

وزارة الجامعات
MINISTERE AUX UNIVERSITES

2 EX

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE - المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

THESE

en vue de l'obtention du Diplôme d'Ingénieur d'état

Spécialité : GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

THEME

Contribution à l'analyse quantitative
Par chromatographie en phase gazeuse
des hydrocarbures totaux dissous
dans L'eau

Par

M^{lle} KEDDAM Malika

Soutenue le 09 06 91 devant le Jury

Président : Mr. KERBACHI R.

Promoteur : Mr. BELABBES R.

Examineurs : { Mme KELLOU B.
Mr. AMAMRIA H.
Mr. AHMED ZAID T.

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



وزارة الجامعات

MINISTERE AUX UNIVERSITES

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

THESE

en vue de l'obtention du Diplôme d'Ingénieur d'état

Spécialité : GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

THEME

Contribution à l'analyse quantitative
Par chromatographie en phase gazeuse
des hydrocarbures totaux dissous
dans l'eau

Par

M^{lle} KEDDAM Malika

Soutenue le 09. 06. 91 devant le Jury

Président : Mr. KERBACHI R.

Promoteur : Mr. BELABES R.

Examineurs : { Mme KELLOU B.
Mr. AMAMRIA H.
Mr. AHMED ZAID T.

ANNEE UNIVERSITAIRE 1990 - 1991

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEDICACES

à ma famille

à mes amis (es)

à tous ceux qui me sont chers

R E M E R C I E M E N T S

Qu'il me soit permis de remercier monsieur R.BELABBES professeur à l'école nationale polytechnique d'avoir bien voulu proposer et diriger ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude pour sa bienveillante attention et ses multiples conseils. J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur R.KERBACHI professeur à l'école nationale polytechnique d'avoir accepté de présider le Jury d'examen.

Je remercie également :

- Madame B.KELLOU chargée de cours à l'E.N.P.,
- Monsieur A.AMAMRIA professeur à l'E.N.P.,
- Monsieur T.AHMED ZAID maître assistant
à l'E.N.P .

d'avoir accepté de juger ce travail.

J'exprime toute ma reconnaissance à tous les étudiants de ma promotion, ainsi que tout le personnel de notre département. Mes remerciements vont aussi au personnel de l'E.P.E.AL., en particulier à Monsieur A.AMARA pour son aide précieuse, et enfin à tous ceux qui de près ou de loin m'ont aidé à élaborer ce travail.

S O M M A I R E

CHAPITRE I. INTRODUCTION 3

I.1. LES RISQUES DE POLLUTION DES EAUX SOUTERRAINES ET DES COURS D'EAU PAR LES HYDROCARBURES 5

I.2. PRESENCE DES HYDROCARBURES DANS L'EAU 7

I.3. CONSEQUENCES DE LA POLLUTION DE L'EAU PAR LES HYDROCARBURES .

I.4. TOXICITE DES HYDROCARBURES ET HYDROCARBURES CANCERIGENES ... 9

CHAPITRE II. PARTIE THEORIQUE 14

 INTRODUCTION 16

II.A LES PRETRAITEMENTS 16

 II.A.1. Echantillonnage 16

 II.A.2. Extraction 17

 II.A.3. Concentration 20

II.B METHODES ANALYTIQUES 21

 II.B.1. La spectrophotométrie Infra-Rouge (I.R.) 22

 II.B.2. La chromatographie en phase gazeuse (C.P.G.) 23

 II.B.3. Le couplage C.P.G. / I.R. avec transformée de Fourier (I.R.T.F.) 29

 II.B.4. La C.P.G. couplée à la spectrométrie de masse (C.G. / S.M.)

 II.B.5. La chromatographie en phase liquide haute performance (C.L.H.P.) 30

CHAPITRE III PARTIE EXPERIMENTALE 31

 INTRODUCTION 31

III.A. PRINCIPE DES METHODES 34

 III.A.1. Principe de l'extraction 34

 III.A.2. Principe de la concentration 34

 III.A.3. Principe de l'analyse par C.P.G. 35

III.B. APPAREILLAGE ET CONDITIONS OPERATOIRES GENERALES	36
III.C. RECHERCHE DES CONDITIONS OPTIMALES D'EXTRACTION ET D'ANALYSE	38
III.C.1. Choix du solvant d'extraction	41
III.C.2. Conditions opératoires d'analyse	43
III.D. EXTRACTION, CONCENTRATION ET ANALYSE DES EXTRAITS	56
III.E. APPLICABILITE DE LA METHODE	61
III.F. CONCLUSION	62
BIBLIOGRAPHIE	65

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
38
BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique
41

Une vaste gamme d'activités d'origine humaine menace la sante de l'homme, le bien être des animaux, et la bonne croissance des vegetaux ,en d'autres termes la qualité de notre environnement naturel.

En effet, la pollution des milieux naturels et de l'eau en particulier est l'un des problèmes les plus importants qui se posent actuellement dans le monde. Certaines régions très peuplées et ou très industrialisées se trouvent en regard des ressources en eau dans une situation critique.

L'industrie pétrolière est de nos jours, l'une des plus préoccupantes activités, vu les risques de pollution qu'elle engendre et dont l'importance s'est accrue d'une façon spectaculaire, parallèlement à l'utilisation croissante du pétrole comme source d'énergie et dont les hydrocarbures ont assuré la plus grande part au cours des vingt dernières années.

Il existe différentes sources de pollution des eaux par les hydrocarbures : les sources marine et terrestre. Qui sont responsables des cas de rejets suivants :

- . rejets des navires :
 - accidents en mer,
 - rejets de cales et fuites diverses,
 - nettoyage des citernes de pétroliers,
- . rejets dus à l'exploitation pétrolière en mer,
- . rejets dus à l'activité industrielles sur terre :
 - raffinage, pétrochimie,
 - résidus des huiles usagées, etc...
 - apport atmosphérique .

Ce dernier cas de rejet intéresse plus particulièrement notre travail. En effet, les différents cas de pollution terrestre qui peuvent se déclarer dans les eaux ont pour cause principale, le phénomène de

concentration des raffineries aux abords des grandes villes. Implantées autrefois au voisinage des gisements de pétrole ou en bordure des mers, ces raffineries ont eu tendance ces dernières années, à se concentrer dans les régions à forte consommation conduisant aussi à une forte densité de pollution.

Lorsqu'ils sont présents dans l'eau par accident ou suite à des déversements non contrôlés -, les hydrocarbures sont particulièrement gênants du fait de leur dilution. En effet un litre d'essence suffit pour dégrader 1000 à 5000 M³ d'eau, un bidon de 20 litres pollue la consommation quotidienne d'une ville de 200000 habitants [1].

La présence d'hydrocarbures dans l'eau provoque des modifications organoleptiques de cette dernière ainsi que des phénomènes toxiques, en particulier lorsque leur concentration dépasse le seuil tolérable ou même lorsqu'ils sont dissous dans l'eau à l'état de traces.

Dans le souci d'avoir une idée du degré de pollution globale d'une eau par les hydrocarbures, nous nous sommes intéressés dans notre travail à l'aspect quantitatif de l'analyse à savoir la détermination de la concentration des hydrocarbures totaux dissous dans l'eau.

Les méthodes analytiques modernes offrant les meilleures possibilités de détection, d'identification et de dosage de la majorité des hydrocarbures sont principalement :

- La chromatographie en phase gazeuse.
- La chromatographie en phase liquide haute performance (C.L.H.P.).
- La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (C.G. / S.M.), et à un degré moindre l'Infra-Rouge.

Lors de notre travail, nous nous sommes attachés à étudier chacune des différentes étapes intervenant dans le protocole analytique de caractérisation des hydrocarbures totaux dissous dans l'eau ; il s'agira dans notre cas d'une eau polluée artificiellement à l'échelle laboratoire.

Notre étude impliquera donc dans un premier temps, la mise au point de l'analyse en l'occurrence la recherche des conditions optimales de travail, puis l'étude de l'extraction par solvant volatil des hydrocarbures totaux dissous dans l'eau et enfin l'analyse de l'extrait par chromatographie en phase gazeuse.

I-1 LES RISQUES DE POLLUTION DES EAUX SOUTERRAINES ET DES COURS D'EAU PAR LES HYDROCARBURES :

La plupart des risques de pollution des eaux souterraines et des cours d'eau par les hydrocarbures sont d'origine humaine et concernent particulièrement les activités suivantes :

les déchets, les transports par wagons et camions citernes et enfin le stockage d'hydrocarbures.

I-1-1 Risques de pollution occasionés par les déchets et rejets d'hydrocarbures :

parmi ces déchets et rejets nous pouvons citer :

- Les eaux saumâtres de forage contenant des hydrocarbures et pouvant ainsi polluer les nappes qu'elles traversent. Cependant, notons que les forages comportent une gaine cimentée qui évite le phénomène inverse.
- Les eaux résiduaires de raffineries non ou mal épurées avec soin avant leur rejet.
- Les huiles usagées représentant de grands volumes et dont le rejet dans les rivières désaffectées présente un réel danger pour les eaux souterraines.

I-1-2 Risques de pollution engendrés lors du transport d'hydrocarbures :

En effet, le transport terrestre d'hydrocarbures représente un grand risque de pollution pour les eaux souterraines et cours d'eau. C'est la raison pour laquelle des précautions quant à l'écoulement du liquide lors de l'exploitation d'un oléoduc, doivent être prises afin d'éviter des surpressions ou des coups de bélier dans la conduite pouvant provoquer une rupture et par suite un écoulement massif de liquide.

De même, un des principaux dangers à empêcher et auquel sont exposés les oléoducs est la corrosion. Les causes de ce phénomène peuvent être externes (sol humide, terrains agressifs, courants vagabonds) ou

internes (corrosion due à la présence de soufre dans les hydrocarbures).

Aussi, différentes méthodes sont préconisées afin de limiter les destructions par corrosion :

- choix d'un acier inoxydable résistant à la corrosion,
- exécution des soudures par des spécialistes,
- protection interne ou externe de la conduite par revêtement au minimum,
- addition de produits inhibiteurs de corrosion interne.

I-1-3 Risques de pollution produits par les wagons et camions citernes :

Les risques de déversement massif d'hydrocarbures par suite d'accidents provoqués par collision ou déraillement sont relativement faibles, toutefois ils existent.

La pollution des eaux est également à craindre dans les stations d'entretien des machines où les huiles usagées peuvent être déversées dans les égoûts ou dans les rivières avoisinantes.

Les livraisons d'hydrocarbures par camions citernes sont d'une grande souplesse, cependant il est hors de doute que la fatigue des conducteurs, les excès de vitesse sont à l'origine d'accidents beaucoup plus nombreux que "les défaillances mécaniques".

I-1-4 Risques de pollution provoqués par le stockage d'hydrocarbures :

On distingue plusieurs sortes de réservoirs d'hydrocarbures, donc sources de pollution selon leur capacité et leurs emplacements :

- stockage dans les poches naturelles ou creusées dans le sol, le risque semble résider dans d'éventuelles secousses sismiques.
- réservoirs enterrés en béton de capacité avoisinant quelques centaines de mètres cubes. le principal danger encouru pour les eaux souterraines, est l'existence de fissures.
- réservoirs aériens. Ces derniers présentent essentiellement des dangers d'explosion ou d'incendie,

- citernes de garagistes et les particuliers. Les résidus de curage de ces citernes sont souvent dirigés vers les égouts. Signalons enfin, que les garagistes et les particuliers envoient souvent leurs huiles usagées et les eaux de lavage de leurs véhicules dans les caniveaux. Or dans la plupart des villes, les bouches d'égouts sous les trottoirs communiquent avec celles recevant les eaux de pluie et les eaux usées acheminées directement dans les cours d'eau.

I-2 PRESENCE DES HYDROCARBURES DANS L'EAU :

Un hydrocarbure répandu sur le sol aura tendance à s'évaporer et à s'infiltrer. Le taux d'infiltration dépend des caractéristiques physiques de l'hydrocarbure (viscosité, tension de vapeur) et de la texture du sol.

De nombreuses études ont été entreprises au laboratoire et au moyen de modèles mathématiques afin de déterminer l'évolution d'un hydrocarbure dans un terrain meuble [2].

Ces études ont pour but de mieux connaître, en fonction du temps, la probabilité de contact entre un hydrocarbure déversé sur un terrain poreux et la nappe phréatique correspondante.

L'infiltration d'hydrocarbures à travers les sols et le rejet de résidus dans les puits ou carrières sont les causes de la pollution des nappes. Malgré la différence de densité entre les hydrocarbures et l'eau et leur faible mixibilité, il y a pollution de la nappe phréatique par des traces d'hydrocarbures.

les causes de pollution des eaux de surface sont multiples. Notons que les cours d'eau sont les plus menacés, mais que la pollution d'une eau stagnante est plus difficile à éliminer.

Lorsqu'un produit pétrolier est déversé dans un cours d'eau, la plus grande partie reste à la surface et empêche son aération créant par la même les nuisance que l'on citera plus loin.

I-3 CONSEQUENCES DE LA POLLUTION DE L'EAU PAR LES HYDROCARBURES

Les conséquences de la pollution de l'eau par les hydrocarbures sont multiples et variées. En effet, outre la modification des caractères organoleptiques de l'eau, les effets chimiques ont une

incidence certaine sur les plantes, les êtres vivants et l'industrie alimentaire notamment.

I-3-1 Modification des caractères organoleptiques :

De très faibles concentrations en hydrocarbures communiquent à l'eau un goût désagréable et dans certains cas, la rend imbuvable. Cet inconvénient est amplifié par la chaleur et la présence de chlore.

I-3-2 Effets sur les plantes et les êtres vivants :

Une eau polluée par les hydrocarbures ne peut servir à l'irrigation ; ces produits provoquent la dégradation, voire même la destruction des plantes.

Des essais biologiques ont été effectués sur bon nombre de types de poissons afin de déterminer pour chacun d'eux, les doses létales et les doses admissibles, selon la taille et l'âge du poisson, la température, la durée et la teneur en oxygène dissous dans l'eau [3]. Certains germes telluriques peuvent non seulement s'acclimater à la présence de dérivés de pétrole, mais aussi les dégrader .

