaux souterraines énoncés dans la Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés.

La méthode d'analyse sélectionnée doit permettre de comparer les résultats avec les normes ou les critères à respecter.

## Chapitre 8.

### Les polluants du sol et protocole d'échantillonnage

Ce chapitre présente « les polluants du sol et le protocole d'échantillonnage » ainsi que « les différents modes de conservation des échantillons du sol » requis pour l'analyse des paramètres physiques, chimiques et biologiques :

- La température de conservation des échantillons du sol ;
- Les délais de conservation ;
- Le type de contenant ;
- Les quantités d'échantillons du sol suggérées pour les analyses.

#### 8.1. La nature des polluants du sol

Le choix de la stratégie d'échantillonnage dépend de la nature des polluants inorganiques, organiques volatils et organiques peu volatils, qui se comportent différemment dans les sols.

##### 8.1.1. Pollution inorganique

###### 8.1.1.1. Métaux lourds et métalloïdes associés

Le terme « métaux lourds » désigne, pour les chimistes, des métaux qui ont un numéro atomique élevé, une densité plus grande que 5 grammes par centimètre cube et qui forment des composés solubles en sulfure. Parmi les métaux lourds les plus fréquemment présents dans les sols, on trouve le cadmium, le manganèse, le cobalt, le chrome, le cuivre, le plomb, le mercure, le nickel et le zinc.

Dans le domaine environnemental, on associe souvent aux métaux lourds l'arsenic, qui est un métalloïde. Les substances que l'on surveille dans l'air et les retombées incluent le cadmium, le mercure, le nickel, l'arsenic, le cobalt, le plomb, l'antimoine, le chrome, le cuivre, le manganèse, le vanadium, le plomb, le sélénium, le tellure, et le zinc. De nombreuses études sur les effets toxiques suggèrent également de surveiller le thallium (Tl).

###### 8.1.1.2. Autres polluants inorganiques

Cette catégorie regroupe les autres métaux lorsqu'ils sont présents en quantité susceptible de causer des dommages, les sels, les cyanures ainsi que d'autres composés inorganiques moins courants.

### **8.1.2. Polluants organiques peu volatils**

#### **8.1.2.1. Composés solubles dans l'eau**

La solubilité montre la quantité maximale d'une substance qui peut se dissoudre dans l'eau quand l'eau et la substance sont en équilibre. Cette propriété montre comment une substance peut être transportée par les pluies, le ruissellement ou les inondations. La solubilité n'agit pas seule : une solubilité faible peut être très importante si elle affecte un composé toxique même en petite quantité.

Une solubilité forte, comme celle des phénols, peut aggraver la pollution, car cela permet une dispersion rapide de la substance dans l'eau et la facilité de son accès par les organismes.

En revanche, les polluants très solubles sont souvent plus facilement dégradés par les micro-organismes.

#### **8.1.2.2. Composés peu solubles dans l'eau ou adsorbables sur le sol**

À l'inverse, les polluants peu solubles ont tendance à s'attacher aux sols par dépôt ou par adsorption.

### **8.1.3. Polluants organiques volatils**

#### **8.1.3.1. Composés plus denses que l'eau**

Ces substances tendent à s'installer rapidement dans le sol sous l'effet de la gravité et remontent lentement, ce qui limite leur diffusion sous forme de gaz à travers le sol. Ils sont généralement peu solubles et peu miscibles dans l'eau, et s'accumulent principalement dans la partie basse des nappes phréatiques. Ce groupe comprend notamment les solvants contenant des organohalogénés.

#### **8.1.3.2. Composés moins denses que l'eau**

Si le liquide est immiscible (cas des hydrocarbures, par exemple), le contaminant s'accumulera sélectivement en surface de la nappe si sa densité est inférieure à 1 et pourra plus facilement diffuser à travers le sol.

## **8.2. Protocole d'échantillonnage pour l'analyse des polluants**

### **8.2.1. Echantillonnage du sol pour l'analyse des composés organiques peu volatils (COPV) (voir chapitre 7)**

Pour toutes les situations relatives à ces polluants, on recommande généralement l'utilisation d'outils en acier non peint et de flacons en verre pour les prélèvements.

### **8.2.1.1. Composés solubles dans l'eau**

Il est important de réaliser des prélèvements par forage à différentes profondeurs du sol afin d'évaluer le transfert des polluants selon leur solubilité, vers les eaux souterraines qui résulte du transport des polluants par l'eau de ruissellement ou d'infiltration, ou de la fixation dans les sols.

### **8.2.1.2. Composés peu solubles dans l'eau ou adsorbables sur sol**

La recherche des polluants organiques partiellement solubles se fait généralement, comme pour les métaux, à des profondeurs faibles, entre 0 et 30 cm.

### **8.2.2. Echantillonnage du sol pour l'analyse des composés inorganiques (voir chapitre 7)**

Pour toutes les situations liées à ces polluants, on recommande généralement l'utilisation d'outils recouverts de téflon et de contenants en polyéthylène pour les prélèvements.

L'analyse de la couche située entre 0 et 30 cm suffit généralement pour détecter une pollution inorganique (comme les polluants solubles ou les métaux) dans la plupart des cas.

En effet, le gradient de diffusion verticale dépend de la mobilité géochimique de l'élément.

Cela implique que des prélèvements soient effectués à différentes profondeurs, dans les zones principales polluées, en utilisant un carottier ou d'autres équipements adaptés, car des gradients verticaux importants peuvent exister : une absence quasi totale de pollution à la surface et une forte dispersion vers les eaux souterraines et les cours d'eau, en raison d'une grande solubilité dans l'eau et d'une forte mobilité (sel, cyanures, etc.).

Concernant les métaux, qui sont présents naturellement dans l'environnement, il est donc recommandé, lors des étapes d'évaluation, de déterminer, à l'aide des mesures effectuées près du site, la concentration de fond pour chaque métal à analyser.

### **8.2.3. Echantillonnage du sol pour l'analyse des composés organiques volatils (COV)**

L'approche pour l'échantillonnage des composés volatils diffère radicalement de celle des autres polluants.

Deux méthodes de prélèvement des échantillons du sol cohésif, limitant la perte de COV par volatilisation et biodégradation, et permettant de conserver la structure du sol lors des manipulations, sont préconisées : la seringue ou l'échantillonneur à capsule hermétique.

Les méthodes suivantes sont utilisées selon la surface à analyser. Pour :

- La paroi d'une tranchée ou d'une excavation, la surface du sol ou des empilements : une couche superficielle de sol est retirée avec un outil propre pour obtenir une surface fraîchement exposée. On insère ensuite rapidement une seringue ou un échantillonneur à capsule hermétique dans le sol. Dans le cas d'un sol de surface contaminé récemment (par exemple, un déversement d'essence), il est préférable ne pas enlever une couche de sol avant d'effectuer l'échantillonnage ;
- Les forages : On préfère prélever des échantillons à plusieurs profondeurs jusqu'à la plus grande profondeur possible. La seringue ou l'échantillonneur à capsule hermétique (figure 8.1) est inséré rapidement après avoir ouvert la cuillère fendue. Si une gaine en plastique est utilisée pour l'échantillonnage, on procède directement avec la seringue à l'endroit où la gaine a été percée.



**Figure 8.1.** Échantillonneur à capsule hermétique

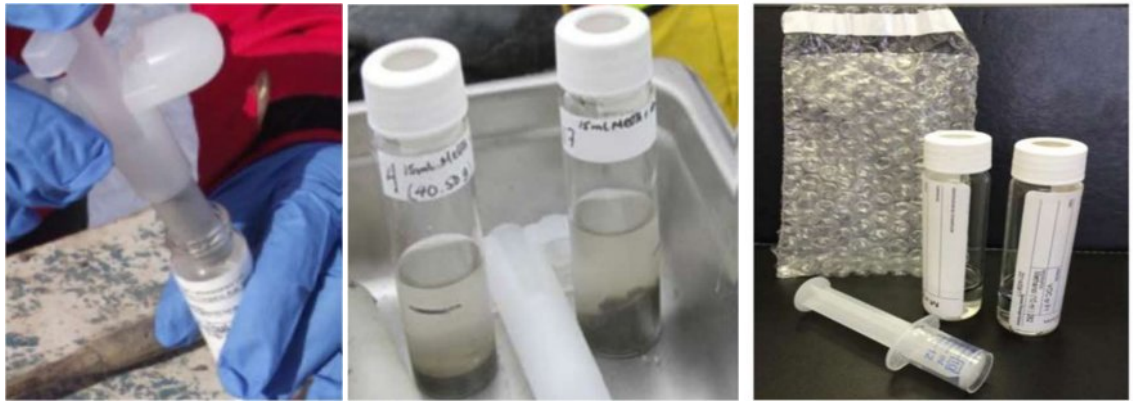
- Lorsqu'on utilise des échantillonneurs de types seringue (non hermétique), il faut prélever l'échantillon du sol en duplicata et le conserver dans une fiole à visse jaugée contenant du méthanol (5-10 ml) sur le terrain (Figure 8.2).

Il est conseillé de faire :

- Au moins un blanc de terrain : il s'agit de verser du méthanol (marqué comme blanc) dans une fiole au même moment et pendant une durée similaire à celle du prélèvement d'un échantillon de sol, en particulier au point le plus susceptible de présenter des risques de pollution de l'air.
- Un blanc de transport : il permet de vérifier s'il y a une contamination des fioles ou des échantillons pendant leur transport. Pour cela, on place une fiole jamais ouverte

contenant la même quantité de méthanol que celles utilisées pour les échantillons à analyser les COV, dans la même glacière.

- Les fioles doivent être placées dans un sac protecteur et peuvent être enfermées dans un sac étanche pour plus de sécurité.
- Un autre contenant en verre de sol est utilisé pour mesurer l'humidité de l'échantillon.



**Figure 8.2.** Echantillonneurs de types seringue (non hermétique)

- Lorsqu'on utilise des échantillonneurs de types capsule hermétique à usage unique (Figure 8.3), il faut prélever l'échantillon du sol en duplicata sans le conserver dans le méthanol sur le terrain.



**Figure 8.3.** Échantillonneurs de types capsule hermétique à usage unique

La méthodologie de prélèvement appliquée pour l'échantillonnage est présentée ci-dessous :

- La capsule est attachée à l'extrémité de la poignée en forme de T fournie par le fabricant ;
- On insère la capsule dans le sol pour la remplir.
- Une fois pleine, on la sort du sol. Si la capsule est sale, on la nettoie bien avec un chiffon propre pour fermer étanche le bouchon ;
- Le bouchon est mis rapidement en place de façon étanche à l'extrémité de la capsule selon les instructions du fabricant.

Lorsqu'on utilise un échantillonneur à capsule hermétique :

- Il n'est pas obligatoire d'utiliser un blanc de terrain ou de transport ;
- Une fois au laboratoire, l'échantillon de sol dans la capsule doit être transféré dans une fiole avec du méthanol dans les 48 heures suivant le prélèvement.

**Remarque :**

1. Si un échantillonnage du sol est non cohésif ou cimenté (gelé) briser le sol en agrégats et prélever l'échantillon à l'aide d'une spatule et le transférer dans une fiole contenant du méthanol.
2. Un autre récipient de sol est rempli pour déterminer le taux d'humidité de l'échantillon.
3. Si un prélèvement de sol doit être effectué sans avoir été prévu et que les méthodes mentionnées plus tôt ne peuvent être utilisées, il est possible de prélever le sol dans un contenue en verre. Dans ces cas, le récipient doit être rempli complètement pour réduire l'espace d'air au-dessus de l'échantillon, puis fermé étanche (Figure 8.4).



**Figure 8.4.** Flacon rempli à pleine capacité

4. Comme mélanger un échantillon libère des composés volatils, il ne faut jamais mélanger plusieurs échantillons ensemble.

**Rappel :**

Cohésif : C'est une propriété du sol qui fait que ses grains se collent les uns aux autres (exemple : argile, sable humide, etc.).

**8.2.4. Echantillonnage du sol pour l'analyse des composés biologiques et microbiologiques (voir chapitre 7)**

Si la parcelle est plantée, nous conseillons de choisir quatre rangs espacés d'environ dix mètres dans une zone ayant un comportement représentatif de l'état général de la parcelle, en prenant le soin d'éviter les bordures. Alternier des prélèvements sous le rang à gauche et à droite tous les 50 mètres. Si la parcelle est au repos, effectuer un prélèvement en quinconce tous les 50 mètres. Dans le cas d'un suivi de l'activité biologique du sol tout au long de l'année, marquer les rangs prélevés afin d'assurer une bonne répétabilité à chaque prélèvement.

**8.2.4.1. Pour les composés microbiologiques**

- Enlever l'herbe et les cailloux grossiers.
- Les échantillons ont été prélevés à partir du profil de sol supérieur de 4 cm où se déroule la majeure partie de l'activité microbienne, et donc où la majeure partie de la population bactérienne est concentrée. Des échantillons de sol ont été prélevés (environ 100 g) dans des sacs en polyéthylène propres, secs et stériles à l'aide d'une spatule stérilisée.
- Stocké à 4°C jusqu'à ce que l'analyse puisse être effectuée. Les échantillons doivent idéalement être analysés dans les 2 jours suivant leur réception.

**8.2.4.2. Pour les composés biologiques**

- Enlever l'herbe et les cailloux grossiers.
- Réaliser les sondages en surface jusqu'à 30 cm de profondeur à l'aide d'une bêche, d'un plantoir ou d'une tarière.
- Mélanger bien tous les prélèvements dans un seau (échantillon composé), homogénéiser et prélever un échantillon par parcelle, dans une poche plastique ou une barquette.
- Rincer abondamment les outils entre chaque parcelle.
- Acheminer les échantillons le plus rapidement possible au laboratoire.

