



**MESURE EN TEMPS RÉEL DE COMPOSÉS
ORGANIQUE VOLATILS DANS LES EAUX
POTABLES OU EN COURS DE POTABILISATION :
ESSAIS EN LABORATOIRE ET SUR SITE**

MÉMOIRE POUR L'OBTENTION DU
MASTER EN INGÉNIERIE DE L'EAU ET DE L'ENVIRONNEMENT
OPTION : EAU ET ASSANISSEMENT

Présenté et soutenu publiquement le 24 Juin 2014 par

Kady Josiane Jeannine DICKO

Travaux dirigés par : Auguste BRUCHET

Docteur en chimie analytique
CIRSEE, Suez Environnement

Boukary SAWADOGO

Ingénieur de recherche
Direction de la recherche, 2iE

Jury d'évaluation du stage :

Présidente : Dr Hela KAROUI

Membres et correcteurs : Dr Franck LALANNE
M. Boukary SAWADOGO
Dr Igor OUEDRAOGO

Promotion 2013/2014

REMERCIEMENTS

A l'issue de cette étude, je tiens à exprimer mes remerciements et ma sincère reconnaissance aux personnes qui m'ont été d'une très grande aide.

- Mes remerciements vont en premier à mes parents pour tous leurs sacrifices au profit de ma formation, leur présence pas à pas, et leur soutien.
- Je remercie également Madame Zdravka Do Quang, responsable du pôle analyse et santé du CIRSEE, pour m'avoir donné l'opportunité d'effectuer ce stage dans son pôle.
- Je remercie Monsieur Boukary Sawadogo, mon encadrant du 2iE, pour sa disponibilité, pour avoir suivi mes activités et pour avoir apporté ses recommandations et conseils.
- Une vive reconnaissance va à l'endroit de Monsieur Auguste Bruchet, mon encadrant du CIRSEE. Ses conseils, sa disponibilité et sa générosité ont contribué à l'édifice de ce travail.
- Je tiens aussi à exprimer ma gratitude à Monsieur Naïke Noyon, ingénieur du CIRSEE qui a supervisé mes travaux en laboratoire, pour ses explications, sa patience et surtout sa disponibilité.
- Enfin, je remercie toute l'équipe du pôle analyse et santé, pour l'ambiance amicale et sympathique dans laquelle ils m'ont permis de travailler.

RÉSUMÉ

Les Composés Organiques Volatils font partie des contaminants les plus rencontrés dans les ressources en eau. Pourtant, leur analyse en ligne était jusqu'à récemment coûteuse et contraignante faute d'existence d'analyseur en ligne prenant en compte ce paramètre. Aujourd'hui, des chromatographes portables permettent leur analyse en temps réel.

Le CMS 5000, un chromatographe en phase gazeuse doté d'un micro détecteur à ionisation d'argon a été utilisé pour l'analyse en ligne de Composés Organiques Volatils. Les différents résultats ont été comparés à ceux obtenus par une méthode de laboratoire, un couplage chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse en espace de tête statique.

Les différents tests et analyses sur le CMS 5000 ont montré que les mesures étaient répétables et linéaires entre 0.5 µg/L et 10 µg/L. En effet, sur plusieurs séries d'analyses le coefficient de variation est inférieur à 10% et les coefficients de détermination des droites d'étalonnage sont compris entre 0,99 et 0,999. Les résultats d'analyses par le CMS 5000 sur un site de forage contaminé au trichloroéthène et au 1,2-cis-dichloroéthène ont révélé des concentrations de trichloroéthène allant de 19 à 32 µg/L, des résultats en accord avec la méthode de laboratoire qui révèle une concentration allant de 21 à 27 µg/L. Par contre pour le 1,2-cis-dichloroéthène qui se retrouve à des concentrations plus élevées que le trichloroéthène, les résultats obtenus par le CMS 5000 sont supérieurs d'environ un facteur 2 aux résultats obtenus par la méthode de laboratoire, soit une fourchette allant de 67 à 95 µg/L.

Mots clés : Composé Organique Volatil, analyse en temps réel, couplage chromatographie en phase gazeuse - micro détecteur à ionisation d'argon, couplage chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse, espace de tête

ABSTRACT

Volatile organic compounds are a type of contaminants commonly found in water resources. Nevertheless, their on-line analysis was, until recently, expensive and binding because there was no on-line analyzer taking into account this parameter. Today, portable chromatographs allow their real time analysis.

The CMS 5000, a gas chromatograph coupled with a micro argon ionization detector has been used for a real time analysis of volatile organic compounds. The results have been compared with those obtained by a laboratory method, gas chromatography-mass spectrometry by static head space.

Tests and analyses on CMS 5000 showed that the measures were repeatable and linear from 0,5 µg/L to 10 µg/L. Indeed, on several series of analyses the coefficient of variation is lower than 10 % and the calibration curves' coefficients of determination are between 0,99 and 0,999. The analyses' results performed with CMS 5000 on a groundwater borehole which was contaminated by trichloroethene and by 1,2-cis-dichloroethene revealed concentrations of trichloroethene ranging from 19 to 32 µg/L. These results are in agreement with the laboratory method which has revealed a concentration ranging from 21 to 27 µg / L. On the other hand, for 1,2-cis-dichloroéthène , more concentrated than trichloroethene, the results obtained with the use of CMS 5000 are superior about a factor 2 to those obtained with the laboratory method, in a range going from 67 to 95 µg/L.

Key words: Volatile Organic Compounds, in real time analysis, gas chromatography - micro argon ionisation detector, gas chromatography - mass spectrometry, Head space

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

CIRSEE : Centre International de Recherche Sur l'Eau et l'Environnement

2iE : Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

AIRC : Agence Internationale de Recherche sur le Cancer

US EPA: United States Environmental Protection Agency

AWWA: American Water Works Association

LDE: Lyonnaise Des Eaux

COV: Composé Organique Volatil

THM: Trihalométhane

BTEX: Benzène Toluène Éthylbenzène Xylène

BDCM: Bromodichlorométhane

DBCM: Dibromochlorométhane

MTBE: Methyl Tert-Butyl Éther

ETBE: Éthyl Tert Butyl Éther

EI: Étalon Interne

GC-MAID : Chromatographe en phase gazeuse - micro détecteur à ionisation d'argon

PTV: Programmed Temperature Vaporizer

HPLC-UV: High Performance Liquid Chromatography-Ultra Violet

SPE: Solid-Phase Extraction

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	i
RÉSUMÉ.....	ii
ABSTRACT	iii
AVANT-PROPOS	vii
I. INTRODUCTION.....	1
II. MATÉRIEL ET MÉTHODES.....	5
1. Principe de fonctionnement classique d'un chromatographe en phase gazeuse	7
2. Principe de fonctionnement du CMS 5000	8
3. Analyses sur le CMS 5000	9
a. Détermination des temps de rétention	11
b. Étalonnage du CMS 5000	13
c. Dopages en ligne en hall pilote et mesures sur site	13
4. Analyses par GC-MS	16
a. Principe de la GC-MS par espace de tête statique.....	17
b. Échantillonnage, préparation et conservation des échantillons	17
c. Préparation des solutions d'étalonnage	17
d. Mode opératoire	19
III. RÉSULTATS	20
1. Ordre d'élution	20
2. Limite de détection.....	22
3. Répétabilité.....	23
4. Dopages en ligne en hall pilote	26
5. Mesures sur site.....	28
IV. DISCUSSION	30
V. CONCLUSION	33
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	35
ANNEXES	I

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I : Composés Organiques volatils sélectionnés.....	10
Tableau II : Profil de température de la colonne	11
Tableau III : Préparation des solutions mères	12
Tableau IV : Préparation de la gamme d'étalonnage.....	13
Tableau V : Préparation du mix de dopage à 2 g/L	15
Tableau VI : préparation des solutions intermédiaire et de travail.....	18
Tableau VII : Préparation de la gamme d'étalonnage de la méthode de laboratoire.....	18
Tableau VIII : Programmation du four de la colonne.....	19
Tableau IX : Temps de rétention et aires des pics des composés	21
Tableau X: Limite de détection	22
Tableau XI: Coefficients de variation sur une série d'analyses	23
Tableau XII : Coefficients de détermination de la gamme d'étalonnage	24
Tableau XIV: Comparaison de résultats CMS 5000/Laboratoire.....	27
Tableau XV : Concentration du 1,2-cis-dichloroéthène	28
Tableau XVI: Concentration du trichloroéthène	29

LISTE DES FIGURES

Figure 1: CMS 5000 muni du récipient servant aux tests en statique	6
Figure 2: CMS 5000 muni du récipient servant aux tests en ligne	6
Figure 3 : Schéma de principe d'un chromatographe en phase gazeuse	7
Figure 4 : Schéma du circuit de dopage en ligne	14
Figure 5 : CMS 5000 installé sur site	16
Figure 6 : Droite d'étalonnage du chloroforme.....	25
Figure 7: Comparaison analyses méthode de laboratoire/analyses CMS 5000	27

AVANT-PROPOS

Le CIRSEE, Centre International de Recherche Sur l'Eau et l'Environnement, est le principal centre de Recherche et d'Expertise de Suez Environnement. Créé en 1981, il accueille aujourd'hui près de 130 experts, chercheurs et techniciens. Avec l'appui d'environ 80 partenaires scientifiques, industriels et universitaires au niveau international, il intervient dans les problématiques liées au traitement et à la production d'eaux potables, au traitement des eaux usées et des déchets. Il fournit également une expertise analytique dans les domaines Eaux, Déchets et Air et dans les domaines de Santé Publique et d'Environnement.

Sa mission est d'identifier et de développer les compétences scientifiques, techniques et technologiques nécessaires pour soutenir les performances du groupe et le développement de nouveaux services. Outre l'exécution de ses 80 projets de recherche et innovation à ce jour, le CIRSEE assure le support technique aux filiales de Suez Environnement et effectue les validations technologiques.