Les risques de propagation du cancer par les hydrocarbures semblent assez réduits, ils ne concernent que certains dérivés cycliques tels que benzopyrène et autres.

Il faut cependant signaler la nocivité des produits d'addition comme le plomb tétraéthyle dans les carburants, et les dermatoses occasionnées par les manipulations d'huiles minérales .

I-3-3 Effets chimiques des hydrocarbures sur l'eau :

La présence d'hydrocarbures dans les eaux usées perturbe les réactions biochimiques. Le processus de nitrification dans la digestion des boues peut être retardé ou même inhibé. Une couche même très fine, d'hydrocarbures à la surface d'un cours d'eau en gêne la régénération naturelle

Par ailleurs, il ne peut être question d'utiliser une eau contenant des hydrocarbures même à l'état de traces pour les industries

alimentaires notamment .

Examinons d'une manière plus approfondie la toxicité des hydrocarbures et particulièrement ceux qui sont cancérogènes.

I-4 TOXICITE DES HYDROCARBURES ET HYDROCARBURES CANCERIGENES :

Il est inutile de s'attacher de façon précise à l'étude des doses létales de divers hydrocarbures pris isolément, car dans la réalité on a toujours affaire à des mélanges complexes. La plupart du temps les auteurs sont d'accord pour admettre que les hydrocarbures aromatiques sont les plus toxiques, suivis dans l'ordre par les séries oléfiniques, naphténiques et paraffiniques.

Dans chacune des séries, les molécules à bas poids moléculaire sont plus toxiques que les autres. Ainsi l'octane et le décane (n-C₈,n-C₁₀) sont toxiques alors que le dodécane et ses homologues supérieurs ne le sont pratiquement pas. En revanche, les oléfines en C₁₂ sont très toxiques et les aromatiques encore davantage.

En pratique, on a pu constater que les produits de raffinage enrichis par craching en molécules insaturées sont toujours beaucoup plus toxiques que les pétroles bruts dont ils sont issus.

De même, les produits légers du type kérosène ou gas-oil s'avèrent plus néfastes que les fractions lourdes du type bunker.c [3].

La classification généralement admise pour les fractions pétrolières est la suivante [3] :

- Gaz et gaz liquéfié : C₁-C₄ (du méthane jusqu'aux butane).
- Ether de pétrole et ligroïne : C₅-C₇.
- Essence : C₆-C₁₂.
- Kérosène : C₉-C₁₅.
- Gas-oil et fuel-oil : C₁₄-C₁₈.
- Huiles et graisses lubrifiantes : C₁₈ et au-delà.
- Bitume.

Le problème des hydrocarbures cancérogènes est l'un de ceux qui soulève des opinions les plus diverses. Il est admis que certains aromatiques à haut point d'ébullition possédant entre 4 et 7 cycles benzéniques appelés hydrocarbures polyaromatiques (H.P.A) ont des propriétés cancérogènes [3].

Les H.P.A sont des composés constitués de plusieurs noyaux benzéniques

condensés. Ils peuvent être rencontrés sous forme de dérivés où un ou plusieurs hydrogènes sont substitués par des groupements alkyles, nitro, chloro, hydroxy, carboxy, amino et époxy. Certains d'entre eux peuvent contenir également un ou plusieurs hétérocycles avec notamment un atome d'azote ou de soufre.

De par leur réactivité, ces composés (H.P.A) présentent un réel danger lorsqu'ils contaminent une eau.

Seize (16) d'entre eux énumérés dans le **tableau.I** ci-dessous ont été retenus par l'agence Américaine pour la protection de l'environnement et doivent être recherchés en priorité.

TABEAU. I : Hydrocarbures polyaromatiques (H.P.A) retenus par l'agence Américaine pour la protection de l'environnement comme micropolluants

-Naphthalène	-Fluorène	-Benzo(a)fluoranthène
-Acénaphthylène	-Acénaphtène	-Benzo(b)fluoranthène
-Phénanthrène	-Anthracène	-Benzo(k)fluoranthène
-Fluoranthène	-Pyrène	-Benzo(A) pyrène
-Chrysène	-Indénol(1,2,3,c,d)pyrène	
-Dibenzo(a,h)anthracène	-Benzo(g,h,i)pérylène	

Les H.P.A se forment généralement lors de la combustion incomplète en passant à l'état de poussières dans l'air, ils arrivent dans les eaux de surface contaminant le littoral et pénétrant même dans la nappe phréatique, lors de l'infiltration dans le sol des eaux de pluie.

Quant aux hydrocarbures aliphatiques, s'ils ne présentent pas de danger immédiat, il n'en constituent pas moins une source potentielle de pollution du fait de leur dégradation en composés toxiques particulièrement en présence d'H.P.A .

Nous donnons dans le **tableau. II** suivant, la réglementation en matière de qualité d'eau pouvant être consommée [27] .

TABLEAU. II Réglementation relative à la qualité de l'eau destinée à la consommation [27].

PARAMETRES ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	DIRECTIVE CEE C.M.A.	FRANCE	RECOMMANDATION O.M.S.
hydrocarbures dissous	10	10	
phénols (indice phénol)	0.5	0.5	
H.P.A.	0.2	0.2	0.1
Composés organiques			
- benzène			10
- tétrachlorure de carbone			3
- chlordane			0.3
- chlorobenzène			0.1 à 3
- chloroforme			30
- 2.4.D.			100
- hexachlorobenzène			0.01
- penta chlorophenol			10
- tétrachloroéthylène			10
- trichloroéthylène			30
- 2,4,6 trichloro-phénol			10
- P.C.B. et P.C.T.		0.5	

C.M.A Concentration Maximale Admise
 C.E.E Communauté Economique Européenne
 O.M.S Organisation Mondiale de la Santé

CHAPITRE II
PARTIE THEHORIQUE

CHAPITRE II PARTIE THEORIQUE

INTRODUCTION	16
II-A-LES PRETRAITEMENTS	16
II-A-1 échantillonnage	16
II-A-2 extraction	17
II-A-3 concentration	20
II-B-METHODES ANALYTIQUES	21
INTRODUCTION	21
II-B-1 la spectrophotométrie Infra-Rouge (I.R.)	22
II-B-2 analyse par chromatographie en phase gazeuse (C.P.G.) ..	23
II-B-3 le couplage C.P.G./I.R. à transformée de Fourier (I.R.T.F.)	29
II-B-4 la C.P.G. couplée à la spectrométrie de masse (C.G./S.M.)	29
II-B-5 la chromatographie en phase liquide haute performance (C.L.H.P.)	30

Introduction :

Toute analyse a pour but principal de nous renseigner sur la nature et la composition d'une substance .

Cependant, pour atteindre de telles informations tant qualitatives que quantitatives, la substance devra subir au préalable des traitements préliminaires.

Souvent l'utilisation de méthodes séparatives telles que extraction, concentration, distillation fractionnée et autres ; est indispensable. Car plusieurs substances peuvent manifester la même propriété physique recherchée lors de l'analyse.

Aussi, présenterons-nous les prétraitements préconisés pour l'analyse des hydrocarbures dans l'eau ainsi que les méthodes physiques instrumentales.

II-A LES PRETRAITEMENTS :

Les quantités extrêmement faibles d'hydrocarbures dans l'eau à analyser nécessitent impérativement l'usage d'un matériel exempt de toute trace de produits organiques. Aussi, les techniques de prétraitement doivent être soigneusement menées en prenant en compte les étapes suivantes d'échantillonnage, d'extraction et de concentration.

II-A-1 Echantillonnage :

Point commun à toute méthode d'analyse, la qualité de l'échantillon a une influence prépondérante sur le résultat. Aussi, doit il être homogène et représentatif, propriétés particulièrement importantes étant donné les microquantités mises en jeu. Il doit également dans les conditions d'analyse, être totalement vaporisable, ce qui impose à tout composé de présenter une tension de vapeur, ou pression partielle suffisante. Il ne devra ni contenir de composés thermolabiles ou réactifs vis à vis de l'appareillage, ni présenter d'adsorption irréversibles [5]

Les principales mesures de précaution à prendre s'énoncent comme suit :

- L'échantillon est prélevé dans des flacons fumés soigneusement lavés et abondamment rincés à l'eau distillée avant usage.
- Les bouteilles en verre sont à proscrire en raison des produits qui pourraient soit diffuser des parois, soit s'y adsorber.
- Avant analyse, l'échantillon doit être gardé à l'abri de la lumière à une température de 4°C.
- Il convient aussi d'acidifier l'échantillon pour éviter toute dégradation biologique.

II-A-2 Extraction :

Les deux étapes qui vont suivre à savoir l'extraction et la concentration de l'échantillon sont primordiales. Elles constituent pratiquement toute la difficulté dans l'analyse des hydrocarbures en milieu aqueux.

Une littérature abondante [6] traite des différents aspects de ces étapes et il est souvent difficile de choisir un solvant d'extraction adéquat ou une méthode de concentration fiable. Néanmoins différentes méthodes d'extraction existent selon la nature du produit à extraire.

a. extraction des solutés volatils :

Introduite par Grob en 1973 [2], la technique de "head space" ou espace de tête consiste en l'analyse de la phase gazeuse en équilibre avec l'échantillon aqueux son principe est décrit à l'aide du schéma de la **Figure 1**. Un gaz inerte entraîne les solutés volatils qui sont piégés soit, dans de l'azote liquide, soit par un adsorbant approprié. Notons que plusieurs méthodes de concentration sont basées sur ce principe.

Si l'échantillon est suffisamment concentré, l'analyse est réalisée en prélevant directement une partie aliquote de la phase gazeuse, la désorption des espèces retenues par l'adsorbant s'effectue soit par chauffage, soit à l'aide de solvants organiques.

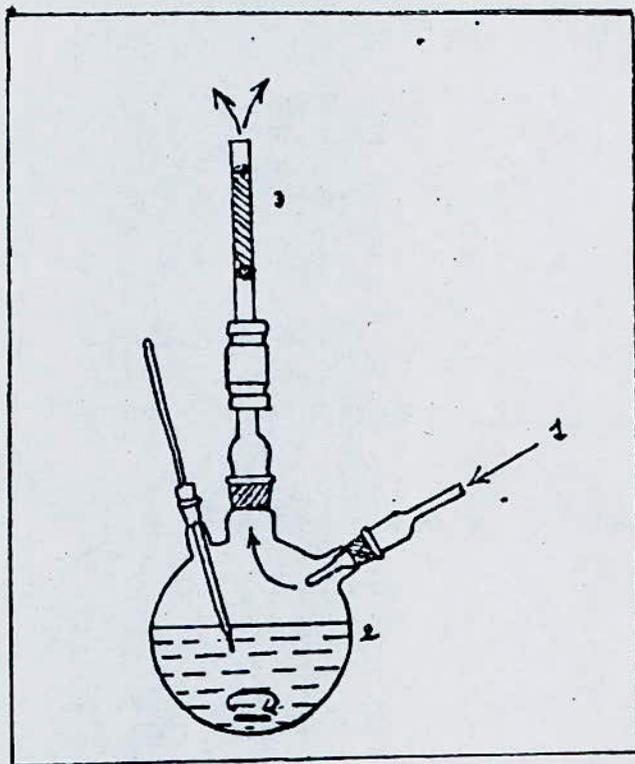


Figure 1. Schéma de principe de la technique d'espace de tête avec piègeage sur un adsorbant.

1. Gaz de purge.
2. Echantillon.
3. Adsorbant.

β .extraction liquide - solide :

L'extraction par un adsorbant est basée sur une distribution des composés entre une phase solide et l'eau ; cette méthode comporte deux étapes :

Une première étape dite de percolation qui consiste à faire passer un volume donné d'échantillon à travers une colonne remplie d'un adsorbant susceptible de fixer les composés présents .

L'adsorbant est sélectionné selon la nature des solutés, de telle sorte que le coefficient de distribution entre la phase stationnaire et l'eau soit le plus grand possible.

La deuxième étape dite de désorption consiste à récupérer les solutés fixés en les éluant par un faible volume, soit de solvant organique pur, soit d'un mélange de solvants de composition fixe (élution isocratique), ou en proportions variables (fonctionnement par gradient d'élution).

L'éluant peut être : l'acétone, l'hexane, le diéthyléther, le méthanol, le benzène, le dichlorométhane, employés purs ou en mélanges [7]. Parmi les exemples d'extraction liquide-solide, nous pouvons citer l'extraction sur charbon actif. C'est une méthode qui nécessite de grandes quantités d'eau jusqu'à 1000 litres et de nombreuses applications montrent qu'elle présente beaucoup plus d'inconvénients que d'avantages. Parmi ces inconvénients, la formation de couches microbiennes et de zones d'adsorption préférentielles qui faussent les résultats quantitatifs.

L'on remarquera que l'extraction sur adsorbants solides tels que résines amberlites, tenax, charbon actif, ect... nécessite de grandes quantités d'eau et des adsorbants très purs. Les composés piégés sont élués par solvants organiques. Cette méthode s'est heurtée à de nombreuses difficultés telles que : purification préalable de l'adsorbant, exigence de solvants très purs, maîtrise des conditions opératoires [8].

extraction liquide ou extraction par solvants :

Elle peut être menée soit en continu, soit en discontinu. Des mises au point d'appareils en continu ont été réalisées et donnent des résultats satisfaisants avec des rendements d'extraction appréciables. Cette méthode nécessite l'utilisation de grandes quantités d'eau, ce qui limite en quelque sorte son utilisation.

La méthode en discontinu consiste en une extraction par agitation dans une ampoule à décauter, renouvelée plusieurs fois successivement. Les solvants utilisés sont divers et de différentes natures, leur rendement d'extraction varie selon le produit à extraire.

Différentes familles d'hydrocarbures sont extraites successivement par divers solvants. Parmi ces derniers, les plus utilisés sont : le tétrachlorure de carbone (CCl_4), le dichlorométhane (CH_2Cl_2), le n-pentane et l'hexane.

Les rendements d'extraction par différents solvants ne sont pas comparables d'un auteur à l'autre, car les conditions d'extraction, le pH de l'échantillon, la salinité, le rapport des volumes extractant l'échantillon, le nombre et la durée des extractions, sont différentes d'une publication à l'autre.

