

RÉFLEXION SUR LA FIABILITÉ DES TRAÇAGES AU REGARD DES DIFFICULTÉS ANALYTIQUES

Nevila JOZJA¹, Paul-Henri MONDAIN², Philippe MUET³

- 1. Université d'Orléans – CETRAHE (Cellule R&D d'Expertise et de Transfert en Traçages Appliqués à l'Hydrogéologie et à l'Environnement)*
- 2. Calligée, Nantes*
- 3. GINGER Environnement & Infrastructures, Agence de Limoges*



Intérêt d'une grille d'évaluation

Dans la perspective d'une meilleure gestion des eaux souterraines

Compilation des données anciennes/Valorisation de données récentes

→ prennent de plus en plus intérêt

Traçages mal menés peuvent conduire à des interprétations hâtives et erronées

D'où la nécessité d'une logique de fiabilité du résultat des traçages

- La méthode de détection du traceur utilisé
- Le choix du traceur (notamment dans le cadre des multitraçages)

→ Grille d'évaluation pour les traceurs fluorescents

- Une note allant de 0 à 10 dans l'ordre croissant
- Grille d'évaluation de fiabilité : cas traçages positifs
- Grille d'évaluation : cas de traçages négatifs

Grille d'évaluation : cas des résultats positifs

Degré	Critères
10	FT et/ou échantillons avec analyses spectrofluorimétriques en laboratoire montrant une RS du traceur, prouvées par la réalisation de spectres d'excitation et d'émission.
9	OV par plusieurs observateurs, et à plusieurs reprises, d'une coloration intense au point de restitution. FT montrant une RS du traceur avec une seule analyse spectrofluorimétrique en laboratoire, avec réalisation d'un spectre d'excitation et d'émission
8	OV d'une coloration intense au point de restitution, par un observateur et à plusieurs reprises ou par plusieurs observateurs une seule fois. RS obtenue par FT complété par plusieurs analyses en laboratoire, non prouvées par des spectres ou par un nombre suffisant d'EF colorés avec analyse en laboratoire et spectres.
7	OV une seule fois d'une coloration intense au point de restitution, par un seul observateur. RS obtenue par un nombre suffisant d'EF non colorés avec analyse en laboratoire, prouvée par spectres.
6	OV à plusieurs reprises par plusieurs observateurs d'une coloration faible mais présentant une variation structurée.
5	OV à plusieurs reprises par un seul observateur d'une coloration faible mais présentent une variation structurée. RS obtenue par un FT sans analyses en laboratoire ou par un nombre suffisant d'EF colorés avec analyse en laboratoire, non prouvée par spectres.
4	OV à plusieurs reprises par plusieurs observateurs d'une coloration faible ne présentant pas de variations structurées. RS obtenue par un nombre suffisant d'EF non colorés avec analyse en laboratoire, non prouvée par spectres.
3	OV à plusieurs reprises par un seul observateur d'une coloration faible ne présentant pas de variations structurées. RNS obtenue sur un ou plusieurs EF avec analyse en laboratoire, prouvée par spectres. Variation structurée de la coloration de plusieurs EF sans analyses en laboratoire. RNS obtenue à l'aide d'un FT et/ou d'analyses d'échantillons en laboratoire, prouvée par spectres.
2	OV à une seule reprise par plusieurs observateurs d'une coloration faible. RNS observée à l'aide d'un FT et/ou d'analyses d'échantillons en laboratoire, non prouvée par spectres sur EF. RNS obtenue à l'aide d'un FT et/ou d'analyses d'échantillons en laboratoire, non prouvée par spectres.
1	OV à une seule reprise par un seul observateur d'une coloration faible. RNS observée visuellement sur des EF colorés. RNS obtenue sur des EF non colorés par analyse en laboratoire, non prouvée par spectres. RNS observée obtenue à l'aide d'un FT sans contrôle par analyse en laboratoire.
0	Aucune information concernant les modalités de réalisation du traçage.

Légende : FT (Fluorimètre de terrain), OV (Observation visuelle), RS (Restitution structurée), RNS (Restitution non structurée), EF (Éluats de fluocapteurs).

