

INCERTITUDES DE DETECTION DES TRACEURS FLUORESCENTS EN HYDROGEOLOGIE

Philippe Meus

European Water Tracing Services srl
Rue de la Chapelle 43, B-4550 Nandrin, Belgique
ewts@skynet.be



Résumé

Les traceurs fluorescents sont fréquemment utilisés en hydrogéologie du fait de leurs performances de détection et leur comportement relativement conservatif. Leur restitution demeurant néanmoins dans la plupart des cas imprévisible, l'hydrogéologue est souvent confronté aux incertitudes de la détection même du traceur. Sans une prise en compte correcte de ces incertitudes, cela peut mener à de graves confusions dans les interprétations des traçages. On tente ici de s'inspirer des approches utilisées en chimie de l'environnement pour discerner et évaluer l'importance des incertitudes affectant trois techniques de détection communément employées: l'analyse spectrofluorimétrique des échantillons au laboratoire, la fluorimétrie in situ, et l'utilisation des détecteurs au charbon actif. A la lumière de quelques exemples, l'accent est mis sur les interférences créées par les matières organiques naturelles et leurs variations temporelles.

Introduction

La spectrofluorimétrie est une des méthodes d'analyse qui, du moins par mesure directe, permet de descendre le plus bas dans les limites de détection et de quantification des substances en solution dans les eaux naturelles. Des limites instrumentales de l'ordre de quelques ppt (ng/l) ne sont pas rares et –analogue en outre intéressante– comparables aux limites les plus basses requises pour la détermination des polluants tels que les HAP ou les pesticides (25 ng/l par exemple). Ces performances ont permis de réduire progressivement (figure 1) les quantités de traceurs introduites dans le milieu pour obtenir des résultats équivalents. La diversité des contextes rencontrés explique cependant que le rapport entre les quantités de traceur à injecter et les concentrations à atteindre pour garantir une détection sont encore loin d'être parfaitement maîtrisés, et que, dans la plupart des cas, la question qui reste posée est celle de l'identification ou non de la restitution. Cette incertitude est souvent liée à la méconnaissance relative des taux de dilution (par exemple, dans le cas du karst, la dilution au sein de la zone morte ou celle due à de forts débits le long de collecteurs ou, de manière plus générale, lors des injections dans les piézomètres).

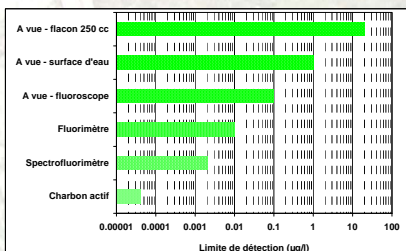


Figure 1 : Limites de détection « instrumentale » de l'uranine selon différentes méthodes.

Trois méthodes de détection sont généralement utilisées en traçage. La première consiste à analyser au laboratoire des échantillons prélevés manuellement ou avec des préleveurs automatiques. La deuxième utilise des mesures en continu opérées par des fluorimètres in situ. La troisième recourt à l'immersion de détecteurs au charbon actif, dont les extraits sont analysés par spectrofluorimétrie au laboratoire. Ces méthodes présentent chacune leur lot d'incertitudes, surtout selon la manière dont elles sont mises en oeuvre et les objectifs escomptés (Smart, 2005). Elles peuvent en outre être utilisées complémentamment l'une de l'autre. Le tableau 1 énumère les principales causes d'incertitude de ces méthodes. Une approche plus quantitative reste difficile et, après un nécessaire rappel théorique, nous en examinons quelques obstacles ci-dessous.

Sources d'erreur	échantillonnage/stockage		mesure/analyse		protocole															
	échantillonnage s.s. (aléatoire)*	préleveur (incimages, antécédents)*	transvasement flacon -> flacons	flaconnage, emballage	marquage*	stockage (lumière)*	extraction*	transvasement flacon -> cellule de mesure	turbidité in situ	turbidité échantillon	température	pH de l'eau (pour l'uranine)	enrichissement cellule de mesure	reproductibilité instrumentale	éblouissements	interférences organiques*	confusion produit	blancs, témoins*	intervalle de mesure/analyse	
Spectrofluorimétrie au labo	++	++	++	++	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Fluorimétrie in situ	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Détecteurs au charbon actif	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Tableau 1 : Sources d'erreurs des trois méthodes les plus employées dans la mesure des traceurs fluorescents en hydrogéologie (les rubriques marquées d'un * sont celles sujettes aux contaminations).