Néanmoins, on constate qu'à de plus faibles concentrations détectées, correspond les plus grands volumes d'échantillons traités.

II-A-3 Concentration :

Les hydrocarbures extraits étant à l'état de traces dans l'eau, il est nécessaire de concentrer l'extrait pour pouvoir les détecter, c'est donc une étape d'enrichissement qui doit être menée avec soin, car les risques de contamination et de perte en composants ne sont pas négligeables dans certains cas. Deux principales méthodes de concentration sont utilisées :

- Concentration sous jet d'azote à 30-40 °C. Le débit d'azote doit être bien contrôlé afin d'éviter les pertes de composés. La méthode est facile à mettre en oeuvre et ne nécessite pas de matériel spécial [8].

- Distillation : cette deuxième méthode consiste à utiliser un montage de distillation en verre de géométrie bien précise .
le volume de l'extrait peut être ramené jusqu'à 500 μl . Ce système es

aussi appelé concentrateur kuderna-danish [8]. La distillation de la fraction organique est effectuée parfois par évaporation à 34 °C sur plaque chauffante dans le cas de solvants très volatils tels que l'éther diéthylique.

Enfin, il est utile de remarquer que, quel que soit le mode d'extraction et/ou de concentration, le protocole global reste long et sujet à de nombreuses manipulations, d'où risque de contamination et pertes en solutés .

C'est la raison pour laquelle s'est développée récemment une méthodologie de préconcentration et d'analyse dite "en ligne" [6].

Cette méthode même si elle n'a pas été jusqu'ici réellement appliquée à des eaux de distribution, son principe est très attrayant, dans la mesure où il n'y a pas de manipulation de l'échantillon entre la préconcentration et l'analyse. L'originalité de cette méthode réside dans le couplage direct entre l'étape de préconcentration et l'étape d'analyse, ce qui diminue grandement les risques de contamination ou de pertes en composants puisqu'il n'y a ni transfert, ni évaporation, ni fractionnement.

II-B METHODES ANALYTIQUES :

INTRODUCTION :

Parallèlement au développement des procédés d'extraction, de concentration, et de purification des substances organiques, les techniques d'analyse se sont perfectionnées au cours de ces dernières années, afin de répondre aux nombreux problèmes, bien loin d'être résolus, que posent l'identification et le dosage des composés organiques présents dans l'eau.

Pour une classe de composés comme les hydrocarbures, l'éventail des techniques utilisées pour leur identification et leur dosage peut aller de la plus simple, comme la gravimétrie sur extrait par solvant [9], à la plus complexe comme le couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse .

Aucune de ces techniques n'est à elle seule complète, entièrement satisfaisante ou assez générale pour exclure les autres. C'est pourquoi la combinaison d'un ensemble de techniques sera nécessaire pour une étude comparative et une analyse complète.

Plusieurs techniques sont employées pour l'analyse des hydrocarbures et ce en fonction des objectifs recherchés .

Parmi ces techniques nous avons retenu les plus utilisées de nos jours à savoir : la spectrophotométrie infrarouge (I.R.), la chromatographie en phase liquide haute performance (C.L.H.P.), la chromatographie en phase gazeuse (C.P.G.), et plus récemment, les techniques couplant la chromatographie en phase gazeuse à l'infra-rouge avec transformée de Fourier (C.G./I.R.T.F.) ou à la spectrométrie de masse (C.G./S.M.).

II-B-1 La spectrophotométrie infra-rouge :

Cette méthode permet une approche quantitative réelle de la mesure des hydrocarbures totaux dans un échantillon donné la limite de détection des hydrocarbures totaux dissous est de l'ordre de 0.1 mg/l d'eau.

Trois méthodes de dosage par spectrophotométrie I.R. sont actuellement proposées [6] dont nous faisons une présentation sommaire.

1^{ère} METHODE :

L'extraction des hydrocarbures et de ses dérivés substitués est effectuée par le tétrachlorure de carbone (CCl_4) sur l'échantillon d'eau préalablement acidifié à pH 5. On enregistre le spectre d'absorption entre 3400 et 2400 cm^{-1} correspondant aux vibrations des groupements méthylènes CH_2 aliphatiques. D'après la courbe d'étalonnage on en déduit la teneur en hydrocarbures dans l'eau analysée.

2^{ème} METHODE :

Cette méthode est recommandée par l'auteur lorsque les hydrocarbures à doser sont présents dans l'eau avec des acides gras .

3^{ème} METHODE :

Cette norme décrit une méthode de dosage des hydrocarbures totaux présents dans les effluents aqueux de raffinerie de pétrole.

la méthode consiste à :

- . Extraire les hydrocarbures par le CCl_4 .
- . Séparer les hydrocarbures des autres matières organiques par chromatographie sur colonne garnie d'un agent adsorbant déterminé (florisil).
- . Déterminer spectrophotométriquement le nombre d'onde correspondant au maximum d'absorption des groupements CH_2 (2924 cm^{-1}) et évaluer son intensité.

II-B-2 Analyse par chromatographie en phase gazeuse (C.P.G.):

La C.P.G. est essentiellement une méthode de séparation de mélange de composés gazeux, ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Elle permet l'analyse de mélanges éventuellement très complexes dont les constituants peuvent différer d'une façon considérable par leur nature et leur volatilité. C'est donc avant tout une méthode d'analyse qualitative. Aussi l'analyste se trouve souvent confronté à deux problèmes. Une fois les constituants d'un mélange séparés, il doit tout d'abord les identifier puis déterminer leur concentration respective dans le mélange.

Cette deuxième partie ne lui est pas toujours demandée. Cependant toute analyse quantitative nécessite généralement au préalable une

identification des pics, or paradoxalement, les enregistrements que l'analyse qualitative fournit contiennent assez peu d'informations concernant la nature des composés séparés.

Seul le temps de rétention est caractéristique d'un corps, et l'on sait qu'il peut varier d'une manière très importante lorsque varient le débit et/ou la température de la colonne.

Le problème d'identification des composés peut se poser de plusieurs manières différentes, suivant que l'on cherche à identifier les constituants auxquels correspond un pic majoritaire du mélange ou un pic parmi ceux obtenus en grand nombre, ou encore un pic de très faible importance assimilé à une trace.

Etant donné la grande puissance de résolution de la C.P.G. appliquée aux mélanges complexes, le problème de l'identification a reçu une attention particulière. Parmi les très nombreuses techniques publiées, on distinguera trois groupes de méthodes [10] :

Les méthodes qui utilisent uniquement l'information fournie par la C.P.G., les méthodes qui emploient un détecteur sélectif (la réponse de celui-ci pouvant dans certains cas servir à donner des informations supplémentaires sur la nature du soluté) et enfin, les méthodes utilisant en liaison étroite avec l'appareil de chromatographie en phase gazeuse, une transformation de l'échantillon pré ou post colonne.

Par ailleurs des méthodes de confirmation telles que les méthodes spectrométriques dont on parlera plus loin, sont souvent les bienvenues, parfois même leur emploi est absolument nécessaire.

Des différentes techniques de chromatographies utilisées pour l'identification des polluants pétroliers, la C.P.G. s'est avérée la plus efficace. A ce sujet, Ramsdale et Wilkinson [9] ont montré en 1968 que la C.P.G. à bas pouvoir de résolution (colonnes de remplissage de 75 cm de longueur) permet de différencier les pétroles bruts des fuels oils et des résidus de lavage des soutes.

Comme mentionnée précédemment, la C.P.G. est une méthode séparative de choix et les progrès considérables accomplis durant ces dernières années tant au niveau du chromatographe lui même que du traitement du signal, en ont fait une technique d'analyse indiscutable de nos jours. Néanmoins, le problème de l'analyse quantitative demeure aussi complexe que celui de l'analyse qualitative.

En effet, la réponse d'un appareil étant fonction de nombreux facteurs, il n'est pas toujours simple de relier le signal enregistré à la quantité de substance ayant effectivement traversé le détecteur. Le signal issu d'un détecteur se présente sous forme d'une tension variant de quelques microvolts à quelque millivolts, il renferme une information bidimensionnelle, l'une en abscisses à caractère qualitatif, l'autre en ordonnées à caractère quantitatif.

L'analyse quantitative est donc liée à la mesure de l'aire du pic chromatographique, apparenté le plus souvent à une courbe de Gauss.

Il faut toujours essayer de trouver des conditions de fonctionnement telles que l'aire du pic soit proportionnelle à la quantité de soluté selon la relation :

$$M_i = K_i \cdot A_i$$

M_i étant la masse de la substance i ayant traversé le détecteur,
 K_i un facteur de proportionnalité tenant compte en particulier de la sensibilité propre du détecteur vis à vis du constituant considéré et de la sensibilité du dispositif enregistreur-intégrateur,
 A_i est l'aire du pic.

Il n'en est pas moins vrai également que tout le système chromatographique est aussi à mettre en cause à savoir :

- L'échantillon, par la quantité injectée et la qualité de l'injection.
- La membrane de l'injecteur, par les piègeages de solutés qui peuvent s'y produire.
- L'injecteur, par les interactions soluté / matériaux, les retards à la vaporisation.
- La colonne, par les adsorptions irréversibles et les dégradations dont elle peut être la cause, liées à sa température et au débit du gaz vecteur, enfin, le couple soluté/solvant.

L'évaluation exacte d'un pic ne peut être réalisée rapidement qu'à l'aide d'un système d'intégration automatique du signal, le temps de rétention et l'aire du pic correspondant étant fournis simultanément.

Ce système d'intégration présente l'avantage de composer automatiquement les dérives de la ligne de base, de même qu'il est susceptible de donner des résultats valables même lorsque les pics

dépassent de 200% l'étendue de mesure de l'enregistreur.

Toutefois une bonne analyse quantitative doit répondre à un certain nombre de qualités de base dont chacune d'entre elles constitue un intérêt indiscutable :

- La répétabilité ou mesure de l'intervalle dans lequel sont trouvés des résultats obtenus par un même opérateur sur un même appareil et à l'aide d'un même mode opératoire.

- La précision représentant les écarts de mesures par rapport à leur moyenne et dépend d'un certain nombre de facteurs dont le plus important est sans doute la mesure des aires de pics et à un degré moindre la variation des conditions opératoires au cours de l'analyse.

- La reproductibilité bien plus affectée par les variations des conditions opératoires et enfin, la justesse représentant les écarts entre la moyenne des mesures et la valeur réelle .

Malgré le nombre de problèmes généralement dus aux conditions opératoires propres à l'analyse quantitative, il est fort possible d'obtenir une précision et une reproductibilité satisfaisante, même dans les cas d'analyse de mélanges complexes ou à l'état de traces. Cependant, certaines précautions restent à prendre à de telles fins à savoir :

- nécessité absolue d'opérer par étalonnage et comparaison avec des mélanges connus introduits dans le chromatographe,

- ne pas négliger les coefficients de réponse du détecteur qui peuvent différer de façon surprenante, (ex : entre hydrocarbures et dérivés oxygénés)

- mise au point indispensable de méthodes de calcul et bon choix d'appareils conçus à de telles fins .

Enfin, il faudra bien soigner l'appareillage, le remplissage de colonnes , ainsi que le choix de la phase stationnaire, de la température,...

Introduction des méthodes d'analyse quantitative

Méthode de normalisation des aires [10]

La méthode de normalisation des aires consiste à calculer l'aire des pics issus de l'analyse d'un mélange donné.

Si on suppose à titre d'exemple que le mélange à analyser soit constitué par trois produits A, B et C, ayant des aires respectivement a, b et c différents, le chromatogramme obtenu présentera trois pics successifs.

La somme des aires étant ΣA avec :

$$\Sigma A = a + b + c$$

On aura donc en première approximation :

$$\%A = 100 \frac{a}{a + b + c} = 100 \frac{a}{\Sigma A}$$

$$\%B = 100 \frac{b}{a + b + c} = 100 \frac{b}{\Sigma A}$$

$$\%C = 100 \frac{c}{a + b + c} = 100 \frac{c}{\Sigma A}$$

Les résultats ne sont rigoureusement valables qu'à condition que les coefficients de proportionnalité soient égaux - ce qui est valable uniquement dans le cas de produit de structure chimique très voisine - puisque $H_A = K_A \cdot a$.

Par ailleurs pour plus de précision on devra donc affecter à chaque surface de pic un coefficient de proportionnalité absolu ou relatif qui lui est propre.

On aura donc :

$$\%A = \frac{100 \cdot K_A \cdot a}{K_A \cdot a + K_B \cdot b + K_C \cdot c} = \frac{100 \cdot K_A \cdot a}{\Sigma K \cdot n}$$

Cette méthode ne s'applique donc qu'à condition d'avoir mesuré la surface totale de tous les pics et d'en connaître les coefficients de proportionnalité, c'est la raison pour laquelle on préfère souvent utiliser la méthode dite de l'étalon interne.

Méthode de l'étalonnage interne [10]

La méthode de l'étalonnage interne consiste à préparer des solutions de titre connu, d'un constituant A dans un solvant E qui n'interfère avec aucun des autres constituants du mélange, puis tracer la courbe :

$$\frac{\text{Aire de A}}{\text{Aire de E}} = f \left(\frac{\text{Volume A}}{\text{Volume E}} \right)$$

Cette courbe étant établie, on peut, disposant d'un mélange inconnu renfermant le produit A, y ajouter l'étalon E et injecter dans le chromatographe un certain volume de ce nouveau mélange.

Le pourcentage de A dans le mélange renfermant l'étalon interne est :

$$\%A = X \cdot \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \quad \text{avec :}$$

α : Le volume du mélange initial prélevé

β : Le volume de l'étalon interne ajouté

Si X est le pourcentage de A dans le mélange initial le pourcentage de l'étalon est :

$$\%E = 100 \cdot \frac{\beta}{\alpha + \beta}$$

et

$$Z = \frac{X \cdot \frac{\alpha}{\alpha + \beta}}{100 \cdot \frac{\beta}{\alpha + \beta}} = \frac{X}{100} \cdot \frac{\alpha}{\beta}$$

Z se déduit de la courbe d'étalonnage d'où :

$$X = 100 \cdot Z \cdot \frac{\beta}{\alpha}$$

Il y a lieu de noter que l'étalon interne doit répondre à certains critères de choix à savoir :

- Etre proche chimiquement et physiquement du ou des composés à analyser, soit posséder une structure chimique semblable, une volatilité et une concentration voisines,
- Etre situé dans une zone du chromatogramme dépourvue de pic, et enfin,

- Etre sans interaction avec l'appareillage ou l'échantillon.

