



HAL
open science

**Dosage des composés chlorofluorocarbonés et du tétrachlorure de carbone dans les eaux souterraines.
Application à la datation des eaux.**

Luc Aquilina, Virginie Ayraud, Thierry Labasque, Pierre Le Corre

► **To cite this version:**

Luc Aquilina, Virginie Ayraud, Thierry Labasque, Pierre Le Corre. Dosage des composés chlorofluorocarbonés et du tétrachlorure de carbone dans les eaux souterraines. Application à la datation des eaux.. 2006, 51 p. hal-00117352

HAL Id: hal-00117352

<https://hal.science/hal-00117352>

Submitted on 4 Sep 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**T. LABASQUE
V. AYRAUD
L. AQUILINA
P. LE CORRE**

**Dosage des composés chlorofluorocarbonés et du
tétrachlorure de carbone dans les eaux souterraines.
Application à la datation des eaux.**



2006

Thierry Labasque*
Virginie Ayraud*
Luc Aquilina*
Pierre Le Corre**

**Dosage des composés chlorofluorocarbonés et du
tétrachlorure de carbone dans les eaux souterraines.
Application à la datation des eaux.**

***Géosciences – Rennes
Université de Rennes 1 - CNRS
UMR- 6118
Campus de Beaulieu
Université de Rennes 1
35042 Rennes Cedex (France)**

****Laboratoire de Chimie Marine
Institut Universitaire Européen de la Mer
Université de Bretagne Occidentale
UMR 7144 Roscoff
Technopôle BREST-IROISE – Place Nicolas Copernic
29280 Plouzané (France)**

*Contact : Thierry Labasque
Tel : 02 23 23 57 49
Fax : 02 23 23 60 90
Adresse électronique : thierry.labasque@univ-rennes1.fr*

Résumé

Les chlorofluorocarbones (CFC) et le CCl_4 sont dosés dans les eaux souterraines à l'aide de la technique dite du "Purge and Trap" et d'un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur ECD. Ils permettent d'estimer l'âge de l'eau, c'est à dire le temps depuis lequel l'eau a quitté le contact de l'atmosphère, ou la zone non saturée du sol. La méthode permet de dater des eaux de 1950 à nos jours. Les concentrations mesurées sont de l'ordre de la picomole par litre d'eau et du pptv dans l'air (partie par trillion de volume). Les techniques de prélèvement, d'échantillonnage et de conservation ont été validées afin de ne pas contaminer les échantillons. La méthode développée permet d'atteindre des limites de détection de l'ordre de 0,01 picomole par litre d'eau ($0,01 \cdot 10^{-12}$ mole/L) pour le CFC-12. Les incertitudes sur les âges déterminés peuvent être inférieures à quatre ans dans les cas favorables.

Abstract

Chlorofluorocarbons and CCl_4 are determined in groundwater by "purge and trap" technique and gaz chromatography equiped with an ECD detector. Those compounds are used to estimate the age of groundwater : the time since the water became isolated from the unsaturated zone atmosphere. This method can be used to date groundwater from 1950 to nowadays. Measured concentrations are about 10^{-12} mole/L in water and pptv in air. Sampling and preservation techniques has been validated in order to avoid contamination of samples by atmosphere. The method presented has a detection limit of 0,01 picomole/L for the CFC-12. Uncertainties on ages can be less than four years under optimum conditions.

SOMMAIRE

Introduction	9
1. Généralités sur les chlorofluorocarbones (CFCs) et le tétrachlorure de carbone (CCl ₄) .	13
1.1. Détermination des solubilités.	15
1.2. Evolution des concentrations des CFCs et du CCl ₄ dans l'atmosphère depuis le début du 20 ^e siècle.	16
2. Analyse par « Purge and Trap » (PT), chromatographie en phase gazeuse et détecteur à capture d'électron.	19
2.1. Purge and Trap (PT).....	21
2.1.1. Purification du gaz d'extraction et du gaz vecteur.....	22
2.1.2. Dégazage, piégeage et désorption.....	23
2.2. Conditions chromatographiques.....	24
2.2.1. Choix de la colonne de chromatographie.....	24
2.2.2. Détection.....	25
2.3. Calibration.....	25
3. Prélèvements et échantillonnage.	27
3.1. Pompage et purge des puits.....	29
3.2. Matériel de pompage.....	30
3.3. Echantillonnage.....	31
4. Validation de la méthode.....	35
4.1. Validation statistique de l'étalonnage.....	37
4.1.1. Réalisation de l'étalonnage.....	37
4.1.2. Test d'homogénéité des écarts type. Test de l'homocédasticité.	38
4.1.3. Calculs des coordonnées de la droite d'étalonnage.....	38
4.1.4. Test de la linéarité de la droite d'étalonnage.....	38
4.1.5. Limites de détection et de quantification calculées à l'aide de la droite d'étalonnage.	39
4.1.6. Prévision et encadrement de la prévision.....	39
4.1.7. Grandeurs d'étalonnage validées statistiquement.....	39
4.2. Fidélité de la méthode : répétabilité et reproductibilité.....	40
4.2.1. Répétabilité sur un étalon d'air standard.....	40
4.2.2. Répétabilité sur l'eau.....	40
4.2.3. Reproductibilité.....	41
4.2.4. Justesse.....	41
5. Conclusion.....	43
6. Bibliographie.....	47

Introduction

Les composés halogénés CFC-11, CFC-12 et CFC-113, ainsi que le CCl_4 , sont utilisés comme outils de datation des eaux océaniques et continentales depuis une trentaine d'années (Lovelock et al., 1973 ; Thompson et al., 1974 ; Thompson et Hayes, 1979 ; Bullister et Weiss, 1988 ; Busenberg et Plummer, 1992 ; Cook et al., 1995). Leur intérêt repose principalement sur leur origine et leurs propriétés physico-chimiques :

- temps de résidence atmosphérique élevé,
- homogénéité des concentrations atmosphériques entre les deux hémisphères,
- pas de source naturelle, d'origine uniquement anthropique,
- bonne stabilité chimique dans le sol et dans l'eau.

Leurs concentrations atmosphériques n'ont cessé de croître depuis les années 1930, jusque dans les années 1995, corrélativement à leur production par l'industrie et leur utilisation comme gaz propulseur, réfrigérant, solvant ou isolant électrique. L'accumulation de ces composés dans l'atmosphère a par ailleurs mis en évidence leur pouvoir destructeur de la couche d'ozone (Molina et Rowland, 1974). Ainsi, depuis le protocole de Montréal (World Meteorological Organization, 1988), ils sont progressivement remplacés par des hydrochlorofluorocarbones (HCFCs) et les hydrofluorocarbones (HFCs), qui semblent être moins réactifs avec l'ozone (Hayman et Derwent, 1997).

Les concentrations des CFC et du CCl_4 dans l'atmosphère et leur évolution depuis le début du 20^e siècle sont aujourd'hui bien connues (Walker et al., 2000). La loi de solubilité (en fonction de la température et la salinité) de chaque composé est également bien déterminée (Warner et Weiss, 1985 ; Bu et Warner, 1995 ; Bullister et Wisegarver, 1998). Ces deux derniers points permettent d'atteindre des incertitudes de datation des eaux de 1 à 2 ans, dans des cas favorables.

Ces composés sont toutefois peu solubles dans l'eau, ils sont donc présents à l'état de traces (picomole par litre) dans l'eau. Il est alors nécessaire d'utiliser une technique de dosage très sensible et adaptée aux composés gazeux de faible poids moléculaire. Une étape de préconcentration est de plus nécessaire afin de pouvoir les doser. La technique dite du « purge and trap » est communément utilisée par les analystes. Elle consiste à extraire par bullage d'un gaz inerte, les composés volatiles d'un volume d'eau et de les concentrer sur un piège rempli d'un support adapté, le plus souvent à froid. Une désorption à chaud est ensuite réalisée afin d'injecter les gaz extraits dans un chromatographe, qui les séparera.

Lovelock (Lovelock et al., 1963) a développé l'utilisation d'un détecteur à capture d'électrons (ECD) qui, couplé à la chromatographie en phase gazeuse (CPG) permet d'atteindre pour ces composés, des limites de quantification de l'ordre du centième de picomole par litre d'eau ($0,01 \cdot 10^{-12}$ mol/L). Cette technique a été appliquée à l'origine, aux composés fluorés dans l'atmosphère (Lovelock, 1971) et aux halogénés en milieu océaniques (Lovelock et Maggs, 1973).

Ce cahier présente la détermination de la concentration en CFCs et CCl_4 dans les eaux souterraines, réalisée au sein de l'UMR 6118 Géosciences à Rennes. Les caractéristiques physico-chimiques et l'historique des concentrations en CFCs sont tout d'abord décrits. La méthode d'analyse comprenant la phase « purge and trap » et de chromatographie est détaillée dans une deuxième partie. La méthode de prélèvement et le conditionnement des échantillons sont ensuite présentés. Enfin, une validation statistique de la méthode de dosage est proposée.

1. Généralités sur les chlorofluorocarbones (CFCs) et le tétrachlorure de carbone (CCl₄)

Les chlorofluorocarbones sont des composés halogénés synthétiques produits par l'industrie depuis les années 1930. Ils sont utilisés comme gaz propulseurs, réfrigérants, solvants, et intermédiaires de synthèse pour les polymères fluorés (Höhener et al., 2003). Le tétrachlorure de carbone est produit par l'industrie depuis les années 1900, soit une trentaine d'années avant les CFCs. Il est principalement utilisé comme solvant dans l'industrie. Les caractéristiques physico-chimiques des halocarbonés utilisés pour la datation des eaux sont présentées dans le tableau 1.

Abréviation	Nom	Formule	Masse molaire g/mol	Point d'ébullition °C	K'	Temps résid. atmosph. (années)
CFC-11	Trichlorofluorométhane	CCl ₃ F	137.4	23.6	0.010	60
CFC-12	Dichlorodifluorométhane	CCl ₂ F ₂	120.9	-29.6	0.0028	105
CFC-113	1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroéthane	C ₂ Cl ₃ F ₃	187.35	47.7	0.003	90
CCl ₄	Tétrachlorure de carbone	CCl ₄	153.8	77	0.030	35

Tableau 1 : caractéristiques physico-chimiques des CFCs et du CCl₄ utilisés pour la datation des eaux. K' : coefficient de solubilité à 25°C en mol*Kg⁻¹*atm⁻¹.

