

Lignes Directrices

Eaux de consommation et Eaux de loisirs

RÉFÉRENCE : ANSES/LHN/LD-EMN - Version 01

Octobre 2014

Analyse des eaux gazeuses et des eaux minérales naturelles

Laboratoire d'Hydrologie de Nancy

Laboratoire national de référence "Eaux de consommation et eaux de loisirs"

Le présent document est, sous forme électronique, mis à la disposition des utilisateurs. Ce document est la propriété de l'Anses. Toute reproduction, qu'elle soit totale ou partielle, n'est autorisée qu'à la condition expresse que la source soit citée, par exemple en faisant mention de sa référence (incluant sa version et année) et de son titre.



Historique

Des lignes directrices peuvent être versionnées afin de prendre en compte des modifications.

Une modification est considérée comme majeure dès lors qu'elle concerne des parties clés ou le fond même du document, dont la prise en compte est susceptible d'améliorer significativement la portée ou le résultat de la pratique. Une modification majeure induit en général des adaptations importantes.

Une modification est considérée comme mineure si elle apporte des précisions utiles ou pratiques, reformule les propos pour les rendre plus clairs ou plus précis, rectifie des erreurs bénignes.

Le tableau ci-dessous récapitule l'historique des versions de la présente méthode.

Version	Type de modification	Date	Principales modifications
V1		Octobre 2014	Version initiale



Sommaire

1	Contexte	4
2	Modalités de rédaction des lignes directrices.....	6
2.1	Examen documentaire	6
2.2	Echanges avec les laboratoires et différents organismes	7
2.3	Essais inter laboratoires.....	7
3	Recommandations analytiques.....	7
3.1	Validation de méthode	7
3.2	Méthodes d'analyses a mettre en œuvre	7
3.2.1	Analyses chimiques	7
3.2.2	Analyses microbiologiques.....	11
3.2.3	Paramètres spécifiques à la réglementation relative aux eaux carbogazeuses et aux eaux minérales naturelles	11
4	Bilan des essais inter laboratoires en eaux minérales naturelles.....	13
5	Conclusions et recommandations.....	13



1 Contexte

Les méthodes d'analyses mises en œuvre par les laboratoires pour des matrices d'eau dite « atypique », telles que les eaux gazeuses ou certaines eaux minérales naturelles, sont souvent identiques à celles pratiquées pour la matrice « eaux douces ».

Toutefois, pour les analyses chimiques, ces matrices atypiques n'entrent pas dans le domaine d'application des normes de l'association française pour la normalisation (AFNOR) et ne sont pas incluses dans les matrices telles que définies par le comité français d'accréditation (COFRAC) à savoir eaux douces, eaux résiduaires, eaux salines et saumâtres. Certaines difficultés analytiques peuvent être rencontrées.

Les modalités de réalisation des analyses sur ce type de matrice par les laboratoires agréés assurant le contrôle sanitaire des eaux doivent donc être davantage encadrées.



La figure 1 schématise les contextes réglementaire et normatif pour l'analyse des échantillons d'eau minérale naturelle ou d'eau destinée à la consommation humaine par des laboratoires agréés par le ministère chargé de la santé pour le contrôle sanitaire des eaux.