Pour ce faire, il s'appuie sur des laboratoires et des plateformes technologiques équipés des dernières avancées technologiques.

Le CIRSEE est subdivisé en cinq pôles :

- Procédés eau et applications
- Analyse et santé
- Wastewater treatment and recovery
- Waste to value
- Centre technique, distribution

Le sujet de la présente étude est un projet du pôle Analyse et santé.

I. INTRODUCTION

Les Composés Organiques Volatils (COV) sont une classe de composés organiques caractérisés par leur forte volatilité dans l'environnement. Il existe des milliers de composés organiques qui sont volatils à des températures relativement basses mais des critères sont établis permettant de les caractériser au mieux. L'agence de protection de l'environnement des Etats Unis (US EPA) considère comme COV les composés chimiques qui contribuent à la formation d'ozone photochimique (US EPA, 2009). La « directive solvants » de l'Union Européenne définit les COV comme étant tout composé organique dont le point d'ébullition initial mesuré à la pression standard de 101,3 kPa est inférieur ou égal à 250 °C (Commission Européenne, 2004). D'autres définitions caractérisent les COV comme étant des composés organiques avec une pression de vaporisation de moins de 13,3 Pa à 25° C (American Society for Testing and Materials, 1989). Notre étude se base sur la définition de la « directive solvants » de l'Union Européenne.

Les COV peuvent être d'origine naturelle aussi bien qu'anthropique. Cependant, la part de COV d'origine anthropique est la plus préoccupante d'autant plus que ces derniers représentent l'un des groupes les plus importants de contaminants de l'eau potable. La majorité de ces COV provient de solvants chlorés, solvants de peintures, hydrocarbures légers, additifs oxygénés des essences, eaux usées urbaines et industrielles, eaux de ruissellements urbains et ruraux, dépôts de particules atmosphériques (Chary N.S et Fernandez-Alba A.R, 2012). Par ailleurs, certains comme les trihalométhanes (THM) sont souvent des sous-produits de la chloration (Santé Canada, 1993).

Au regard de leurs sources aussi multiples que variées et de leurs caractéristiques les rendant plus ou moins toxiques, les COV représentent un danger aussi bien pour l'environnement que pour la santé humaine (N.S Chary et A.R. Fernandez-Alba, 2012). Ainsi, des directives et recommandations ont été mises en place pour la surveillance de ce paramètre dans l'eau potable. Les COV réglementés sont en général ceux toxiques et détectés dans l'eau potable assez fréquemment ou en concentration assez élevée pour justifier une réglementation. Le respect des réglementations est d'autant plus important que la santé des populations en dépend.

Des analyses de contrôle officiel et des analyses d'autocontrôle sont donc effectuées afin de vérifier le respect des paramètres réglementés, les fréquences d'analyses étant elles-mêmes réglementées. Cependant les méthodes d'analyse les plus courantes nécessitent un laboratoire bien équipé (notamment en chromatographe en phase gazeuse) et peuvent prendre un temps important (R.S. Jian et al, 2013), de sorte qu'entre deux mesures ponctuelles, une contamination en COV peut passer inaperçue.

De plus, l'analyse en ligne de paramètres de qualité d'eau reste jusqu'à présent limitée à des paramètres physico-chimiques simples tels que la température, la conductivité, le pH, la turbidité, et à des paramètres non spécifiques (absorbance Ultra-Violet) ou inorganiques tels que les résiduels de désinfectants et très rarement les métaux. Elle ne prend pas en compte les COV. En effet, bien qu'étant déjà une réalité dans le domaine de l'air comme dans le cas de la mesure de composés odorants sur certaines stations d'épuration par chromatographie en ligne, ou de certaines atmosphères industrielles à des fins de sécurité, il n'existe que de rares tentatives de mesure en ligne de COV dans des eaux souterraines ou potables avec de coûteux appareils de laboratoire (chromatographes de process, spectromètres de masse à piège d'ion avec interface à membrane).

En 1977, la commission ORSANCO (Ohio River Valley Water Sanitation Commission) créée pour surveiller la qualité de l'eau de la rivière Ohio, a mis en place des stations d'alerte avec des systèmes de détection manuels et automatiques d'une vingtaine de solvants chlorés (ORSANCO, 2008). Les systèmes automatiques utilisés prélevaient l'eau à des intervalles de 2 heures et réalisaient une analyse des solvants, par un principe de purge-and-trap de laboratoire interfacé avec un chromatographe en phase gazeuse avec détection à ionisation de flamme (GC-FID), (A. Carson, 2012).

Dans les années 1990, une conférence à un congrès de l'American Water Works Association (AWWA) avait présenté la possibilité d'analyse en ligne de solvants chlorés dans une eau souterraine en utilisant un chromatographe en phase gazeuse de process. La méthode présentait des variations de certains solvants de l'ordre d'un facteur 3 sur la journée.

Au cours de la même décennie, la société Hewlett-Packard a développé un système basé sur une concentration en ligne par extraction liquide-solide (SPE), suivie d'une élution automatique de la cartouche « Solid Phase Extraction » (SPE) et d'une séparation de l'éluat en Chromatographie Liquide Haute Performance avec un détecteur Ultra-Violet (HPLC-UV). Ce système a été mis en place initialement en 1993 sur le Rhin et la Meuse (UN/ECE task force, 1996), puis sur plusieurs rivières Anglaises dont la rivière Trent (AWWARF, 2002). Cependant il a été rapporté que l'utilisation d'un tel système nécessitait alors un suivi pratiquement à temps plein de la part d'un ingénieur.

Les tentatives d'analyse en ligne par des appareils de laboratoire pour pallier la non prise en compte des COV par des analyseurs en temps réel se sont révélées infructueuses au regard des résultats insatisfaisants, des coûts financiers exorbitants et de la nécessité d'un suivi quasi permanent.

Pourtant, la non prise en compte de composés organiques volatils par des analyseurs en ligne interdit toute détection précoce d'un passage de contaminants organiques sur une usine de traitement d'eau. Elle interdit de même la gestion optimale d'un champ captant contaminé par des solvants, des additifs d'essence.

Par ailleurs, il est perceptible que pour mieux protéger le consommateur, les autorités françaises entendent aller vers une incitation croissante des producteurs d'eau à une surveillance en temps réel de contaminants spécifiques comme les COV. En effet, le point de mesure de la potabilité d'une eau a été déplacé dans la législation Française de la sortie des installations de traitement vers le robinet du consommateur (Commission Européenne, 1998). Et cette incitation sera d'autant plus importante lorsque le producteur d'eau sera pénalement responsable en cas de dépassement d'une valeur réglementaire.

Néanmoins, au cours de la dernière décennie, des progrès importants ont été réalisés dans le domaine de la miniaturisation des appareils de mesure de composés organiques dans l'eau (S.M. Reidy, 2009) aboutissant à des chromatographes et spectromètres de masse portables. La disponibilité commerciale de certains d'entre eux en Europe permet d'envisager leur application pour l'analyse en ligne de composés organiques volatils.

Ils peuvent réaliser des mesures aussi fiables que des appareils de laboratoire et sont utilisables sur site avec une maintenance minimale de la part des opérateurs d'usines. L'objectif du présent projet est de permettre au CIRSEE d'effectuer l'analyse en ligne de COV à l'aide d'un chromatographe portable. Pour cela, des COV seront sélectionnés et analysés puis des tests de répétabilité et de limite de détection ainsi que des mesures sur site et des dopages en ligne seront effectués. Pour évaluer la capacité du chromatographe à produire des mesures aussi fiables que celles effectuées en laboratoire les résultats de ces analyses seront comparés à ceux obtenus pour les mêmes échantillons analysés par une méthode normalisée de laboratoire.

II. MATÉRIEL ET MÉTHODES

A la suite d'un état de l'art réalisé sur les différentes technologies d'analyse en ligne de Composés Organiques Volatils, le CMS 5000 de Inficon a été sélectionné pour réaliser notre étude.

Le CMS 5000 de Inficon est présenté par son constructeur comme étant un analyseur en ligne. C'est un chromatographe en phase gazeuse doté d'un micro détecteur à ionisation d'argon (GC-MAID). Ce chromatographe peut être utilisé pour l'analyse de l'air aussi bien que pour l'analyse de l'eau. Il permet selon son constructeur une analyse sans besoin de prétraitement ou de filtration. Dans le cadre de notre étude le CMS 5000 sera exclusivement utilisé pour l'analyse de l'eau et les tests sont effectués dans un premier temps dans le hall pilote du CIRSEE puis dans un second temps sur un forage contaminé au trichloroéthène et 1,2-cis-dichloroéthène.

Le CMS 5000 pèse 25 kg avec une largeur de 43 cm, une hauteur de 83 cm et une épaisseur de 26 cm. Il est livré avec deux récipients qui sont fixables à l'aide de quatre vis. Le premier est jaugé à 2 L et sert aux tests en statique. Les tests en statique sont ceux pour lesquels le volume d'eau à analyser est contenu dans le récipient. Il est dévissé puis rempli jusqu'au trait de jauge par l'eau à analyser avant d'être revissé. Le second récipient sert aux tests en ligne. Il est donc muni de deux ouvertures, l'une pour l'arrivée de l'eau et l'autre pour la sortie, auxquelles peuvent être connectés des tuyaux pour former un circuit comme l'indique la figure 4. Le CMS 5000 est également livré avec une bouteille d'argon et un ordinateur doté d'un logiciel (CMS IQ) pour le traitement des données.

Ci-dessous est présenté le CMS 5000 muni du récipient servant aux mesures en statique, puis le CMS 5000 muni du récipient servant aux tests en ligne.