### **8.3. Préparation de l'échantillon sur site**

#### **8.3.1. Le choix du conteneur**

Le choix du conteneur est très important pour protéger les échantillons tout au long du prélèvement, du transport et du stockage. Pour l'analyse des micropolluants organiques, il faut absolument éviter les flacons en plastique.

En général, les contenants en plastique sont acceptables seulement si l'analyse porte sur des contaminants inorganiques. En revanche, on utilise obligatoirement des contenants en verre pour l'analyse des contaminants organiques. Si les substances analysées sont sensibles à la lumière, il est préférable d'utiliser du verre ambré. L'étiquetage des échantillons doit être fait dès la mise en conteneur et doit être clair pour éviter toute confusion.

#### **8.3.2. Conservation et transport des échantillons du sol**

Selon l'objectif de l'étude, le paramètre à étudier et la méthode employée, la manière de conserver et de transporter les échantillons peut varier beaucoup :

- Après avoir prélevé les échantillons, il est essentiel de limiter le temps entre le prélèvement et l'envoi vers le laboratoire pour garder leur qualité ;
- Les échantillons doivent être conservés à une température strictement inférieure à 10 °C jusqu'à l'analyse ;
- Il n'est pas nécessaire d'utiliser de produit pour conserver les échantillons de sol ;
- Pour les analyses liées aux différentes formes d'azote ou à la biomasse microbienne, le sol doit être prélevé et transporté dans un milieu qui maintient l'humidité initiale et une température très basse.
- On utilise alors une glacière ou un dispositif approprié ;
- Durant le délai prescrit, tous les échantillons doivent être conservés à une température de 6 °C et dans un endroit sombre ;
- Durant le délai prescrit, pour certains paramètres, il est possible d'étendre la durée de conservation des échantillons destinés à des analyses chimiques indéfiniment en les congelant à une température d'environ -15 °C ou plus bas ;
- D'autres analyses physiques nécessitent de préserver la structure du sol à l'état initial.
- Le prélèvement s'effectue dans des boîtes ou des cylindres métalliques dont le volume est connu (Tableau 8.1). Le transport se fait avec soin pour ne pas perturber les échantillons.

**Tableau 8.1.** Les différents types de contenant utilisés pour l'échantillonnage du sol

Types de contenant	
P	Les bouteilles et les revêtements des bouchons sont composés de plastiques polypropylène ou l'équivalent
PPL	Bouteille de polypropylène à large ouverture
SS	Sac en plastique stérile
T	Les bouteilles et les revêtements des bouchons sont composés des types de téflon suivants : polytétrafluoroéthylène (PTFE), fluoroéthylène-polypropylène (FEP), perfluoroalkoxy (PFA), chlorotrifluoro-éthylène (CTFE), copolymère d'éthylène avec du tétrafluoro-éthylène (ETFE) ou avec du chlorotrifluoro-éthylène (ECTFE)
V	Bouteille en verre clair ou ambré
VA	Bouteille en verre ambré (ou bouteille en verre clair entourée de papier d'aluminium) à bouchon avec face intérieure en téflon ou avec feuille d'aluminium
VB	Bouteille en verre clair ou ambré à bouchon avec surface intérieure en téflon ou avec feuille d'aluminium

- Selon le type de récipient, le volume à prendre et le temps de conservation souhaité, on peut utiliser un seul récipient pour regrouper certains paramètres. Veuillez contacter le laboratoire (Tableau 8.2) ;
- Les délais maximaux de conservation varient suivant les paramètres à analyser ; ils dépendent des risques de volatilisation, de dégradation biologique et de transformations chimiques. (Tableau 8.2).

**Tableau 8.2.** Les délais, le type de contenant et les quantités d'échantillons du sol suggérées pour les différentes analyses.

	Contenant	Quantité suggérée (kg)	Délai de conservation (jours)
<b>Biologie</b>			
Inhibition germination croissance orge (CI)	PPL	2,00	45
Létalité chez le vers de terre (test 100%)	PPL	2,00	45
Microtox	P	0,25	45
<b>Chimie inorganique</b>			
Anions disponibles	P, T, V	0,10	180
Azote ammoniacal	P, T, V	0,10	180
Azote total Kjeldahl	P, T, V	0,10	180
Capacité de neutralisation	P, T, V	0,25	180
Carbone organique total	P, T, V	0,10	28
Cyanures disponibles	P, T, V	0,10	180
Cyanures totaux	P, T, V	0,10	180
Granulométrie	P, T, V	1,00	180
Liquide libre	P, T, V	0,50	180
Masse volumique	P, T, V	0,10	180
Matière organique	P, T, V	0,10	180
Mercure	P, T, V	0,10	28
Métaux assimilables	P, T, V	0,10	180
Métaux extractibles	P, T, V	0,10	180
Métaux lixiviés	P, T, V	0,10	180
Perte de poids	P, T, V	0,10	28
pH	P, T, V	0,20	180
Phosphore inorganique	P, T, V	0,10	180
Phosphore total	P, T, V	0,10	180
Potentiel acidogène	P, T, V	0,10	180
Potentiel génération d'acide	P, T, V	0,10	180
Pouvoir neutralisant	P, T, V	0,10	180
Siccité	P, T, V	0,10	28
Soufre total	P, T, V	0,10	180
<b>Chimie organique</b>			
Biphényles polychlorés	VB	0,10	180
Chlorobenzènes	VB	0,10	14
Composés organiques semi-volatils	VB	0,10	180
Composés organiques volatils	V	0,10	14
Composés phénoliques	VB	0,10	14

	Contenant	Quantité suggérée (kg)	Délai de conservation (jours)
Dioxines et furanes chlorées	VA	0,10	180
Hydrocarbures aromatiques polycycliques	VA	0,10	14
Hydrocarbures pétroliers (C10 à C50)	VB	0,10	14
Identification de produits pétroliers	VB	0,10	14
Imidaclopride et métabolites	VB	0,10	14
Pesticides aryloxyacides	VB	0,01	14
Pesticides organochlorés	VB	0,05	14
Toxaphène	VB	0,10	7
<b>Microbiologie</b>			
Coliformes totaux	SS	0,10	2
Entérocoques	SS	0,10	2
<i>Escherichia coli</i>	SS	0,10	2

## 8.4. Préparation du sol pour les différentes analyses

### 8.4.1. Le séchage

Avant de faire la plupart des analyses physico-chimiques, il faut laisser le sol sécher à la température ambiante. Cela permet de retirer le poids de l'eau contenue dans le sol. Les échantillons doivent être pesés plusieurs fois.

### 8.4.2. Réduction des agrégats, broyage, tamisage

Le sol doit être généralement broyé à l'aide d'un mortier et tamiser avec un tamis à 2mm pour les différentes analyses physico-chimiques du sol.

### 8.4.3. Échantillonnage des sols au laboratoire

Après avoir préparé le sol et réduit ou broyé les échantillons à 2 mm, il faut mélanger les fractions obtenues pour obtenir une « terre fine » aussi uniforme que possible.

Cela améliore la reproductibilité des analyses et la représentativité des échantillons. Certains sous-échantillons seront broyés à 0,5 mm et à 0,2 mm selon les analyses demandées.

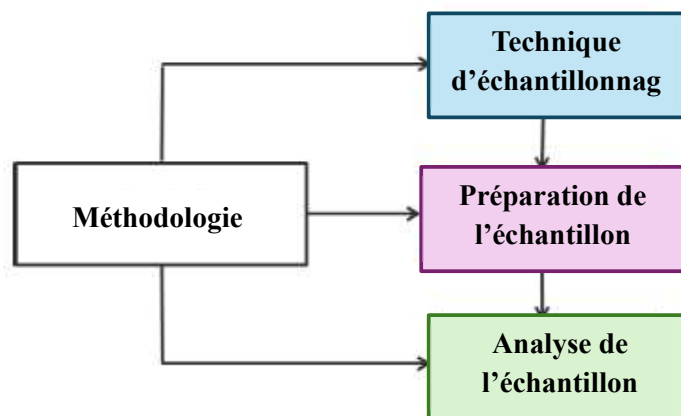
## Chapitre 9.

### Préparation des échantillons à analyser

#### 9.1. Stratégie analytique

À l'heure actuelle, on ne peut toujours pas affirmer que l'analyse chimique atteigne toujours le niveau de qualité requis. À cet égard, il est d'abord nécessaire d'adapter une stratégie analytique (Figure 9.1), représentée par les points suivants :

- Définition rigoureuse du problème à étudier,
- Sélection et collecte des échantillons correspondants (échantillonnage),
- L'échantillon doit être représentatif du matériau en vrac,
- Conservation et stockage des échantillons,
- Préparation appropriée des échantillons à analyser,
- Détermination précise des éléments associés au problème initial,
- Validation et évaluation des résultats analytiques,
- Interprétation des résultats en fonction du problème étudié, conclusions pertinentes.



**Figure 9.1.** Étapes du processus analytique nécessitant le développement d'une méthode

## 9.2. Classification des techniques analytiques selon la nécessité d'un prétraitement des échantillons

Seules quelques techniques analytiques permettent d'introduire l'échantillon dans l'instrument d'analyse sans aucune préparation. La classification des techniques existantes, compte tenu de l'omission de l'étape de préparation de l'échantillon, est présentée dans le tableau 9.1.

**Tableau 9.1.** Classification des techniques analytiques selon la nécessité d'un prétraitement des échantillons

Classification des techniques analytiques	Définition	Exemples
Techniques directes	Permettent l'analyse directe des échantillons	Fluorescence X Activation neutronique Thermogravimétrie Techniques spectrographiques Électrodes sélectives d'ions Immuno-essais
Techniques indirectes	Préparation des échantillons avant la détermination finale des analytes	Toutes les autres techniques

Les moyens utilisés pour la préparation des échantillons avant la détermination finale des analytes sont :

- La conversion de l'échantillon en une forme compatible avec la technique de mesure utilisée (généralement une dissolution),
- La destruction et la simplification de la matrice (minéralisation : digestion humide, calcination sèche),
- La séparation,
- La préconcentration de l'analyte.

## 9.3. Préparation de l'échantillon

Il est évident que les étapes de préparation de l'échantillon sont primordiales pour garantir la qualité de l'analyse. Dans une analyse chimique classique, l'objectif de la préparation de l'échantillon est de mettre en œuvre tous les moyens disponibles afin de déterminer au mieux les éléments à étudier.

### 9.3.1. Conservation et stockage des échantillons

La méthode de conservation doit être compatible avec la technique d'analyse utilisée pour la détermination finale des composants d'intérêt. Des techniques de conservation adaptées jouent un rôle essentiel dans l'analyse de spéciation.

#### 9.3.1.1. Conservation physique

L'application de techniques de conservation passive est très avantageuse. Aucun composé chimique n'est introduit dans l'échantillon ; sa composition reflète donc l'état réel du milieu étudié. La conservation physique est obtenue par :

- Le choix d'un récipient et d'une méthode de préparation adaptés au type de composés à doser ;
- Le remplissage correct des récipients (il est généralement recommandé de les remplir à ras bord afin d'éviter la présence de bulles d'air entre la surface de l'eau et le bouchon) ;
- Le maintien d'une température appropriée : refroidissement de l'échantillon entre 2 °C et 5 °C, congélation à -20 °C ou surgélation à -70 °C ;
- La filtration ou la centrifugation de l'échantillon pour éliminer les solides en suspension, les dépôts, les algues et autres micro-organismes (la filtration est généralement réalisée avec des filtres de 0,40 à 0,45 µm) ;
- Exposition aux rayons UV pour stériliser l'échantillon (elle peut entraîner une photodégradation d'autres composés chimiques présents dans l'échantillon et ainsi modifier sa composition).

#### 9.3.1.2. Conservation chimique

Les variations des concentrations de traces et d'ultratraces des composants de l'échantillon peuvent également être évitées par l'ajout d'une petite quantité de réactifs chimiques. Parmi les méthodes les plus importantes de conservation chimique des échantillons d'eau figurent l'ajout d'acides, de sulfures, de solvants, d'ions métalliques toxiques, d'azotures, de formaldéhydes, etc.

L'acidification de l'échantillon à pH = 2 par ajout d'acide (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>) empêche la précipitation, la floculation et la complexation des composants identiques de l'échantillon, et inhibe la croissance et l'activité biologique des micro-organismes. Lorsque le stockage des échantillons à basse température est impossible, l'ajout de composés inhibant l'activité

biologique des micro-organismes (biocides) est aujourd'hui souvent utilisé. Parmi les divers additifs utilisés pour la conservation des échantillons, les plus courants sont :

- Chlorure de mercure ( $\text{HgCl}_2$ ) - cet agent agit en inhibant la croissance bactérienne dans les échantillons d'eau. Il est cependant hautement toxique et l'Organisation internationale de normalisation (ISO) recommande l'utilisation de composés du mercure comme conservateurs uniquement lorsque cela est indispensable.
- Le chloroforme est également un excellent agent de conservation, inhibant les processus biologiques dans l'échantillon. Il empêche l'hydrolyse chimique et la dégradation biologique des composés lors de l'extraction des analytes. Le chloroforme peut cependant être une source de carbone pour les bactéries dupliquées, stimulant ainsi leur croissance et, par conséquent, la biodégradation d'autres composants de l'échantillon. De plus, l'utilisation du chloroforme est déconseillée pour la détermination des phosphates.
- Le formaldéhyde est également un composé chimique qui inhibe l'activité biologique des micro-organismes ; il peut être utilisé pour la détermination des hydrocarbures aromatiques de faible poids moléculaire.
- Le thymol est mentionné dans la littérature professionnelle comme biocide efficace. Aucune modification significative n'a été observée dans la composition des échantillons d'eau précipitée conservés au thymol et stockés pendant 50 jours.