Les hydrocarbures représentent le domaine idéal d'emploi de la chromatographie en phase gazeuse tant d'un point de vue qualitatif que quantitatif. Cette dernière a fait l'objet de maintes recherches et études, on citera à titre d'exemple l'étude récente de SEBIH [8] traitant de l'analyse et du dosage des hydrocarbures dissous dans l'eau par C.P.G.

On notera que l'avantage principal de la C.P.G. réside dans le fait qu'on peut séparer et déterminer simultanément et quantitativement de très petites quantités de substance. La quantité à analyser étant le plus souvent de l'ordre du microlitre (μ l) ou de fractions de μ l, l'utilisation d'un détecteur ultrasensible devra être préconisée, c'est le cas du détecteur à ionisation de flamme (F.I.D.) dont la quantité minimale détectable est de l'ordre de 20 à 100 pg.

III-B-3 Le couplage C.P.G. / I.R. à transformée de fourier (I.R.T.F.) :

Un tel système est capable de tracer un spectre bien résolu par seconde, pour des quantités de substance aussi faibles que 100 ng. La tendance actuelle est d'utiliser des chromatographes usuels reliés en sortie de colonne au spectrophotomètre par l'intermédiaire d'une tubulure simple dont les caractéristiques devront répondre aux exigences suivantes : avoir un faible volume mort, permettre des réflexions multiples du faisceau Infra-Rouge et enfin, avoir une transmissibilité élevée.

III-B-4 La C.P.G. couplée a la spectrométrie de masse (C.G./S.M) :

Elle constitue la méthode de choix à l'heure actuelle. Le principe de cette méthode est qu'à chaque pic chromatographique est associé un ou plusieurs spectres, réalisant ce que l'on appelle une "fragmentographie" des substances éluées de la colonne. C'est un outil efficace dans la détection et la détermination des structures de composés organiques. Il s'agit là d'une contribution précieuse à l'identification des composés séparés par C.P.G.

III-B-5 La chromatographie en phase liquide haute performance (C.L.H.P.) :

La chromatographie en phase liquide haute performance loin d'être concurrente de la C.P.G. est la méthode de choix complémentaire s'agissant de produits lourds ou fragiles thermiquement.

Comme en C.P.G., le détecteur est une des parties essentielles de l'appareillage. A la différence de la C.P.G., il n'existe pas en C.L.H.P. de détecteur universel, le détecteur le plus utilisé est l'U.V-Visible. La limite de détection dépend de la valeur de l'absorptivité du soluté, de sa concentration dans l'effluent lors de la traversée de la cellule. La quantité minimale détectable est de $2,5 \cdot 10^{-12}$ mole soit 0,75 ng pour une masse molaire voisine de 300.

L'avènement du détecteur fluorimétrique de ces dernières années a élargi considérablement le champ d'investigation de la C.L.H.P. On remarquera enfin, que l'avantage de la C.L.H.P réside dans sa large application dans l'analyse des hydrocarbures polyaromatiques (H.P.A.), méthode qui a fait l'objet de bon nombre d'études [8].

CHAPITRE III

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III PARTIE EXPERIMENTALE

	Page
INTRODUCTION	33
III-A PRINCIPE DES METHODES	34
III-A-1 Principe de l'extraction	34
III-A-2 Principe de la concentration	34
III-A-3 Principe de l'analyse par C.P.G.	35
III-B APPAREILLAGE ET CONDITIONS OPERATOIRES GENERALES	36
III-C RECHERCHE DES CONDITIONS OPTIMALES D'EXTRACTION ET D'ANALYSE	38
III-C-1 Choix du solvant approprié	41
III-C-2 Détermination des conditions opératoires d'analyse par C.P.G.	43
III-C-2-1 détermination de la température de colonne T _E	44
III-C-2-2 détermination du débit Q du gaz vecteur	45
III-C-2-3 analyses tests à l'aide de deux mélanges témoins	51
III-D EXTRACTION, CONCENTRATION ET ANALYSE DES EXTRAITS	56
III-D-1 Extraction	56
III-D-2 Concentration	57
III-D-3 Analyse des extraits par C.P.G.	
III-D-3-a analyse de la 1 ^{ère} solution (n-C6, essence, n-C17)	57
III-D-3-b analyse de la 2 ^{ème} solution (n-C6, gaz-oil, n-C22)	59
III-E APPLICABILITE DE LA METHODE	61
III-F CONCLUSION	62

INTRODUCTION

Nous nous sommes penchés particulièrement dans notre étude à la pollution de l'eau par les coupes essence et gas-oil et ceci, après avoir pris connaissance auprès de l'E.P.E.AL. (Entreprise de Production et de gestion des Eaux d'Alger), que la plupart des cas de pollution rencontrés dans les eaux intéressaient fréquemment ces deux familles d'hydrocarbures.

Ce choix étant fait, notre but consiste en lamiseau point d'une méthode quantitative sans séparation préalable des constituants visant à quantifier les hydrocarbures totaux dissous dans une eau polluée par simulation, à l'échelle laboratoire.

On distinguera trois étapes importantes dans notre travail :

- Etape d'extraction et de concentration des hydrocarbures totaux dissous dans l'eau.
- Etape intéressant la recherche des conditions optimales de séparation
- Etape d'analyse de l'extrait par chromatographie en phase gazeuse.

III-A PRINCIPE DES METHODES :

Nous présentons succinctement le principe de chacune des méthodes d'extraction, de concentration et d'analyse par C.P.G. des hydrocarbures totaux dissous dans l'eau.

III-A-1 Principe de l'extraction :

Parmi les méthodes d'extraction énoncées dans la partie théorique, nous avons retenu la méthode par solvant qui consiste en l'ajout à un certain volume donné d'eau polluée d'une quantité ou d'un volume donné de solvant choisi selon certains critères.

Le mélange est vigoureusement agité afin d'augmenter et d'assurer un contact accru entre soluté et solvant. Puis la phase organique surnageante extractible par le solvant est récupérée, après un temps donné de décantation.

L'étape donc d'extraction dépend de trois facteurs importants : solvant, temps de contact, et temps de décantation. Toutefois, de ces trois paramètres, c'est le choix du solvant qui revêt une importance primordiale, puisque de lui dépendra l'efficacité de l'extraction.

Aussi, le choix approprié d'un solvant nécessitera la connaissance de ses propriétés thermodynamiques et de ses caractéristiques cinétiques de transfert vis-à-vis du soluté considéré.

Le solvant à utiliser devra répondre aux exigences suivantes :

- Avoir une forte capacité d'extraction.
- Posséder une stabilité chimique vis-à-vis du milieu réactionnel
- Posséder une solubilité négligeable, voire nulle dans l'eau et une grande miscibilité vis-à-vis des coupes essence et gas-oil.

III-A-2 Principe de la concentration :

Lorsque les hydrocarbures dissous dans l'eau se trouvent en faibles quantités voire à l'état de traces, il est nécessaire de concentrer l'extrait afin d'augmenter la sensibilité de leur détection.

Le solvant se trouvant en quantité majoritaire dans l'extrait, la concentration consistera en l'évaporation de ce dernier jusqu'à réduction de l'extrait à un volume très faible de l'ordre de quelques centaines à quelques dizaines de microlitres.

Toutefois, l'opération de concentration devra être menée avec soin, vu les risques relativement grands de perte de produits dus à leur entraînement par le solvant lors de son évaporation. Ce phénomène étant plus important que la température d'évaporation n'est pas bien contrôlée.

III-A-3 Principe de l'analyse par C.P.G. :

Les performances des méthodes d'analyse quantitative sont fonction de diverses contraintes telles que précision de l'analyse, reproductibilité des résultats,...

La méthode d'analyse quantitative pour laquelle nous avons opté est celle de l'étalon interne. C'est une méthode qui permet d'obtenir des résultats à la fois reproductibles et précis : reproductible, car le tiers corps améliore d'une part la qualité de l'injection et d'autre part assure le bon fonctionnement du chromatographe. Précis, car l'étalonnage relatif évite les nombreuses erreurs systématiques liées à la quantité d'échantillon introduite notamment.

Le chromatogramme doit être assez résolutif pour laisser un emplacement libre à recevoir l'étalon interne.

Ce problème ne se pose pas dans notre cas étant donné que le produit que nous avons à analyser et à quantifier est regroupé en un seul pic et que l'étalon interne n'apparaît qu'après l'élution totale de ce pic.

Toutefois, le choix de l'étalon interne doit répondre à un certain nombre de critères :

Etre proche chimiquement et physiquement du ou des composés à analyser, soit en d'autres termes posséder une structure chimique semblable, une volatilité et une concentration voisine.

- Etre situé dans une zone du chromatogramme dépourvu de pic.
- Etre sans interaction avec l'appareillage ou l'échantillon. d'extraction, dans notre cas

III-B APPAREILLAGE ET CONDITIONS OPERATOIRES GENERALES :

Les méthodes d'extraction, de concentration et d'analyse par chromatographie en phase gazeuse choisies, il est utile de présenter l'appareillage, le matériel, et les produits utilisés, ainsi que les conditions opératoires générales retenues.

1. Matériel d'extraction et de concentration :

Les opérations d'extraction et de concentration ont nécessité le matériel suivant :

- une ampoule à décanter de 1 litre,
- un barboteur (Quickfit) d'un volume de 40 ml,
- une plaque chauffante,
- un thermomètre,
- des pipettes.

2. Produits :

Parmi les solvants et les substances étalons, nous avons utilisé :

- du n-hexane, n-C₆ : "MERCK" Allemagne, pureté (GC) 95% pour analyse des résidus,
- de l'éther diéthylique, (C₂H₅)₂O : "U.C.B", RPL, pur pour analyse, Belgique,
- du tétrachlorure de carbone, CCl₄ : "MERCK", Allemagne, pur pour analyse,
- du n-nonane (n-C₉), n-undécane (n-C₁₁), n-tétradécane (n-C₁₄), n-héptadécane (n-C₁₇), n-nonadécane (n-C₁₉) et du n-docosane (n-C₂₂), tous de la firme Allemande Riedel - DE HAENG SEELZE HANOVER, pour synthèse,
- du Na₂SO₄ anhydre pour séchage de l'extrait,
- de l'essence normale et du gas-oil léger de la raffinerie d'Alger (sidi Arcin).

3. Appareillage d'analyse et conditions opératoires générales :

A l'issue de nombreux essais préliminaires utilisant diverses colonnes de phases stationnaires différentes, nous avons choisi les conditions opératoires générales d'analyse suivantes :

- Chromatographe : "PERKIN ELMER" type F17.
- Colonne de type classique en acier inoxydable,
 longueur = 2 m,
 diamètre intérieur = 4 mm,
 diamètre extérieur = 6,35 mm.
- Remplissage : support, chromosorb.G,
 AW (lavé aux acides) et traité au D.M.C.S.
 (diméthylchloro-silane)
 phase stationnaire = OV17 (polyméthylsilicone à 50%
 phénylée),
 taux d'imprégnation 2,5 %
- Détecteur : double catharomètre et F.I.D.
- Gaz vecteur : azote U. $P_0 = 1$ bar, débit = 33,33 ml/mn.
- Gaz de combustion : Air reconstitué (20-80) ; débit = 265 ml/mn.
 hydrogène U ; débit = 26,5 ml/mn.
- Températures : Colonne = variable,
 Injecteur = 300°C,
 Détecteur = 450°C.
- Enregistreur : type "SERVOTRACE", SEFRAM (Paris).
- Intégrateur : type "PYE UNICAM", CDP1 Computing.
- Quantités injectées : de 0,1 à 5µl.

III-C RECHERCHE DES CONDITIONS OPTIMALES D'EXTRACTION ET D'ANALYSE :

Avant d'aborder cette étude, il est nécessaire de rappeler certaines caractéristiques physico-chimiques des deux coupes d'hydrocarbures à savoir la coupe essence et la coupe gas-oil, ainsi que celles des trois solvants sélectionnés : n-hexane, éther diéthylique, tétrachlorure de carbone et des étalons utilisés. Nous avons rassemblé dans les tableaux III, IV, et V, leurs principales caractéristiques physico-chimiques.

Solvant	Point d'ébullition (°C)	Masse volumique (kg/l)	Solubilité dans l'eau(%)
Ether diéthyque	34,6	0,71	7,5 à 20 °C
n-hexane	68,8	0,659	Insoluble
CCl ₄	76,8	1,59	0,08 à 20°C
Etalon	Point d'ébullition (°C)	Masse volumique (kg/l)	Solubilité dans l'eau(%)
n-C9	150,8	0,72	Insoluble
n-C14	252,5	0,76	Insoluble
n-C17	303	0,775	Insoluble
n-C19	332	solide	Insoluble
n-C22	224 sous 15 mm Hg	solide	Insoluble

TABLEAU III :Quelques caractéristiques physiques des solvants et des étalons utilisés.

TABLEAU IV : Quelques caractéristiques physiques des coupes essence et gas-oil utilisées.

Paramètre	Essence	Gas-oil
Masse volumique à 15°C (kg/l)	0,720	0,838
Point initial (°C)	32	180
Point final (°C)	180	372
Nombre de carbones	C ₆ à C ₁₆	C ₁₄ à C ₂₂

TABLEAU V : Composition moyenne de l'essence et du gas-oil utilisés.

Famille d'hydrocarbures	Essence (%)	Gas-oil
Paraffines	53%	95,6
Oléfines	0,1	-
Naphtènes	6	-
Aromatiques	40	4,4

Les pourcentages en familles d'hydrocarbures donnés dans le tableau.V sont les résultats de l'analyse effectuée par les laboratoires de la raffinerie d'Alger.

III-C-1 Choix du solvant d'extraction approprié :

Le choix d'un solvant répondant aux exigences précitées, nous a conduit à préparer une série de mélanges stoechiométriques (éther-essence), (éther-gas-oil), (CCl₄-essence), (CCl₄-gas-oil) et enfin, (n-hexane-essence), (n-hexane-gas-oil).

