



Université Paris XII-Val de Marne

# Maîtrise de chimie, Option Environnement

## Module MC6B1

# Échantillonnage & environnement

**Daniel Thévenot**

*Cereve*



Centre d'Enseignement  
et de Recherche  
Eau Ville Environnement

Documents de cours disponibles à partir de  
[www.enpc.fr/cereve/HomePages/thevenot/enseignement.html](http://www.enpc.fr/cereve/HomePages/thevenot/enseignement.html)

# 1. Introduction

## ■ Fil directeur

- ⇒ **Justification des mesures**
- ⇒ **Échantillonnage**
- ⇒ **Traitement des échantillons**

## ■ Spécificités de ce module

" mesures et environnement "

- ⇒ pas de théorie ou mécanisme de réaction
- ⇒ discussion sur des exemples : réflexions !

# 1. Introduction

## ■ Types d 'enseignement

⇒ **Cours et illustrations (3 h)**

⇒ Articulation avec autres modules du module

« Analyse et Environnement »

○ Validation des mesures : Régis Moilleron

○ Méthodes d 'analyse spécifiques...

# 1. Introduction

## ■ Plan du cours

1. Introduction
2. Pourquoi faire des mesures de l'environnement ?
3. Quelles mesures ?
4. Quels milieux échantillonnés ?
5. Principaux problèmes rencontrés
6. Conservation des échantillons
7. Traitement des échantillons
8. Conclusion

# 2. Pourquoi faire des mesures de l'environnement ?

- **Évaluation ou suivi de la **qualité des milieux naturels****
  - ⇒ Exemple: Réseau national de bassin RNB
  - ⇒ Modélisation: campagnes de calage & validation
- **Production **eau potable****
  - ⇒ Qualité de la ressource en eau
  - ⇒ Station d'alerte en rivière
- **Gestion des **procédés****
  - ⇒ Réseaux d'assainissement unitaires ou séparatifs
  - ⇒ Stations d'épuration: procédés & rejets

# 3. Quelles mesures de l'environnement ?

## ■ Physiques

⇒ Mesures hydrauliques, pluviométriques

## ■ Physico-chimiques

⇒ Mesures optiques, électrochimiques

## ■ Chimiques

⇒ Paramètres de qualité (matière oxydable, sels majeurs, micro-polluants)

## ■ Biologiques et écologiques

⇒ Microorganismes, plancton, animaux, plantes, indices biologiques globaux (IBG)

# 4. Quels milieux ?

## ■ Air

⇒ Aérosols, retombées atmosphériques (dépôts humide & secs)

## ■ Eau

⇒ Eau de surface ou souterraine

⇒ Eau naturelle ou usée

## ■ Solides

⇒ Matières en suspension (MES)

⇒ Sédiments, boues, sables

⇒ Déchets solides, ordures ménagères

## ■ Sols

⇒ Naturels ou contaminés

# 2., 3. & 4.: Pourquoi, quelles mesures, quels échantillons ?



- Des questions ?



# 5. Principaux problèmes rencontrés

## ■ Illustrations par des résultats scientifiques concrets sur la Seine en région Parisienne

⇒ Programme de recherche du PIREN Seine

### ■ 5.1. Variabilité dans l'espace: **hétérogénéité**

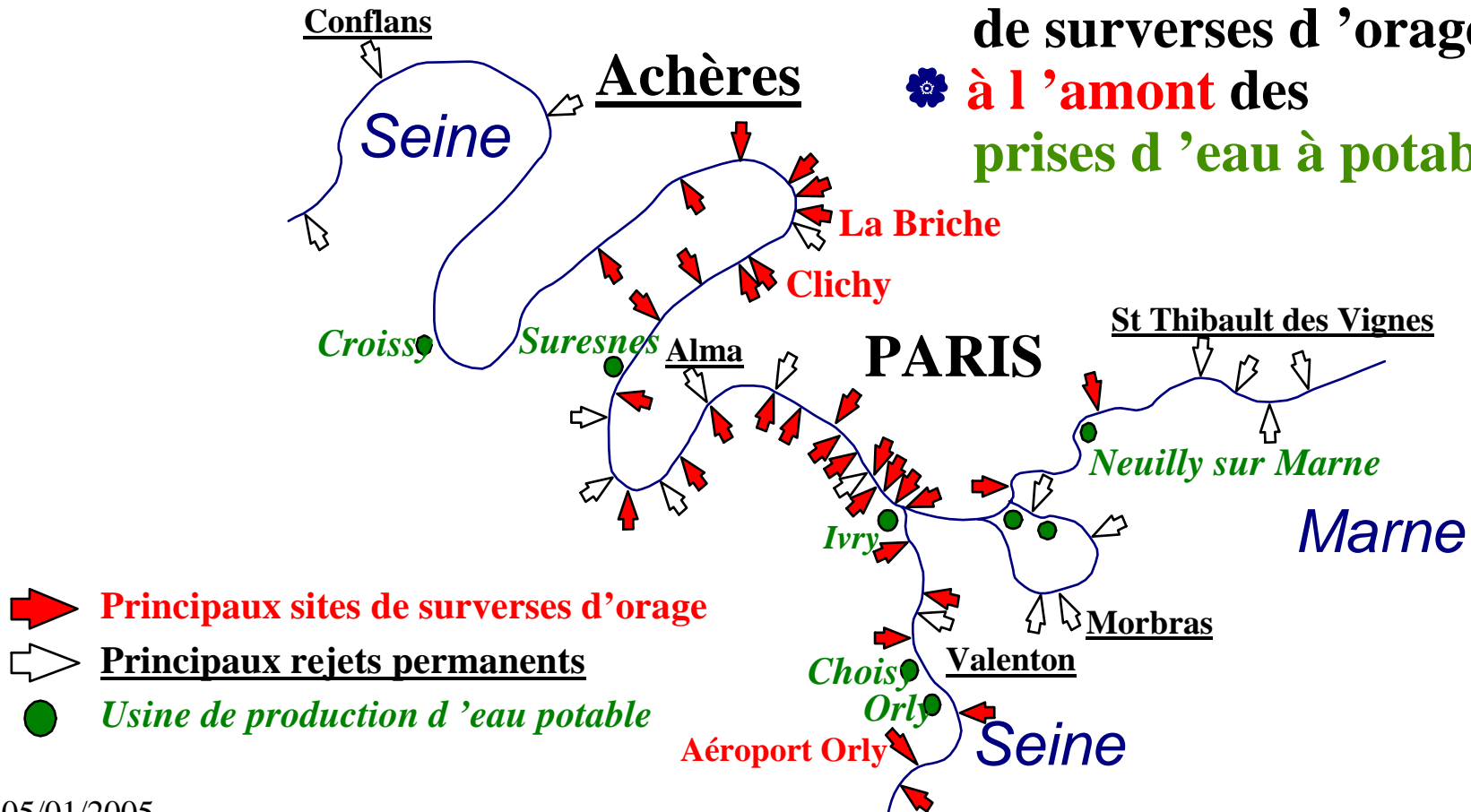
- ex.: sédiments de surface en Seine (Suresnes-Bougival)
- ex.: vitesse de sédimentation en Seine à différentes profondeurs (Chatou)