Les composés halocarbonés sont globalement peu solubles dans l'eau, le plus soluble étant le CCl₄. On peut noter le temps de résidence élevé des CFCs dans l'atmosphère.

1.1. Détermination des solubilités.

Les solubilités ont été bien étudiées lors de travaux spécifiques : Warner et Weiss (1985) pour les CFC-11 et CFC-12, Bu et Warner (1995) pour le CFC-113 et Bullister et Wisegarver (1998) pour le CCl₄. Ces travaux permettent d'exprimer K' sous la forme d'un polynôme, fonction de la température et de la salinité :

$$\ln K' = a_1 + a_2(100/T) + a_3 \ln(T/100) + S[b_1 + b_2(T/100) + b_3(T/100)^2]$$

Le terme salinité S sera ignoré lors des études en milieu continental. Les valeurs des coefficients a_i sont données dans le tableau 2.

La solubilité peut également s'exprimer par la fonction de solubilité définie par Weiss et Price (1980), pour la solubilité d'un constituant atmosphérique à l'état de trace, dont la fraction molaire est très inférieure à 1, dans de l'air humide à l'interface saturée de l'eau :

$$\ln F = a_1 + a_2(100/T) + a_3 \ln(T/100) + a_4(T/100)^2 + S[b_1 + b_2(T/100) + b_3(T/100)^2]$$

La concentration (mol/L ou mol/Kg) s'exprime alors :

$$C = x'F$$

x' : fraction molaire du gaz considéré dans l'air. Les valeurs des coefficient a_i sont données dans le tableau 3.

ai	CFC-11		CFC-12		CFC-113		CCl4	
	Mol*L ⁻¹ *atm ⁻¹	Mol*Kg ⁻¹ *atm ⁻¹	Mol*L ⁻¹ *atm ⁻¹	Mol*Kg ⁻¹ *atm ⁻¹	Mol*L ⁻¹ *atm ⁻¹	Mol*Kg ⁻¹ *atm ⁻¹	Mol*L ⁻¹ *atm ⁻¹	Mol*Kg ⁻¹ *atm ⁻¹
a1	-134,1536	-136,2685	-122,3246	-124,4395	-134,243	-136,129	-166,321	-167,239
a2	203,2156	206,1150	182,5306	185,4299	203,898	206,475	252,542	253,784
a3	56,2320	57,2805	50,5898	51,6383	54,9583	55,8957	71,5211	71,9821

Tableau 2 : valeurs des coefficients ai pour le calcul de la solubilité K'.

ai	CFC-11		CFC-12		CFC-113		CCl4	
	Mol*L ⁻¹ *atm ⁻¹	Mol*Kg ⁻¹ *atm ⁻¹	Mol*L ⁻¹ *atm ⁻¹	Mol*Kg ⁻¹ *atm ⁻¹	Mol*L ⁻¹ *atm ⁻¹	Mol*Kg ⁻¹ *atm ⁻¹	Mol*L ⁻¹ *atm ⁻¹	Mol*Kg ⁻¹ *atm ⁻¹
a1	-229,9261	-232,0411	-218,0971	-220,212	-230,016	-231,902	-148,247	-149,163
a2	319,6552	322,5546	298,9702	301,8695	320,338	322,915	227,758	228,998
a3	119,4471	120,4956	113,8049	114,8533	118,173	119,111	62,5557	63,0162
a4	-1,39165	-1,39165	-1,39165	-1,39165	-1,3917	-1,3917	0	0

Tableau 3 : valeurs des coefficients ai pour le calcul de la fonction de solubilité F.

Afin de déterminer précisément la solubilité des composés et ainsi déterminer x' (pression partielle atmosphérique du gaz considéré), il est impératif de connaître la température de l'eau lors de la dissolution de ces composés atmosphériques. Cette température en hydrogéologie est appelée « **température de recharge** ». Elle peut-être estimée par la climatologie de la zone (température moyenne du sol), ou bien par le dosage de composés gazeux comme l'Argon, le Néon, le Krypton et le Xénon (Wilson et McNeill, 1997), qui permettent d'estimer cette température de recharge et les excès d'air éventuels.

La détermination de l'âge de l'eau nécessite enfin de rechercher la valeur x' équivalente dans l'atmosphère, à l'aide des chroniques de concentrations des composés dans l'atmosphère (figure 1).

1.2. Evolution des concentrations des CFCs et du CCl₄ dans l'atmosphère depuis le début du 20^e siècle.

Les concentrations en CFC-12 et CFC-11 sont mesurées dans l'atmosphère depuis les années 1970, et depuis les années 1980 pour le CFC-113 et le CCl₄, sous l'égide du programme d'observations expérimentales Atmospheric Lifetime Experiment/Global Atmospheric Gases Experiment/Advanced Global Atmospheric Gases Experiment program (ALE/GAGE/AGAGE). Pour les années antérieures, les concentrations atmosphériques de ces composés ont été déterminées à l'aide d'estimations des émissions industrielles et des temps de résidence dans l'atmosphère (Walker et al., 2000). Les incertitudes pour les reconstructions historiques sont de l'ordre de 4% pour les CFC et de 12% pour le CCl₄.

La figure 1 présente l'évolution des concentrations en pptv (partie par trillions de volume) des CFCs et du CCl₄, depuis les années 1900.

Le maximum de concentration de ces composés se situe pendant les années 1990, date à laquelle les restrictions de fabrication sont entrées en vigueur (Protocole de Montréal). Ainsi, les incertitudes de datation autour de 1990, sont importantes du fait de la stagnation des concentrations. La recherche de nouveaux composés, comme l'hexafluorure de soufre (SF₆) ou les HFCs (hydrofluorocarbones) et les HCFCs (hydrochlorofluorocarbones), dont les concentrations croissent toujours, semble prometteuse.

Les faibles concentrations des CFC et du CCl₄ dans l'air et a fortiori dans l'eau, imposent d'utiliser des techniques de dosage très sensibles.

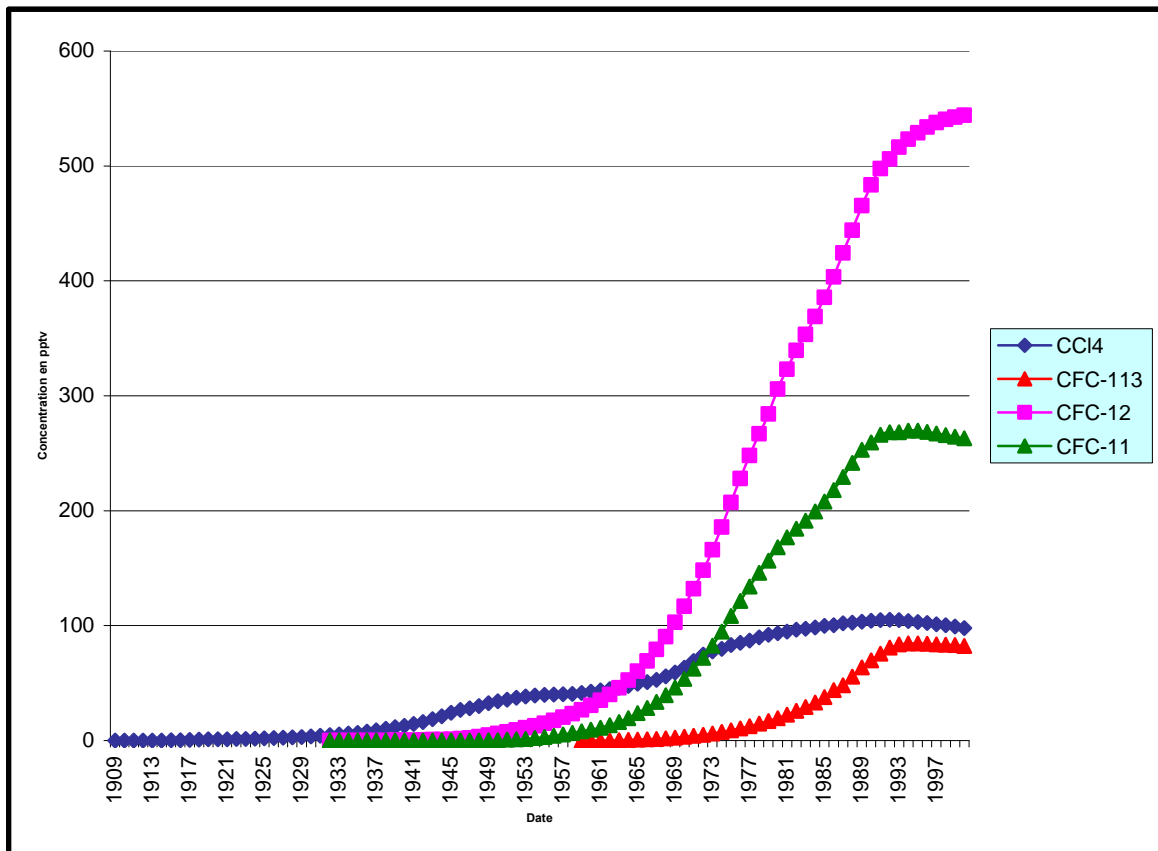


Figure 1 : évolution des concentrations en CFCs et CCl₄, de 1900 à 2000, selon Walker et al., (2000).

2. Analyse par « Purge and Trap » (PT), chromatographie en phase gazeuse et détecteur à capture d'électron.

La séparation des composés halogénés et leur dosage en chromatographie en phase gazeuse doivent être précédés d'une extraction et d'une concentration sur un piège, afin de doser les concentrations très basses des CFCs ($\sim 10^{-12}$ mol/L) rencontrées dans les eaux. La phase d'extraction et de concentration est réalisée à l'aide de la technique du « Purge and trap ». Le schéma du montage est présenté figure 2 et illustré photo 1.