Nous avons analysé chacun des mélanges par chromatographie en phase gazeuse afin de tester la possibilité d'une éventuelle séparation entre le solvant et la coupe d'hydrocarbures et ce, dans le but de considérer le solvant comme étalon interne, éventuellement.

La température de la colonne OV17 est portée à 100°C pour tous les mélanges ; les conditions opératoires du détecteur et de l'intégrateur sont mentionnées sur chacun des chromatogrammes représentés sur la **Figure 2 et 3**.

Par ailleurs, nous avons rassemblé dans le **Tableau.VI** suivant les valeurs des temps de rétention et des pourcentages massiques obtenus pour chacun des mélanges élués.

TABLEAU VI : Temps de rétention et composition massique des mélanges élués à 100°C sur OV17

Mélange	Temps de rétention en secondes	% Massique
Essence-éther diéthylique	92	99,839
	521	0,025
	530	0,057
	537	0,078
Essence-n-hexane	102	100
Essence-CCl ₄	86	42,2
	103	57,8
Gas-oil-Ether diéthylique	90	99,99
Gas-oil-n-hexane	94	100
Gas-oil-CCl ₄	10	99,975

L'examen du Tableau.VI et des chromatogrammes des mélanges élués (Figure.2 et 3) montre qu'un seul solvant a pu être séparé de la coupe essence ; il s'agit en l'occurrence du mélange (Essence-CCl₄).

Toutefois, l'on remarquera que la séparation totale du solvant de la coupe -critère de choix de la méthode d'analyse quantitative à l'étalon interne- n'a pas lieu à cette température de 100°C et a fortiori à une température de colonne plus élevée convenant bien à l'élution des produits lourds.

Une diminution de la température de la colonne peut améliorer la séparation du CCl₄, cependant les inconvénients d'une pareille opération seraient de deux sortes. Les composés lourds de la coupe essence auraient d'une part un temps de rétention ou d'analyse relativement long et d'autre part, sortiraient sous forme de pics larges, très mal séparés et aplatis ne permettant pas une analyse quantitative correcte.

La séparation n'ayant pas lieu pour les trois solvants, ces derniers ne peuvent être choisis comme étalon interne.

1 : mélange (essence, C_2F_4)
2 : // (essence, éther diéthylique)
3 : // (essence, n-Hexane)
Volume inj : 0,2 μL
Range : 100
Atténuation : 64
Temperature : 100 °C
 V_{papier} : 5 mm/mn.
P (bar) : 1
Q (mL/mn) : 33,33

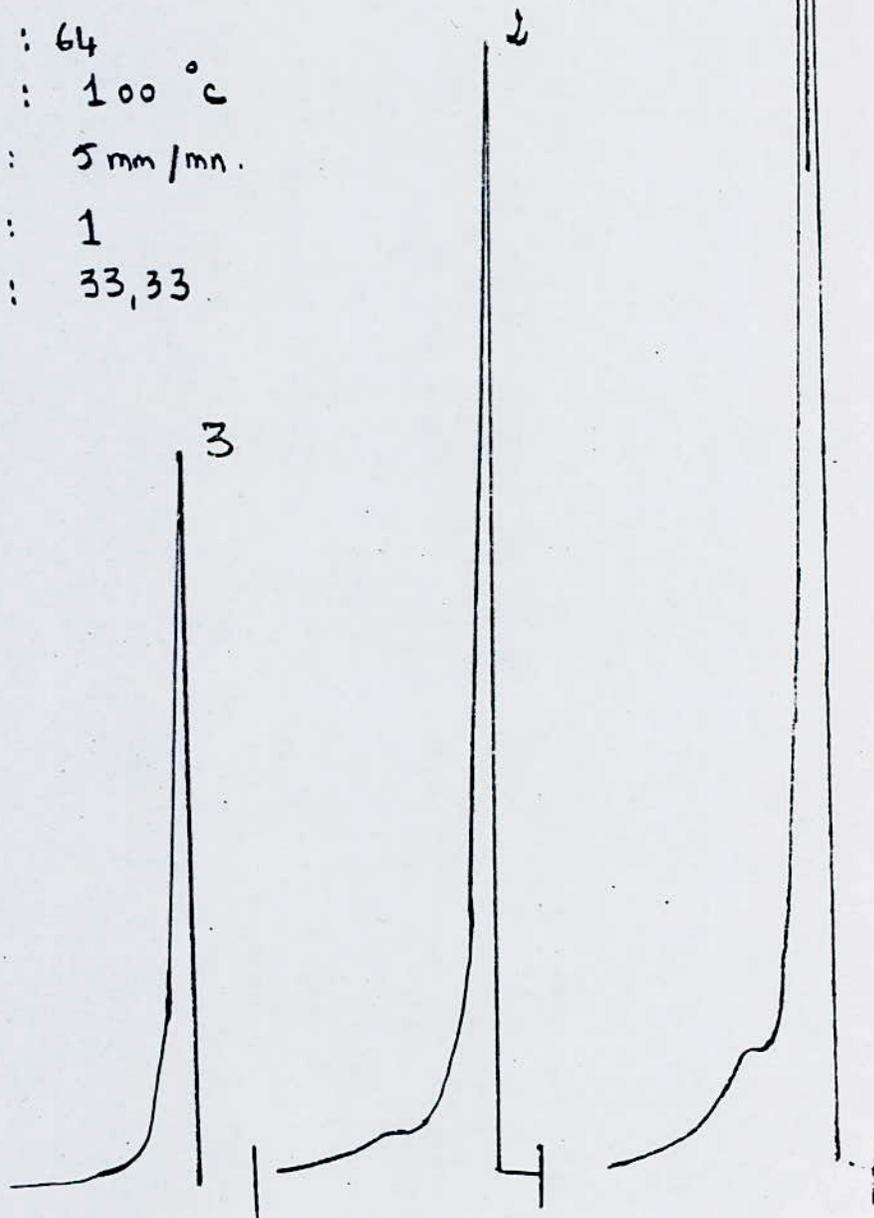


FIGURE 2 : Analyses- tests de séparation des trois solvants de la coupe essence à 100°C sur colonne OV17

- 1 : mélange (gas-oil, n_7C_6)
2 : " (gas-oil, ether diethylique)
3 : " (gas-oil, CCl_4)

Volume inj : 0,2 μ l.

Range : 100

Atténuation : 64

Temp : 100 °c

v_{papier} : 5 mm/mn

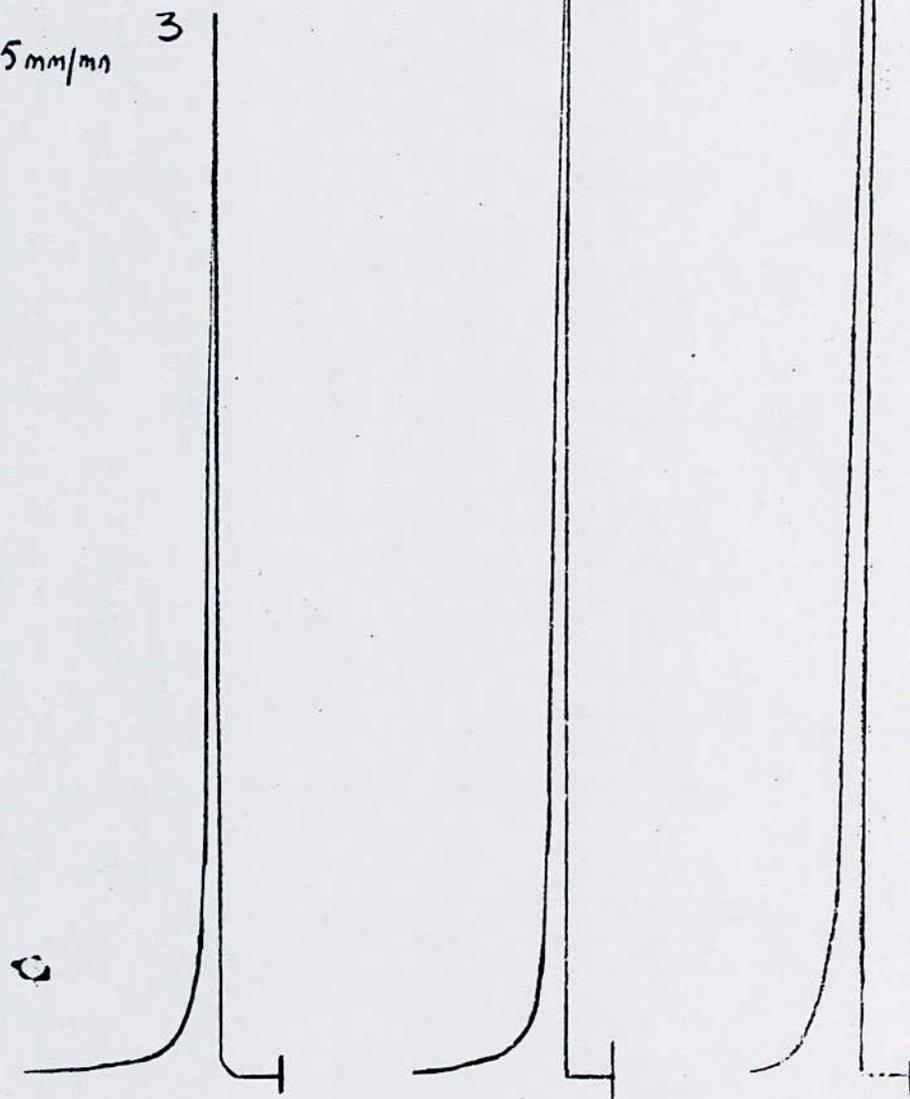


Figure 3 : Analyses-tests d'essais de separation des solvants de la coupe gas-oil à 100 °c sur colonne OV17

Aussi, le choix d'un autre étalon interne pour chacune des deux coupes s'avère nécessaire.

Par ailleurs, signalons que notre choix s'est porté pour l'étape d'extraction, sur le n-hexane comme solvant par rapport aux autres solvants. Il remplit le mieux les critères puisqu'il est insoluble dans l'eau, il est de nature chimique et de polarité identique aux composés des coupes d'hydrocarbures, toutes deux à tendance paraffinique.

Revenons au choix de l'étalon interne relatif à l'analyse quantitative. Sachant que la distribution du nombre de carbones de chacune des coupes essence et gas-oil, varie respectivement de C6 à C16 et de C14 à C22, le choix de l'étalon interne pour chacune de ces coupes n'interviendra qu'après avoir testé plusieurs mélanges composés d'essence ou de gas-oil et d'étalons allant de C14 à C22 ces tests nous ont permis de retenir les deux étalons internes suivants : le n-heptadécane (n-C17) et le n-docosane (n-C22).

Leurs températures d'ébullition relativement élevées, respectivement de 303°C et de 224,5°C sous 15 mm Hg, nous ont conduit à choisir une température de colonne suffisante pour éluer chacune des coupes essence et gas-oil en un seul pic suivi du pic de l'étalon interne correspondant.

Là, réside l'originalité de notre méthode. En effet, quantifier la pollution ne nécessite pas à priori de séparation et d'identification des constituants de chacune de ces coupes.

III-C-2 Détermination des conditions opératoires d'analyse par C.P.G. :

Afin d'analyser convenablement nos mélanges, nous avons été amenés à rechercher les conditions optimales d'efficacité de la colonne OV17. Cette étude intéressera donc principalement les déterminations judicieuses de température de colonne Tc et de débit de gaz, vecteur appliqués à plusieurs mélanges témoins préparés à cet effet.

III-C-2-1 détermination de la température de colonne T_c :

L'influence de l'élévation de la température T_c revêt une grande importance. En effet, en plus de réduire les temps d'analyse, elle resserre les pics et les affine, améliorant par la même leur évaluation quantitative.

L'eau que nous nous sommes proposés d'analyser étant polluée essentiellement par l'essence et le gas-oil, les températures d'analyse de ces deux coupes seront différentes, et la température de colonne T_c que l'on doit fixer pour chacune d'elles, dépendra exclusivement de l'étalon interne choisi correspondant.

En effet, éluer les composés de chacune des coupes d'hydrocarbures sans séparation aucune sous forme d'un seul pic, présente l'avantage, ô combien important, de pouvoir travailler à une température T_c adéquate à l'étalon interne. Cette dernière est choisie nécessairement supérieure à celle de la coupe étant donné dans notre cas, que l'étalon interne est élué immédiatement après les coupes essence ou gas-oil.

Par ailleurs, en plus d'une bonne séparation exigée entre essence ou gas-oil et les étalons internes (n-C17 ou n-C22), l'analyse quantitative devra donner des résultats reproductibles et précis. Aussi le choix d'une température suffisamment élevée améliorera de façon certaine la finesse et la symétrie des pics notamment celui de l'étalon interne.

Nous avons donc été amenés à travailler pour chaque mélange, à différentes températures jusqu'à obtention d'une température adéquate d'analyse.

Nous avons ainsi balayé un assez large domaine de températures allant pour le mélange (essence-n-C17), de 200°C à 280°C.

La meilleure élution a été observée à une température de colonne de 280°C.

Le deuxième mélange composé de n-hexane, de gas-oil et de n-C22 a été testé à deux températures différentes à savoir 280°C et 300°C.

L'étalon n-C22 étant plus lourd, une température de colonne de 300°C a donné une meilleure séparation et finesse de pics ajoutée à un temps de rétention relativement court.

Remarquons que dans ce dernier cas, il nous était possible d'aller au-delà de cette température de 300°C, température inférieure à celle limite d'utilisation de la phase stationnaire OV17 qui est de 350°C. Toutefois, dans un souci de préserver et d'allonger la durée de vie d'une telle phase stationnaire, nous nous sommes satisfaits de ces conditions, soit 300°C.

III-C-2-2 détermination du débit de gaz vecteur Azote :

La colonne de par son remplissage présente une résistance au gaz vecteur ; cette perte de charge est fonction de la température de la colonne, puisque viscosité et volume massique du gaz varient avec la température.