Grille d'évaluation : cas des résultats négatifs

Degré	Critères
10	Un nombre suffisant d'échantillons avec analyses spectrofluorimétriques en laboratoire montrant une absence de restitution du traceur, prouvée ou non par la réalisation de spectres d'excitation et d'émission.
9	FT et échantillons avec analyses spectrofluorimétriques en laboratoire montrant une absence de restitution du traceur, prouvée ou non par la réalisation de spectres d'excitation et d'émission.
8	Un nombre suffisant d'échantillons avec analyses spectrofluorimétriques en laboratoire présentant quelques valeurs positives non structurées du traceur, prouvée ou non par la réalisation de spectres d'excitation et d'émission.
7	FT et échantillons avec analyses spectrofluorimétriques en laboratoire présentant quelques valeurs positives non structurées du traceur, prouvée ou non par la réalisation de spectres d'excitation et d'émission.
6	FT avec analyses spectrofluorimétriques en laboratoire prouvée ou non par la réalisation de spectres d'excitation et d'émission.
5	Résultats négatifs en laboratoire prouvés par spectres sur un nombre suffisant d'EF colorés ou non.
	Résultats négatifs obtenus avec un FT sans contrôle par analyse en laboratoire.
4	EF présentant après analyse en laboratoire sans spectres quelques valeurs positives non structurées du traceur ou pas de valeurs positives.
3	Plusieurs EF présentant après analyse en laboratoire quelques valeurs positives non structurées du traceur, prouvées par la réalisation de spectres.
2	Plusieurs EF non colorés présentant après analyse en laboratoire quelques valeurs positives non structurées du traceur sans réalisation de spectres.
	Un seul EF coloré ou non, négatif après analyse en laboratoire sans spectres.
1	Plusieurs EF non colorés sans analyse de contrôle en laboratoire.
	Un seul EF coloré ou non, négatif après analyse en laboratoire sans spectres.
0	Absence de coloration visuelle constatée à un ou plusieurs reprises par un ou plusieurs observateurs.
	Un seul EF non coloré sans analyse de contrôle en laboratoire.
	Un seul échantillon avec une analyse spectrofluorimétrique en laboratoire, prouvée ou non par la réalisation de spectres d'excitation et d'émission.
	Aucune information concernant les modalités de réalisation du traçage

Légende : FT (Fluorimètre de terrain), EF (Éluats de fluocapteurs).



MAIS.... une méthode de suivi fiable n'aboutit pas nécessairement à un résultat fiable

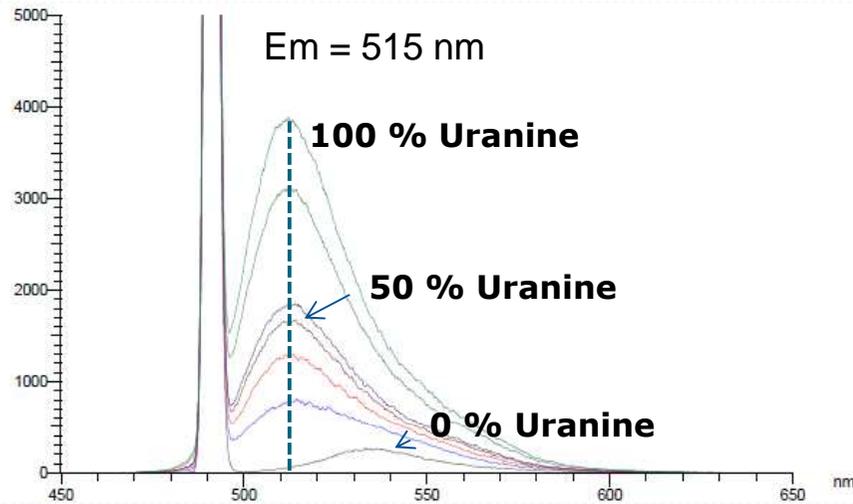
Exemples des traceurs à longueurs d'ondes très proches

- Il s'agit notamment de phénomènes d'interférence entre 2 traceurs possédant des longueurs d'ondes (excitation et émission) proches (< 30 nm) et présents dans un même échantillon d'eau
- Test sur des mélanges allant de 10 à 100 % de naphthionate/amino G. acide et uranine/éosine. Mélanges préparés à partir d'une solution mère de 10 µg/L. Expériences de suivi par spectrofluorimètre Hitachi F-7000