Particularités de la détection des traceurs fluorescents

Les démarches visant à quantifier les incertitudes de mesure sont de plus en plus fréquentes en environnement, afin surtout d'assurer une meilleure comparabilité des résultats (Rivier & Lalère, 2003). L'étape préliminaire indispensable dans cette démarche, et pourtant souvent négligée, consiste à clairement définir le mesurande (Priel & al., 2008), c'est-à-dire ce que l'on cherche à quantifier, ou à détecter. Les analyses réalisées dans le cadre des traçages ne doivent pas se limiter à identifier l'occurrence d'un traceur dans un ou plusieurs des échantillons, et encore moins à constater la variation d'un signal de fluorescence (variation entre échantillons pour la première méthode mentionnée, variation entre les mesures dans le cas des fluorimètres), elles doivent permettre d'identifier la restitution du traceur ayant fait l'objet de l'injection en question (et non d'une autre !). La figure 2 permet d'illustrer le concept de la détection.

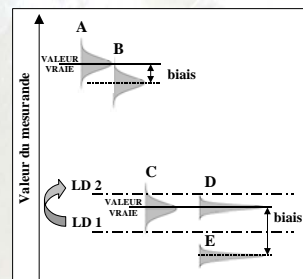


Figure 2 : Rôle des erreurs dans la détection d'un mesurande.

Supposons à présent qu'une erreur systématique conduise au biais représenté entre les situations D et E : le traçage devient dans ce cas négatif. Cela nous amène aussi à considérer en priorité la valeur de la limite de détection. Si cette dernière est évaluée à LD2 au lieu de LD1, le résultat obtenu change à nouveau radicalement, les cas C et D devenant négatifs. L'essentiel revient dès lors à quantifier la limite de détection, laquelle, compte tenu de la multitude d'autres incertitudes, ne peut pas se limiter aux performances instrumentales (la limite de détection est souvent considérée comme étant égale à 3 fois l'écart-type d'une série de mesures réalisées sur le blanc).

En spectrofluorimétrie, deux types d'analyses sont utilisées complémentamment (Meus & al., 2006), ce pourquoi il est d'autant plus difficile d'estimer les incertitudes. L'analyse des spectres de fluorescence (spectres par balayage synchronisé) reste la plus fiable en deçà d'un certain nombre d'échantillons. Notons toutefois que les possibilités de détection ne sont pas du tout équivalentes selon le traceur, non seulement du fait de rendements de fluorescence variables, mais surtout du fait des interférences avec d'autres composés fluorescents (naturels ou non). Les traceurs ultra-violet, surtout le naphtonate, sont les plus susceptibles de ce point de vue. Il n'est pas rare non plus que d'autres composés à signature fort semblable à l'uranine soient pré-existants dans les eaux. Certains auteurs recourent à des procédés de déconvolution (Alexander, 2005), notamment via l'utilisation de logiciels tels que PeakFit, pour améliorer la sélectivité des spectres obtenus. Il n'en demeure pas moins que cette technique peut devenir très subjective, plus vulnérable aux contaminations, et que, dès que le nombre d'échantillons (pour autant qu'ils soient comparables !) devient plus important, des analyses aux longueurs d'ondes fixes optimales des traceurs deviennent le meilleur moyen d'identification d'une restitution proprement dite.

Selon ce même principe, qui consiste à réduire les incertitudes par un plus grand nombre de mesures plus rapprochées, la fluorimétrie in situ (malgré son manque de sélectivité) est ensuite le complément idéal des analyses de laboratoire. Mais là aussi, combiner les incertitudes n'est pas une chose aisée.