Figure 1: CMS 5000 muni du récipient servant aux tests en statique



Figure 2: CMS 5000 muni du récipient servant aux tests en ligne

1. Principe de fonctionnement classique d'un chromatographe en phase gazeuse

Le cœur du système est constitué d'une colonne de séparation balayée en permanence par un gaz vecteur (azote, hélium, hydrogène, argon). Cette dernière est placée dans un four programmable en température d'une façon contrôlée. L'extrait à analyser est introduit dans la colonne au moyen d'un injecteur. Les composés présents dans cet extrait sont plus ou moins retenus par la phase stationnaire de la colonne et sortent donc séparés, à des temps de rétention différents. Ils sont détectés en sortie de colonne à l'aide d'un détecteur et l'information obtenue est le chromatogramme. Il est constitué d'une suite de pics chromatographiques apparaissant à des temps de rétention différents et est traité par un système informatique dont le logiciel détermine les grandeurs caractéristiques comme le temps de rétention du composé, la hauteur ou la surface des pics chromatographiques. Cette donnée est proportionnelle à la quantité injectée et permet de réaliser une détermination quantitative après établissement de courbes d'étalonnage.

Le schéma de principe d'un chromatographe en phase gazeuse est illustré par la figure suivante:

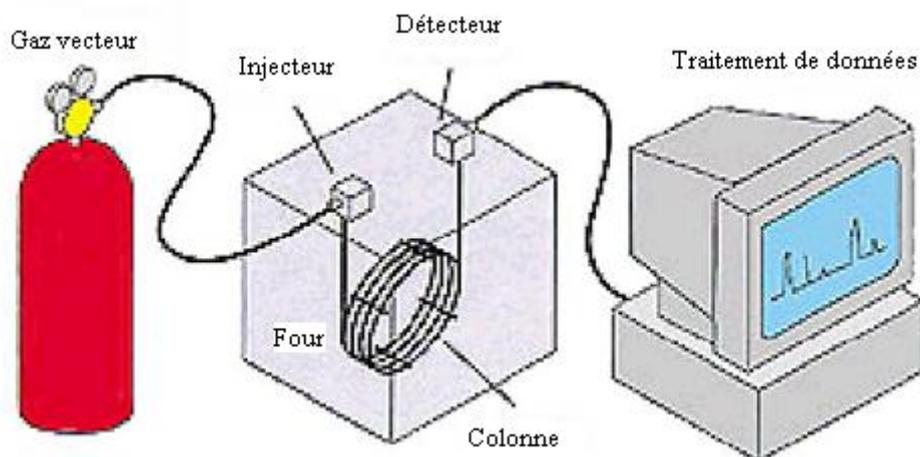


Figure 3 : Schéma de principe d'un chromatographe en phase gazeuse

2. Principe de fonctionnement du CMS 5000

L'eau contenue dans le récipient est soumise à un barbotage par des bulles d'argon. Celles-ci permettent à une portion des COV de passer de la phase liquide à la phase gazeuse puis d'entraîner la phase gazeuse (espace de tête) à l'aide d'une pompe interne jusqu'au concentrateur. Dans le concentrateur les COV sont piégés puis désorbés thermiquement. Le bullage d'argon a pour vocation d'induire un stripping.

Après avoir été désorbés, les COV sont entraînés vers la colonne du chromatographe. Cette dernière est une colonne capillaire de 30 m en 100 % diméthylpolysiloxane (groupements methylsilicone) faisant d'elle une phase apolaire. Elle a un diamètre interne de 0.32 mm recouvert d'un film de 4 µm d'épaisseur et est programmable en température. L'argon qui est également le gaz vecteur permet d'entraîner les analytes à travers la colonne chromatographique. Un tube à perméation contenant du toluène est utilisé comme étalon de calibration et permet de vérifier l'intégrité de l'échantillon. A la sortie de la colonne se trouve un détecteur MAID dont le principe de fonctionnement est décrit ci-dessous :

L'argon s'écoule dans une source de Ni-63 (2,4 mCurie) qui émet des électrons accélérés à 11,6 eV. La collision entre ces électrons et l'argon porte l'argon à un niveau d'énergie supérieur (11,7 eV) : Ar*. Lorsqu'une molécule organique arrive au détecteur, elle entre en collision avec l'argon métastable excité. Le potentiel d'ionisation de la plupart des composés organiques étant de moins de 11,7 eV, pendant la collision, ils sont ionisés par les atomes d'argon métastables produisant des ions positifs et des électrons selon la réaction suivante :



Les électrons libérés sont collectés par une électrode, conduisant à un signal électrique.

3. Analyses sur le CMS 5000

Pour notre étude, 21 COV ont été sélectionnés sur la base des recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), de directives françaises (adoptées de la commission européenne), et aussi des analyses de la Lyonnaise Des Eaux (LDE) répertoriant les COV régulièrement rencontrés à concentration élevée.

Ce sont, les trihalométhanes (THM) : le dibromochlorométhane (DBCM), le chloroforme, le bromoforme, le bromodichlorométhane (BDCM) ; les BTEX : le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, l'o-xylène, le m-xylène, le p-xylène; le styrène ; le 1,2-dichloroéthane ; le 1,1-dichloroéthène ; le 1,2-cis-dichloroéthène ; le 1,1,1-trichloroéthane ; le trichloroéthène ; le tétrachloroéthène ; le tétrachlorure de carbone ; le chlorure de vinyle monomère (CVM) ; le méthyl tert butyl éther (MTBE) et l'éthyl tert butyl éther (ETBE) .

Le tableau I indique les valeurs guides de l'OMS, les valeurs limites de la législation française ainsi que le groupe dans lequel est classé chaque COV par l'Agence International de Recherche sur le Cancer (IARC) :

Les différents groupes de l'IARC se définissent comme suit :

Groupe 1 : l'agent est cancérigène pour l'homme

Groupe 2 A : l'agent est probablement cancérigène pour l'homme

Groupe 2 B : l'agent est peut-être cancérigène pour l'homme

Groupe 3 : l'agent est inclassable quant à sa cancérogénicité pour l'homme

Groupe 4 : l'agent n'est probablement pas cancérogène pour l'homme

Tableau I : Composés Organiques volatils sélectionnés

Composés	Valeur guide OMS (µg/l)	Valeur limite directives françaises (µg/l)	Groupe IARC
CVM	0,3	0,5	1
Benzène	10	1	1
Tétrachloroéthène	40	10	2A
Trichloroéthène	20	3	2B
1,2-Dichloroéthane	30	3	2B
Chloroforme	300		2B
Bromoforme	100	100	3
BDCM	60		2B
DBCM	100		3
Toluène	700	-	3
Xylène (m-,o-,p-)	500	-	3
Ethylbenzène	300	-	2B
MTBE	-	-	-
ETBE	-	-	-
1,1-Dichloroéthène	-	-	3
1,2-Cis-Dichloroéthène	50	-	-
Styrène	20	-	2B
Tétrachlorure de carbone	4	-	2B
1,1,1-Trichloroéthane	-	-	3

Certains composés non réglementés font également partie de la liste de COV car ils sont indésirables dans l'eau. C'est le cas de l'ETBE et du MTBE qui peuvent communiquer une odeur à l'eau. Leurs seuils d'odeur respectifs sont d'environ 1 µg/L et 15 µg/L. Ce sont des additifs d'essence sans plomb qui peuvent contaminer les ressources et quelques cas de contamination à l'ETBE ont été rencontrés par la Lyonnaise des eaux en France.

Le 1,1-dichloroéthène et le 1,1,1-trichloroéthane bien que ne faisant l'objet de recommandation ni de l'OMS ni de limitation de la législation française, ont été sélectionnés en raison de leur forte présence détectée par la LDE dans la ressource en eau.

Le profil de température de la colonne pendant chaque analyse par le CMS 5000 est le suivant :

Tableau II : Profil de température de la colonne

Début	Taux de chauffage	Durée du chauffage	Température	Durée à température constante
0'00''	-	-	45 °C	3 minutes
03'00''	4°C/minute	11,25 minutes	90 °C	-
14'15''	6 °C/minute	7, 5 minutes	135 °C	-
21'45''	20 °C/minute	3,25 minutes	200° C	45 secondes

Le temps nécessaire à une analyse est alors de 25 minutes et 45 secondes.

Les différentes analyses pour la détermination des temps de rétention, la gamme d'étalonnage, la répétabilité, la limite de détection ont été effectuées en statique. Les solutions de COV ont été dopées dans le récipient jaugé de 2 L contenant de l'eau minérale Evian. L'eau minérale Evian a été choisie pour effectuer les tests en raison de sa minéralisation proche de celle d'une eau souterraine. L'eau ultra pure n'est pas utilisée car elle est susceptible de contenir des interférents provenant du système de tuyauterie plastique.

a. Détermination des temps de rétention

L'étalonnage du chromatographe nécessite de connaître le temps de rétention de chacun des COV servant à l'étalonnage. Chaque COV a donc été dopé et analysé afin de déterminer son temps de rétention. Une concentration de dopage 5 µg/L a été choisie pour une identification précise de tous les composés.

A l'exception du chlorure de vinyle monomère, du 1,1-dichloroéthène, du 1,2-cis-dichloroéthène et du 1,1,1-trichloroéthane étant commercialisés en solution de 2 g/L, une solution mère à 2 g/L de chaque COV a été préparée dans du méthanol pur. Chaque solution est préparée à partir d'une solution pure du COV. Les solutions mères individuelles d'une concentration de 2 g/L ont été préparées comme décrit dans le tableau suivant.

Tableau III : Préparation des solutions mères

Composés	Densité à 25°C	Volume à prélever (µL)
Trichloroéthène	1,46	13,7
Tétrachloroéthène	1,62	12,3
1,2-Dichloroéthane	1,25	16,0
Benzène	0,87	22,8
Toluène	0,86	23,1
Ethylbenzène	0,86	23,1
m-Xylène	0,87	23,0
p-Xylène	0,87	23,0
o-Xylène	0,86	23,3
Chloroforme	1,49	13,4
Bromoforme	2,89	6,9
DBCM	2,45	8,2
BDCM	1,98	10,1
MBTE	0,74	27,0
ETBE	0,74	27,0
Tétrachlorure de carbone	1,58	12,6
Styrène	0,90	22,1
1,2-cis-Dichloroéthène	1,28	Solutions
1,1-Dichloroéthène	1,21	commerciales
CVM	0,91	déjà à une
1,1,1-Trichloroéthane	1,32	concentration de 2 g/L

Les volumes prélevés à l'aide de seringues de 10 µL et 25 µL sont dopés dans une petite quantité de méthanol dans une fiole jaugée de 10 mL avant que cette dernière ne soit remplie jusqu'au trait de jauge par du méthanol.