### ■ 5.2. Variabilité dans le temps: **non stationnarité**

- ex.: MES en Seine (Chatou)
- ex.: métaux particuliers en Seine (hiver, été)

# Région Parisienne: rejets par temps de pluie (RUTP)

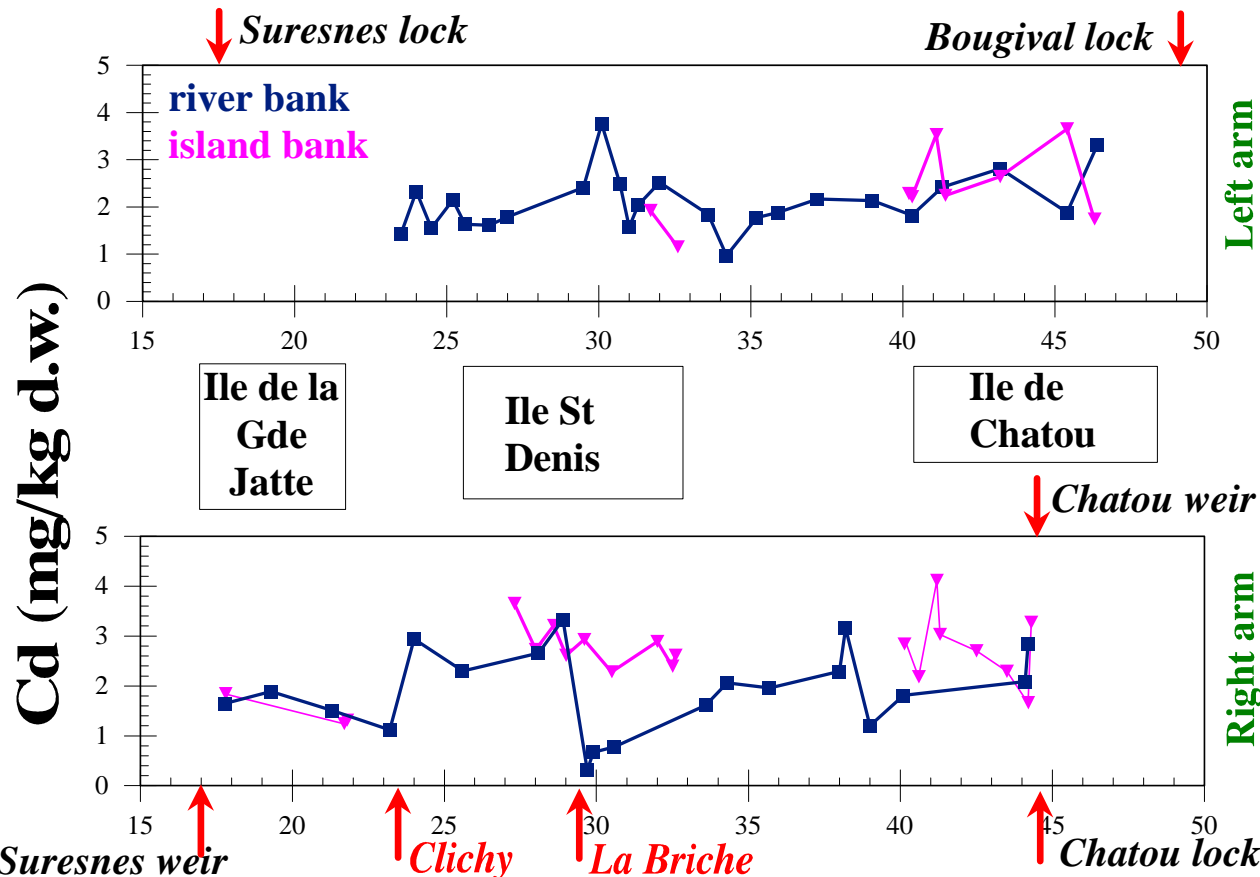
## ■ Sites



🌸 **Nombre très important de surverses d'orage à l'amont des prises d'eau à potabiliser**