La régularisation du débit de gaz vecteur assurée par une pression constante fixée en amont de la colonne, est indispensable pour obtenir non seulement des temps de rétention reproductibles, mais aussi des résultats quantitatifs constants.

Par ailleurs, une bonne utilisation de la colonne nécessite de travailler dans des conditions de fonctionnement optimales de cette dernière correspondant à une efficacité maximale de séparation.

Aussi une méthode pratique de détermination de ces conditions optimales, est le tracé de la courbe de VAN DEEMTER qui quoiqu'imparfaite, rend de nombreux services dans les applications courantes de la chromatographie en phase gazeuse. Sans entrer dans les détails de démonstration physico-mathématique largement décrits dans la littérature [10], on se contentera de donner l'équation la plus classique de l'efficacité d'une colonne couramment appelée équation de VAN DEEMTER. Celle-ci s'écrit comme suit :

$$h = H.E.P.T = A + B/U_m + C.U_m \quad (1)$$

où

U_m est la vitesse linéaire du gaz vecteur,

h la hauteur équivalente à un plateau théorique ou H.E.P.T.

A le coefficient de diffusion tourbillonnaire essentiellement lié à la variété de parcours des molécules et donc au

- garnissage de la colonne,
- B le coefficient de diffusion moléculaire et longitudinale du soluté dans le gaz,
- C coefficient de résistance au transfert de masse du soluté dans la phase liquide lié au coefficient de partage K et à l'épaisseur de la phase fixe liquide.

La hauteur équivalente à un plateau théorique (H.E.P.T.) peut être exprimée également par l'équation : (2)

$$\text{H.E.P.T} = \frac{L}{N} \quad (2)$$

où

L désigne la longueur de la colonne et

N le nombre de plateaux théoriques de la colonne.

Ce dernier est évalué expérimentalement à l'aide du temps de rétention t_r du soluté et de la largeur de son pic à mi-hauteur, par la relation (3)

$$N = 5,545 \left(\frac{t_r}{\sigma} \right)^2 \quad (3)$$

L'équation analytique de VAN DEEMTER permet une représentation graphique de l'efficacité d'une colonne telle que montrée sur la **Figure.4**

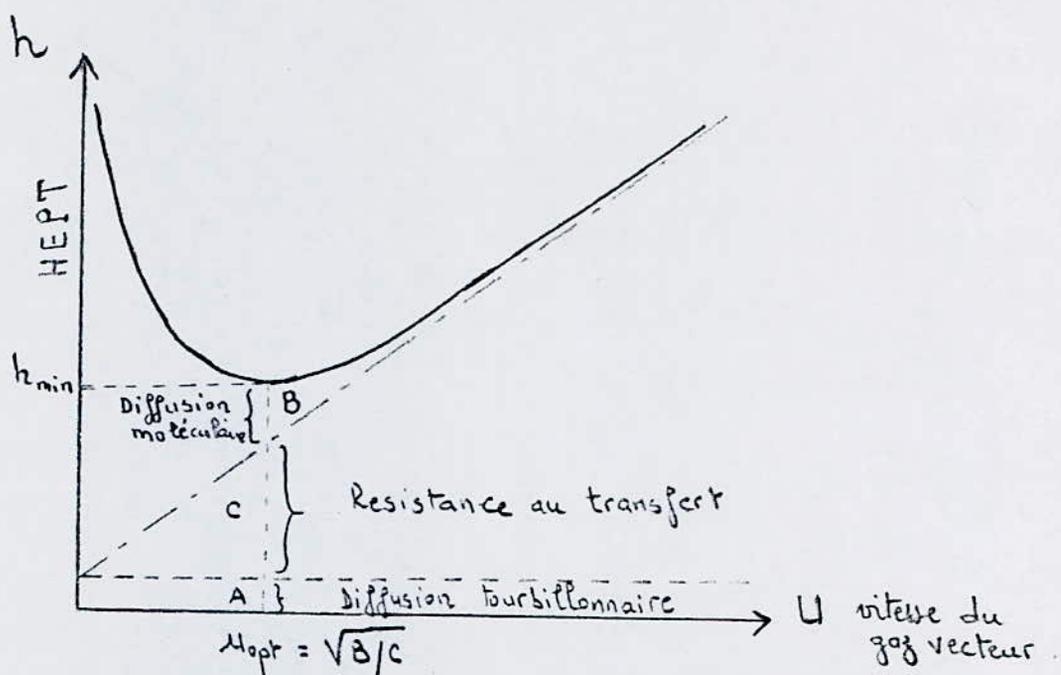


Figure.4 Courbe représentative de l'équation de VAN DEEMTER

L'efficacité d'une colonne est mesurée par son nombre de plateaux théoriques N maximal, une théorie abondante traite de la courbe de VAN DEEMTER, de l'efficacité d'une colonne mesurée par son H.E.P.T., de la théorie des plateaux, ...[5].

Il est donc évident, d'après la courbe de VAN DEEMTER qu'il faille se placer au voisinage du minimum de la courbe, pour obtenir le plus grand nombre de plateaux théoriques, pour une colonne donnée travaillant à une certaine température.

Cette H.E.P.T. minimale correspondra donc au débit optimal du gaz vecteur .

Nous avons tracé la courbe de VAN DEEMTER pour trois étalons internes différents n-C17, n-C19 et n-C22.

Pour cela un mélange composé de cinq étalons n-C6, n-C14, n-C17, n-C19 et n-C22, a été préparé dans les proportions massiques suivantes :

n-C6 : 9,6%, n-C14 : 9,7%, n-C17 : 22,5%, n-C19 : 29,1%, n-C22 : 29,1%

Ce mélange a été élué par la suite à 300°C, à différents débits en

faisant varier les pressions en amont de la colonne de 0,5 jusqu'à 1 bar.

La mesure des débits à été effectuée au préalable à l'aide d'un débitmètre à film de savon. Pour chacune des pressions choisies les débits mesurés exprimés en ml/mn sont rassemblés dans le tableau VII

TABLEAU.VII : Valeurs des débits mesurés de gaz vecteur exprimés en ml/mn à différentes pressions d'entrée P_e .

P entrée (bar)	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
Q (ml/min)	14,3	17,1	21,1	24,6	29,1	33,3

Les chromatogrammes des solutés élués nous ont permis d'évaluer pour chacun d'entre eux, la hauteur équivalente à un plateau théorique (H.E.P.T.), en mesurant le temps de rétention du soluté et la largeur de son pic à mi-hauteur et en déterminant à l'aide de la relation (3) le nombre de plateaux théoriques.

Par ailleurs, pour une meilleure précision, nous avons pris comme temps de rétention ceux donnés par l'intégrateur CDP1 après élution de chacun des mélanges à une pression donnée.

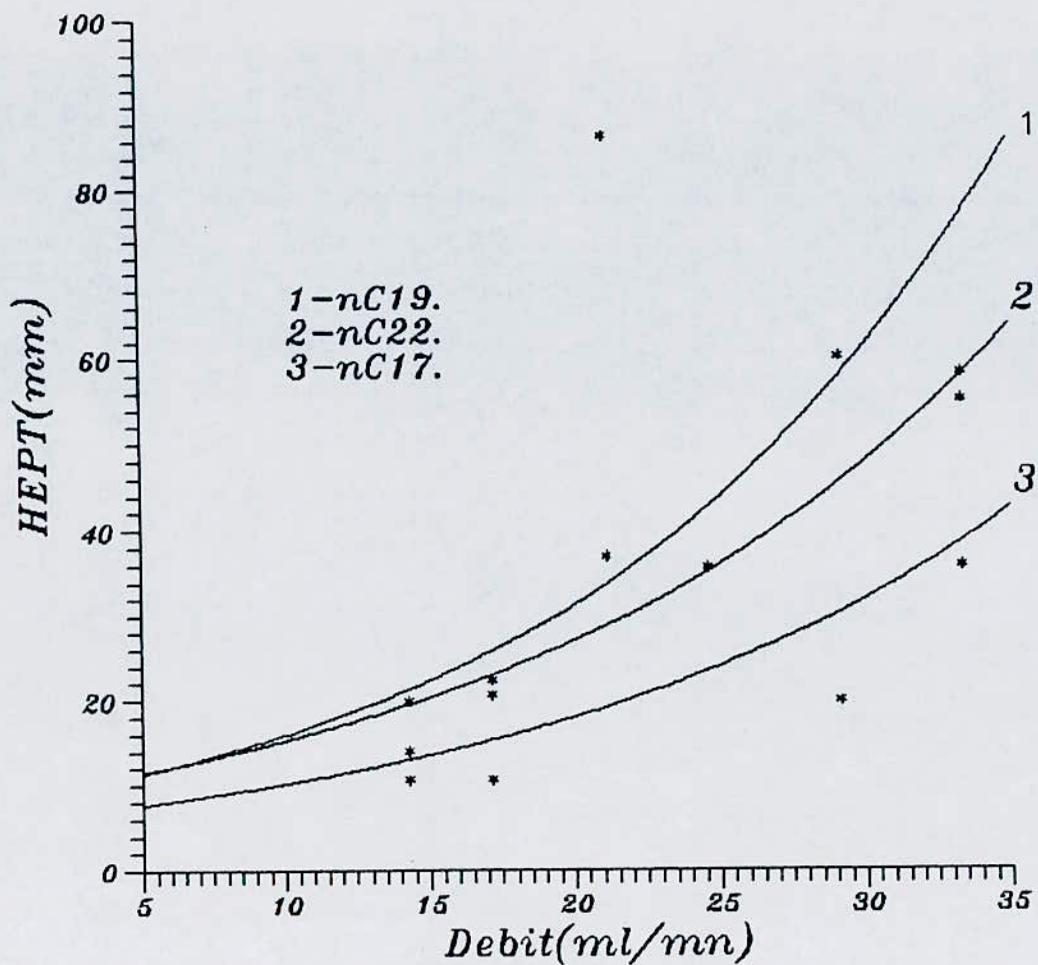
Il en a été de même pour la mesure des largeurs de pics à mi-hauteur où la précision est une nécessité ; pour cela nous avons utilisé une loupe micrométrique afin de tenir compte de l'épaisseur des traits.

Nous avons réuni les résultats obtenus après mesures et calculs, dans le Tableau VIII.

TABLEAU.VIII : Efficacité de la colonne OV17 (2,5%) à 300 C° évaluée expérimentalement pour les trois solutés n-C17, n-C19, et n-C22.

Pression d'entrée P_e en bar et débit en ml/mn correspondant						
Q (ml/mn)	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
P_e (bar)	14,3	17,1	21,1	24,6	29,1	33,3
n-C17						
σ (s)	3,7	2,7	5,1	4,3	2,9	3,6
tr (s)	259	194	191	164	148	137
N	188,68	198,8	54	56	100,3	55,77
H.E.P.T (mm)	10,59	10,06	37	35,7	19,9	35,86
n-C19						
σ (s)	5,3	4,8	9,8	6,6	6,5	6,2
tr (s)	322	241	240	201	190	166
N	142	97,07	23,09	35,7	32,9	27,6
H.E.P.T (mm)	14	20,6	86,6	56	60,79	55,2
n-C22						
σ (s)	10,3	8,1	10,7	7,7	6,9	7
tr (s)	522	390	351	325	239,8	208,9
N	98,2	89,26	41,44	68,6	46,5	34,29
H.E.P.T (mm)	20	22,4	48,26	29,15	43	58,3

Fig- 5 - Courbes de VAN DEEMTER pour le melange(nC17,nC19,nC22).



L'examen des courbes H.E.P.T. = $f(Q)$ telles que représentées sur la Figure.5 montre bien que nous nous sommes éloignés des valeurs minimales de H.E.P.T., dans ces conditions de température choisies. Les chromatogrammes d'élution des solutés des mélanges l'attestent également puisque la séparation est loin d'être réalisée notamment pour les constituants relativement légers jusqu'aux n-C17, n-C19. Aussi, avons-nous pris la décision de faire abstraction de l'efficacité et de choisir plutôt comme autre paramètre un temps d'analyse relativement court. Nous avons donc sélectionné un débit de 33,33 ml/mn correspondant à une pression de 1 bar, on remarquera que cette valeur de débit est compatible avec celle du système de détection choisi (F.I.D.). La mesure de l'efficacité d'une colonne ne présente d'intérêt que si les conditions optimales de séparation des composés à analyser sont réunies. Il est donc impératif de se placer dans des conditions de température, voire de programmation de température favorables à une bonne séparation et résolution des pics. Cependant, les conditions opératoires et plus particulièrement de température que l'on s'est fixées pour notre étude, visaient à favoriser l'élution de l'essence ou du gas-oil en un seul pic, sans séparation aucune. Ceci explique la raison des valeurs nettement faibles du nombre de plateaux théoriques et par la même de l'efficacité évaluée par son H.E.P.T. dans le Tableau.VIII.

III-C-2-3 analyses tests à l'aide de deux mélanges témoins:

Afin de nous assurer du bon choix des conditions opératoires que nous nous sommes fixés, nous avons jugé utile de les tester dans un premier temps, sur deux mélanges témoins fraîchement préparés. Le premier mélange témoin composé de n-hexane et de n-C17 a été préparé dans les proportions suivantes :

n-hexane : 7,5 ml correspondant à 90,15 en poids et n-C17 : 0,7ml correspondant à 9,85 en poids.

Quant au deuxième mélange témoin composé de n-C6, n-C14 et n-C22 les proportions sont les suivantes :

n-hexane : 15 ml correspondant à 67,7 % en poids

n-C14 : 2 ml - 17,8 % -

n-C22 : 2 g - 15,5 % -

Il y a lieu de remarquer la présence délibérée dans ces mélanges, des deux étalons internes (n-C17 et n-C22) préconisés dans l'étude ultérieure des échantillons d'eau polluée. Les deux mélanges témoins ont été analysés respectivement à 280°C pour le premier et à 300°C pour le second.

Les chromatogrammes obtenus après élution de ces derniers sont représentés sur la **Figure.6**.

Nous avons également rassemblé dans les **Tableaux IX et X** les temps de rétention et les pourcentages massiques correspondants à chacun de ces deux mélanges.

L'analyse étant quantitative, on s'intéressera davantage aux pourcentages en poids donnés par l'intégrateur après élution de chacun des mélanges.