Le volume d'eau minérale Evian contenu dans le récipient du chromatographe étant de 2 L, pour y obtenir une concentration finale de 5 µg/L, un volume de 5 µL de chaque composé a été dopé et analysé successivement. Les dopages ont été effectués pendant une agitation magnétique du volume d'eau du récipient de façon à obtenir un vortex au centre. Le volume de solution du composé est dopé dans le vortex afin d'être aspiré vers le fond de la cellule et réparti de manière homogène dans toute la cellule.

b. Étalonnage du CMS 5000

Après la détermination du temps de rétention de chaque composé, l'établissement de l'ordre d'élution, des dopages à des concentrations de plus en plus faibles ont été réalisés pour déterminer la limite de détection de chaque composé. La concentration la plus faible analysée fut de 10 ng/L.

Des tests de répétabilité ont été effectués à une concentration de 0,5 µg/L et à une concentration de 8 µg/L. Ces deux concentrations ont été choisies pour évaluer la répétabilité sur un point faible (0,5 µg/L) et sur un point plus fort (8 µg/L).

Puis un mix contenant les 21 COV sélectionnés a été préparé à une concentration de 0,2 g/L dans du méthanol pur pour l'étalonnage du CMS 5000.

La gamme d'étalonnage est comprise entre 0,5 µg/L et 10 µg/L comme l'indique le tableau suivant :

Tableau IV : Préparation de la gamme d'étalonnage

Volume dopé (µL)	Concentration du volume dopé (g/L)	Concentration finale dans la cellule (µg/L)
5	0,2	0,5
10	0,2	1
25	0,2	2,5
50	0,2	5
75	0,2	7,5
100	0,2	10

c. Dopages en ligne en hall pilote et mesures sur site

Un circuit ouvert a été construit afin de réaliser des dopages en ligne. Le récipient d'analyses en ligne a été relié par un tuyau à un robinet d'eau de réseau s'écoulant à un débit de 40 L/h. Une pompe doseuse d'un débit de 1 L/h a également été reliée au circuit afin de pouvoir y doper une solution préparée d'une certaine concentration.

A l'entrée de l'eau dans le récipient, une vanne a été placée afin d'effectuer les prélèvements de la méthode de laboratoire. A la sortie du récipient du CMS 5000 l'eau est acheminée par un tuyau à l'égout. La figure 4 présente le circuit réalisé pour les dopages en ligne.

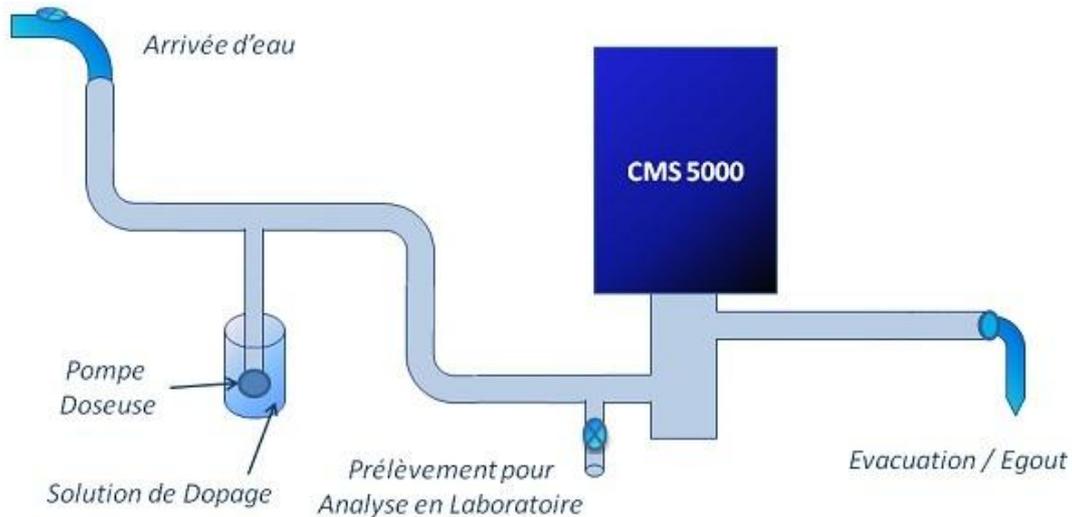


Figure 4 : Schéma du circuit de dopage en ligne

La solution de dopage d'un volume de 1 L est concentrée à 200 $\mu\text{g/L}$. Elle a été préparée à partir d'un mix à 2 g/L des COV concernés. Puis un volume de 100 μL de la solution à 2 g/L a été dilué dans 1 L d'eau minérale Evian pour obtenir la solution de dopage à 200 $\mu\text{g/L}$.

Le mix à 2g/L d'un volume 10 mL a été préparé dans du méthanol pur selon le tableau suivant :

Tableau V : Préparation du mix de dopage à 2 g/L

Composés	Densité à 25°C	Volume à prélever (µL)
Trichloroéthène	1,46	13,7
1,2-Dichloroéthane	1,25	16,0
Benzène	0,87	22,8
Toluène	0,86	23,1
Ethylbenzène	0,86	23,1
m-Xylène	0,87	23,0
p-Xylène	0,87	23,0
o-Xylène	0,86	23,3
Chloroforme	1,49	13,4
Bromoforme	2,89	6,9
DBCM	2,45	8,2
BDCM	1,98	10,1
MBTE	0,74	27,0
ETBE	0,74	27,0
Styrène	0,90	22,1

Une fois dans le circuit de dopage, la solution de dopage est diluée au 1/40 dans l'eau du réseau qui circule à un débit de 40L/h. Nous obtenons donc une solution à analyser par le CMS 5000 à une concentration de 5µg/L.

Sur site le CMS 5000 est connecté au refoulement du forage par un tuyau souple muni d'un débitmètre, lui-même connecté à l'entrée du récipient d'espace de tête située sous le boîtier CMS. Le second tuyau assure l'évacuation de l'eau du récipient. Les prélèvements en vue des analyses en laboratoire ont été effectués juste à l'entrée de l'eau dans le récipient du CMS 5000.

L'image ci-après présente le CMS 5000 installé sur site :



Figure 5 : CMS 5000 installé sur site

La figure 5 présente :

- A gauche : la valise de transport et l'ordinateur du CMS 5000 posé au-dessus
- Au centre : le CMS 5000 monté sur Rack, et son transformateur au-dessus
- A droite : La bouteille d'Argon (10 m³)

4. Analyses par GC-MS

Les résultats d'analyses obtenus par le CMS 5000 ont été comparés aux résultats d'analyses effectuées par une méthode de laboratoire : la GC-MS avec extraction en espace de tête statique.

Les analyses ont été effectuées sur un chromatographe couplé à un spectromètre de masse Agilent et la colonne utilisée est une Rxi-624Sil MS (6% de cyanopropylephényle et 94% de diméthyle polysiloxane) de 30 m de longueur, 0,25 mm de diamètre interne avec une épaisseur de phase de 1.4 µm. C'est une phase légèrement polaire et elle est largement utilisée pour doser des composés volatils suivant la méthode EPA 624.

a. Principe de la GC-MS par espace de tête statique

Une fraction de l'échantillon est prélevée et placée dans un flaconnage spécifique à la méthode d'extraction par espace de tête (flaconnage « Head Space »). Un passeur automatisé permet l'extraction répétable des composés cibles. 1 mL de la phase gazeuse en équilibre au-dessus de l'échantillon d'eau (espace de tête) est injecté. Les composés sont alors focalisés dans l'injecteur avant d'être séparés dans la colonne analytique puis détectés, identifiés et quantifiés.

b. Échantillonnage, préparation et conservation des échantillons

Les échantillons ont été conditionnés dans des flacons Head Space et conservés à 4°C jusqu'à analyse. Pour les prélèvements sur site, les échantillons ont été prélevés en triplicat dans un flaconnage en verre brun sans air et fermés à l'aide de bouchons en téflon. Ils ont été conservés à 4°C durant le transport jusqu'au laboratoire. Dès l'arrivée au laboratoire 10 mL de chaque échantillon ont été introduits dans des flacons Head-Space de 20 mL et 100 µL d'une solution d'étalons internes (EI) à 1 mg/L ont été injectés pour contrôler une éventuelle dégradation des prélèvements. Les étalons internes utilisés pour la solution EI sont le MTBE d3, le 1,2-dichloroéthane d4, le toluène d8, et le chlorobenzène d5.

c. Préparation des solutions d'étalonnage

Les solutions étalons ont été préparées dans du méthanol à partir de chaque solution mère des COV. La concentration de la solution mère est de 2 g/L pour chaque composé.

A partir de cette solution mère, une solution fille intermédiaire et deux solutions filles de travail sont préparées par dilutions successives dans du méthanol comme présenté dans le tableau suivant.