Lors de la détermination de composants spécifiques d'échantillons, l'ajout d'autres réactifs est nécessaire à leur conservation. Par exemple, la détermination de l'oxygène, des cyanures et des sulfures typiques nécessite l'ajout d'un composé approprié dès le prélèvement (in situ). En pratique, l'ajout des réactifs réducteurs suivants est principalement utilisé : l'iodocyclohexanol (qui indique la présence de substances oxydantes) ; des sels, par exemple le nitrate de cuivre  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  ou le thiosulfate de sodium ; l'or, qui, grâce à sa capacité à former un amalgame avec l'argent, stabilise l'échantillon par formation d'amalgame ; ainsi que des réactifs influençant la tension superficielle de l'eau.

### 9.3.1.3. Conservation physico-chimique

Le stockage des échantillons est remplacé par le stockage de leurs concentrés de nombreux analytes organiques obtenus après séparation et enrichissement. Le stockage des extraits présente de nombreux avantages. Ces extraits présentent des volumes inférieurs (10 à 1 000 fois supérieurs) à ceux des échantillons d'eau d'origine. Dans cette approche, la matrice de

l'échantillon d'eau est remplacée par un solvant approprié, ou les analytes, sous forme adsorbée, sont stockés sur un sorbant solide.

Parmi les nombreuses techniques de séparation et d'enrichissement des analytes organiques des échantillons d'eau, les méthodes suivantes méritent d'être mentionnées :

- L'extraction liquide-liquide (LLE),
- L'extraction en phase solide (SPE),
- La micro-extraction en phase solide (SPME),
- La lyophilisation et
- La dérivatisation.

**A. L'extraction liquide-liquide (LLE) :** est une méthode couramment utilisée pour la séparation et l'enrichissement des composés organiques des échantillons d'eau. Elle consiste à agiter l'échantillon avec un solvant organique non miscible à celui-ci. Les extraits d'analytes dans les solvants organiques sont plus stables que les échantillons d'eau conservés chimiquement ou stockés à basse température, car ils inhibent le développement des micro-organismes susceptibles de les dégrader.

**B. L'extraction en phase solide (SPE) :** consiste à obtenir un extrait de composés organiques adsorbés sur un adsorbant placé dans une colonne ou un disque. Grâce à la petite taille des colonnes ou des disques d'extraction utilisés dans cette méthode, ils peuvent être facilement transférés en grand nombre au laboratoire et conservés au réfrigérateur. Après sorption, les colonnes et les disques doivent être soigneusement séchés afin d'éviter d'éventuelles réactions d'hydrolyse et le développement de micro-organismes.

**C. La micro-extraction en phase solide (SPME) :** est un type d'extraction en phase solide.

**D. La lyophilisation des échantillons d'eau :** est une autre méthode contribuant à la stabilisation des composés testés. Après lyophilisation et stockage à  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 3 mois, les échantillons d'eau contenant des pesticides n'ont montré aucune modification de leur teneur en pesticides.

**E. La dérivation de l'échantillon d'eau avant son transport au laboratoire et son stockage** : peut constituer une alternative à la conservation chimique. Les aldéhydes tels que le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et d'autres peuvent être soumis à une dérivation juste après le prélèvement et stockés dans un récipient contenant de l'O-2,3,4,5,6-pentafluorobenzylhydroxylamine. La stabilité des échantillons ainsi conservés est comparable à celle obtenue après ajout de biocides.

### 9.3.2. Etapes de préparation de l'échantillon

La préparation des échantillons (PS) est fréquemment nécessaire pour la plupart des échantillons et reste l'une des étapes les plus chronophages de la plupart des analyses. Elle peut se résumer à la dissolution d'une quantité d'échantillon souhaitée dans un solvant avant l'analyse, à l'aide des techniques instrumentales appropriées.

Ce chapitre présente un aperçu des différentes méthodes de préparation d'échantillons pour analyse de composés d'intérêt (analytes) dans diverses matrices, telles que l'environnement, l'alimentation et les produits pharmaceutiques. Cependant, plusieurs procédures peuvent être nécessaires, listées ci-dessous, pour éliminer les substances indésirables :

- a) Élimination des composants insolubles par filtration
- Élimination des composants insolubles par centrifugation,
- b) Précipitation des composants indésirables suivie d'une filtration ou d'une centrifugation,
- c) Dilution,
- d) Extraction liquide-solide suivie d'une filtration ou d'une centrifugation,
- e) Extraction liquide-liquide,
- f) Ultrafiltration,
- g) Extraction de paires d'ions,
- h) Dérivation,
- i) Formation de complexes,
- j) Lyophilisation,
- k) Extraction en phase solide,
- l) Échange d'ions,
- m) Utilisation de colonnes spécialisées,
- n) Préconcentration,
- o) Commutation de précolonne,

- p) Procédures de nettoyage diverses.

L'échantillon doit être préparé de manière à ce que la matrice n'interfère pas avec la détection et la mesure des analytes. Cela nécessite souvent une séparation complète de la matrice de l'échantillon et du ou des analytes d'intérêt. Dans d'autres cas, les analytes peuvent être mesurés in situ ou d'abord dérivatisés, puis mesurés in situ. La nature de l'analyte et de la matrice dictent le choix de la préparation de l'échantillon.

### 9.3.3. Types d'échantillons

La concentration prévue de l'analyte et le type d'échantillon (qui peuvent être classés en volatils, semi-volatils et non volatils) dans des matrices d'échantillons organiques et/ou inorganiques (qui peuvent être gazeuses (ou volatiles), solides ou liquides) déterminent l'instrumentation à utiliser, ainsi que la technique de préparation requise.

#### 9.3.3.1. Échantillons volatils

Les échantillons volatils sont généralement analysés par chromatographie en phase gazeuse. Il existe de nombreuses méthodes de prétraitement des échantillons gazeux. Passons en revue ces techniques :

##### A. Échantillonnage instantané

Un échantillon gazeux est prélevé dans un récipient vide, tel qu'une boîte métallique. En laboratoire, l'échantillon est souvent refroidi pour isoler les composés volatils. Le récipient peut ensuite être simplement rincé avec un solvant pour capturer ces composés. Le solvant peut ensuite être injecté directement dans un instrument d'analyse approprié, tel qu'un chromatographe en phase gazeuse (GC).

##### B. Piégeage en phase solide

L'échantillon gazeux est passé à travers un matériau solide, tel que du gel de silice ou de la mousse de polyuréthane (PUF), dans un tube. Un filtre en fibre de verre est souvent placé devant le support solide pour capturer les constituants en phase particulaire, tandis que les composés en phase vapeur sont capturés sur le support solide. Cette méthode est utilisée pour les analytes semi-volatils, tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les pesticides. Le support solide est ensuite généralement extrait en laboratoire à l'aide d'un

solvant (voir les techniques décrites plus loin dans ce chapitre), puis les techniques utilisées pour les échantillons liquides sont appliquées.

### **C. Piégeage de liquide**

Dans ce cas, le gaz est barboté dans un liquide ayant une affinité pour l'analyte d'intérêt. Après un certain temps, le liquide est ensuite analysé, souvent directement par injection dans un GC.

### **D. Échantillonnage par espace de tête**

L'échantillon solide ou liquide est placé dans un flacon en verre, qui est chauffé, en laissant suffisamment d'espace vide au-dessus de l'échantillon pour permettre à l'analyte d'atteindre l'équilibre entre les phases gazeuse et solide (ou liquide). La phase gazeuse est échantillonnée et analysée, généralement par GC. Ce type d'échantillonnage est généralement utilisé pour analyser des traces d'échantillons volatils.

### **E. Purge et piégeage**

Cette technique est similaire à l'échantillonnage par espace de tête, où l'échantillon est placé dans un flacon chauffé. Cependant, les vapeurs de l'espace de tête sont continuellement éliminées par un flux de gaz inerte. Ce gaz est ensuite piégé sur un support solide ou refroidi puis désorbé thermiquement dans le GC.

Cette procédure est préférable à l'échantillonnage par espace de tête si les analytes sont en faible concentration ou présentent des coefficients de partage défavorables. Une autre méthode utilisant la purge et le piégeage est l'analyse des composés organiques volatils dans l'eau potable. Les composés contenant plusieurs halogènes, comme le dichlorobrométhane, sont potentiellement nocifs pour l'homme. Dans cette recherche, de l'hélium a été introduit dans des échantillons d'eau pour en extraire les analytes, qui ont été piégés dans un piège capillaire et désorbés thermiquement dans un système de purge et de piégeage.

#### **9.3.3.2. Échantillons solides**

La préparation des échantillons solides exige souvent plus de créativité. L'approche du broyage, dissoudre, diluer, la filtration et injecter (dans un chromatographe) est assez courante pour l'analyse des substances solides.

### A. Étapes de prétraitement

Avant de pouvoir utiliser la plupart des techniques de traitement des échantillons solides, l'échantillon doit être homogénéisé. De nombreuses techniques physiques permettent d'atteindre cet objectif. Tout d'abord, le broyage, par exemple au mortier et au pilon ou à l'aide d'un broyeur mécanique, permet d'obtenir une fine particule de l'échantillon, ce qui rend les techniques d'extraction plus efficaces. Cependant :

- En présence d'analytes thermolabiles, il faut veiller à éviter tout échauffement dû au frottement.
- Pour les échantillons plus tendres, le broyage à boulets est la méthode de broyage privilégiée. Dans ce cas, l'échantillon est placé dans un récipient ; de la porcelaine, de l'acier ou un autre matériau inerte est ajouté au récipient, puis l'ensemble du dispositif est agité ou mis en rotation.
- Pour les échantillons très collants, de l'azote liquide peut être utilisé pour forcer l'échantillon à devenir solide et cassant.
- Une étape supplémentaire est nécessaire pour les échantillons humides, comme un échantillon de sol ou de tissu végétal. La quantité d'eau présente dans un échantillon peut affecter la concentration totale rapportée. Par conséquent, les échantillons sont souvent analysés pour déterminer leur teneur en eau avant analyse. Dans ce cas, ils sont pesés, séchés (généralement à l'étuve), puis repesés. Il convient d'être prudent si les analytes sont volatils ou si l'échantillon risque de se décomposer sous l'effet de la chaleur.
- Une préparation plus élaborée des échantillons est souvent nécessaire pour les matrices d'échantillons complexes, par exemple les lotions et les crèmes. De nombreuses technologies de SP récentes, telles que l'extraction en phase solide (SPE), l'extraction par fluide supercritique (SFE), l'extraction par fluide sous pression, l'extraction accélérée par solvant (ASE) et la robotique, sont fréquemment utilisées.
- Pour les échantillons plus complexes, un procédé d'extraction liquide pour éliminer les analytes d'intérêt peut être nécessaire. Nombre de ces techniques existent depuis plus de 100 ans. Ces techniques sont largement acceptées par divers organismes de réglementation internationaux, tels que l'Environment Protection Agency (EPA) aux États-Unis, et n'ont donc pas beaucoup évolué au fil du temps. Des améliorations visant à réduire la quantité de solvants organiques utilisés ont été apportées et sont détaillées ci-dessous :

### **B. Extraction solide-liquide**

Il s'agit de l'une des méthodes d'extraction les plus simples. L'échantillon est placé dans un récipient et le solvant est ajouté pour dissoudre les composants de l'échantillon.

Le récipient est agité pendant un temps donné, puis les composants insolubles sont éliminés par filtration ou centrifugation. Ce procédé est efficace si les analytes sont facilement solubles dans le solvant et peu liés à la matrice. L'échantillon est souvent porté à ébullition/reflux pour accélérer le processus si la labilité thermique ne pose pas de problème.

### **C. Extraction solution-solvant**

Les analytes d'intérêt sont solubilisés dans un solvant aqueux au pH souhaité, puis extraits avec un solvant organique.

La stratégie d'extraction utilise une approche en deux étapes, utilisant des solvants mixtes de polarité et d'acidité différentes. Un système d'extraction liquide-liquide biphasique est utilisé pour isoler l'analyte, tout en conservant les autres analytes et excipients dans la phase aqueuse. Un tube à essai à centrifuger bouché, plutôt qu'une ampoule à décanter, est utilisé afin de minimiser le temps d'extraction et les volumes de solvant. La solution est injectée directement dans le système HPLC avec une phase mobile composée à 85 % de méthanol/eau. Les anomalies chromatographiques dues à l'injection d'un solvant plus fort sont évitées en réduisant le volume d'injection à 5 ml.

### **D. Sonication**

La sonication améliore les extractions solide-liquide. Généralement, un échantillon finement broyé est recouvert de solvant et placé dans un bain à ultrasons.

L'action des ultrasons facilite la dissolution et le chauffage facilite l'extraction. Il existe de nombreuses méthodes de l'EPA pour les solides tels que les sols et les boues qui utilisent la sonication pour l'extraction. Le type de solvant utilisé est déterminé par la nature des analytes. Cette technique est encore largement utilisée en raison de sa simplicité et de son excellente efficacité d'extraction. Par exemple, lors de recherches visant à déterminer la quantité de pesticides dans l'air après application dans des rizières, des échantillons d'air prélevés sur les Particules Ultrafines (PUF) ont été extraits par sonication, en utilisant de l'acétone comme solvant. Les taux de récupération d'extraction se situaient entre 92 % et 103 %.

