

UNIVERSITE DES SCIENCES JURIDIQUES, POLITIQUES

SOCIALES ET DE TECHNOLOGIE

DE STRASBOURG

DOCUMENT



n° 8017

DIPLOME D'ETUDES SUPERIEURES SUR LES POLLUTIONS

ET NUISANCES

par

Pierre MULLER

D.U.T. Chimie

CONTAMINATION DES EAUX NATURELLES PAR LES PRODUITS PETROLIERS

Mise au point d'une nouvelle méthode d'extraction et de dosage des hydrocarbures en phase aqueuse.

Soutenu le 4 Juin 1981 devant la commission d'examen:

MM.:	J.SOMMER	Président
	P.BLANC	} Examineurs
	L.ZILLIOX	
	P.RIMMELIN	

- PLAN -

I. INTRODUCTION. p.1.

- 1.Aspect général de la pollution des eaux naturelles par les hydrocarbures (HC).
- 2.Techniques en vigueur pour contrôler la teneur en HC de l'eau.

II. Etude des méthodes existantes. p.4.

1.Méthodes d'extraction.

- a.Extraction liquide-liquide.
- b.Adsorption directe sur filtre.
- c.Headspace.
- d.Stripping.

2.Méthodes d'analyse.

- a.L'infra-rouge.
- b.La CPG.
- c.La HPLC.

III. MISE AU POINT D'UNE NOUVELLE METHODE D'ANALYSE. p.8.

1.Aspect théorique.

- a.Aspect sur la solubilité des HC dans l'eau.
- b.Extraction par stripping.
- c.Piégeage.

2.Montage et mode opératoire.

3.Mise au point.Résultats.

- a.Détermination des durées d'analyse.
- b.Détermination des domaines de concentration.

IV. EXEMPLES SIMPLES D'APPLICATION. p.15.

- 1.Analyse de l'air
- 2.Analyse de l'eau.
- 3.Analyse de sable.

I) INTRODUCTION

Problème de la pollution des eaux par les hydrocarbures

Qu'elles soient massives et localisées (naufrage d'un pétrolier, renversement d'un camion citerne) ou chroniques et plus insidieuses (lessivage des chaussées, infiltration d'hydrocarbures dans le sol), les pollutions par produits pétroliers sont des phénomènes quotidiens.

La disparition des couches d'hydrocarbures (HC) en surface ne supprime pas la fin du problème de pollution : des traces d'hydrocarbures restent en effet décelables dans l'eau, dans l'air et dans le sol. Si les nuisances dues à une eau même faiblement contaminée sont tout d'abord d'ordre organoleptique (goût, odeur), (1) les effets de toxicité à long terme sont par contre encore mal connus et font l'objet de nombreuses études (en particulier les hydrocarbures polyaromatiques qui auraient une potentialité carcinogène) (2,3).

Les techniques normalisées d'analyse des hydrocarbures dissous dans l'eau à savoir : extraction liquide-liquide et analyse en infra-rouge ont une sensibilité insuffisante et ne permettent pas de distinguer les différents constituants d'une coupe d'hydrocarbures.

Les travaux effectués dans divers laboratoires ont apporté des éléments de solution, sans pour autant proposer une technique d'analyse complète. La mise en oeuvre est le plus souvent complexe et ne permet pas d'aborder avec efficacité l'étude du mécanisme d'une pollution. Il est donc intéressant de mettre au point une technique d'analyse qui soit à la fois applicable à des mélanges complexes dans un large domaine de concentrations et facilement normalisable.

...

II) ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

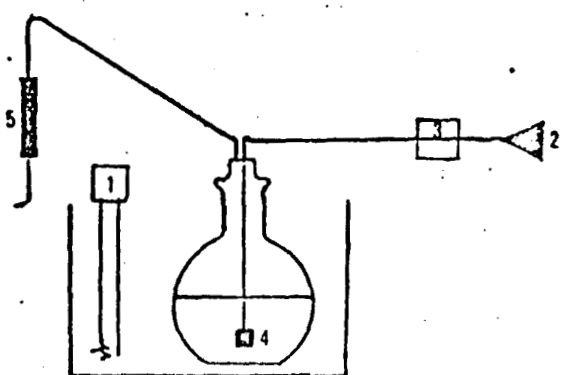
Tableau récapitulatif des différentes techniques d'analyse des hydrocarbures dissous décrites dans la littérature :

Méthode d'extraction	Technique d'analyse	Limite inférieure	Observations	Réf.
Extraction Liquide-Liquide	I.R.	1 ppm	sans identification des constituants	4
Adsorption directe sur filtre	C.P.G.	0,1 ppm	nécessite un volume important d'échantillon.	5,6
Headspace	C.P.G.	0,01 ppm	nécessite la connaissance des coefficients de partage relatifs.	7
Stripping (circuit fermé)	C.P.G.	0,1 ppt	spécifique aux traces et de conception complexe.	8
Stripping (circuit ouvert)	C.P.G.	0,01 ppm	pas de méthode d'analyse quantitative satisfaisante, sensibilité insuffisante.	9, 10, 11
Stripping (circuit ouvert, piégeage sur filtre charbon).	C.P.G.	0,1 ppb	méthode faisant l'objet de cette étude.	

III) MISE AU POINT D'UNE NOUVELLE METHODE D'ANALYSE

La méthode d'analyse étudiée est une technique de stripping en circuit ouvert avec piégeage des HC entraînés sur charbon actif. Afin d'éviter toute contamination (au contact de l'atmosphère extérieure ou au contact d'éléments du montage), celui-ci est réalisé entièrement en verre (y compris le filtre et le porte-filtre). Il est donc parfaitement étanche et peut être facilement décontaminé par nettoyage.