Tableau VI : préparation des solutions intermédiaire et de travail

Solutions	Concentration	Préparation
Solution mère	2 g/L	-
Solution intermédiaire	20 mg/L	10 µL de la solution mère dans un vial de 1 mL
Solution de travail 1	200 µg/L	10 µL de la solution intermédiaire dans un vial de 1 mL
Solution de travail 2	2000 µg/L	100 µL de la solution intermédiaire dans un vial de 1 mL

La gamme d'étalonnage est la même que celle utilisée pour le CMS 5000 et la solution d'étalonnage interne utilisée a une concentration de 1 mg/L. Pour chaque point d'étalonnage les analyses sont réalisées en duplicat. 10 mL d'eau minérale Evian sont introduits dans un flaconnage de 20mL de type head space, la solution d'étalons internes et la solution de travail sont dopées selon le tableau suivant :

Tableau VII : Préparation de la gamme d'étalonnage de la méthode de laboratoire

Concentration (µg/L)	0,5	1	2,5	5	7,5	10
Volume solution de travail 1 (µL)	25	50	X	X	X	X
Volume solution de travail 2 (µL)	X	X	12,5	25	37,5	50
Volume solution EI à 1 mg/L (µL)	100	100	100	100	100	100
Volume eau Evian minérale (mL)	10	10	10	10	10	10

d. Mode opératoire

Une fois les solutions d'étalonnage ou les étalons prêts, l'extraction est réalisée de façon entièrement automatisée par un passeur automatique. Chaque flacon est placé dans un incubateur pendant 12 minutes à une température de 75 °C ainsi qu'à une vitesse d'agitation de 350 rotations par minute. Le passeur muni d'une seringue prélève ensuite 1 mL (en phase gazeuse) et l'injecte à une vitesse de 200 µL/s dans l'injecteur qui est à température programmable (PTV) et qui a été refroidi à -150°C par cryofocalisation.

Puis l'injecteur PTV est chauffé jusqu'à 220°C à 12°C/s. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium à un débit de 1.2 mL/min et l'échantillon est injecté en split 1/3. Les analyses sont effectuées en « Single Ion Monitoring » (SIM).

La programmation du four de la colonne est la suivante :

Tableau VIII : Programmation du four de la colonne

Début	Taux de chauffage	Durée du chauffage	Température	Durée à température constante
0'00''	-	-	30 °C	-
0'00''	5°C/minute	30 minutes	180 °C	-
30'	100°C/minute	5 minutes	230 °C	4,5 minutes

III. RÉSULTATS

Les temps de rétention de chacun des composés sélectionnés et leur ordre d'élution ont été déterminés, puis des tests de limite de détection et de répétabilité ont été effectués. Ensuite le CMS 5000 a été étalonné. Enfin des dopages en ligne ont été effectués et leurs résultats ont été comparés à ceux de la méthode de laboratoire. Enfin, le CMS 5000 a été installé sur site dans le Nord de la France où il a été étalonné avec un mix des 21 COV sélectionnés et il y a fonctionné en continu pendant trois semaines, connecté à un forage alimentant une usine de production d'eau. Ce forage présente des problèmes de contamination au trichloroéthène et au 1,2-cis-dichloroéthène. Des échantillons d'eau ont été prélevés du forage et analysés en laboratoire par GC-MS en espace de tête statique pour comparaison.

1. Ordre d'élution

L'identification des temps de rétention des composés a permis d'établir un ordre d'élution. Cela a aussi permis de noter des co-élutions. C'est le cas notamment du bromoforme et du m-,p-xylène ainsi que du trichloroéthène et du BDCM. Il est important de noter que jusqu'alors le m- et p-xylène co-éluent sur toutes les colonnes chromatographiques. Les temps de rétention des différents composés et l'aire de leur pic sont indiqués dans le tableau IX.

Tableau IX : Temps de rétention et aires des pics des composés

Ordre	Composés	Temps de rétention	Aire du pic
1	Chlorure de vinyle	2'12"	550468
2	1,1-Dichloroéthène	4'13"	582627
3	MBTE	5'39"	89966
4	1,2-cis-Dichloroéthène	6'40"	398851
5	Chloroforme	7'03"	146499
6	ETBE	7'37"	144483
7	1,2-Dichloroéthane	8'05"	147510
8	1,1,1-Trichloroéthane	8'28"	320216
9	Benzène	9'10"	730604
10	Tétrachlorure de carbone	9'23"	191042
11	BDCM, Trichloroéthène	10'51"	676552
12	Toluène	14'16"	742545
13	DBCM	15'06"	102170
14	Tétrachloroéthène	16'34"	762801
15	Ethylbenzène	18'46"	665860
16	m-,p-Xylène, Bromoforme	19'09"	1401761
17	Styrène	19'54"	561247
18	o-Xylène	20'08"	662976

2. Limite de détection

En considérant un rapport signal/bruit de 3, les tests de dopage à des concentrations de plus en plus faibles ont permis de déterminer pour l'ensemble des 21 COV une limite de détection dans de l'eau minérale Evian. La majorité des COV est détectable par le CMS 5000 à partir d'une concentration de 10 ng/L. Ceux à réponse très faible comme le DBCM et l'ETBE ont été détectés à partir de 250 ng/L. Bien qu'ayant une réponse aussi élevée que les COV détectés à partir de 10 ng/L le CVM n'a été détecté dans les conditions de mesure qu'à partir de 250 ng/L, en raison de sa très forte volatilité.

Le tableau ci-dessous récapitule les différentes limites de détection :

Tableau X: Limite de détection

10 ng/L	100 ng/L	250 ng/L
1,1-dichloroéthène	Chloroforme	DBCM
1,2-Cis-dichloroéthène	MTBE	ETBE
Benzène	Tétrachlorure de carbone	CVM
Toluène	1,2-Dichloroéthane	-
Tétrachloroéthène	1,1,1-Trichloroéthane	-
Ethylbenzène	-	-
Styrène	-	-
O-xylène	-	-

3. Répétabilité

La répétabilité est la fidélité sous des conditions de répétabilité c'est à dire, des conditions où des résultats d'essais indépendants sont obtenus par la même méthode, sur des individus d'essais identiques, dans le même laboratoire, par le même opérateur, utilisant le même équipement et pendant un court intervalle de temps (ISO/DTS 21748, 2002).

Des essais ont montré que le CMS 5000 réalise, dans l'ensemble, des analyses répétables. En effet, une série de cinq dopages aux concentrations 0,5 µg/L et 8 µg/L, ont permis de déterminer des coefficients de variation allant de 2 à 7% pour la plupart des COV. Cependant une surestimation des résultats a été observée lors du premier dopage à faible concentration de certaines séries d'analyses. Les résultats des dopages suivants de la série sont plus faibles et stables.

Le tableau ci-dessous présente les résultats sur une série d'analyses à une concentration de 0.5µg/L :

Tableau XI: Coefficients de variation sur une série d'analyses

Composés à 0,5 µg/L	Concentration (µg/L)					Ecart type	Coefficient de variation
MTBE	0,56	0,53	0,50	0,52	0,52	0,023	5%
Chloroforme	0,54	0,53	0,55	0,54	0,52	0,012	2%
ETBE	0,50	0,48	0,48	0,45	0,44	0,024	5%
1,2-Dichloroéthane	0,51	0,52	0,52	0,50	0,50	0,012	2%
Benzène	0,46	0,44	0,46	0,45	0,43	0,013	3%
Tétrachlorure de carbone	0,37	0,36	0,39	0,39	0,37	0,012	2%
BDCM, Trichloroéthène	0,53	0,51	0,53	0,52	0,50	0,012	2%
Toluène	0,54	0,52	0,53	0,52	0,50	0,015	3%
DBCM	0,41	0,47	0,45	0,51	0,48	0,034	7%
Tétrachloréthène	0,52	0,52	0,53	0,53	0,51	0,011	2%
Ethylbenzène	0,51	0,51	0,52	0,51	0,49	0,012	2%
m-,p-Xylène, Bromoforme	0,43	0,43	0,44	0,43	0,41	0,012	2%
Styrène	0,44	0,45	0,47	0,45	0,43	0,015	3%
O-Xylène	0,45	0,46	0,47	0,45	0,43	0,012	2%

Selon la Norme Française NF T90-210, la limite de quantification est la plus petite grandeur d'un analyte examiné dans un échantillon pouvant être déterminée quantitativement dans des conditions expérimentales décrites dans la méthode avec un coefficient de variation déterminé. La concentration 0,5 µg/L étant la plus petite concentration pour laquelle nous avons obtenu un coefficient de variation inférieur à 20% lors du test de répétabilité, celle-ci a été considérée comme la limite de quantification de nos composés.

A la suite des tests de répétabilité, le CMS 5000 a été étalonné avec un mix contenant les 21 COV sélectionnés de 0,5 µg/L à 10 µg/L.

Pour l'ensemble des composés, les coefficients de détermination des droites d'étalonnage vont de 0.994 à 0.999 comme l'indique le tableau ci-dessous :

Tableau XII : Coefficients de détermination de la gamme d'étalonnage

Composés	Concentration en µg/L						Coefficient de détermination
	0,5	1	2,5	5	7,5	10	
CVM	43687	116882	260731	398642	663025	796690	0,996
1,1-dichloroéthène	52314	79435	224815	387827	615924	789158	0,999
MTBE	11427	18394	38509	63619	100505	135378	0,998
1,2-Cis-dichloroéthène	26876	58978	142130	254978	463420	580950	0,998
Chloroforme	20499	33677	66886	108843	171384	229911	0,998
ETBE	18353	30280	61753	102222	160091	214927	0,998
1,2-Dichloroéthane	21285	35109	67233	113119	174930	231297	0,998
1,1,1-Trichloroéthane	27875	53500	134283	234528	359061	531516	0,998
Benzène	82032	129433	302119	480787	735833	961751	0,998
Tétrachlorure de carbone	14475	24133	80554	133221	212075	291375	0,998
BDCM, Trichloroéthène	84205	142487	282659	470426	724462	952814	0,998
Toluène	88272	154615	295319	496901	767634	991302	0,998
DBCM	14517	28775	44393	80569	128642	168051	0,997
Tétrachloréthène	84263	156627	300631	517276	789615	1027341	0,999
Ethylbenzène	80568	151708	259719	456831	697480	895059	0,998
m-,p-Xylène, Bromoforme	190368	353356	597135	1013083	1459333	1772254	0,994
Styrène	60857	113299	206692	379991	588911	759023	0,999
O-Xylène	74437	139051	258619	458449	700861	899804	0,999

Le point de concentration 0 a une aire nulle pour tous les composés.