Cas d'un mélange uranine -éosine

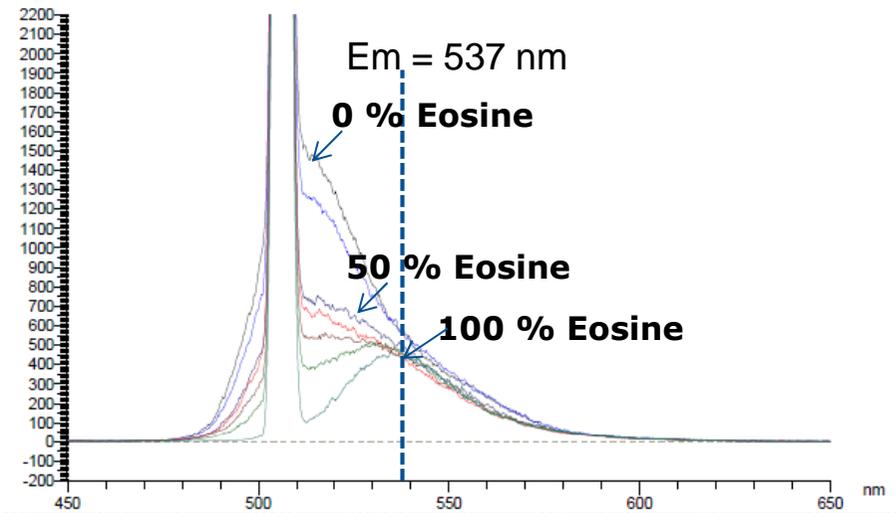
Spectres uranine

Ex = 490 nm

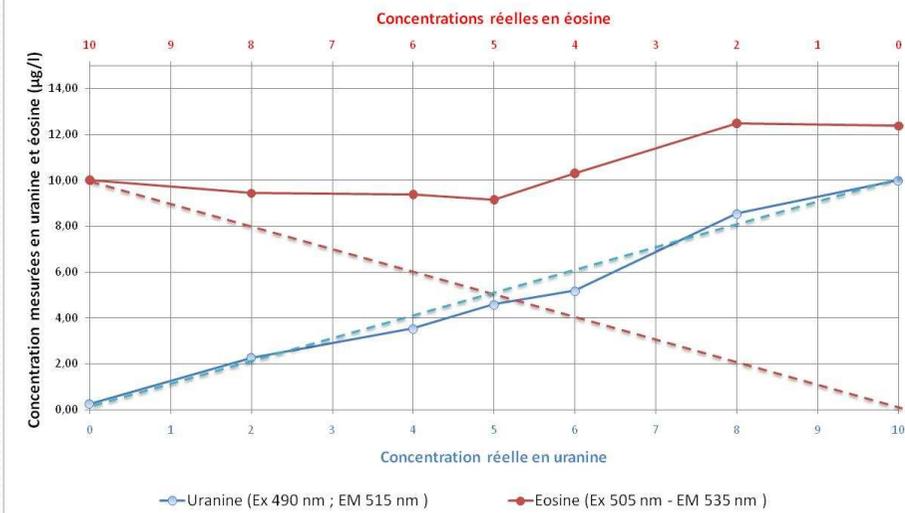


Spectres éosine

Ex = 505 nm



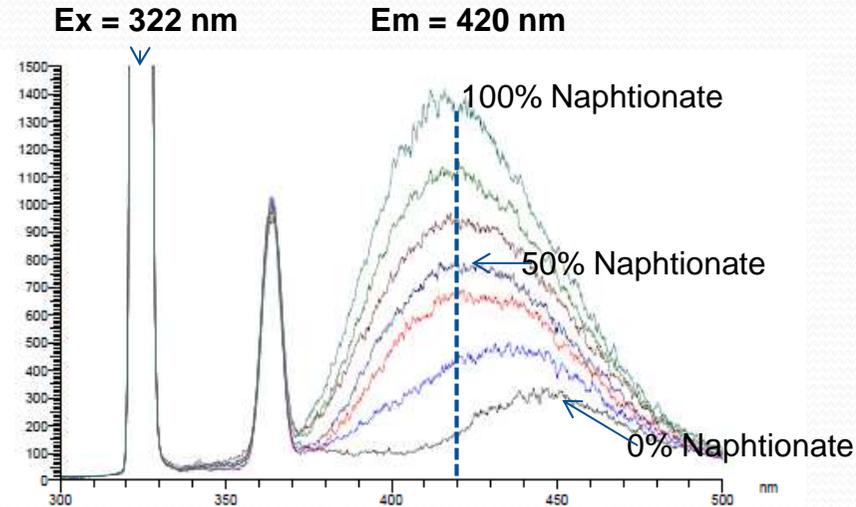
Comparaison des concentrations réelles et mesurées pour une eau contenant de l'uranine et de l'éosine