2.1. Purge and Trap (PT)

La technique du « purge and trap », repose sur une extraction gaz-liquide de composés volatiles de l'eau, à l'aide d'un gaz inerte, par bullage, puis concentration sur un support adapté et désorption à chaud (Swinnerton et al., 1967). Dans notre cas, les concentrations des composés à doser étant très basses, il importe d'utiliser un gaz d'extraction extrêmement pur. Les gaz commerciaux ne sont pas satisfaisants. Il est nécessaire de les purifier par un passage sur des filtres appropriés. De plus, le rendement d'extraction doit être élevé et stable afin d'assurer une bonne reproductibilité des mesures. La taille (diamètre et longueur) du piège, la nature de la phase utilisée, ainsi que la température de piégeage et désorption sont des éléments à étudier afin d'obtenir les conditions d'extraction et de piégeage adaptées aux CFCs et au CCl_4 .

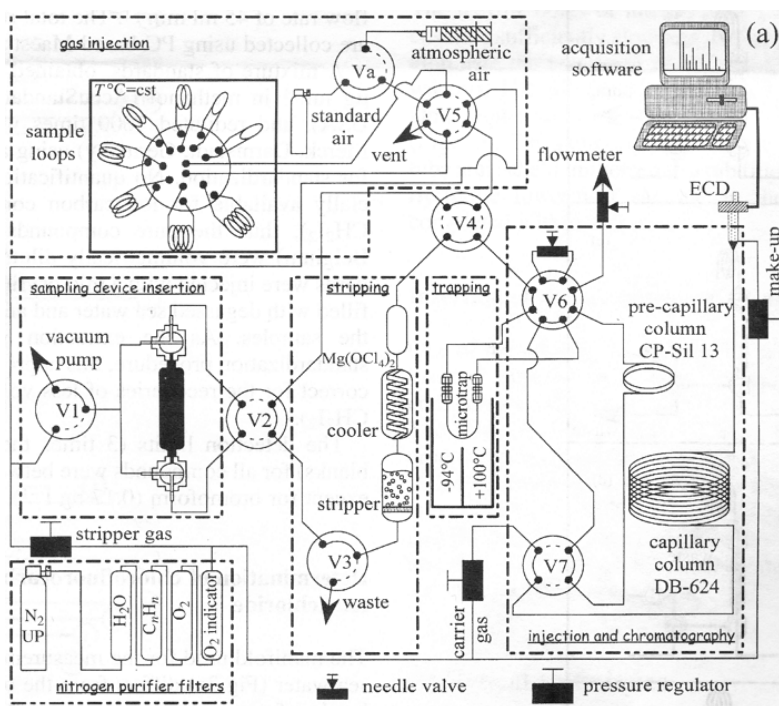


Figure 2 : Schéma du montage réalisé pour le dosage des composés halocarbonés dans les eaux continentales, d'après Pruvost et al., (1999).

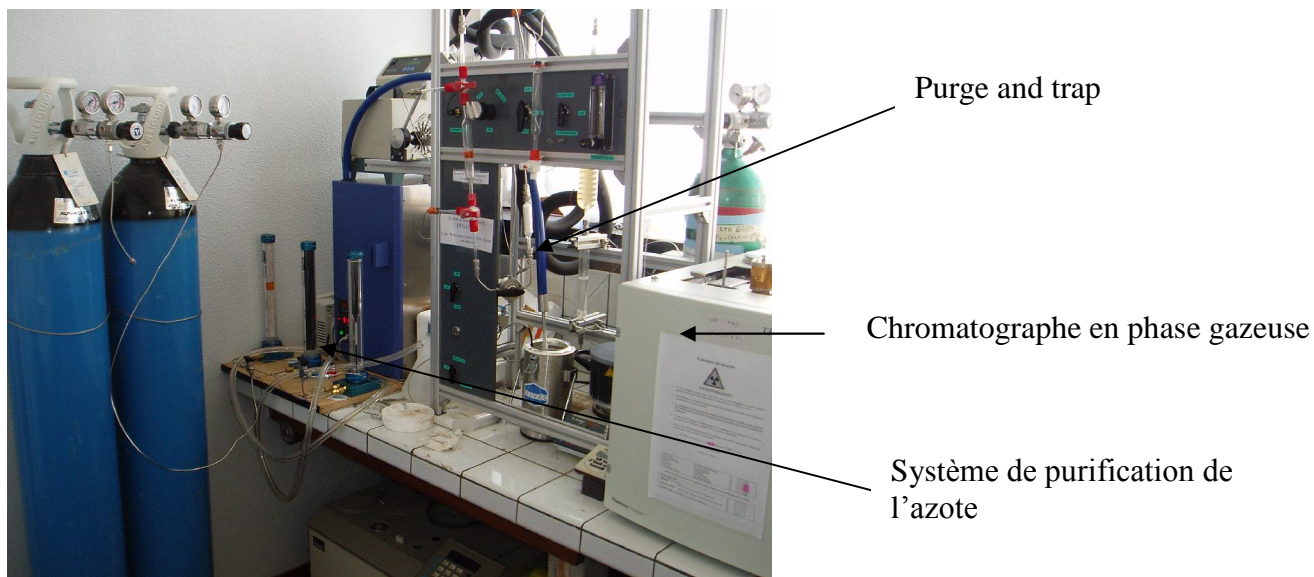


Photo 1 : Montage réalisé à Géosciences Rennes.

2.1.1. Purification du gaz d'extraction et du gaz vecteur

La purification du gaz est réalisée simplement par passage sur des pièges spécifiques. L'élimination de l'oxygène, nécessaire à une utilisation optimale du détecteur de chromatographie, est ainsi réalisée par passage sur un catalyseur métallique commercialement répandu (Busenberg et Plummer, 1992; Bulsiewicz et al., 1998).

De la même façon, l'élimination de l'humidité et des composés halocarbonés volatiles (CFCs notamment) contenus dans le gaz commercial est nécessaire avant passage dans le PT et le chromatographe afin d'obtenir des « blancs » de chromatographie parfaits. Enfin, les traces d'hydrocarbures du gaz commercial sont éliminées par un passage sur charbon actif, afin de réduire les impuretés qui peuvent entraîner un bruit de fond sur le détecteur.

La figure 3 présente le chromatogramme d'un blanc circuit et d'un standard d'air.

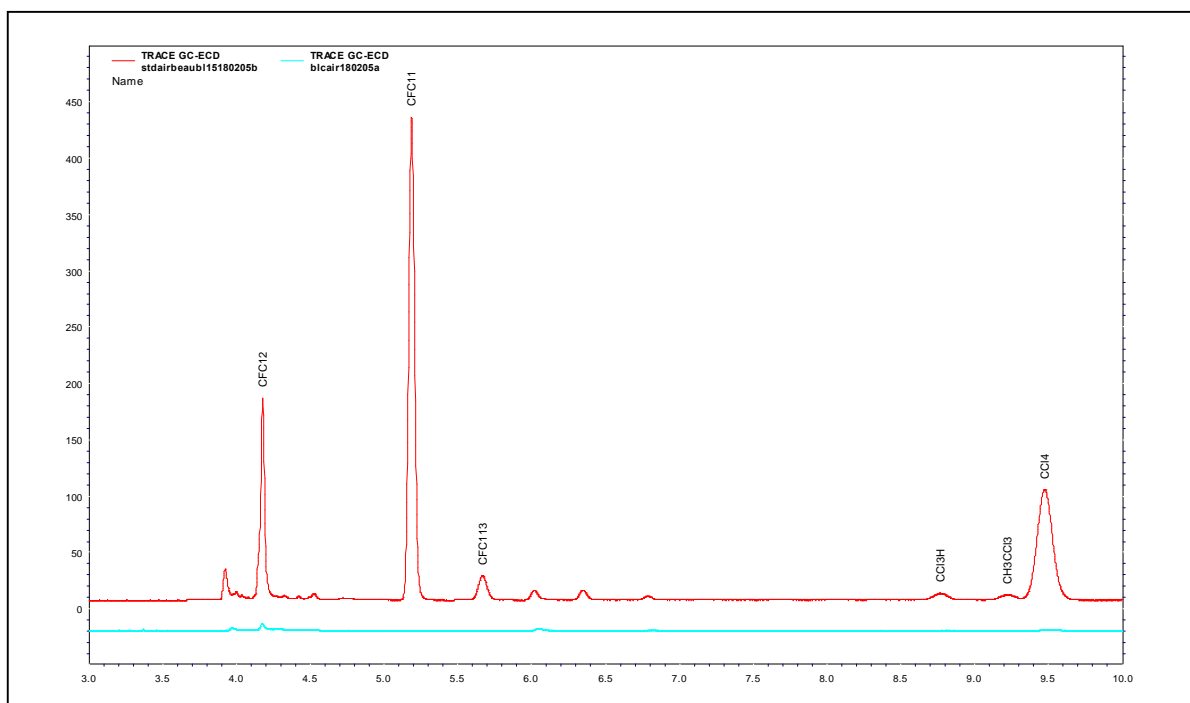


Figure 3 : Chromatogrammes d'un standard d'air (rouge) et d'un « blanc circuit » (bleu) superposés.

L'apparition de pics de CFCs sur le chromatogramme d'un « blanc circuit » signifiera soit l'existence de fuites dans le système (pollution atmosphérique), ou un vieillissement du filtre. La plupart des auteurs utilisent des tamis moléculaires du type MS13X (Bullister et Weiss, 1988 ; Busenberg et Plummer, 1992 ; Oster et al., 1996 ; Bulsiewicz et al., 1998). Il s'agit de structures cristallines du type alumino-silicates synthétiques de métaux alcalins. Ils permettent l'absorption de molécules dont le diamètre correspond à celui des pores du tamis moléculaire (13Å ici). De plus, le tamis 13X possède une grande capacité en eau, ce qui lui confère une bonne durabilité. Ces tamis moléculaires sont réactivables par chauffage à environ 300 °C, pendant 3 heures. Certains auteurs reconditionnent leur tamis par un système de « backflush » en chauffant (Bulsiewicz et al., 1998).