De ces résultats de la gamme d'étalonnage, des courbes d'étalonnage linéaires sont obtenues pour chaque COV. Ci-dessous est représentée la droite d'étalonnage du chloroforme.

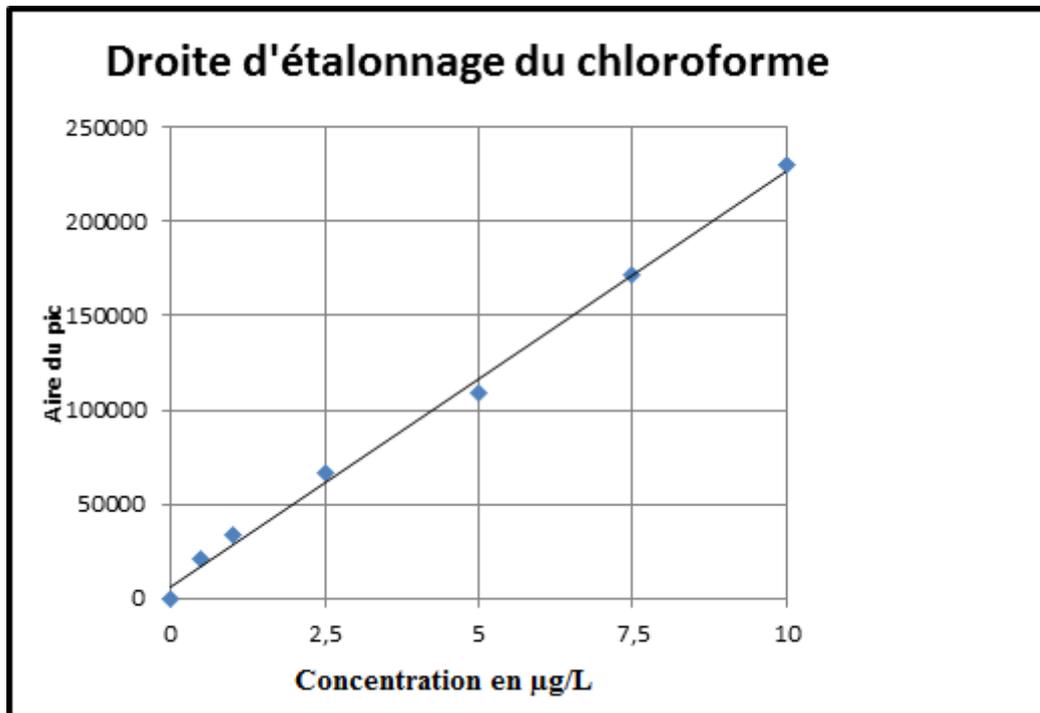


Figure 6 : Droite d'étalonnage du chloroforme

4. Dopages en ligne en hall pilote

Une série de dopages en ligne d'un mix contenant une douzaine de COV donne des résultats homogènes pour une dizaine de composés. Sur deux échantillons dopés à 5 µg/L, le CMS 5000 donne des résultats qui varient de moins de 15% pour la plupart des composés dopés comme l'indique le tableau suivant.

Tableau XIII: Variations de résultats du CMS sur deux échantillons

Composés	Concentration échantillon 1 (µg/L)	Concentration échantillon 2 (µg/L)	Ecart de concentration
MTBE	4,4	4,4	1%
Chloroforme	4,0	4,4	10%
ETBE	3,5	3,7	7%
1,2-Dichloroéthane	4,1	4,4	6%
Benzène	3,2	3,6	11%
BDCM, Trichloroéthène	2,7	3,1	11%
Toluène	2,7	2,7	0%
DBCM	3,4	5,5	38%
Ethylbenzène	1,7	2,0	12%
m-,p-Xylène, Bromoforme	1,7	1,9	12%
Styrène	2,0	2,1	4%
o-Xylène	1,9	2,1	11%

Cependant, ces résultats sont inférieurs pour la plupart des composés aux résultats de la méthode de laboratoire. La différence atteint pour certains composés comme le o-xylène et l'éthylbenzène environ 40%.

Le tableau suivant présente les résultats obtenus par le CMS 5000 pour des dopages en ligne d'un échantillon et ceux par la méthode de laboratoire.

Tableau XIV: Comparaison de résultats CMS 5000/Laboratoire

Composés	Concentration (µg/L) CMS 5000	Concentration (µg/L) Laboratoire	Ecart de concentration
MTBE	4,4	6,0	27%
Chloroforme	4,4	3,5	21%
ETBE	3,7	5,4	31%
1,2-dichloroethane	4,4	4,6	4%
Benzène	3,6	3,4	6%
Toluène	2,7	3,3	18%
DBCM	5,5	6,9	21%
Ethylbenzène	2,0	3,1	38%
Styrène	2,1	3,4	39%
o-Xylène	2,1	3,5	40%

L'histogramme suivant exprime la comparaison entre les résultats de l'analyse par le CMS 5000 et celui par la méthode de laboratoire.

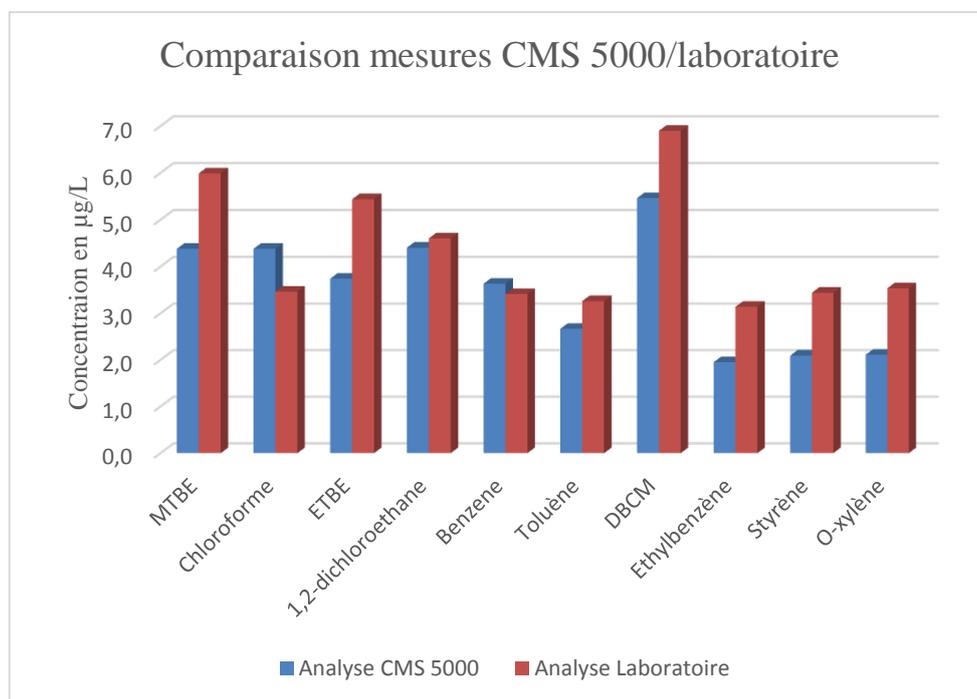


Figure 7: Comparaison analyses méthode de laboratoire/analyses CMS 5000

5. Mesures sur site

Le forage sur lequel les analyses ont été effectuées est contaminé par du trichloroéthène et du cis-1,2-dichloroéthène. Des prélèvements réalisés à intervalles réguliers ont permis d'obtenir pour ces deux paramètres des résultats qui ont été comparés aux résultats obtenus par la méthode de laboratoire.

Sur plusieurs analyses, le CMS 5000 détecte la présence de trichloroéthène à une concentration variant de 19 à 32 µg/L, tandis que la méthode de laboratoire le détecte à une concentration variant de 21 à 27 µg/L soit une variation de 4% entre les moyennes d'analyses.

Le 1,2-cis-dichloroéthène est détecté à une valeur plus élevée, soit entre 67 et 95 µg/L par le CMS 5000 et une fourchette de 29-42 µg/L pour les analyses en laboratoire. Cela représente en moyenne un de 84% entre les mesures du CMS 5000 et celles de la méthode de laboratoire.

Les tableaux suivants présentent la comparaison des résultats du CMS 5000 et du laboratoire pour le trichloroéthène et le 1,2-cis-dichloroéthène:

Tableau XV : Concentration du 1,2-cis-dichloroéthène

Concentration 1,2-cis-dichloroéthène (µg/L)	
CMS 5000	Analyse laboratoire
83	41
75	42
99	35
95	34
67	29
Moyenne 84 µg/L	Moyenne 36 µg/L
Différence entre les moyennes 84%	

Tableau XVI: Concentration du trichloroéthène

Concentration trichloroéthène (µg/L)	
CMS 5000	Analyse laboratoire
26	27
21	27
32	25
32	25
19	21
Moyenne 26 µg/L	Moyenne 25 µg/L
Différence entre les moyennes 4%	

A l'inverse, des pics non détectés lors des analyses en laboratoire, ont été quantifiés par le CMS 5000, à des niveaux toutefois faibles, inférieurs au µg/L : il s'agit du benzène et du mélange m-,p-xylène.

IV. DISCUSSION

L'une des premières limites posées par le CMS 5000 est l'incapacité de sa colonne à séparer le BDCM du trichloroéthène et le m-,p-Xylène du bromoforme. Du point de vue pratique, le CMS 5000 ne pourra pas quantifier exactement du trichloroéthène dans une eau de réseau qui contiendrait en même temps du BDCM, de même pour une eau qui contiendrait du m-,p-Xylène et du bromoforme à la fois.

Pour mieux séparer les composés qui co-éluent, il faudrait remplacer la colonne du CMS 5000 par une colonne un peu plus polaire. En effet, le caractère totalement apolaire de la colonne n'en fait pas une colonne idéale pour la séparation des COV. Il existe des colonnes comme la DB-624 ou la DB-1301 qui sont plus appropriées pour la séparation des composés volatils.