### **E. Extraction Soxhlet**

Cette méthode d'extraction reste la plus utilisée pour l'extraction d'échantillons solides. L'échantillon est placé dans une cartouche placée à l'intérieur de l'appareil Soxhlet. Un reflux constant du solvant provoque l'égouttement du liquide sur l'échantillon et son infiltration à travers la cartouche (emportant l'analyte avec lui). La conception du système est telle que, lorsque le liquide atteint un certain niveau, un mécanisme de siphonnage le renvoie dans le récipient d'ébullition. Le liquide continue à bouillir et à reflux pendant 18 à 24 heures. Bien que ce processus soit lent, une fois la configuration terminée, l'opérateur peut s'éloigner et y revenir à la fin de l'opération.

L'une des exigences de cette approche est que :

- Les analytes soient stables au point d'ébullition du solvant, car ils s'accumulent dans le flacon.
- Le solvant doit présenter une solubilité élevée pour l'analyte et nulle pour la matrice de l'échantillon.

L'un des inconvénients de l'extraction Soxhlet est la quantité de solvant consommée, bien que les approches modernes d'extraction d'échantillons solides aient tenté de réduire cette quantité.

Ces dernières années, plusieurs modifications des extractions Soxhlet ont été développées. Deux de ces méthodes sont l'extraction Soxhlet assistée par micro-ondes focalisées automatisée (FMASE) et l'extraction Soxhlet assistée par ultrasons.

### **F. Extraction accélérée par solvant (ASE)**

Cette technique utilise des solvants organiques à haute température et sous pression pour extraire les analytes. Le procédé consiste à placer l'échantillon dans un récipient en acier inoxydable, à introduire le solvant, à pressuriser les récipients, à chauffer la cellule d'échantillon à pression constante, à extraire, à transférer l'extrait dans un flacon scellé avec un nouveau lavage de l'échantillon solide, à purger la cellule à l'azote, puis à charger l'échantillon suivant. Avec les systèmes commerciaux, ce processus est entièrement automatisé. Un autre avantage de ce système est la réduction des temps d'extraction (10 à 20 minutes contre 18 à 24 heures) et de la consommation de solvant (20 ml contre 150 à 500 ml) par rapport à une extraction Soxhlet traditionnelle.

### **G. Extraction par fluide supercritique (SFE)**

La popularité de cette méthode d'extraction fluctue au fil des ans. La SFE est généralement utilisée pour extraire des analytes non polaires à modérément polaires d'échantillons solides, notamment dans les domaines de l'environnement, de la sécurité alimentaire et des polymères. L'échantillon est placé dans un récipient spécial et un gaz supercritique tel que le CO<sub>2</sub> le traverse. L'analyte extrait est ensuite collecté dans un solvant ou sur un sorbant.

Les avantages de cette technique comprennent une meilleure diffusivité et une faible viscosité des fluides supercritiques, ce qui permet des extractions plus sélectives.

Cette méthode est courte, nécessite de petites quantités d'échantillon et présente une bonne linéarité et une bonne sensibilité. Le système étant fermé, le risque de dégradation est faible.

### **H. Extraction assistée par micro-ondes (EAM)**

La plupart des foyers sont équipés d'un four à micro-ondes. Les chercheurs ont repris cette même technologie et l'ont appliquée à l'extraction d'échantillons. L'utilisation de la technologie des micro-ondes avec des solutions acides est devenue une alternative courante aux digestions acides traditionnelles. L'échantillon est placé dans un récipient fermé et résistant aux produits chimiques, puis chauffé au micro-ondes. Ce procédé est beaucoup plus rapide que les techniques sur plaque chauffante et est largement accepté par des organismes tels que l'EPA des États-Unis.

L'association du chauffage par micro-ondes et de l'extraction par solvant (EMA) a gagné en popularité au sein de la communauté scientifique. Les composés absorbent l'énergie des micro-ondes approximativement proportionnellement à leur constante diélectrique : plus cette constante est élevée, plus le niveau d'absorption de l'énergie des micro-ondes est élevé.

Il existe deux méthodes pour réaliser l'EMA utiliser :

- *Un solvant absorbant les micro-ondes à constante diélectrique élevée* : le solvant et l'échantillon sont placés dans un récipient fermé. Le solvant chauffe alors au-dessus de son point d'ébullition et permet une extraction rapide sous pression modérée ou,
- *Un solvant non absorbant les micro-ondes à faible constante diélectrique* : l'échantillon et le solvant sont placés dans un récipient ouvert. Dans ce cas, l'échantillon absorbe l'énergie et chauffe. Les analytes sont libérés de l'échantillon chaud dans le liquide froid environnant.

Les avantages de l'analyse MAE sont :

- Des temps d'extraction courts (10 min),
- L'extraction de nombreux échantillons simultanément (jusqu'à 14, selon le système) et
- Une consommation réduite de solvant organique.

### 9.3.3.3. Échantillons liquides

Des échantillons liquides, autres que ceux intrinsèquement liquides, peuvent provenir des techniques d'extraction d'échantillons solides décrites ci-dessus. Comme mentionné précédemment, une simple méthode de dilution et d'injection peut parfois être utilisée, c'est-à-dire l'ajout de solvant à l'échantillon, puis l'injection directe dans l'instrument. D'autres fois, l'évaporation du liquide résiduel peut être utilisée : l'échantillon est alors soit injecté directement, soit, s'il est évaporé à sec, un nouveau solvant peut être ajouté. Cependant, la matrice résiduelle provoque souvent des interférences et les techniques suivantes peuvent être utilisées pour une purification plus poussée des échantillons :

#### A. Microdialyse

Une membrane semi-perméable est placée entre deux liquides, et les analytes sont transférés d'un liquide à l'autre. Cette technique est utilisée pour étudier les événements chimiques extracellulaires ainsi que pour éliminer les grosses protéines des échantillons biologiques avant l'analyse HPLC.

#### B. Lyophilisation

Les échantillons aqueux sont congelés et l'eau est éliminée par sublimation sous vide ; Cette procédure est particulièrement adaptée aux analytes non volatils.

#### C. Filtration

Le liquide est passé à travers un papier filtre ou une membrane pour éliminer les solides en suspension. Le terme général « filtration membranaire » englobe quatre procédés Microfiltration, Ultrafiltration, Nanofiltration, Osmose inverse (Tableau 9.2) :

**Tableau 9.2.** Classification des techniques de filtration selon la taille des molécules séparées et la plage de pressions appliquées

Technique de filtration	Taille des molécules à séparer [nm]	Gradient de pression [MPa]
Osmose inverse	0,1 ÷ 1,0	> 1
Nanofiltration	~ 1,0	~ 1
Ultrafiltration	1,0 ÷ 10,3	0,2 ÷ 1
Microfiltration	10,3 ÷ 10,5	< 0,2

#### D. Centrifugation

Un échantillon liquide contenant des solides est centrifugé à grande vitesse pour forcer les solides à descendre au fond du récipient. Le liquide est décanté et souvent traité ultérieurement.

#### E. Extraction liquide-liquide (LLE)

L'extraction liquide-liquide est une forme d'extraction par solvant dans laquelle les solvants produisent deux phases liquides non miscibles. La séparation des analytes de la matrice liquide se produit lorsque l'analyte passe de la phase matrice-liquide à l'autre. La répartition des analytes entre les deux phases dépend de leur solubilité à l'équilibre. Généralement, l'une des phases est aqueuse et l'autre est un solvant organique non miscible. Les grosses molécules hydrophobes volumineuses préfèrent se répartir dans un solvant organique, tandis que les composés polaires et/ou ioniques préfèrent la phase aqueuse.

Il convient de passer en revue plusieurs équations d'équilibre classiques. La loi de distribution de Nernst stipule qu'une espèce neutre se répartit entre deux solvants non miscibles avec un rapport de concentrations constant.

$$K_D = C_o / C_{aq} \quad (9.1)$$

où  $K_D$  est la constante de distribution,  $C_o$  est la concentration de l'analyte dans la phase organique et  $C_{aq}$  est sa concentration dans la phase aqueuse.

Une autre équation plus appropriée est la fraction d'analyte extraite,  $E$ ,

$$E = C_o V_o / (C_o V_o + C_{aq} V_{aq}) = K_D V / (1 + K_D V) \quad (9.2)$$

où  $V_o$  est le volume de la couche organique,  $V_{aq}$  le volume de la phase aqueuse et  $V$  le rapport de phase  $V_o/V_{aq}$ .

L'extraction est un processus d'équilibre ; par conséquent, une quantité finie de soluté peut se trouver dans les deux phases, ce qui nécessite d'autres étapes de traitement ou une manipulation des équilibres chimiques.

Le solvant organique doit de préférence être insoluble dans l'eau, être très volatil pour une élimination facile et avoir une grande affinité pour les analytes.

Il existe plusieurs mécanismes permettant d'augmenter la  $K_D$ , tels que :

- La modification du solvant organique afin que l'analyte se répartisse plus facilement dans cette couche,
- La manipulation de l'état de charge pour rendre l'analyte non chargé et plus soluble dans la couche organique, ou
- Le relargage de l'analyte de la couche aqueuse par l'ajout d'un sel neutre inerte à cette dernière.

L'extraction proprement dite est généralement réalisée dans une ampoule à décanter, avec quelques dizaines de millilitres de solvant. La plupart des extractions nécessitent deux à trois extractions, ce qui entraîne l'élimination de volumes importants de solvant, souvent par évaporation rotative. Malgré les grandes quantités de solvants générées, l'extraction par LLE est perçue comme facile à réaliser. Une avancée dans le domaine de l'extraction par LLE réside dans l'utilisation de supports solides qui facilitent la répartition du ou des analytes d'intérêt.

#### **9.3.4. Principes à respecter pour éviter les risques de contamination**

Lors de la préparation des échantillons, les risques de contamination augmentent avec la température, la pression, le contact prolongé des solutions avec les récipients et la diminution de la concentration de l'analyte. Pour les minimiser, un certain nombre de principes doivent être respectés :

- Consulter les procédures établies spécifiées dans la littérature et tenir compte de l'objectif réel de l'analyse.
- La procédure la plus complexe n'est pas toujours la meilleure.
- Assurez-vous de la propreté de votre laboratoire (hotte, étuve, four à moufle, micro-ondes...). Pour le broyage, la mouture et l'homogénéisation, utilisez des dispositifs en matériaux appropriés afin d'éviter toute contamination de l'échantillon.

- Limitez la masse de l'échantillon à analyser et le volume des récipients utilisés (afin de minimiser la surface de contact avec la solution).
- Utilisez uniquement de l'eau et des réactifs de haute pureté et réduisez les quantités utilisées.
- Nettoyez soigneusement tous les récipients (trempage dans des acides suivi d'un rinçage abondant à l'eau déionisée).
- N'utilisez pas de récipients usagés afin d'éviter l'adsorption d'oligo-éléments sur les surfaces usées.
- Simplifiez les manipulations ; évitez les filtrations et les transferts de solutions s'ils ne sont pas absolument nécessaires.
- Réalisez plusieurs blancs avec les mêmes réactifs, récipients et conditions opératoires afin d'évaluer d'éventuelles contaminations et de corriger les résultats.
- Vérifiez les taux de récupération pour l'ensemble de la procédure en utilisant des matériaux de référence de composition similaire à celle des échantillons analysés. Si les récupérations sont incomplètes, trouvez-en la raison en distinguant les étapes de préparation (facteur responsable : procédure) et les étapes de mesure (facteur responsable : interférence).

**Chapitre 10.****Méthodes analytiques de laboratoire****10.1. Choix de la méthode analytique**

Un analyste environnemental analyse le type de produit chimique et sa quantité, présent sous forme de polluant ou autre, dans un échantillon donné. Les constituants à analyser peuvent être des éléments, des ions, des radicaux, des groupes fonctionnels ou des composés.

Une substance peut être déterminée par plusieurs techniques, et le chimiste-analyste doit sélectionner la technique la plus avantageuse disponible au laboratoire.

Pour choisir une technique appropriée, l'analyste doit tenir compte des objectifs suivants :

- Type d'échantillons à analyser
- Informations recherchées,
- Objectif de l'analyse,
- Précision, sensibilité et sélectivité de l'instrument.

La performance d'une analyse dépend des facteurs suivants :

- Expérience de l'analyste,
- Disponibilité de l'équipement,
- Techniques d'analyse de base,
- Préparation de l'échantillon pour l'analyse,
- Temps et coût de l'analyse.

Lors du choix d'une technique instrumentale, il convient de garder à l'esprit que la plupart des méthodes instrumentales sont des méthodes relatives. Elles doivent donc être étalonnées avec des étalons. Généralement, une courbe d'étalonnage analytique de la réponse de l'instrument en fonction de la concentration ou de la quantité de substance est préparée avant l'analyse des inconnues

**10.2. Classification des techniques analytiques**

Une méthode qualifiée de technique analytique doit reposer sur la mesure d'une propriété liée soit à la nature, soit à la quantité de la substance étudiée. La propriété, qui dépend de :

- La *nature* de la substance est utile en *analyse qualitative*,
- La *quantité* de la substance est utile en *analyse quantitative*.

Les méthodes analytiques reposent sur *la mesure d'une propriété physique*. Différentes propriétés physiques, caractéristiques d'une substance particulière ou de ses constituants, peuvent servir de base à une technique analytique. Au sens large, les techniques analytiques peuvent être classées selon le type de propriétés, de la manière suivante.