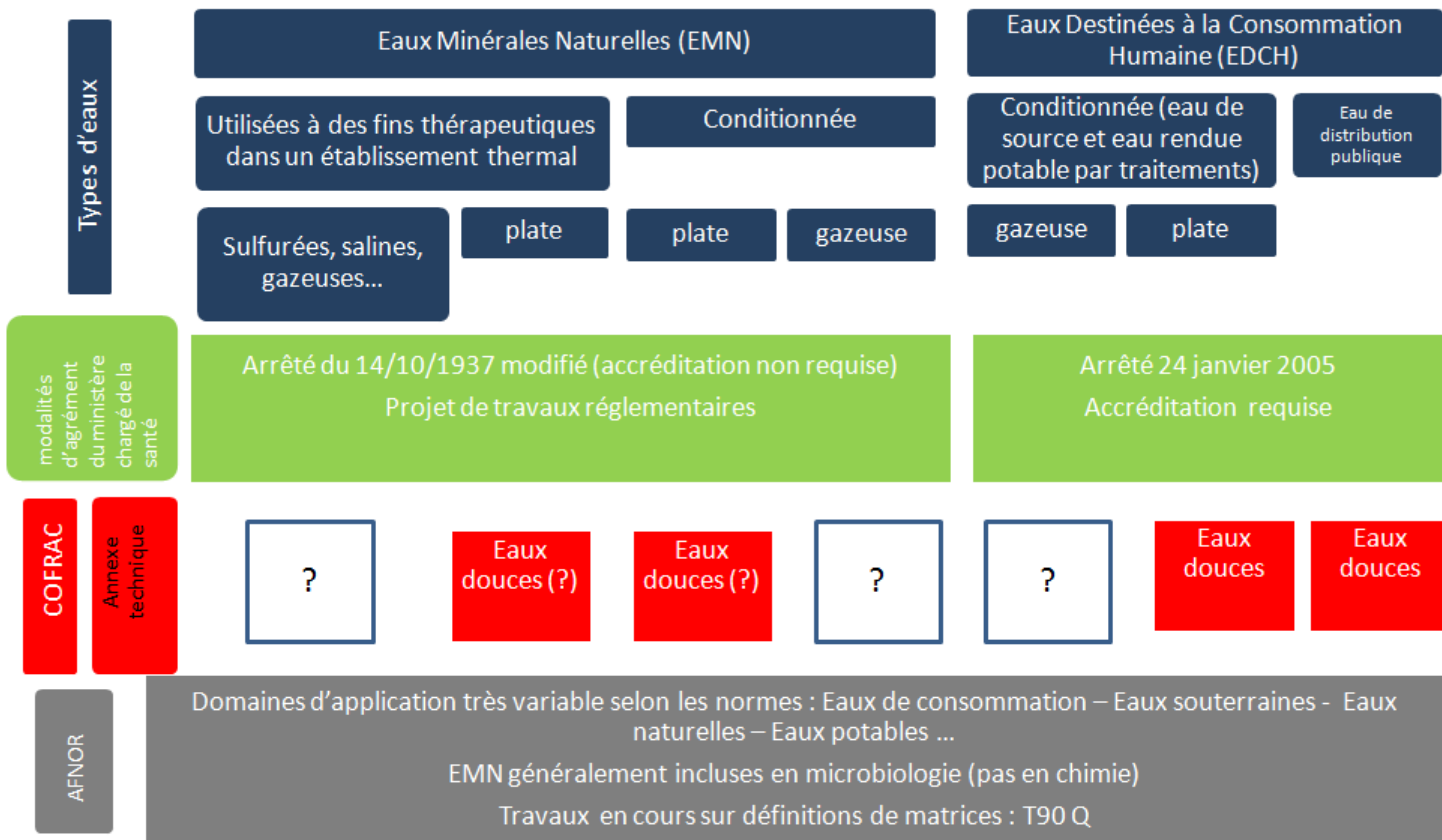


Figure 1 : Contextes réglementaire et normatif pour l'analyse des échantillons d'eau minérale naturelle ou d'eau destinée à la consommation humaine

Une classification de ces matrices atypiques peut être définie notamment à partir de l'arrêté du 14 mars 2007 modifié (relatif aux critères de qualité des eaux conditionnées, aux traitements et mentions d'étiquetage particuliers des eaux minérales naturelles et de source conditionnées ainsi que de l'eau minérale naturelle distribuée en buvette publique), en tableau 1 ci-après :