L'utilisation de l'azote comme gaz d'extraction et gaz vecteur de chromatographie fait aujourd'hui l'unanimité (Bulsiewicz et al., 1998 ; Pruvost et al., 1999 ; Volmer et Weiss, 2002). Bullister et Weiss (1988) préconisaient l'utilisation d'un mélange argon/méthane (95/5), pour l'analyse chromatographique et pour l'extraction. Bulsiewicz et al. (1998) ont choisi le mélange argon/méthane (95/5) comme gaz vecteur, puis l'azote. En effet, le mélange Ar/CH₄ permet d'accroître la sensibilité du détecteur ECD (Maggs et al., 1971). Mais il semble toutefois que l'azote offre un bon compromis entre le rendement d'extraction obtenu et ses qualités de gaz vecteur en chromatographie (débit optimal faible pour une séparation maximale des composés).

Nous utilisons pour l'extraction et l'analyse chromatographique, de l'azote Alpha 2 (Air Liquide), préalablement purifié par passage sur des filtres commerciaux de charbon actif, de tamis moléculaire et piège à oxygène (ALLTECH). (voir Photo 1).

2.1.2. Dégazage, piégeage et désorption

La faible solubilité des CFCs impose d'utiliser des techniques d'extraction et de pré-concentration, avant une analyse (séparation et quantification) en chromatographie phase gazeuse.

Les premières extractions de CFCs par bullage de gaz ont été menées en océanographie par Gammon (Gammon et al. 1982). Le principe repose sur le bullage fin d'un gaz inerte (azote ou argon/méthane (95/5)) dans un bulleur, préalablement rempli de l'eau à analyser. Les composés gazeux extraits par le gaz, sont transférés et piégés sur un support adapté à froid. Ce support a la propriété de retenir les molécules gazeuses polaires et ainsi de les concentrer fortement sur une faible surface. La désorption des molécules piégées est réalisée par une augmentation brutale de la température du piège, par chauffage électrique ou immersion dans un bain d'eau bouillante.

Les supports commerciaux les plus utilisés et les conditions de piégeage/désorption sont présentés tableau 4.

Support	Auteurs	Vol mL	T - °C	T +°C	Débit mL/min	Temps min
Porasil C	Gammon et al., 1982	25	-75	85	30 N ₂	4
Porasil B	Wallace et Moore, 1985	22.7	-30	100	60 (Ar/CH ₄)	5
Porasil C	Smethie et al., 1988	35	-60	100	N ₂	?
Porasil C +Porapak T	Vollmer et al., 2002	350	-80	95	65 N ₂	3+2
Porasil C +Porapak T	Bullister et Weiss, 1988	30	-30	70	30 (Ar/CH ₄)	4
Porasil C +Porapak T	Busenberg et Plummer, 1992	30	-30	100	N ₂	4
Porasil C	Pruvost et al., 1999	30	-94	100	60	5
Unibeads 2S	Bulsiewicz et al., 1998	30	-52	110	50 N ₂	4
Tenax	Connan et al., 1996	30	-100	200	15 N ₂	30
Tube inox creux de 0,75 mm de diamètre	Tanua, 1997	40	-150	100	5 bars N ₂ +0.5%H ₂	8
Carboxen 1000+1003+carbotrap (60-80 mesh)	Wang et Chen, 2001	20	20	250	20 mL/s He	25

Tableau 4 : Principaux pièges utilisés et conditions de piégeage/désorption associées, pour l'analyse des CFC et COV (composés organiques volatiles) à l'état de traces (pmol/kg) dans l'eau.

La nature des molécules à analyser conditionne le type de support du piège, ainsi que les températures et les débits de piégeage/désorption. Les molécules les plus légères comme l'oxygène, le protoxyde d'azote, ne seront de préférence pas retenues sur le piège, afin de ne pas interférer sur le chromatogramme, avec le CFC-12 notamment.

Le piège utilisé dans notre étude est un tube inox de diamètre externe 1/16^e de pouce et de 7 cm de long, rempli de Porasil C. Le piégeage est réalisé à -100 °C (bain d'éthanol refroidi par un groupe froid) et la désorption à +100°C (bain d'eau bouillante). Le débit de dégazage est de 80 mL/min. Le temps de dégazage est de 10 min par échantillon.

2.2. Conditions chromatographiques

L'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse (CPG) permet la séparation, puis l'identification et la quantification des molécules gazeuses, qui nous intéressent ici. Leur faible poids moléculaire et leur point d'ébullition relativement bas (tableau 1) les rendent très adaptés à ce type d'analyse. De plus, l'utilisation d'un détecteur à capture d'électrons (ECD), spécifique des composés halogénés, permet d'atteindre des limites de détection de l'ordre de 10⁻¹⁵ mol/L dans l'air.

2.2.1. Choix de la colonne de chromatographie

Le nombre de molécules recherchées, ainsi que leur nature, influenceront sur le type de colonne de chromatographie (capillaire ou remplie), sur le gradient de température du four de colonne et le débit de gaz vecteur. De plus, l'utilisation d'une pré-colonne et d'une vanne automatique entre cette dernière et la colonne, permet une première séparation « grossière » des molécules gazeuses dans le but de n'injecter sur la colonne de chromatographie que les molécules recherchées (les molécules les plus lourdes évacuées du système en sortie de précolonne). Le temps d'injection dans la colonne sera ainsi un facteur important.

La technique de référence, est celle mise au point par Bullister et Weiss (1988) sur le dosage

du CFC-11 et du CFC-12 dans l'eau de mer, par CPG/ECD sur colonne remplie. L'utilisation de ce type de colonne permet l'introduction de volume de gaz important, provenant du piège. Elle n'offre toutefois pas toujours la résolution nécessaire en cas d'analyse multicomposants. L'intérêt croissant de l'utilisation de multiples traceurs (CFCs, CCl₄, SF₆) nécessite des séparations chromatographiques plus performantes. L'utilisation de colonnes capillaires peut alors être préférée. Les principaux travaux utilisant ce type de colonne sont présentés dans le tableau 5.

Auteurs	Gaz vecteur	Pré-colonne	Colonne	-Température - Durée - Débit	Temps d'injection
Bulziewicz et al., 1998	N ₂	Carbograph 1AC, DE=0,8mm L=10cm	DB-VRX, DI=0,45mm L=75m	- 40 à 140 °C. - 12 min - 5,5 mL/min	60s
Connan et al., 1996	N ₂	Aucune	CPsill8, L=50m, DI=0,32mm, EP=5µm	- 40 à 160°C - 12 mn	
Tanhua, 1997	N ₂ +0,5 %H ₂	DB624 L=4m DI=0,53µm, EP=3µm	DB624, L=75m, DI=0,53µm, EP=3µm	- 70°C - 12 min - 8 mL/min	15s environ
Pruvost et al., 1999	N ₂	CP-Sil 13CB DI= 0,53 mm, EP=2µm, L=1,6m	DB624, L=75m, DI=0,53mmn EP= 3µm	- 70°C - 14 mn - 5,8 mL/min	60s

Tableau 5: détails des paramètres chromatographiques des méthodes de dosage des CFCs (CFC-11, CFC-12, CFC-113,) et du CCl₄, basées sur la séparation des composés sur une colonne capillaire. DI : diamètre interne ; EP : épaisseur du film de phase ; L : longueur.

L'utilisation d'une colonne capillaire de gros diamètre (0,53 mm) aussi appelée « Megabore », est intéressante car elle offre un bon compromis entre le volume injectable (important dans le cas du « purge and trap ») et la qualité de la résolution chromatographique. **Pour notre étude, nous utilisons des colonnes identiques à celles utilisées par Pruvost (Pruvost et al., 1999). Le débit de gaz vecteur est fixé à 6 mL/min et le temps d'injection à 1,3 min.**

2.2.2. Détection

La détection est réalisée par un détecteur à capture d'électrons (ECD), qui est extrêmement sensible aux composés halogénés. Ces composés (très avides d'électrons) modifient le courant circulant dans le détecteur par capture des électrons produits par la source ⁶³Ni. Afin d'être efficace, ce détecteur doit être chauffé à 300°C environ. La réponse de ce type de détecteur peut ne pas être linéaire, et semble être très sensible aux changements de certains paramètres comme la pureté et le débit de gaz vecteur, la température du four. La calibration doit ainsi être réalisée le plus fréquemment possible (en général tous les jours) afin d'assurer la justesse et la fidélité (répétabilité et reproductibilité) des résultats.

2.3. Calibration

La calibration est le plus souvent réalisée à l'aide d'un standard d'air atmosphérique, calibré par rapport à un standard gravimétrique. Plusieurs laboratoires ont développé et conservé des

standards de CFCs et CCl₄ : Oregon Graduate Institute, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization (CSIRO), Scripps Institution of Oceanography (SIO).

Le département Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory (CDML) de la NOAA, réalise et entretient des standards primaires de composés atmosphériques comme les CFCs, les HFCs et les HCFCs. Ces standards primaires permettent de calibrer des standards d'air (secondaires ou tertiaires) qui seront utilisés par les laboratoires pour calibrer leur chaîne d'analyse.

Les caractéristiques du standard secondaire utilisé pour cette étude sont présentées dans le tableau 6.

Composé	Concentration	Ecart type	Echelle
N ₂ O	319,16 ppb	0,14	2000
CFC-12	539,8 ppt	1	2001
CFC-11	256,0 ppt	0,9	1992
CFC-113	81,3 ppt	0,3	2003
CH ₃ CCl ₃	23,2 ppt	0,1	2003
CCl ₄	95,3 ppt	0,3	1996
SF ₆	5,76 ppt	0,05	2000
CHCl ₃	10,6 ppt	0,1	1992

Tableau 6 : caractéristiques du standard d'halocarbonés utilisés pour cette étude (source HATS/CDML/NOAA, Bardley Hall).

La calibration du système chromatographique est réalisé par injection successives, via le piège du PT, de plusieurs (5 à 8) volumes précis de standard. Le nombre de moles injectées est calculé à l'aide de la loi de Henry ($PV = nRT$), fonction donc de la pression atmosphérique et de la température. La droite de calibration relie l'aire des pics chromatographiques aux nombres de moles injectées. Une validation de l'étalonnage est présentée au paragraphe V-1.

3. Prélèvements et échantillonnage.

Les très faibles concentrations en CFCs et CCl_4 (pmol/L) dans les eaux souterraines imposent d'utiliser une stratégie de prélèvement bien élaborée ainsi qu'une technique bien maîtrisée en termes de matériaux utilisés, de purge des puits, de débits de pompage, de recueillement et de conservation des échantillons. En effet, les sources de contamination sont nombreuses, il importe alors de les déterminer afin de s'en affranchir.