- Méthodes d'analyse chimiques,
- Méthodes d'analyse électriques,
- Méthodes d'analyse optiques,
- Méthodes d'analyse par rayonnement nucléaire,
- Méthodes d'analyse thermiques,
- Méthodes de séparation.

Ces méthodes peuvent être classées en différentes techniques selon la mesure d'une propriété caractéristique basée sur *la nature* ou *la quantité* du constituant souhaité de l'échantillon. Nous présenterons brièvement les principes des méthodes importantes et pertinentes pour chaque type (Figure 10.1).

**Rappel :**

*Potentiométrie* : dérivé du mot « potentiel », le potentiel d'une demi-cellule (potentiel d'électrode) obtenu en mesurant la tension aux bornes d'une cellule électrochimique à l'aide d'une électrode standard.

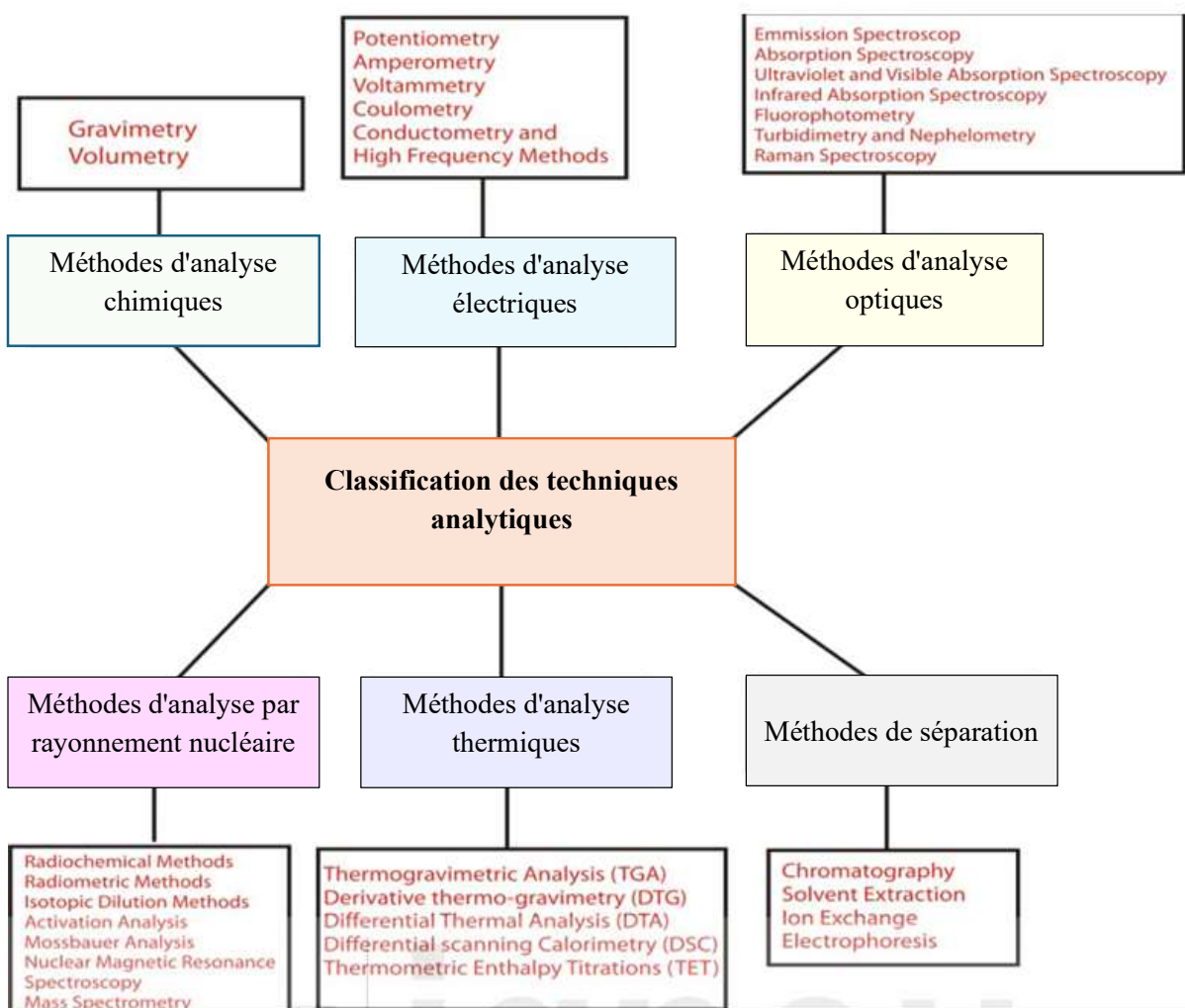


Figure 10.1. Aperçu de la classification des techniques analytiques

### 10.3. Le principe de base des techniques

Le principe de base des techniques présentée à la figure 20 est brièvement présenté ci-après.

#### 10.3.1. Méthodes d'analyse chimique

Les méthodes d'analyse chimique appartiennent à un vaste type d'analyse appelé analyse quantitative. Comme mentionné précédemment, ces méthodes reposent sur la mesure d'une quantité. Dans un cas, il s'agit de la masse de la substance, dans l'autre, du volume. Les méthodes correspondantes sont appelées gravimétrie et volumétrie. Ces deux méthodes, développées à un stade précoce, sont également appelées méthodes d'analyse classiques.

### 10.3.1.1. Gravimétrie

La gravimétrie est une procédure de macro-analyse précise qui repose principalement sur la précipitation d'une substance ionique ou moléculaire par une réaction chimique.

Lors de l'analyse gravimétrique, le composant à évaluer est transformé en un précipité insoluble, qui est filtré, séché, incinéré et pesé avec précision. Connaissant la stœchiométrie de la réaction chimique impliquée dans la précipitation, la masse du précipité permet de déterminer la quantité du composant dans la substance. Au niveau licence, vous avez peut-être estimé le baryum sous forme de sulfate de baryum par analyse gravimétrique.

### 10.3.1.2. Volumétrie

La quantité d'analyte peut également être déterminée par mesure du volume. La méthode basée sur la mesure précise du volume d'une solution réactive de concentration connue avec précision, prélevée pour une réaction, est appelée analyse volumétrique. La mesure du volume permet un gain de temps considérable. La rapidité de l'analyse volumétrique constitue un avantage important par rapport à la gravimétrie.

L'analyse volumétrique est caractérisée par un titrage ; c'est pourquoi cette méthode est également appelée titrimétrie.

## 10.3.2. Méthodes d'analyse électrique

Une méthode d'analyse électrique, également appelée méthode électroanalytique, peut être définie comme une méthode qui mesure une propriété électrochimique d'une solution.

Les grandeurs électriques telles que le potentiel, le courant, l'intensité du courant, la résistance et la constante diélectrique sont traitées dans cette classe. Ces méthodes ont été classées en cinq types, brièvement expliqués ci-dessous.

### 10.3.2.1. La potentiométrie

C'est une méthode analytique basée sur la mesure de la différence de potentiel aux bornes d'une cellule électrochimique. Le résultat de l'analyse peut être calculé directement à partir de la tension de la cellule ou du point d'équivalence d'un titrage appelé titrage potentiométrique. Dans le cadre de titrages potentiométriques, les courbes de titrage redox basées sur les potentiels des demi-cellules sont étudiées.

### 10.3.2.2. La pH-métrie

C'est une classe particulière de potentiométrie où le potentiel d'une électrode indicatrice est mesuré en fonction de la concentration en ions hydrogène. En modifiant le voltmètre classique en un mV-mètre à haute impédance et en utilisant généralement une électrode en verre comme électrode indicatrice d'ions hydrogène, des pH-mètres adaptés peuvent être conçus pour mesurer le pH instantanément.

### 10.3.2.3. L'ampérométrie

Elle implique des mesures de courant. Le terme ampérométrie dérive du mot « ampère », unité de courant. Les méthodes d'ampérométrie sont généralement appliquées à la détection du point d'équivalence d'un titrage ; cette méthode est appelée titrage ampérométrique :

**A. Voltampérométrie :** En voltampérométrie, une espèce électroactive est consommée (oxydée ou réduite) uniquement à la surface de l'électrode indicatrice dans une cellule électrolytique. Le courant résultant, dû au transfert d'électrons, est mesuré en fonction du potentiel appliqué. Les courbes courant/potentiel sont tracées. En voltampérométrie, nous étudions la relation entre le courant et le potentiel de l'électrode et son application à l'analyse chimique.

**B. Coulométrie :** Les méthodes d'analyse basées sur la mesure de la quantité d'électricité sont désignées par le terme coulométrie. Ce terme dérive du mot « coulomb », l'une des unités de mesure du courant. Une exigence fondamentale de toutes les méthodes coulométriques est que l'espèce déterminée interagisse avec une efficacité de courant de 100 %.

**C. Conductométrie :** La mesure de la conductance (l'inverse de la résistance) peut parfois être utile en analyse chimique. Les méthodes basées sur des mesures de conductance électrique sont regroupées sous le terme de conductométrie. L'analyse peut être calculée directement à partir des mesures de conductance ou par la détermination du point d'équivalence des titrages (titrages conductométriques).

### 10.3.3. Méthodes d'analyse optiques

Les méthodes optiques sont appelées méthodes d'analyse spectroscopiques. Elles reposent sur l'interaction du rayonnement électromagnétique (REM) avec les états énergétiques quantifiés de la matière. On étudie ici la mesure d'une grandeur basée sur l'émission, l'absorption, la

diffusion ou la modification d'une propriété du rayonnement électromagnétique, selon la nature ou la quantité des constituants de l'échantillon.

La classification peut être basée soit sur le type d'effet (émission, absorption ou diffusion), soit sur le type de REM utilisé (rayons X, UV-Vis, IR, etc.). Les principales méthodes spectroscopiques sont mentionnées ci-dessous.

#### **10.3.3.1. Spectroscopie d'émission**

Ces méthodes reposent sur le rayonnement électromagnétique produit lorsque l'analyte est excité par une énergie thermique, électrique ou radiante. Chaque élément possède un spectre d'émission caractéristique, appliqué à l'analyse qualitative. Des déterminations quantitatives sont également possibles, car lors de la combustion de l'échantillon dans des conditions contrôlées, l'énergie émise pour une raie spectrale donnée d'un élément est proportionnelle au nombre d'atomes excités et, par conséquent, à la concentration de l'élément dans l'échantillon.

#### **10.3.3.2. Spectrométrie d'absorption**

Cette méthode repose sur la mesure de l'absorption du rayonnement électromagnétique par la matière. L'absorption désigne le processus par lequel une espèce chimique, présente dans un milieu transparent, absorbe sélectivement les photons d'un certain rayonnement électromagnétique. L'absorption varie en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident.

L'absorbance se mesure facilement dans chaque région spectrale et est très utile pour les études analytiques.

#### **10.3.3.3. Spectroscopie d'absorption ultraviolette et visible**

Cette méthode analytique, qui consiste à mesurer l'absorption du rayonnement ultraviolet et visible (longueurs d'onde comprises entre 180 et 780 nm) par une espèce atomique, ionique ou moléculaire, est appelée méthode spectroscopique ultraviolette et visible (UV/VIS). La spectroscopie UV et visible étudie les transitions entre les niveaux électroniques des espèces chimiques absorbantes. Ces méthodes trouvent des applications en analyse qualitative et quantitative.

#### **10.3.3.4. Spectroscopie d'absorption infrarouge**

La spectroscopie d'absorption infrarouge (IR) étudie l'absorption du rayonnement infrarouge (longueurs d'onde de 0,78 à 1 000  $\mu\text{m}$ ) en fonction de l'augmentation de l'énergie de vibration

ou de rotation associée à une liaison covalente, à condition qu'une telle augmentation entraîne une modification du moment dipolaire de la molécule. La spectroscopie IR trouve de nombreuses applications en analyses qualitatives et quantitatives. Cependant, son utilisation la plus importante a été l'identification des groupes fonctionnels des composés organiques.

#### **10.3.3.5. Fluorophotométrie**

L'énergie des photons du rayonnement incident est absorbée et transforme les espèces absorbantes en un état excité. Certaines substances chimiques (dites photoluminescentes) peuvent réémettre un rayonnement après excitation. La réémission du rayonnement peut survenir immédiatement ( $< 10^{-8}$  s) après l'absorption et est appelée fluorescence. L'intensité de la fluorescence est pratiquement proportionnelle à la concentration de la substance fluorescente. La mesure de l'intensité de la fluorescence est utile à des fins analytiques et cette technique est appelée fluorophotométrie.

Lorsque la réémission du rayonnement dure plus longtemps (minutes, heures ou jours), le phénomène est appelé phosphorescence et la technique associée phosphorimétrie.

#### **10.3.3.6. Turbidimétrie et néphélométrie**

La turbidimétrie est une méthode analytique qui consiste à déterminer l'opacité d'une suspension de petites particules à l'aide de l'intensité de la lumière transmise.

Cette méthode analytique, basée sur la mesure de l'intensité de la lumière diffusée par une suspension de petites particules, est appelée néphélométrie.

#### **10.3.3.7. Spectroscopie Raman**

La spectroscopie Raman implique la diffusion d'un rayonnement électromagnétique par un liquide (solution) suivant l'effet Raman (diffusion avec changement de longueur d'onde).

Les techniques Raman et infrarouge, qui traitent des variations d'énergie vibratoire, sont complémentaires. Un avantage important des spectres Raman par rapport aux spectres IR réside dans l'absence d'interférence de l'eau dans la spectroscopie Raman et la facilité de manipulation des solutions aqueuses.

D'autres méthodes optiques, à savoir :

- La photométrie de flamme,
- La réfractométrie et
- La polarimétrie.