**Tableau 1: Classification des matrices atypiques**

Matrice	Mention d'étiquetage (Arrêté du 14/03/2007 modifié)	Caractéristiques
Eau carbogazeuse	« Eau acidulée »	CO ₂ > 250 mg/L
Eau fortement minéralisée (incluant les eaux salines)	« riche en sels minéraux »	Résidus secs 180°C > 1500 mg/L (ou par analogie conductivité > 2000 µs/cm)
Eau sulfurée	/	Présence de sulfures

Les eaux fortement minéralisées englobent notamment des eaux minérales naturelles embouteillées (résidus sec 180°C > 1500 mg/L) et des eaux minérales naturelles utilisées à des fins thérapeutiques dans un établissement thermal, et dont certaines présentent de très fortes salinités.

Les eaux sulfurées concernent les eaux minérales naturelles utilisées à des fins thérapeutiques dans un établissement thermal, et non les eaux embouteillées.

2 Modalités de rédaction des lignes directrices

L'état de l'art de la profession vis-à-vis de l'analyse de ces matrices « atypiques », a été évalué à partir d'une recherche bibliographique, des échanges avec d'autres laboratoires ou organismes, et d'essais inter laboratoires.

2.1 Examen documentaire

L'examen documentaire a concerné principalement :

- Les normes en vigueur au sein de l'AFNOR ;
- L'examen de recueils analytiques tels que le Rodier, Standard Method, US-EPA ;
- La recherche d'articles scientifiques ;
- Les travaux normatifs de la commission T 91 G « eaux marines ».



2.2 Echanges avec les laboratoires et différents organismes

Des échanges téléphoniques et courriels sur les difficultés analytiques liées à ces matrices « atypiques » ont également eu lieu avec différents experts et laboratoires bénéficiant d'un retour d'expérience dans ce domaine

2.3 Essais inter laboratoires

Les résultats des essais inter laboratoires de 2009 et 2012 organisés par le LHN sur des matrices carbo-gazeuses ont également été utilisés pour établir les recommandations.

3 Recommandations analytiques

3.1 Validation de méthode

Les eaux minérales naturelles n'entrant pas dans le domaine d'application des normes AFNOR pour les analyses chimiques, il est nécessaire de valider les méthodes d'analyses selon le protocole complet de la norme NF T 90-210¹, en incluant des essais d'exactitude par dopage dans les différents types de matrices.

Pour les eaux conditionnées, ces essais peuvent être réalisés dans des eaux de grande consommation de type Perrier / Saint Yorre pour les eaux carbo-gazeuses ou Hépar / Contrex dans le cas des eaux plates, sous réserve que les eaux à analyser aient des caractéristiques voisines des eaux choisies pour la validation. Dans tous les cas, le laboratoire devra justifier son choix.

Dans le cas des eaux minérales naturelles utilisées à des fins thérapeutiques dans un établissement thermal, il n'est pas possible de préconiser une eau représentative pour réaliser les essais de validation. Le laboratoire devra réaliser ces essais de validation sur des matrices pertinentes et représentatives et justifier son choix. Le laboratoire devra également identifier pour les différents types d'eaux analysées, les principales sources d'interférences en fonction des méthodes mises en œuvre.

3.2 Méthodes d'analyses à mettre en œuvre

3.2.1 Analyses chimiques

Il est conseillé de filtrer les échantillons sur le terrain, en particulier pour les eaux riches en fer, afin de limiter les risques de co-précipitations avec d'autres éléments tels que les phosphates.

¹ Norme NF T 90-210, mai 2009, Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire



➤ **Eaux carbo-gazeuses**

Pour les paramètres pH, conductivité, alcalinité, Composés Organiques Volatils, potentiel redox et gaz dissous (O₂, CO₂):