3.1. Pompage et purge des puits

Le prélèvement d'eau souterraine est réalisé la plupart du temps au travers de piézomètres installés sur le site à étudier. De diamètre et de longueur variable, ils traversent l'aquifère et l'eau qui les remplit est sensée être représentative de celle de l'aquifère. La problématique de l'analyse repose sur la représentativité de l'échantillonnage, afin de comprendre le phénomène étudié : circulation, vitesse, datation, pollution... .

La purge des forages est préconisée par la plupart des auteurs afin de prélever une eau non stagnante (Barcelona et Helfrich, 1986 ; Busenberg et Plummer, 1992 ; Katz et al., 1995 ; Cook et al., 1995 ; Spurlock et al., 2000). Les CFC peuvent être échantillonnées après la purge de 2 à 15 fois le volume des puits selon les auteurs, jusqu'à la stabilisation des paramètres physico-chimiques.

Nous avons testé l'influence de la purge des puits, dans une zone de recharge homogène, sur le site de Kerrien (29). Quatre piézomètres de profondeur croissante (6, 8, 10 et 15m) ont été échantillonnés pour une analyse de CFC avant et après la purge. Les trois premiers puits ont été vidés entièrement par pompage (pompe MP1) et n'ont retrouvé leur niveau piézométrique qu'au bout de deux heures environ. Celui de 15 m n'a pas pu être vidé, environ 3 volumes du puits ont été vidangés. La figure 4 présente les résultats des analyses des CFC.

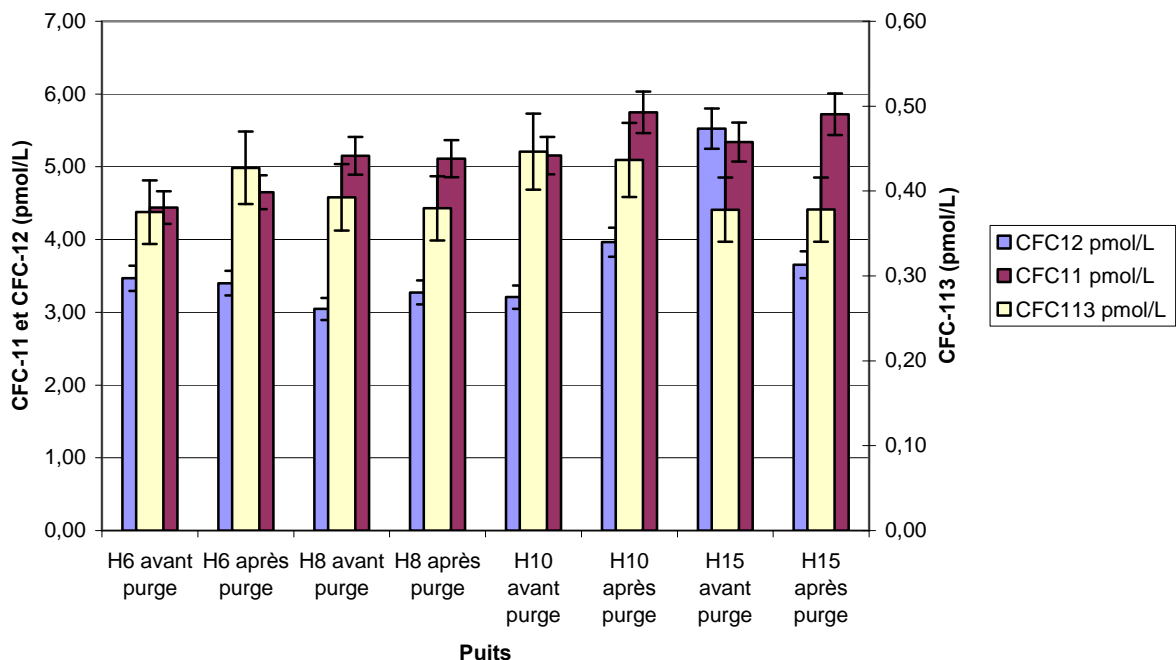


Figure 4 : Résultats des analyses CFC sur 4 puits avant et après purge.

L'influence de la purge est significative sur deux puits (H10 et H15) en CFC-12 uniquement. Ces résultats sont en accord avec les précédentes études sur ce sujet (Barcelona et Helfrich, 1986 ; Gibbs et Imbrigiotta, 1990), à savoir que la purge des puits ne permet pas d'éliminer les incertitudes sur la représentativité de l'échantillon. Une connaissance préalable de

l'hydrogéologie du site et des conductivités hydrauliques peuvent permettre d'améliorer l'échantillonnage.

En milieu homogène, dont les caractéristiques hydrogéologiques sont inconnues, nous avons décidé donc systématiquement de purger les puits trois fois leur volume si possible.

Dans le cas des milieux cristallins fracturés, qui nous concernent principalement (site de Ploemeur (56) et Betton (35) notamment), les circulations sont localisées au niveau de fractures, à des débits qui peuvent être importants (quelques m³/h, voire quelques centaines de m³/h). Dans ce cas, la purge des puits est impossible et inutile. Le prélèvement sera alors réalisé par une pompe ou un préleveur mécanique, placé au niveau de la fracture. Dans le cas où également les connaissances sur les arrivées d'eau sont insuffisantes, il est préférable de pomper pendant quelques heures au niveau de la fracture, de mesurer la stabilité des paramètres physico-chimiques (T°, Conductivité, pH, ...) et de prélever ensuite à intervalles réguliers les échantillons pour une analyse des CFC.

3.2. Matériel de pompage

Le matériel de pompage comprend généralement une pompe, placée au niveau de la fracture reliée à un tuyau qui permet de remonter à la surface l'eau pompée. Les pompes les plus citées dans la littérature sont les marques Grunfoss (MP1), Keck et Fultz. Ces pompes ne semblent pas contaminer les échantillons en CFC.

Le tuyau dans lequel circule l'eau ne doit également pas contaminer l'eau à analyser. Les tuyaux en PTFE sont aujourd'hui utilisés par de nombreux auteurs (Dunkle et al., 1993 ; Katz et al., 1995 ; Szabo et al., 1996). D'autres utilisent des tuyaux en Nylon[®] (Shapiro et al., 2001) ou en Tygon[®] (Szabo et al. 1996).

Dans notre cas, nous disposons d'une pompe Grunfoss MP1 et d'un tuyau (peu onéreux) en polyéthylène de 100m (photo 2). Ce système de prélèvement a été comparé à l'utilisation d'un préleveur mécanique en acrylique de 2,5L (ISMA, Forbach, France), fermé à la profondeur désirée (photo 3). Le site d'étude est celui de l'aquifère de la commune de Betton, qui présente des eaux très anciennes (datées à plus de 10 000 ans), à priori sans CFC. Les piezomètres sont en PVC, crépinés sur toute leur longueur.



Photo 2 : système de pompage Grunfoss.



Photo 3 : préleveur mécanique (ISMA, Forbach)

Le tableau 7 présente les résultats des concentrations en CFCs et CCl₄, obtenus sur une eau prélevée à 79 m sur le site de la commune de Betton (35), par les deux systèmes.

Echantillon	CFC-12 pmol/L	CFC-11 pmol/L	CFC-113 pmol/L	CCl ₄ pmol/L
P. mécanique	0,32	<LD	<LD	<LD
MP1 t0	0,39	0,28	0,05	3,91
MP1 t+15 min	0,29	0,22	0,03	3,13
MP1 t+30 min	0,38	0,15	0,05	2,22
MP1 t+45 min	0,30	0,17	0,07	1,95
MP1 t+60 min	0,30	<LD	<LD	1,18

Tableau 7 : Comparaison des concentrations en CFC mesurées sur des échantillons d'eau prélevés à l'aide d'un préleveur mécanique et à l'aide d'une pompe MP1 et d'un tuyau en polyéthylène, en fonction du temps de rinçage. LD : Limite de détection (=0,14 pmol/L pour le CFC-11, 0,01 pmol/L pour le CFC-113 et 0,09 pmol/L pour le CCl₄).

Ces résultats indiquent que le préleveur mécanique ne contamine pas les échantillons en CFC et CCl₄. Il apparaît également que la pompe MP1 et le tuyau en polyéthylène ne contaminent plus les échantillons en CFC après une heure de rinçage. Toutefois, des traces de CCl₄ perdurent.

Ces mesures ont été réalisées en milieu cristallin fracturé, avec des débits importants au sein des fractures. Les paramètres physico-chimiques mesurés lors du pompage (T°, Conductivité et pH) sont restés stables pendant toute la durée du pompage, indiquant l'échantillonnage d'une eau homogène. La décroissance des concentrations est uniquement due au rinçage du système de pompage.

Le système de prélèvement mécanique est semblable à celui utilisé en océanographie avec les bouteilles type Niskin. En milieu continental, ce mode de prélèvement n'a jamais été cité dans la littérature. Il possède les avantages de ne pas relarguer de CFCs, d'être peu onéreux et très simple d'utilisation dans le cas d'aquifères fracturés à circulation rapide. Il ne permet toutefois pas la purge des puits, parfois nécessaire. Le volume de rinçage des ampoules d'échantillonnage est également limité (mais suffisant), par rapport au système de pompage.

3.3. Echantillonnage

De nombreux systèmes d'échantillonnages ont été publiés pour la détermination des halogénés à l'état de traces dans les eaux douces ou marines. Les premiers systèmes étaient composés de seringues en verre, remplies sans contact avec l'atmosphère à partir des bouteilles de prélèvements (Bullister et Weiss, 1988). Busenberg et Plummer (1992), préconisaient l'utilisation d'ampoules en verre, scellées à chaud, préalablement rincées et remplies avec l'eau pompée, sans contact atmosphérique. Plus récemment, l'USGS a validé l'utilisation d'un flacon en verre, rempli par débordement et scellé mécaniquement par un joint en polymère et une bague métallique : <http://water.usgs.gov/lab/cfc/sampling/newmethod.htm>.