Elles trouvent des applications en laboratoire d'analyse, mais ne sont pas prises en compte en raison de leur importance moindre.

#### 10.3.4. Méthodes nucléaires

Ces méthodes peuvent fournir des informations analytiques basées sur les propriétés nucléaires.

Certaines méthodes nucléaires sont présentées ci-dessous.

- Méthodes radiochimiques,
- Spectroscopie Mössbauer,
- Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire,
- Spectrométrie de masse.

Le tableau 10.1 répertorie ces méthodes, ainsi que la propriété mesurée et le mécanisme impliqué.

**Tableau 10.1.** Méthodes d'analyse nucléaire avec la propriété mesurée et le mécanisme impliqué

S.N	Nom de la méthode	Propriété mesurée	Mécanisme Impliqué
1.	Méthodes radiochimiques	Radioactivité	La désintégration radioactive des radio-isotopes peut être mesurée avec une sensibilité et une spécificité élevée.
2.	Spectroscopie Mossbauer	Absorption de Résonance des rayons $\gamma$	La fluorescence de résonance des rayons $\gamma$ implique des niveaux d'énergie intranucléaires.
3.	Spectroscopie de Résonance magnétique nucléaire	Position des signaux (déplacement chimique) et leur intensité dans le spectre RMN	Interaction du spin nucléaire quantifié avec un champ magnétique appliqué
4.	Spectrométrie de masse	Position et intensité des signaux du spectre de masse	Rapport masse/charge des atomes ou molécules ionisés

### 10.3.5. Méthodes d'analyse thermique

Dans les méthodes d'analyse thermique, certaines propriétés du système sont mesurées en fonction de la température. Certaines de ces méthodes utilisent la température comme variable indépendante, d'autres comme variable dépendante, par exemple le temps. Les courbes enregistrées aident à interpréter le comportement thermique de l'échantillon.

Les méthodes thermiques sont classées en près d'une douzaine de variétés. Parmi celles-ci, les plus courantes sont :

- Analyse thermogravimétrique (ATG)
- Thermogravimétrie dérivée (TGD)
- Analyse thermique différentielle (ATD)
- Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)
- Titrages thermométriques enthalpiques (TET)

Les propriétés mesurées et l'instrument utilisé pour ces méthodes sont présentés dans le tableau 10.2.

**Tableau 10.2 : Méthodes thermiques**

SN	Nom de la méthode	Propriété mesurée	En fonction de	Instrument
1.	Analyse thermogravimétrique (ATG)	Variation de poids	Température	Thermobalance
2.	Thermogravimétrie dérivée (TGD)	Taux de variation de poids	Température	Thermobalance
3.	Analyse thermique différentielle (ATD)	Chaleur absorbée ou dégagée	Température	Appareil d'ATD
4.	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	Transition thermique	Changement de température	Cellule DSC
5.	Titrages thermométriques enthalpiques (TET)	Changement de température	Volume du titrant	Calorimètre de titrage

### 10.3.6. Méthodes de séparation

La *détermination d'une substance exempte de substances interférentes* peut être effectuée avec précision par *l'application directe de la technique appropriée*. Cependant, dans les échantillons naturels, en raison de leur nature complexe, des substances interférentes sont toujours présentes. Extrêmement peu de méthodes sont spécifiques, voire sélectives, et la précision de la plupart d'entre elles est affectée par les substances interférentes. Il est donc fréquemment nécessaire d'effectuer des séparations quantitatives *afin d'isoler l'analyte ou d'éliminer les substances interférentes*. La *séparation* est donc une procédure préalable à de telles déterminations. Bien que la séparation ne soit pas une technique purement analytique, elle est généralement requise avant de nombreuses analyses.

Lors des séparations, en général, par des réactions appropriées, le constituant souhaité est introduit dans une phase et les éléments interférents dans une autre, puis les phases sont séparées par des procédés physiques. Voici quelques méthodes de séparation :

#### 10.3.6.1. Méthodes classiques

Les méthodes de séparation classiques sont, la :

- Précipitation
- Distillation
- Sublimation
- Formation de complexes

#### 10.3.6.2. Méthodes modernes

Les méthodes modernes seront brièvement définies ici. Elles ont été étudiées en détail dans un autre module.

**A. Chromatographie :** La chromatographie est un procédé de séparation en plusieurs étapes dans lequel l'échantillon est appliqué sur une phase stationnaire sur laquelle une phase mobile est percolée. Les différents solutés présents dans l'échantillon sont séparés par migration différentielle.

La chromatographie peut être classée en plusieurs types selon la nature des phases stationnaires et mobiles et le mécanisme de distribution impliqué. Ces types sont :

- Chromatographie sur papier,

- Chromatographie sur couche mince,
- Chromatographie liquide,
- Chromatographie liquide haute performance,
- Chromatographie en phase gazeuse,
- Chromatographie sur gel,
- Chromatographie de partage,
- Chromatographie d'adsorption,
- Chromatographie d'échange d'ions,
- Electrochromatographie, etc.

La chromatographie a été utilisée avec un succès remarquable pour la séparation de substances inorganiques, organiques et biochimiques. Les séparations de vitamines, d'hormones, de pigments naturels, de produits de fission de l'uranium et de stéroïdes, etc., illustrent bien son ampleur et son succès.

**B. Extraction par solvant :** L'extraction par solvant permet d'isoler/extraire un soluté souhaité en le répartissant entre deux liquides non miscibles. Elle exploite la solubilité différentielle d'un soluté donné dans deux solvants non miscibles pour le séparer du mélange. L'extraction par solvant peut être réalisée en une seule étape ou en plusieurs étapes (extraction à contre-courant).

**C. Échange d'ions :** L'échange d'ions est un procédé stœchiométrique dans lequel un matériau solide (insoluble), appelé échangeur d'ions, entre en contact avec une solution électrolytique, capte des ions positifs ou négatifs (appelés contre-ions) et libère les ions de même charge dans la solution (afin de maintenir la stœchiométrie).

Les matériaux solides ayant des cations comme ions échangeables sont appelés échangeurs de cations, et ceux ayant des anions comme ions échangeables sont appelés échangeurs d'anions. L'échange d'ions est un procédé réversible. Les ions échangés peuvent être remplacés par d'autres ions de même charge.

Les échangeurs d'ions sont très utiles pour séparer les espèces ioniques de même nature. Parmi les séparations d'intérêt commun figurent celles des terres rares et des acides aminés.

**D. Électrophorèse :** Le mouvement de particules chargées sous l'influence d'un champ électrique est généralement appelé électrophorèse. Si les composants d'un mélange ont des vitesses différentes sous l'influence du champ électrique, il est possible de les séparer. Cette méthode a été utilisée avec un succès remarquable pour la séparation et la caractérisation des polysaccharides, des acides nucléiques, des hémoglobines et d'autres composés de haut poids moléculaire. Cette technique (appelée ionophorèse) permet également de séparer les petits ions organiques et inorganiques.

**Chapitre 11.****Les techniques d'analyse chimique – polluants concernés****11.1. Contamination et pollution**

En sciences, le terme « contamination » désigne la présence d'une substance chimique dans un échantillon ou une matrice donnée sans preuve de nocivité, tandis que le terme « pollution » désigne les cas où la présence de la substance chimique est nocive. Les polluants sont donc des substances chimiques nocives pour l'environnement.

Globalement, notre environnement peut être classé en milieux aquatique, aérien et terrestre. On parle alors de :

- Pollution de l'eau,
- Pollution de l'air et
- Pollution des sols.

Souvent, cette classification n'a pas de limite claire, car un polluant présent dans l'air peut rapidement se retrouver dans le sol ou le milieu aquatique, et inversement.

**11.2. Les classes et sources des polluants**

Un large éventail de polluants peut pénétrer dans le milieu environnement, de diverses manières. Certains composés polluants typiques, dont les concentrations diffèrent selon que l'on surveille l'air, l'eau ou le sol, sont présentés dans le tableau 11.1.

**Tableau 11.1.** Composés typiques présents dans l'air, l'eau et le sol.

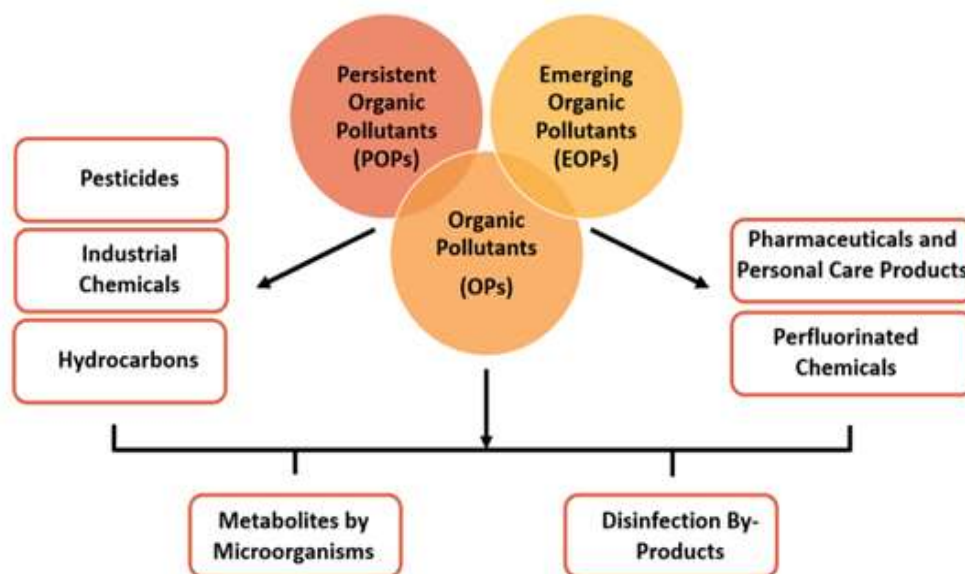
Composés	Air	Eau	Sol
<b>Inorganiques gaz</b>	O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CO, SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, HCl	Oxygène dissous (OD)	
<b>Anions</b>	Nitrite, nitrate, sulfure, chlorure, formiate, acétate...		
<b>Métaux lourds</b>	Très rares	Cu <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup>	
<b>COV<sup>(1)</sup></b>	COVs	Rares	Très rares
<b>POPs<sup>(2)</sup></b>	HAPs <sup>(3)</sup> , PCBs <sup>(4)</sup> , pesticides, explosifs		
<b>Autres</b>	Particules	Détergents	Détergents, acides humiques /fulviques

<sup>(1)</sup> Composés organiques volatils ; <sup>(2)</sup> Polluants organiques persistants ; <sup>(3)</sup> Hydrocarbures polycycliques aromatiques ; <sup>(4)</sup>

Biphényles polychlorés

### 11.2.1. Composés organiques

Les polluants organiques sont des composés chimiques d'origine organique, naturels ou synthétiques, qui peuvent nuire à l'environnement et à la santé humaine. Les Principales classes de polluants organiques (Figure 11.1) sont :



**Figure 11.1.** Principales classes de polluants organiques, en se concentrant sur les polluants organiques persistants (POPs) et les polluants organiques émergents (PEOs).

#### 11.2.1.1. Polluants organiques persistants (POPs)

Les POPs sont un groupe de composés chimiques hautement persistants dans l'environnement. Autrement dit, ils ne se décomposent pas facilement et peuvent persister dans l'environnement pendant de nombreuses années. De ce fait, ils constituent une menace pour la santé humaine et l'environnement.

Les POPs comprennent un large éventail de substances chimiques, notamment des hydrocarbures aromatiques tels que le benzène, le xylène et l'éthylbenzène, fréquemment rejetés par les raffineries de pétrole. Ces polluants ont des effets mutagènes, cancérigènes, immunotoxiques et tératogènes sur les formes de vie, tant inférieures que supérieures. De nombreux pesticides, notamment les pesticides organochlorés (OCPS), sont également classés comme POP.

### **11.2.1.2. Polluants organiques émergents (POE)**

Les polluants organiques émergents (POE) constituent un groupe diversifié de polluants organiques synthétiques et naturels qui ont été récemment détectés dans l'eau, mais ne sont toujours pas réglementés par la législation environnementale en vigueur. Leur suivi étant généralement difficile, les POE ne sont pas inclus dans les programmes de surveillance de l'eau. On prévoit donc que les POE finiront par s'accumuler dans les plans d'eau en l'absence de réglementation. Les principales menaces liées aux POE et à leurs sous-produits sont dues au manque de recherches approfondies sur la toxicité environnementale et humaine de la majorité de ces composés. Des recherches ont toutefois montré que les POE pourraient représenter des menaces pour la santé humaine.

Les principales classes de POE comprennent les produits pharmaceutiques, les pesticides, les substances perfluorées et les microplastiques. Dans cette revue, les pesticides et les microplastiques ont été abordés dans les sections « Polluants organiques persistants (POP) » et « Micro-organismes ».

### **11.2.1.3. Composés organiques volatils (COV)**

Les composés organiques volatils (COV) sont un large éventail de composés dont le point d'ébullition est compris entre 50 et 250 °C environ et qui, à température ambiante, produisent des vapeurs. En intérieur, en particulier, les COV proviennent de diverses sources : meubles, adhésifs pour meubles et moquettes, colles, matériaux de construction, cosmétiques, produits d'entretien, champignons, fumée de tabac et combustion de carburants.

Le pic d'exposition aux COV est de loin le plus élevé lors de la décoration intérieure avec des peintures à base de solvants. Parmi les composés susceptibles d'être présents dans un environnement intérieur non industriel typique, on trouve les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, les composés halogénés et les aldéhydes. Compte tenu de la diversité des substances chimiques définies comme COV, la détermination des effets sur la santé est problématique. Cependant, aux concentrations généralement observées à l'intérieur, les principaux effets sont susceptibles d'être sensoriels.