- Aucun dégazage ne doit être réalisé avant analyse ;
- **pH, conductivité, potentiel redox, oxygène dissous** : les mesures doivent être réalisées in situ, les délais de stabilisation des électrodes sont généralement plus longs que sur les eaux plates ;
- **TAC, CO₂, COV** : les prises d'essais doivent être réalisées par pesée et non par volumétrie pour éviter un biais lors de l'aliquotage ;
- **CO₂** : il doit être dosé in situ ou à défaut dans les 24 heures suivant le prélèvement par dosage en retour et blocage sur le terrain (voir NF T 90-011²) ;
- **Alcalinité** : elle doit être dosée de préférence in situ ou à défaut dans les 24 heures suivant le prélèvement en utilisant un flacon complètement rempli (bouchon émeri par exemple) ;
- **COV** : une attention particulière doit être apportée à l'analyse des COV. L'aliquotage doit être réalisé très rapidement, éventuellement dans un flacon contenant un carbonate de potassium (cf NF ISO 11423-1³).

Pour les autres paramètres :

- Il est préconisé de procéder à un **dégazage préalable**. Celui-ci doit être pratiqué de préférence par sonication en bains à ultra-sons pendant 20 minutes. Un dégazage par trompe à vide ou barbotage de gaz inerte peut également être pratiqué, mais ces prétraitements sont davantage sujets au risque de contamination. Un dégazage insuffisant est susceptible d'entraîner une surévaluation des résultats, dans le cas des analyses spectrophotométriques ou par flux continu en raison de la présence de microbulles ;
- De même, les fortes teneurs en carbone inorganique doivent être prises en compte dans la **mesure du COT** par une adaptation, si nécessaire, des temps de purge du carbone inorganique. En raison de ses contraintes, la forme de COT dosée correspond au NPOC (Non Purgeable Organic Carbon).

² NF T 90-111 (septembre 1975) Essais des eaux – Évaluation de la teneur en sels dissous à partir de la détermination de la conductivité électrique théorique (Indice de classement : T90-111).

³ NF ISO 11423-1 Septembre 1997, Qualité de l'eau - Détermination du benzène et de certains dérivés benzéniques - Partie 1 : méthode par chromatographie en phase gazeuse de l'espace de tête



➤ **Eaux fortement minéralisées**

Pour ces matrices, les précautions suivantes doivent être prises en compte :

• **Analyses inorganiques :**

- **Oxygène dissous** : si les résultats sont exprimés en % saturation, il est nécessaire de prendre en compte la salinité des échantillons (la solubilité diminue avec l'augmentation de la salinité) ;
- **COT** : l'encrassage et la baisse de sensibilité du matériel doivent être surveillés. Comme pour les eaux carbo-gazeuses, une adaptation des temps de purge du carbone inorganique est souvent nécessaire en complément de l'acidification des échantillons ;
- L'analyse des **anions / cations** minoritaires peut être limitée par une co-élution partielle avec les ions majoritaires. Le critère de résolution de 1,3 doit être impérativement vérifié dans la matrice analysée ;
- Pour les analyses **spectrophotométriques** ou par **flux continu**, la gamme d'étalonnage (ou le contrôle qualité interne) doit être réalisé dans une matrice de salinité équivalente à l'échantillon ;
- L'analyse des **métaux** en eau fortement minéralisée doit être réalisée de préférence par ICP-MS en raison des limites de quantification plus basses compatibles avec une dilution des échantillons. Le recours à des étalons internes avec des critères d'acceptabilité est impératif. De même, en raison des interférences liées notamment à de fortes concentrations en carbonates ou chlorures, un contrôle périodique de l'efficacité des outils de corrections d'interférences isobariques (chambre de collision / réaction) doit être pratiqué sur des matrices représentatives des échantillons analysés.