Nous avons effectué plusieurs essais répétitifs afin d'évaluer la reproductibilité des résultats.

3: (n-C₆ + n-C₁₄)
 4: n-C₂₂
 Volume inj : 0,2 µl
 Range : 100
 Atténuation : 2
 Température : 300 °C
 V_{papier} : 5 mm/mn
 P (bar) : 1
 Q (mL/mn) : 33,33

1: n-C₆
 2: n-C₁₇
 Volume inj : 0,1 µl
 Range : 10
 Atténuation : 4
 Température : 280 °C
 V_{papier} : 5 mm/mn
 P (bar) : 1
 Q (mL/mn) : 33,33

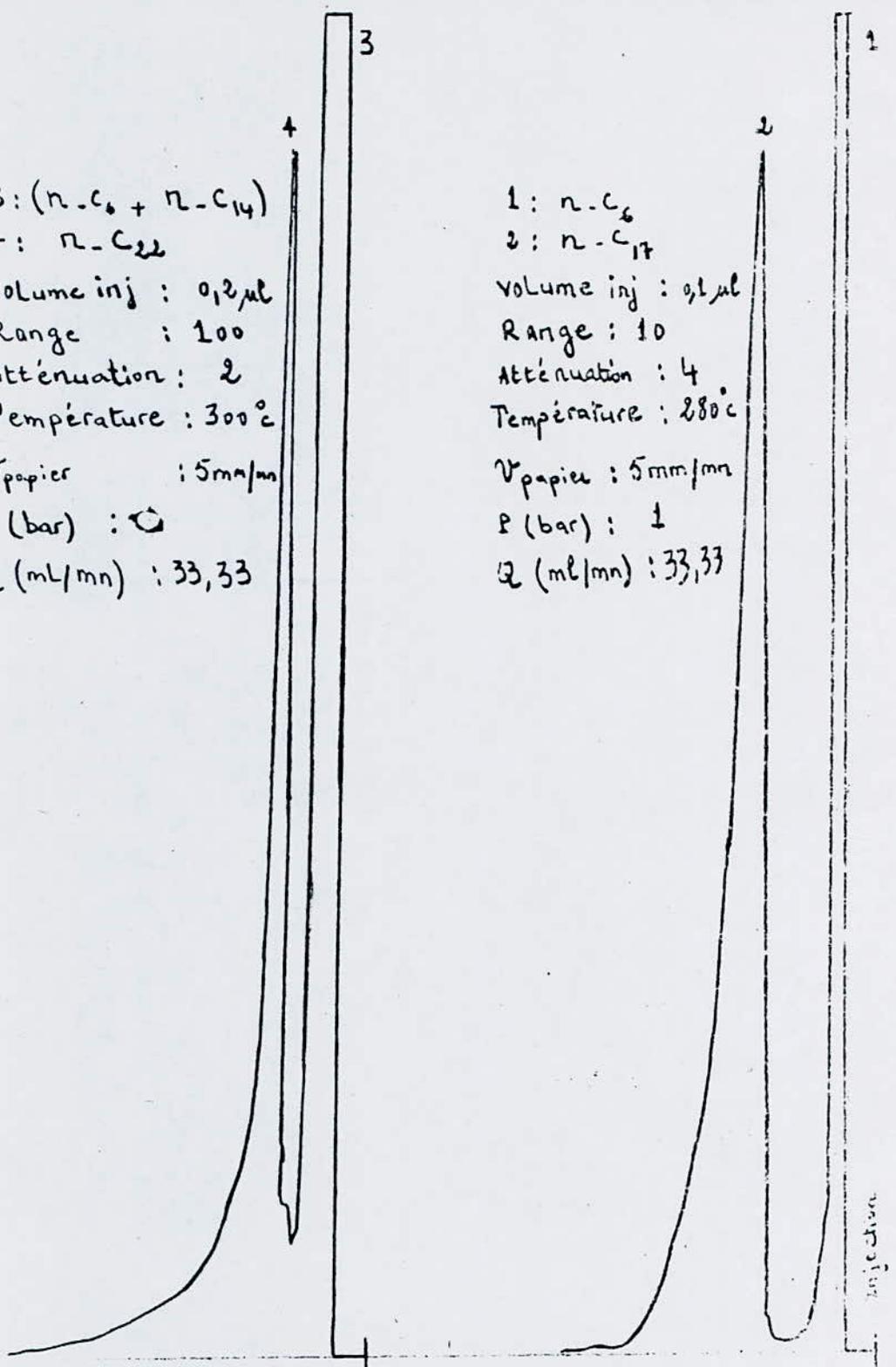


Figure.6 Analyses tests des mélanges témoins (n-C₆, n-C₁₇) et (n-C₆, n-C₁₄, n-C₂₂) à 280 °C et 300 °C (colonne OV17 à 2,5 %).

TABLEAU. IX : Temps de rétention t_r et composition massique du mélange témoin (n-C6, n-C17) élué à 280°C, sur colonne OV17 à 2,5 % .

Essai	1	2	3	4	moyenne arithmétique
tr du n-C6 (s)	46	46	45	48	46,3
% massique expérimental	89,1	90,8	91,4	91,6	90,7
% massique réel théorique	90,15	90,15	90,15	90,15	90,15
tr du n-C17 (s)	162	164	164	182	168
% massique expérimental	10,9	9,2	8,6	8,4	9,3
% massique réel théorique	9,85	9,85	9,85	9,85	9,85

TABLEAU. X : Temps de rétention t_r et composition massique du mélange témoin (n-C6, n-C14, n-C22) élué à 300 °C, sur colonne OV17 à 2,5% .

Essai	1	2	3	4	moyenne arithmétique
tr (n-C6, n-C4) (s)	79	81	87	84	82,7
% massique expérimental	85,3	85,6	85	84,1	85,1
% massique réel théorique	84,5	84,5	84,5	84,5	84,5
tr n-C22 (s)	181	179	178	179	179
% massique expérimental	14,7	14,4	15	15,9	15
% massique réel théorique	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5

Remarquons qu'aucune séparation n'a lieu entre le n-C6 et le n-C14 dans ces conditions opératoires.

L'examen des chromatogrammes de la Figure.6 et des Tableaux IX et X montre d'un point de vue qualitatif, la bonne reproductibilité des temps de rétention. Les légères différences observées sont probablement dues à la non synchronisation de l'injection de l'échantillon et des mises en marche de l'intégrateur et de l'enregistreur, les trois appareils étant éloignés quelque peu les uns des autres.

Par ailleurs, du point de vue quantitatif, les pourcentages massiques expérimentaux sont satisfaisants tant pour le mélange (n-hexane, n-heptadécane) que pour le second (n-C6, n-C14 et n-C22).

Ils présentent néanmoins de légères variations qui sont imputables à notre avis, à la microseringue, et plus précisément à son état de propreté. En effet, de nombreux essais préliminaires ont montré la nécessité de laver plusieurs fois (six à huit fois) la microseringue, après chaque injection avec un solvant approprié et non avec l'échantillon à analyser.

Parmi les solvants testés, l'éther diéthylique semble être de loin celui qui permet d'atteindre un bon degré de propreté de la microseringue. Aussi, l'avons-nous choisi pour toutes les analyses que nous avons effectuées par la suite.

Par ailleurs, ces analyses tests nous ont permis de prendre conscience de nombreuses difficultés rencontrées lors des manipulations, pouvant entraîner des répercussions importantes sur les résultats quantitatifs. Parmi ces difficultés, deux aspects fondamentaux sont à retenir :

- L'échantillon vaporisé devant être obligatoirement représentatif de l'échantillon liquide, celui-ci doit être fraîchement préparé et agité avant chaque prélèvement.
- La quantité injectée doit être précise et son introduction dans la chambre d'injection doit se faire de manière reproductible dans le temps et dans les gestes.

III-D EXTRACTION ,CONCENTRATION ET ANALYSE DES EXTRAITS PAR C.P.G. :

La troisième étape importante de notre travail est l'étape d'extraction et de concentration des hydrocarbures totaux dissous dans l'eau, afin d'analyser ou de quantifier ces extraits dans les conditions opératoires établies précédemment.

III-D-1 Extraction :

L'extraction a été effectuée sur deux types d'échantillons d'eau polluée par simulation au laboratoire, l'un pollué à l'essence et l'autre au gas-oil. Le premier échantillon a été obtenu en additionnant 1,4 ml d'essence, soit l'équivalent d'1 gramme, à de l'eau distillée que l'on a complété à 1 litre dans une fiole jaugée. De la même façon, le deuxième échantillon a été préparé en ajoutant 1,2 ml de gas-oil (soit 1g) à de l'eau distillée que l'on a complété à 1 litre dans une fiole jaugée.

Les deux échantillons d'eau polluée étant préparés, nous avons procédé à leur extraction de la manière suivante :

A la solution échantillon de 1 litre transvasée dans une ampoule à décanter, sont ajoutés 5ml de n-hexane, solvant d'extraction.

L'ampoule est vigoureusement agitée pendant 15 minutes, puis laissée en décantation à l'air libre jusqu'à disparition du trouble et apparition de deux phases suffisamment distinctes. Ce temps de décantation occasionnant des pertes dépend essentiellement de la nature de la pollution (essence ou gas-oil). Aussi, pour l'essence ce temps est de 45 minutes ; en revanche, il n'est que de 30 minutes pour le gas-oil.

La phase organique surnageante est récupérée et l'échantillon d'eau recueilli est soumis à une deuxième extraction qui ne dure que 20 minutes.

Ce cycle est répété trois fois de suite pour un même échantillon. Enfin d'opération, on aura ainsi recueilli dans l'absolu, abstraction faite des pertes, un peu plus de 15 ml d'extrait. A ces 15 ml, sont ajoutés environ 4 g de sulfate de sodium anhydre (Na_2SO_4) pour enlever toute trace d'eau. La durée du séchage est d'environ 1 heure.

III-D-2 Concentration :

L'étape de concentration a consisté à transvaser la fraction organique après séchage, dans un barboteur de type quikfit. Celui-ci est plongé dans un bain marie porté à une température comprise entre 30 et 40°C et contrôlée régulièrement à l'aide d'un thermomètre.

De l'azote U pénétrant dans le barboteur à un débit de 100 ml/mn est maintenu constant à 1 cm au dessus de la surface de l'extrait faisant ainsi évaporer une grande partie du solvant.

En réduisant le volume à 1 ml environ, on obtient un extrait concentré qui sera soumis à l'analyse chromatographique. Toutefois, l'on remarquera que lors de 2 essais de concentration il nous a été difficile, voire même impossible de réduire le volume final de l'extrait à 1 ml, tant il est vrai que l'évaporation par entraînement ne permettait de recueillir qu'un volume infiniment petit, de l'ordre d'une dizaine de μ l.

Aussi, nous avons décidé de supprimer cette étape de concentration d'autant plus qu'elle n'est pas indispensable dans notre cas, puisqu'il ne s'agit pas de doser des traces d'hydrocarbures, les concentrations étant de l'ordre de 1000 ppm.

III-D-3 Analyses des extraits par C.P.G. :

III-D-3-a analyse de l'extrait de la première solution (n-C6, essence, n-C17) :

Après extraction et séchage, le volume recueilli de la fraction contenant l'extrait a été évalué à 11,5 ml. A ce volume est additionné 1 g de l'étalon interne n-C17 choisi soit l'équivalent de 1,3 ml.

Afin de calculer les pourcentages massiques de chacun des composés dans l'extrait, on a émis l'hypothèse que l'extraction est totale. Sachant que la quantité d'essence dans l'eau est de 1 g soit 1,4 ml, le volume de n-hexane dans l'extrait déduit par différence est donc égal à 10,1 ml.

La composition du mélange ainsi formé répondrait aux teneurs suivantes en supposant l'extraction à l'hexane totale : n-hexane 76,8%, Essence 11,6%, n-C17 11,6% .

Les analyses chromatographiques effectuées dans les conditions précitées, à 280°C, ont donné après élution, deux pics dont les caractéristiques (temps de rétention t_r et pourcentages massiques) sont rassemblées dans le **Tableau. XI**

TABLEAU. XI : Temps de rétention t_r et pourcentages massiques issus de l'analyse chromatographique du 1^{er} extrait (n-C6, essence n-C17) élué à 280°C, sur colonne OV17 à 2,5% .

Essai	1	2	3	4	Moyenne arithmétique
t_r (n-C6, essence) (s)	47	47	48	46	47
% massique expérimental	87,0	89,8	89,4	87,7	88,5
% massique réel théorique	88,4	88,4	88,4	88,4	88,4
t_r n-C17 (s)	138	155	157	180	157,5
% massique expérimental	13	10,1	10,6	12,3	11,5
% massique réel théorique	11,6	11,6	11,6	11,6	11,6

L'examen du **Tableau. XI** montre que les temps de rétention du premier pic élué à savoir le (n-C6, essence) sont assez reproductibles et en bon accord avec les temps de rétention trouvés lors des tests effectués sur le mélange témoin (n-C6, n-C17).

De même que l'examen de l'un des chromatogrammes obtenus porté sur la **Figure.7** a montré que les conditions opératoires que l'on s'est fixé, sont favorables pour l'analyse de ce premier extrait.

Par ailleurs, l'on remarquera que d'un point de vue quantitatif, les résultats obtenus présentent de légères fluctuations autour de la valeur réelle connaissant le volume de n-hexane ajouté on trouve que la quantité extraite est de 11,6%, valeur en parfait accord avec celle initialement additionnée à notre eau.