### **11.2.2. Composés inorganiques**

Les polluants inorganiques de l'eau sont des composés chimiques présents dans les sources d'eau naturelles et présentent des risques importants pour la santé humaine, la faune et les écosystèmes. Contrairement à la contamination provenant de micro-organismes, les polluants

inorganiques ne sont généralement pas biodégradables et peuvent persister longtemps dans l'environnement.

Les métaux lourds, tels que l'arsenic, le mercure et le cadmium, sont des exemples de polluants inorganiques qui peuvent s'accumuler dans l'organisme au fil du temps et entraîner des complications telles que des lésions du système nerveux, des reins et du foie.

Parmi les autres polluants inorganiques de l'eau figurent les nitrates et les nitrites provenant du ruissellement agricole et des eaux usées, le fluorure issu du traitement de l'eau, ainsi que le chlore et les chloramines ajoutés comme désinfectants.

L'exposition aux polluants inorganiques peut entraîner de graves effets sur la santé, tels que le cancer, des lésions neurologiques et des troubles du développement, et affecter la qualité des ressources en eau, affectant la vie aquatique et l'utilisation de l'eau pour la consommation et les loisirs.

### **11.2.3. Particules**

Les particules dans l'eau désignent les matières solides ou en suspension présentes sous forme de minuscules particules. Ces particules peuvent provenir de diverses sources, notamment de processus naturels comme l'érosion, ainsi que d'activités humaines telles que les rejets industriels, le ruissellement agricole et les effluents d'eaux usées.

Les types de particules présentes dans l'eau sont très variés et peuvent inclure des sédiments, des matières organiques, des microplastiques et des polluants.

La détection des particules dans l'eau est essentielle pour plusieurs raisons, tout d'abord, les particules peuvent :

- Avoir des effets néfastes sur la qualité de l'eau, les écosystèmes et la santé humaine.
- Perturber la vie aquatique,
- Obstruer les systèmes de traitement de l'eau,
- Contribuer à la propagation des contaminants et
- Altérer l'esthétique des plans d'eau.

### **11.2.4. Micro-organismes**

Les masses d'eau et d'eaux usées abritent une grande diversité de micro-organismes, notamment des bactéries, des champignons, des algues et des protozoaires. Comprendre les caractéristiques des micro-organismes présents dans ces environnements est crucial pour leur détection, leur surveillance et leur traitement.

Les maladies infectieuses représentent les risques majeurs pour la santé publique et, en particulier, présentent des risques importants en raison de la propagation facilitée des agents pathogènes.

#### 11.2.5. Désinfectants et sous-produits de désinfection DBPs

Les désinfectants sont couramment utilisés dans les procédés de traitement de l'eau et des eaux usées pour éliminer les micro-organismes nocifs.

Les désinfectants les plus couramment utilisés dans le monde sont le chlore, les rayons UV, le dioxyde de chlorure, la monochloramine et l'ozone. Malgré leur efficacité remarquable, leur utilisation peut entraîner la formation accidentelle de DBPs susceptibles de contaminer l'eau et les masses d'eaux usées.

### 11.3. Les techniques d'analyse chimique selon les polluants concernés

L'identification et la surveillance des polluants sont essentielles pour maintenir la sécurité et la durabilité des ressources naturelles et favorisent des stratégies efficaces de gestion et d'assainissement.

Plusieurs méthodes d'analyse sont utilisées pour détecter et quantifier les polluants, notamment les turbidimètres, les compteurs de particules, la filtration et l'analyse gravimétrique, la microscopie, les méthodes spectroscopiques, ainsi que la sédimentation et la centrifugation (Tableau 11.2).

**Tableau 11.2.** Techniques de détection analytique des polluants

Polluants concernés	Techniques d'analyse
Hydrocarbures	-Technique de microextraction en phase solide suivie d'une chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS) -Membrane de papier buckypaper oxydé (BP) comme sorbant module d'extraction en phase solide à disque agitateur -Technique de microextraction en phase solide suivie d'une chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GS-MS)
Pesticides	-HPLC -GC -LC-MS/MS
Produits chimiques industriels	- Microextraction en phase solide (SPE) et GC - Extraction en phase solide suivie de GC/MS

	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Spectroscopie de masse par capture d'électrons par chromatographie en phase gazeuse (GC-ECMS)</li> <li>- SPE et GC-MS</li> <li>- Chromatographie en phase gazeuse haute résolution / spectrométrie de masse haute résolution (HRGC/HRMS)</li> <li>- GC-MS capillaire</li> </ul>
Antibiotiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- LC avec coulométrie</li> <li>- LC avec détection électrochimique</li> <li>- LC avec détection UV</li> <li>-UHPLC</li> <li>-HPLC</li> <li>- Extraction en phase solide (SPE)</li> <li>- Lyophilisation combinée à la LC-MS/M</li> </ul>
Polluants inorganiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Spectrométrie d'absorption atomique</li> <li>- Spectrométrie de masse à plasma inductif (ICP-MS)</li> <li>- Spectroscopie de masse</li> <li>- Spectroscopie de fluorescence X</li> <li>- Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)</li> <li>- Calorimétrie</li> <li>- Détection électrochimique : ampérométrie, voltamétrie</li> <li>- Spectroscopie d'impédance électrochimique</li> <li>- Détection potentiométrique</li> <li>- Spectrométrie d'émission atomique</li> <li>- Chromatographie d'échange d'ions</li> </ul>
Microorganismes	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Méthodes de biologie moléculaire</li> <li>-Méthodes basées sur la culture</li> <li>-Méthodes basées sur l'immunologie</li> </ul>
Désinfectants et sous-produits de désinfection courants	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Titrage ampérométrique</li> <li>- Méthode titrimétrique ferreuse DPD</li> <li>- Méthode colorimétrique DPD</li> <li>- Spectrophotométrie UV-Vis</li> <li>- Technique d'électrode iodométrique</li> <li>- Technique d'analyse colorimétrique au vert de lissamine B (LGB WET)</li> <li>- Chronoampérométrie</li> <li>- GC-MS</li> <li>- GC-ECD</li> </ul>

\*Chromatographie liquide ultra-performante (HPLC), Chromatographie liquide-spectrométrie de masse (LC-MS/M), Chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS), extraction en phase solide (SPE), Chromatographie en phase gazeuse avec détecteur à capture d'électrons (GC-ECD).

## Chapitre 12.

### Fiabilité et validité des résultats d'analyses

#### 12.1. Fiabilité et validité

La fiabilité indique la cohérence et la répétabilité des résultats de mesure. Cela signifie que si l'analyse est refaite dans les mêmes conditions, les résultats obtenus seront similaires.

La validité désigne l'exactitude d'une mesure, évaluant si les résultats de l'analyse mesurent réellement ce qu'ils sont censés mesurer. Une mesure valide doit être fiable, mais une mesure fiable n'est pas nécessairement valide.

##### 12.1.1. Fiabilité

Les types de la fiabilité des résultats d'analyses sont :

- *Cohérence dans le temps* : Si vous répétez la mesure, vous devriez obtenir les mêmes résultats.
- *Cohérence entre les éléments* : Différentes parties d'une même mesure devraient produire des résultats similaires.
- *Cohérence entre les observateurs (fiabilité inter-évaluateurs)* : Différents chercheurs ou observateurs mesurant le même objet devraient s'accorder sur leurs conclusions.

**Exemple** : Une balance qui indique systématiquement le même poids pour le même élément à chaque mesure est fiable.

##### 12.1.2. Validité

C'est l'exactitude, l'analyse mesure réellement l'attribut ou le concept qu'elle est censée capturer. La validité est une approche appliquée visant à vérifier qu'une méthode est apte à fonctionner comme outil de contrôle qualité. L'objectif de toute mesure analytique est d'obtenir des données cohérentes, fiables et précises. Une méthode analytique comprend les techniques, la méthode, la procédure et le protocole. La validation d'une méthode analytique comprend la détermination de l'exactitude, de la précision, de la limite de détection (LD), de la limite de quantification (LOQ), de la linéarité et de l'étendue de mesure (voir chapitre 13).

La validation des méthodes analytiques est également exigée par la plupart des réglementations et normes de qualité qui impactent les laboratoires.

Les types de la validité des résultats d'analyses sont :

- *Validité du contenu* : Garantit que les éléments du test couvrent adéquatement tous les aspects du concept mesuré.
- *Validité conceptuelle* : Détermine si les scores représentent la construction théorique qu'ils sont censés représenter.
- *Validité critériée* : Évalue la capacité des résultats à prédire un résultat connu ou à établir une corrélation avec des mesures existantes et fiables.

**Exemple** : Un test conçu pour mesurer le stress est valide s'il produit des scores reflétant le niveau de stress d'une personne, et non un autre facteur non pertinent.

### 12.1.3. L'importance de la fiabilité et validité

- *Recherche crédible* : La fiabilité et la validité sont essentielles pour produire des résultats de recherche crédibles et pertinents.
- *Conclusions pertinentes* : Une fiabilité et une validité élevées garantissent que les données collectées peuvent étayer des conclusions précises et fiables.
- *Fondements de l'analyse* : Sans ces qualités, les données elles-mêmes peuvent être erronées, rendant toute analyse ultérieure inutile.
- Les résultats de la validation peuvent servir à modérer la qualité, la fiabilité et la cohérence des résultats analytiques, ce qui fait partie intégrante de toute bonne pratique analytique.

### 12.2. Importance de la validation

La validation des méthodes analytiques est importante pour garantir :

- Assurance qualité
- Délais définis
- Optimisation des procédés
- Réduction des coûts qualité
- Réduction des erreurs et des goulots d'étranglement
- Minimisation des échecs de lots, amélioration de l'efficacité et de la productivité
- Réduction des rejets
- Augmentation du rendement

- Réduction des dépenses d'investissement
- Diminution des plaintes concernant les défaillances liées aux procédés
- Réduction des tests en cours de fabrication et sur les produits finis
- Démarrage plus rapide et plus fiable des nouveaux équipements
- Mise à l'échelle simplifiée des travaux de développement
- Maintenance simplifiée des équipements
- Meilleure sensibilisation des employés aux procédés
- Automatisation plus rapide

### 12.3. Quand commence la validation ?

Idéalement, la validation commence dès le début, en laboratoire. En laboratoire, les scientifiques découvrent précisément comment le produit réagit, ainsi que les paramètres nécessaires à sa fabrication. Ils apprennent dans quelles conditions le produit tombe en panne, devient instable, inutilisable et à quel moment sa qualité commence à se dégrader. Une fois les critères de traitement limites établis par le laboratoire, ces informations peuvent servir à définir les exigences de validation.

### 12.4. Quand la validation prend-elle fin ?

La validation d'un système ne se termine jamais vraiment. Une fois validé, un nouveau système et un nouveau procédé nécessitent encore une maintenance, des étalonnages et des ajustements périodiques. Par conséquent, le procédé est constamment surveillé et évalué.

### 12.5. Services responsables

- **Comité de validation du site (CVS) :** Élaborer le plan directeur de validation du site, préparer/exécuter/approuver les études de validation
- **Service de fabrication :** Préparer les lots de production de routine
- **Assurance qualité :** Assurer la conformité, vérifier la mise en place des documentations/procédures, approuver les protocoles et les rapports
- **Contrôle qualité :** Réaliser les tests et examiner les protocoles et les rapports, si nécessaire

### 12.6. Types de validation

Les validations sont de différents types, comme indiqué ci-dessous :

- Validation du procédé
- Validation de la méthode analytique
- Validation du nettoyage
- Validation du système informatisé

### 12.7. Validation du procédé

Le procédé de fabrication doit être flexible, avec certaines restrictions lors de la fabrication du produit. L'obtention des qualités esthétiques recherchées doit être garantie tout en préservant les propriétés essentielles. Pour y parvenir, une validation du procédé est réalisée.

### 12.8. Objectifs de la validation du procédé

Les objectifs de la validation du procédé sont :

- Elle garantit la qualité requise par l'industrie.
- Réduit les variations entre les lots.
- Économise du temps et de l'argent en évitant les nouveaux tests et le retraitement.
- Pour le respect des critères de robustesse du processus.
- Pour une fabrication constante du produit et la reproductibilité du processus.
- Pour la réduction des coûts liés aux défauts du produit.
- Pour la conformité réglementaire.
- Pour une meilleure confirmation de la qualité des médicaments.

### 12.9. Validation des méthodes analytiques

Selon la norme ICH Q2 (R1) qui définit les paramètres fondamentaux à valider, la validation des méthodes peut être définie comme « l'établissement d'une preuve documentée, offrant un haut degré d'assurance qu'un procédé spécifique produira systématiquement le résultat souhaité, conformément à ses spécifications et caractéristiques de qualité prédéfinies ». Il s'agit simplement du processus permettant d'indiquer que les procédures analytiques sont adaptées à l'usage prévu et qu'elles confirment l'identité, la qualité, la pureté et l'activité des substances et produits.

La validation d'une méthode est requise lorsqu'une nouvelle méthode est développée et que des méthodes établies sont utilisées par différents laboratoires et analystes.

Les caractéristiques de performance requises pour valider diverses méthodes sont définies par différentes directives telles que l'USP, l'ICH, la FDA, les directives européennes, etc.

### 12.9.1. Selon l'USP

Les paramètres analytiques validés sont l'exactitude, la précision, la spécificité, la détection de la limite, la limite de quantification, la linéarité, la gamme, la robustesse et la robustesse.