# 5.1. Hétérogénéité: contamination des sédiments

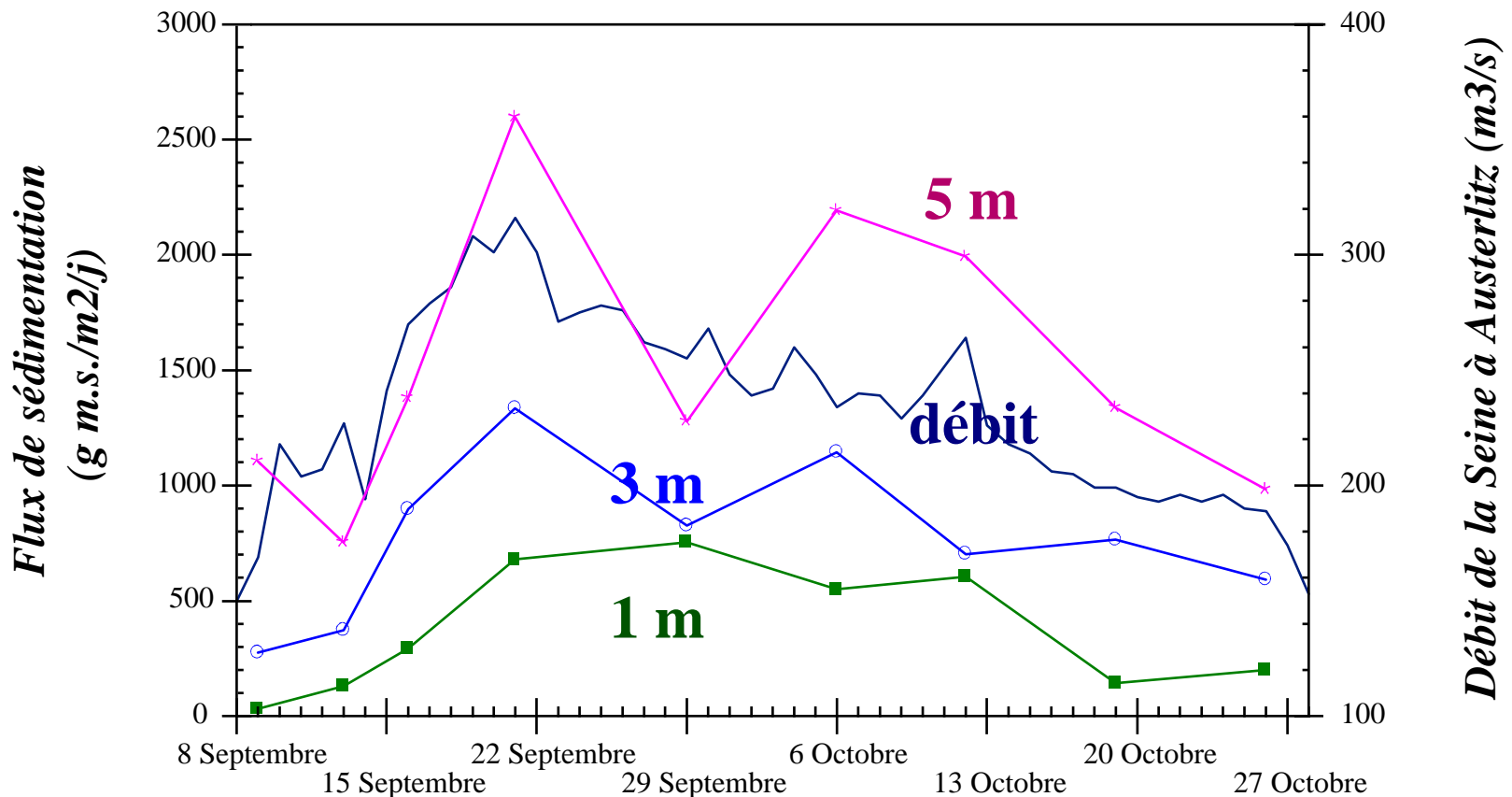
## ■ Sédiment de Seine à l'aval de Paris : [Cd] (8/95)