Le système de prélèvement utilisé pour notre étude est celui développé par Pruvost en 1999 pour les eaux de mer (Pruvost et al., 1999). Il est composé d'une ampoule en verre de 30 mL environ et de deux robinets 3 voies en téflon à chaque extrémité (figure n°3). Ce système a l'avantage d'être très simple d'utilisation, peu onéreux et réutilisable. Les robinets trois voies permettent de rincer en premier lieu le tube de sortie de la bouteille ou de la pompe et dans un deuxième temps de rincer, remplir et fermer l'ampoule sans contact avec l'atmosphère. L'ampoule doit être rincée au moins par trois fois son volume avant fermeture.



Photo n°4 et n°5 : ampoules de prélèvement en verre de 30 mL, en cours de remplissage.

Son inconvénient majeur provient de la limite de conservation qui est estimée à 2 ou 3 jours pour les CFC.

La figure 4, présente l'évolution des concentrations en CFCs et CCl_4 d'échantillons d'une même eau, conservés 4 jours.

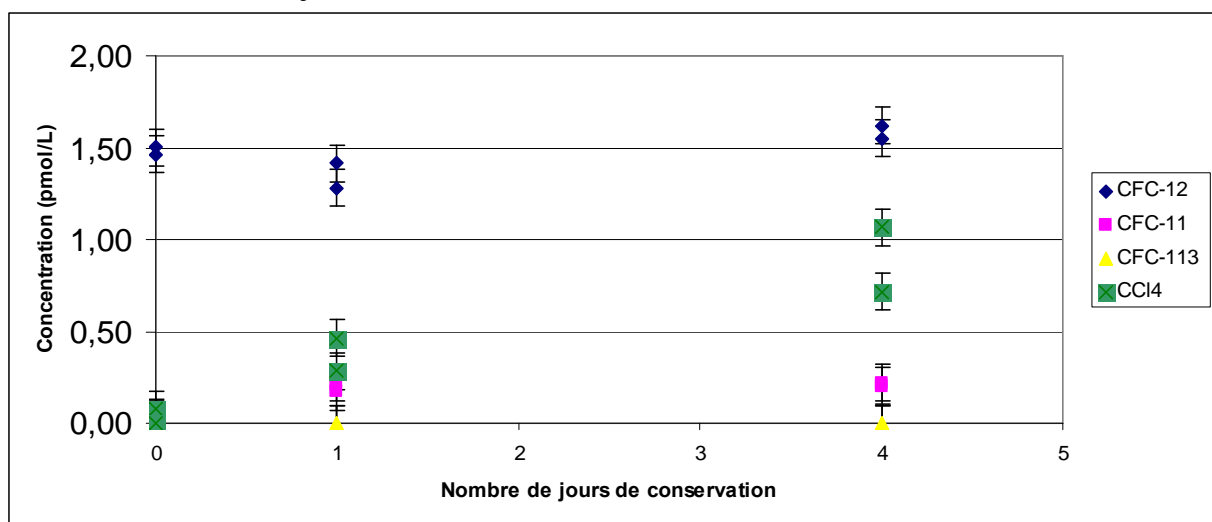


Figure 4 : évolution des concentrations en CFCs et CCl_4 , dans les ampoules en verre.

La contamination en CFCs sur 4 jours est faible, voire non significative pour le CFC-12 et le CFC-113. Pour le CCl_4 , la contamination est plus marquée. Ce composé possède la plus forte solubilité des 4 composés, il est ainsi un bon marqueur de contamination par l'atmosphère.

Au delà de deux jours, il est préférable d'utiliser le système de prélèvement avec tubes de cuivre (Jean-Baptiste et al., 1994), qui permet de conserver les échantillons plusieurs semaines, voire plusieurs mois. La figure 5, présente l'évolution des concentrations en CFCs et CCl_4 , d'une eau échantillonnée en tubes de cuivre, analysée à plusieurs semaines d'intervalle.

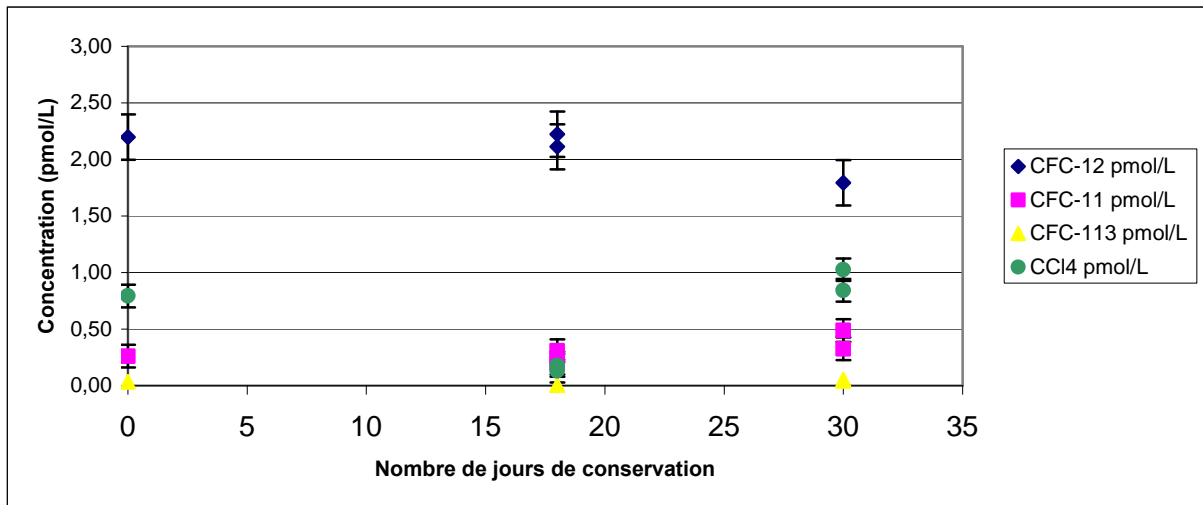


Figure 5 : évolution des concentrations en CFCs et CCl_4 , d'échantillons d'eau homogène, prélevés en tube de cuivre et analysés à plusieurs semaines d'intervalle. La conservation est très bonne pour les CFCs et le CCl_4 .

4. Validation de la méthode.

La validation de la méthode d'analyse repose sur la mesure et le calcul de grandeurs statistiques qui peuvent être évaluées à l'aide de simples tests. Elle repose sur la norme ISO 8466-2 (2001). Nous avons également adopté la méthode préconisée par M. Queffelec, président de la SIER (société internationale d'études et de réalisation) et enseignant au DESS OPEX de Brest.

4.1. Validation statistique de l'étalonnage

La validation statistique de l'étalonnage est présentée ici uniquement sur le CFC-12. Les résultats de validation des autres composés sont présentés en annexe 1.

Cette validation doit permettre d'estimer les incertitudes liées à l'étalonnage lui-même. On s'est attaché ainsi à étudier la linéarité de la méthode de dosage, les limites de détection et de quantification et à estimer les incertitudes associées.

4.1.1. Réalisation de l'étalonnage

La validation de l'étalonnage impose de répéter un certain nombre de fois l'injection de plusieurs volumes du standard, afin d'estimer l'homocédasticité de la méthode (constance des écarts types par niveau de concentrations). Nous avons ainsi injectés 3 fois (n=3) 5 volumes (p=5) du standard. Le tableau 8 présente les résultats obtenus pour le CFC-12. la figure 6 présente la droite d'étalonnage obtenue.

moles	21,5 ^E -15	27,2 ^E -15	38.5 ^E -15	129 ^E -15	242 ^E -15
Aire1	224890	297844	431562	1390546	2550060
Aire2	241097	318240	412783	1427593	2595883
Aire3	255409	288527	450001	1422247	2674009
Yi	240465	301537	431448	1413462	2606650
Si	15269	15196	18609	20025	62672

Tableau 8: résultats de l'étalonnage en trois exemplaires en CFC-12. Yi représente la moyenne des aires et Si l'écart type.

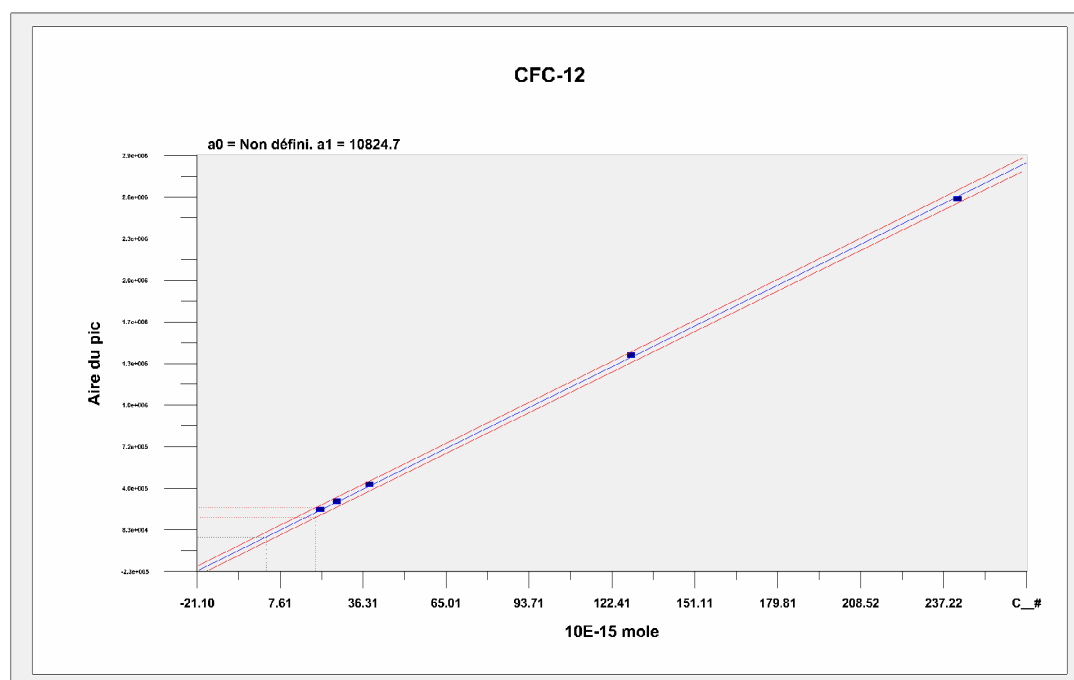


Figure 6 : droite d'étalonnage du CFC-12.