**Rappel :** Le terme "norme USP" se réfère généralement à la United States Pharmacopeia, une organisation qui établit des normes pour les médicaments et les produits de santé afin de garantir leur qualité, leur sécurité et leur efficacité.

### 12.9.2. Selon l'ICH

Les paramètres analytiques validés sont l'exactitude, la précision, la spécificité, la détection de la limite, la limite de quantification, la linéarité, la gamme, la pertinence et la robustesse du système.

**Rappel :** La "norme ICH" fait généralement référence aux lignes directrices (guidelines) de l'International Council for Harmonisation, une organisation qui réunit les autorités réglementaires et l'industrie pharmaceutique pour harmoniser les exigences techniques d'enregistrement des médicaments à usage humain, garantissant ainsi leur sécurité, efficacité et qualité à travers le monde.

### 12.9.3. Selon la FDA

Les paramètres analytiques validés sont l'exactitude, la précision. Spécificité/sélectivité, détection de limite, limite de quantification, linéarité, étendue, adéquation du système, reproductibilité, stabilité et robustesse de la solution d'échantillon.

**Rappel :** La « norme FDA » fait référence aux exigences réglementaires établies par la Food and Drug Administration (FDA), l'agence fédérale américaine responsable de la sécurité et de l'efficacité des aliments, des médicaments, des produits biologiques, des cosmétiques et des dispositifs médicaux.

#### **12.9.4. Conformément aux directives européennes**

Les paramètres analytiques suivants peuvent être validés : exactitude, précision, spécificité, détection de limite, limite de quantification, linéarité et étendue.

Les méthodes d'analyse doivent être validées, vérifiées ou revalidées dans les cas suivants :

- Avant la première utilisation pour des tests de routine ;
- Lors du transfert vers un autre laboratoire ;
- Chaque fois que les conditions ou les paramètres de la méthode pour lesquels la méthode a été validée changent (par exemple, un instrument présentant des caractéristiques différentes ou des échantillons avec une matrice différente).

#### **12.10. Types de procédures analytiques à valider**

Les types de procédures analytiques suivants doivent être validés.

##### **12.10.1. Tests d'identification**

Les tests d'identification permettent de garantir l'identité d'un analyte dans un échantillon. Cela se fait généralement par comparaison d'une propriété de l'échantillon (par exemple, spectre, comportement chromatographique, réactivité chimique, etc.) à celle d'un étalon de référence.

##### **12.10.2. Tests quantitatifs et tests limites pour le contrôle des impuretés**

Le test des impuretés peut être réalisé à l'aide d'un test quantitatif ou d'un test limite. Les paramètres de validation requis pour un test quantitatif sont différents de ceux d'un test limite.

##### **12.10.3. Tests quantitatifs de la fraction active dans des échantillons**

Ce type de test permet de mesurer l'analyte présent dans un échantillon donné. Il s'agit d'une mesure quantitative du ou des principaux composants de la substance à analyser.

#### **12.11. Objectifs et avantages de la validation des méthodes analytiques**

Les objectifs et avantages de la validation des méthodes analytiques sont présentés le tableau 12.1.

**Tableau 12.1.** Les objectifs et avantages de la validation des méthodes analytiques

<b>Objectifs</b>	<b>Avantages</b>
<p>Obtenir des données cohérentes, fiables et exactes.</p> <p>Démontrer l'adéquation de la méthode à l'usage prévu.</p> <p>Établir une base pour une procédure écrite de production et de contrôle des procédés, conçue pour garantir l'identité, la concentration, la qualité et la pureté des médicaments.</p> <p>Préserver la qualité, la sécurité et l'efficacité du produit final.</p> <p>Contrôler chaque étape du processus de fabrication.</p> <p>Produire les meilleurs résultats analytiques possibles.</p>	<p>Elle instaure un niveau de confiance, non seulement pour le développeur, mais aussi pour l'utilisateur.</p> <p>Production de produits de qualité.</p> <p>Réduire le coût du produit en augmentant l'efficacité, en réduisant les rejets et en prolongeant la durée de vie des équipements.</p> <p>Contribuer à l'optimisation du procédé ou de la méthode.</p> <p>Contribuer à l'amélioration des procédés, au transfert de technologie, à la validation des produits et à la sensibilisation accrue des employés.</p> <p>Cela élimine les répétitions de tests et conduit à une meilleure gestion du temps au final.</p>

## **Chapitre 13.**

### **Limite de détection de la méthode (LDM), Précision, linéarité de la méthode, Critères d'acceptation des données, communication des données**

#### **13.1. Indicateurs de qualité des données**

Les indicateurs de qualité des données, identifiés comme data quality indicators identified « DQOs », doivent être pris en compte lors du choix d'une méthode de mesure (par exemple, balayage, mesure directe, échantillonnage) ou d'une technique d'analyse (par exemple, procédure d'analyse spécifique aux radionucléides). Dans certains cas, les exigences relatives aux indicateurs de qualité des données faciliteront le choix d'une technique d'analyse. Dans d'autres cas, elles faciliteront le choix des niveaux appropriés pour les indicateurs de qualité des données.

#### **13.2. Définitions de la validation**

Selon les directives de la Food and Drug Administration (FDA) de mai 1987, le dossier de validation doit fournir les informations et les procédures d'essai nécessaires pour prouver que le système et le procédé répondent aux exigences spécifiées.

#### **13.3. Paramètres clés de la validation d'une méthode analytique**

Il est important de comprendre les paramètres ou caractéristiques impliqués dans le processus de validation. Les différents paramètres de performance sont regroupés comme suit :

##### **13.3.1. Limite de détection de la méthode (LDM)**

La limite de détection d'une procédure analytique est la plus faible quantité d'analyte dans un échantillon qui peut être détectée, mais pas nécessairement quantifiée dans les conditions expérimentales spécifiées. Elle indique simplement que l'échantillon est inférieur ou supérieur à un certain niveau.

La limite de détection (LDM) dépend non seulement de la procédure d'analyse, mais aussi du type d'instrument. La mesure est basée sur :

**\*Évaluation visuelle**

La LDM est déterminée par l'analyse d'échantillons dont la concentration en analyte est connue et par l'établissement du niveau minimal de détection de l'analyte. Elle peut être utilisée pour les procédures instrumentales et non instrumentales.

**\*\*Rapport signal/bruit**

Cette approche ne s'applique qu'aux procédures analytiques présentant un bruit de base. Elle est réalisée en comparant les signaux mesurés d'échantillons dont la concentration en analyte est connue à ceux d'échantillons blancs et établit la concentration minimale de détection de l'analyte. Un rapport signal/bruit de 2:1 ou 3:1 est généralement accepté.

**\*\*\*L'écart type de la réponse et la pente**

L'écart type de la réponse et la pente est déterminé par l'équation (13.1) :

$$LOD = \frac{3,3\sigma}{S} \quad (13.1)$$

Ou,  $\sigma$  = Écart type de la réponse ; S = Pente de la courbe d'étalonnage de l'analyte à partir de la droite de régression.

**13.3.2. Précision**

La précision est définie comme la reproductibilité des mesures. La précision d'une méthode analytique peut être définie donc comme « l'étroitesse de l'accord entre une série de mesures obtenues à partir de multiples échantillonnages du même échantillon standardisé dans les conditions prescrites ».

- Doit être étudiée à l'aide d'échantillons homogènes et authentiques.
- Exprimée en écart-type/écart-type différentiel (SD/RSD).

$$\% \text{ SRD} = \frac{\text{Ecart type}}{\text{moyenne}} \times 100 \quad (13.2)$$

Précision est considérée à trois niveaux :

**\* Répétabilité**

Elle exprime la précision dans les mêmes conditions opératoires sur un court intervalle de temps, c'est-à-dire l'analyse de répliqués par l'analyste utilisant le même équipement et la même méthode.

**\*\*Précision intermédiaire**

Elle exprime la précision au sein des variations d'un laboratoire à l'autre, c'est-à-dire différents jours, différents analystes et différents équipements, etc. Il n'est pas nécessaire d'étudier les effets individuellement.

**\*\*\* Précision de reproductibilité**

Elle exprime la précision entre laboratoires (études à double facteur, généralement appliquées à la standardisation des méthodes) pour l'ajout de procédures dans les pharmacopées. Par exemple, la validation des tests de dosage et de détermination quantitative des impuretés comprend une étude de la précision.

**\*\*\*\* Données recommandées**

L'écart type, l'écart type relatif et l'intervalle de confiance doivent être indiqués pour chaque type d'étude de précision.

**13.3.3. Linéarité de la méthode**

La linéarité est la capacité de la méthode à obtenir des résultats d'analyse directement proportionnels à la concentration de l'analyte dans une plage donnée. Une relation linéaire doit être évaluée sur toute la plage de la procédure analytique. Elle peut être établie directement sur la substance à analyser par dilution d'une solution mère étalon.

La linéarité doit être évaluée par inspection visuelle d'un graphique illustrant la concentration (en abscisse) par rapport à la réponse moyenne (en ordonnée). Calculez l'équation de régression, l'ordonnée à l'origine et le coefficient de corrélation. Les données de la droite de régression peuvent être utiles pour fournir des estimations mathématiques du degré de linéarité. Pour déterminer la linéarité, un minimum de 5 concentrations est recommandé.

#### 13.3.4. Critères d'acceptation des données

La précision déterminée à chaque niveau de concentration ne doit pas dépasser 15 % du coefficient de variation (CV), sauf pour la limite de quantification (LLOQ), où elle ne doit pas dépasser 20 % du CV.

La limite de quantification (LOQ) est la plus petite quantité d'analyte dans un échantillon pouvant être mesurée quantitativement avec un niveau acceptable d'exactitude et de précision dans les conditions opératoires spécifiées de la méthode.

La LQ peut varier selon le type de méthode employé et la nature de l'échantillon. Elle est généralement utilisée pour la détermination des impuretés ou des produits de dégradation.

#### 13.3.5. Communication des données

Un résultat d'analyse est présenté en deux parties :

- (i) Chimique et
- (ii) Numérique.

**\*Expression chimique des résultats :** Dans la mesure du possible, le résultat de l'élément déterminé doit être présenté sous la forme chimique sous laquelle il est présent dans l'échantillon analysé. Par exemple, pour le dosage de l'azote, il doit être exprimé sous la forme de nitrate, de nitrite ou d'ammoniac, selon la forme chimique sous laquelle l'élément (azote) est présent. L'analyse d'une solution d'électrolytes est généralement exprimée en termes d'ions présents ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , etc.).

Cependant, lorsque la forme exacte est inconnue ou qu'un autre objectif spécifique doit être atteint, l'expression peut être modifiée. Souvent, l'objectif de l'analyse détermine la forme sous laquelle les constituants sont présentés. Par exemple, lorsque le calcaire est utilisé pour la fabrication de chaux, sa teneur en calcium est exprimée en oxyde de calcium. La dureté de l'eau est généralement exprimée en carbonate de calcium (bien que l'eau contienne plusieurs ions autres que le calcium).

**\*\* Expression numérique des résultats :** Dans la plupart des analyses, c'est la quantité relative du constituant dans un échantillon qui est importante. Par conséquent, l'expression numérique représente la quantité du constituant souhaité en pourcentage de la quantité de l'échantillon, en unités appropriées.

Ainsi, si  $W_i$  est la quantité du constituant d'intérêt,  $W_s$  est la quantité de l'échantillon et  $C$ , est un facteur nécessaire pour exprimer les résultats en unités appropriées, l'expression (13.3) est utile pour l'expression numérique des résultats d'une analyse.

$$W_i\% = \frac{W_i}{W_s} \times 100 \quad (13.3)$$

## Références :

- Chavan S. D. and Desai D. M. (2022) Analytical method validation: A brief review. World Journal of Advanced Research and Reviews, 16(02), 389–402
- Hämmann M., Desaulles A. (2023). Collection and preparation of soil samples for the analysis of polluting substances © 2003 OFEFP Zürich-Reckenholz.
- Kadadou D., Tizani L., Alsafar H., Hasan S. W. (2024). Analytical methods for determining environmental contaminants of concern in water and wastewater. MethodsX 12, 102582
- Kumar L.S., Kumar S., Kareem M.A. (2021). BLOCK 4 Analytical Techniques in Environmental Chemistry. 442p in
- Maranzana N., Dubois S., Gartiser N., Caillaud E. (2008). The performance triangle Gilbert (1980) in proposal of a system of indicators to measure performance of problem solving process in design international design conference - design 2008 Dubrovnik - Croatia, May 19 - 22.
- Namieśnik J. and Szefer P. (2008) Preparing Samples for Analysis - The Key to Analytical Success. Ecological Chemistry and Engineering Science Vol. 15, No. 2, 2008
- Oyekunle J.A.O., Ekanade O. (2010). Environmental Chemistry, National Open University of Nigeria, 152p
- Patnaik P. (1997). Handbook of Environmental Analysis Chemical Pollutants in Air, Water, Soil, and Solid Wastes. Boca Raton, Florida, CRC Press LLC.
- Patnaik P. (2010) Environmental Analysis Chemical Pollutants in Air, Water, Soil, and Solid Wastes. © 2010 CRC Press by Taylor and Francis Group, LLC.
- Rivier C., Lalere B., (2003), Guide méthodologique pour l'estimation des incertitudes en analyse chimique, projet Metraux, Laboratoire National d'essais (LNE).
- Rodier, J. (2009) L'Analyse de l'Eau: Eaux Naturelles, Eaux Résiduelles et Eaux de Mer. 9th Edition, DUNOD, Paris.