

Chap 3 : Acquisition des données hydrochimiques :

Prélèvement des échantillons d'eau :

Introduction :

La connaissance précise de la composition chimique des eaux souterraines nécessite généralement la prise d'échantillons. Avant tout prélèvement, il est nécessaire de répondre à trois questions :

- Pourquoi fait-on un prélèvement d'eau ?
- Où prélever ?
- Quand prélever ?

La réponse à ces trois points doit permettre de résoudre une quatrième question

- Comment prélever ?

Trois règles essentielles

1. Utiliser pour le prélèvement des récipients extrêmement propres, de façon à ne pas introduire d'éléments étrangers à la solution.
2. Rincer plusieurs fois le récipient avec l'eau à prélever
3. Veiller à ce qu'il ne reste dans le flacon aucune bulle d'air

En dehors de ces trois points, il n'est pas possible de poser de règles générales valables pour tous les prélèvements d'eau : les méthodes seront différentes selon que les eaux à échantillonner seront superficielles ou souterraines ; le matériel utilisé et la nature des matériaux devront être adaptés à la méthode et ne pas influencer les résultats.

Matériau du flacon de prélèvement :

La nature du matériau du récipient servant au prélèvement ne doit pas entrer en réaction avec l'eau à analyser, réaction pouvant entraîner le passage d'éléments chimiques entrant dans la composition du matériau vers l'eau, ou inversement, fixation de certains ions de l'eau sur les parois du flacon (ex. Fe ...).

Divers matériaux ont été testés par les laboratoires d'analyses d'eau. Ils présentent tous des inconvénients et des avantages, mais l'emploi de tel produit plutôt que tel autre est encore très discuté et dépend surtout de la nature des éléments à doser. Le matériau "universel idéal", semble-t-il, n'existe pas.

Parmi les matériaux utilisés, on peut citer :

Le quartz : c'est le meilleur pour la bonne conservation des échantillons. Mais sa grande fragilité lui fait préférer d'autres matériaux plus solides et moins onéreux, bien que présentant des inconvénients du point de vue chimique ;

Le verre, le pyrex : sont employés sans inconvénient majeur lorsque l'échantillon prélevé est destiné au dosage des principaux cations et anions. Cependant, il a été constaté que des oligoéléments du verre pouvaient passer dans l'eau : par exemple, de l'eau déminéralisée, conservée quelques temps en récipient de verre, finit par contenir de la silice, le bore du pyrex peut passer dans l'eau ;

Le polyéthylène : il est souvent recommandé pour tout échantillonnage, surtout pour les prélèvements en vue de mesures de radioactivité. Relativement poreux vis-à-vis des gaz, on lui préfère généralement le verre pour le prélèvement et la conservation des eaux fortement chargées en gaz ; cependant, la diffusion étant lente, on peut quelquefois l'utiliser pour de tels prélèvements si on ne tarde pas à doser les gaz ;

Le polyvinyle : des sachets de polyvinyle sont parfois utilisés pour l'échantillonnage. Ils ont l'avantage de ne servir qu'une fois, mais présentent l'inconvénient de libérer du chlore lorsqu'ils restent trop longtemps exposés à la lumière.

Analyse de l'eau et méthodes d'analyses

Les données chimiques que l'hydrogéologue utilise résultent généralement, à l'exception de paramètres tels que pH, température et résistivité couramment mesurés sur le terrain, de déterminations en laboratoire.

Cette partie se propose de rappeler les différentes méthodes de mesures mises à la disposition de l'analyste et de souligner les avantages ou inconvénients de celles-ci pour la détermination des principaux ions en solution dans l'eau. Les méthodes ne sont pas homogènes et la normalité ou les quantités de réactifs peuvent varier d'un laboratoire à un autre pour la mesure d'un même paramètre.

On peut distinguer deux types de méthodes physico-chimiques :

- les méthodes "quantitatives", grâce auxquelles on détermine la quantité totale d'une espèce chimique contenue dans un échantillon de matière ; ce sont la gravimétrie et la titrimétrie ;
- les méthodes que nous appellerons "indicatrices", qui consistent à mesurer une grandeur physique fonction de la concentration de l'élément à doser ; ce sont les méthodes optiques et électrochimiques. Elles ont de plus en plus tendance à supplanter les méthodes quantitatives car elles permettent des mesures sans modifier l'équilibre de la solution ; elles viennent aussi en aide à la titrimétrie pour faciliter la détermination du point équivalent.

Les principales méthodes de dosages couramment utilisées pour l'analyse des eaux, sont :

- la gravimétrie
- la titrimétrie
- la spectrophotométrie par absorption de la lumière ou absorptiomètre
- la spectrophotométrie par émission de flamme. la spectrophotométrie par absorption atomique
- l'électrochimie (ou ionométrie).

Expression des résultats et contrôle de la fiabilité des résultats :

Le laborantin qui fait les analyses et le chercheur qui en utilise les résultats, désirent généralement vérifier si les dosages et valeurs reportées sur les bordereaux sont corrects. Pour ce faire, ils disposent d'un certain nombre de critères ; cette partie rappelle les principales méthodes de vérification des analyses.

Balance ionique :

Les substances dissoutes dans les eaux sont presque totalement ionisées ; une solution en équilibre étant électriquement neutre, le nombre des charges négatives égale le nombre des charges positives. Parmi les éléments dissous, certains sont toujours en quantité très faible : tel est le cas pour Sr, Ba, Li, I, F, NO₂ ... ; et les éléments constituant la majorité des espèces dissoutes sont au nombre de 8 :

4- cations : Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Na⁺, K⁺

4- anions : Cl⁻, SO₄⁻, HCO₃⁻, NO₃⁻

(+ CO₃⁻ pour des pH supérieurs à 8,3).

De ce fait, on fait peu d'erreur en disant que la somme des 4 cations majeurs ($\sum C$) doit égaler la somme des 4 (ou 5) anions majeurs ($\sum A$), ceux-ci étant exprimés en milliéquivalents ; la vérification de cette égalité (ou "balance ionique") permet de vérifier la validité des résultats d'analyse (analyse erronée ou incomplète).

$$EC^+ = [rCa^{++}] + [rMg^{++}] + [rNa^+] + [rK^+]$$

$$EA^- = [rCl^-] + [rSO_4^-] + [rHCO_3^-] + [rCO_3^-] + [rNO_3^-]$$

r = milliéquivalent

$$EC^+ = ? EA^-$$

[] = concentration

Balance ionique mal équilibrée :

Une balance parfaitement équilibrée est rarement obtenue. Le pourcentage d'erreur étant :

$$\text{ERR} = \frac{\Sigma C^+ - \Sigma A^-}{\Sigma C^+ + \Sigma A^-} \times 100$$

L'analyse sera estimée satisfaisante si ERR ne dépasse pas un certain seuil ; celui-ci est souvent fixé à 5 % mais peut être abaissé à 2 ou 3 %, lorsque les méthodes de dosages sont très précises et pour des eaux de faible concentration (< 1 g/l)- Ce pourcentage inclut les erreurs inhérentes à la précision des méthodes de détermination, ainsi qu'à l'omission des éléments mineurs non pris en compte dans la balance.

Remarque : D'autres méthodes existent telles que comparaison entre pH et carbonates ou entre TDS et conductivité électrique, ou aussi entre titres en meq/l (TH, TA, TAC) et concentrations.