4.1.2. Test d'homogénéité des écarts type. Test de l'homocédasticité.

Ce test permet de vérifier que les écarts types sont indépendants du niveau de concentration. Le test d'homogénéité des écarts type est réalisé à l'aide du test de Bartlett, ou celui de Cochran. Ce dernier permet de ne tester que le plus grand ou le plus petit des écarts types.

Test de Bartlett :

Il consiste à tester la statistique de Bartlett à la valeur théorique du test du χ^2 , à p-1 ddl :

$$E = 6,1085$$

$$\chi^2 (0,05, p-1 \text{ ddl}) = 11,07$$

E est inférieure à la valeur critique de χ^2 , les écarts type sont homogènes, ils sont donc fusionnables. On peut calculer l'écart type moyen s^* ($s^* = (\sum(s_i^2/p))^{1/2}$; p nombre de niveau, ici p=6).

$$S^* = 32059$$

S^* correspond à l'erreur de mesure de l'aire pour le CFC-12.

4.1.3. Calculs des coordonnées de la droite d'étalonnage

Il s'agit ici d'estimer la valeur des paramètres de la droite d'étalonnage (a et b) et de tester leur signification. Le tableau 9 présente les grandeurs calculées dans le tableur Excel, pour l'étalonnage.

Variable	Coefficient	Ecart-Type	t Student	Confiance %	Risque %
Facteur (a1)	1.0824 ^{E19}	5.01 ^{E16}	215,6495	100,00	0,00

Intervalle de Confiance à 95,00 % :

Variable	Coeff	Mini (2,50 %)	Maxi (97,50 %)
Facteur (a1)	1.0824 ^{E19}	1.0685 ^{E19}	1.0964 ^{E19}

Tableau 9 : grandeurs d'étalonnage calculées par le logiciel Lumière.

4.1.4. Test de la linéarité de la droite d'étalonnage

Ce test consiste à vérifier que la variance résiduelle est du même ordre de grandeur que l'erreur de mesure. Il revient à comparer la variance résiduelle sr^2 à $s^{*2}/n^{1/2}$, avec n : nombre de répétition.

Ecart-Type Résiduel Sr :	D.D.L Nur	Ecart-Type de mesure S0	DDL mesure Nu0
14008,9728	4	18509,8140	10
Statistique Calculée $Sr^2/S0^2$	Confiance %	Risque %	
0,5728	31,1278	68,8722	

Tableau 10 : Linéarité de la méthode

L'écart-type (Sr) est du même ordre de grandeur que l'écart-type de mesure annoncé (S0). Le Modèle ajuste correctement la réponse aux points expérimentaux. Les deux estimateurs peuvent être fusionnés. L'étalonnage peut-être considéré comme linéaire, dans la plage de mesure choisie, pour le CFC-12.

4.1.5. Limites de détection et de quantification calculées à l'aide de la droite d'étalonnage.

Les limites de détection et de quantification peuvent être calculées à partir du bruit de fond, d'un blanc analyse ou à l'aide des paramètres de la droite d'étalonnage. Cette dernière méthode donne généralement les estimations les plus élevées car elle prend en compte les incertitudes liées à la régression d'étalonnage.

- **Méthode de la droite d'étalonnage :**

$$LD = tv * Sr / a1 * (1/n0 + 1/n + xm^2/n * var(x))^{1/2}$$

Avec tv: variable de student au degré de liberté choisi, ici tv=n-2 ou np-2 en cas d'homocédasticité ; n0 : nombre de répétition pour chaque mesure (=1) ; xm : moyenne des x.

Pour le CFC-12, nous obtenons :

$$LD = 0,0028 \text{ pmole}$$

Il est commun de calculer alors la LQ de la façon suivante :

$$LQ = 3,33 * LD = 0,0093 \text{ pmole}$$

4.1.6. Prévision et encadrement de la prévision

Il s'agit ici pour une aire donnée, de calculer la concentration obtenue associée à un intervalle de confiance, basé sur l'étalonnage. Cette donnée permet d'estimer l'incertitude, à un niveau donné, de la méthode de mesure.

Aire moyenne mesurée sur un étalon : 1083869 n=3 répétitions

Concentration calculée : 100 fmoles

Incertitude sur la concentration : 3,65 fmoles

Pour un échantillon d'eau de 30 mL :

Concentration calculée : 3,48 pmol/L

Incertitude sur la concentration : 0,13 pmol/L

4.1.7. Grandeurs d'étalonnage validées statistiquement

Le tableau 11 présente les grandeurs d'étalonnage pour les CFC et le CCl₄, obtenues après validation statistique.

Grandeur	CFC-12	CFC-11	CFC-113	CCl ₄
Homocédasticité	oui	oui	oui	non
pente	1,08*10 ¹⁹	1,05*10 ²⁰	2,45*10 ¹⁹	6,45*10 ¹⁹
Linéarité	oui	non	oui	non
Limite de détection (air)	2,8 fmol	4,11 fmol	0,27 fmol	2,6 fmol
Limite de détection (eau, 30 mL)	0,07 pmol/L	0,14 pmol/L	0,01 pmol/L	0,09 pmol/L
Incertitudes en milieu de gamme	100 fmol+/-3,6	50 fmol+/-5,6	20,0 fmol+/-0,4	20 fmol+/-3,7

Tableau 11 : grandeurs d'étalonnage validées statistiquement.

La méthode d'étalonnage n'est pas linéaire pour le CFC-11 sur toute la gamme. Nous traitons donc l'étalonnage en fonction des concentrations des échantillons : une gamme basse concentration et une gamme haute concentration. La méthode ainsi utilisée s'avère linéaire.

La méthode ne s'avère pas homocédastique (homogénéité des écarts types) sur l'ensemble de la gamme d'étalonnage pour le CCl₄. Nous rencontrons en effet une variabilité assez forte pour les mesures de ce paramètre. Celle-ci est sans doute due à sa solubilité plus forte que les CFC et aux concentrations élevées mesurées dans l'air du laboratoire.

4.2. Fidélité de la méthode : répétabilité et reproductibilité

4.2.1. Répétabilité sur un étalon d'air standard

L'injection successive d'un étalon doit permettre d'estimer l'incertitude sur la mesure, uniquement liée au système d'analyse. Un standard atmosphérique a ainsi été injecté 5 fois, via la boucle de calibration de 2 mL. Le standard est donc tout d'abord piégé à froid et injecté en chromatographie après 5 min de piégeage. Le tableau 12 présente les résultats en aire pour chaque composé, ainsi que les statistiques de répétabilité associées.

	CFC-12	CFC-11	CFC-113	CCl4
aire1	734314	2072274	219574	272968
aire2	711399	2082354	214034	267921
aire3	703691	2053427	208366	303354
aire4	718249	2045540	215448	315727
aire5	705154	2062684	210318	349785
m	714561	2063256	213548	301951
s	12454	14636	4400	33459
CV%	2	1	2	11
inc +/-	15464	18173	5464	41544

Tableau 12 : résultats du test de répétabilité d'un étalon d'air standard.

Le coefficient de variation est faible pour les CFCs. Pour le CCl₄, le coefficient de variation indique une plus grande variabilité de la mesure.

4.2.2. Répétabilité sur l'eau

La répétabilité de la méthode a été évaluée par le prélèvement et l'analyse de 10 échantillons d'eau prélevés successivement par pompage. Le forage utilisé est celui du site de Beaulieu, à Rennes dont l'arrivée d'eau principale est située à 27,5 m. L'homogénéité de l'eau prélevée était vérifiée par la mesure en continu de la température et de la conductivité de l'eau échantillonnée. Les résultats statistiques sont présentés au tableau 13.

	CFC-12 pmol/L	CFC-11 pmol/L	CFC-113 pmol/L	CCl4 pmol/L
moyenne	1,02	1,34	0,20	5,20
écart type	0,17	0,19	0,04	0,94
cv %	16,2	14,2	19,3	18,2
incertitude (95%)	0,12	0,13	0,03	0,67
Age estimé	1974	1969	1980	1976
Incertitude (95%)	1	1	2	3

Tableau 13: résultats de l'étude de la répétabilité de la méthode de dosage des CFC, réalisée sur 10 échantillons prélevés successivement sur un forage de Beaulieu (Rennes) à 27,5m. Les âges ont été calculés avec une température de recharge de 12°C.

Les incertitudes sur les âges sont faibles pour les quatre composés.

4.2.3. Reproductibilité

La reproductibilité de la méthode a été évaluée par le prélèvement et l'analyse d'échantillons d'eau, prélevés sur un même forage à trois reprises, à plusieurs semaines d'intervalle. Le tableau 14 présente les résultats des dosages. Le forage échantillonné est Pz2 à 10 m de profondeur, situé sur le site de Betton (35). Les mesures de conductivité et de température de l'eau échantillonnée sont homogènes pour les trois dates, indiquant la présence d'une eau chimiquement stable.

Date	CFC-12(pmol/L)	CFC-11 (pmol/L)	CFC-113 (pmol/L)	CCl4 (pmol/L)
14/01/05	3,83	2,65	0,15	0,17
	4,29	2,55	0,13	0,43
25/11/04	3,98	2,43	0,16	0,59
	3,34	2,62	0,16	0,74
18/11/04	3,94	2,62	0,16	0,51
	3,88	2,71	0,19	0,34
S repro	0,34	0,10	0,02	0,2
CV repro %	9	4	12	46

Tableau 14: résultats de la reproductibilité de la méthode de dosage des CFC mesurée sur l'eau d'un forage échantillonné à trois reprises. S repro représente l'écart type de reproductibilité.

La reproductibilité obtenue est de bonne qualité pour les CFCs. La mesure du CCl₄ semble plus difficile à maîtriser.

4.2.4. Justesse

La mesure de la justesse de la méthode consiste à vérifier l'exactitude du dosage sur un échantillon référence dont les concentrations sont connues. Il n'existe pas de référence de ce type pour les CFCs. Nous avons donc utilisé un échantillon d'eau sans CFCs prélevé sur le site de Betton (35), dans lequel nous avons fait buller notre standard d'air. Connaissant les concentrations en gaz et la température de l'eau lors du bullage, nous avons pu estimer les concentrations en gaz dissous de l'eau. Le tableau 15 présente les valeurs théoriques et les résultats obtenus.