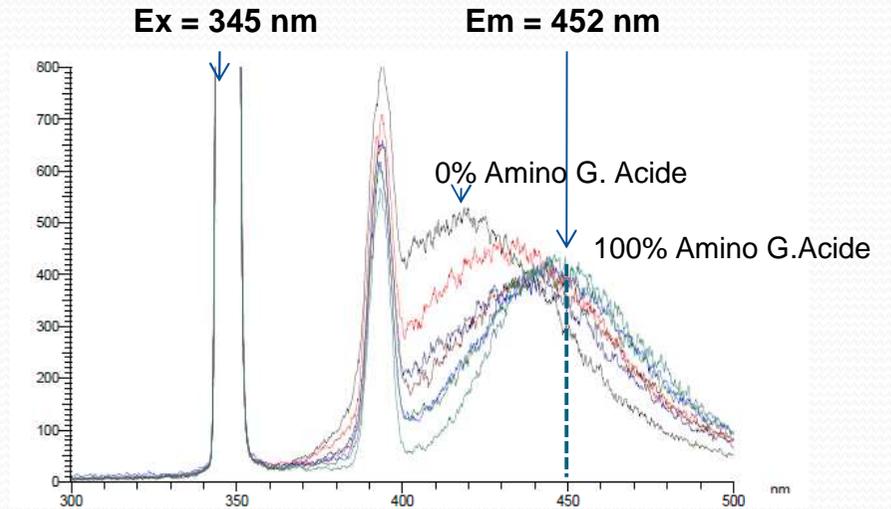
- Le signal mesuré aux longueurs d'onde de l'éosine peut correspondre à l'interférence due à l'uranine
- Les écarts sont tels que l'on pourrait croire à une restitution importante d'éosine (12 $\mu\text{g/L}$) alors qu'elle n'est pas présente