Le problème de co-élution pose la contrainte de calibrer le CMS 5000 selon l'application désirée. En effet, pour une analyse d'eau de réseau qui est susceptible de contenir des THM (sous-produits de chloration), le CMS 5000 serait calibré uniquement avec les THM. Pour une eau de ressource qui, sauf en cas de contamination accidentelle ne contient pas de THM, le CMS 5000 peut être calibré avec un mix de COV ne contenant pas de THM. Ceci éviterait que le BDCM et le bromoforme tous deux des THM ne co-éluent respectivement avec le trichloroéthène et le m-,p-xylène.

Cela implique que le CMS ne pourra être utilisé que pour des problèmes de pollutions déjà identifiés c'est-à-dire que l'utilisation du CMS 5000 sur un site nécessitera d'identifier au préalable à l'aide d'une méthode de laboratoire les paramètres de pollution. Ainsi le CMS 5000 servirait de surveillance du paramètre posant problème.

Les tests de répétabilité ont été concluants et ont montré que le CMS 5000 est un appareil stable. En effet, les coefficients de variation obtenus sont inférieurs à 10%. Les surestimations de concentration lors de premières analyses pendant certaines séries de dopages, notamment celui à 0,5 µg/L seraient dues, d'après le fournisseur du CMS 5000 (Fondis), à un effet mémoire du CMS 5000 lorsqu'il vient d'être soumis à des niveaux de concentration plus élevés. D'après Fondis, il est possible de programmer un blanc d'argon pendant lequel on ferme la cellule d'espace de tête, pour éviter ce phénomène.

La limite de détection des composés a été déterminée dans de l'eau minérale Evian. Cependant cette limite peut être différente selon la matrice utilisée. Si la matrice utilisée est une eau plus minéralisée que l'eau minérale Evian les différentes limites peuvent être revues à la hausse.

Les COV détectés à partir de 250 ng/L comparativement à ceux détectés à partir de 10 ng/L ont une réponse (aire de pic) assez faible (inférieure à 10000). Pourtant le pic de CVM à une concentration de 250 ng/L a une aire d'environ 20000. Il en ressort que le CVM peut être détecté à partir d'une concentration plus faible que 250 ng/L. La limite de détection assez élevée obtenue pour le CVM est sûrement due à sa très forte volatilité (point d'ébullition à -13°C). En effet, en raison de cette forte volatilité, lors des dilutions successives pour obtenir de faibles concentrations, une partie de CVM pourrait être perdue dans l'air. Cela serait donc la raison pour laquelle il n'a pas été détecté de façon répétable en dessous de 0.250 ng/L.

Les dopages en ligne ont produit des résultats homogènes entre eux par le CMS 5000. Cependant ces résultats sont pour la plupart des composés inférieurs aux résultats obtenus sur les mêmes échantillons par la méthode de laboratoire et varient pour certains composés d'environ 40%. Dans l'absolu ces résultats sont acceptables car travaillant à des niveaux de concentration très faibles, les divergences dans les résultats tiennent à peu de chose. Aussi, la méthode de laboratoire bien qu'étant une méthode normalisée peut être soumise à des contaminations par l'air de l'espace de préparation des échantillons. En outre, par leur volatilité assez importante, les COV sont relativement délicats à analyser y compris par des méthodes normalisées de laboratoire.

La comparaison entre les analyses du CMS 5000 et celles effectuées en laboratoire sont très satisfaisantes pour le trichloroéthène. En effet, la concentration obtenue par le CMS 5000 varie de 4% en moyenne par rapport à celle obtenue par la méthode de laboratoire.

Cependant, pour le 1,2-cis-dichloroéthène qui est contenu dans le forage à une concentration plus élevée que celle du trichloroéthène, les concentrations obtenues par le CMS 5000 sont largement supérieures à celles obtenues en laboratoire.

En première approche cette grande différence de résultats peut être mise sur le compte de gamme de calibration trop étroite du CMS 5000. Ce dernier surestimerait donc la concentration de 1,2-cis-dichloroéthène.

Par contre, la différence de résultats peut aussi être due au transport des échantillons jusqu'en laboratoire. Par cette hypothèse, pendant le transport des échantillons du site vers le laboratoire, on perdrait en concentration de 1,2-cis-dichloroéthène qui est beaucoup plus volatil que le trichloroéthène (point d'ébullition à 60°C pour le 1,2-cis-dichloroéthène contre 90° C pour le trichloroéthène). A cette divergence de résultats peuvent être également appliquées les éventuelles causes citées pour les dopages en ligne en hall pilote.

Certains composés comme le benzène et le m,p-xylène n'ayant pas été détectés par la méthode de laboratoire mais étant cependant détectés par la méthode en ligne, cela peut éventuellement s'agir de traces issues de la décomposition d'impuretés du Ténax (contenu dans l'adsorbant du tribed), qui est constitué d'un polymère de 2,6-diphenylphenylene oxyde, donc de 3 noyaux benzéniques accolés et séparés par un atome d'oxygène.

V. CONCLUSION

Le CMS 5000, GC-MAID portable a été sélectionné pour sa capacité annoncée par son constructeur à fournir des résultats fiables pour l'analyse de COV dans l'eau et à ne nécessiter qu'une maintenance minimale en utilisation sur site.

Différents tests ont permis de montrer que la colonne du CMS 5000 qui est une phase apolaire ne permet pas de séparer le bromoforme du m-,p-xylène ni le BDCM du trichloroéthène. Cela implique qu'il ne peut quantifier ces composés s'ils sont contenus simultanément dans une même eau.

Les séries d'analyses ont confirmé que le CMS 5000 effectue des mesures répétables avec cependant un effet mémoire observé quelques rares fois sur de faibles concentrations. Par ailleurs, il détecte une dizaine des 21 COV de notre étude à un niveau de l'ordre du nanogramme/litre.

Les résultats des dopages en ligne en comparaison avec ceux de la méthode de laboratoire présentant des divergences allant jusqu'à 40% restent dans un premier temps acceptables dans l'attente d'accumuler plus de comparaisons dans des conditions maîtrisées de laboratoire.

En ce qui concerne le suivi du forage sur site, contaminé par du 1,2-cis-dichloroéthène et du trichloroéthène, on observe des résultats très comparables par rapport à une analyse de laboratoire, pour le trichloroéthène. Pour le 1,2-cis-dichloroéthène qui est présent à une concentration plus élevée, les résultats sont différents d'environ un facteur 2 mais ceux-ci restent à confirmer car au regard de la gamme d'étalonnage étroite du CMS et des conditions de transport des échantillons en laboratoire les résultats peuvent être facilement biaisés. Par ailleurs, le CMS 5000 semble apporter une contamination par des traces de benzène et de xylène aux échantillons analysés. Cela tend à indiquer qu'une maintenance sera nécessaire environ chaque trimestre de fonctionnement.

Une prochaine étape du projet consistera donc à effectuer des gammes d'étalonnage plus larges sur le CMS 5000 afin de confirmer ou d'infirmer les concentrations de 1,2-cis-dichloroéthène.

Dans la mesure où les COV sont relativement délicats à analyser en raison de leur forte volatilité, des analyses seront effectuées en prenant plus de précaution de sorte à éviter les contaminations par l'air. Aussi, une utilisation plus longue dans le temps permettra d'évaluer la performance du CMS 5000 au fil du temps et de déterminer des intervalles de maintenance et de recalibration.

Enfin pour séparer les composés co-éluant, il existe la possibilité de demander une colonne plus adaptée à leur séparation au constructeur du CMS 5000, Inficon.