Le cas de l'utilisation des détecteurs au charbon actif est tout à fait particulier dans le sens où il fait appel à un effet intégrateur (du moins pour l'uranine, car ses performances pour les autres traceurs fluorescents sont loin d'être prouvées). Ce dernier effet peut paraître attrayant pour une simple détection, dans la mesure où il rehausserait le seuil de concentration détectable. Dans la réalité, il n'en est rien car les incertitudes les plus gênantes s'y retrouvent également amplifiées (interférences avec les matières organiques) et le fait qu'il s'agisse d'une technique qui conduit à minimiser le nombre d'analyses est tout à fait contraire au principe défini plus haut. Cette technique est par conséquent déconseillée sans l'utilisation d'au moins une des deux autres citées.

Les quelques exemples ci-dessous illustrent la combinaison des différentes techniques et les incertitudes qui peuvent y être associées.

Variations naturelles de fluorescence

Sur la figure 3 sont représentées les variations des signaux de fluorescence mesurés au laboratoire, avec un spectrofluorimètre Hitachi F-2500, sur des échantillons prélevés en moyenne chaque semaine durant trois cycles hydrologiques (2005, 2006 et 2007) à l'émergence du Chale (émergence karstique anciennement utilisée comme captage). Les signaux d'EX/EM (excitation/émission) sont situés dans différentes gammes du spectre électromagnétique, certains correspondant aux longueurs d'ondes optimales des traceurs (uranine, sulforhodamine B, tinopal et naphtonate), les autres aux pics « naturels » principaux identifiés sur les spectres (spectres par balayage synchronisé et spectres de fluorescence totale). Ces courbes donnent un meilleur aperçu des fluctuations de fluorescence dont il conviendrait de tenir compte dans l'évaluation des limites de détection. On constate que l'essentiel des variations sont dues aux crues et qu'en dehors de certains événements exceptionnels, l'écart-type reste plus ou moins stationnaire. Des tendances inter-annuelles sont observées. La figure 4 (signal intégré pour la majeure partie du spectre) montre que la fluorescence suit une tendance à la hausse. En l'absence de calibrage ou d'étalonnage à ce niveau de précision, ce qui exigerait un matériau de référence extrêmement stable (DeRose & al., 2007), il est cependant difficile d'exclure une dérive instrumentale.

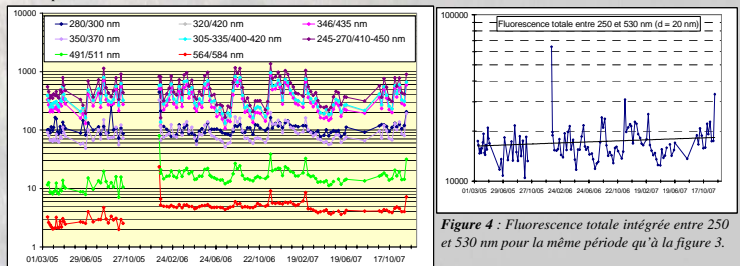


Figure 4 : Fluorescence totale intégrée entre 250 et 530 nm pour la même période qu'à la figure 3.

Figure 3 : Variations hebdomadaires de fluorescence à l'émergence karstique du Chale pour les cycles hydrologiques 2005, 2006 et 2007.

Sur la figure 5 se trouvent les fluctuations de fluorescence au cours d'une crue, cette fois mesurées suivant les deux techniques (fluorimétrie et analyses au laboratoire). La figure 6, quant à elle, montre bien les incertitudes liées à l'utilisation exclusive de la fluorimétrie in situ. Il s'agit ici de signaux bruts liés à plusieurs restitutions de traceurs dans la rivière souterraine de la grotte de Remouchamps, consécutives à des injections dans des pertes situées à moins d'un kilomètre. Deux restitutions de sulforhodamine B affectent les signaux des LEDs 1 et 2, tandis qu'une restitution d'uranine affecte seulement le signal de la LED 1. Ces restitutions ont été confirmées par des analyses d'échantillons au laboratoire. Ce qu'il est surtout intéressant de constater, ce sont les variations de signal, pratiquement du même ordre de grandeur que celles des restitutions, que la crue occasionne pendant la période faisant suite aux restitutions.

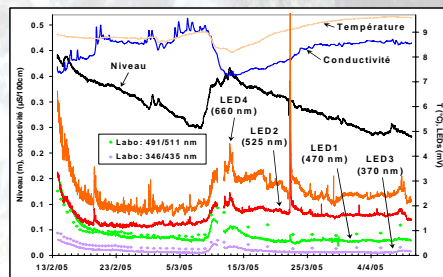


Figure 5 : Variations de fluorescence mesurées au fluorimètre et sur les échantillons au laboratoire lors d'une crue à l'émergence du Chale.