Cas des azurants optiques

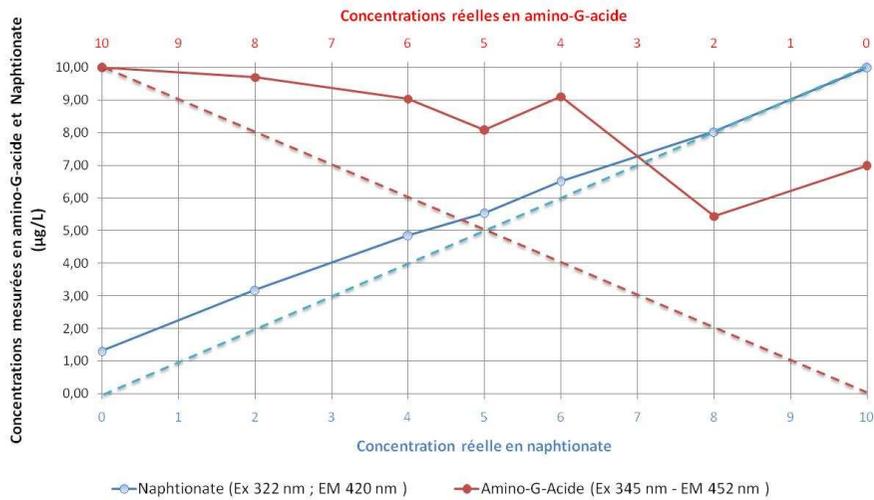
Spectres naphtionate



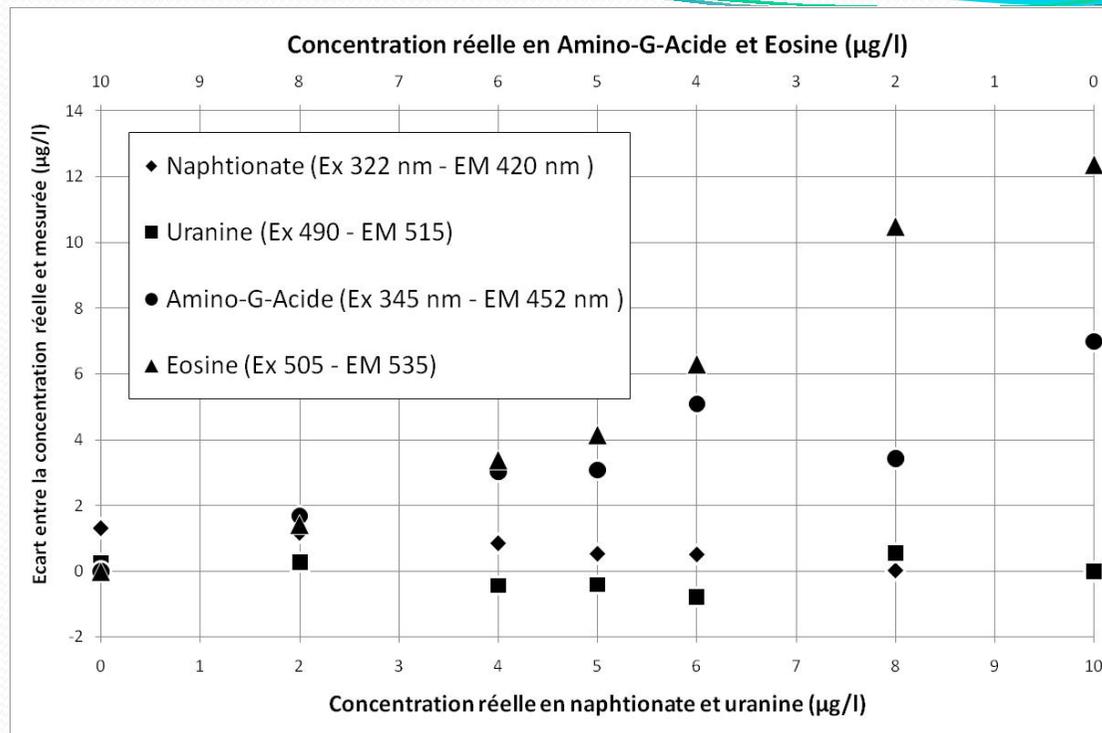
Spectres amino G.acide



Comparaison des concentrations réelles et mesurées pour une eau contenant du naphtionate et de l' amino-G-acide



- La présence de naphtionate nuit à la détection fiable de l' amino G. acide
- Les écarts constatés sont moins importants



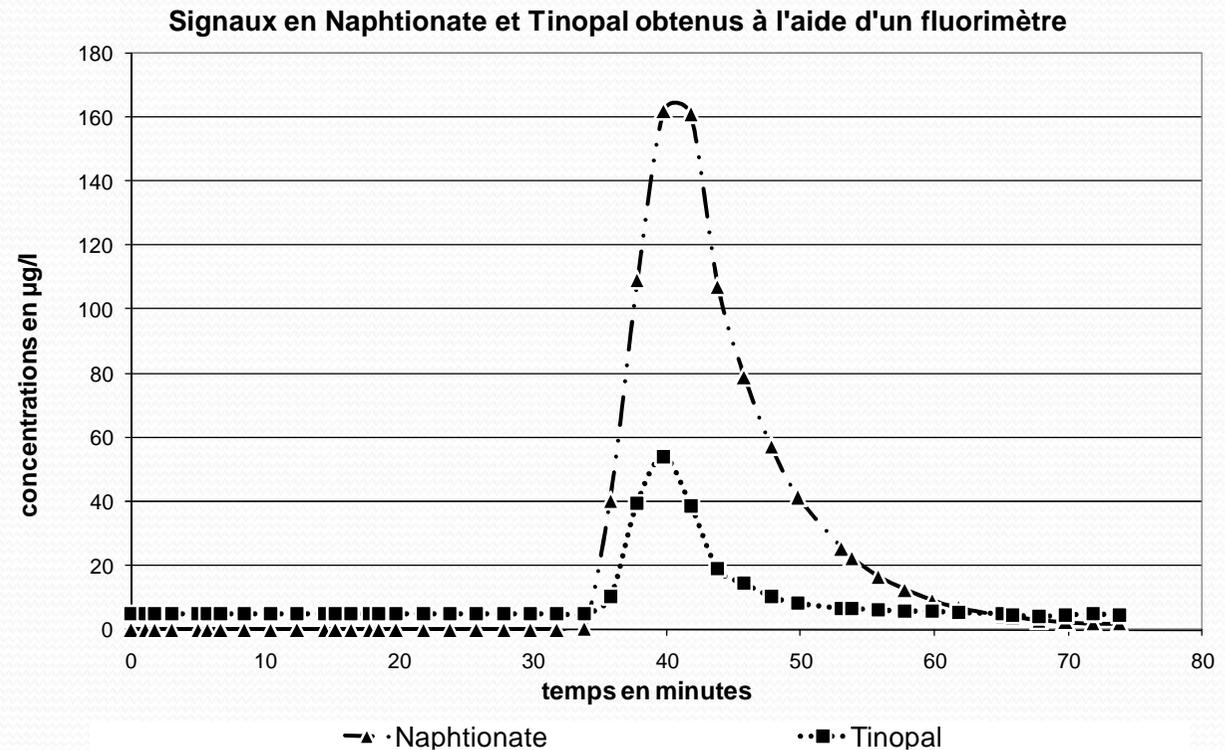
Même si les méthodes de suivi et d'analyse donnent une note maximale de fiabilité, les résultats doivent systématiquement être mis en doute