**impact**  
**immédiat**  
 ou **retardé**  
 des rejets de  
**Clichy &**  
**La Briche**

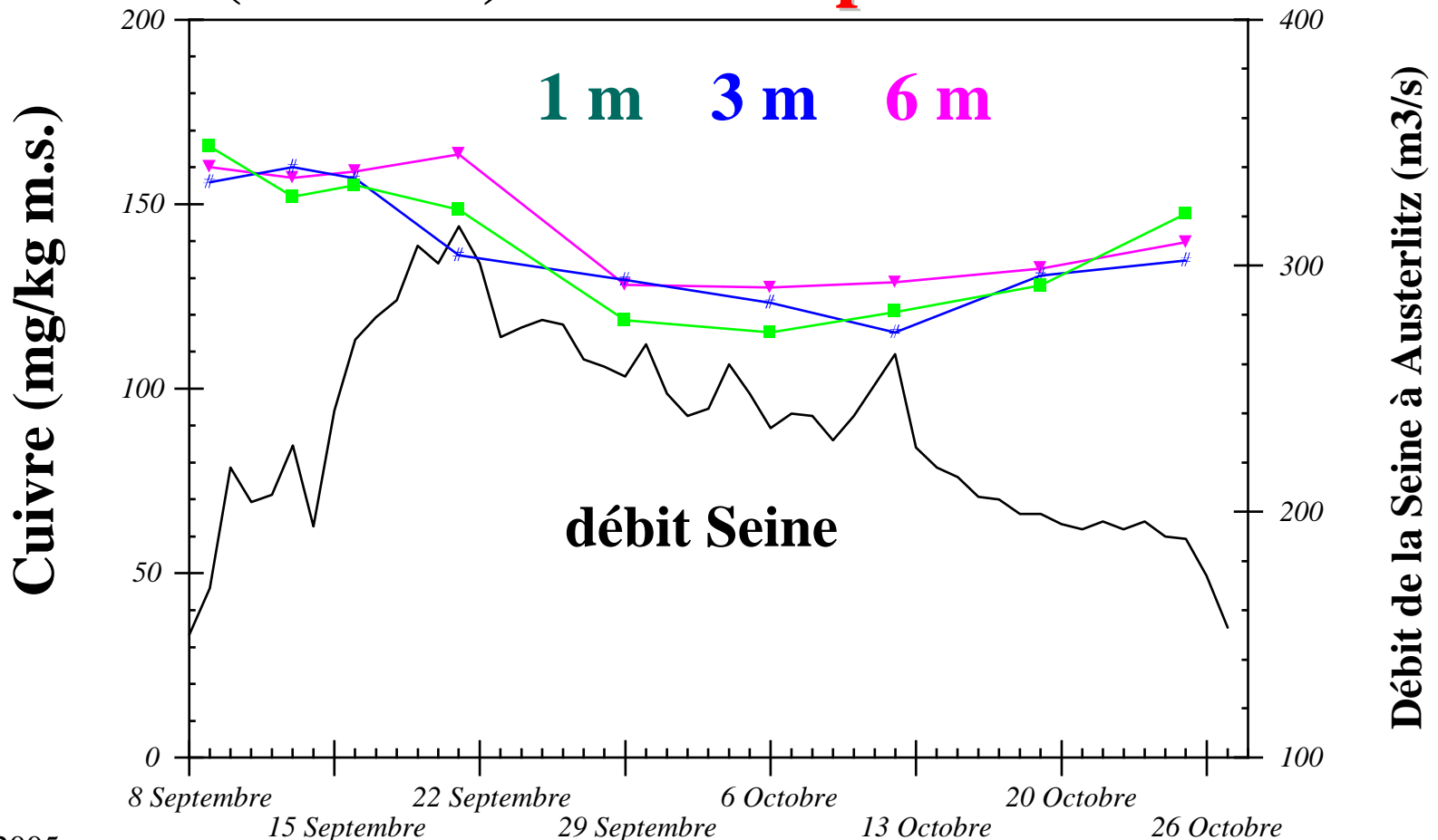
# 5.1 & 5.2 Hétérogénéité et non stationnarité: flux de sédimentation