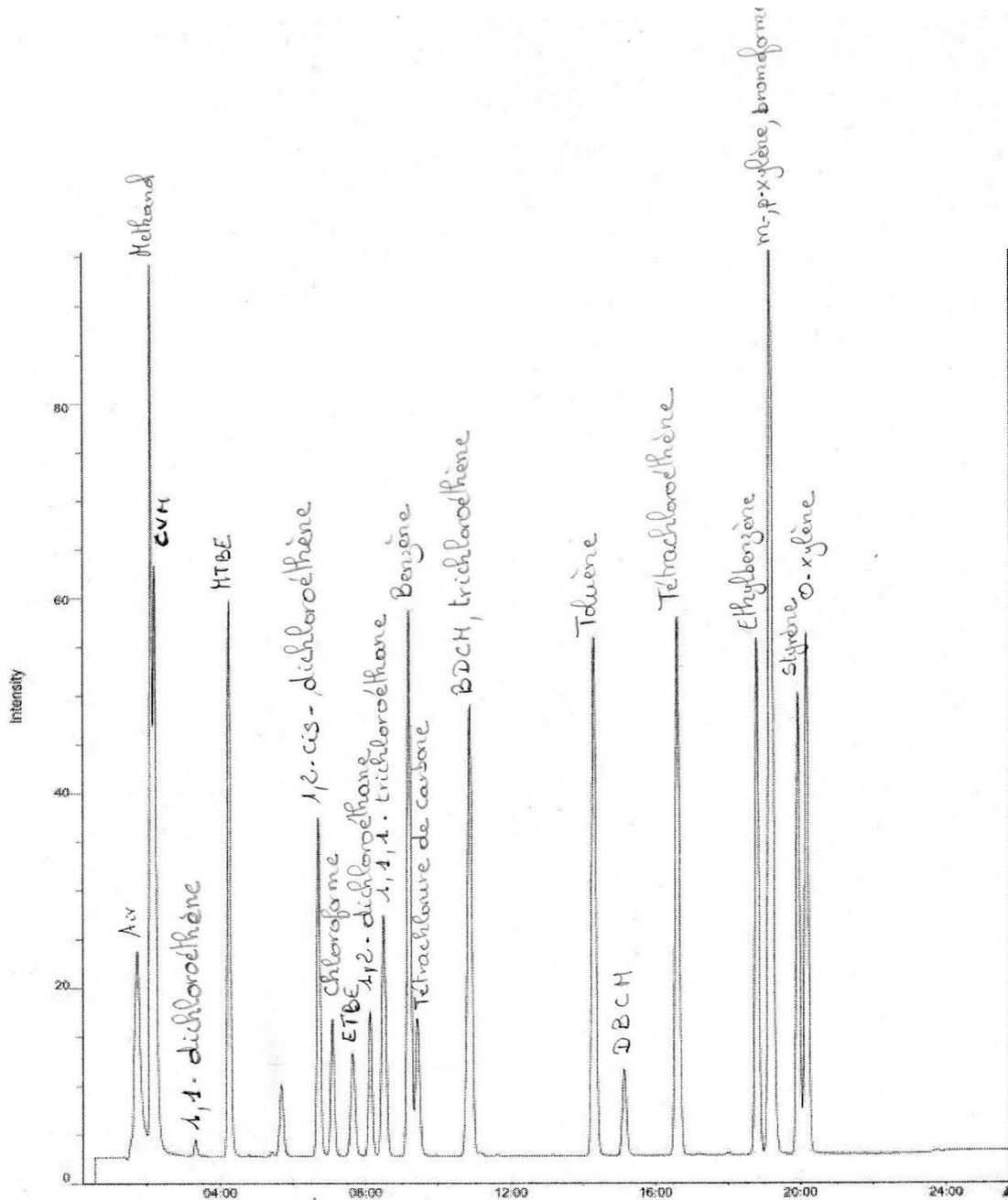
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- American Society for Testing and Materials (ASTM), 1986, The ASTM standard practice for determining volatile organic compounds contents of paints and relating coatings, ASTM, Philadelphia, PA, USA
- AWWARF, 2002, On-Line Monitoring for Drinking Water utilities. *Cooperative Research Report*. AWWARF CRS PROAQUA, pp.335-339.
- A. Carson, 2012. “Environmental Monitor” ORSANCO Organic Detection System watches over the Ohio River
- N.S. Chary and A.R Fernandez-Alba, 2012. “Determination of volatile organic compounds in drinking and environmental waters”, *Trend in analytical chemistry*, Volume 32
- Commission Européenne, 2004, Directive 2004-42/CE relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l’utilisation de solvants organiques dans certains vernis et peintures et dans les produits de retouche de véhicules *Journal officiel des communautés européennes*
- Commission Européenne, 1998, Directive 98/83/CE relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine, *Journal officiel des communautés européennes*
- Guidelines for drinking water, 2011, Fourth edition, World Health Organization
- ISO/DTS 21748, 2002, Guide to the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation
- R.S. Jian, L.Y Sung, C.J. Lu, 2013, Measuring real-time concentration trends of individual VOC in an elementary school using a sub-ppb detection μ GC and a single GC–MS analysis *Chemosphere* 99, p. 261–266
- NF T90-210, 2009, Qualité de l’eau - Protocole d’évaluation initiale des performances d’une méthode dans un laboratoire

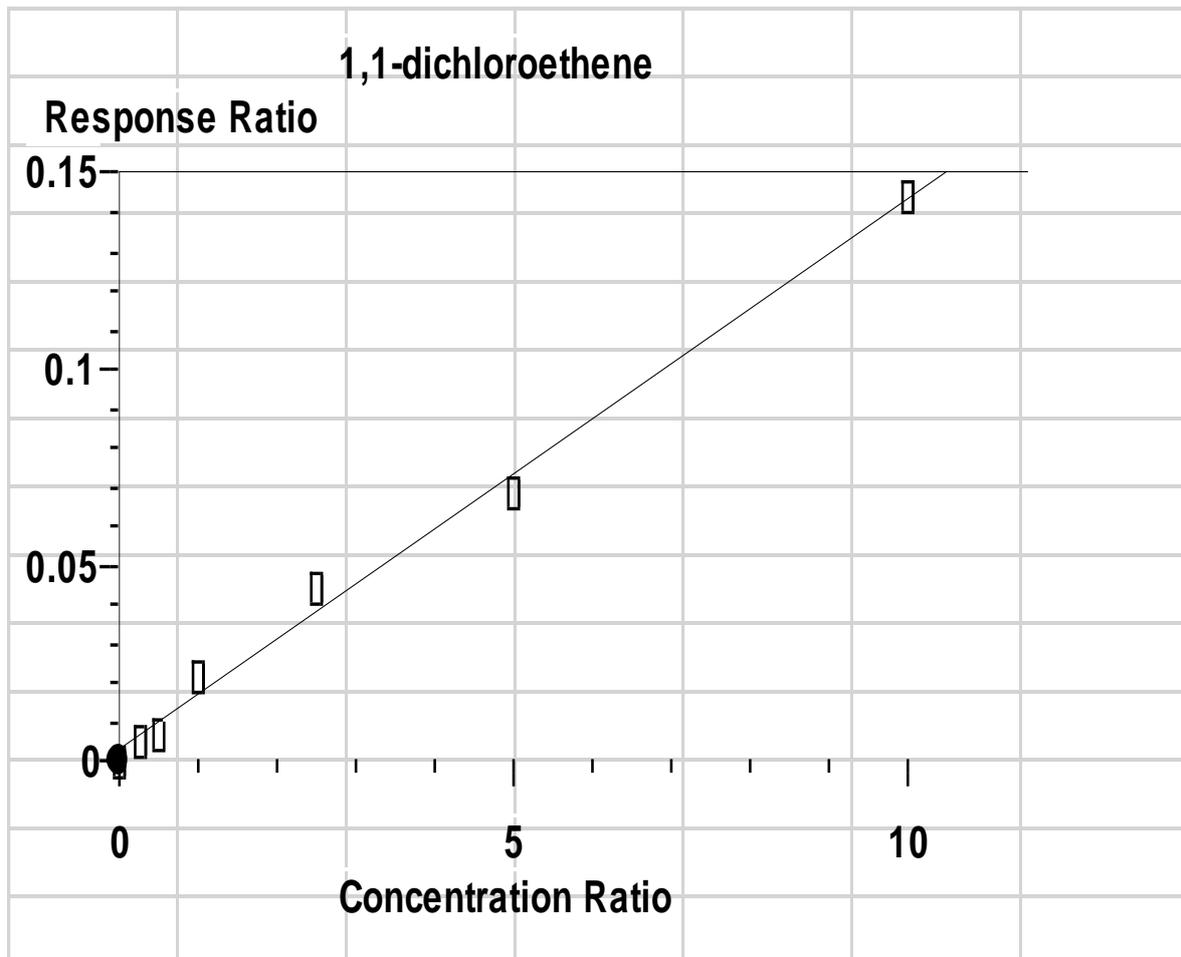
- ORSANCO, 2008, Long term water quality trends of the Ohio River and its tributaries 1990-2007 Statistical Analyses of Data Resulting from Water Quality Monitoring Conducted by the Ohio River Valley Water Sanitation Commission: a Study in a Series: 1977 to 1987, 1980 to 1990, 1990-2007, ORSANCO, Cincinnati, Ohio
- S.M. Reidy, 2009, High performance gas micro-fabricated gas chromatography columns for complex mixture analysis, A dissertation submitted for partial fulfillment of the requirement for the degree of Doctor of Philosophy (Chemistry) in the University of Michigan
- Santé Canada (2006), Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada : document technique – Les trihalométhanes, Bureau de la qualité de l'eau et de la santé, Direction générale de la santé environnementale et de la sécurité des consommateurs, Santé Canada, Ottawa (Ontario)
- UN/ECE Task Force on Monitoring and Assessment, 1996, State of the Art on Monitoring and Assessment of Rivers, Volume 5. RIZA report nr.: 95.068, ISBN 90369445968
- US Environmental Protection Agency Code of federal regulation, 40: Chapter 1, Subchapter C, Part 51, Subpart F, 51100

ANNEXES

Annexe 1 : Chromatogramme du mix de 21 COV à 5 µg/L par le CMS 5000



Annexe 2: Courbe d'étalonnage du 1,1-dichloroéthène par la méthode de laboratoire



Annexe 3 : Gamme d'étalonnage de la méthode de laboratoire

Composés	0 µg/L	0,25 µg/L	0,5 µg/L	1 µg/L	2,5 µg/L	10 µg/L	Coefficient de détermination
MTBE D3 (EI)	147072	134547	132362	136674	129420	150725	-
CVM	12	294	492	1327	3224	11657	0,9995
1,1-dichloroethene	24	697	890	2966	5702	21639	0,9992
ETBE	53	374	572	1478	2653	10901	0,9993
MTBE	194	741	1216	2320	4953	21425	0,9996
1,2-DCE D4 (EI)	78044	70665	77272	73553	76387	82970	-
cis-1,2-dichloroéthène	33	439	747	1709	3687	15560	0,9998
Chloroforme	525	1173	1853	3587	7757	37469	0,9987
1,1,1-trichloroéthane	22	941	1395	4045	10929	40950	0,9996
Tétrachlorure de carbone	4	136	186	550	1111	4517	0,9996
Benzene	2223	3439	4413	8448	16059	63432	0,9997
1,2-dichloroethane	153	352	544	862	2032	9135	0,9991
Chlorobenzène D5 (EI)	52296	489260	531973	503406	545550	572865	-
Trichloroéthène	2331	2599	2828	4961	8882	36322	0,9986
Bromodichlorométhane	410	762	1237	2049	4512	18297	0,9998
Toluène D8 (EI)	618580	600364	606044	632369	638276	666483	-
Toluène	6336	7479	9164	13476	23857	83297	0,9998
Tétrachloroéthène	36327	34189	36839	37135	44699	75107	0,9971
Dibromochlorométhane	313	526	844	1204	2945	10966	0,9999
Ethylbenzène	13356	13095	14296	20467	34394	115086	0,9991
m & p-xylène	21873	20696	22803	32164	54851	185892	0,9988
O-xylène	8375	8220	9556	13340	22993	78372	0,9992
Styrène	4401	7399	5466	7704	13610	49627	0,9968
Bromoforme	216	302	799	576	1551	5564	0,9969

Annexe 4: Chromatogramme du mix de 21 COV à 5 µg/L par la méthode de laboratoire