• **Analyses organiques :**

- **COV, BTX, THM** : Les méthodes d'analyses en espace de tête (Head Space : HS) ou SPME-HS ne sont généralement pas soumises à interférences. La forte minéralisation des échantillons permet en effet de favoriser l'équilibre vers l'espace de tête. C'est pourquoi il est nécessaire de saturer l'ensemble des échantillons et de la gamme en sel avant analyse ou a minima d'avoir un étalonnage ou contrôle qualité interne dans une matrice équivalente à celle des échantillons analysés. Le recours à des étalons internes couvrant la gamme de masses analysées est également préconisé ;
- Les méthodes **SPME** (phase liquide) et **SBSE** peuvent être sensibles à un excès de sel et subir un vieillissement prématuré ;



- La présence de sels dans l'eau est susceptible de favoriser les coefficients de partage et **l'extraction Liquide / Liquide**. Pour éviter un biais éventuel lié à une meilleure extraction en eau saline, il convient de prendre les mêmes précautions que pour les COV (saturation en sels ou étalonnage /CQI en matrice) ;
- Les méthodes d'extraction **Liquide/Solide** fonctionnent généralement correctement en eaux fortement minéralisées. L'étape de rinçage des cartouches avant élution est primordiale pour limiter la quantité de sels dans l'extrait ;
- Pour les méthodes de détection par **spectrométrie de masse**, une attention particulière doit être apportée aux effets de sels (formation d'adduits, modification de l'efficacité d'ionisation). Des dopages en matrice réelle doivent être régulièrement réalisés ;
- A noter que la mesure de glyphosate - AMPA en eau fortement minéralisée est sujette à une dérivatisation partielle au FMOC susceptible d'entraîner une sous-évaluation sévère du résultat. Des essais de dopage en matrice réelle sont impératifs pour vérifier l'efficacité de cette étape.

Des informations complémentaires sont disponibles à travers les travaux de la commission T 91 G de l'AFNOR (eaux marines) qui a étudié l'applicabilité des normes chimiques aux eaux marines (voir annexe). Une norme « chapeau » sur cette thématique est en projet.

➤ **Eaux sulfurées**

La présence de sulfures est à l'origine d'un certain nombre d'interférences parmi lesquelles :

- **Cyanures** : les sulfures doivent être par exemple précipités par ajout de carbonate de plomb ;
- **Oxygène dissous** : la méthode Winckler (NF EN 25813⁴) doit être évitée en raison d'un risque de sous-estimation. La détection de l'oxygène par méthode optique est moins sujette à interférences que la méthode électrochimique (NF EN 25814⁵) ;
- De façon générale, la présence de composés réducteurs tels que les sulfures est susceptible de perturber les analyses par phénomène d'oxydo-réduction.
- Enfin la présence de sulfures est susceptible d'affecter les rendements d'extraction de certains composés organiques (volatils en particulier), rendant incontournable la caractérisation des performances analytiques sur ces matrices.

⁴ NF EN 25813, Mars 1993, Qualité de l'eau - Dosage de l'oxygène dissous - Méthode iodométrique

⁵ NF EN 25814, Mars 1993, Qualité de l'eau - Dosage de l'oxygène dissous - Méthode électrochimique à la sonde



3.2.2 Analyses microbiologiques

Les normes AFNOR incluent généralement les eaux minérales naturelles à leur domaine d'application. Certaines difficultés analytiques ou spécificités sont néanmoins à prendre en compte :

- **Délais de mise en analyse** pour les eaux conditionnées : conformément à l'arrêté du 14 mars 2007 modifié, l'ensemencement doit se faire :
 - pour les **germes aérobies revivifiables** : dans les 12 heures qui suivent le conditionnement de l'eau après conservation des échantillons à 5°C +/- 3°C⁶ pendant cette période
 - pour la recherche de ***Pseudomonas*** : à partir de J + 3 après le prélèvement, les échantillons ayant été conservés à température ambiante.
- Pour la recherche de ***Cryptosporidium / Giardia*** : un colmatage des cartouches ou une fluctuation des débits notamment pour les eaux carbo-gazeuses est souvent observé.
- De même pour les eaux riches en fer, l'étape de **filtration** peut être allongée en raison d'un colmatage des membranes.

3.2.3 Paramètres spécifiques à la réglementation relative aux eaux carbogazeuses et aux eaux minérales naturelles

Certains paramètres chimiques sont spécifiques de la réglementation relative aux eaux carbogazeuses et aux eaux minérales naturelles et peu pratiqués à ce jour par les laboratoires (tableau 2).