## ■ Chatou (9-10/96) : effet de **profondeur & débit**

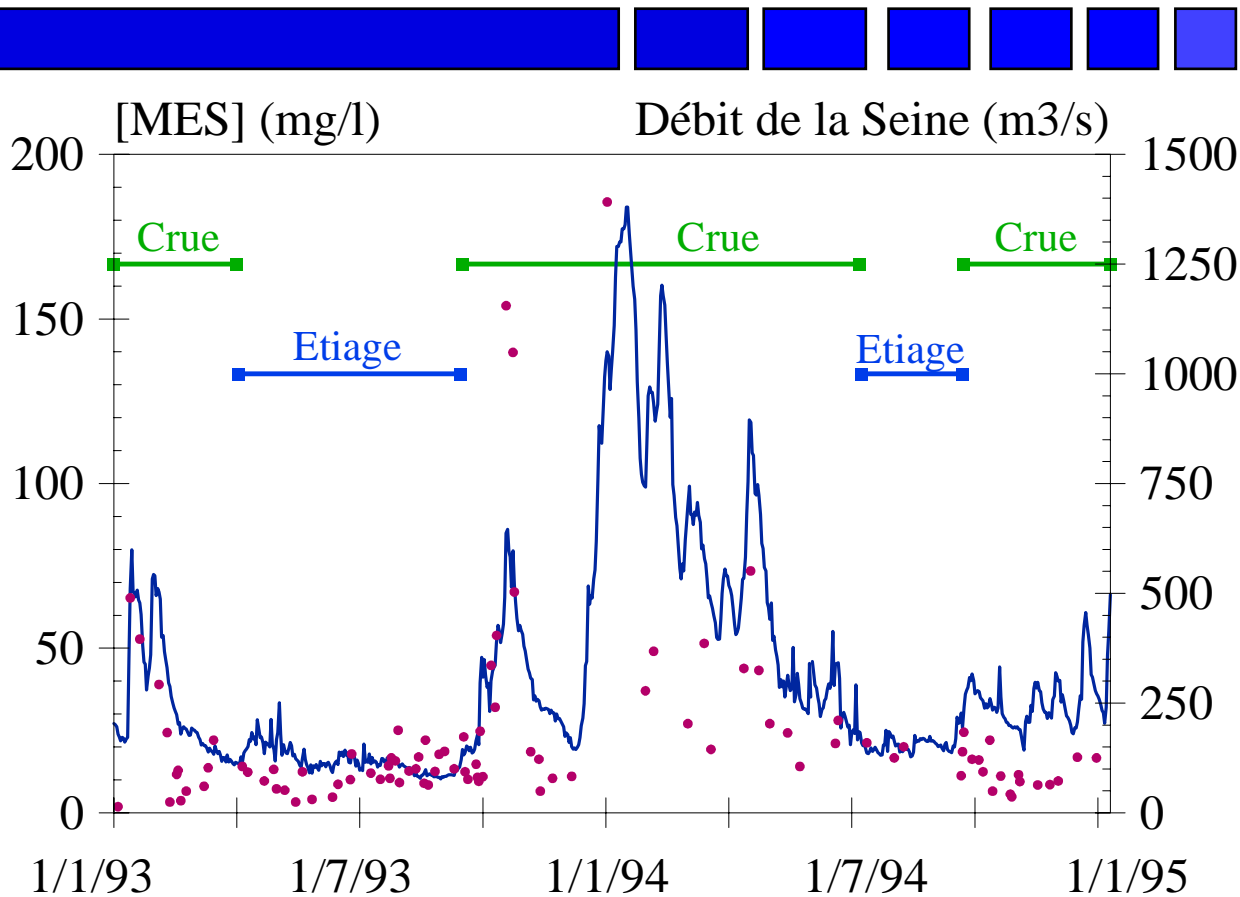


# 5.2 Non stationnarité: métaux particulaires en Seine

■ Chatou (9-10/96) : effet de **profondeur & débit**



# 5.2 Non stationnarité: MES en Seine (effet du débit)



➤ **Crue: débit et [MES] élevés**

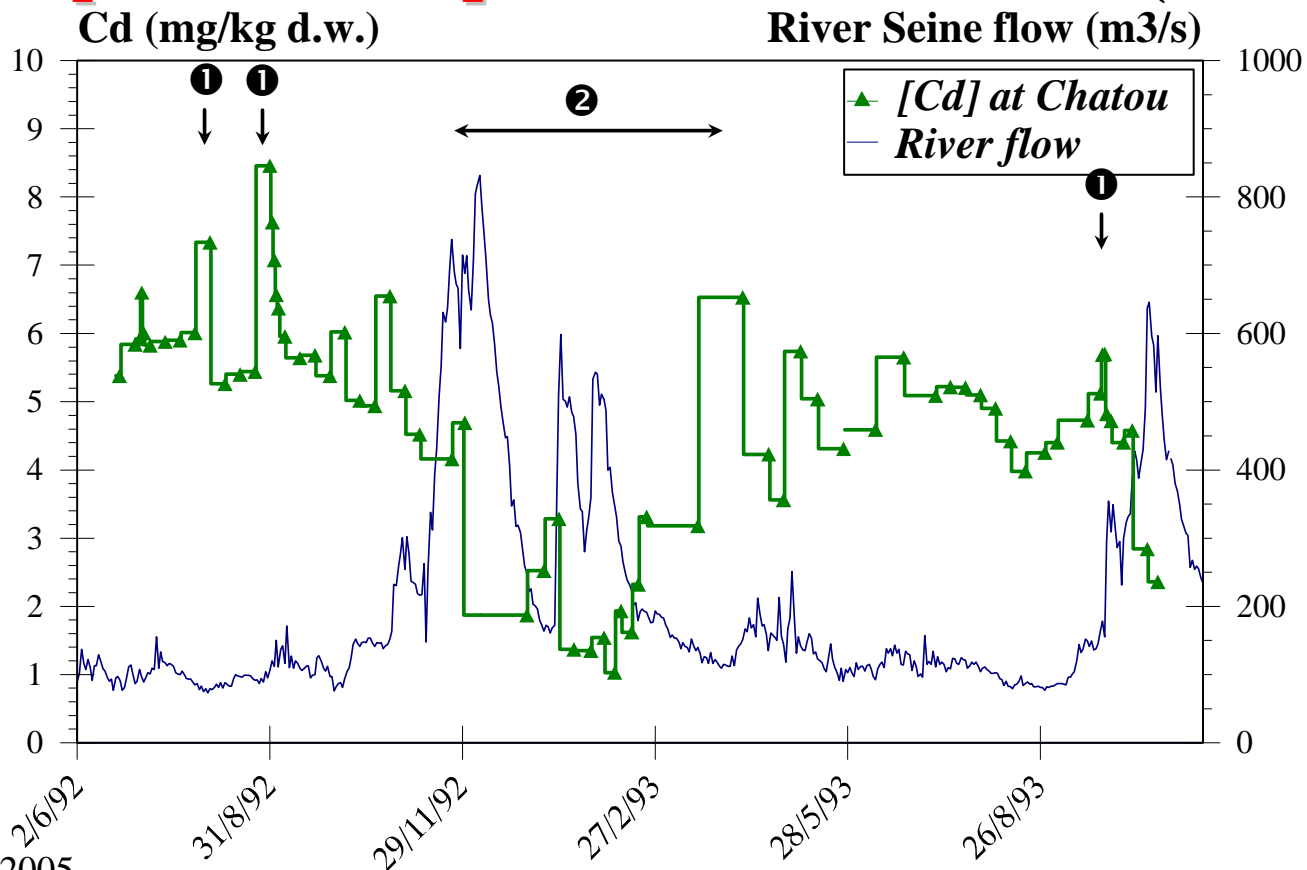
↳ **Rejets : impact minimal**

➤ **Etiage: débit et [MES] faibles**

↳ **Rejets : impact maximal**

# 5.2 Non stationnarité: métaux dans les MES (variation annuelle)

## ■ [Cadmium] à l'aval de Paris (6/92-9/93)



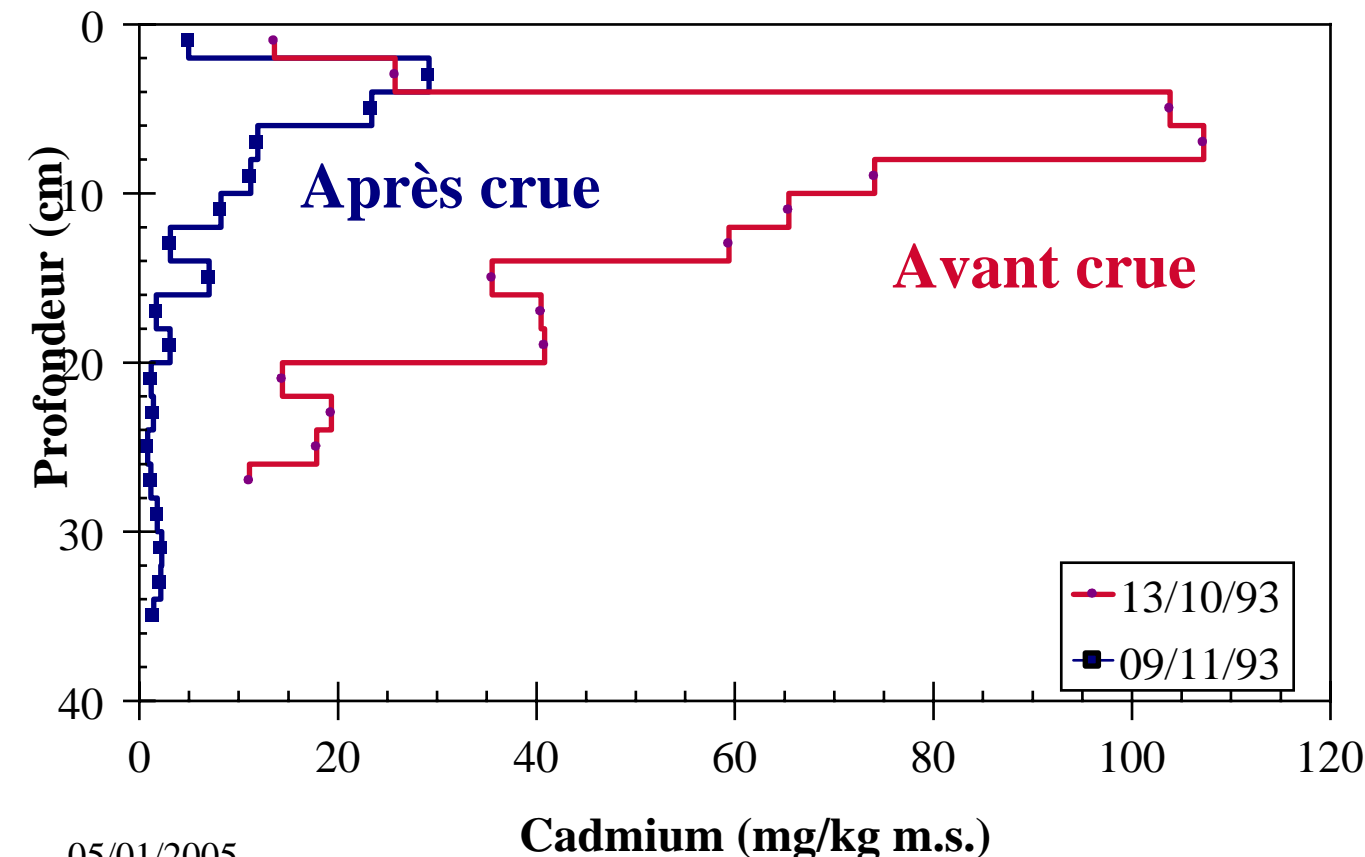
- été :  
5-8 mg/l
- hiver :  
1-3 mg/l

=> **dépendance  
saisonnnière  
élevée**

# 5.2 Non stationnarité: contamination des sédiments de surface



## ■ Évolution du **sédiment** pendant une crue (oct 93)



**Chatou**

- Érosion d'une couche de surface très contaminée
- Dépôt de MES moins contaminées

=> dilution de l'impact des rejets urbains



# 5.1 & 5.2 Que retenir ?

## ■ 5.1. Variabilité dans l'espace

- ex.: sédiments de surface en Seine (Suresnes-Bougival)
  - Effet de rejets ponctuels
- ex.: vitesse de sédimentation en Seine à différentes profondeurs (Chatou)
  - Effet de l'agrégation des particules (floculation naturelle)

## ■ 5.2. Variabilité dans le temps

- ex.: MES en Seine (Chatou)
  - Effet des débits: crues saisonnières
- ex.: métaux particuliers en Seine et Marne (hiver, été)
  - Effet des rejets estivaux et des crues hivernales