3: (n-C₆ + gas.oil)
 4: n-C₂₂
 Volume inj: 0,2 μl
 Range: 100
 Atténuation: 2
 Température: 300 °C
 V_{papier}: 5 mm/mn
 P (bar): 1
 Q (ml/mn): 33,33

1: (n-C₆ + essence)
 2: n-C₁₇
 Volume inj: 0,1 μl
 Range: 10
 Atténuation: 8
 Température: 280 °C
 V_{papier}: 5 mm/mn
 P (bar): 1
 Q (ml/mn): 33,33

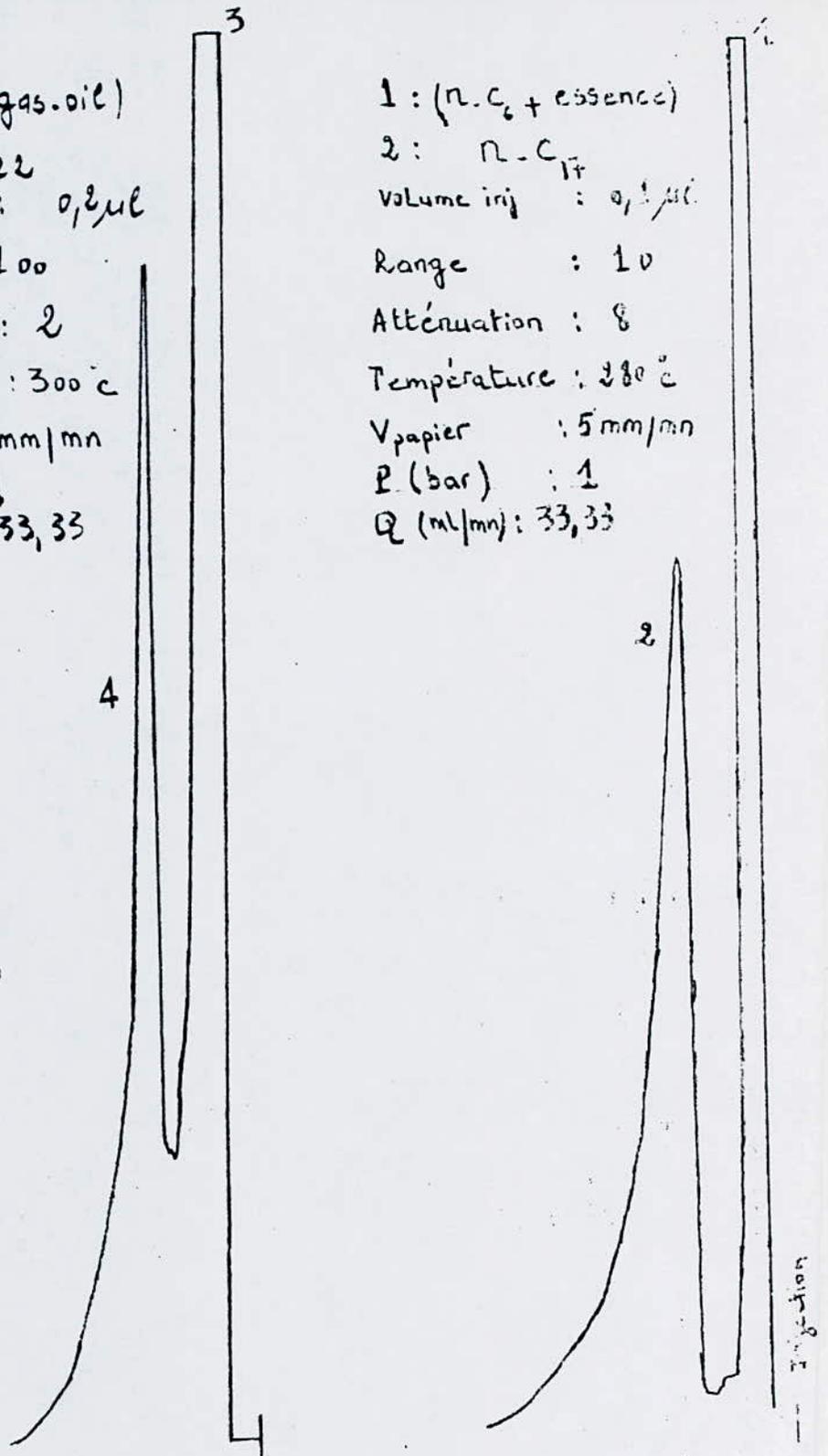


Figure 7: Analyses des extraits (n-C₆, essence, n-C₁₇) et (n-C₆, gas-oil, n-C₂₂) resp à 280 °C et 300 °C sur colonne OV17 à 2,5 %.

Ceci permet donc de conclure que l'hexane est un très bon solvant puisque l'hypothèse de départ (extraction totale) est vérifiée.

III-D-3-b analyse de l'extrait de la deuxième solution (n-hexane, gas-oil), n-C22) :

Après séchage de la fraction organique récupérée le volume de l'eau extrait mesuré est égal à 12,7 ml. Ce volume est complété à 16 ml avec du n-hexane ; d'une part pour compenser toute perte de celui-ci lors de l'extraction et d'autre part afin d'améliorer la solubilisation des 2 g d n-C22 (étalon interne) ajouté à l'extrait. Pour l'évaluation des pourcentages massiques des composés de l'extrait on part de la même hypothèse qu'en (a), c'est-à-dire en considérant l'extraction totale. Les pourcentages massiques réels sont respectivement de 77,8% de n-C6, 7,4% de gas-oil et 14,8% de n-C22. L'analyse de l'extrait par C.P.G. à 300°C a donné après élution et intégration des pics, les temps de rétention et pourcentages massiques suivants que nous avons rassemblés dans le **Tableau. XII.**

TABLEAU. XII : Temps de rétention t_r et pourcentages massiques issus de l'analyse chromatographique du 2^{ème} extrait (n-C6, gas-oil, n-C22) élué à 300°C, sur colonne OV17 à 2,5% .

Essai	1	2	3	4	Moyenne arithmétique
t_r (n-C6, gas-oil) (s)	84	87	84	86	85,3
% massique expérimental	86,5	85,7	81,6	87,2	85,3
% massique réel théorique	85,2	85,2	85,2	85,28	5,2
t_r n-C22 (s)	180	178	183	179	180
% massique expérimental	13,5	14,3	18,4	12,8	14,7
% massique réel théorique	14,8	14,8	14,8	14,8	14,8

Une bonne élution est observée lors de l'analyse du deuxième extrait (n-C6, gas-oil, n-C22) comme le montre la Figure.8. De plus, les temps de rétention du n-C6 et du n-C22 sont reproductibles et identiques à ceux obtenus lors de l'analyse des mélanges témoins (Tableau. IX).

Par ailleurs, d'un point de vue quantitatif les pourcentages massiques observés tant pour l'étalon interne n-C22 que pour l'extrait (n-C6, gas-oil) présentent quelques variations cependant assez voisines des valeurs réelles.

De même, on remarquera que les moyennes arithmétiques des résultats des quatre essais observés sont nettement proches, voire égales de celles théoriques.

Le n-hexane s'avère donc un bon solvant d'extraction des hydrocarbures de type gas-oil dissous dans l'eau.

III-E APPLICABILITE DE LA METHODE :

Nous avons remarqué lors de l'application de notre méthode d'analyse à des échantillons d'eau polluée par simulation d'une part, que le volume récupéré d'extrait est inférieur au volume de solvant ajouté (15 ml) lors de l'extraction. Il y a donc eu perte par évaporation. D'autres part, les résultats que nous avons obtenus lors des analyses confirment bien que l'extraction est totale, puisqu'on retrouve les pourcentages massiques d'essence et de gas-oil initialement ajoutés.

On en déduit clairement que seul, le n-hexane s'est évaporé, lors de l'extraction. Ceci est d'autant plus plausible que sa tension de vapeur à 20 °C est élevée (45 mm Hg) et que sa fraction molaire dans le mélange extrait est importante. C'est la raison pour laquelle, et particulièrement pour des échantillons d'eau dont on ne connaît pas la teneur en hydrocarbures, il est nécessaire d'évaluer la vitesse d'évaporation du n-hexane afin de pouvoir déterminer la quantité réelle d'hexane ayant disparu, lors de l'extraction et qu'il faille rajoutée.

Ainsi, le volume d'hexane sera toujours connu (15 ml) et facilitera la solubilisation de l'étalon interne. Un exemple d'application est donné dans le cas de l'extraction de l'essence.

Lors de cette extraction, le volume d'extrait est de 11,4 ml pour un temps d'extraction total de 105 mn, la vitesse d'évaporation est donc de 2,86 ml/heure. La quantité de n-hexane que nous devons rajouter est de 5 ml.

Le calcul de la masse d'essence présente dans l'eau est déterminée par l'équation des pourcentages massiques, la quantité de n-hexane et d'étalon interne étant connue :

$$\% X_i = \frac{m_i}{\sum m_i}$$

CONCLUSION

III-F CONCLUSION :

La pollution des eaux de consommation par les hydrocarbures est un problème épineux qui se pose de nos jours, dans différentes régions du pays et notamment aux environs des sites industriels.

En effet, quelque soit l'origine et la nature des hydrocarbures dans l'eau, leur présence même à l'état de traces la rend imbuvable.

Aussi, l'évaluation du taux de pollution d'une eau par les hydrocarbures ne nécessitant pas à priori la connaissance de leurs constituants, nous amené à tenter de mettre au point une méthode de dosage de ces derniers par chromatographie en phase gazeuse.

Cette méthode consiste à éluer tous les composés constituant la ou les coupes d'hydrocarbures (essence normale et gas-oil) sous la forme d'un pic unique sans séparation préalable, suivi de celui de l'étalon interne.

Aussi, la mise au point a nécessité la recherche de conditions opératoires générales et optimales de travail qui a porté essentiellement sur les paramètres tant d'extraction que d'analyse. Parmi les solvants d'extraction testés, notre choix s'est porté sur le n-hexane. Quant à la recherche des conditions opératoires optimales d'analyse, elle nous a conduit à retenir un débit de 33,3 ml/mn, deux températures de colonne respectivement 280°C pour l'essence normale et 300°C pour le gas-oil, et deux étalons internes n-C17 et n-C22 pour chacune de ces deux coupes.

Les analyses menées sur des échantillons témoins nous ont permis de nous assurer du bon choix de la méthode et des conditions opératoires établies, et de confirmer par la même que les résultats quantitatifs obtenus sont satisfaisants.

Par ailleurs, l'applicabilité de notre méthode à l'analyse d'échantillons d'eau dont la teneur en hydrocarbures est inconnue a nécessité la connaissance du temps d'extraction et la détermination de la vitesse d'évaporation du solvant n-hexane évaluée à 2,86 ml/h.

Toutefois, cette étude d'évaluation de la pollution de l'eau par les hydrocarbures est loin d'être achevée et des améliorations peuvent lui être apportées.

Nous pensons notamment réduire le coût de l'analyse en préconisant une méthode utilisant l'inversion du sens du gaz vecteur ou "backflushing".

En effet, cette technique permettrait l'utilisation de températures bien plus basses et surtout d'éliminer l'emploi d'étalons internes souvent fort onéreux.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

1. L.COURT, le coût économique et social de la pollution de l'eau, A.F.E.E., tome I, (1986).
2. J.MALLEVIALLE, M.LEFEBRE, C.ROUSSEAU, C.SAGLIER, pollution par des produits d'origine pétrolière : caractérisation et dosage à des faibles teneurs, revue française des sciences de l'eau, 2, 125-138, (1982).
3. J.M PERES, la pollution des eaux marines, GAUTHIER-VILLARS, (1976).
4. .ALLINGER, .GAVA, .JOHONSON, .DE JONGH, .LEBEL, .STEVENS chimie organique, éd. Mc Graw Hill, tome III, (1982).
5. V.ALEXEEV, analyse quantitative, 3^{ème} éd. Mir, (1980).
6. J.RANCHET, P.CLEMENT, dosage des hydrocarbures dans les eaux, T.S.M, l'eau, 1, Janv (1977).
7. P.SUBRA, M.C HENNION, R.SOSSET, matières organiques des eaux potables, analisis, 17, (1989).
8. S.SEBIH, analyse des hydrocarbures dissous dans l'eau par chromatographie, thèse de doctorat es-sciences, U.S.T.H.B., (1990).
9. J.ALBAIGES, J.RIVERA, J.M.TORRADAS, M.R.CUBERES, évaluation des méthodes chimiques, spectroscopiques et chromatographiques utilisables pour l'identification des polluants pétroliers en mer, Instituto de Quimica organica de Barcelona, 76015, IFP, mai-juin (1976).
10. M.J.TRANCHANT, Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse, 2^{ème} éd. Masson et Cie, (1964).
11. R.BELABBES, Chromatographie en phase gazeuse avec "backflushing", travaillant en isotherme durant le sens direct et avec un gradient longitudinal positif de température programmé durant le sens inverse, thèse de doctorat ingénieur, Univ. Claude Bernard, Lyon (1976).
12. E.VELLINGER, industrie du pétrole, tome 1, (1970).
Mc.Graw.Hill.
13. M.A GAMRASNI, L'eau, association française pour l'étude des eaux 1, déc., (1968).
14. J.PERRET, P.WUITHIER, Pétrole brut et fractions pétrolières, sept. (1970).Mc.Graw.Hill.
15. Y.DURIER, Caractéristiques des carburants et combustibles et influence sur le fonctionnement des moteurs, I.F.P., (1971).

16. P.BERG, physical and chemical methods of separation, NEW YORK (1963).Mc.Graw.Hill.
17. J.RODIER, l'analyse de l'eau, Dunod technique, 7^{ème} éd., (1984).
18. M.J.TRANCHANT, manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse, 3^{ème} éd.,Masson et Cie, (1982).
19. R.KERBACHI, cours techniques d'analyse, ENP, (1989).
20. T.K.SHERWOOD, absorption and extraction, 2^{ème} éd., (1952).
Mc.Graw.Hill.
21. R.C.REID, the properties of gases and liquids, 3^{ème} éd., (1977).
Mc.Graw.Hill.
22. X.NORMAND, l'industrie du raffinage du pétrole tome I et II
(1985).6ème éd.Mc.Graw.Hill.
23. P.WUITHIER, raffinage et génie chimique, 2^{ème} éd., tome I et II
(1972).Mc.Graw.Hill.
24. C.LORRAIN, extraction liquide-liquide, p2755, techniques de l'ingénieur, (1988-1989).
25. C.POITRENAUD, extraction liquide-liquide, p1425, techniques de l'ingénieur, (1988-1989).
26. M.J.TRANCHANT, chromatographie en phase gazeuse,p1485, techniques de l'ingénieur, (1988-1989)
- 27.MEMENTO TECHNIQUE DE L'EAU,DEGREMENT (1986)