Tableau 2: Paramètres spécifiques à la réglementation des eaux carbogazeuses et des eaux minérales naturelles

	Méthode normalisée	Domaine d'application	Laboratoires accrédités	Essais inter-laboratoires français
CO ₂	NF T 90-011	Eaux limpides et incolores	OUI	NON
Potentiel Redox	Non	/	OUI (9 méthode interne)	OUI
Sulfures totaux	Non	/	OUI (1)	NON
Iodates	Non	/	OUI (2)	NON

⁶ L'arrêté du 28 décembre 2010 modifiant l'arrêté du 14 septembre 2007 relatif aux critères de qualité des eaux conditionnées prévoit une analyse dans les 12 heures avec une conservation des échantillons à 4 +/- 1 °C. La tolérance à 5 +/- 3°C retenue correspond aux exigences requises dans le cadre de l'accréditation.



- La mesure de **potentiel redox** n'est pas normalisée en France. Des essais inter-laboratoires sont néanmoins disponibles en France. Cette mesure électrochimique doit être réalisée impérativement sur le terrain. Une solution de contrôle interne doit être utilisée dans chaque séquence analytique. Les protocoles analytiques sont décrits dans de nombreux ouvrages (Rodier, Standard Method...), et les laboratoires peuvent également se baser sur la méthode électrochimique normalisée (NF ISO 11271⁷) dans les sols ;
- Les **sulfures totaux** englobent principalement les espèces hydrogène sulfuré (H₂S), sulfhydrate (HS⁻) ainsi que d'autres composés soufrés à des stades variables d'oxydation : polysulfures, thiosulfates, sulfites. Un seul laboratoire est accrédité à ce jour, et il n'existe pas d'essais inter-laboratoires en France :
 - la méthode normalisée par chromatographie ionique (NF EN ISO 10304-3⁸) permet de doser individuellement les espèces thiosulfates et sulfites mais ne permet pas d'accéder aux sulfures totaux.
 - la méthode électrochimique en présence de chlorure mercurique et en milieu alcalin est à privilégier (Rodier). La détermination des sulfures est réalisée en pH alcalin avec un point d'équivalence de l'ordre de -600 mV. La mesure des espèces individualisées du soufre (autres points d'inflexion et pH neutre) est sujette à des variations et manque de robustesse. Cette analyse doit être réalisée sur le terrain ou à défaut, les échantillons doivent être bloqués sur le terrain (ajout de soude) et analysés dans les 24 heures.
- La mesure des **iodates** peut être réalisée par chromatographie ionique avec détection conductimétrique, réaction post colonne-UV ou MS. Une méthode polarographique est également disponible (standard Method).

⁷ NF ISO 11271, Avril 2003, Qualité du sol - Détermination du potentiel d'oxydoréduction - Méthode de terrain

⁸ NF EN ISO 10304-3, Octobre 1997, Qualité de l'eau - Dosage des anions dissous par chromatographie des ions en phase liquide - Partie 3 : dosage des ions chromate, iodure, sulfite, thiocyanate et thiosulfate



4 Bilan des essais inter laboratoires en eaux minérales naturelles

Deux essais inter laboratoires en eaux carbogazeuses ont été réalisés par le LHN en 2009 et 2012. Les paramètres recherchés concernaient principalement des métaux, anions, cations et COV.