## ■ Conclusion: échantillonner en fonction du problème posé, du mécanisme étudié

# 5. Principaux problèmes rencontrés: suite...

## ■ 5.3. **Spéciation géochimique** des micropolluants: quelle forme ? → voir § 7.

- Dissous, colloïdal, particulaire
- Libre, labile, stable (mobilité, biodisponibilité)

## ■ 5.4. **Accès aux milieux étudiés**

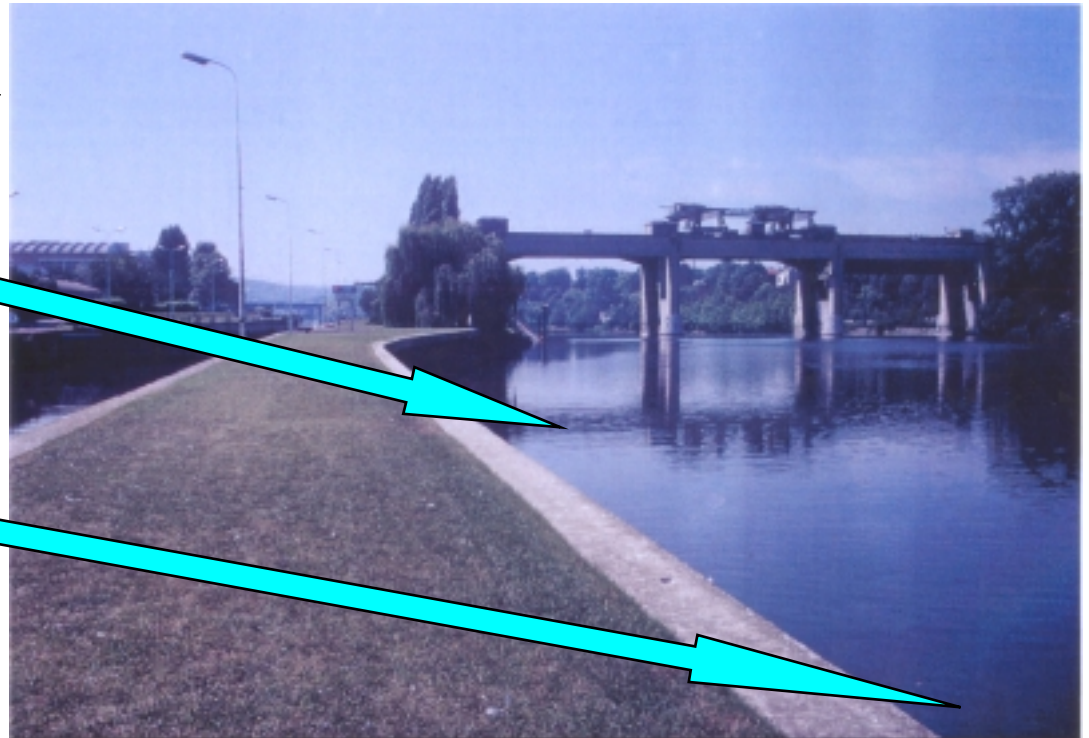
- Autorisations d'accès, accompagnements
- Nécessité de moyens spécifiques: bateau, plongeur, avion, ballon-sonde
- Protection contre le vandalisme: camouflage, zones privées

# 5.4 Accès aux milieux étudiés

## ■ Accès aux milieux étudiés : site de **Chatou**

⇒ Accès privé

⇒ Implantation  
de **sonde à  
dialyse**  
&  
**trappe à  
MES**



# 5.4 Accès aux milieux étudiés

## ■ Accès aux milieux étudiés

⇒ site de **Chatou**

- Collecteur de retombées atmosphériques (Crapal, CEA)



# 5.5 Analyses de trace: risques de contamination

## ■ Analyses de trace : collecte d'échantillons

⇒ Exercice d'inter-comparaison du PIREN Seine (Chatou)





# 5.5 Analyses de trace: risques de contamination

## ■ Analyses de trace: collecte d'échantillons

Utilisation de charlotte, gants et bateau en plastique (mesures de métaux)



# 5.5 Analyses de trace: risques de contamination

## ■ Analyses de trace: traitement d'échantillons

⇒ filtration

addition  $\text{HNO}_3$



# 5.5 Analyses de trace: risques de contamination

## ■ Analyses de trace: collecte d'échantillons

⇒ Bouteille à ouverture programmable (lacs)



05/01/2005



D Thévenot: MC6B1-Transparents-2005.ppt





# 5.5 Analyses de trace: risques de contamination

## ■ Analyses de trace: traitement d'échantillons

⇒ Filtration immédiate



# 5.5 Analyses de trace: risques de contamination

## ■ Gestion des échantillons: que retenir ?

- ⇒ Choix des matériaux des flacons
  - téflon ou polyéthylène pour métaux
  - verre pour micropolluants organiques: HC, HAP, PCB
- ⇒ Nettoyage des flacons, filtres, porte-filtre
- ⇒ Protection contre les contaminations
  - port de charlotte, de gants
- ⇒ Traitement immédiat des échantillons
  - filtration ⇒ phase dissoute
  - acidification des échantillons ⇒ évite adsorption sur parois, stabilisation
- ⇒ Transport rapide au labo d 'analyse (à 4°C)

# 5.5 Analyses de trace: risques de contamination



■ Des questions ?