→ **RISQUE IMPORTANT D'ERREUR**

Constat d'autant plus vrai dès lors que les méthodes de suivi et de détection conduisent à une note de fiabilité plus faible

Méthode de suivi par fluorimètre : cas de la confusion naphtionate - tinopal

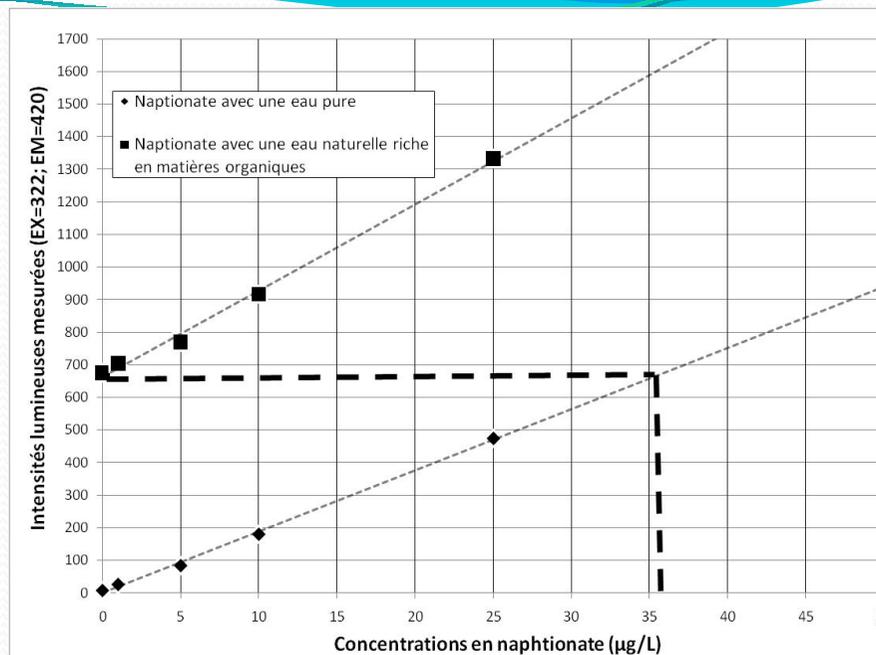
**50 g de naphtionate injecté dans
un ruisseau. Suivi à l'aide d'un
fluorimètre**



- **Apparition d'un pseudo-signal en tinopal (réaction du naphtionate à la longueur d'onde d'excitation du tinopal), alors que le tinopal n'a pas été injecté**
- **En cas de multitraçage naphtionate/tinopal, impossible de trancher entre absence de tinopal et restitution synchrone des deux traceurs**
- **En cas de restitution non synchrone, établissement de la courbe réelle de restitution du tinopal devient impossible**

Exemple de l'impact du bruit de fond

2 courbes d'étalonnage : une réalisée à l'aide d'eau pure ; l'autre avec une eau naturelle riche en substances humiques dissoutes



- **La présence de matière organique engendre une concentration parasite en naphthionate de l'ordre de 36 µg/L**
- **Difficulté d'interpréter le signal de fluorescence mesuré aux longueurs d'onde caractéristiques du naphthionate**
- **Une solution ? ... Injecter de plus grandes quantités de traceur ? Cette solution est acceptable à condition d'un bruit de fond stable ; en cas de variation importante des teneurs en substances humiques dans l'eau, fort risque de confondre l'augmentation du bruit de fond avec une restitution de naphthionate**

Conclusions

Même si les méthodes de suivi et de détection sont fiables, le résultat hydrogéologique d'un multi-traçage peut être douteux :

- il existe des limites objectives à l'utilisation simultanée de certains traceurs**
- les doses utilisées de certains traceurs ne peuvent être abaissées sans risque d'interférence avec certains composants organiques des eaux**

Des solutions analytiques alternatives :

Optimisation de la méthode HPLC pour son adaptation à la séparation et à la détection des traceurs fluorescents : Exemple de chromatogramme réalisé par la société DIONEX en relation avec CETRAHE

0,5 µg/L de naphthionate, 0,5 µg/L amino G. acide, 25 µg/L uranine et 5 µg/L éosine