Ces essais ont mis en évidence les éléments suivants :

- L'essai inter laboratoires de 2009 a abouti aux conclusions suivantes :
 - des niveaux de performances obtenus par les laboratoires et des incertitudes analytiques sensiblement identiques à ceux obtenus sur les autres circuits inter laboratoires en eaux de consommation ont été relevés ;
 - l'analyse du bromoforme par HS à une concentration de 1 µg/L (valeur réglementaire) a posé néanmoins des difficultés.
- L'essai inter laboratoires de 2012, dédié à l'analyse de métaux lourds en eaux carbogazeuses, a abouti aux conclusions suivantes :
 - à niveau de concentration équivalent, les résultats obtenus sur matrice eau minérale gazeuse présentent une variabilité (répétabilité, et reproductibilité inter laboratoires) légèrement supérieure à celle obtenue en eau minérale plate faiblement minéralisée ;
 - les niveaux de variabilité des résultats sur ce type de matrice restent néanmoins du même ordre de grandeur que ceux obtenus dans les circuits classiques des Organismes de comparaison Interlaboratoires (OCILs) ;
 - pour le baryum, la méthode ICP-MS aboutit à des résultats légèrement supérieurs à ceux obtenus en ICP-AES. Cette différence, inférieure à 5%, reste inférieure à l'incertitude inter laboratoires. Les résultats obtenus par ICP-MS et ICP-AES présentent des variabilités (répétabilité et reproductibilité) semblables ;
 - la nature du prétraitement mis en œuvre pour dégazer les échantillons (ultra-sons -/- dégazage par simple acidification), la dilution préalable des échantillons et l'expérience des laboratoires dans l'analyse de ce type de matrices ne semble pas induire de différences dans les performances obtenues.

5 Conclusions et recommandations

L'analyse chimique de ces « matrices atypiques » requiert donc un certain nombre de précautions et d'adaptations. Les principales précautions sont résumées dans le tableau 3.



Tableau 3: Synthèse des principales précautions pour l'analyse chimique de ces « matrices atypiques »

	Sans dégazage	Mesure sur site	Précautions particulières
Eaux carbo-gazeuses	pH, conductivité, TAC, COV, potentiel redox et des gaz dissous (O ₂ , CO ₂)	pH, conductivité, potentiel redox, oxygène dissous CO ₂ (au minimum blocage sur site) Utiliser des cellules de mesure	Potentiométrie : temps de stabilisation des électrodes. Prises d'essais par gravimétrie et non volumétrie pour analysés avant dégazage. COV : conditions d'aliquotage COT : Temps de Purge Carbone inorganique Colorimétrie : temps de dégazage suffisant
Eaux fortement minéralisées		pH, conductivité, potentiel redox, oxygène dissous Utiliser des cellules de mesure	O₂ : Prise en compte de la salinité pour % COT : Temps de Purge Carbone inorganique Colorimétrie : étalonnage ou contrôle en matrice Chromatographie ionique surveillance résolution Métaux : Surveillance efficacité correction d'interférences COV, BTX, THM, Extraction L/L : Saturation en sels Spectrométrie de masse : surveillance des effets de sels
Eaux sulfurées		pH, conductivité, potentiel redox, oxygène dissous Utiliser des cellules de mesure	O₂ : éviter méthode Winckler CN : éliminer préalablement sulfures



Il est demandé en particulier :

- de valider les méthodes d'analyses sur des matrices réelles représentatives des eaux à analyser par le laboratoire. Cette étape peut également se baser sur les travaux en cours sur les matrices représentatives de la commission AFNOR T90Q ;
- d'avoir recours à un contrôle qualité interne permettant de vérifier sur le long terme la robustesse des méthodes mises en œuvre sur ces matrices atypiques (dopages, ajouts dosés...) ;
- de mettre en œuvre, dès que possible, avec définition de critères d'acceptabilité, le recours à des étalons internes ;
- concernant l'analyse de micropolluants organiques, lors de la première quantification d'un résultat positif, de confirmer ce résultat par une deuxième analyse avec, dans la mesure du possible, la mise en œuvre d'une seconde méthode ou la confirmation par un autre laboratoire ;
- au regard de la pureté originelle définissant les eaux minérales naturelles, d'apporter une attention particulière au suivi des blancs analytiques et au risque de résultats faux positifs. La soustraction des valeurs de blancs doit être évitée.