# 5. Principaux problèmes rencontrés: suite...

## ■ 5.6. Positionnement du site

- ⇒ Cartographie: IGN, VNF
- ⇒ Réception de signaux de satellites géostationnaires (GPS)

## ■ 5.7. Exploitation et diffusion des mesures

- ⇒ Usages pour la gestion, la modélisation, la com. !
  - Mesures publiques ou privées ?
  - Diffusion différée ou en temps réel ?
  - Résultats spécifiques ou agrégés ?

# 6. Conservation des échantillons

## ■ 6.1. Évolution spontanée de l'échantillon

- **Respiration (R), photosynthèse (P)**
- **Biodégradation en aérobie ( $\rightarrow \text{CO}_2$ ),  
fermentation en anaérobie ( $\rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4$ )**
- **Oxydation:** COP-COD, Fe (II), Mn (II), N-org,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ , S-org,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{SO}_3^{--}$
- **Réduction:** COP-COD, Fe (III), Mn (IV),  $\text{NO}_3^-$   $\text{SO}_4^{--}$
- **Adsorption/relargage** des micro-polluants (ad)sorbés sur solides néoformés/dissous

# 6. Conservation des échantillons

## ■ 6.2. Blocage des réactions spontanées

⇒ Abaissement de la **température**

○ + 4, - 18, - 80°C

⇒ **Séchage** (perte de volatils ?), **lyophilisation**

⇒ **Modifications chimiques** des échantillons

○ acidification (ex:  $\text{Fe}^{++}$ ): évite  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ↓

○ précipitation (ex:  $\text{S}^{--}$ ): évite l'oxydation

○ inhibition, blocage de réaction: réactifs spécifiques

# 6. Conservation des échantillons



## ■ Des questions ?

# 7. Traitement des échantillons



## ■ 7.1. Objectif des traitements

⇒ **Conservation** des échantillons (stabilisation)

⇒ **Préparation** des analyses

○ Exemple:  $[\text{NH}_4^+]$  mesuré par capteur à gaz  $\text{NH}_3$  après alcalinisation ( $\text{pH} > 11,2$ )

○ Protection des instruments automatisés (vannes, tuyaux...) contre les particules: filtration

⇒ **Signification** des mesures: **spéciation biogéochimique** des éléments ou molécules



# 7. Traitement des échantillons

## ■ 7.2. Spéciation biogéochimique

- ⇒ Trois **significations** au terme spéciation
  - Distribution des différentes formes physiques ou chimiques ⇒ **concept**
  - Méthodes de séparation et mesure de ces diverses formes ⇒ **procédés**
  - Méthodes de calculs des distributions à l'équilibre ⇒ **logiciel et base de données thermodynamiques**
- ⇒ **Deux justifications à la spéciation**
  - **Toxicité** dépend des formes physico-chimiques
  - **Mode de transport** dépend des formes physico-chimiques: avec l'eau, les MES, les sédiments

# 7. Traitement des échantillons

## ■ 7.3. Spéciation & toxicité

⇒ Toxicité **Cr (VI)** >> Cr (III)

⇒ Toxicité **Cu<sup>++</sup>** >> CuL avec L ligand dissous  
ou particulaire: essais sur algues

⇒ Toxicité **HAP** > HAP adsorbé par matière  
organique dissoute ou particulaire: essais sur  
Daphnies

# 7. Spéciation & protocoles ou méthodes de traitement

## ■ 7.4.1 Méthodes **physiques**

- ⇒ Séparation par taille, masse volumique, charge
  - Méthode quasiment systématique pour tous échantillons

## ■ 7.4.2 Méthodes par **réaction annexe**

- ⇒ Minéralisation par acide ou base concentrée
  - Méthode systématique pour les mesures de métaux totaux
- ⇒ Extraction par solvant, adsorption sur charbon actif, silice activée...
  - Méthode systématique pour les micropolluants organiques

# 7. Spéciation & protocoles ou méthodes de traitement

## ■ 7.4.3 Méthodes **électrochimiques**

- ⇒ Polarographie, capteurs spécifiques ioniques...
  - Permet de distinguer métaux libres et complexés

## ■ 7.4.4 Méthodes **spectrophotométriques**

- ⇒ Absorption ou émission atomique
  - Permet de mesurer les métaux totaux dissous ou particulaires (après minéralisation)

## ■ 7.4.5 Méthodes **biologiques**

- ⇒ Test écotoxicologique: daphnies, œufs de Danio
- ⇒ Biocapteurs

# 7. Spéciation & protocoles ou méthodes de traitement

## ■ 7.5. Exemple de protocole de spéciation des métaux

⇒ **Fractionnement**: dissous (vrai & colloïdal) & particulaire

⇒ Métaux **dissous**: totaux, libres, labiles, stables

⇒ Métaux **particulaires** (A. Tessier): **totaux et extractions séquentielles**

- Echangeables ioniquement (pH 7)
- Acido-solubles (pH 5)
- Réductibles par  $\text{NH}_2\text{OH}$  (pH 2)
- Oxydables par  $\text{H}_2\text{O}_2$  (pH 1)
- Résiduels (acides concentrés)
- Contrôle: Teneur totale =  $\Sigma$  teneurs des fractions

# 7. Spéciation & protocoles ou méthodes de traitement

■ Des questions ?

# 8. Conclusion

- **Évaluation des 2 **cours** et des illustrations présentées**
- **Complémentarité ou redondance avec d'autres modules de la Maîtrise de Chimie**
- **Expérience à partager ?**