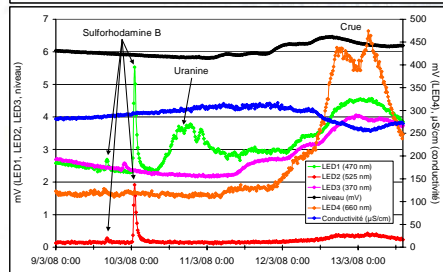


Figure 6 : Risques de confusion entre signaux de fluorescence naturels et signaux des traceurs mesurés au fluorimètre (exemple de traçage sur le système du vallon des chantoirs à Remouchamps).

Conclusions et perspectives

La détection des traceurs fluorescents devrait progresser sur deux plans en parallèle, celui de la réduction des incertitudes sur lesquelles l'hydrogéologue peut encore avoir prise, et celui de l'estimation des autres incertitudes, notamment celles liées aux variations naturelles du milieu, dont les exemples ci-dessus montrent un caractère relativement déterminé lié aux crues. Dans une voie comme dans l'autre, un besoin évident de comparabilité (matériaux de référence, tests intra et interlaboratoires, validation des mesures en continu, démarches de qualité...), voire de standardisation, se fait sentir. Une des difficultés en matière de traçage reste que l'objectif va au-delà de la reconnaissance de la présence du traceur dans un échantillon unique et vise dès lors à identifier une restitution dans sa globalité. Une autre difficulté réside dans la combinaison de plusieurs techniques de mesures et d'analyses, dont la combinaison des incertitudes devient plus difficile à prendre en compte. Rien que la manière d'exprimer les résultats mériterait une plus grande attention. Doivent-ils être exprimés en spécifiant s'il y a ou non restitution, sous forme d'intensités de fluorescence brutes, ou sous forme de concentrations? Quoiqu'il en soit, la définition d'un intervalle de confiance serait la bienvenue.

Références

Alexander S.C. (2005). Spectral deconvolution and quantification of natural organic material and fluorescent tracer dyes. B.F. Beck (Ed). Sinkhole and the engineering and environmental impacts in karst. Proceedings of the tenth multidisciplinary conference, september 24-28, 2005, Texas. ASCE Geotechnical special publication n°144: 441-448.

Bertrand-Krajewski J.-L., Joannis C. (2008). Validation et critique des résultats de mesures en hydrologie urbaine. Congrès SHF-30èmes Journées de l'Hydraulique: « Mesures hydrologiques et incertitudes », Paris, 1-2 avril 2008.

DeRose P.C., Smith M.V., Mielenz K.D., Blackburn D.H., Kramer G.W. (2007). Characterization of standard reference material 2941, uranyl-iodo-doped glass, spectral correction standard for fluorescence. Journal of Luminescence 128 (2008): 257-266.

Meus Ph., Käss W., Schnegg P.-A. (2006). Background and detection of fluorescent tracers in karst groundwater. In: Duran J.J., Andreo B., Carrasco F. (Eds). Karst, climate change and groundwater. Hydrogeologia y Aguas subterráneas 18:65-75.

Priel M., Amarouche S., Fiscaro P. (2008). Les différentes méthodes d'évaluation des incertitudes de mesure. Congrès SHF-30èmes Journées de l'Hydraulique: « Mesures hydrologiques et incertitudes », Paris, 1-2 avril 2008.

Rivier C., Lalère B. (2003). Guide méthodologique pour l'estimation des incertitudes en chimie analytique. Annexe au compte rendu du projet METREAU. LNE: C370X18.

Quevauciller Ph. (2001). Métrologie en chimie de l'environnement. Editions TEC & DOC. Londres-Paris-New York.

Smart C.C. (2005). Error and technique in fluorescent dye tracing. In: B.F. Beck (Ed). Sinkhole and the engineering and environmental impacts in karst. Proceedings of the tenth multidisciplinary conference, september 24-28, 2005, Texas. ASCE Geotechnical special publication n°144: 500-509.