	CFC-12	CFC-11	CFC-113	CCl ₄
Concentration théorique pmol/L	1,90	3,38	0,31	3,86
Concentration mesurée pmol/L	2,02	3,11	0,31	5,52
Saturation %	106	92	100	143

Tableau 15 : résultats de la mesure de la justesse de la méthode de dosage.

Les écarts à la saturation sont inférieurs à 10% sauf pour le CCl₄. L'air ambiant du laboratoire d'analyse est contaminé en CCl₄. Il peut alors avoir contaminé l'échantillon lors du bullage, ce qui peut expliquer la surconcentration observée. La méthode peut être considérée comme juste pour les CFCs.

5. Conclusion

Les chlorofluorocarbones 11, 12 et 113 et le tétrachlorure de carbone sont utilisés comme outils de datation des eaux continentales depuis une trentaine d'années. Ces composés atmosphériques se dissolvent en effet dans les eaux de surface en fonction de leur concentration atmosphérique et de la température de recharge. Les concentrations observées sont de l'ordre de quelques picomoles par litre d'eau. Ceci impose d'utiliser une technique de prélèvement, d'échantillonnage et de d'analyse très performante. La technique de prélèvement par pompage présentée dans ce cahier permet d'échantillonner l'eau sans contamination après rinçage du système pendant une heure. Elle permet également de s'assurer de l'homogénéité et de la stabilité de l'eau prélevée. Le prélèvement à l'aide du préleveur ISMA, est adapté aux forages dont les circulations sont connues et les flux importants. Le stockage en ampoule en verre fermée à l'aide de robinets trois voies en téflon®, permet de conserver les échantillons pendant trois jours maximum. Pour des temps de conservation plus longs, il est préférable d'utiliser les tubes en cuivre fermés par des pinces. La technique de dosage développée ici, s'est inspirée de celle développée par l'équipe de Pierre Le Corre, à l'IUEM de Brest. Elle permet dans les cas favorables d'obtenir des incertitudes de datation de l'ordre de 1 à 2 ans. Cette méthode a été utilisée lors des travaux de thèse de Virginie Ayraud (2005), appliquée à la détermination des temps de résidence des eaux souterraines en milieu hétérogène. La principale difficulté dans l'utilisation de ces composés provient des contaminations en CFC de certains sites. Des sursaturations en gaz sont en effet parfois remarquées sur quelques sites, ce qui ne permet pas d'effectuer de datation. De plus, les concentrations en CFC stagnent depuis les années 1990, voire diminuent légèrement aujourd'hui. Les incertitudes de datation sont ainsi assez grandes pour des eaux récentes. L'utilisation d'autres composés, comme l'hexafluorure de soufre (SF_6), dont les concentrations augmentent fortement depuis 1980, devrait permettre une datation précise des eaux récentes. Un développement technologique doit être mis en place afin de doser ce composé dont la concentration est 100 fois plus faible que celle des CFC.

6. Bibliographie

- Ayraud V., 2005. Détermination du temps de résidence des eaux souterraines: Application au transfert d'azote dans les aquifères fracturés hétérogènes. Thèse de 3eme cycle. Rennes.
- Barcelona M.J., Helfrich J.A., 1986. Well construction and purging effects on ground-water samples. *Environ. Sci.technol.*, 20 (11), 1179-1184.
- Bu X., Warner M.J., 1995. Solubility of chlorofluorocarbon 113 in water and seawater. *Deep Sea Research*, 42, 1151-1161.
- Bullister, J.L., Weiss R.F., 1988. Determination of CCl₃F and CCl₂F₂ in seawater and air. *Deep-sea Research*. 35 : 839-853.
- Bullister J.L., Wisegarver D.P., 1998. The solubility of carbon tetrachloride in water and seawater. *Deep-sea research I*, 45, 1285-1302.
- Bulsiewicz K., H. Rose, O. Klatt, A. Putzka, Roether W.. 1998. A capillary-column chromatographic system for efficient chlorofluorocarbons measurement in ocean waters. *J. Geophys. Res.* 103 : 15,959, 15,970.
- Busenberg, E., Plummer L.N., 1992. Use of chlorofluorocarbons (CCl₃F and CCl₂F₂) as hydrologic tracers and age-dating tools: the alluvium and terrace system of Central Oklahoma. *Water Resour. Res.* 28 : 2257-2283.
- Connan O., Le Corre P., Morin P., 1996. Analyse de composés halocarbonés volatils dans l'eau de mer : extraction par un système de *purge and trap*, dosage par chromatographie en phase gazeuse. *Analisis*, 24, 55-59
- Cook, P.G., Solomon D.K., 1995. Transport of atmospheric trace gases to the water table : implications for groundwater dating with chlorofluorocarbons and Krypton-85. *Water. Resour. Res.* 31 : 263-270.
- Dunkle, S.A., L.N. Plummer, E. Busenberg, P.J. Phillips, J.M. Denver, P.A. Hamilton, R.L. Michel, Coplen T.B., 1993. Chlorofluorocarbons (CCl₃F and CCl₂F₂) as dating tools and hydrological tracers in shallow groundwater of the Delmarva Peninsula, Atlantic Coastal Plain, U.S. *Water Resour. Res.* 29 : 3837-3860.
- Gammon R.H., Cline J., Wisegarver D., 1982. Chlorofluoromethanes in the Northeast Pacific Ocean : Measured vertical distributions and application as transient tracer of upper ocean mixing. *J. Geophys. Research*, 87(C12), 9441-9454.
- Hayman G.D., Derwent R.G., 1997. Atmospheric chemical reactivity and ozone forming potentials of potential CFC replacements. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 327-336.
- Höhener P., Werner D., Balsiger C., Pasteris G., 2003. Worldwide occurrence and fate of chlorofluorocarbons in groundwater. *Critical Reviews in Environmental Science and technology*, 33(1), 1-29.
- Jean-Baptiste P., Messias M.J., Alba C., Charlou J.L., Bougault H. 1994., A simple copper-tube sampler for collecting and storing seawater for post-cruise CFC measurements. *Deep-sea Research I*, 41(9) 1361-1372.

Katz B.G., Lee T.M., Plummer L.N., Busenberg E., 1995. Chemical evolution of groundwater near a sinkhole lake, northern Florida 1. Flow patterns, age of groundwater, and influence of lake water leakage. *Water Res. Res.*, 31(6), 1549-1564.

Lovelock J.E., 1963. Electron absorption detectors and technique for the use in quantitative and qualitative analysis by gas chromatography. *Analytical chemistry*, 35(4), 474-481.

Lovelock J.E., 1971. Atmospheric fluorine compounds as indicators of air movements. *Nature*, 230, 379.

Lovelock J.E., Maggs R.J., Wade R.J., 1973. Halogenated hydrocarbons in and over the Atlantic. *Nature*, 241, 194-196.

Norme ISO 8466-2, 2001. Water quality - Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics - Part 2: Calibration strategy for non-linear second-order calibration functions.

Oster, H., C. Sonntag, Munnich, K.O., 1996. Groundwater age dating with chlorofluorocarbons. *Water Resour. Res.* 32 : 2989-3001.

Pruvost J., O. Connan, Y. Marty, Le Corre P. 1999. A sampling device for collection and analysis of volatile halocarbons in coastal and oceanic waters. *Analyst*. 124 : 1389-1394.

Shapiro A.M., 2001. Effective matrix diffusion in kilometer-scale transport in fractured crystalline rock. *Water Resources Research*, 37(3), 507-522.

Smethie W.M. Jr, Chipman D.W., Swift J.H., Koltermann K.P. 1988. Chlorofluoromethanes in the arctic Mediterranean seas: evidence for formation of bottom water in the Eurasian basin and deep-water exchange through arm strait. *Deep-sea Research*, 35 (3), 347-369.

Spurlock F., Burow K., Dubrovsky N. 2000. Chlorofluorocarbons Dating of herbicide-containing well waters in Fresno and tulare counties, California. *J. Environ. Qual.* 29 : 274-483.

Swinnerton J.W., Linnenbom V.J., 1967. *J. Gas Chromatogr.* A 5, 70.

Szabo Z., Rice D.E., Plummer L.N., Busenberg E., Drenkard S., Schlosser P., 1996. Age dating of shallow groundwater with chlorofluorocarbons, Tritium/Helium 3 and flow path analysis, southern New Jersey coastal plain. *Water Resources Research*, 32(4), 1023-1038.

Tanua T., 1997. Halogenated substances as marine tracers. Ph.D. Thesis, Goteborg University, Goteborg.

Thompson G.M., Hayes J.M., Davis S.N., 1974. Fluorocarbon tracers in hydrology. *Geophys. Res. Lett.*, 1(4), 177-180.

Thompson G.M., Hayes J.M., 1979. Trichloromethane in ground water : a possible tracer and indicator of groundwater age. *Water Resour. Res.*, 15, 546-554.

Vollmer M.K., Weiss R.F., 2002. Simultaneous determination of sulfur hexafluoride and three chlorofluorocarbons in water and air. *Marine Chemistry*, 78, 137-148.

Walker S.J., Weiss R.F., Salameh P.K., 2000. Reconstructed histories of the annual mean atmospheric mole fractions for halocarbons CFC-11, CFC-12, CFC-113 and carbon tetrachloride. *J. Geophys. Res.*, 105, 14285-14296.

Wallace D.W.R., Moore R.M., 1985. Vertical profiles of CCl₃F (f-11) and CCl₂F₂ (f-12) in the central arctic ocean basin. *J. Geophys. Res.*, 90, 1155-1166.

Wang J.L., Chen W.L., 2001. Construction and validation of automated purge-and-trap-gas chromatography for the determination of volatile organic compounds. *J. Chromat. A*, 927, 143-154.

Weiss R.F., Price B.A., 1985. Nitrous oxide solubility in water and seawater. *Marine chemistry*, 8, 347-359.

Wilson G.B., McNeill G.W., 1997. Noble gas recharge temperature and the excess air component. *Applied Geochemistry*, 12, 747-762.

World Meteorological Organization (WMO), The Montreal Protocol on substances that deplete the ozone layer, *WMO Bull.*, 37, 94-97, 1988.