Schéma du montage d'entraînement :



1. Régulation de température
2. Gaz d'entraînement
3. Régulation, purification
4. Diffuseur
5. Filtre à charbon actif

L'extraction des HC se fait avec de l'azote qui est diffusé à travers l'eau polluée à l'aide d'un verre fritté. Les gaz passent ensuite sur le filtre où les HC sont piégés.

La désorption des HC piégés est obtenue par lavage au CH_2Cl_2 . 1 μl de l'extrait est analysé par Chromatographie en Phase Gazeuse sur colonne capillaire.

Remarque :

Le système ainsi, conçu pour extraire les HC de l'eau peut être appliqué d'une façon analogue aux sédiments (sables ou vases), mais permet également un piégeage direct des HC de l'air.

Résultats expérimentaux

L'efficacité du système a été déterminée avec des solutions témoins contenant 8 hydrocarbures.

Diméthyl-2,3 butane
 méthyl - 3 pentane
 hexane
 isooctane
 heptane
 octane
 cyclohexane
 toluène

Conditions d'analyse : (déterminées par des essais d'optimisation)

température 20°C
 débit d'azote 60 ml/mn
 masse de charbon actif 10 mg
 durée 60 mn

5 échantillons contenant respectivement 1 ppm, 100 ppb, 10 ppb, 1 ppb et 100 ppt de chaque constituant ont été préparés en utilisant l'acétone comme milieu dispersif.

Efficacités (en % récupérés) pour les différentes gammes de concentrations :

concentration de chaque HC		DMe-2,3 butane	Me-3 pentane	hexane	Cyclo- hexane	Heptane	Iso- octane	Toluène	Octane
1 ppm	A	1	1,5	2,2	1	38	75	40	90
100 ppb		15	20	30	6	50	70	30	80
10 ppb	B	35	34	54	29	48	52	33	51
1 ppb	C	84	91	98	67	98	87	66	98
100 ppt		86	95	97	71	99	98	68	96

A Pour les concentrations élevées (somme des HC supérieure à 100 ppb) le filtre est vite saturé. De ce fait le % d'HC récupéré est faible et l'échantillon doit être dilué pour permettre une analyse quantitative significative.

B Pour des concentrations totales comprises entre 10 et 100 ppb, l'efficacité est de l'ordre de 50% et la distribution des constituants est voisine de celle de l'eau contaminée.

C Pour les concentrations inférieures à 10 ppb, l'efficacité est supérieure à 90% et la distribution est celle de la phase aqueuse de départ.

IV) APPLICATION

Analyse de l'air

Analyse de 72 l (30 ml/mn pendant 40 h) d'air urbain par aspiration à travers le filtre de charbon actif : Le chromatogramme de l'extrait du filtre révèle la présence dans l'air de 2 ppb d'hydrocarbures de C_5 à C_{14} .

Analyse de l'eau

Analyse de 25 ml d'eau prélevés dans la nappe phréatique dans une zone contaminée : L'analyse par stripping a révélé la présence de 0,1 ppm d'hydrocarbures de C_5 à C_9 .

Analyse de sédiment

Analyse de 0,74 g de sable contaminé par du kérosène (modèle physique de laboratoire de l'Institut de Mécanique des Fluides) : L'analyse des traces d'hydrocarbures extraits par passage d'un courant d'azote (45 ml/mn pendant 30 mn) reflète la composition initiale du kérosène ayant pollué le sable.

V) CONCLUSION

Une nouvelle méthode de mise en oeuvre simple et donnant des résultats satisfaisants pour l'analyse qualitative et quantitative de traces d'hydrocarbures dissous dans l'eau a pu être mise au point et optimisée. Les composés étudiés correspondent à la fraction la plus soluble d'une coupe d'hydrocarbures (C_5 à C_8).

6.

Il y a lieu de procéder par la suite à des essais complémentaires visant à l'application de cette méthode à une analyse plus spécifique des aromatiques (solubilité élevée) et aux composés plus lourds (analyse de sédiments) moins biodégradables et présentant une potentialité carcinogène.

VI) REFERENCES

- 1) G. Van Beneden, "Goûts et odeurs dûs aux hydrocarbures", CEBEDEAU (Centre Belge d'Etude et de Documentation des Eaux), mars 1960.
- 2) B.N. Ames, W.E. Durston, E. Yamasaki et F.D. Lee, Proc. Nat. Academic Science, 70, 2281 (1973).
- 3) L.H. Keith, "Identification and analysis of organic pollutants in water", Editeur Ann Arbor Science (1979).
- 4) R. Jeltès et R. Velding, J. Chrom., 27, 242 (1967).
- 5) P.M. Hertjes et A.P. Meijers, "Wasser, Abwasser", III, 712 (1970).
- 6) M. Versino et H. Knoppel, J. Chrom., 122, 373 (1976).
- 7) J. Drozd et J. Novak, J. Chrom., 158, 471 (1978).
- 8) K. Grob et F. Zürcher, J. Chrom., 117, 285 (1976).
- 9) W. Bertsch et E. Anderson, J. Chrom., 112, 701 (1975).
- 10) P.K. Kuo, An. Chem., 49, 7 (1977).
- 11) J. Novak, J. Chrom., 76, 45 (1973).